

**Fakultät Physik  
Experimentelle Physik III**

**Lineare und nichtlineare rheologische  
Untersuchungen von  
Relaxationsprozessen in glasbildenden  
Flüssigkeiten**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt von

**Sebastian Peter Bierwirth, M.Sc.**

geboren am 19.12.1989 in Sögel

Oktober 2019

Der Fakultät für Physik der Technischen Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften vorgelegte Dissertation.

Erstgutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gregor Diezemann

Datum des Einreichens der Arbeit:

25. Oktober 2019

Datum der mündlichen Prüfung:

17. Dezember 2019

## Abstract

Analyzing and characterizing mechanical properties of polymers is a vast field of research. In this thesis, linear and nonlinear rheological investigations have been used to study the relaxation behavior of various glass-forming liquids.

In simple (non-associating and non-polymeric) liquids, the microscopic flow behavior is associated to the mass transport which is defined by the dynamics of the molecules and therefore the structural relaxation. This is usually discussed in the literature in terms of shear modulus or shear compliance, however, in this work it has been additionally analyzed in terms of fluidity. This quantity seems to exhibit an universal frequency dependence which, interestingly, matches the one previously signaled for the case of conductivity probed via dielectric spectroscopy in disordered ionic conductors. Based on this equivalence, the phenomenological and theoretical concepts previously developed for the characterization of charge transport have been adopted to the mass transport that is intrinsic to the molecular flow.

In complex liquids, the macroscopic flow properties are driven by supra structural motions such as the chain dynamics in polymers or the so-called Debye process in hydrogen bonded liquids. They give rise to additional low-frequency relaxation modes in the rheological spectrum. A broad correlation between the rheological properties of the supramolecular and the structural relaxation process has been found.

Mixing various pure substances featuring supramolecular modes, changes in their supramolecular properties can be induced in their linear mechanical response. It was found that the investigated mixtures also follow the above-mentioned correlation of the pure substances. Furthermore, for the first time evidence for two individual structural relaxations in mixed systems of low molecular weight glass forming liquids has been found by means of linear rheology.

For glass formers such as alcohols, for which network formation is caused by rather weak and transient hydrogen bonds, supramolecular relaxation processes are often hard to identify in linear measurements. To render their characterization possible the measurements have been extended to the nonlinear regime. A Fourier-analysis technique which allows the detection of the slowest relaxation modes in polymer science has been adopted and successfully applied for low molecular weight glass-forming liquids. In this way one is able to reveal that the nonlinear parameters which characterize the slowest relaxation mode show a universal frequency dependence. The timescale of the energy transfer to the liquid from the nonlinear excitation corresponds well to the characteristic time scale of the structural relaxation process. Additionally a new correlation between the linear and nonlinear rheological parameters of both simple and complex liquids has been found.

## Kurzzusammenfassung

Ein großes Forschungsfeld der Rheologie beschäftigt sich mit der Untersuchung und Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Im Rahmen dieser Dissertation wurden lineare und nichtlineare rheologische Experimente an glasbildenden Flüssigkeiten, von denen Polymere nur eine Untergruppe darstellen, genutzt, um ihre Relaxationsprozesse zu untersuchen. In einfachen (nicht-assoziierten und nicht-polymeren) Flüssigkeiten ist das Fließverhalten mit einem Massentransport verknüpft. Dieser ist definiert über die Dynamik der Moleküle und damit über die strukturelle Relaxation, die in der Literatur normalerweise mit Bezug auf Schubmoduln oder Scherkomplianzen diskutiert wird. In dieser Arbeit wurde darüber hinaus die Messgröße der Fluidität betrachtet. Die Fluidität zeigt einen universellen Frequenzverlauf, der demjenigen der Leitfähigkeit von amorphen Ionenleitern in der dielektrischen Spektroskopie entspricht. Aufgrund dieser Äquivalenz wurden phänomenologische und theoretische Konzepte zur Charakterisierung des Ladungstransports auf den Massentransport erweitert.

In komplexen Flüssigkeiten werden die Fließeigenschaften durch Überstrukturen, wie die Ketten-dynamik in Polymeren oder auch den sogenannten Debye-Prozess in wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten, bestimmt. Diese äußern sich in einer zusätzlichen niederfrequenten Überstruktur-relaxation im rheologischen Spektrum. Es konnte eine Korrelation zwischen den Eigenschaften der Überstruktur und der strukturellen Relaxation gefunden werden.

Für Mischungen von reinen Überstrukturbildnern wurden konzentrationsabhängige Änderungen der Überstruktureigenschaften im Bereich der linearen mechanischen Antwort untersucht. Die untersuchten Mischungen folgen ebenfalls der für die Reinstoffe gefundenen Korrelation. Darüber hinaus konnten erstmalig Anhaltspunkte für zwei getrennte strukturelle Relaxationen in binären Mischsystemen von niedermolekularen Glasbildnern mittels linearer Rheologie gefunden werden.

Für Glasbildner wie Alkohole, deren Netzwerkbildung durch Wasserstoffbrücken hervorgerufen wird, ist die Überstrukturrelaxation in linearen Messgrößen oft nicht eindeutig detektierbar. Daher wurde das Messverfahren um den nichtlinearen Bereich erweitert. Hierfür konnte eine Messmethode aus der Polymerforschung adaptiert und erfolgreich an niedermolekularen Substanzen angewendet werden.

Neben der Detektion der Zeitskala des Energieübertrags auf die Substanz bei nichtlinearer Anregung, welche der charakteristischen Zeitskala des strukturellen Prozesses aus der linearen Analyse entspricht, konnte ebenfalls das universelle Frequenzverhalten der Nichtlinearitätsparameter im Bereich ihrer strukturellen Relaxationen für alle gemessenen Substanzklassen gezeigt werden. Zusätzlich wurde sowohl bei einfachen als auch bei komplexen Flüssigkeiten eine Korrelation zwischen den nichtlinearen und den linearen Messgrößen festgestellt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund und experimentelle Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Flüssigkeiten und Glasübergang . . . . .	3
2.2	Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie . . . . .	5
2.3	Experimente der dielektrischen Spektroskopie . . . . .	9
2.4	Grundlagen der Rheologie . . . . .	12
2.5	Experimente der Rheologie . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Untersuchte Substanzen und ihre Eigenschaften</b>	<b>25</b>
3.1	Einfache Flüssigkeiten . . . . .	25
3.2	Alkohole . . . . .	27
3.3	Polymere . . . . .	30
3.4	Herstellung von Probenmischungen . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Vergleich der linearen Antwortspektren glasbildender Substanzen</b>	<b>33</b>
4.1	Universalität und Einfachheit von Flüssigkeiten . . . . .	33
4.2	Anti-Curie-Verhalten und die BNN-Relation der Rheologie einfacher Flüssigkeiten	41
4.3	Einfluss von Überstrukturen auf mechanische Relaxationsspektren . . . . .	47
4.4	Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Skalierung der Überstrukturelaxation</b>	<b>53</b>
5.1	Korrelation der Überstrukturparameter der dielektrischen Spektroskopie . . . . .	54
5.2	Korrelation der Überstrukturparameter der Rheologie . . . . .	58
5.3	Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen</b>	<b>69</b>
6.1	Änderung der Überstruktureigenschaften . . . . .	69
6.2	Überstrukturverstärkung . . . . .	70
6.3	Überstrukturabschwächung . . . . .	79
6.4	Änderungen der strukturellen Eigenschaften . . . . .	85
6.5	Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken . . . . .	97
<b>7</b>	<b>Nichtlineare Anregung zur Detektion von Relaxationsprozessen</b>	<b>99</b>
7.1	Bereiche der rheologischen Messungen und Ansätze zur Beschreibung nichtlinearer Messungen . . . . .	99
7.2	Medium-Angle-Oscillatory-Shear (MAOS)-Messungen . . . . .	114
7.3	Nichtlineare Anregung der strukturellen Relaxationsprozesse: Die SMS-Methode	133
7.4	Vergleich der Q-Parameter . . . . .	152
7.5	Korrelation der Nichtlinearitätsparameter . . . . .	154
7.6	Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken . . . . .	157
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>159</b>

<b>A Anhang</b>	<b>161</b>
A.1 Spannungstensor für achsensymmetrische zylindrische Messgeometrien . . . . .	161
A.2 Datenblätter der Messgeometrien . . . . .	163
A.3 Dielektrische Verlustspektren der Oktanolisomere 3M3H und 4M4H . . . . .	171
A.4 Einfluss der Breite der strukturellen Relaxation auf die Separation . . . . .	173
A.5 Komplianzdarstellung der Alkohole zur Bestimmung der OH-Mode . . . . .	174
A.6 Verschiedene Messgeometrien = verschiedene Temperaturen? . . . . .	175
A.7 Beschreibung der Nichtlinearitäten durch Modellfunktionen . . . . .	176
A.8 Auswerteskript der SMS-Methode . . . . .	177
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>XI</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Glas ist in unserem Alltag überall zu finden. Es gibt Fenstergläser, Brillengläser, Trinkgläser zum Befüllen mit einem kühlen Getränk... Aber das sind nicht die einzigen bekannten nicht-kristallinen Werkstoffe. Außer der typischen Glasschmelze, Siliziumdioxid, können Flüssigkeiten generell durch schnelle Abkühlung in einem glasartigen, metastabilen Zustand erstarren, welcher eine ungeordnete, amorphe Struktur besitzt. Zu diesen gehören beispielsweise auch polymere Schmelzen, die als Grundbaustein von vielen Kunststoffen aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind: Sie sind nicht nur Bestandteil vieler Kosmetika, sondern werden auch in der Medizin und in der Entwicklung von Energiespeichern mit besseren mechanischen Eigenschaften eingesetzt. Durch ihre Formbarkeit und Elastizität wie auch ihre Festigkeit und ihr geringes Gewicht sind sie in vielen Anwendungsbereichen anderen Werkstoffen wie Metallen überlegen. Ein weiteres Beispiel stellen amorphe Pharmazeutika dar, die aufgrund ihrer ungeordneten Struktur bessere Löslichkeiten aufweisen als ihre kristallinen Alternativen. Um den geeigneten Glasbildner für die jeweilige Anwendung zu finden, ist es wichtig, ihre mechanischen Eigenschaften zu kennen. Dazu eignen sich besonders scherrheologische Experimente. Bei diesen werden Verscherungen genutzt, um daraus resultierende Schubspannungen zu messen. Dadurch kann ein Modul bestimmt werden, welcher als dynamische Größe die Fließeigenschaften charakterisiert. Allgemein zeigen reale Flüssigkeiten zwei Grenzfälle in ihrer Dynamik: Im Grenzfall langer Zeiten überwiegt der viskose Anteil und die Flüssigkeit wird durch ein Fließverhalten dominiert. Werden jedoch sehr kurze Zeiten betrachtet, überwiegt der elastische Anteil und die Flüssigkeit zeigt eher die Eigenschaften eines Festkörpers.

In niedermolekularen Systemen, wie reinen Monomeren, sind die Fließeigenschaften durch die Moleküldynamik definiert, sie zeigen also eine Art Massentransport an. Zur Beschreibung des Ladungstransports in z. B. Energiespeichern gibt es verschiedene Modelle, die den Ionentransport beschreiben. Diese lassen sich auf eine universelle Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zurückführen. Falls, wie bei ionischen Flüssigkeiten, die Ionenbewegung mit dem Massentransport verknüpft ist, stellt sich die Frage, inwieweit sich Konzepte aus der Modellierung des Ionentransports auf die Beschreibung der Molekülbewegung oder des Massentransportes, wie er in der Rheologie detektiert werden kann, übertragen lassen. Dies wird in Kapitel 4 behandelt.

Die Fließeigenschaften werden jedoch nicht nur von den Molekülen bzw. Monomeren definiert. Wenn komplexere Flüssigkeiten betrachtet werden, nehmen Überstrukturen, die sich durch kovalente Verbindungen oder auch transiente Wasserstoffbrücken bilden können, einen großen Einfluss auf die Fließeigenschaften dieser Substanzen. Für Überstrukturbildner wird in der vorliegenden Arbeit überprüft, ob sich Gemeinsamkeiten verschiedener Substanzgruppen im Zusammenhang zwischen der strukturellen Relaxation und der Überstrukturrelaxation zeigen. Dafür werden nicht nur Monomere und Polymere, sondern auch Monohydroxyalkohole, die als Oligomere betrachtet werden können, untersucht (Kapitel 5).

Es werden außerdem wasserstoffbrückenbildende Mischsysteme dahingehend analysiert, wie sich ihre Eigenschaften konzentrationsabhängig ändern. Dazu wird überprüft, inwieweit sich die Größe von Überstrukturen durch Beimischung anderer Substanzen beeinflussen lässt.

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Im Weiteren sollen Rückschlüsse darauf gezogen werden, wie sich Moleküle in binären Mischungen anordnen und dadurch rheologisch detektierte Überstruktureffekte verändern (Kapitel 6). In der dielektrischen Spektroskopie hat sich gezeigt, dass es sich als schwierig erweist, die detektierbaren Relaxationsprozesse zu unterscheiden, sobald sie geringe Amplituden und/oder eine geringe Separation zu anderen Relaxationsprozessen aufweisen. Um die Detektion der Relaxationsprozesse auch an solchen Flüssigkeiten zu ermöglichen, soll eine in der Polymerforschung genutzte Messmethode, die so genannte Fourier-Transform-Rheologie, angewendet werden. Dazu werden zuerst Polymere untersucht und diese Messmethode danach zur Anwendung auf niedermolekulare Glasbildner erweitert (Kapitel 7).

Zur Behandlung dieser Fragestellungen werden zunächst die theoretischen Grundlagen erläutert und es wird auf die messtechnischen Gegebenheiten eingegangen (Kapitel 2), die zum Verständnis der hier gezeigten Messergebnisse in den Kapiteln 4, 5 und 6 benötigt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen sind in Kapitel 3 aufgeführt. Im Kapitel 7 werden zusätzlich Ansätze diskutiert, die die theoretische Beschreibung auf den schwach nichtlinearen Anregungsbereich erweitern. Außerdem werden in Kapitel 7 mehrere Messverfahren vorgestellt, die im Bereich größerer Scheramplituden operieren, welche erstmals auch auf niedermolekulare Glasbildner angewendet werden.

## 2 Theoretischer Hintergrund und experimentelle Grundlagen

In diesem Teil der Arbeit soll auf die in den nächsten Kapiteln gezeigten Messergebnisse und Diskussionen vorbereitet werden. Dafür wird allgemein auf theoretische Grundlagen von Effekten der Flüssigkeitsdynamik eingegangen sowie auf die der verwendeten Messmethoden. Außerdem sollen die Experimente, die zu den später gezeigten Messergebnissen führen, dargestellt werden. Zur besseren Übersicht werden hier nur Grundlagen aufgezeigt, die, falls sie zu einem späteren Zeitpunkt nicht ausreichen sollten, durch tiefere Theorien und auch Experimente im jeweiligen Kapitel ergänzt werden.

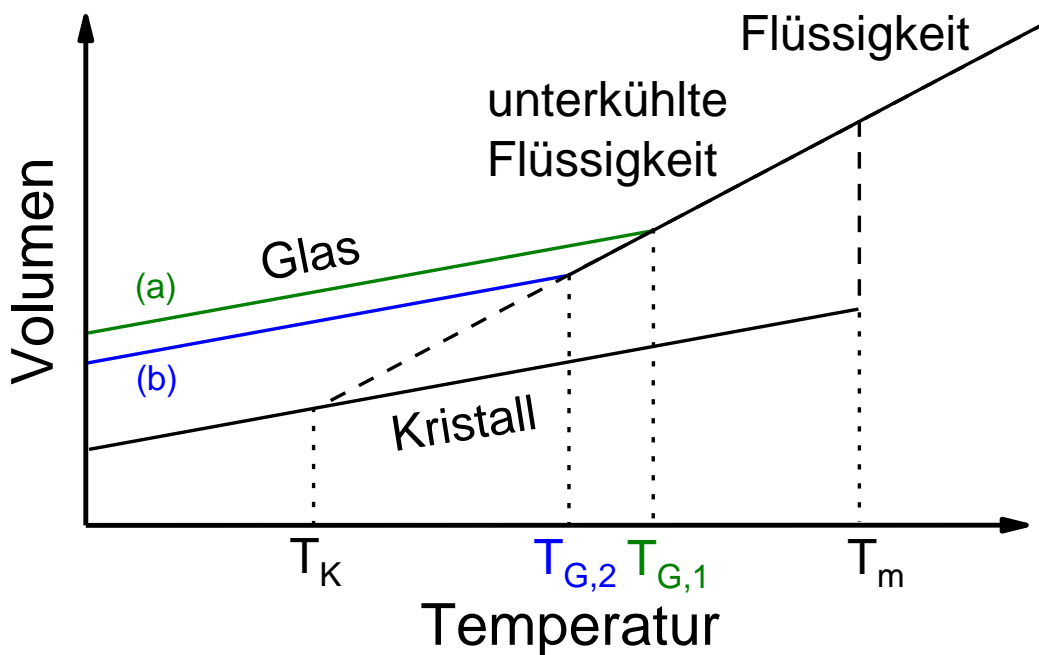
### 2.1 Flüssigkeiten und Glasübergang

Flüssigkeiten weisen keine langreichweitige Ordnung oder Struktur auf und die Moleküle bewegen sich in einer ungeordneten Potentiallandschaft.

Eine Beschreibung eines Systems von Molekülen bietet die Thermodynamik. Thermodynamische Systeme werden durch makroskopische Observablen, wie zum Beispiel die Temperatur  $T$  und das Volumen  $V$ , beschrieben. Die Energie in einem System wird durch das thermodynamische Potential und seine Zustandsgrößen definiert. Ändern sich diese Zustandsgrößen zeitlich nicht, wird von einem thermodynamischen Gleichgewicht gesprochen. Das thermodynamische Potential, z.B. die Gibbs-Energie  $G(T, p, N_i)$ , (mit dem Druck  $p$  und der Teilchenzahl  $N_i$ ) nimmt dann ein Minimum an. Ist ein System nicht im Gleichgewichtszustand, strebt es diesem entgegen. Dies geschieht abhängig von der sogenannten Relaxationszeit  $\tau_R$  [Nol12].

Wird einer Flüssigkeit durch die Verringerung der Temperatur Energie entzogen, kann sie einen Phasenübergang in die kristalline Phase unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_m$  vollziehen. Phasenübergänge der Aggregatzustände lassen sich nach dem Ehrenfest-Theorem als Übergänge erster Ordnung definieren. Hierbei treten in den thermodynamischen Potentialen Unstetigkeiten in ihren ersten Ableitungen auf [Nol14]. Über die Zustandsgleichung der Gibbs-Energie  $dG = -SdT + Vdp$ , können die Observablen Entropie  $S = -(dG/dT)_p$ , Volumen  $V = (dG/dp)_T$  und die Enthalpie für reversible Übergänge  $\Delta S = \Delta H/T$  bestimmt werden. Das temperaturabhängige Volumen ist in Abbildung 2.1 präsentiert.

Für eine Phasenumwandlung von flüssig nach fest werden in der Flüssigkeit Kristallisationskeime benötigt. Der Vorgang der Keimbildung wird als Nukleation bezeichnet. Das System benötigt jedoch Energie, damit sich die Kristallisationskeime ausbreiten können und eine langreichweitige Ordnung hervorrufen können. Wird dem System jedoch zu schnell Energie entzogen, stellt sich ein metastabiler Zustand ein, die Flüssigkeit wird stark unterkühlt und es bildet sich ein Glas. Der Übergang einer Flüssigkeit in ein Glas wird über die Glasübergangstemperatur  $T_G$  definiert. In der Abbildung 2.1 beschreibt diese Temperatur den Punkt, in dem sich das Volumen nicht mehr wie jenes einer Flüssigkeit verändert, d.h. eine schwächere Temperaturabhängigkeit zeigt. Der Übergang von einer Flüssigkeit in ein Glas ist dynamisch.



**Abbildung 2.1:** Darstellung des Übergangs einer Flüssigkeit zu einem Kristall bzw. in eine unterkühlte Flüssigkeit und in ein Glas. Dafür ist das Volumen gegen die Temperatur aufgetragen. Der Übergang von flüssig zu fest kann durch den Sprung (gestrichelte Linie) bei der Temperatur  $T_m$  im Volumen erkannt werden, während die unterkühlte Flüssigkeit diesen Sprung nicht aufweist und der Glasübergang für verschiedene Kühlraten (a) und (b) bei verschiedenen Temperaturen einsetzt. Die Abbildung ist [Cav09] nachempfunden.

Das bedeutet, er ist abhängig von vielen Faktoren, wie z. B. dem chemischen Aufbau der Flüssigkeit, und vor allem der Temperaturänderung. Ist die Änderung hoch kann der Bereich der unterkühlten Flüssigkeit verlängert werden und der Glasübergang setzt bei tieferen Temperaturen ein. Ist sie niedrig, liegt der Glasübergang bei höheren Temperaturen.

Ein Glas unterscheidet sich in seiner Struktur und dynamischen Eigenschaften nicht von einer Flüssigkeit, jedoch sind seine mechanischen Eigenschaften (Fließeigenschaften) eher einem Feststoff zuzuordnen.

Es existieren verschiedene Kriterien, wie die Glasübergangstemperatur zu definieren ist. Diese sind meist abhängig von der genutzten Messmethode. Eine geeignete Charakterisierung des Glasübergangs für diese Arbeit bietet die Viskosität  $\eta$ , welche in der Rheologie bestimmt werden kann, bzw. die Relaxationszeit  $\tau_R$ , welche z. B. in der dielektrischen Spektroskopie zu bestimmen ist. Steigt die Viskosität über Werte von  $\eta = 10^{12}$  Pa s [Cav09], wird hier von einem Glasübergang gesprochen. Die Definition über die Relaxationszeit,  $\tau_R = 10^2$  s [Cav09], ist äquivalent.

Nun soll auf die Spektroskopie-Methoden eingegangen werden, welche die Untersuchung des Glasübergangs möglich machen.

## 2.2 Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie ermöglicht eine Untersuchung der Dynamik von Ladungen, die in Form von Dipolen oder freien Ladungen in einem Festkörper auftreten können.

Dazu ist eine messbare Polarisation vonnöten, welche sich aus verschiedenen Anteilen zusammensetzt: ein elektronischer Anteil, der durch die Deformation der Elektronenorbitale und der Verschiebung der Elektronenhülle relativ zum Kern definiert ist, ein ionischer Anteil, der von der Verschiebung der Ionen in einer Flüssigkeit untereinander herrührt und die Ausrichtung permanenter Dipole einer Substanz in einem elektrischen Feld, welche für die dielektrische Spektroskopie einen bedeutenden Anteil ausmacht. Permanente Dipole werden zum Beispiel von Chlorwasserstoffmolekülen (HCl) gebildet. Hierbei wird das gemeinsame Elektronenpaar stärker vom Chloratom angezogen als vom Wasserstoffatom. Dadurch bildet sich eine geringe negative Ladung  $\delta^-$  am Chloratom und eine positive am Wasserstoffatom  $\delta^+$ , diese werden Partialladungen genannt. Die Polarisation durch Ausrichtung solcher Dipole ist oftmals nur sehr klein und wird als Orientierungspolarisation  $\vec{P}_{or}$  bezeichnet. Diese Größe ist vektoriell und abhängig vom Winkel, der zwischen dem Feld und dem Dipol entsteht ( $\Theta$ ). Die Orientierungspolarisation kann hergeleitet werden zu:

$$\vec{P}_{or} = n\mu\langle\cos(\Theta)\rangle = \frac{n\mu^2}{3k_B T}E = \frac{C}{T}E, \quad (2.1)$$

mit der Dipolanzahldichte  $n = \frac{\text{Anzahl Dipole}}{\text{Volumen}}$ , dem mittleren Dipolmoment  $\mu\langle\cos(\Theta)\rangle$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und der Curie-Konstanten  $C$ .

Im Bereich kleiner Felder kann ein linearer Zusammenhang über die Gesamtpolarisation  $P$  definiert werden:

$$P = \varepsilon_0\chi E, \quad (2.2)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ .

Dies ist eine gute Beschreibung für die Gleichgewichtsorientierung.

Nun soll die Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit der Polarisation kurz erläutert werden. Ein typischer zeitlicher Verlauf der Polarisation ist in [Abbildung 2.2](#) gezeigt.

Bei  $t = 0$  werde ein elektrisches Feld eingeschaltet und von da an sei  $E$  konstant  $> 0$ . Es stellt sich eine instantane Polarisation ein, die als  $P_\infty$  bezeichnet wird. In diesen unendlich schnellen Beiträgen sind alle zusammengefasst, die schneller ablaufen als die dipolaren Anteile der Relaxation. Aus dem zeitlichen Verlauf bis zum Erreichen der Grenzpolarisation  $P_s$  wird die charakteristische Relaxationszeit  $\tau_R$  bestimmt. Wenn angenommen wird, dass die Dipole starr mit den Molekülen verbunden sind, beschreibt diese Zeitskala die Reorientierungszeit ebendieser. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit der Polarisation wurde von Peter Debye entwickelt [[Deb13](#)]. Hierbei wird angenommen, dass sich die Orientierungspolarisation umso schneller ändert, je weiter die Polarisation von ihrem Gleichgewichtswert entfernt ist:

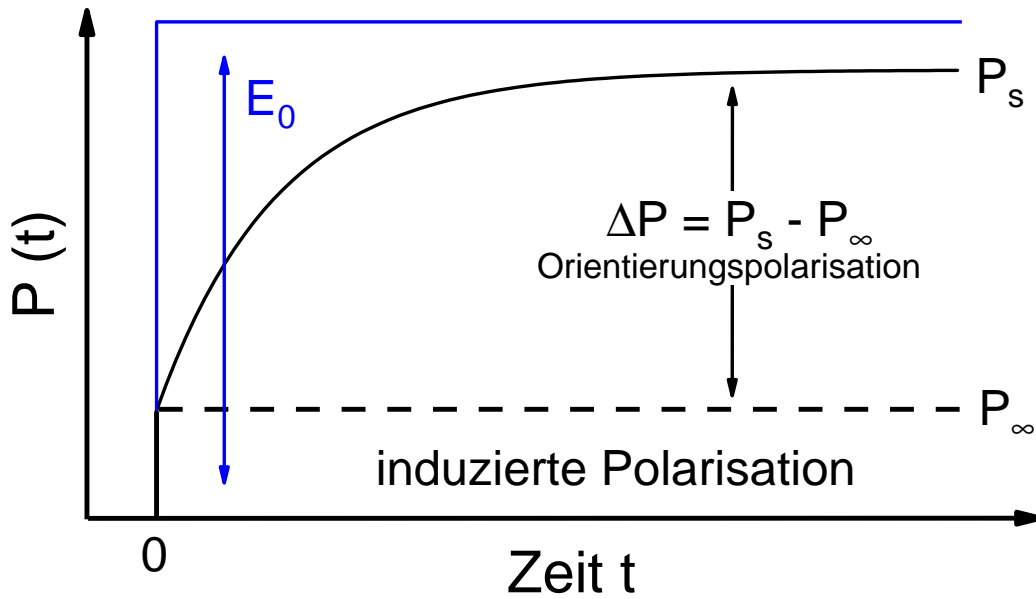
$$\frac{dP_{or}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} [P_{or}(t) - P_s]. \quad (2.3)$$

Diese Differentialgleichung wird mit dem Debye-Relaxator gelöst:

$$P(t) = P_\infty + \Delta P(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad (2.4)$$

mit der Polarisationsstärke  $\Delta P = P_s - P_\infty$ . Wird nun die Gleichung [2.2](#) mit der Definition der Suszeptibilität  $\chi = \varepsilon - 1$ , mit der Permittivität  $\varepsilon$  eingesetzt, ergibt sich für diese eine ähnliche Relation:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.2:** Zeitliche Auflösung der Polarisation bei Einschalten eines elektrischen Feldes an das Medium bei  $t = 0$ . Es tritt ein simultaner Beitrag der Polarisation auf ( $P_\infty$ ), der in einen Orientierungspolarisationsbeitrag übergeht, der mit einer charakteristischen Relaxationszeit  $\tau_R$  gegen einen neuen Gleichgewichtswert läuft. Die Abbildung ist [KS03] nachempfunden.

Die komplexe frequenzabhängige Lösung, Gleichung 2.6, kann über eine Fourier-Transformation erhalten werden:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.6)$$

Der Real- und der Imaginärteil dieser Funktion sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Die analytischen Funktionen sind

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.7)$$

und

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.8)$$

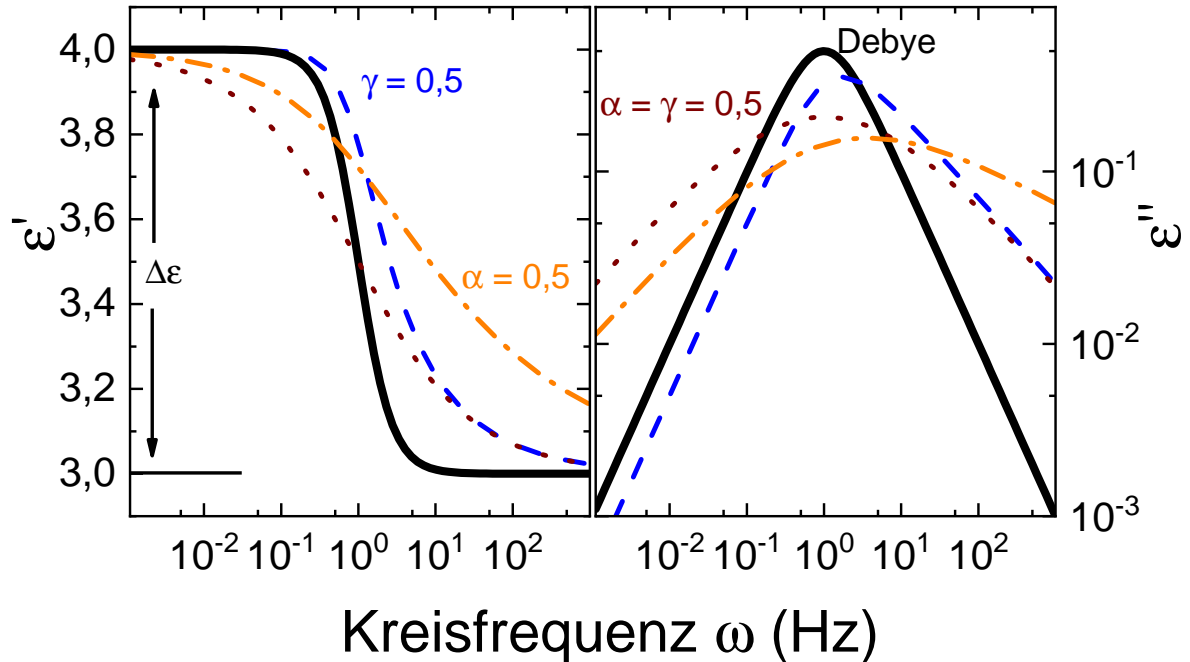
und über die Kramers-Kronig-Relation ineinander überführbar [SG57].

In Abbildung 2.3 zeigt der Realteil der Permittivität einen stufenförmigen Verlauf, der qualitativ die Ausrichtungsmöglichkeiten der Dipole in der Substanz wiedergibt. Nach unendlich langen Zeiten  $t \rightarrow \infty$ , d.h.  $\omega \rightarrow 0$ , können alle Dipole dem Wechselfeld folgen und eine konstante statische Suszeptibilität  $\varepsilon_s$  stellt sich ein. Der Verlustanteil ist hierbei gering und zeigt in doppellogarithmischer Darstellung eine Proportionalität zu  $\omega^1$ . Bei sehr kurzen Zeitskalen können die Dipole dem angelegten Feld nicht folgen und es stellt sich eine Permittivität ein, die als  $\varepsilon_\infty$  bezeichnet wird. Im Verlustanteil ergibt sich in diesem Bereich eine Proportionalität zu  $\omega^{-1}$ . Bei einer bestimmten Anregungsfrequenz ist die Orientierungspolarisation maximal und der Verlust nimmt ein Maximum an. Die Stärke dieser Relaxation ist gegeben durch die Stufenhöhe im Realteil der Permittivität, welche der Fläche unterhalb des Imaginärteils entspricht.



Das Maximum des Imaginärteils und der Wendepunkt der Stufe im Realteil, liegen bei der gleichen Frequenz  $\omega_c = 1$  Hz.

Die bisher gezeigte analytische Beschreibung ist nicht für allgemeine viskose Flüssigkeiten geeignet, da hierbei Verteilungen von Relaxationszeiten vorliegen. Diese werden z.B. durch ortsabhängige Fluktuationen der Dichte hervorgerufen.



**Abbildung 2.3:** Realteil  $\varepsilon'$  (links) und Imaginärteil  $\varepsilon''$  (rechts) der Permittivität. In den Abbildungsteilen sind die einzelnen Funktionen farblich getrennt. Die Debye-Funktion (schwarz) ist als durchgezogene Linie, die Cole-Davidson-Funktion mit dem Streckungsparameter  $\gamma = 0,5$  (blau) als gestrichelte Linie, die Cole-Cole-Funktion mit dem Streckungsparameter  $\alpha = 0,5$  (orange) als gepunktete Linie und die Havriliak-Negami-Funktion mit den Streckungsparametern  $\alpha = \gamma = 0,5$  (braun) als strich-punktierte-Linie dargestellt. Im linken Abbildungsteil ist die Relaxationsstärke als  $\Delta\varepsilon$  eingezeichnet und entspricht der Stufenhöhe, im rechten Teil korrespondiert diese zur Fläche unter dem Maximum. Die zusätzlichen Parameter sind  $\tau = 1$  s und  $\Delta\varepsilon = 1$ .

Dieser Fall lässt sich durch Erweiterung des Debye-Modells beschreiben, indem angenommen wird, dass es sich um eine diskrete Verteilung von Relaxationszeiten handelt:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \sum_k \frac{g_k}{1 + i\omega\tau_k}, \quad (2.9)$$

mit einem Faktor  $g_k$ , der die Wahrscheinlichkeit angibt, dass die Relaxationszeit  $\tau_k$  vorliegt. Analoge Betrachtungen mit kontinuierlichen Verteilungsfunktionen  $g(\tau)$  führen zu:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau, \quad (2.10)$$

mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\int g(\tau) d\tau = 1$ . Diese Verteilungen beschreiben eine gestreckte Stufe in  $\varepsilon'$  und ein verbreitertes Maximum in  $\varepsilon''$  im Gegensatz zum Debye-Modell (Gleichung 2.6). Am Maximum des Imaginär- bzw. am Wendepunkt des Realteils der Permittivität ist unter dieser Betrachtung also nur noch eine mittlere Relaxationszeit  $\tau$  abzulesen.

## 2 Theoretischer Hintergrund und experimentelle Grundlagen

Um den Gesamtverlauf von  $\varepsilon^*$  zu beschreiben, muss die Gleichung nur nach  $g(\tau)$  aufgelöst werden, was sich jedoch als schwierig erweist. Daher sollen Modellfunktionen angeführt werden. Diese empirischen Funktionen lassen sich über ihre Parameter an die gemessenen Daten anpassen.

Eine häufig verwendete Funktion im Frequenzbereich ist die Havriliak-Negami-Funktion [HN66]:

$$\varepsilon_{\text{HN}}^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha)^\gamma}, \quad (2.11)$$

mit den Streckungsparametern  $\alpha$  und  $\gamma$  für die symmetrische respektive die asymmetrische Streckung zu hohen Frequenzen.

Beide Parameter bewegen sich im Bereich  $0 < \alpha, \gamma \leq 1$  [HN66]. Daraus ergibt sich die mittlere Relaxationszeit der Distribution zu:

$$\tau = \tau_{\text{HN}} \cdot \left( \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2 + 2\gamma}\right) \right)^{-\frac{1}{\alpha}} \cdot \left( \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2 + 2\gamma}\right) \right)^{\frac{1}{\alpha}}. \quad (2.12)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Anpassungen an gemessene Daten werden in der Zerlegung zu Real- und Imaginärteil die Gleichungen 2.13 und 2.14 genutzt:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon \cos(\gamma\Psi)}{(1 + 2(\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha \sin(\frac{1}{2}\pi(1 - \alpha)) + ((\omega\tau_{\text{HN}})^{2\alpha})^{\frac{\gamma}{2}})} \quad (2.13)$$

und

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon \sin(\gamma\Psi)}{(1 + 2(\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha \sin(\frac{1}{2}\pi(1 - \alpha)) + ((\omega\tau_{\text{HN}})^{2\alpha})^{\frac{\gamma}{2}})}, \quad (2.14)$$

mit

$$\Psi = \arctan\left(\frac{(\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha \cos(\frac{1}{2}\pi(1 - \alpha))}{1 + (\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha \sin(\frac{1}{2}\pi(1 - \alpha))}\right). \quad (2.15)$$

Wenn möglich, wird in dieser Arbeit einer der Streckungsparameter der Havriliak-Negami-Funktion  $\alpha$  oder  $\gamma$  gleich 1 gesetzt. Dadurch wird die Funktion bei  $\alpha = 1$  und  $0 < \gamma \leq 1$  eine Cole-Davidson-Funktion [DC51] mit rein asymmetrischer Streckung zu hohen Frequenzen. Die mittlere Relaxationszeit ergibt sich hier zu:

$$\tau = \gamma \cdot \tau_{\text{Cole-Davidson}}. \quad (2.16)$$

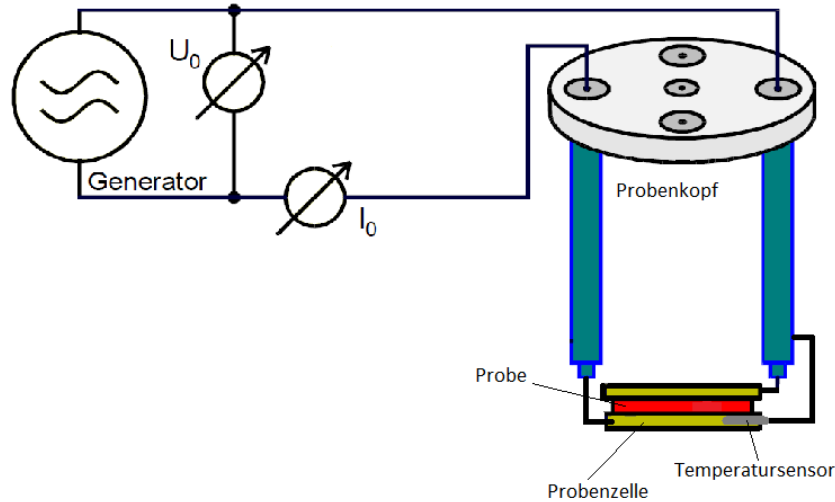
Bei rein symmetrischer Streckung, also  $\gamma = 1$  und  $0 < \alpha \leq 1$ , liegt eine Cole-Cole-Funktion [CC41] vor, bei der die Relaxationszeit dem Fitparameter  $\tau_{\text{Cole-Cole}}$  entspricht. Die Verbreiterung des Relaxationsprozesses im Frequenzgebiet ist auch im Zeitgebiet detektierbar. Die Beschreibung der Zeitgebietsantwort in der dielektrischen Spektroskopie lässt sich über die empirische Kohlrausch-Funktion

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}\right) \quad (2.17)$$

durchführen. Der Streckungsparameter  $\beta$  gibt ein Maß für die Verteilung der Relaxationszeiten an. Wenn keine Streckung vorhanden ist, also für  $\beta = 1$ , tritt eine monoexponentielle Relaxation auf. Für viele glasbildende Systeme tritt jedoch eine Verbreiterung von  $\beta < 1$  auf, in Mischsystemen kann die Streckung stark variieren.

## 2.3 Experimente der dielektrischen Spektroskopie

Ein schematischer Aufbau für dielektrische Messungen im Frequenzbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^7$  Hz ist in Abbildung 2.4 dargestellt.



**Abbildung 2.4:** Schematischer Aufbau eines dielektrischen Spektrometers. Der Generator liefert eine Wechselspannung, die in den Probenkopf gegeben wird. Diese wird an die Probenzelle (Kondensator) angelegt, die mit einer Probe gefüllt ist. Ein Temperatursensor direkt unter der Probe dient der Temperaturbestimmung. Die gemessene Impedanz des Systems liefert die dielektrische Antwort. Diese Abbildung wurde aus [Nov08] entnommen.

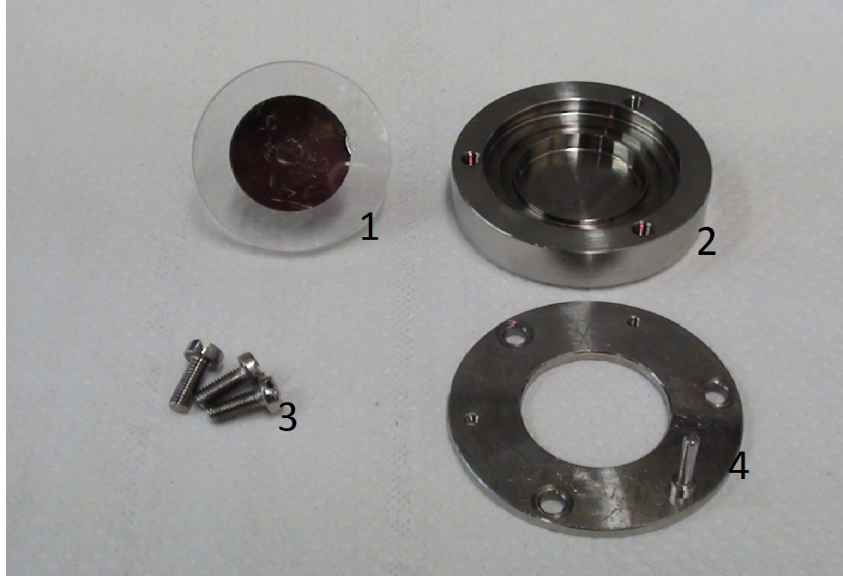
In diesem Frequenzbereich wird mit dem  $\alpha$ -Analyzer der Firma Novocontrol über die Vierpunkt-Messmethode die Impedanz der Probe bestimmt. Da die Permittivität frequenzabhängig als komplexe Funktion, die umgekehrt proportional zur Impedanz ist, geschrieben werden kann, ist es möglich, direkt aus dem Messwert die gesuchte Größe zu bestimmen:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.18)$$

$$= \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0}, \quad (2.19)$$

Die zu untersuchende Substanz wird in den Kondensator gefüllt, dessen Leerkapazität zuvor bestimmt wird. Ein genutzter Kondensator ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Kondensatoren genutzt, die eine Leerkapazität von  $C_0 = 14$  pF bzw.  $C_0 = 35$  pF besitzen. Der Elektrodenradius beträgt bei beiden  $r = 9$  mm. Es wird im weiteren Verlauf nicht auf die verwendete Messzelle hingewiesen, da beide Messzellen bei exakter Einstellung der Leerkapazität  $C_0$  identische Ergebnisse liefern. Direkt unterhalb des Kondensators ist ein Temperatursensor (PT100) angebracht, welcher die Temperatur an dieser Stelle misst. Beides wird in einen Kryostaten gebracht, der mittels verdampftem Flüssigstickstoff gekühlt wird. Die Temperatureinstellung erfolgt dabei über ein Heizelement, an dem das Stickstoffgas entlanggeführt wird. Dieses umströmt die Probe und ermöglicht eine Temperatureinstellung auf  $\Delta T \leq 0,2$  K. Dadurch sind Temperaturen in einem Bereich von ca. 100 K bis 650 K einstellbar. Die Temperaturregelung erfolgt durch das verbaute Element Quattro, welches die Stromstärke der Heizung steuert und das Thermoelement ausliest.



**Abbildung 2.5:** Verwendete Messzelle mit Radius  $r = 9$  mm (1). Diese ist mit einem Saphir abgeschlossen, um eine Isolation zwischen den Messplatten zu ermöglichen. (2) untere Elektrode und Probenfläche, (3) Befestigungsschrauben, (4) Abdeckung und Befestigung der Zelle, außerdem leitender Kontakt der unteren Messplatte.

Der in dieser Arbeit untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich im Regelfall von 130 K bis 255 K, wobei von 250 K bis 130 K in 10 K-Schritten gekühlt und von 135 K bis 255 K erwärmt wird. Die Messung erfolgt bei jeder Temperatur, nachdem die Stabilitätsbedingungen erfüllt sind. Diese liegen vor, wenn die gemessene Temperatur für mindestens zwei Minuten konstant ist, also kleinere Abweichungen als  $\pm 0,2$  K vorliegen. Dieses Messverfahren ist für fast alle in dieser Arbeit gezeigten Substanzen durchgeführt worden. Bei Abweichungen ist dies in den jeweiligen Kapiteln beschrieben. Ist die Temperatur stabil, wird eine sinusförmige Wechselspannung der Form  $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ , mit einer Amplitude von  $U_0 = 1$  V an die Kondensatorelektroden angelegt und die Impedanz des Messsystems über  $Z^*(\omega) = U^*(\omega)/I^*(\omega)$  bestimmt. Die Berechnung der Permittivität erfolgt durch die Software WinDeta nach Gleichung 2.18 und 2.19.

In einigen Fällen kommt in dieser Arbeit die Hochfrequenzmessung in einem Bereich von  $10^6$  bis  $3 \cdot 10^9$  Hz zum Einsatz. Zur Messung wird die zu untersuchende Probe am Ende einer Koaxialleitung platziert, was in Abbildung 2.6 dargestellt ist, und der Reflexionskoeffizient  $\Gamma$  der auf die Probe einfallenden elektromagnetischen Welle wird gemessen.

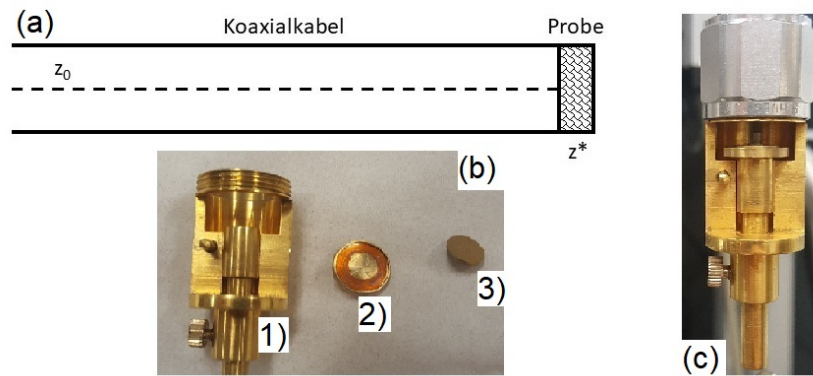
Daraus berechnet sich mit den in der Abbildung eingezeichneten Parametern für eine verlustfreie Leitung nach [Tec16]:

$$\Gamma = \frac{z^* - z_0}{z^* + z_0} \quad (2.20)$$

und

$$z^* = z_0 \cdot \frac{1 - \Gamma^*(\omega)}{1 + \Gamma^*(\omega)}. \quad (2.21)$$

Aus der Impedanz der Probe  $z^*$  lässt sich die Permittivität  $\varepsilon^*$  über 2.19 bestimmen. Die Messung erfolgt mit dem Netzwerkanalysator HP 4991 von der Firma Agilent. Dieses nutzt eine Wechselspannung mit der Amplitude von 0,1 V.



**Abbildung 2.6:** (a) Schematische Darstellung des Aufbaus für die Reflexionsmessung. Ein Koaxialkabel wird mit einer Probe abgeschlossen und die Reflexion frequenzabhängig gemessen. (b) zeigt den Probenhalter 1) die untere Messplatte 2) mit eingelegtem Kaptonring und die obere Elektrode 3). In (c) ist der Kondensator im Probenhalter am Koaxialkabel befestigt dargestellt. Zur Messung wird der Kondensator mit dem unteren Stift nach oben geschoben und mit der unten links befindlichen Stellschraube fixiert.

Bevor eine Messung durchgeführt werden kann, wird der Messaufbau kalibriert. Die Kalibrierung erfolgt über die Erzeugung eines Kurzschlusses und eines offenen Stromkreises am Ende des Koaxialkabels. Dies wird so oft wiederholt, bis der Referenzwiderstand von  $50\ \Omega$  auf dem Oszilloskop der Hochfrequenzeinheit über den gesamten Frequenzbereich detektiert werden kann. Zusätzlich zu der Kalibrierung des Messaufbaus muss ebenfalls eine für die Messzelle (Abbildung 2.6 (b)) durchgeführt werden. Dieser Vorgang ist äquivalent zu dem des Messsystems.

Die zu untersuchende Substanz wird auf die untere Messplatte aufgetragen. Dann wird ein Kaptonring als Platzhalter auf diese aufgelegt und die obere Messplatte darauf platziert. Hierbei ist darauf zu achten, dass die obere Elektrode keinen Kontakt zur unteren aufweist, da sonst ein Kurzschluss entsteht. Die Elektroden mit der dazwischenliegenden Probe werden dann in den Probenhalter gesteckt (vgl. Abbildungsteil (c)) und im Kryostaten platziert.

Die Bestimmung der Leerkapazität  $C_0$  erfolgt über die Bestimmung des inneren Durchmessers und der Dicke des Kaptonrings. Das Ausstanzen des Kaptonrings bewirkt jedoch einen nicht perfekten inneren Kreis wodurch sich die Fläche des Kondensators nicht eindeutig bestimmen lässt. Außerdem hat es ein Ausfransen an den Stanzstellen zur Folge, wodurch die Dicke des Rings nicht überall gleich ist. Es zeigt sich, dass die Messdaten der Hochfrequenzanalyse und der Messung mit dem Alpha Analyzer in ihrer Amplitude nicht übereinstimmen, weshalb sie mit einem Verschiebefaktor pro Messreihe an die des Alpha Analyzers angepasst werden.

## 2.4 Grundlagen der Rheologie

Die Rheologie ist eine verbreitete Spektroskopie-Methode zur Charakterisierung der Materialeigenschaften in der Kunststoff- und Chemieindustrie bei Raumtemperatur und darüber. Messungen der mechanischen Eigenschaften beruhen meist darauf, dass von außen eine mechanische Störung angelegt wird. Diese ist entweder oszillierend oder gleichförmig. Es können also Informationen über die Substanzen im Zeit- sowie im Frequenzgebiet erhalten werden. Diese Informationen können über eine Fourier-Transformation ineinander überführt werden. Zum Verständnis der in den Substanzen stattfindenden Phänomene sind in diesem Kapitel einige wesentliche Grundlagen zusammengefasst.

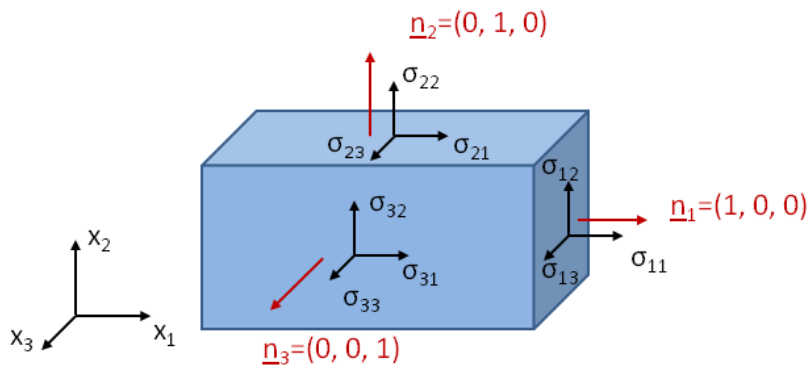
In der Rheologie werden die tangentialen und normalen Oberflächenkräfte auf einen Körper betrachtet. Diese können in einem daraus resultierenden Spannungstensor  $\underline{\sigma}$  zusammengefasst werden:

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

Die einzelnen Spannungselemente sind dabei gegeben durch

$$\sigma_{ij} = \frac{F_{ij}}{A_i}, \quad (2.23)$$

mit  $i = j$  der Hauptdiagonalen, die die Normalkraft beschreibt, die auf die Fläche  $A_i$  wirkt und mit  $i \neq j$  den Tangentialkräften auf die jeweilige Fläche  $A_i$ . Die Spannungen, die an einem dreidimensionalen Körper anliegen, können Abbildung 2.7 entnommen werden.



**Abbildung 2.7:** Darstellung der Spannungskomponenten  $\sigma_{ij}$  an einem Quader. Entnommen aus [Ber].

Hierbei werden die Komponenten des Spannungstensors als  $\sigma_{ij}$ , die in der Fläche senkrecht zu  $\underline{n}_j$  verlaufen und in Richtung  $i$  zeigen, beschrieben.

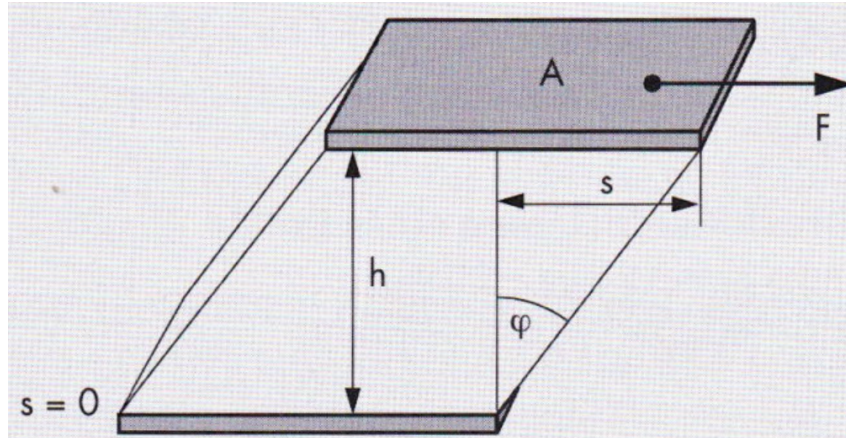
Wirkt eine Spannung auf einen Körper, so ändert sich seine Gestalt, das Volumen sei hier konstant. Diese Änderungen beschreiben also eine Deformation des Körpers. Diese Deformationen oder auch die Deformationsänderungen führen zu einer mechanischen Spannung.

Die Rheologie charakterisiert die mechanischen Eigenschaften von Flüssigkeiten normalerweise in Größen der Schubspannung und der Scherung. Eine Scherung beschreibt eine Deformation tangential zur Oberfläche. Die Verbindung dieser beiden Größen erfolgt über die Viskosität  $\eta$ . Diese ist definiert als  $\eta = \frac{\text{Spannung}}{\text{Scherung}}$ . In der Tensorschreibweise ergibt sich (für ein Newtonsches Fluid), mit dem Deformationsgeschwindigkeitstensor  $\underline{\dot{\gamma}}$ , die Beziehung:

$$\underline{\sigma} = 2\eta\underline{\dot{\gamma}}. \quad (2.24)$$



Im Anhangskapitel A.1 ist beschrieben, wie sich der Tensor durch konzentrisch-zylindrische Plattensysteme zu einer skalaren Größe  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$  vereinfacht. Diese wird im Nachfolgenden als Schubspannung  $\sigma$  bezeichnet. Die Charakterisierung einer Flüssigkeit kann im sogenannten Zwei-Platten-Modell veranschaulicht werden, wie in Abbildung 2.8 zu sehen. Bedingung für diese einfache Anschauung ist, dass laminare Fließbedingungen herrschen, und dass die zu untersuchende Substanz an den Platten haftet, nicht rutscht oder gleitet.



**Abbildung 2.8:** Zwei parallel liegende Platten (grau) der Fläche  $A$ , mit Abstand  $h$  werden um die Länge  $s$  mit der Kraft  $F$  verschert, wodurch sich ein Winkel  $\varphi$  zur Oberflächennormalen einstellt. Die Abbildung ist [Mez06] entnommen.

An der oberen Platte mit der Fläche  $A$  liegt eine tangentielle Kraft  $F$  an. Dabei stellt sich auf dem Abstand  $h$  der Platten eine Verschiebung der Substanz ein, die durch die Strecke  $s$  an der oberen Platte gekennzeichnet ist. Hierbei wird ein Winkel  $\varphi$  zwischen der Auslenkung der Substanz und der Oberflächennormalen eingenommen. Die Scherung oder Deformation wird definiert als

$$\gamma = \frac{s}{h}. \quad (2.25)$$

In der mechanischen Spektroskopie werden zwei Arten von Verhalten einer Substanz bzw. eines Körpers gegenüber einer äußeren Störung unterschieden: elastisches und viskoses Verhalten. Auf diese soll nun eingegangen werden.

### 2.4.1 Rheologische-Modelle

Alle hier gezeigten Modelle basieren auf der Grundüberlegung, dass eine äußere Störung und eine dadurch induzierte Deformation des Körpers in einem linearen Zusammenhang stehen.

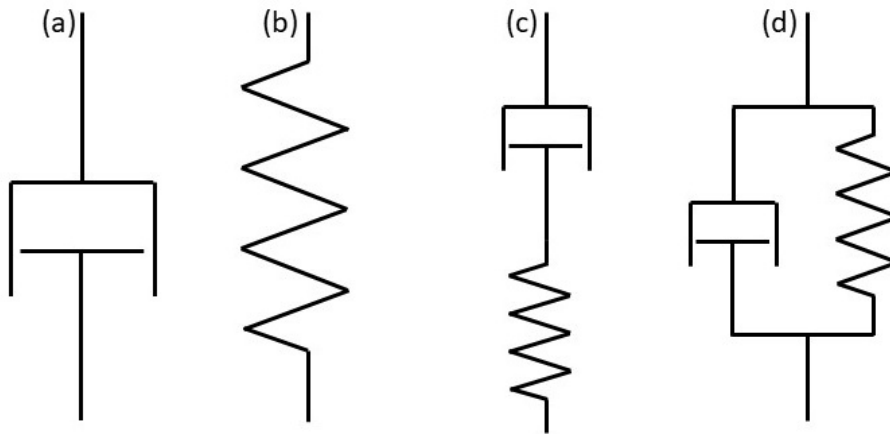
In Abbildung 2.9 sind die „Standardmodelle“ der Rheologie zu sehen. Durch diese können die Eigenschaften einer Substanz wie folgt beschrieben werden:

(a) Ideal viskoses Verhalten

Das ideal viskose Verhalten kann mit dem Newton-Modell beschrieben werden. Dies beinhaltet die Vorstellung, dass sich die Moleküle der Flüssigkeit wie Dämpfer verhalten. Hierbei kann die Spannung, welche allgemein durch  $\vec{\sigma} = \vec{F}/A$  beschrieben wird, mit der Fläche  $A$  und der angelegten Kraft  $\vec{F}$ , durch

$$\sigma_{\text{visk}} = \eta_0 \frac{d\gamma}{dt}, \quad (2.26)$$

mit  $\eta_0$ , der Nullscherviskosität, dargestellt werden (vgl. auch [Mez06]).



**Abbildung 2.9:** Modelle der Rheologie (a) Newton-Modell, (b) Hooke-Modell, (c) Maxwell-Modell, (d) Kelvin-Voigt-Modell. Die Abbildung ist [Mez06] nachempfunden.

(b) Ideal elastisches Verhalten

Das ideal elastische Verhalten kann mit dem Hookeschen Gesetz beschrieben werden. Dabei wird die Verbindung zwischen den Molekülen mit einer Feder approximiert:

$$\sigma = G \cdot \gamma. \quad (2.27)$$

Die Schubspannung  $\sigma$  ist hierbei proportional zur Scherdeformation  $\gamma$  über den Proportionalitätsfaktor  $G$  den Schubmodul, welcher die Steifigkeit des Materials beschreibt (vgl. auch [Mez06]).

(c) Viskoelastisches Fließverhalten

Im Maxwell-Modell werden das ideal viskose und das ideal elastische Element in Reihe geschaltet, um ein viskoelastisches Verhalten zu erhalten. Dabei liegt am elastischen und am viskosen Element dieselbe Schubspannung an ( $\sigma = \sigma_v = \sigma_e$ ). Die Deformation setzt sich additiv aus den Bestandteilen zusammen ( $\gamma = \gamma_v + \gamma_e$ ) und dadurch auch die Scherraten ( $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e$ ). Im Maxwell-Modell ergibt sich also eine Differentialgleichung der Form:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G}. \quad (2.28)$$

Reale Flüssigkeiten sind viskoelastisch. Jedoch eignet sich das Maxwell-Modell in dieser einfachen Form nicht, um die gesamten Eigenschaften realer Flüssigkeiten zu beschreiben. Dafür müssten Distributionen aus Relaxationszeiten angenommen werden, die der Gesamtantwort einer Flüssigkeit zugrunde liegen. Für monoexponentielle Relaxationsprozesse sind die Vorhersagen dieses Modells jedoch ausreichend.

(d) Viskoelastisches Deformationsverhalten

Die Parallelschaltung der ideal viskosen und ideal elastischen Elemente ergibt das Kelvin-Voigt-Modell. In dieser Anordnung addieren sich die Schubspannungen, während die Deformation durch den elastischen bzw. viskosen Anteil gegeben ist. Für diese Anordnung ergibt sich die Differentialgleichung

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} + G \gamma. \quad (2.29)$$



Neben den hier vorgestellten Modellen existieren weitere, welche in Einzelfällen eine gute Beschreibung der Wirklichkeit bieten. Hierbei handelt es sich um Mehrfachschaltungen der oben gezeigten Modelle. Die Vorhersagen des Frequenzverhaltens für eine ideal viskoelastische Flüssigkeit sollen am Maxwell-Modell gezeigt werden.

Wird die Reihenschaltung aus viskosem Dämpfer und elastischer Feder (Abbildung 2.9 (c)) gestört, benötigt es eine charakteristische Relaxationszeit  $\tau_R$  um wieder in die Ruhelage zurückzugelangen. Die charakteristische Zeit der Relaxation ist für dieses Modell definiert als  $\tau_R = \frac{\eta_0}{G_\infty}$  [Cav09]. Allgemein wird im Maxwell-Modell die Spannung  $\sigma$  mit der Deformation  $\gamma$  über den Modul  $G$  verknüpft,  $\sigma = G\gamma$ .

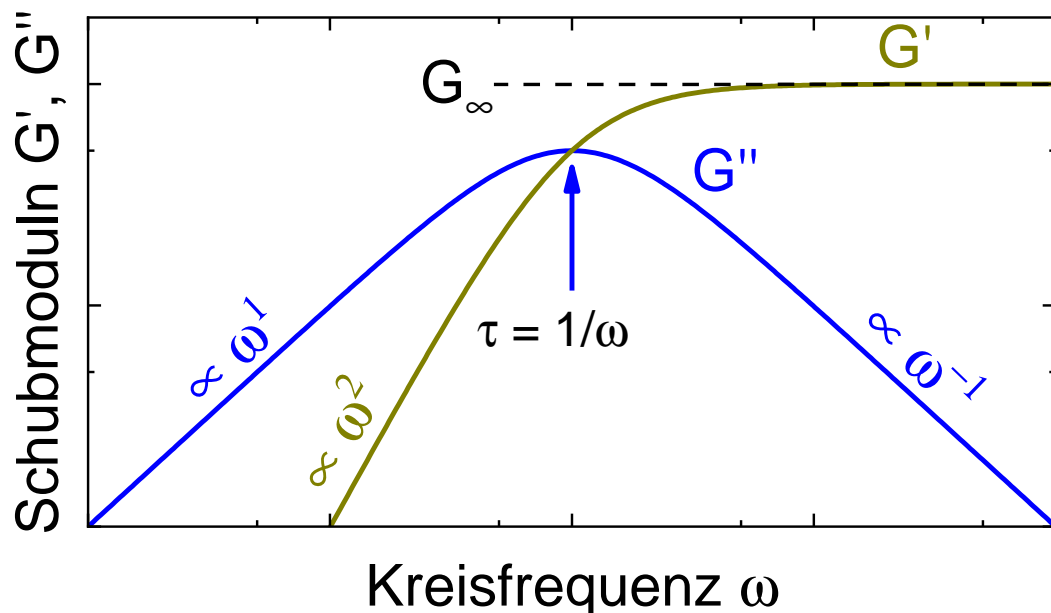
Nun wird auf die frequenzabhängige Antwort einer idealen Flüssigkeit nach dem Maxwell-Modell eingegangen. Dafür werde eine sinusförmige Deformation angelegt und ein sogenannter Oszillationsversuch durchgeführt:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (2.30)$$

mit der Amplitude der Schwingung  $\gamma_0$  und der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$ . Wird die Deformationsvorgabe 2.30 in die Differentialgleichung des Maxwell-Modells 2.28 eingesetzt, ergibt sich eine Vorhersage für den Proportionalitätsfaktor, den Schubmodul  $G$  [MI06]:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + G''(\omega) = G_\infty \left( \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right). \quad (2.31)$$

Hierbei ist der Anteil  $G'(\omega)$  der Speichermodul, als Maß für die gespeicherte Deformationsenergie und der Anteil  $G''(\omega)$  der Verlustmodul, als Maß für die Deformationsenergie, die in Wärme umgewandelt wird. Das Frequenzverhalten der Moduln im Maxwell-Modell ist in Abbildung 2.10 gezeigt.



**Abbildung 2.10:** Die Schubmoduln berechnet mittels Maxwell-Modell gegen die Frequenz aufgetragen. Die Real- und Imaginärteile der komplexen Funktionen sind farblich unterschieden, Speichermodul  $G'$  in gold und Verlustmodul  $G''$  in blau. Die charakteristischen Proportionalitäten sind eingezeichnet, wie auch die charakteristische Relaxationszeit.

## 2 Theoretischer Hintergrund und experimentelle Grundlagen

Hierbei sind bestimmte Bereiche auffällig. Der niederfrequente Bereich des Speichermoduls zeigt eine Proportionalität zu  $\omega^2$ , während die niederfrequente Flanke des Verlustmoduls eine Proportionalität zu  $\omega^1$  zeigt. Im hochfrequenten Bereich strebt der Speichermodul einem Plateauwert entgegen, der mit  $G_\infty$  gekennzeichnet ist und die rein elastische Reaktion des Materials beschreibt. Dieser Wert ist äquivalent zur Fläche, die der Verlustmodul einschließt. Dieser durchläuft von niedrigen zu hohen Frequenzen ein Maximum und fällt dann mit einer  $\omega^{-1}$ -Proportionalität ab. An der Position des Maximums kann, wie in der dielektrischen Spektroskopie, die charakteristische Relaxationsfrequenz  $\omega_0$  der Flüssigkeit abgelesen werden.

Über die Ableitung des Verlustmoduls im Maxwell-Modell

$$\left. \frac{dG''}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_0} = \frac{\tau \cdot (1 + \omega_0^2 \tau^2) - \omega_0 \tau \cdot (1 + \omega_0 \tau^2)}{(1 + \omega_0^2 \tau^2)^2}, \quad (2.32)$$

mit der Frequenz im Maximum  $\omega_0$ , kann die Relaxationszeit zu  $\tau = 1/\omega_0$  ermittelt werden (vgl. auch [Mez06]).

Ein weiteres Maß kann eingeführt werden, welches den Anteil von viskosem zu elastischem Verhalten beschreibt: der Verlustfaktor. Dieser ist definiert über

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{G''}{G'} \quad (2.33)$$

und beschreibt mit dem Winkel  $\delta$  als komplexe Zeigerdarstellung den Übergang vom elastischen ( $\delta = 0^\circ$ ) zu einem viskosen ( $\delta = 90^\circ$ ) Material [Mez06].

Wird eine Substanz mit einer stufenförmigen Deformation gestört, kann auch die Zeitantwort der Substanz ermittelt werden. Sie ist mit

$$G(t) = G_\infty e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.34)$$

gegeben und ist über die Fourier-Transformation mit der Frequenzantwort verknüpft (vgl. [MI06])

$$G(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{G^*(\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} d\omega \quad (2.35)$$

An Gleichung 2.34 wird deutlich, dass das Maxwell-Modell nur eine Beschreibung einer monoexponentiellen Relaxation zulässt. In den nachfolgenden Kapiteln wird deshalb auch auf Abweichungen realer Messungen von diesem Verhalten eingegangen.

### 2.4.2 Zusätzliche Messgrößen

Hier soll nun kurz auf verschiedene Messgrößen der mechanischen Spektroskopie eingegangen werden, die neben dem Modul gemessen werden und gegebenenfalls zusätzliche Informationen geben können.

#### 2.4.2.1 Die Viskosität $\eta^*(\omega)$

Die Schubspannungen des elastischen und viskosen Anteils im Maxwell-Modell sind identisch und ergeben bei Gleichsetzen (Gleichung 2.26 = 2.27) die Viskosität des Maxwell-Elements:

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)\gamma}{\dot{\gamma}} = \frac{G^*(\omega)\gamma_0 e^{i\omega t}}{i\omega\gamma_0 e^{i\omega t}} = \frac{G^*(\omega)}{i\omega}. \quad (2.36)$$

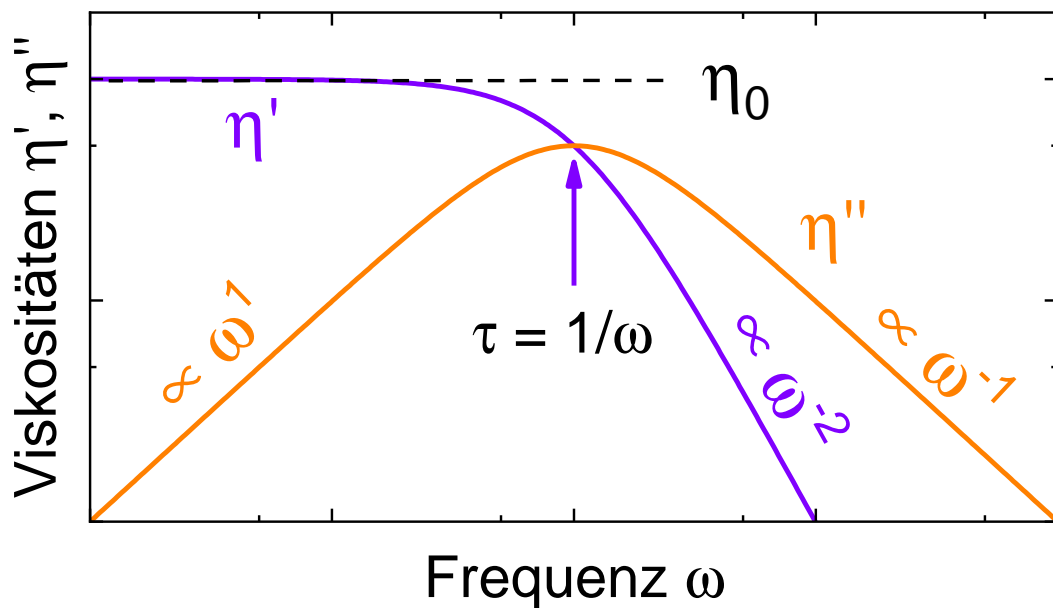
Der Real- und Imaginärteil der Viskosität berechnet sich dementsprechend zu

$$\eta'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (2.37)$$

und

$$\eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega}. \quad (2.38)$$

Die Verläufe der komplexen Viskositätsanteile sind in Abbildung 2.11 dargestellt.



**Abbildung 2.11:** Viskositäten im Maxwell-Modell gegen die Frequenz aufgetragen. Der Realteil der Viskosität ist in violett und der Imaginärteil in orange dargestellt. Die im Text genannten Frequenzabhängigkeiten sind in der Abbildung gekennzeichnet und die charakteristische Relaxationszeit  $\tau$  ist eingetragen. Der Plateauwert des Realteils  $\eta'(\omega)$  wird als Nullscherviskosität  $\eta_0$  bezeichnet.

Während der Realteil der Viskosität bei niedrigen Frequenzen ein Plateau erreicht und bei hohen Frequenzen nach Durchlaufen des Relaxationsprozesses in eine  $\omega^{-2}$ -Abhängigkeit übergeht, durchläuft der Imaginärteil der Viskosität ein Maximum ähnlich dem des Verlustmoduls  $G''(\omega)$  an der charakteristischen Frequenz der strukturellen Relaxation. An diesem Maximum ändert sich die Proportionalität von  $\eta''(\omega) \propto \omega^1$  zu  $\propto \omega^{-1}$ . Die Relaxationszeit ist also auch in dieser Darstellung am Maximum des Imaginärteils abzulesen. Der Plateauwert des Realteils dieser Größe ergibt die sogenannte Nullscherviskosität  $\eta_0$ . Dies ist der Grenzwert der Viskosität für  $\omega \rightarrow 0$ , also im Grenzfall viskoser Fluide, für die die Maxwell-Relation gilt [Mez06]:

$$\eta_0 = G_\infty \tau. \quad (2.39)$$

Es soll auch kurz auf die Messgrößen der Komplianz  $J^*(\omega)$  und der Fluidität  $F^*(\omega)$  eingegangen werden, da sie wichtige Eigenschaften der Flüssigkeiten wiedergeben, die in dieser Dissertationsschrift untersucht werden.

### 2.4.2.2 Die Komplianz $J^*(\omega)$

Eine weitere wichtige Messgröße ist die Komplianz der Substanz. Diese wird bestimmt über eine Änderung der Schubspannung  $\sigma$  und Messung der dadurch induzierten Deformation  $\gamma$

$$\gamma = J^*(\omega)\sigma, \quad (2.40)$$

mit der frequenzabhängigen komplexen Komplianz  $J^*(\omega)$ . Diese ist mit dem Modul über

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} \quad (2.41)$$

verknüpft. Es ist also nicht nötig, die Komplianz direkt zu messen, sondern sie kann über eine einfache Umrechnung erhalten werden. Dies gilt jedoch nur im Bereich der linearen Antwort, für das Maxwell-Modell und für eine ideale Messung (vgl. auch [Mez06]).

Die Komponenten der komplexen Funktion ergeben sich zu

$$J'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} \quad (2.42)$$

und

$$J''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}. \quad (2.43)$$

### 2.4.2.3 Die Fluidität $F^*(\omega)$

Die Fluidität ist, wie der Name nahelegt, die inverse Viskosität, also gegeben durch

$$F^*(\omega) = \frac{1}{\eta^*(\omega)}. \quad (2.44)$$

Sie beschreibt das Fließverhalten einer Substanz. Aus dem Modul lässt sich die komplexe Fluidität nach

$$F'(\omega) = \frac{\omega G''(\omega)}{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} \quad (2.45)$$

und

$$F''(\omega) = \frac{\omega G'(\omega)}{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}. \quad (2.46)$$

berechnen (vgl. auch [Mez06]).

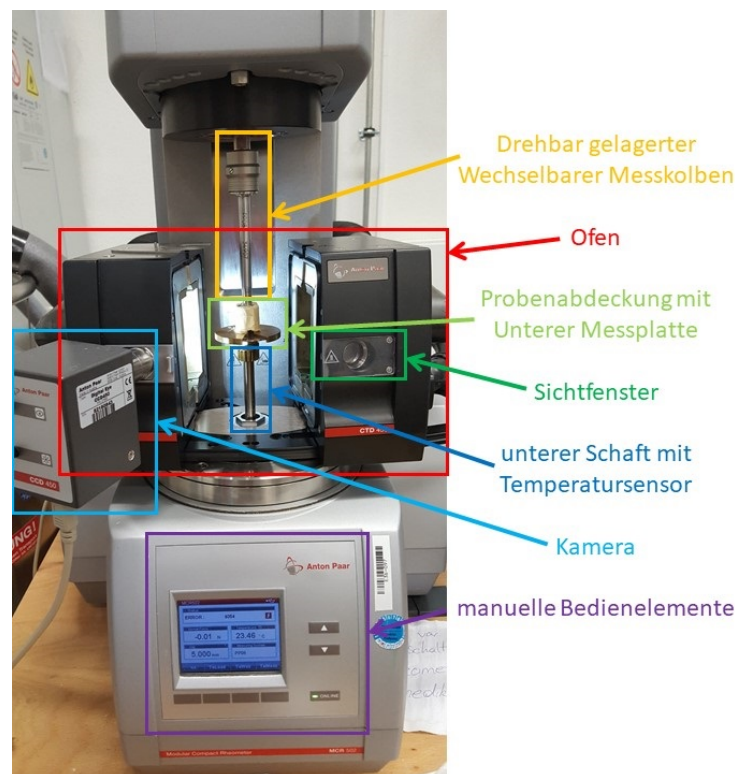
Bisher wurde in dem theoretischen Teil dieser Dissertationsschrift nur der lineare Antwortbereich betrachtet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit im Kapitel 7 soll jedoch auch der nichtlineare Anregungsbereich beschrieben werden.

## 2.5 Experimente der Rheologie

In diesem Kapitel soll die verwendete Messtechnik der Rheologie erläutert sowie auf verschiedene Versuchsdurchführungen eingegangen werden. Weiterführende bzw. abweichende Versuche sind in Kapitel 7 erklärt.

### 2.5.1 Messaufbau

Der zugrunde liegende Messaufbau ist in Abb. 2.12 gezeigt. Hierbei sind verschiedene Komponenten farblich hervorgehoben.



**Abbildung 2.12:** Foto des verwendeten Rheometers. Die einzelnen Komponenten des MCR 502 der Firma Anton Paar sind farblich hervorgehoben. Der drehbar gelagerte, wechselbare Messkolben in orange, der Ofen CTD 450 in rot, die selbstgebaute Probenabdeckung und darunter befindliche untere feste Platte in hellgrün, das Sichtfenster an der rechten Ofenbacke in dunkelgrün, der untere Schaft, in dem der Temperatursensor verbaut ist und auf den die untere Platte aufgeschraubt wird, in dunkelblau, die Kamera in hellblau und das manuelle Bedienelement in violett.

Das Herzstück des MCR (Modular Compact Rheometer) 502 der Firma Anton Paar ist der drehbar gelagerte, wechselbare obere Messkolben mit verschiedenen Durchmessern: 4 mm, 8 mm, 12 mm, 25 mm und 50 mm (orange). Dieser wird in einer Aussparung am Kopfteil des Geräts befestigt. Ein eingebauter Chip in dem Messkolben wird vom Messgerät ausgelesen und die Standardeinstellungen des Messkolbens, wie z. B. die Radialkomplianz (die temperaturabhängige Verformung des Messkolbens im Bereich hoher Modulwerte) werden von der Software RheoCompass 1.14 selbständig übernommen.

## 2 Theoretischer Hintergrund und experimentelle Grundlagen

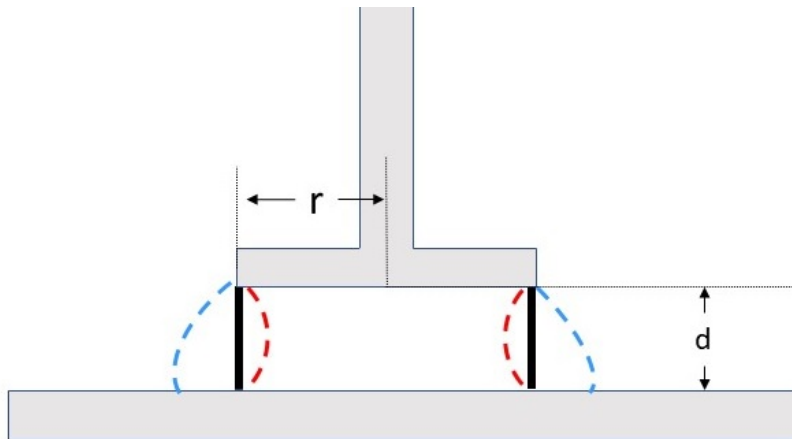
Unterhalb des Messkolbens ist die untere Platte zu finden, welche als Probenhalter dient (hellgrün). Diese hat normalerweise einen größeren Durchmesser als die obere Messplatte, um ein Verschmieren des Ofens (rot) zu vermeiden. Die Probe sollte für eine genaue Messung weder eingedellt noch heraus gedrückt sein, da sonst Randeﬀekte wie Verwirbelungen mit nicht gescherten Anteilen der Flüssigkeit zur Antwort der Probe beitragen können und das Messergebnis verfälschen. Die untere Messplatte bzw. der Probenhalter ist auf den unteren Schaft geschraubt, in dem der Temperatursensor verbaut ist (blau). Wird für eine Messung der Ofen geschlossen, kann die Probe durch das Sichtfenster (dunkelgrün) beobachtet werden, um eventuelle Füllfehler innerhalb des Messspalts direkt zu bemerken. Dazu ist auch eine Kamera am Ofen angebracht (hellblau). Außerdem befindet sich im unteren Teil des Rheometers ein manuelles Bedienelement, über welches das Rheometer gesteuert werden kann. Dies ist jedoch nur im Ausnahmefall nötig. Die Steuerung erfolgt normalerweise über die Software RheoCompass.

### 2.5.2 Messsystem

In Abbildung 2.13 ist eine schematische Darstellung des genutzten Platte-Platte-Messsystems dargestellt. Der Radius  $r$  wird für verschiedene Amplituden der Schubmoduln (Modulbereiche) der Probensubstanz verändert, sodass die Messgrößen aufgelöst werden können. Die maximale Schubspannung an der Probe berechnet sich über das Drehmoment  $M$  nach DIN53018 über

$$\sigma = \frac{2M}{\pi r^3} \quad (2.47)$$

für newtonsches Verhalten am Außenradius  $r$ . Für die gemittelte Schubspannung ergibt sich ein zusätzlicher Faktor von  $\frac{2}{3}$ . Mit diesem wird auch weiterhin gerechnet.



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung des verwendeten Platte-Platte-Messsystems. Hierbei ist zu beachten, dass die Probensubstanz sich, wie in schwarz dargestellt, zwischen der oberen Platte mit Radius  $r$  und der unteren Platte im Abstand  $d$  befindet. Die roten bzw. blauen gestrichelten Linien zeigen Dellen bzw. Bäuche. Diese entstehen bei fehlerhafter Probenpräparation. Hierbei ist eine korrekte Auswertung der Daten durch das Gerät nicht gewährleistet.

Allgemein lässt sich das Rheometer in einem Drehmomentbereich von  $0,5 \text{ mNm} \leq M \leq 150 \text{ mNm}$  betreiben. Der Abstand der Platten  $d$  sollte hierbei nach Herstellerangaben immer zwischen  $0,5$  und  $1,5 \text{ mm}$  liegen.

Die maximale Deformation wird über

$$\gamma_{\max} = \frac{r\varphi}{d}, \quad (2.48)$$

mit dem Auslenkwinkel der Platte  $\varphi$  in Bogenmaß, erhalten. Aus diesen Parametern lässt sich der Messbereich der Messplatten berechnen. Diese sind in Tabelle 2.1 gezeigt.

Messplatten- durchmesser [mm]	$\sigma_{\min}$ [Pa]	$\sigma_{\max}$ [Pa]	$G'_{\max}$ [Pa]	$G'_{\min}$ [Pa]
4	27132	8139516	$2,5 \cdot 10^9$	$8,2 \cdot 10^4$
8	3316	994718	$1,6 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^3$
12	982	294731	$1,0 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^2$
25	109	32595	$9,0 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^1$
50	14	4074	$1,0 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^0$

**Tabelle 2.1:** Minimale und maximale Werte der Schubspannungen unter der Annahme eines Drehmomentbereichs von  $0,5 \text{ mNm} \leq M \leq 150 \text{ mNm}$ . Zusätzlich sind maximale und minimale Modulwerte für die in dieser Arbeit benutzten Messplatten angegeben.

Die angegebenen Werte sind für  $\sigma_{\max}$  und  $\sigma_{\min}$  über den Drehmomentbereich bestimmt. Der maximale Speichermodulwert  $G'_{\max}$  kann den Messsystem-Datenblättern der Firma Anton Paar für die einzelnen Messplatten entnommen werden. Diese sind im Anhang gezeigt.

Aus der maximalen Schubspannung und dem maximalen Speichermodul lässt sich über die Beziehung 2.27 die minimale Deformation abschätzen, die in diesem Bereich angewendet werden muss

$$\gamma_{\min} \approx \frac{\sigma_{\max}}{G'_{\max}}. \quad (2.49)$$

Dies ist eine akzeptable Näherung, da im Bereich hoher Moduln ( $\alpha$ -Prozess) der Speichermodulanteil überwiegt. Über den Erfahrungswert, dass sich der Deformationsbereich einer Messgeometrie auf ca. zwei Größenordnungen beschränkt, kann die maximale Deformation abgeschätzt werden:

$$\gamma_{\max} \approx 100 \cdot \gamma_{\min}. \quad (2.50)$$

Der Quotient aus der minimalen Schubspannung und der höchsten Deformation ergibt eine Abschätzung für den minimalen Speichermodulwert  $G'_{\min}$ :

$$G'_{\min} \approx \frac{\sigma_{\min}}{\gamma_{\max}}. \quad (2.51)$$

In Bereichen hoher Deformationen sollten möglichst kleine und im Bereich starken Fließverhaltens möglichst große Platten verwendet werden.

### 2.5.3 Probenpräparation

Die Probenpräparation in dieser Versuchsanordnung beinhaltet das Befüllen des Messspalts, der sich zwischen der oberen Messplatte und dem Probenhalter unten ergibt, gegebenenfalls das Mischen einzelner Komponenten, um diese Systeme zu untersuchen und das Herunterkühlen und Aufheizen der Probe zum gewünschten Temperaturbereich.

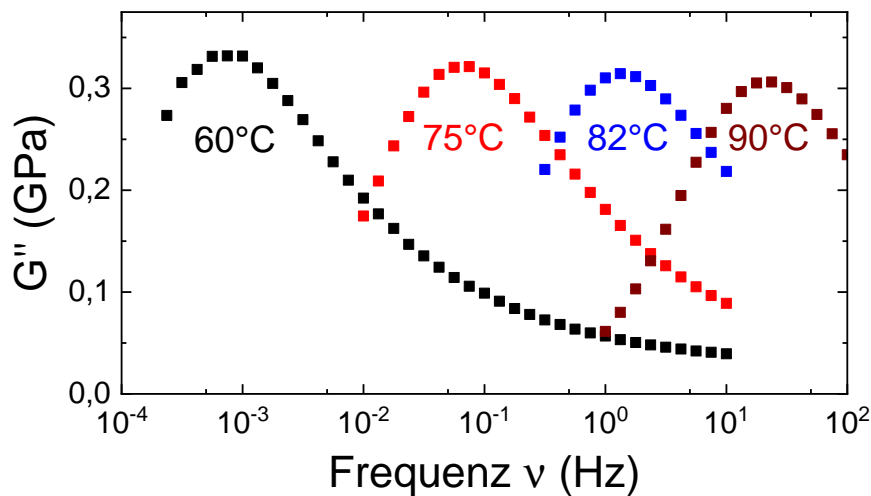
Die Temperatureinstellung erfolgt durch die Evaporationseinheit EVU 20 der Firma AntonPaar und kann mit der Software RheoCompass direkt gesteuert werden.

Handelt es sich bei den vermessenen Substanzen um viskose Flüssigkeiten, können diese im Normalfall auf die untere Platte gegossen werden und der obere Messstab wird auf die Substanz heruntergefahren, sodass der Messspalt zwischen 0,5 und 1,5 mm hoch ist. Dabei wird auf die Füllmenge geachtet, sodass die Ausdehnung der Probe im Spalt homogen ist und sich keine Dellen oder Bäuche an den Rändern bilden (vergleiche hierzu Abbildung 2.13).

Alternativ kann die Probensubstanz auch direkt in den Messspalt pipettiert werden, falls sie fluid genug ist.

Zur Temperatureinstellung wird flüssiger Stickstoff verdampft, der die Probensubstanz umströmt. Der Druck, der hierbei angewendet wird, wird durch die Evaporationseinheit eingestellt. Die Heizung ist direkt im linken und rechten Ofenteil verbaut. Eine konstante Temperatur kann erreicht werden, wenn der Ofen geschlossen ist. Bei sehr fluiden Substanzen ist der Druck, der von der EVU eingestellt ist, zu hoch, sodass die Probe aus dem Spalt gedrückt wird. Um dies zu verhindern, ist eine Manschette angefertigt worden, die verhindert, dass das Stickstoffgas direkt auf die Substanz trifft (Abbildung 2.12, hellgrün). Dadurch ist es möglich, auch hochfluide Proben zu temperieren. Im Einzelfall müssen die Ofenbacken langsam geschlossen werden, was bedeutet, dass die Temperatur bei geöffnetem Ofen verringert wird und dieser erst geschlossen wird, wenn die Viskosität der Probensubstanz dafür ausreicht, dass sie nicht aus dem Spalt gedrängt wird.

#### 2.5.4 Oszillationsexperiment



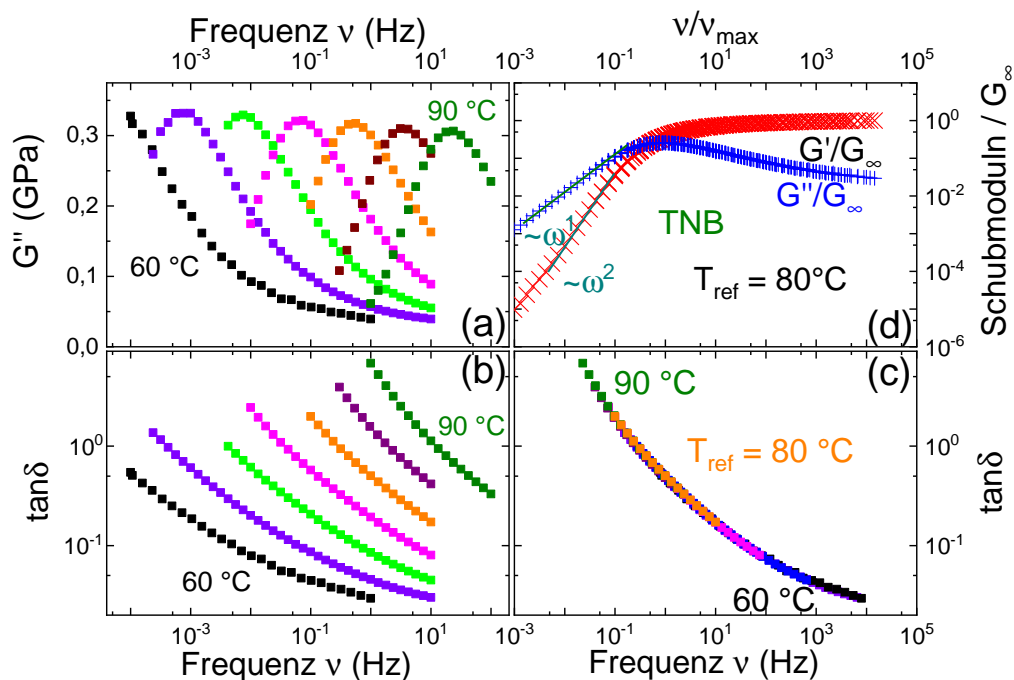
**Abbildung 2.14:** Frequenzabhängige Verlustmodulspektren der Substanz TNB bei  $T = 60^\circ\text{C}$  (schwarz),  $T = 75^\circ\text{C}$  (rot),  $T = 82^\circ\text{C}$  (blau) und  $T = 90^\circ\text{C}$  (braun). Die Maxima der verschiedenen Temperaturen zeigen die spektrale Position der strukturellen Relaxation an.

Hier soll das Ergebnis eines typischen Oszillationsexperiments gezeigt werden. Dabei wird die Probensubstanz wie oben beschrieben präpariert und eine Messtemperatur  $T_{\text{mess}}$  eingestellt. Bei Erreichen der Messtemperatur wird der Versuch gestartet. In diesem wird eine sinusförmige Deformation für verschiedene Frequenzen in einem Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^2$  Hz vorgegeben. In der Abbildung 2.14 sind die Verlustmodulspektren der Substanz  $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -Trinaphthylbenzol (TNB) gezeigt. Diese unterscheiden sich von der Maxwell-Vorhersage dadurch, dass sie eine spektrale Verbreiterung am Maximum aufweisen. Dies ist eine typische Beobachtung in der mechanischen Spektroskopie. Dem zugrunde liegt eine Distribution von Relaxationszeiten, die zum Gesamtspektrum beitragen und dieses verbreitern.



### 2.5.5 Masterkurven

Viskoelastische Materialien weisen neben der ausgeprägten Zeitabhängigkeit auch eine starke Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften auf. Die Ursache dafür liegt in den molekularen Bewegungs- und Umlagerungsvorgängen begründet, die zum Beispiel das Relaxationsspektrum des Materials bestimmen. Als thermisch aktivierbare Prozesse laufen diese molekularen Vorgänge bei Zunahme der Temperatur mit wachsender Geschwindigkeit ab. Dadurch verschiebt sich das Relaxationsspektrum zu kürzeren Zeiten oder höheren Frequenzen. Ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur nur die Geschwindigkeit der molekularen Prozesse, nicht jedoch ihre Art und Anzahl, so bleibt die Form des Relaxationsspektrums und damit auch die Gestalt der viskoelastischen Antwortfunktionen entlang der Zeit- bzw. Frequenzachse erhalten. Ihre spektrale Position ändert sich jedoch entsprechend der Temperatur (vgl. Abbildung 2.15 (a)). Eine Konsequenz des als „thermorheologisch einfach“ bezeichneten Verhaltens ist die Zeit-Temperatur-Äquivalenz, deren Anwendung in Form der Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) große praktische Bedeutung für die Vorhersage des Langzeitverhaltens erlangt hat. Ist der Verlauf einer viskoelastischen Kenngröße, zum Beispiel des Moduls  $G^*(\omega)$ , in einem bestimmten Frequenzintervall bei unterschiedlichen Temperaturen bekannt, so können die einzelnen Kurvenverläufe, wie in dem Verfahren zur Erstellung einer Masterkurve, Abbildung 2.15, dargestellt, durch horizontale Verschiebung mit der bei der Referenztemperatur  $T_{\text{ref}}$  ermittelten Kurve kollabiert werden. Damit entsteht eine Masterkurve, die das Verhalten der untersuchten Substanz über einen weiten Zeit- bzw. Frequenzbereich abbildet.



**Abbildung 2.15:** Veranschaulichung der Erstellung einer Masterkurve am Beispiel von TNB mittels Frequenzverschiebung der einzelnen Temperaturen in der  $\tan(\delta)$ -Auftragung. In (a) sind die Verlustmodulkurven der einzelnen Messungen dargestellt und in (b) die zugehörigen Verlustfaktoren  $\tan(\delta)$ . (c) zeigt die durch Verschiebefaktoren angepassten Verlustfaktoren aus (b) zu einer Masterkurve zu der Referenztemperatur  $80^\circ\text{C}$  kollabiert. In (d) sind die Messgrößen  $G'$  und  $G''$  mit den Verschiebefaktoren aus (c) zu  $T_{\text{ref}}$  verschoben und um  $G_\infty$  reduziert aufgetragen.

## 2 Theoretischer Hintergrund und experimentelle Grundlagen

Das allgemeine Verfahren zur Bestimmung einer Masterkurve soll nun vorgestellt werden:

1. Die Referenztemperatur  $T_{\text{ref}}$ , zu der das Spektrum aufgetragen werden soll, bestimmen. Dabei sollte ein Maximum in  $G''(\omega)$  bei dieser Temperatur sichtbar sein (z. B.  $80^\circ\text{C}$  (orange) in Abbildung 2.15 (a)), damit das Frequenzintervall auf dieses Maximum normiert werden kann.
2. Daten horizontal verschieben (Bestimmung von  $\tau(T)$ ). Aufgrund der sichtbaren Amplitudenabnahme in Abbildungsteil (a) wird der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  als eine von  $G_\infty(T)$  unabhängige Darstellung der Messdaten genutzt:  $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$ . Verlustfaktorspektren der unterschiedlichen Temperaturen werden, wie in Abbildungsteil (c) dargestellt, durch die Frequenzverschiebung mit temperaturabhängigem Faktor  $a_T$  zu einer Masterkurve kollabiert.
3. Die Schubmoduldaten werden mit den in 2. bestimmten  $a_T$  horizontal verschoben ( $a_T =$  „Verschiebefaktor“) danach vertikal angepasst, um  $G_\infty(T)$ -Abhängigkeiten auszugleichen und ein durchgehendes Spektrum zu erhalten Abbildungsteil (d). Dies ist nötig, da sich der Wert für  $G_\infty$  für verschiedene Temperaturen, wie in Abbildungsteil (a) zu sehen, ändern kann. Durch diese Verschiebung ist eine temperaturabhängige Bestimmung des Wertes  $G_\infty$  möglich.

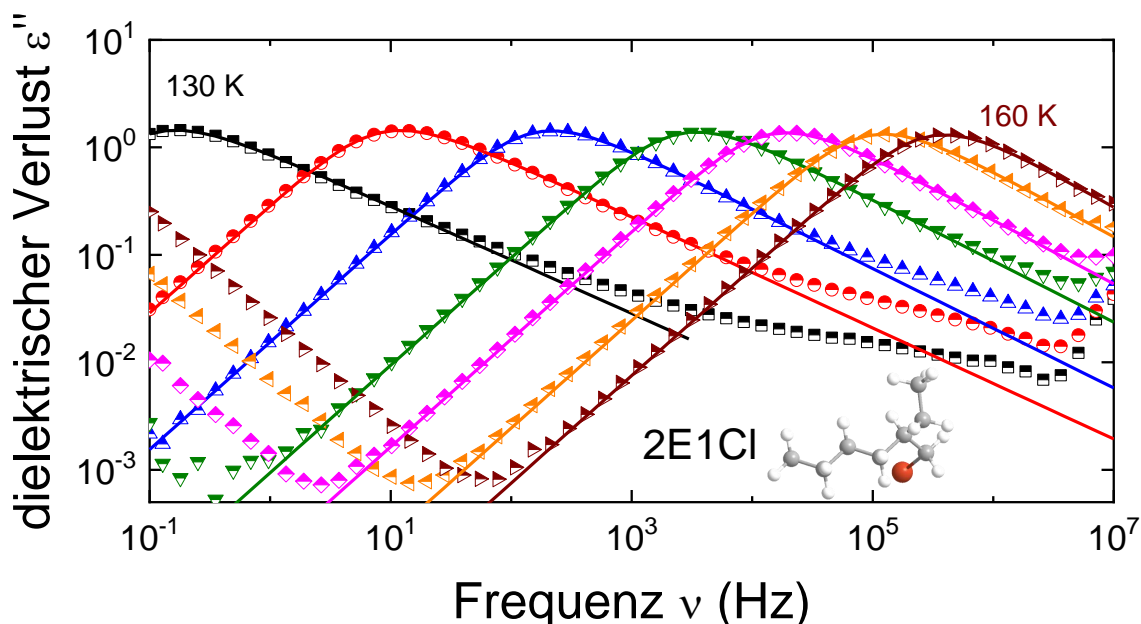
Leider zeigen viele Substanzen ein thermorheologisch komplexes Verhalten, weshalb die Anwendung der TTS nur in einem kleinen Temperaturbereich durchführbar ist. Für die meisten in dieser Dissertationsschrift untersuchten Substanzen ist der gemessene Temperaturbereich jedoch klein genug:  $\Delta T \approx 30\text{ K}$ . Falls dies nicht der Fall sein sollte, wird es im entsprechenden Abschnitt diskutiert.

## 3 Untersuchte Substanzen und ihre Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die in dieser Dissertationsschrift gemessenen Substanzen vorgestellt und es wird auf einige ihrer Besonderheiten eingegangen, durch die sie in die gezeigten Stoffklassen einsortiert werden können. Für offene Felder in den Tabellen konnten keine Informationen erhalten werden.

### 3.1 Einfache Flüssigkeiten

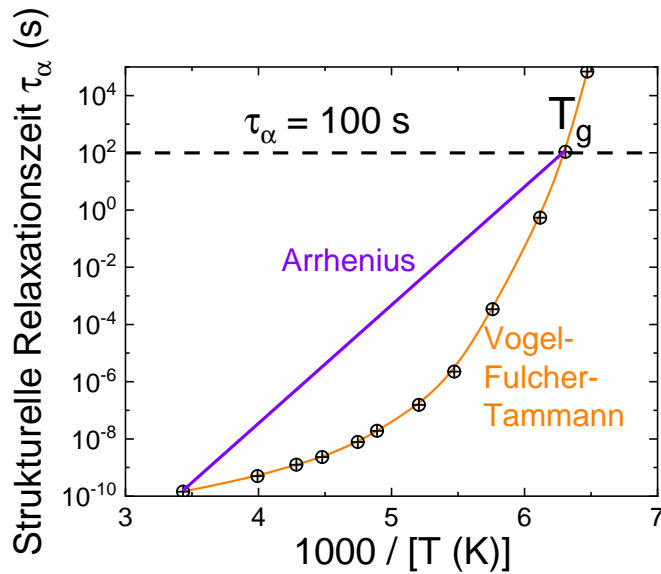
Als einfache Flüssigkeiten werden in dieser Dissertationsschrift Flüssigkeiten bezeichnet, die neben ihrer strukturellen Relaxation keine niederfrequente Ausprägung im Messbereich der linearen dielektrischen und mechanischen Antwortfunktion ( $\epsilon^*(\omega)$  und  $G^*(\omega)$ ) zeigen. Als Beispiel für eine solche einfache Flüssigkeit soll 2E1Cl für die dielektrische Spektroskopie dienen. TNB als einfache Flüssigkeit wurde bereits als Beispiel für die Rheologie in Kapitel 2.5.5 gezeigt. Die dielektrischen Verlustspektren des 2E1Cl sind in Abbildung 3.1 frequenzabhängig aufgetragen.



**Abbildung 3.1:** Dielektrische Verlustspektren (Symbole) der Substanz 2E1Cl frequenzabhängig in einem Temperaturbereich von 130 K bis 160 K in 5 K-Schritten aufgetragen. Die Linien entsprechen Anpassungen mit der Gleichung 2.14. Zusätzlich ist das Molekül präsentiert, weiße Kugeln entsprechen Wasserstoff-, graue Kohlenstoffatomen und die rote Kugel dem Chloratom.

Diese Flüssigkeit kann als einfach bezeichnet werden, da sie neben der strukturellen Relaxation (Maximum im dielektrischen Verlust  $\varepsilon''(\nu)$ ) keine niederfrequente Ausprägung zeigt und sich bis zum Leitfähigkeitsbereich durch die Verlängerung der niederfrequenten Steigung des  $\alpha$ -Prozesses beschreiben lässt. Der Leitfähigkeitsbereich ist erkennbar an dem Einsetzen einer  $\varepsilon'' \propto \nu^1$ -Abhängigkeit.

Die strukturelle Relaxation ist durch die Relaxation/Reorientierung des Dipols eines Moleküls gegeben, welche in der Kalorimetrie sowie in der dielektrischen und mechanischen Spektroskopie gemessen werden kann.



**Abbildung 3.2:** Auftragung der strukturellen Relaxationszeiten in einem Arrhenius-Diagramm. Als Beispiel eines VFT-Verhaltens sind Relaxationszeiten aus [SLBL99] übernommen und als Kreise eingefügt. Die violette Gerade stellt ein Arrhenius-Verhalten dar, die orangene Kurve ein VFT-Verhalten. Die gestrichelte Linie zeigt eine Relaxationszeit von  $\tau = 100$  s an und der Schnittpunkt der Relaxationszeiten mit dieser wird als Definition des Glasübergangs genutzt.

Um die Dynamik einer Flüssigkeit quantitativ zu beschreiben können die Relaxationszeiten in einen sogenannten Arrhenius-Graphen eingefügt werden, also wie in Abbildung 3.2 in logarithmischer Darstellung gegen die inverse Temperatur gezeigt. Die Kreise sind strukturelle Relaxationszeiten der Substanz Propylencarbonat [SLBL99], welche auch eine einfache Flüssigkeit darstellt, sollen hier aber nur dem Verständnis dienen. Die Abbildung zeigt ein Arrhenius-Verhalten (violett), welches sich durch eine lineare Abhängigkeit der Relaxationszeiten, in logarithmischer Auftragung, gegen die inverse Temperatur auszeichnet. Dies kann durch das Arrhenius-Gesetz [Arr89]

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_A}{k_B T}}, \quad (3.1)$$

mit der Aktivierungsenergie  $E_A$ , der charakteristischen Relaxationszeit bei unendlich hoher Temperatur  $\tau_0$  und der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  beschrieben werden.

Außerdem kann sich ein Super-Arrhenius-Verhalten bzw. ein Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten (VFT-Verhalten) einstellen. Die orange Linie in Abbildung 3.2 durch die Messdaten aus [SLBL99] soll dieses Verhalten andeuten. Es wird durch das phänomenologische VFT-Gesetz [Vog21, Ful25, TH26] mittels der materialspezifischen Konstanten  $B$ , welche die Krümmung, und  $T_0$ , welches die Polstelle der Funktion angibt, beschrieben:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_0}}. \quad (3.2)$$

Glasbildner werden aufgrund dieser verschiedenen Verhalten in starke Glasbildner = Arrhenius-Verhalten oder fragile Glasbildner = VFT-Verhalten unterschieden [Eil90]. Die Glasübergangstemperatur kann an dem Schnittpunkt der Messdaten, bzw. an der Approximation durch Arrhenius- oder VFT-Verhalten, mit der Relaxationszeit von  $\tau_\alpha = 100$  s abgelesen werden:

$$T_G \equiv T(\tau_\alpha = 100 \text{ s}). \quad (3.3)$$

In Polymeren wird die strukturelle Relaxation von einem einzelnen Segment z. B. einer Ethylengruppe in einem Polyethylen ausgeführt bzw. vom Dipol, der sich innerhalb dieses Segments ausbilden kann.

CKN kann aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften zu den einfachen Flüssigkeiten gezählt werden, besitzt aber eine hohe Leitfähigkeit gegenüber den bisher genannten Flüssigkeiten. Dieser Anteil überlagert in der dielektrischen Spektroskopie die detektierbaren Relaxationsprozesse und ist vergleichbar mit dem Fließanteil der Komplianzdarstellung der Rheologie.

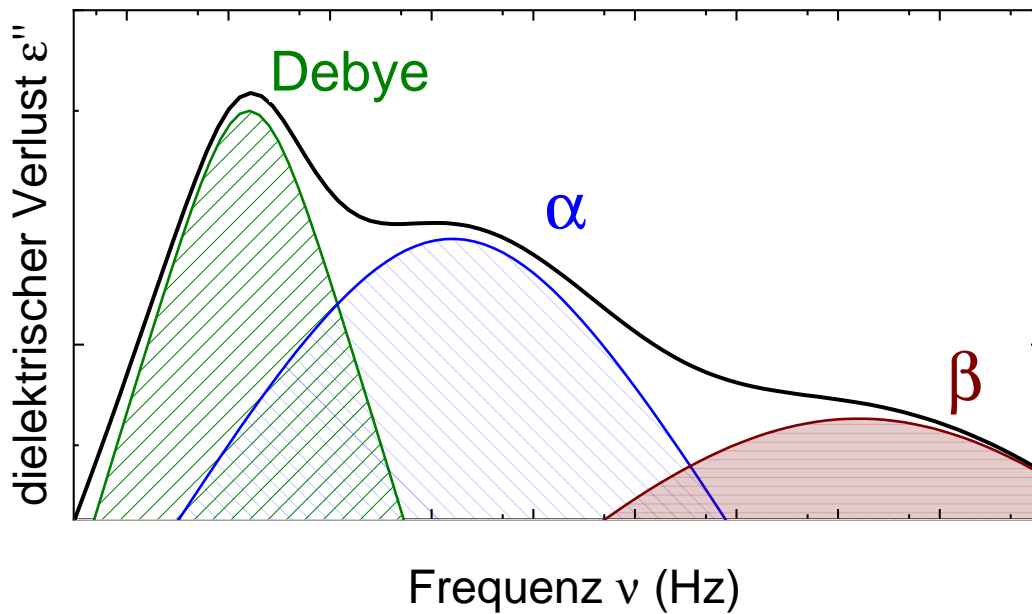
Substanz	Kürzel	Summenformel	$\rho(\frac{\text{g}}{\text{ml}})$	$M(\frac{\text{g}}{\text{mol}})$	$T_G$ (K)	R
Propylencarbonat <sup>S</sup>	PC	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1,21	102,09	226 <sub>(1)</sub>	99%
2-Ethyl-1-Hexylbromid <sup>S</sup>	2E1Br	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	1,09	193,12	131 <sub>(2)</sub>	95%
2-Ethyl-1-Hexylchlorid <sup>B</sup>	2E1Cl	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Cl	0,94	148,67	126	
Indometacin <sup>T</sup>		C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub>	1,32	357,79	312 <sub>(3)</sub>	98%
Acetaminophen <sup>S</sup>		C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	1,29	151,16	299 <sub>(4)</sub>	99%
O-Terphenyl <sup>T</sup>	OTP	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	1,10	230,30	246 <sub>(5)</sub>	99%
Ibuprofen <sup>S</sup>		C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	1,18	206,28	226 <sub>(6)</sub>	98%
$\alpha,\alpha,\beta$ -Trinaphthylbenzol	TNB	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub>	1,20	306,40	347 <sub>(7)</sub>	
CKN		(Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (KNO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			333 <sub>(8)</sub>	

**Tabelle 3.1:** Liste der in dieser Dissertationsschrift gemessenen einfachen Flüssigkeiten mit ihren Namen, Abkürzungen, die verwendet werden, ihren Summenformeln, der Dichte bei Raumtemperatur  $\rho$ , dem Molekulargewicht  $M$ , der Glasübergangstemperatur  $T_G$  (entnommen aus (1) [SLBL99], (2) [BMK<sup>+</sup>17], (3) [SE11], (4) [AAMB15] (5) [MSE06], (6) [BNA<sup>+</sup>08], (7) [SBME03], (8) [PLB97]) und der Reinheit R. Die Bezugsquellen sind (*S*) Sigma Aldrich, (*T*) TCI und (*B*) BASF, CKN wurde dankenswerterweise von Peter Lunkenheimer (Universität Augsburg) zur Verfügung gestellt.

## 3.2 Alkohole

Alkohole sind Kohlenwasserstoffe, die mindestens eine Hydroxygruppe aufweisen. Der Aufbau kann vereinfacht als R-OH angesehen werden, weshalb Wasser im weitesten Sinne zu dieser Gruppe gezählt werden kann. Durch die Hydroxygruppe innerhalb des Moleküls kommt es zu einer Ladungsverschiebung im sonst unpolaren Alkan und ein Dipolmoment bildet sich aus.

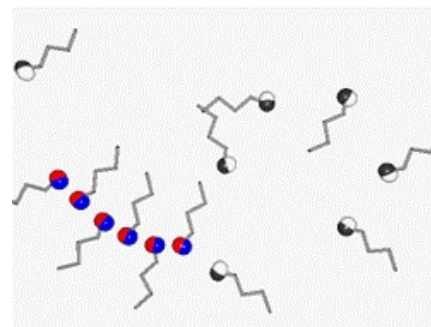
Durch das Dipolmoment entlang der OH-Gruppe können die einzelnen Moleküle zu Netzwerken zusammenfinden und eine Supra- oder Überstruktur ausbilden. Diese Netzwerkbildung verursacht in der dielektrischen Spektroskopie eine zusätzliche detektierbare Mode, die als Debye-Prozess bezeichnet wird. Eine schematische Darstellung eines typischen dielektrischen Verlustspektrums  $\varepsilon''(\nu)$  eines Monohydroxyalkohols mit seinen Charakteristika ist in Abbildung 3.3 gezeigt.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung eines dielektrischen Verlustspektrums  $\epsilon''(\nu)$  einer unterkühlten Flüssigkeit. Die dem Gesamtspektrum (schwarze Linie) zugrunde liegenden Einzelprozesse sind farblich gekennzeichnet,  $\alpha$  in blau,  $\beta$  in braun und Debye in grün.

Die gesamte dielektrische Verlustantwort ist als schwarze Linie in der Abbildung zu sehen. Die charakteristischen Relaxationsprozesse, die dem Gesamtspektrum zugrunde liegen, sind farblich gekennzeichnet. Neben der strukturellen Relaxation in blau existiert eine zusätzliche langsamere Mode, die Überstrukturrelaxation oder auch Debye-Relaxation in grün. Dieses Merkmal kann durch das „transient-chain-model“ [GMS<sup>+</sup>10] beschrieben werden.

Im nebenstehenden Bild (aus [GMS<sup>+</sup>10]) sind die OH-Gruppen der Moleküle, die an einer transienten Kette beteiligt sind, farblich markiert. Die, die keine Bindung mit anderen Molekülen eingehen, sind schwarz-weiß dargestellt. Ihre zugehörigen Alkylketten sind als graue Zickzackmuster eingezeichnet. Das Gesamtdipolmoment, welches durch die OH-Gruppen hervorgerufen wird, kann durch den End-zu-End-Vektor zwischen Anfang und Ende der farblich markierten Kette beschrieben werden und ist größer als das Dipolmoment einer einzelnen OH-Gruppe.



Es sind nicht nur kettenartige, sondern auch ringartige Strukturen möglich. Diese Unterscheidung kann in der dielektrischen Spektroskopie mit dem Kirkwood-Faktor  $g_K$  vorgenommen werden.

Dieser wurde von Kirkwood und Fröhlich eingeführt [Kir39] und beschreibt die Korrelationsfunktion aller Dipolausrichtungen in einer Substanz:

$$g_K = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i \sum_j \vec{\mu}_j}{N \mu^2}. \quad (3.4)$$

Bilden die Dipole einer Flüssigkeit eine ringartige Struktur, ist das Gesamtdipolmoment der Struktur kleiner als das der strukturellen Relaxation.

Dies äußert sich in einem Kirkwood-Faktor  $g_K < 1$ . Bildet sich eine Kette, so addieren sich die Dipole und das Gesamtdipolmoment wird größer. Der Kirkwood-Faktor ist dabei  $g_K > 1$ .

Der Debye-Prozess galt bis 2013 als ein Phänomen der dielektrischen Spektroskopie [PKP13], da z. B. in DSC-Messungen (DSC = Dynamische Differenzkalorimetrie) dieser Prozess keine Signatur zeigt. Doch 2014 konnte gezeigt werden, dass die supramolekulare Struktur auch eine Signatur in der Rheologie besitzt [GFH<sup>+</sup>14].

Außerdem konnte in n-Butanol mittels NMR-Untersuchungen die Wasserstoffbrückendynamik gemessen werden [GMS<sup>+</sup>10]. Diese Arbeit zeigte auf, dass das Andocken bzw. Abspalten einer zusätzlichen Dipolgruppe an bzw. von der transienten Struktur zeitlich zwischen der  $\alpha$ - und Debye-Relaxation  $\tau_D \geq \tau_{OH} \geq \tau_\alpha$  stattfindet [GMS<sup>+</sup>10, AIAC18].

In der Tabelle 3.2 sind die in dieser Dissertationsschrift gemessenen wasserstoffbrückenbildenden Chemikalien eingetragen sowie die gleichen Merkmale, wie in der bereits gezeigten Tabelle.

Substanz	Kürzel	Summenformel	$\rho$ (g/ml)	$M$ (g/mol)	$T_G$ (K)	R
3-Oktanol <sup>S</sup>	3-O	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,82	130,23		99%
4-Oktanol <sup>S</sup>	4-O	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,82	130,23		97%
3-Methyl-3-Heptanol <sup>S</sup>	3M3H	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,83	130,23	158 <sub>(6)</sub>	95%
4-Methyl-3-Heptanol <sup>S</sup>	4M3H	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,83	130,23	161 <sub>(1)</sub>	99%
5-Methyl-3-Heptanol <sup>S</sup>	5M3H	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,83	130,23	162 <sub>(6)</sub>	
6-Methyl-3-Heptanol <sup>S</sup>	6M3H	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,83	130,23	156 <sub>(6)</sub>	
3-Methyl-4-Heptanol <sup>T</sup>	4M3H	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,83	130,23	154	
4-Methyl-4-Heptanol <sup>T</sup>	4M4H	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,83	130,23	170	98%
4-Methyl-4-Nonanol <sup>S</sup>	4M4N	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	0,80	158,29	172	
2-Methyl-3-Nonanol <sup>S</sup>	2M3N	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	0,80	158,29		
2-Ethyl-1-Hexanol <sup>S</sup>	2E1H	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,83	130,23	143 <sub>(1)</sub>	> 99%
2-Ethyl-1-Butanol <sup>S</sup>	2E1B	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	0,83	102,17	129 <sub>(1)</sub>	99%
2-Butyl-1-Oktanol <sup>S</sup>	2B1O	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	0,83	186,33	159 <sub>(2)</sub>	95%
2-Hexyl-1-Dekanol <sup>S</sup>	2H1D	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	0,84	242,44	171 <sub>(2)</sub>	97%
2-Dekyl-1-Tetradekanol <sup>S</sup>	2D1T	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O	0,84	354,65	190 <sub>(3)</sub>	97%
5-Methyl-2-Hexanol <sup>S</sup>	5M2H	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	0,819	116,20	150 <sub>(4)</sub>	98%
Glycerin <sup>S</sup>		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	1,26	92,09	187 <sub>(4)</sub>	> 99%
N-Ethylacetamid <sup>S</sup>	NEA	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	0,924	87,120	161 <sub>(5)</sub>	> 99%

**Tabelle 3.2:** Liste der in dieser Dissertationsschrift gemessenen Alkohole mit ihren Namen, Abkürzungen die verwendet werden, der Summenformel, der Dichte bei Raumtemperatur  $\rho$ , dem Molekulargewicht  $M$ , der Glasübergangstemperatur  $T_G$  (entnommen aus: (1) [WTLR08], (2) [GTC<sup>+</sup>13], (3) [BBG<sup>+</sup>14], (4) [JGAS<sup>+</sup>18], (5) [LCL<sup>+</sup>14], (6) [SASR13]) und der Reinheit R. Die Bezugsquellen sind (S) Sigma Aldrich und (T) TCI.

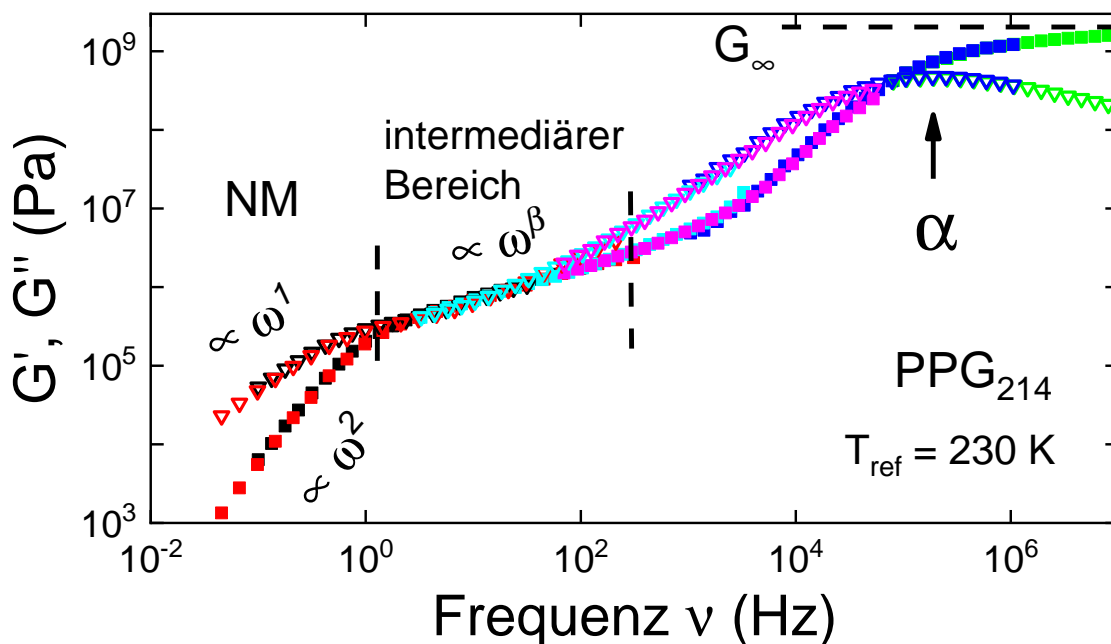
Es können, wie in Abbildung 3.3 zu sehen, auch Prozesse auftreten, deren charakteristische Relaxationszeit schneller ist als die der strukturellen Relaxation, wie z. B. der Johari-Goldstein- $\beta$ -Prozess in braun. Dieser Prozess kann durch seine Relaxationszeit  $\tau_\beta$  beschrieben werden, die ein Arrhenius-Verhalten aufweist. Zusätzliche Freiheitsgrade in der Bewegung der Moleküle können diese Relaxation hervorrufen. Sie ist jedoch auch in starren Molekülen detektierbar. Die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse sind noch nicht bekannt und noch immer aktueller Forschungsgegenstand. In einigen Fällen konnte jedoch gezeigt werden, dass z. B. für Sorbitol die primäre mit der sekundären Relaxation korreliert ist [BDG<sup>+</sup>06].



### 3.3 Polymere

Polymere sind eine Stoffgruppe, die große Strukturen aus kovalent gebundenen Monomereinheiten darstellen. Diese können langkettig, verschlauft, sternförmig und auch knäuelartig vorliegen, um nur einige Beispiele zu nennen. Diese Überstrukturen, die eine andere Dynamik als die von einzelnen Monomeren zeigen, können zusätzliche Ausprägungen, die in der mechanischen und unter bestimmten Bedingungen auch in der dielektrischen Spektroskopie detektiert werden können, hervorrufen.

Als Beispiel ist in Abbildung 3.4 eine mechanische Masterkurve des Polymers PPG<sub>214</sub> bei einer Referenztemperatur von  $T_{\text{ref}} = 230 \text{ K}$  gezeigt.



**Abbildung 3.4:** Verlust- (Dreiecke) und Speichermodulmasterkurven (Quadrate) des Polymers PPG<sub>214</sub>. Die strukturelle Relaxation (zu erkennen am Maximum im Spektrum bei hohen Frequenzen) ist klar getrennt von der Terminalmode oder auch Normalmode, welche die Steigungsabhängigkeiten  $G'' \propto \omega^1$  respektive  $G' \propto \omega^2$  aufweist. Im intermediären Bereich ist eine Übergangsregion zu erkennen, die bei langkettigen Polymeren weiter ausgedehnt sein kann.

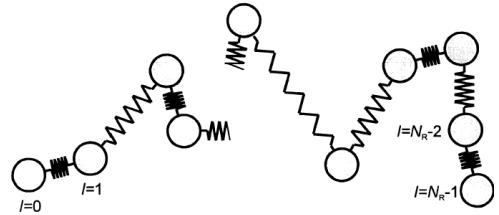
Zwischen den bereits beschriebenen Bereichen der strukturellen Relaxation, in Polymeren besser als Segmentmode bekannt, also die Relaxation, die von einem Monomer innerhalb der Polymerkette durchgeführt wird, und der Überstrukturrelaxation, oder der Normalmode (und, wenn sie der langsamsten Relaxation entspricht, auch Terminalmode genannt), entsteht im gemessenen rheologischen Spektrum der Polymere ein intermediärer Bereich. Dieser wird, anders als bei den Alkoholen, nicht durch transiente Effekte, wie Abspaltung und Andocken an die existierende Struktur hervorgerufen, sondern durch zusätzliche Moden der kovalent gebundenen Polymerkette. Dieser Bereich mit einer  $\omega^\beta$ -Abhängigkeit kann durch verschiedene Modelle beschrieben werden.



Für die in dieser Dissertationsschrift gemessenen Polymere reichen für die Beschreibung der Eigenschaften jedoch die beiden kurz dargestellten Modelle aus:

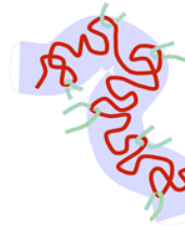
- a) Das Rouse-Modell beschreibt reine Polymere. In diesem Modell werden die Monomere in sogenannte „Rouse-Beads“ eingeteilt, um die Reibung untereinander zu beschreiben. Diese entsprechen einer Ansammlung von Monomeren der Größenordnung 10 und sind mittels Federn verbunden. Die Brownsche Bewegung streckt diese Federn und die entropische Elastizität entspricht der Rückstellkraft. Des Weiteren wird in diesem Modell angenommen, dass es keine langreichweitige Wechselwirkung zwischen diesen Ansammlungen gibt.

Die Vorhersagen aus diesem Modell für den Übergangsbereich sind, dass der Schubmodul  $G(t) \propto t^{-1/2}$  im Zeitgebiet und im Frequenzgebiet  $G'(\nu) = G''(\nu) \propto \nu^{1/2}$  ist. Im nebenstehenden Bild (aus [Str97] entnommen) ist die Annahme der „Rouse-Beads“, die mit Federn verbunden sind, verdeutlicht.



- b) Das Reptationsmodell [Ter02] beschreibt Polymere, die so lang sind, dass sich Verschlaufungen ( $\tau_e$  „entanglements“) der Polymere untereinander bemerkbar machen. Die Umgebung des Polymers kann dabei durch eine Röhre genähert werden, in der sich das Polymer bewegt.

Die Vorhersagen dieses Modells sind, dass im Zeitgebiet  $G(t) \propto t^{-1}$  und im Frequenzgebiet  $G'(\nu) = G''(\nu) \propto \nu^0$ . Nebenstehend ist das Modell schematisch dargestellt ([dG79] nachempfunden). Das Polymer (rot) befindet sich in einer Röhre (blau) und wird in seiner Bewegung/Diffusion/Relaxation durch andere Polymere (grün), die sich um das rote Polymer festhaken, gehindert.



In der Tabelle 3.3 sind die in dieser Dissertationsschrift gemessenen Polymere eingefügt.

Substanz	Abkürzung	Summenformel	$\rho$ (g/ml)	$M$ (g/mol)	$T_G$ (K)	P/R
Propylenglycol		$(C_3H_8O_2)_n$	1,04	76,09		
$n = 1^F$	PG			76,09	168 <sub>(1)</sub>	$\approx 1$
$n = 13^P$	PPG <sub>13</sub>			1000	200 <sub>(1)</sub>	1,03
$n = 53^P$	PPG <sub>53</sub>			4000	201 <sub>(1)</sub>	1,03
$n = 91^P$	PPG <sub>91</sub>			7000	202 <sub>(1)</sub>	1,06
$n = 214^B$	PPG <sub>214</sub>			12200	200 <sub>(1)</sub>	
$n = 313^B$	PPG <sub>313</sub>			18200	203 <sub>(1)</sub>	1,07
Dimethylsiloxan		$(C_2H_6OSi)_n$	0,98	58,08		
$n = 5-9^G$	PDMSOH <sub>550</sub>			400 - 700	170 <sub>(2)</sub>	97%
$n = 9-20^G$	PDMSOH <sub>1100</sub>			700 - 1500	154 <sub>(2)</sub>	97%

**Tabelle 3.3:** Liste der in dieser Dissertationsschrift gemessenen Polymere mit ihren Namen, Abkürzungen, die verwendet werden, der Summenformel, der Dichte bei Raumtemperatur, dem Molekulargewicht, der Glasübergangstemperatur, die Werte mit (1) sind [GHB10] und (2) sind [XCS<sup>+</sup>16] entnommen und der Polydispersität P für Propylenglycol und die Reinheit R für Dimethylsiloxan.  $n$  bezieht sich auf die Anzahl der Repetiereinheiten. Die Bezugsquellen sind (F) Fluka, (P) PSS Mainz, (B) Bayer Co. und (G) Gelest.

### 3.4 Herstellung von Probenmischungen

Die in dieser Dissertationsschrift untersuchten Probenmischungen bestehen aus zwei Komponenten. Diese Komponenten sind mischbar und makroskopisch bildet sich kein Meniskus oder eine Trennschicht zwischen den Mischpartnern. Es entsteht eine durchsichtige schlierenfreie Flüssigkeit. Zur quantitativen Analyse der Mischsysteme werden die Komponenten/Substanzen auf molekularer Ebene gemischt und als Stoffmengenanteil (im Weiteren vereinfacht als Konzentration bezeichnet) angegeben. Der molare Prozentanteil der Substanz 1 kann über

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = x(\%) \quad (3.5)$$

mit den Stoffmengen  $n_1$  und  $n_2$  für die Mischpartner Substanz 1 und 2 berechnet werden. Die Präparation der Mischsysteme wird mittels einer Präzisionswaage (Mettler-Toledo, Modell Labstyle 204) durchgeführt. Die Genauigkeit der Waage beträgt 0,1 mg. Die Konzentrationen werden über das Massenverhältnis berechnet. Die Stoffmenge berechnet sich aus der Masse  $m$  wie folgt:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (3.6)$$

mit dem Molekulargewicht  $M$ . Nun ergibt sich bei vorgegebenem molarem Prozentanteil  $x$  der Substanz 1 bei vorgegebener Masse der Substanz 2,  $m_2$ , die Masse der Substanz 1,  $m_1$ , als:

$$m_1 = \frac{x \cdot m_2}{(100 - x)} \frac{M_1}{M_2}. \quad (3.7)$$

Die verwendeten Konzentrationen der Mischsysteme sind in den zugehörigen Kapiteln angegeben.

## 4 Vergleich der linearen Antwortspektren glasbildender Substanzen

In diesem Teil der Arbeit sollen die linearen Antwortspektren glasbildender Substanzen auf Ähnlichkeiten, Universalität und Einfachheit untersucht werden. Zu diesem Zweck werden verschiedene einfache Flüssigkeiten in ihren dielektrischen und mechanischen Eigenschaften verglichen. Es soll eine Äquivalenz aufgezeigt werden zwischen der Universalität, die Jonscher 1977 im Frequenzverhalten der dielektrischen Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega)$  entdeckt hat [Jon77], und der Fluidität  $F^*(\omega)$  der Rheologie. Es wird auf ein Konzept zur Beschreibung dieser Größen eingegangen, welches nicht auf eine Spektroskopieart beschränkt ist. Basierend auf der Äquivalenz der dynamischen Prozesse der verschiedenen Spektroskopiearten kann auf eine Verbindung zwischen Massen- und Ladungstransport geschlossen werden. Außerdem werden in diesem Kapitel die Überstrukturantworten kovalent und transient gebundener Strukturen, die mit der Rheologie gemessen wurden, verglichen.

### 4.1 Universalität und Einfachheit von Flüssigkeiten

Bereits 1977 wird von Jonscher eine „remarkable universality“ [Jon77] beschrieben, die in leitfähigen Systemen in der dielektrischen Spektroskopie detektiert werden kann. Es soll nun darauf eingegangen werden, dass die Antwort einer Flüssigkeit, die keine Überstrukturen aufweist, auch in der Scherrheologie in ihrem Relaxationsverhalten einer Universalität folgt. Dazu wird die Fluiditätsdarstellung  $F^*(\omega) = \frac{1}{\eta^*(\omega)}$  (vgl. Gleichung 2.44) gewählt, welche vergleichbar mit der dielektrischen Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega)$  ist. Beide Größen bieten Zugang zum Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^*$ , der über die Green-Kubo-Relation [Gre54, Kub57] ausgedrückt werden kann als:

$$D^* = \int_0^\infty \langle v(0)v(t) \rangle e^{i\omega t} d\omega, \quad (4.1)$$

und implizit auch zur mittleren quadratischen Verschiebung  $\langle r^2(t) \rangle$  der molekularen Bestandteile:

$$\sigma^* = \frac{nq^2}{k_B T} D^* \quad (\text{Nernst - Einstein}) \quad (4.2)$$

$$\underbrace{\langle r^2(t) \rangle}_{\text{[RMB01]}} = 2 \iint_{t', t''} \langle v(0)v(t'') \rangle dt'' dt' = \frac{12k_B T}{\pi n q^2} \int_0^t dt' \int_0^\infty \frac{\sigma'}{\omega} \sin(\omega t') d\omega \quad (4.3)$$

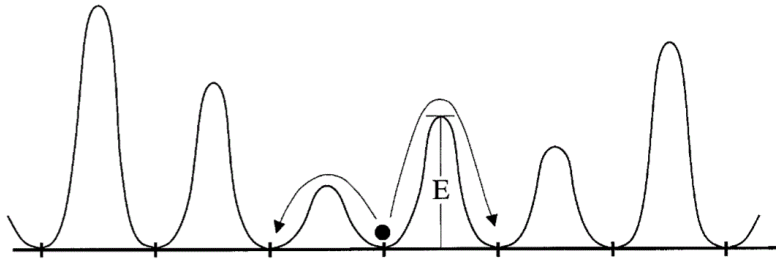
$$F^* = \frac{1}{\eta^*} = \frac{6\pi R_H}{k_B T} D^* \quad (\text{Stokes - Einstein}) \quad (4.4)$$

$$\rightarrow \langle r^2(t) \rangle = 2 \iint_{t', t''} \langle v(0)v(t'') \rangle dt'' dt' = \frac{2k_B T}{\pi^2 R_H} \int_0^t dt' \int_0^\infty \frac{F'}{\omega} \sin(\omega t') d\omega. \quad (4.5)$$

Zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens soll das Random-Barrier-Modell (RBM), welches nun erklärt wird, verwendet werden.

### 4.1.1 Random-Barrier-Modell

Das Random-Barrier-Modell (RBM) ist ein von Jeppe Dyre eingeführtes Konzept zur Beschreibung von Ionenbewegungen in einem Festkörper [Dyr88]. Hierbei wird dieser als Potentiallandschaft mit zufällig verteilten Energiebarrieren, in denen sich Ionen oder auch Moleküle bewegen können, genähert. Dies ist bildlich in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Energiebarrieren sind in schwarz und die Hüpfbewegungen der Ionen oder Moleküle in verschiedene Umgebungen als Pfeile präsentiert.



**Abbildung 4.1:** Eindimensionale Version der Energielandschaft, die das RBM definiert. Die Minima geben die erlaubten Molekülpositionen an und haben das gleiche Energielevel. Somit sind alle Positionen gleich wahrscheinlich. Die Barrierenhöhen sind zufällig verteilt nach einer Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho(E)$  (aus [SD02] übernommen).

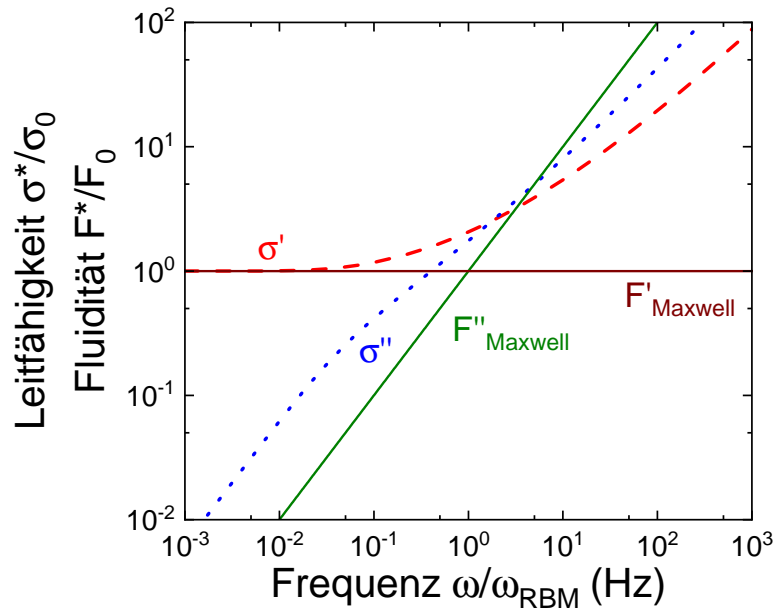
Innerhalb dieser Energielandschaft kann sich ein Molekül in Abhängigkeit seiner vorhandenen Energie bewegen. Im Bereich kleiner Zeiten oder hoher Frequenzen ist es für das Molekül nur möglich, die kleinsten oder nächsten Barrieren zu überwinden. Hierfür kann eine Sprungrate  $\Gamma = \Gamma_0 e^{-\frac{E}{k_B T}}$  angegeben werden [SD02]. Nach der Zeit  $\tau_{\text{RBM}}$  ist die Möglichkeit gegeben, auch die höchste dieser Barrieren zu überwinden und eine diffusive Bewegung durch den Festkörper zu vollführen. Ist an dieses sich frei bewegende Molekül eine Ladung gebunden, so kann es diese Ladung durch die Substanz bewegen. Das Random-Barrier-Modell ist in weiteren Abhandlungen numerisch gelöst worden, siehe Gleichung 4.6 [DMRS09]. Diese Lösung ermöglicht es, den Verlauf der primären Relaxationsmode der Leitfähigkeitsdarstellung von Flüssigkeiten, Glasbildnern, ionischen Systemen usw. zu beschreiben und ist nur von zwei Parametern,  $\sigma_0$  und  $\omega_{\text{RBM}} = 1/\tau_{\text{RBM}}$ , abhängig:

$$\ln \left( \frac{\sigma_{\text{RBM}}^*(\omega)}{\sigma_0} \right) = \left( \frac{\omega_{\text{RBM}} \sigma_0}{\sigma_{\text{RBM}}^*} \right) \left( 1 + \frac{8}{3} \frac{i\omega \sigma_0}{\sigma_{\text{RBM}}^*} \right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (4.6)$$

In Abbildung 4.2 ist der Verlauf des RBM dargestellt. Dieser ähnelt dem der Fluidität in der Rheologie. Das stationäre DC- („Gleichstrom-“)Plateau ( $\sigma_0$ ) bildet den asymptotischen Niederfrequenzlimes des Realteils  $\sigma'$  der Leitfähigkeit. Zu hohen Frequenzen, nach Durchlaufen der charakteristischen Frequenz  $\omega_{\text{RBM}}$  des Überwindens der höchsten Energiebarriere, steigt die Leitfähigkeit stetig an. Der Imaginärteil  $\sigma''$  zeigt eine Stufenausprägung in der Nähe von  $\omega_{\text{RBM}}$ . Zu tiefen und hohen Frequenzen nimmt er eine Proportionalität zu  $\omega^1$  an.

Zur Anwendung der Gleichung 4.6 auf die mechanische Spektroskopie kann diese mit dem Ersetzen von  $\sigma$  mit  $F$  umgeschrieben werden:

$$\ln \left( \frac{F_{\text{RBM}}^*(\omega)}{F_0} \right) = \left( \frac{\omega_{\text{RBM}} F_0}{F_{\text{RBM}}^*} \right) \left( 1 + \frac{8}{3} \frac{i\omega F_0}{F_{\text{RBM}}^*} \right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (4.7)$$



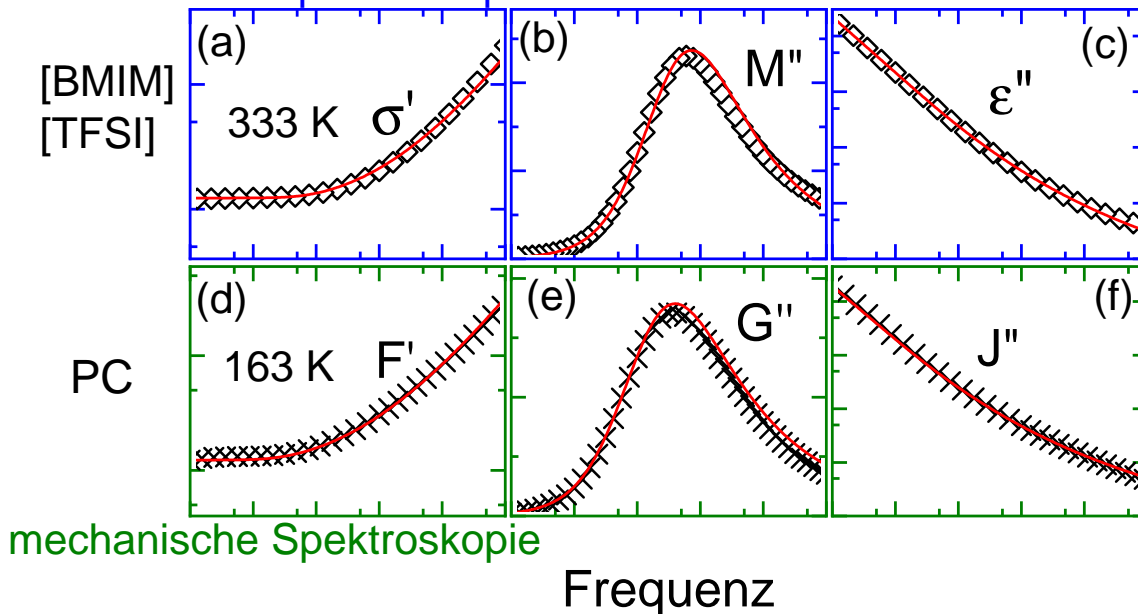
**Abbildung 4.2:** Theoretische Vorhersage des Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit nach dem Random-Barrier-Modell. Der skalierte Realteil ist in rot und der skalierte Imaginärteil in blau gegen die skalierte Frequenz aufgetragen. Zusätzlich eingefügt ist die Vorhersage des Maxwell-Modells für die Fluidität  $F'$  in braun und  $F''$  in grün.

Die Fluidität in der Rheologie kann über die Gleichung 2.44 aus den Messgrößen der Moduln  $G^*$  bestimmt werden. Zur Veranschaulichung des Unterschieds des spektralen Verlaufs des RBM und des Maxwell-Modells ist in Abbildung 4.2 ebenfalls die Fluiditätsdarstellung des Maxwell-Modells eingetragen. Es ergeben sich große Diskrepanzen zwischen dem Maxwell-Modell und dem RBM für hohe Frequenzen. Im niederfrequenten Bereich der primären Relaxationsmode (dem strukturellen Prozess) ergeben sich Übereinstimmungen im Realteil der beiden Größen ( $F$  und  $\sigma$ ). Im Nachfolgenden soll gezeigt werden, dass sich das RBM zur Beschreibung der rheologisch bestimmten Messgrößen eignet und sich das Modell somit auf Molekülbewegungen ausdehnen lässt.

#### 4.1.2 Einfachheit der linearen Antwortspektren

Um die Äquivalenz der linearen Antwortspektren einfacher Flüssigkeiten zu demonstrieren, ist in Abbildung 4.3 ein Vergleich der dielektrischen und mechanischen Messgrößen mit einer ionischen Flüssigkeit, [BMIM][TFSI] als Beispiel des Ladungstransports, (oben) und einer einfachen Flüssigkeit, PC als Beispiel des Massentransports, (unten) dargestellt. Die ionische Flüssigkeit ist in der typischen Leitfähigkeitsauftragung als Realteil  $\sigma'$  der komplexen Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon^*(\omega)$  in (a) präsentiert. Dieser kann in zwei Abschnitte unterteilt werden, der subdiffusive Bereich oder auch AC-Leitfähigkeitsanteil (hohe Frequenzen), in dem die Ionen der eingestellten Frequenz nicht folgen können, und der diffusive Bereich oder der DC-Anteil (niedrige Frequenzen), in dem die Leitfähigkeit konstant ist. Der Übergang dieser beiden Bereiche ist durch die Relaxationszeit  $\tau_{\text{RBM}} = 1/\omega_{\text{RBM}}$  definiert. In (b) ist der Imaginärteil des Modulus  $M''(\omega) = \text{Im}[i\omega\varepsilon_0/\sigma^*]$ , welcher ein Maximum durchläuft, dargestellt und in (c) der dielektrische Verlust  $\varepsilon'' = \text{Im}[\sigma^*/i\omega\varepsilon_0]$ , welche zu kleinen Frequenzen ein Ansteigen der Proportionalität bis zu  $\omega^{-1}$  zeigt. Im unteren Abbildungsteil (mit grünem Rahmen (d)-(f)) sind die vergleichbaren Größen der mechanischen Spektroskopie dargestellt.

### dielektrische Spektroskopie



**Abbildung 4.3:** Verschiedene Darstellungen der Ladungsträgereigenschaften der Substanz [BMIM][TFSI] (oben, blau) bei der Temperatur von 333 K als (a) logarithmierte Leitfähigkeitsdarstellung  $\sigma'$ , (b) elektrischer Modulus  $M''$  und (c) logarithmierter dielektrischer Verlust  $\epsilon''$ . Gegenübergestellt sind die mechanischen Fließeigenschaften der Substanz Propylencarbonat (PC) (unten, grün) bei einer Temperatur von 163 K als (d) logarithmierte Fluidität  $F'$ , (e) mechanischer Modulus  $G''$  und (f) logarithmierte mechanische Nachgiebigkeit  $J''$ , jeweils gegen die logarithmierte Frequenz aufgetragen. Die roten Linien sind Theoriekurven des Random-Barrier-Modells (RBM). Auf Achseneinteilung ist in dieser Darstellung verzichtet, um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Messmethoden und Messgrößen hervorzuheben. Aus [BBG17] entnommen und bearbeitet.

Um ein Beispiel dafür zu zeigen, dass das mechanische Relaxationsverhalten einen ähnlichen Verlauf zeigt wie die Leitfähigkeit, ist hier ein niedermolekularer Glasbildner präsentiert: Propylencarbonat.

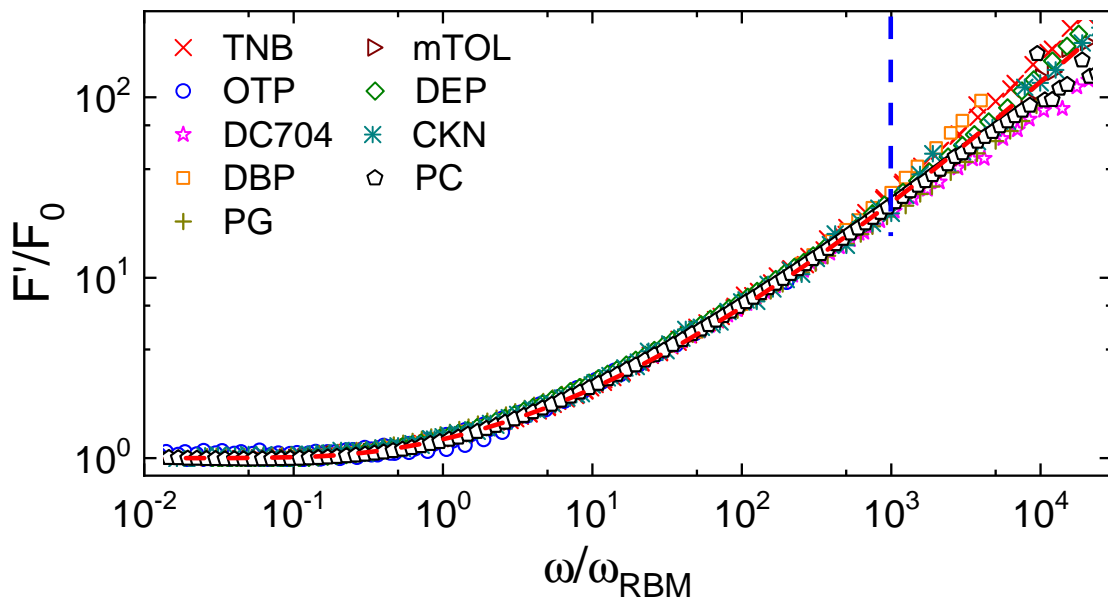
Der Realteil der Fluidität  $F'(\omega)$  ist in (d) präsentiert. Wie sein dielektrisches Pendant zeigt dieser ein niederfrequentes Plateau, welches zu hohen Frequenzen in eine stetige Zunahme der Fließfähigkeit übergeht. Das RBM (rote Linie) beschreibt beide Repräsentationen aus mechanischer und dielektrischer Spektroskopie trotz der unterschiedlichen Substanzklassen akkurat.

Der Abbildungsteil (e) zeigt den Imaginärteil der mechanische Messgröße, den Verlustmodul, welcher über  $G''(\omega) = \text{Im}[i\omega/F^*(\omega)]$  definiert ist, und dessen Verlauf mit seinem dielektrischen Äquivalent in Abbildungsteil (b) übereinstimmt. Beide Messgrößen zeigen eine Verbreiterung ihres Maximums zu hohen Frequenzen, wie es in normalen glasbildenden Systemen der Fall ist. Diese Verbreiterung zeigt, dass keine monoexponentielle Relaxation vorliegt. Das Maximum des Modulus wird vom RBM erfasst und die nieder- und hochfrequenten Flanken der Messgrößen werden getroffen.

In (f) ist der Imaginärteil der mechanischen Komplianz  $J''(\omega)$  aufgetragen, der wiederum das Verhalten des elektrischen Pendant (c) widerspiegelt. Leitfähige bzw. ionische Systeme, wie [BMIM][TFSI], zeigen eine starke Überlagerung ihrer strukturellen Relaxation mit den Leitfähigkeitsbeiträgen der Ionen. Daher ist hier das Relaxationsmaximum unter der Kurve verborgen.

Für die mechanische Antwort der Flüssigkeit in (f) kann eine ähnliche Aussage getroffen werden. Der Nachgiebigkeitsanteil bei tiefen Frequenzen beschreibt das Fließverhalten der Substanz und überlagert die Relaxation, die im mittleren Frequenzbereich stattfindet. Dieses Verhalten wird durch das RBM erfasst und bedarf keiner weiteren differenzierteren Auswertung. Eine andere Möglichkeit der quantitativen Analyse solcher Verhalten bietet die Auswertung der Ableitung des Realteils der Nachgiebigkeiten [WvT02]. Diese Auswertemethode ist jedoch nur für stark verbreiterte Relaxationsmoden definiert [SvT94] und kann somit nicht universell eingesetzt werden. Es können damit also nur ungefähre Aussagen über die Relaxationsstärke bzw. Amplitude und Zeitskala getroffen werden. Werden die verschiedenen Materialien, Temperaturen, Zeitskalen, Methoden usw. außer Acht gelassen, zeigt sich ein hohes Maß an Universalität im spektralen Verlauf der Messgrößen im Bereich der  $\alpha$ -Relaxation, obwohl es sich hierbei um (oben) Ladungs- und (unten) Massentransport handelt.

Das führt zu der Annahme, dass die Energielandschaft, die zu Gleichung 4.6 führt, nicht auf der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Molekülen oder auch Ionen beruht und nicht nur Ladungstransport, sondern allgemein Teilchentransport beschreibt, wenn der Leitfähigkeitsparameter  $\sigma$  der Gleichung 4.6 durch den makroskopischen Fluss  $F$  ersetzt wird, was zur Gleichung 4.7 führt.



**Abbildung 4.4:** Skalierte Fluiditätsdarstellung einiger einfacher und ionischer Flüssigkeiten, die in der Legende erläutert sind. Die Skalierung erfolgt auf den makroskopischen Fluss  $F_0$  sowie auf die charakteristische Zeitskala der mikroskopischen Relaxationsfrequenz  $\omega_{\text{RBM}}$ . Die Daten der hier gezeigten Flüssigkeiten sind [BBG17] und [BBA<sup>+</sup>19] entnommen.

In der Abbildung 4.4 sind die Masterkurven einiger Chemikalien unter der Annahme präsentiert, dass die Zeit-Temperatur-Superposition gilt. Diese Annahme ist plausibel, da sich für alle hier gezeigten Systeme ein durchgehender Kurvenverlauf, mit der in Kapitel 2.5.5 beschriebenen Masterkurvenerstellung, ergibt. Alle Masterkurven sind aufeinander skaliert, sodass die Kurvenverläufe der einzelnen Substanzen zu einer einzigen Kurve kollabieren. Das RBM beschreibt den Verlauf aller Substanzen in dieser Darstellung in einem Bereich von niedrigen ( $\approx 10^{-2}\omega_{\text{RBM}}$ ) bis zu hohen Frequenzen ( $\approx 10^3\omega_{\text{RBM}}$ ).



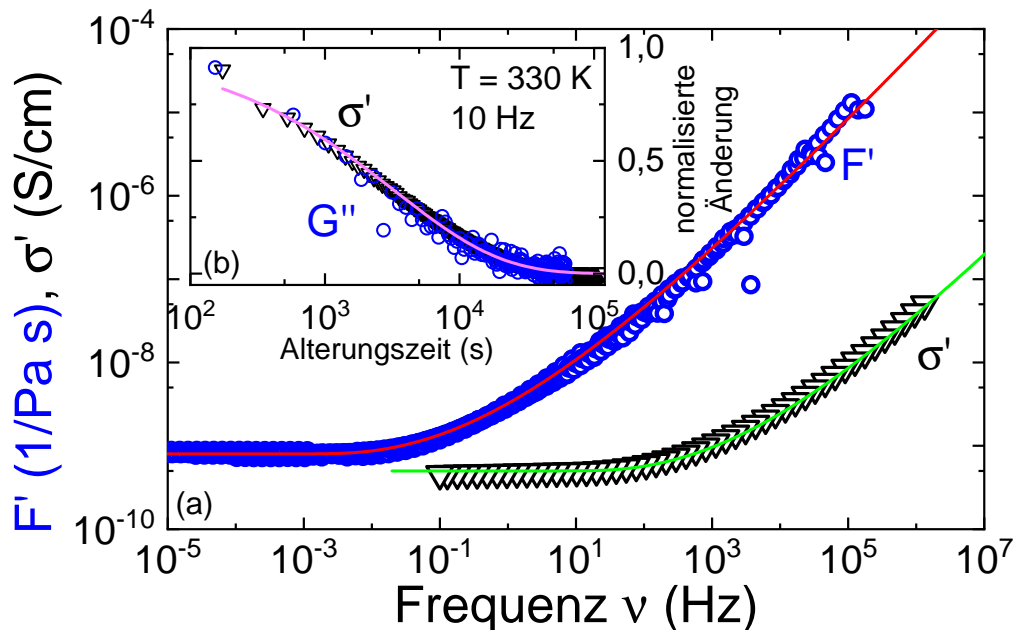
#### 4 Vergleich der linearen Antwortspektren glasbildender Substanzen

Die rheologisch bestimmten Fluiditätsspektren aller gezeigten Substanzen sind in ihrer primären Relaxationsmode sehr ähnlich, einfach bzw. universell, obwohl große Unterschiede in ihrer Chemie bzw. der Natur ihrer mikroskopischen Wechselwirkungen vorliegen.

Das bisher Gezeigte gibt eine einfache, wenn nicht universelle, Beschreibung der strukturellen Relaxation für die Leitfähigkeits- bzw. Fluiditätsdarstellung durch das RBM wieder. Sie schlägt jedoch fehl im Bereich hoher Frequenzen, wenn eine  $\beta$ -Relaxation vorliegt. Dies kann beispielsweise bei der Substanz DBP der Fall sein, weshalb die skalierten Messdaten bei hohen Frequenzen von dem Modell abweichen. Außerdem erfasst das RBM nicht den gesamten Kurvenverlauf überstrukturbildender Systeme.

#### 4.1.3 Unterschiede in der charakteristischen Relaxationszeit

Die mechanischen und die dielektrischen Antworten der bisher gezeigten Substanzen zeigen zwar dasselbe spektrale Verhalten in der hier diskutierten Darstellung, können jedoch in ihren charakteristischen Relaxationszeiten große Diskrepanzen aufweisen. Dazu wird hier als Beispiel die Substanz CKN ( $0,4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 0,6\text{KNO}_3$ ) vorgestellt. In Abbildung 4.5 sind in (a) die Fluidität  $F'(\nu)$  sowie die Leitfähigkeit  $\sigma'(\nu)$ , mit  $\omega = 2\pi\nu$ , bei der gleichen Temperatur gegen die Frequenz aufgetragen. Hierbei tritt eine große Diskrepanz in der Relaxationszeitskala der beiden Messgrößen auf. Die charakteristische Relaxationsfrequenz, die durch das RBM ermittelt wird (durchgezogene Linien), unterscheidet sich um drei Größenordnungen. Die Anpassungsparameter des RBM sind  $\tau_{F'} = 0,2 \text{ s}$ ,  $F_0 = 8 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Pa s}}$ ,  $\tau_{\sigma'} = 1000 \text{ s}$ ,  $\sigma_0 = 5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ . Die dielektrische Relaxation der Substanz verläuft also viel schneller als die mechanische.

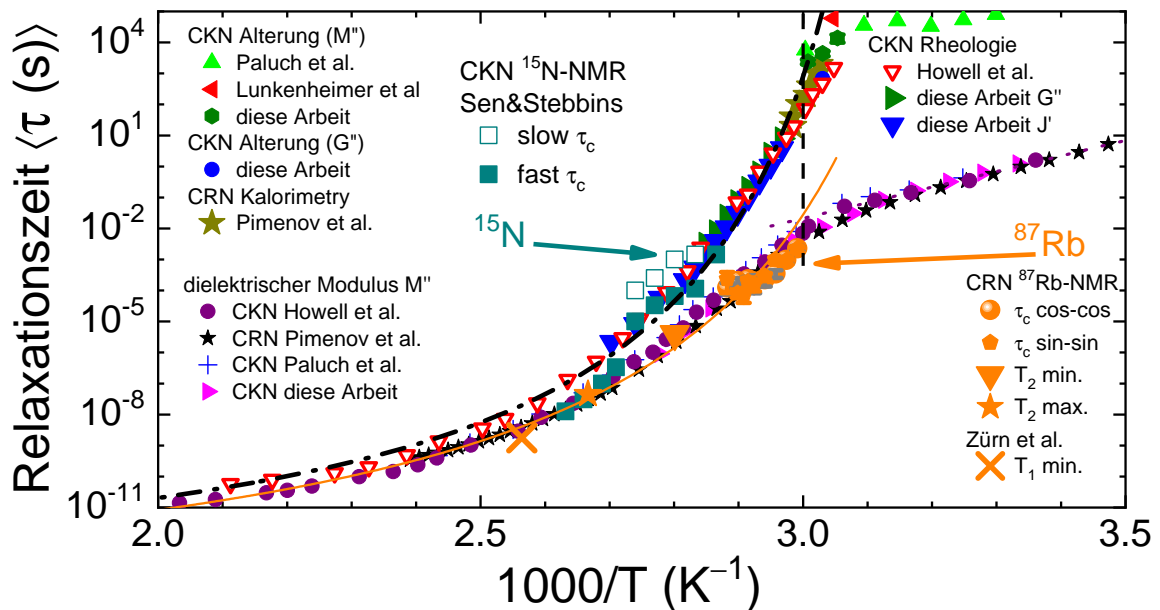


**Abbildung 4.5:** Fluiditätsdarstellung der Masterkurve der Substanz CKN bei einer Referenztemperatur von  $T_{\text{ref}} = 340 \text{ K}$  als blaue Kreise sowie die Leitfähigkeit bei der Temperatur  $T = 340 \text{ K}$  als schwarze Dreiecke gegen die Frequenz in (a) dargestellt. Die Linien sind Anpassungen mittels RBM. Im Inset (b) (entnommen aus [BBA<sup>+</sup>19]) sind mechanische und dielektrische Alterungsmessungen nach einem Temperatursprung von  $335 \text{ K}$  auf  $330 \text{ K}$  in der Amplitude normiert dargestellt,  $G''$  als blaue Kreise,  $\sigma'$  als schwarze Dreiecke. Die Messung erfolgt bei  $\nu = 10 \text{ Hz}$ . Die Linie ist eine Kohlrausch-Anpassung nach Gleichung 2.17.



Es liegt eine Entkopplung der Leitfähigkeit von der Fließeigenschaft im ionischen Glasbildner vor. Der Unterschied im Wert der Plateaus wird aufgrund der verschiedenen Messgrößen hier nicht näher betrachtet. Die dielektrische Spektroskopie und die Rheologie detektieren also unterschiedliche Bestandteile der Substanz. In der einfachsten Überlegung sollten die dielektrisch aktiven Freiheitsgrade aufgrund ihrer schnellen Relaxationszeit kleiner sein und sich in einer Matrix aus größeren Bestandteilen, die mechanisch aktiv sind, bewegen. Um dies zu überprüfen, sind in Abbildung 4.5 (b) die Alterungszeitskalen nach einem Temperatursprung um 5 K von 335 K auf 330 K für beide Messmethoden dargestellt. Die Änderungen der Messgrößen der Rheologie ( $G''(\nu)$ ) und der dielektrischen Spektroskopie  $\sigma'(\nu)$  sind hierbei normiert, da sie in ihrer Amplitude, wie im Abbildungsteil (a) zu sehen, nicht übereinstimmen. Die bei 10 Hz aufgenommenen Alterungskurven zeigen denselben Verlauf und dieselbe Alterungszeitskala. Beide Messgrößen sind in diesem Experiment kompatibel. Die Alterung wird durch die Kohlrausch-Funktion nach Gleichung 2.17 beschrieben. Die Relaxationszeit ergibt sich zu  $\tau = (4400 \pm 800)$  s mit einem Streckungsparameter  $\beta = 0,55$ . Aufgrund der Äquivalenz der Alterung ist davon auszugehen, dass sich die dielektrisch aktiven Ionen in der mechanisch aktiven Matrix der Substanz bewegen und auf derselben Zeitskala auf Temperaturänderungen reagieren.

Um die Bestandteile der Substanz zu bestimmen, die an den Matrix- bzw. den Ionen-Prozessen teilhaben, werden die charakteristischen Relaxationszeiten mittels verschiedener Messmethoden untersucht. In der Abbildung 4.6 sind einige Relaxationszeiten der Substanz CKN gegen die inverse Temperatur aufgetragen.



**Abbildung 4.6:** Arrhenius-Diagramm der Substanzen CKN und CRN aus [BBA+19] entnommen. Die Relaxationszeiten, denen strukturelle (oberer Ast) und ionische (unterer Ast) Charakteristika zugrunde liegen, entkoppeln bei abnehmender Temperatur. Die eingefügten Daten sind mit ihrer Herkunft in der Abbildung dargestellt und im Text erläutert. Die gestrichelte vertikale Linie verdeutlicht die Glasübergangstemperatur  $T_G = 333$  K. Die orangene durchgezogene Linie sowie die schwarze Strich-Punkt-Linie sind Anpassungen der VFT-Gleichung, deren Parameter im Text erläutert werden.

#### 4 Vergleich der linearen Antwortspektren glasbildender Substanzen

Die Relaxationszeiten der dielektrischen Modulusauswertung  $M''(\nu)$  liegen auf dem unteren Ast, der sich mit einem VFT-Verhalten, siehe Gleichung 3.2, mit Parametern  $\tau_0 = 3,2 \times 10^{-14}$  s,  $B = 1164$  K und  $T_0 = 291$  K, angedeutet durch die orangene Linie, beschreiben lässt. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Relaxationszeiten sind als pinke Dreiecke, die Daten aus Pimenov et al. [PLR<sup>+</sup>96, PLN<sup>+</sup>97, PLB97] als schwarze Sterne, aus Paluch et al. [PWHB13] als blaue Kreuze und von Howell et al. [HBMM74] als violette Sechsecke dargestellt. Bei Unterschreiten der Glasübergangstemperatur  $T_G = 333$  K wandelt sich das VFT-Verhalten zu einem Arrhenius-Verhalten, siehe Gleichung 3.1, mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 2,5$  kJ/mol und einem  $\tau_0 = 1,6 \cdot 10^{-18}$  s. Auf dem oberen Ast sind die mechanisch bestimmten Relaxationszeiten aufgetragen, die mittels Auswertung der Maximumposition, sowie der Auswertung der Speicherkomplianz, unter Verwendung einer Cole-Davidson-Anpassung, siehe Gleichung 2.14, erhalten wurde. Das VFT-Verhalten wird mit den Parametern  $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-13}$  s,  $B = 1037$  K und  $T_0 = 305$  K beschrieben und durchläuft in der Abbildung als gestrichelte Linie nicht nur alleine die scherrheologischen charakteristischen Zeiten, sondern beschreibt außerdem die kalorimetrischen, <sup>15</sup>N-NMR-Zeiten von Sen et al. [SS97, SS98] und auch die Alterungszeitskalen der dielektrischen und der rheologischen Messungen (vgl. Abbildung 4.5 (b)). Durch die Übereinstimmung der rheologischen Zeitskalen, die der Matrixdynamik zuzuschreiben sind, mit den Zeitskalen für die schnellere Komponente der NO<sub>3</sub>-Ionen-Bewegung, die über <sup>15</sup>N-NMR bestimmt werden, kann geschlussfolgert werden, dass die Nitrat-Gruppe Einfluss auf die Matrixdynamik hat.

Die langsamere Komponente der <sup>15</sup>N-NMR-Messung kann dynamischen Heterogenitäten zugeordnet werden [SS97, SS98]. Zusätzlich zu den Relaxationszeiten der dielektrischen Spektroskopie und der Rheologie sind außerdem Daten, die mittels Magnetresonanzspektroskopie ermittelt wurden, für die Substanz CRN [BBA<sup>+</sup>19], welche sich nur durch Rubidium anstelle des Kaliums vom CKN unterscheidet, eingetragen. Diese Zusammenstellung bestätigt, dass CRN und CKN eine sehr ähnliche Dynamik aufweisen. Die Korrelationszeiten aus [BBA<sup>+</sup>19], die für das <sup>87</sup>Rb gemessen wurden, zeigen eine Übereinstimmung mit den schnelleren dielektrisch bestimmten Zeitskalen. Durch die Vielzahl an Messmethoden und Daten kann davon ausgegangen werden, dass das Rubidium- bzw. Kalium-Ion den beweglicheren, dielektrisch aktiven Bestandteil darstellt. Die Nitrat-Gruppe hat dagegen großen Einfluss auf die Matrixdynamik.

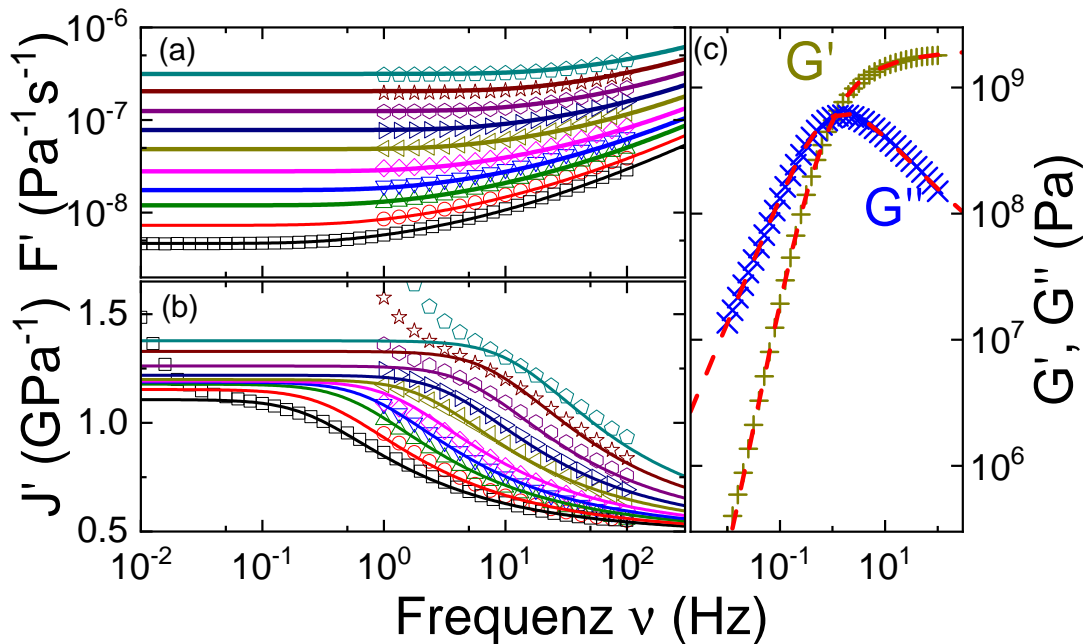
Dabei folgen beide Relaxationen derselben theoretischen Beschreibung: dem Random-Barrier-Modell, auch wenn sie unterschiedliche mikroskopische Ursachen haben und durch verschiedene Spektroskopiemethoden messbar sind. Das RBM beschreibt also nicht nur die Dynamik der Ladungen innerhalb einer Flüssigkeit, sondern auch den Massentransport oder den Teilchenfluss.

## 4.2 Anti-Curie-Verhalten und die BNN-Relation der Rheologie einfacher Flüssigkeiten

Es sollen nun einige weitere Gegebenheiten der rheologischen Antwortspektren durch das RBM untersucht werden. Dazu sind zuerst die Parameter der Auswertung mittels Masterkurven, also die Verschiebefaktoren, sowie der Wert des  $G_\infty$  vonnöten. Diese werden genutzt, um die Speicherkomplianz-Darstellung der Flüssigkeiten zu beschreiben. Des Weiteren soll auf die Verbindung zwischen der Übergangzeitskala des diffusiven und subdiffusiven Flusses und der Relaxationsstärke der Komplianz  $\Delta J$  eingegangen werden.

### 4.2.1 Anti-Curie-Verhalten

Einzelne Messgrößen sind durch das RBM beschreibbar, Vergleiche hierfür finden sich in Abbildung 4.3 sowie in den Masterkurven in Abbildung 4.4. Nun soll eine quantitative Auswertung gemessener mechanischer Spektren für verschiedene Temperaturen folgen. Hierzu soll als Beispiel Indometacin dienen.



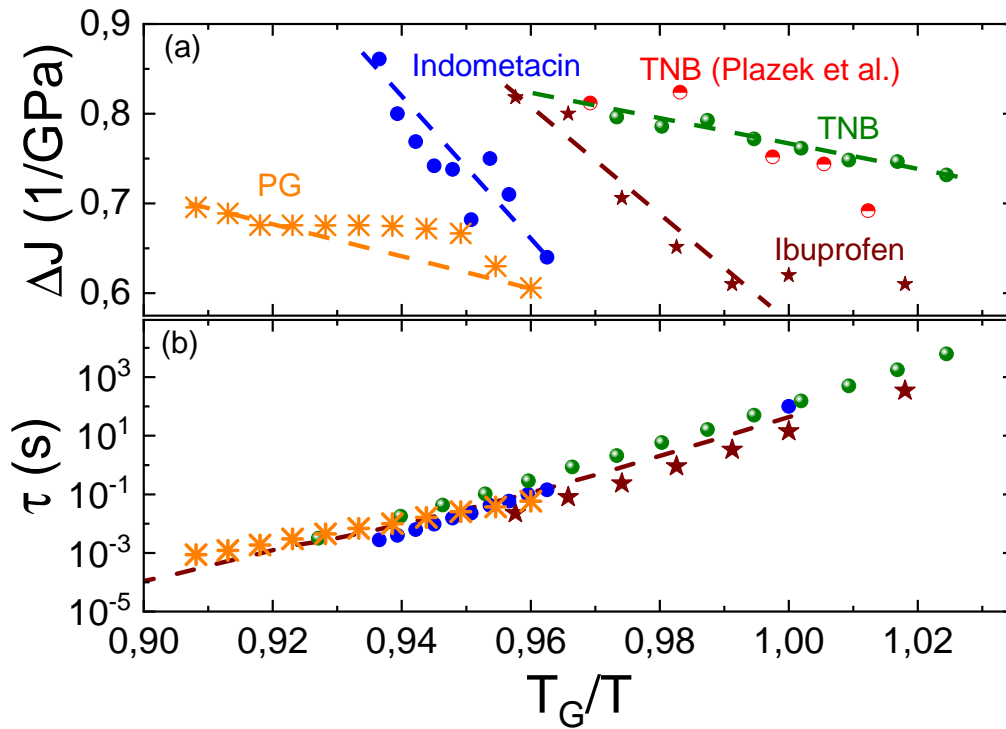
**Abbildung 4.7:** Fluiditäts- (a) und Speicherkomplianzspektren (b) von Indometacin für die Temperaturen 324 K (schwarz) bis 333 K (cyan) in 1 K-Schritten gegen die Frequenz aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen des RBM an die Messdaten, wofür in (b) der Parameter  $J_\infty$  an die Anpassung addiert wird. In (c) sind die Speichermodulkurve  $G'$  als goldene Plus und Verlustmodulkurve  $G''$  als blaue Kreuze zu der Temperatur 324 K gegen die Frequenz aufgetragen. Die rot-gestrichelte Linie ist wiederum die Anpassung des RBM an die Daten aus (a) und (b) umgerechnet in die Darstellung der Moduln  $G^*(\nu)$ .

Seine Strukturformel ist in Tabelle 3.1 gezeigt, sowie einige Eigenschaften dieser Substanz und anderer hier präsentierter Chemikalien. Das Besondere an Indometacin ist, dass es nicht zur Überstrukturbildung neigt (siehe Abbildung 4.7) und der Glasübergang im Bereich hoher Temperaturen ( $T_G = 324$  K) liegt (vgl. Tabelle 3.1).

#### 4 Vergleich der linearen Antwortspektren glasbildender Substanzen

Die Analyse der Relaxationsspektren von Indometacin und den anderen, im weiteren Verlauf dieses Kapitels gezeigten Substanzen, ist in Abbildung 4.7 beispielhaft dargestellt. Hierzu wird das RBM, wie in Abbildung 4.7 (a) an die Fluiditätsdarstellung  $F'(\nu)$  der verschiedenen Temperaturen angepasst und in 4.7 (b) in die Speicherkomplianzdarstellung umgerechnet. Für diese Umrechnung ist ein weiterer Parameter nötig,  $J_\infty$ , der dem Hochfrequenzlimites der Komplianz entspricht. Dieser kann über die Masterkurvenerstellung der Substanz erhalten werden, wenn er nicht an den Messkurven direkt abzulesen ist (vgl. hierzu die Temperatur  $T = 324$  K in schwarz). Die charakteristische Relaxationszeit  $\tau_{\text{RBM}}$  in  $F'(\nu)$  kann ebenfalls, wenn nicht eindeutig über die Anpassung des RBM bestimmbar, durch die Verschiebefaktoren der Masterkurvenerstellung erhalten werden.

Der Abbildungsteil (c) zeigt zudem die Schubmodulspektren  $G'(\nu)$  und  $G''(\nu)$  für die Temperatur  $T = 312$  K und wird ebenfalls durch das RBM mit den Parametern aus (a) und (b) beschrieben. Es wird nicht nur das Tieffrequenzverhalten abgebildet, sondern auch die hochfrequente Verbreiterung, die sich im Verlustmodul mit  $G''(\nu) \propto \nu^{-0.3}$  abzeichnet.



**Abbildung 4.8:** Parameter der Auswertung der Pharmazeutika und anderer molekularer Glasbildner ohne Überstrukturmode. In (a) sind die Relaxationsstärken der Auswertung aus Abb. 4.7 gezeigt. Außerdem eingetragen sind die Stufenhöhen von TNB nach Plazek et al. [PM66] in rot sowie in (b) die Relaxationszeiten, welche durch die Beschreibung des RBM folgen. Die gestrichelte Linie in (b) beschreibt dielektrisch bestimmte Relaxationszeiten.

Die Speicherkomplianzauswertung  $J'(\nu)$  aus Abbildung 4.7 liefert, ähnlich dem dielektrischen Pendant  $\epsilon'(\nu)$ , eine frequenzabhängige Stufenantwort und eine Relaxationsstärke, die durch die Stufenhöhe  $\Delta J$  beschrieben wird. Diese sind für die einfachen Flüssigkeiten Indometacin, TNB, Ibuprofen [BSG+15] und PG in Abbildung 4.8 zu sehen. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sind die Größen gegen  $T_G/T$  aufgetragen, da diese Substanzen in ihren Glasübergangstemperaturen eine Variation von ca. 200 K zeigen. Bei Betrachtung der Relaxationsstärken  $\Delta J$  tritt ein Anti-Curie-Verhalten auf.

## 4.2 Anti-Curie-Verhalten und die BNN-Relation der Rheologie einfacher Flüssigkeiten

Ein Anti-Curie-Verhalten ist bekannt aus der Relaxation ionischer Flüssigkeiten (z. B. [NR00]). Es beschreibt das Verhalten, dass die Relaxationsstärke bei abnehmender Temperatur ebenfalls abnimmt. Ein gegenläufiger Effekt, also ein Curie-Verhalten, tritt dagegen in polaren Flüssigkeiten auf. Die Relaxationsstärke in der dielektrischen Spektroskopie nimmt bei abnehmender Temperatur zu (z. B. [BBG<sup>+</sup>13]). Da die Beschreibung der Fluidität durch Ansätze aus der Leitfähigkeitsanalyse möglich ist, liegt die Vermutung nahe, dass der gleiche oder ein ähnlicher Effekt, wie in der dielektrischen Spektroskopie, in der Rheologie auftritt. In dieser Spektroskopiemethode limitiert der geringe Frequenzbereich eine klare Bestätigung dieses Verhaltens. Jedoch kann über die ermittelten Parameter der Masterkurvenerstellung durch das RBM die Komplianzantwort der Substanzen sehr gut nachgebildet werden, wodurch eine Auswertung der Relaxationsstärken möglich ist.

Da in der Literatur nur wenige Beispiele der Nachgiebigkeitsmessungen  $J^*(\omega)$  bzw.  $J(t)$  vorhanden sind, wird nur der Vergleich mit Messungen der Substanz TNB von Plazek et al. [PM66] durchgeführt.

Die aus Zeitgebietsmessungen ermittelten  $\Delta J$  sind als rote Kreise in die Abbildung 4.8 eingefügt. Diese sind durch einen Faktor 2,5 dividiert, um die Stufenhöhe der in dieser Arbeit ermittelten  $\Delta J$  abzubilden. Der Unterschied in den  $\Delta J$  verschwindet für die Skalierung auf den hochfrequenten Grenzwert. Die relative Relaxationsstärke entspricht dann  $\Delta J \approx 2J_\infty$  und stimmt für beide Messungen überein. Das Anti-Curie-Verhalten, welches in der dielektrischen Spektroskopie bekannt ist, lässt sich durch die asymmetrische Verbreiterung der Modularstellung  $M''(\nu)$  zu hohen Frequenzen beschreiben. Arbeiten von Ngai et al. [NR00] zeigen dies. In der Rheologie ist eine Änderung der hochfrequenten Flanke des Verlustmodulmaximums, der vergleichbaren Messgröße  $G''(\nu)$ , nicht ersichtlich. Durch die Erstellung von Masterkurven entsteht ein perfekter Überlapp der temperaturabhängigen Verlustmodulspektren. Eine Änderung des Breitenparameters kann für die Substanz TNB ausgeschlossen werden, da hier die Detektion der hochfrequenten Flanke in einem Bereich von bis zu fünf Größenordnungen möglich ist. Für die restlichen Substanzen ergibt sich eine gute Beschreibung mittels RBM, welches keine Änderung im hochfrequenten Bereich erlaubt. Daher ist davon auszugehen, dass, wenn keine  $\beta$ -Relaxationen Einfluss auf die Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon$  bzw.  $\Delta J$  haben, der Breitenparameter der Modulantwort zumindest in der Rheologie keinen Einfluss auf ein Curie- oder Anti-Curie-Verhalten hat.

In Abbildung 4.8 (b) sind außerdem die Relaxationszeiten der gezeigten Substanzen, die durch direkte Analyse aus den Fluiditätskurven bzw. durch die Masterkurvenerstellung ermittelt wurden, dargestellt. Die charakteristischen Relaxationszeiten zeigen ein VFT-Verhalten.

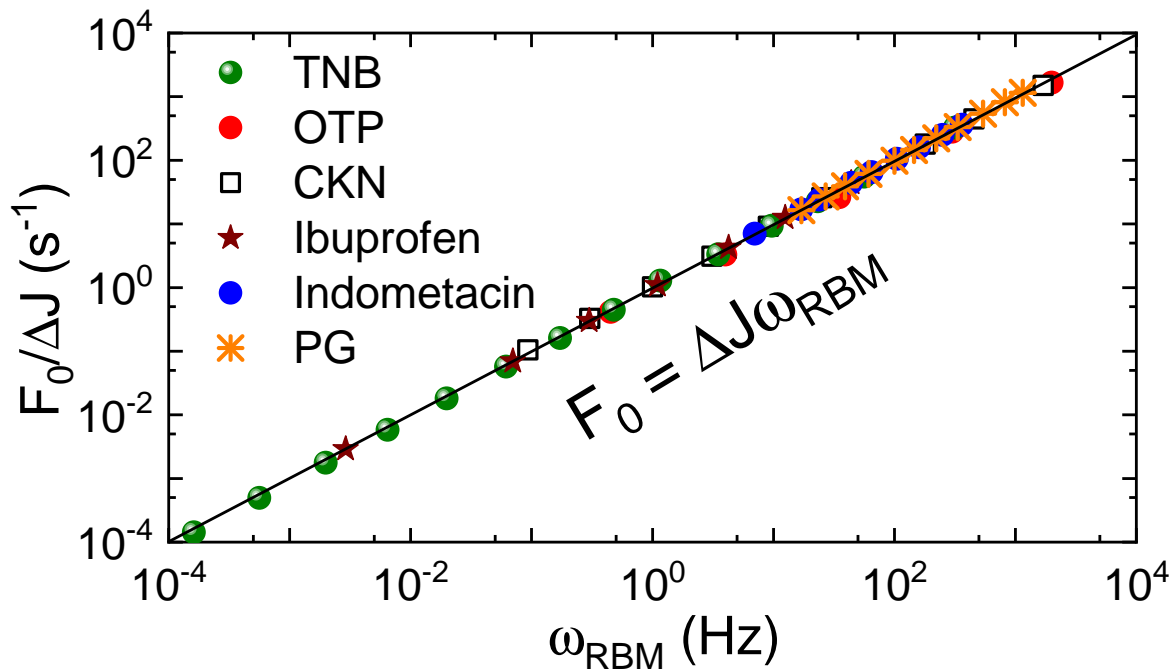
### 4.2.2 Rheologische BNN-Relation

In der theoretischen Beschreibung durch das RBM ist implizit die Barton-Nakajima-Namikawa- oder kurz BNN-Relation der dielektrischen Spektroskopie [Sum85] enthalten. Diese empirische Funktion 4.8 beschreibt eine Vielzahl von leitfähigen Materialien und wird in einfacher Form für die Rheologie umgeschrieben:

$$\sigma_0 = p\varepsilon_0\Delta\varepsilon\omega_c \quad (4.8)$$

$$\text{und } F_0 = \Delta J\omega_c, \quad (4.9)$$

mit  $p$  einer Materialkonstanten nahe 1,  $\varepsilon_0$  der Permittivität des Vakuums,  $\Delta\varepsilon$  der dielektrischen Relaxationsstärke, der Komplianzrelaxationsstärke der Rheologie  $\Delta J$  und der charakteristischen Frequenz  $\omega_c = \omega_{\text{RBM}}$ , welche beispielsweise durch den Wendepunkt in  $J'$  bestimmt werden kann. Gleichung 4.9 bietet hier durch die Ersetzung der Parameter aus 4.8 solch einen Ansatz.



**Abbildung 4.9:** Parameter  $F_0/\Delta J$  gegen die charakteristische Frequenz  $\omega_{\text{RBM}}$  aufgetragen. Der Verlauf der einzelnen Substanzen PG, Indometacin, Ibuprofen [BSG<sup>+</sup>15], CKN [BBG17], OTP [BBG17] und TNB [BBG17] wird durch eine Gerade beschrieben.

In Abbildung 4.9 ist für die hier untersuchten Flüssigkeiten der Parameter  $\frac{F_0}{\Delta J}$  gegen die charakteristische Frequenz  $\omega_{\text{RBM}}$  aufgetragen. Alle in der Abbildung gezeigten Substanzen folgen dem Verlauf, der durch Gleichung 4.9 vorhergesagt wird. Die Übereinstimmung der Messdaten und der theoretischen Funktion zeigt, dass die Konzepte der verschiedenen Messmethoden auch übertragbar sind und vielleicht universell genutzt werden können.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die translatorische Molekulardynamik zumindest in den betrachteten viskosen Flüssigkeiten mechanische Spektren hervorruft, qualitativ und quantitativ ähnlich denen, die den Ladungstransport in ionisch leitfähigen Materialien charakterisieren. Basierend auf der Ähnlichkeit der beiden Phänomene zeigt die Analyse, dass eine BNN-ähnliche Beziehung durch die Verbindung der statischen und dynamischen viskoelastischen Parameter einfacher Flüssigkeiten bestimmt werden kann.

Eine Auswirkung dieser Universalität ist, dass phänomenologische und theoretische Modelle für die Beschreibung der Dynamik in leitfähigen Materialien für den molekularen Fluss adaptiert werden können. Dadurch wird das Spektrum der Konzepte, die zum Verständnis der molekularen Dynamik in viskosen Flüssigkeiten und deren Zusammenhang mit den übergreifenden Merkmalen des Glasübergangphänomens weiterentwickelt werden können, erheblich erweitert.

Außerdem kann die bekannte Maxwell-Relation

$$\eta_0 = G_\infty \tau \quad (4.10)$$

durch die BNN-Relation ersetzt werden:

$$F_0 = \frac{1}{\eta_0} = \Delta J \omega_{\text{RBM}}. \quad (4.11)$$

Der Unterschied, der sich daraus ergibt, ist, dass die Relaxationsstärke  $\Delta J = a \cdot J_\infty$  ist.

Für die in dieser Dissertationsschrift gemessenen Substanzen ist der Parameter  $a$  temperaturabhängig, jedoch je nach Substanz im Bereich von  $2 < a < 3$ . Die Viskosität ist nach Gleichung 4.11 gegenüber der Gleichung 4.10 um den Faktor  $a$  erhöht.

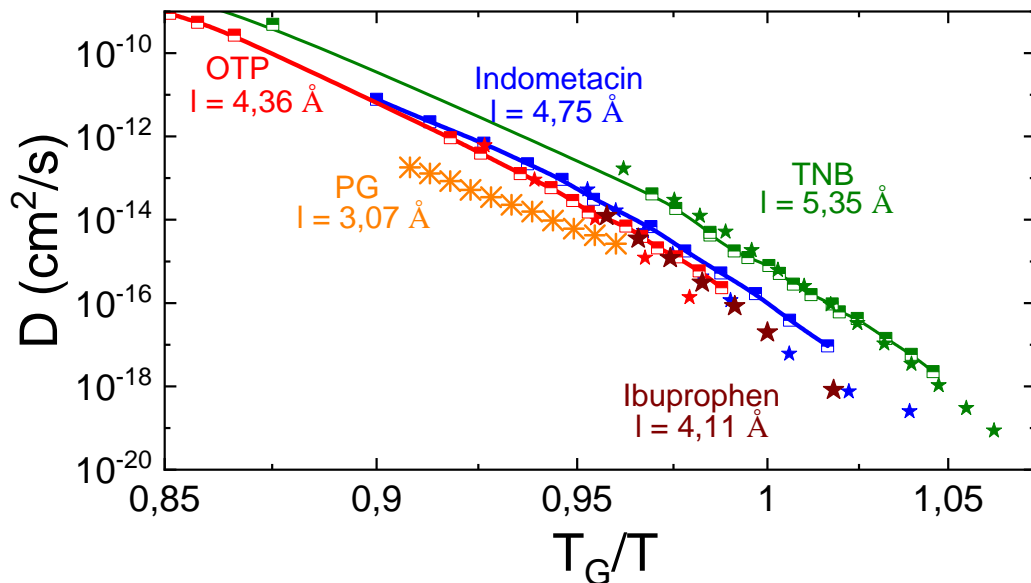
### 4.2.3 Diffusionsbestimmung/Almond-West-Formalismus

Die Beziehung zwischen der Selbstdiffusion  $D^*$  und der Fluidität  $F^*$  ist in Gleichung 4.5 dargestellt. Dadurch ist es möglich, eine Verbindung zwischen der Leitfähigkeit der dielektrischen Spektroskopie, und dem Fließen der Rheologie, zu erhalten. Nun soll getestet werden, ob sich Diffusionskonstanten aus der mechanischen Spektroskopie bestimmen lassen und inwieweit sie mit Literaturdaten übereinstimmen. Mit der Relaxationszeit, die aus der RBM-Auswertung gewonnen werden kann, soll die Selbstdiffusion von Molekülen in einer Flüssigkeit ermittelt werden. Mithilfe des Almond-West-Formalismus [AW83] kann für Frequenzen kleiner als die charakteristische Relaxationszeit,  $\omega < \omega_{\text{RBM}}$ , die Diffusionskonstante  $D$  bestimmt werden. Über

$$l^2 = 6 D \tau_{\text{RBM}} = \frac{6D}{\omega_{\text{RBM}}}, \quad (4.12)$$

mit der anfänglichen Sprunglänge  $l = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}}$  für  $\omega < \omega_{\text{RBM}}$ , die in guter Näherung dem Molekülradius entspricht und der Anzahldichte der Moleküle  $n$ , folgt für die Diffusionskonstante  $D$  nach [GSB<sup>+</sup>16]:

$$D = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\omega_{\text{RBM}}}{6}. \quad (4.13)$$



**Abbildung 4.10:** Diffusionskoeffizienten der gemessenen einfachen Flüssigkeiten gegen  $T_G/T$  aufgetragen. Die Literaturdaten von Swallen et al. [SBME03, SE11, MSE06] sind mit halboffenen Quadraten in rot für OTP und in grün für TNB sowie in blau für Indometacin dargestellt. Die in dieser Arbeit bestimmten sind als farbige Sterne dargestellt (Ibuprophen in braun). PG wird durch orange Kreuze präsentiert.



#### 4 Vergleich der linearen Antwortspektren glasbildender Substanzen

In Abbildung 4.10 sind die mit Gleichung 4.13 bestimmten Diffusionskoeffizienten den von Swallen et al. [SBME03, SE11, MSE06] gemessenen Selbstdiffusionen gegenübergestellt.

Zur Berechnung der Diffusionswerte werden die in der Abbildung aufgelisteten Molekülradien genutzt. Diese errechnen sich aus der Dichte der Substanz bei Raumtemperatur und ihrer Molmasse. Dadurch sind diese Berechnungen zwar fehlerbehaftet, die berechneten Diffusionskoeffizienten (als Sterne dargestellt) sind im Vergleich zu den Substanzen TNB [SBME03] (grün), Indometacin [SE11] (blau) und OTP [MSE06] (rot), als halb gefüllte Quadrate, im Bereich hoher Temperaturen (oberhalb  $T_G$ ,  $T_G/T < 1$ ) jedoch äquivalent.

Im Bereich der Temperaturen unterhalb  $T_G$ ,  $T_G/T > 1$ , beginnen die Verläufe jedoch zu separieren.

Die Bestimmung der Diffusionskonstanten in dieser Dissertationsschrift erfolgt über die Annahme, dass der hydrodynamische Radius der Moleküle temperaturunabhängig ist. Diese Näherung wird in der Beschreibung der Leitfähigkeit ionischer Systeme oft genutzt. Es zeigt sich jedoch in Abbildung 4.10, dass diese Näherung bei Temperaturen unterhalb von  $T_G$  nicht mehr annehmbar ist. Bis zur Glasübergangstemperatur bietet der Almond-West-Formalismus jedoch eine Möglichkeit, mit rheologisch bestimmten Parametern eine gute Abschätzung der Diffusionskoeffizienten der Moleküle in Flüssigkeiten zu liefern.



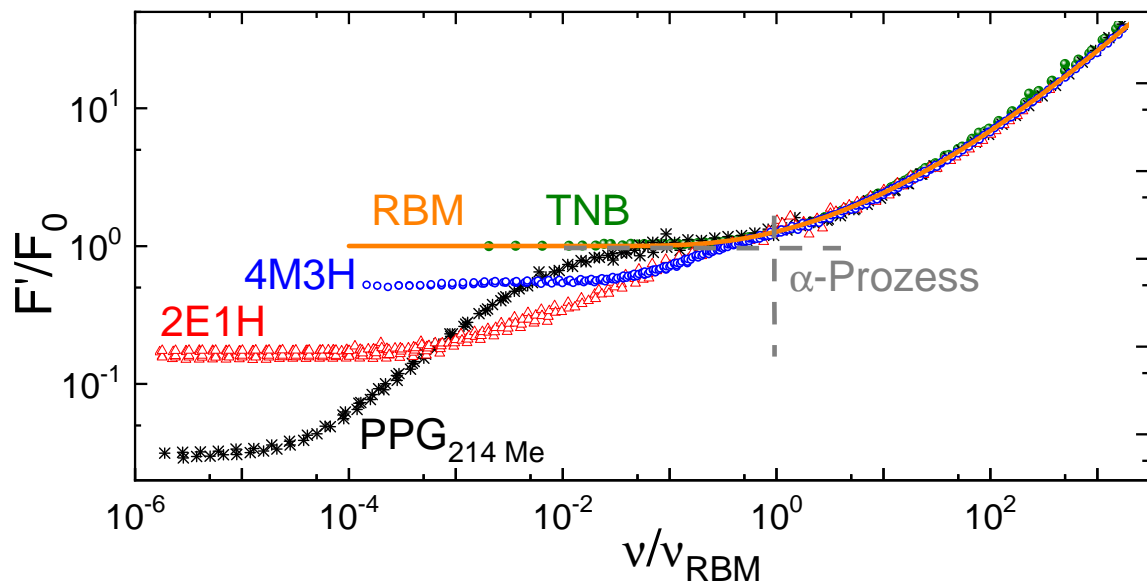
### 4.3 Einfluss von Überstrukturen auf mechanische Relaxationsspektren

Bisher sind einfache Flüssigkeiten, d.h. Flüssigkeiten, die nicht zur Bildung einer Überstruktur neigen, egal in welcher Form, mittels des RBM beschrieben und einige Konzepterweiterungen erläutert worden. Nun sollen Überstrukturbildner gezeigt und auf einige markante und wichtige Eigenschaften eingegangen werden. Dazu werden Polymere und Monohydroxyalkohole untersucht.

#### 4.3.1 Fluiditätsdarstellung der Überstrukturbildner

Anders als in den einfachen Flüssigkeiten zeigt sich in der Fluiditätsdarstellung dieser Substanzen eine Signatur, der kovalent und transient gebundenen Überstrukturen, erkennbar an der zusätzlichen Abnahme des Plateau-Wertes  $F_0$  im niederfrequenten Bereich der strukturellen Relaxation. Der hochfrequente Bereich kann hierbei sehr gut durch das RBM beschrieben werden, wie in Abbildung 4.11 zu sehen.

Im niederfrequenten Bereich der strukturellen Relaxation zeigt sich, dass die Überstruktursignatur die Fluidität um mehrere Größenordnungen herabsenken kann. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4.11 die einfache Flüssigkeit TNB sowie die Monohydroxyalkohole 4M3H und 2E1H, sowie das Polymer PPG<sub>214</sub>, jeweils auf die strukturelle Relaxationsmode normiert, dargestellt.



**Abbildung 4.11:** Fluiditätsmasterkurven der einfachen Flüssigkeit TNB in grün, von den Monohydroxyalkoholen 4M3H in blau und 2E1H in rot und von dem Polymer PPG<sub>214</sub> in schwarz sowie das RBM als orange durchgezogene Linie, jeweils skaliert auf die spektrale Position  $\nu_{\text{RBM}}$ , sowie den konstanten Flussanteil  $F_0$  der strukturellen Relaxation.

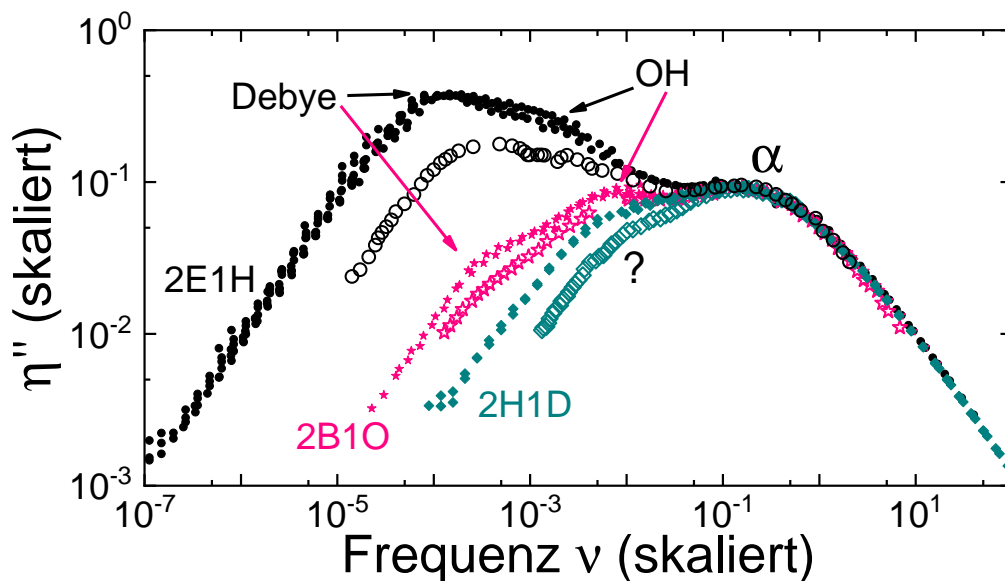
Auffällig ist hierbei die gute Übereinstimmung der strukturellen Relaxationsmode des Polymers PPG<sub>214</sub> mit der der einfachen Flüssigkeit, hier am Beispiel von TNB gezeigt.

Erst 1,5 Größenordnungen zu tieferen Frequenzen hin beginnt der Einfluss der Überstrukturrelaxation dieser Substanz, was eine Auswertung der einzelnen Bestandteile der Gesamtrelaxation in dieser Substanz ermöglicht und eine Skalierung mit dem RBM begünstigt. Die Segment- und die Normalmode zeigen eine Separation von fünf Dekaden.

Ein anderes Bild bietet sich für die Monohydroxyalkohole, die hier gezeigt sind. Für 4M3H und 2E1H setzt der Einfluss der Überstrukturrelaxation bereits bei der doppelten Zeit oder auch halben Frequenz der strukturellen Relaxation ein. Die skalierten Daten der beiden Monohydroxyalkohole folgen einem ähnlichen Verlauf und zeigen, dem Debye-Prozess aus der dielektrischen Spektroskopie entsprechend, einen schwächeren Einfluss dieser Relaxation bei 4M3H (Ringbildner) und eine stärkere Ausprägung bei 2E1H (Kettenbildner) verglichen mit der  $\alpha$ -Relaxation.

### 4.3.2 Intermediäre Prozesse in Monohydroxyalkoholen

Eine andere Präsentation der Daten, d.h. eine andere Messgröße als die Fluidität  $F'(\nu)$ , lässt Rückschlüsse auf einen intermediären Prozess zu, der sich zwischen dem strukturellen und dem Debye-Prozess der Monohydroxyalkohole ereignet. Hierfür verwenden Arrese-Igor et al. [AIAC18] die Darstellung des Imaginärteils der Viskosität  $\eta''(\nu)$  und schreiben diesen intermediären Prozess dem Aufbrechen der Wasserstoffbrücken zu. Zu dieser Thematik sind in Abbildung 4.12 die Antwortspektren der Substanzen 2E1H (schwarz), 2B1O (pink) und 2H1D (cyan) als Imaginärteil der Viskosität dargestellt.



**Abbildung 4.12:** Imaginärteil der Viskosität gegen die Frequenz aufgetragen und jeweils skaliert, sodass die strukturellen Relaxationen der Substanzen 2E1H (schwarz), 2B1O (pink) und 2H1D (cyan) übereinanderliegen. Die offenen Symbole sind aus [AIAC18] entnommen und die geschlossenen Symbole aus dieser Arbeit. Die Pfeile weisen jeweils auf die Identifikation bestimmter Prozesse hin. Das Fragezeichen hebt den niederfrequenten Prozess des 2H1D hervor, der nicht eindeutig zugewiesen kann.

Die offenen Symbole entsprechen dabei den Daten aus [AIAC18], während die geschlossenen Symbole für in dieser Arbeit gemessene Daten stehen. Nachdem die Masterkurven auf die strukturelle Relaxation skaliert sind, wird eine Diskrepanz zwischen den beiden Datensätzen auffällig.

### 4.3 Einfluss von Überstrukturen auf mechanische Relaxationsspektren

Die Messdaten der Gruppe um Arrese-Igor sind im Vergleich zu den Daten aus der vorliegenden Dissertationsschrift in der Amplitude der Überstruktur verringert. Dies kann in den verwendeten Messgeometrien begründet sein. In dem Artikel [AIAC18] wird beschrieben, dass die gesamte Masterkurve mit einer 8 mm-Geometrie gemessen wurde. Im Fall dieser Arbeit sind auch kleinere und größere Messgeometrien zum Einsatz gekommen. Gerade im Bereich der  $\alpha$ -Relaxation kann daher mit Abweichungen der Messkurven gerechnet werden. Die Auflösungsbereiche der Messgeometrien sind im experimentellen Kapitel 2.5.2 aufgeführt. Diese beinhalten die Auflösungsgrenze der 8 mm-Messgeometrie, die von dem Rheometer Hersteller AntonPaar mit 0,16 GPa angegeben ist. Der Größenordnungsbereich des Schubmoduls liegt jedoch nahe des  $\alpha$ -Prozesses bei ca. 1 GPa.

Die Skalierung auf den strukturellen Prozess ist daher hierbei nicht die günstigste Wahl, da sich dadurch die Verhältnisse der Relaxationszeiten dieses Prozesses mit der Überstruktur der beiden Datensätze unterscheiden. Eine Zuordnung der Überstrukturrelaxation sowie der strukturellen Relaxation ist jedoch mit bloßem Auge möglich, in der Abbildung jeweils als  $\alpha$  und Debye gekennzeichnet. Außerdem ist ein intermediärer Prozess für 2E1H und 2B1O erkennbar und mit Pfeilen, mit der Aufschrift OH, angedeutet. Im Falle des 2H1D liegt leider keine eindeutige Zuordnungsmöglichkeit vor. Hierbei ist durch das Fragezeichen eine zusätzliche Ausprägung in  $\eta''(\nu)$  gekennzeichnet, die langsamer als die strukturelle Relaxation ist. Ein zusätzlicher langsamerer Prozess oder eine Überlagerung aus Überstruktur und OH-Bindungsmerkmal [GMS<sup>+</sup>10, AIAC18] kann mit diesen Daten nicht differenziert dargelegt werden.

## 4.4 Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken

In diesem Kapitel konnte eine „einfache“ bzw. universelle Eigenschaft der strukturellen Relaxation für die mechanische Spektroskopie dargelegt werden. Diese ist vergleichbar mit der Universalität der ionischen Systeme, die bereits 1977 von Jonscher [Jon77] für die dielektrische Spektroskopie gezeigt wurde. Die Wahl der Antwortfunktion spielt hierbei eine besondere Rolle. Die „einfache“ oder universelle Form der Antwortfunktion rheologisch gemessener Substanzen tritt in der Fluiditätsdarstellung auf. Diese ist das mechanische Äquivalent zur dielektrischen Leitfähigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass sie sich mit dem Random-Barrier-Modell, welches auch in der Leitfähigkeitsanalyse Anwendung findet, beschreiben lässt. Nicht nur die Fluiditäten, sondern auch andere rheologische Messgrößen wie die Komplianzen und die Moduln, lassen sich durch die aus dem RBM abgeleiteten Größen darstellen.

Die asymmetrische Verbreiterung der strukturellen Relaxationen zu hohen Frequenzen wird hierbei vom Modell genau erfasst, obwohl dieses nur zwei Parameter benötigt, um die horizontale und vertikale Verschiebung der numerischen Lösung an die Messdaten zu gewährleisten. Andere Modelle zur Beschreibung bedienen sich mehrerer Parameter, wie z. B. das Migration-Modell [FB04].

Die BNN-Relation kann zur Anwendung auf die mechanische Spektroskopie adaptiert werden und liefert einen Zusammenhang zwischen der Relaxationsstärke  $\Delta J$ , dem Fließverhalten  $F_0$  und der charakteristischen Relaxationsfrequenz  $\omega_{\text{RBM}}$ .

In einfachen Flüssigkeiten sind die mobilen Ladungen mit den am Fließverhalten beteiligten Molekülen verknüpft, wodurch eine Beschreibung beider Phänomene durch eine Messmethode ausreichend wäre. Ionische Glasbildner, wie CKN, zeigen jedoch Entkopplungserscheinungen. Die Rheologie ist dabei sensitiv auf die sich bildende Matrix, während die dielektrische Spektroskopie das Relaxationsverhalten der sich in dieser Matrix bewegenden Ionen auflösen kann.

Die Diffusion von Molekülen kann über den Almond-West-Formalismus direkt aus den rheologisch bestimmten Parametern berechnet werden und liefert für die in diesem Kapitel gezeigten Selbstdiffusionswerte der Substanzen Indometacin, OTP und TNB von Swallen et al. [SE11, MSE06, SBME03] gute Übereinstimmung.

Außerdem sind kovalente und transiente Verbindungen zwischen Molekülen oder Monomeren durch die Rheologie nachweisbar. Während in der Polymerforschung die mechanische Spektroskopie die Hauptmessmethode darstellt, werden Monohydroxyalkohole oftmals nur mit der dielektrischen Spektroskopie vermessen. Der zusätzliche langsame Relaxationsprozess, der Debye-Prozess, galt lange Zeit als nur dielektrisch aktiv. Diese Aussage konnte jedoch 2014 von Gainaru et al. widerlegt werden [GFH<sup>+</sup>14]. Durch den Vergleich der Überstrukturmoden, detektiert mit der dielektrischen und mechanischen Spektroskopie zeigt sich, dass sich die Zeitskalen der Überstrukturrelaxationen kaum unterscheiden [GFH<sup>+</sup>14]. Dies liegt meist an dem Vergleich der dielektrischen Komplianz zum mechanischen Modul. Jedoch gibt es einen großen Unterschied in der Amplitude der Überstrukturrelaxation. In der dielektrischen Spektroskopie ist diese abhängig von der Assoziation der einzelnen Moleküle zur Überstruktur. Ist diese ringförmig, kann sich ein kleineres Gesamtdipolmoment der Überstruktur als das der einzelnen Moleküle ergeben. In kettenförmigen Strukturen addieren sich die einzelnen Dipolmomente, der an der Überstruktur beteiligten Moleküle, zu gegebenenfalls hundertfach stärkeren Gesamtdipolmomenten. Dieser Aspekt ist dadurch erklärbar, dass sich die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  aus der Anzahl der Dipole und ihrer Stärke zusammensetzt:  $\Delta\epsilon \propto n\mu^2$ . In der Rheologie wird nur die Anzahl der Moleküle oder Strukturen in einem Relaxationsprozess berücksichtigt. Daher sollte der Anteil der Überstrukturrelaxation am gesamten rheologischen Signal in der Moduldarstellung und damit auch in der Viskosität kleiner als der Anteil der strukturellen Relaxation sein.

#### 4.4 Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken

Werden, wie in [BBG<sup>+</sup>14], verschiedene Monohydroxyalkohole in ihrer Möglichkeit der Überstrukturbildung verglichen, fällt auf, dass sie für größere Amplituden in der Überstrukturelaxation auch eine größere zeitliche Separation zur strukturellen Relaxation aufweisen. Nun stellen sich die Fragen: Sind diese beiden Parameter miteinander korreliert? Und: Wie können diese gemessen werden? Diese Fragen sollen im nächsten Kapitel behandelt werden.



## 5 Skalierung der Überstrukturelaxation

Die Leitfähigkeitsdarstellung der Messwerte der dielektrischen Spektroskopie bietet nach Jon-scher et al. [Jon77] für leitfähige Systeme ein universelles Antwortverhalten und kann durch das Random-Barrier-Modell [Dyr88] beschrieben werden. Als mechanische Antwortfunktion zeigt die Fluidität ein sehr ähnliches Verhalten und kann somit ebenso dargestellt werden.

Werden jedoch Substanzen untersucht, die zu einer Überstrukturbildung neigen, wie zum Beispiel Monohydroxyalkohole, schlägt die Beschreibung des gesamten Relaxationsverhaltens der Substanz mittels RBM fehl. Um auch für diese Überstrukturelaxation eine allgemeine Beschreibung zu finden, wird in diesem Kapitel auf den dielektrischen Verlust  $\varepsilon''(\omega)$  und die Viskosität  $\eta'(\omega)$  zurückgegriffen.

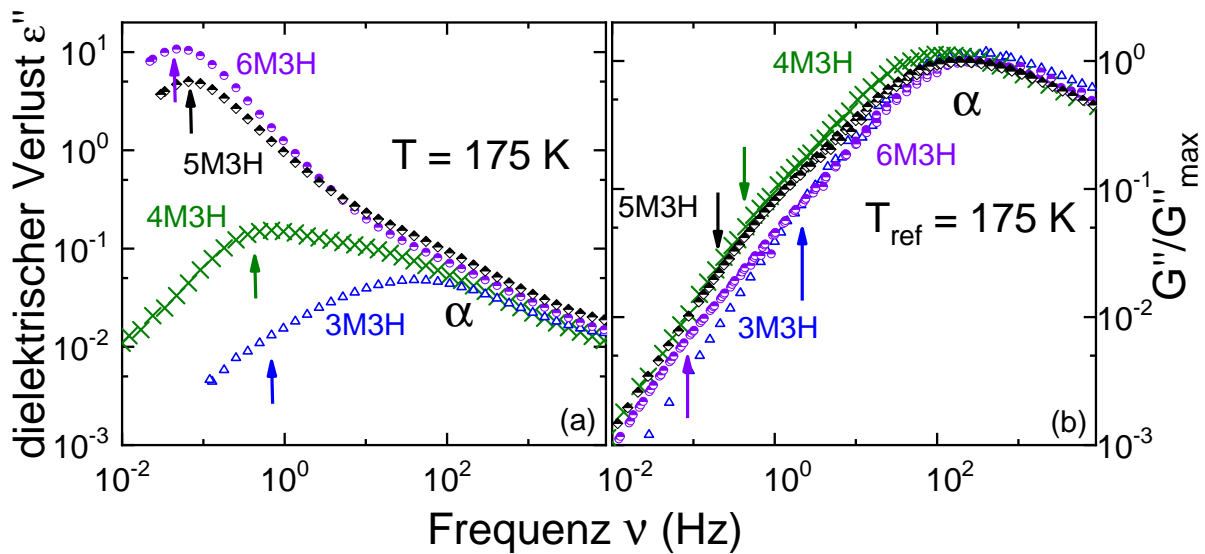
Monohydroxyalkohole zeigen, wie im letzten Kapitel angedeutet, eine Überstrukturelaxation, auch Debye-Prozess genannt. Diese transiente Relaxationsmode, die langsamer als der struk-turelle Prozess ist, wird durch transiente Ketten hervorgerufen, welche sich durch Wasserstoff-brückenbindungen zwischen den OH-Gruppen bilden. Wasserstoff geht hierbei nicht nur eine kovalente Bindung innerhalb des Moleküls ein, sondern auch eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom des Nachbarmoleküls. Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht fest, sie bilden sich mit der Zeit aus und brechen wieder auf der Zeitskala  $\tau_{\text{OH}}$  [GMS<sup>+</sup>10, AIAC18]. Dieser Vorgang wurde ebenfalls kurz im vorangegangenen Kapitel 4.3.2 charakterisiert. Solch transiente Bindungen sind jedoch nicht nur Monohydroxyalkoholen vorbehalten. Wasser zum Beispiel ist der vermutlich bekannteste Vertreter der Wasserstoffbrückenbildner. Aber auch mehrwertige Alkohole wie Glycerin [JGAS<sup>+</sup>18], sekundäre Amide und ihre Mischungen [LCL<sup>+</sup>14] und sogar einige Pharmazeutika [AC10] können Wasserstoffbrücken ausbilden.

Jedoch ist die Überstrukturbildung durch Wasserstoffbrücken nicht die einzige, die in Substanzen vorliegen kann. Polymere bilden kovalent gebundene Strukturen von ungefähr  $10^2$  bis weit über  $10^6$  Monomereinheiten. Monohydroxyalkohole hingegen bilden nur Überstrukturen der Größenordnung  $10^1$  [GFH<sup>+</sup>14], weil Wasserstoffbrückenbindungen schwächer sind als kovalente Bindungen.

Um die Überstrukturbildung in einen größeren Zusammenhang zu bringen, bietet es sich an, geeignete Parameter der Relaxationsprozesse zu korrelieren. Dadurch können Modelle übergreifend für verschiedene Stoffgruppen getestet und eventuell Vorhersagen für weitere getroffen werden. Als positives Beispiel für ein solches Vorgehen sei hier die Zeitskalenrelation der strukturellen  $\alpha$ - zur Johari-Goldstein- $\beta$ -Relaxation durch das „Coupling-Model“ genannt [Nga98, NP04].

Eine Verbindung der strukturellen Relaxation zur Überstrukturelaxation ist nur spärlich er-forscht. Eine Ausnahme bildet hier die Reihe der Oktanole der x-Methyl-3-Heptanol Gruppe, mit  $x = 2 - 6$ , welche einige systematische Eigenschaften aufweist [Dan68, SR12, HJ14].

Abbildung 5.1 zeigt die dielektrischen Verlustspektren sowie die rheologisch bestimmten Verlust-modulspektren der Oktanole der xM3H Reihe. Das Oktanol 2M3H ist hier nicht gezeigt, da es in dieser Arbeit nicht vermessen wurde. Die Abbildung macht deutlich, dass, je weiter die Methyl- und die Hydroxygruppe räumlich voneinander getrennt sind, die Separation der strukturellen und der Überstrukturelaxation zunimmt, wie auch die Amplitude in der dielektrischen Spektroskopie (Abbildung 5.1 (a)). Das Amplitudenverhältnis der Substanz 6M3H liegt bei  $\Delta\varepsilon_D/\Delta\varepsilon_\alpha \approx 100$  und die Separation der beiden Prozesse bei  $\tau_D/\tau_\alpha \approx 3000$ , während bei 3M3H  $\Delta\varepsilon_D/\Delta\varepsilon_\alpha \approx 0,5$  und  $\tau_D/\tau_\alpha \approx 100$  vorliegt.



**Abbildung 5.1:** Dielektrischer Verlust (a) sowie Verlustmodul (b) der Oktanole der Reihe  $xM3H$  mit  $x = 3-6$  bei einer Temperatur von  $T = 175\text{ K}$  gegen die Frequenz aufgetragen. Der Buchstabe  $\alpha$  zeigt die ungefähre Position der strukturellen Relaxation an, während die Pfeile auf die Position der Debye-Relaxation hinweisen.

Die dazwischen liegenden Oktanole 4M3H und 5M3H bewegen sich hierbei in ihrem Amplituden- und Zeitskalenverhältnis zwischen den bereits genannten. Daraus folgt, dass die größere räumliche Entfernung zwischen der Hydroxy- und der Methylgruppen die Bildung größerer Überstrukturen fördert. Dadurch erhöht sich die Amplitude des dielektrischen Verlusts und gleichzeitig die Relaxationszeit der Überstrukturelaxation.

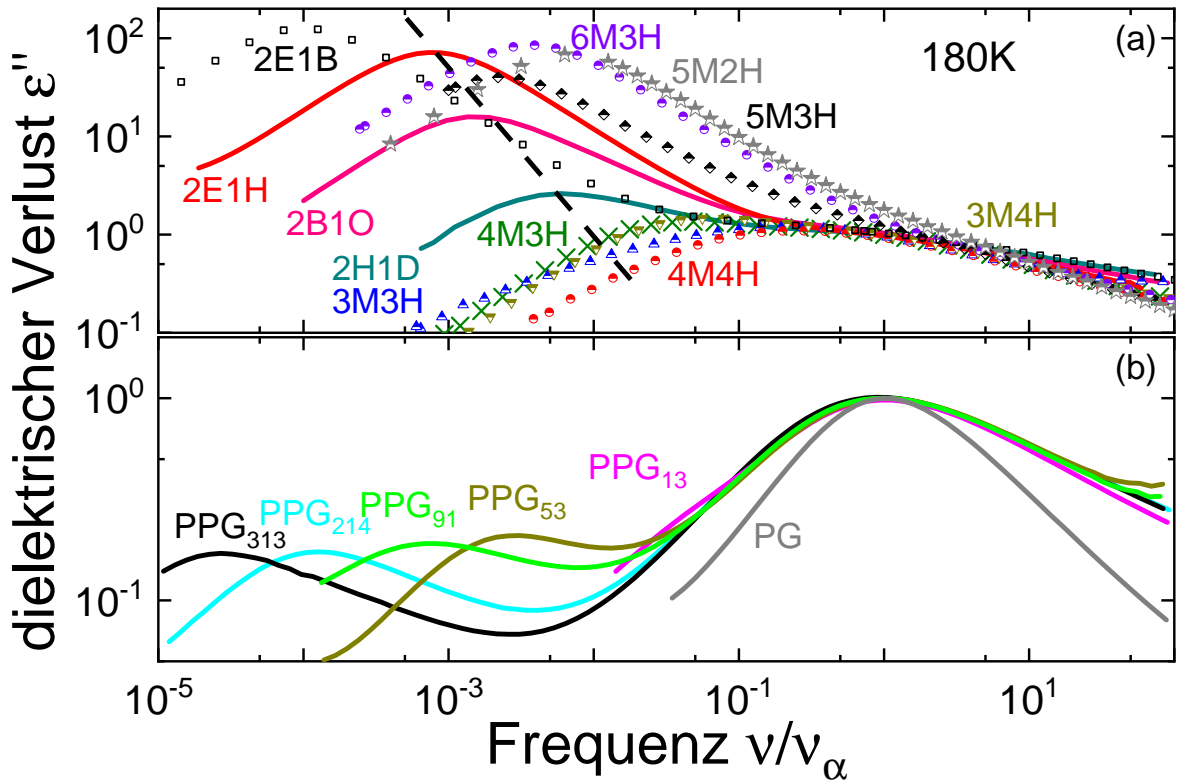
Die Messwerte aus der Rheologie in Abbildung 5.1 (b) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Die strukturellen Relaxationsprozesse der Oktanole zeigen vergleichbare Zeitskalen, während sich die niederfrequente Schulter, welche die Überstrukturelaxation anzeigt, für größere räumliche Trennungen der funktionellen Gruppen zu tiefen Frequenzen und tieferen Amplituden verschiebt. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine größere Relaxationsstärke der Überstruktur zu einer höheren Separation zur  $\alpha$ -Relaxation führt. Dies konnte für diese Substanzen bereits in [HJ14] und [GWP<sup>+</sup>14] gezeigt werden.

In diesem Kapitel soll dieser Sachverhalt in einem größeren Maßstab betrachtet werden. Außerdem werden Skalierungsmöglichkeiten der Parameter kovalenter und wasserstoffbrückengebundener Überstrukturbildung in der dielektrischen und mechanischen Spektroskopie diskutiert.

## 5.1 Korrelation der Überstrukturparameter der dielektrischen Spektroskopie

Zuerst soll eine Skalierung der Überstruktureigenschaften mit Hilfe der dielektrischen Verlustspektren vorgenommen werden. Hierzu sind in Abbildung 5.2 (a) die dielektrischen Verlustspektren der Oktanol-Isomere 3M3H, 4M3H, 5M3H, 6M3H, 5M2H, 4M4H, 3M4H gezeigt, sowie die homologe Reihe der Alkohole  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{k+2}\text{CH}_2\text{CHOH}$  ( $\text{CH}_2$ ) $_k\text{CH}_3$  mit  $k \in \{0, 2, 4\}$  [GTC<sup>+</sup>13, BBG<sup>+</sup>14] und der Monohydroxyalkohol 2E1B. Außerdem enthalten sind in (b) Polypropylenglycole, kurze Polymere der Kettenlängen PPG<sub>313</sub>, PPG<sub>214</sub>, PPG<sub>91</sub>, PPG<sub>53</sub>, PPG<sub>13</sub> sowie PPG<sub>1</sub>, also das Monomer, welches auch einfach als PG bezeichnet wird.





**Abbildung 5.2:** In (a) dielektrische Verlustspektren ausgewählter Monohydroxyalkohole, die in der Abbildung farblich unterschieden und beschrieben sind, jeweils bei einer Temperatur von 180 K aufgenommen und auf ihren  $\alpha$ -Prozess normiert. Die gestrichelte Linie deutet den Verlauf der Gleichung 5.1 an. In Abbildungsteil (b) sind die dielektrische Verlustspektren der Polymere PPG<sub>313</sub> (schwarz), PPG<sub>214</sub> (cyan), PPG<sub>91</sub> (hellgrün), PPG<sub>53</sub> (gold) präsentiert, alle bei einer Temperatur von 230 K aufgenommen, sowie PPG<sub>13</sub> (magenta) und das Monomer Propylenglycol (grau) bei einer Temperatur von 205 K aufgenommen, ebenfalls auf den  $\alpha$ -Prozess normiert.

Im oberen Abbildungsteil 5.2 (a) ist außerdem eine schwarze gestrichelte Linie eingezeichnet, die eine Proportionalität der folgenden Form darstellt:

$$\frac{\varepsilon''_{D,\max}}{\varepsilon''_{\alpha,\max}} \propto \left( \frac{\nu_{D,\max}}{\nu_{\alpha,\max}} \right)^{-1}. \quad (5.1)$$

Diese beschreibt die einfache Annahme, dass das Verhältnis der Amplituden des Debye-Prozesses zum strukturellen Prozess,  $\varepsilon''_{D,\max}/\varepsilon''_{\alpha,\max}$ , proportional zur Separation, also dem Zeitskalenverhältnis zwischen Debye- und alpha-Prozess,  $(\nu_{D,\max}/\nu_{\alpha,\max})^{-1}$ , ist. Die homologe Reihe aus 2E1H ( $k = 0$ ), 2B1O ( $k = 2$ ) und 2H1D ( $k = 4$ ) folgt diesem Linienverlauf, die Oktanol-Isomere 6M3H, 5M3H, 4M3H, 3M3H, 5M2H, 3M4H und 4M4H nicht. Die Alkohole 6M3H, 5M2H und 5M3H sind ein Beispiel dafür, dass eine höhere Separation nicht zwingend eine größere relative Amplitude zur Folge hat. Einer der Gründe dafür kann die unterschiedliche dipolare Assoziation und deren oft stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit sein. Diese Assoziation gibt die Konformationsmöglichkeit der Substanzen an, sich ring- bzw. kettenartig zu formieren. Ein Maß für diese Eigenschaft ist durch den Kirkwood-Faktor [Kir39] gegeben (Gleichung 3.4), der sich auf  $c$  koordinierte Dipole bezieht, die den gemittelten Winkel  $\Theta$  umschließen:

$$g_K = 1 + c \langle \cos(\Theta) \rangle. \quad (5.2)$$

Stark unterkühlte Monohydroxyalkohole zeigen für den  $\alpha$ -Prozess normalerweise einen Kirkwood-Faktor  $g_K < 1$ , für den Debye-Prozess von überwiegend kettenbildenden Monohydroxyalkoholen wird der Kirkwood-Faktor  $g_K > 1$  und für ringbildende  $g_K < 1$  [BBB<sup>+</sup>18].

Auswertungen der temperaturabhängigen Verlustspektren ergeben, dass der Monohydroxyalkohol 2B1O einen Kirkwood-Faktor von ungefähr 1 bei Temperaturen niedriger als 187 K aufweist. Dieser Alkohol befindet sich also an der Grenze zwischen der ringartigen und kettenartigen Assoziationen.

Alkohole, deren relative Amplitude der Überstrukturrelaxation größer ist als die des 2B1O, gehören somit zu den kettenbildenden Alkoholen, die darunter liegen zu den ringbildenden.

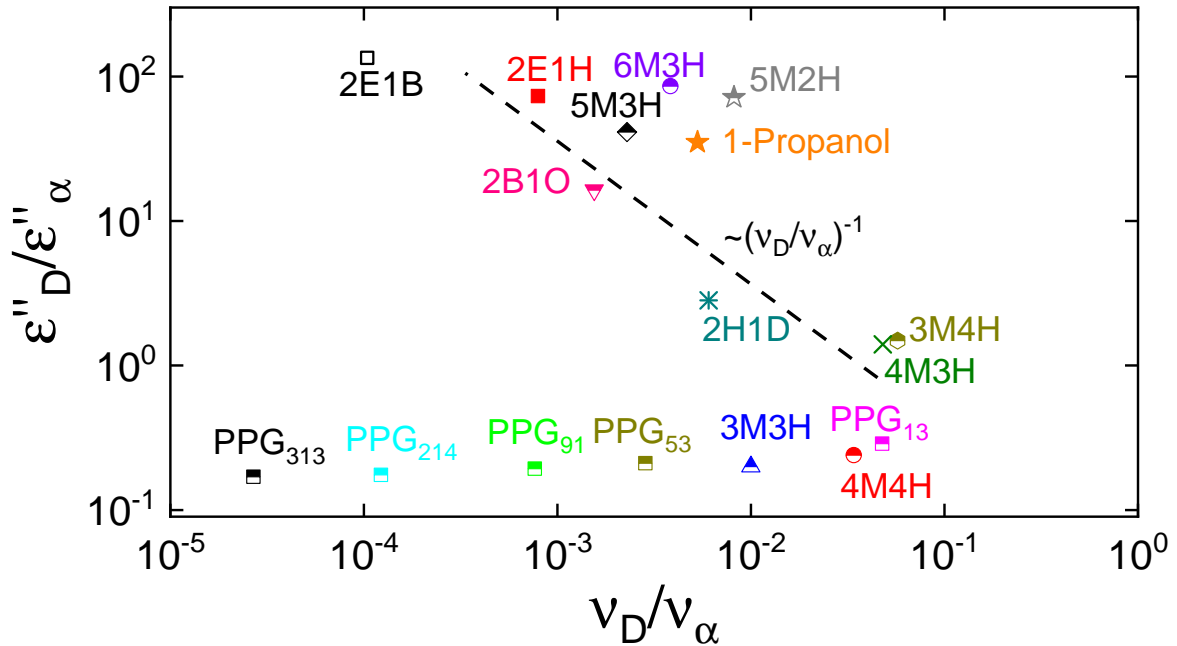
Aufgrund der Variation der Separation bei gleichbleibender relativer Amplitude der gezeigten Monohydroxyalkohole müssen sich Ring- und Kettenbildner im Hinblick auf die Anordnung ihrer Strukturen, auch innerhalb ihrer Gruppen unterscheiden.

Die Alkohole 2E1B, 2E1H und 6M3H zeigen in ihrer Überstrukturrelaxation eine vergleichbare Amplitude, weisen aber einen Unterschied in der Separation von struktureller ( $\alpha$ ) zu Überstrukturrelaxation (Debye) von zwei Größenordnungen auf. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Viskosität der Substanz für die Überstruktur zwischen den genannten Alkoholen stark unterscheidet. Ist die Viskosität höher, benötigen die Strukturen mehr Zeit, um zu relaxieren und besitzen eine niedrigere charakteristische Frequenz der Überstrukturrelaxation. Eine Schlussfolgerung ist, dass sich die 6M3H-Überstrukturen besser aneinander vorbeischieben können und eher gerade Ketten bilden, während 2E1B stärker vernetzte Kettenstrukturen aufweist, die stärker ineinander haken und sich somit in ihrer Bewegung behindern. Dadurch ist die Separation in 2E1B im Vergleich zu 6M3H erhöht, während das Gesamtdipolmoment der Überstrukturen einen vergleichbaren Wert annimmt.

In Abbildung 5.2 (b) sind die dielektrischen Verlustspektren einiger in der Gruppe (z. B. von Burak Cetinkaya) gemessenen Polymere (PPG<sub>13–91</sub>) gezeigt [GHB10]. Hierbei stellt sich bei abnehmender Separation des Debye-Prozesses ein Ansteigen der Amplitude der Überstrukturrelaxation für abnehmende Kettenlängen ein. Eine größere Struktur sorgt hier also für eine Abnahme der Relaxationsstärke der Überstruktur (Normalmode). Polypropylenglycol ist aufgrund seiner Struktur (OH-terminiert) zusätzlich in der Lage, ein Wasserstoffbrückennetzwerk auszubilden. Jedoch scheint dies nicht zu einer Erhöhung des Gesamtdipolmoments der Polymere zu führen, wodurch die Normalmodenrelaxation in ihrer Amplitude klein im Verhältnis zum  $\alpha$ -Prozess ist. In der Abbildung 5.3 sind die Relaxationsmaxima modellunabhängig ausgewertet. Die Amplitude der Überstrukturrelaxation sowie ihre charakteristische Frequenz wird dabei relativ zur strukturellen Relaxation abgelesen. Bei den Substanzen 3M3H, 4M4H und PPG<sub>13</sub> wird das Eintreten der niederfrequenten Schulter als Maß für die Überstrukturrelaxation genutzt.

Die gestrichelte Linie in der Abbildung bildet die Proportionalität aus Gleichung 5.1 ab. Es treten zwei verschiedene Zweige in dieser Darstellung auf:

1. Die Monohydroxyalkohole, deren Debye-Relaxation eine größere bzw. vergleichbare Amplitude im Vergleich zur strukturellen Relaxation aufweisen. Diese folgen jedoch in dieser Abbildung keiner direkten Korrelation. Aufgrund der starken Überlagerung der Relaxationsprozesse bei geringer Separation gestaltet es sich außerdem als schwierig, einen Startpunkt zu definieren. Dieser müsste die kleinstmögliche Assoziation darstellen, die eine detektierbare Überstruktur bildet.
2. Die Polymere der Propylenglycole bilden den unteren Ast mit einem Amplitudenverhältnis, welches kleiner als die  $\alpha$ -Relaxation ist. In diesem Ast finden sich auch die Monohydroxyalkohole 3M3H und 4M4H, bei denen nur unterhalb von 175 K eine niederfrequente Zusatzmode detektierbar ist. (Die temperaturabhängigen dielektrischen Verlustspektren dieser Alkohole sind in Abbildung A.1 im Anhang zu finden.)



**Abbildung 5.3:** Das Verhältnis der Relaxationsstärken des Debye-Prozesses (bzw. der Normalmode für Polymere) zur strukturellen Relaxation gegen die Separation dieser für die Substanzen aus Abbildung 5.2. Die genutzten Temperaturen sind identisch mit denen jener Abbildungsbeschreibung. Die gestrichelte Linie ist ebenfalls mit der aus Abbildung 5.2 identisch. Zusätzlich ist 1-Propanol [BMLL15] (orange) eingetragen.

Um eine klare Aussage über eine mögliche Korrelation zu treffen, sollten mehr Substanzen untersucht und eingetragen werden. Aufgrund der Datenlage in Abbildung 5.3 kann zumindest zwischen erhöhtem Amplitudenverhältnis durch Überstruktur (oberer Ast) und verringertem Amplitudenverhältnis aufgrund von Assoziationen (unterer Ast) unterschieden werden.

Um zu erläutern, wieso sich hier verschiedene Äste ausbilden, muss betrachtet werden, woraus sich die Messgröße der Permittivität  $\varepsilon^*(\nu)$  zusammensetzt: Die dielektrische Spektroskopie zeigt die Korrelationsfunktion der Dipole und ist somit abhängig vom Produkt des Dipolmoments  $\mu$  und ihrer Anzahl  $n$ :

$$\Delta\varepsilon \propto n\mu^2. \quad (5.3)$$

Hierbei sind durch die Proportionalität mehrere Möglichkeiten gegeben. Zum einen können sich sehr große Überstrukturen bilden, welche die Viskosität stark erhöhen und somit eine große Separation des  $\alpha$ - und des Debye-Prozesses zeigen und ein großes Dipolmoment  $\mu$  aufweisen. Dabei ist davon auszugehen, dass die Anzahl  $n$  der Strukturen mit solch einem Dipolmoment eher gering ist. Zum anderen ist es möglich, dass sich viele kleinere Strukturen bilden, die eine geringere Separation aufweisen, jedoch in der Amplitude  $\Delta\varepsilon$  ähnlich den großen Strukturen sind. Mit dieser Überlegung kann der Unterschied der Alkohole 2E1B, 2E1H und 6M3H diskutiert werden.

Im unteren Ast werden die Polymer-Strukturen bei zunehmender Separation größer, das Dipolmoment einer Kette bleibt jedoch annähernd gleich. Dadurch erhöht sich bei Vergrößerung der Struktur bei gleichem Dipolmoment die Separation  $\nu_D/\nu_\alpha$ . Die Amplitude nimmt mit steigender Kettenlänge ab, da die Anzahl der Dipole im gleichen Volumen bei größeren Strukturen, an die die Dipole gekoppelt sind, abnimmt.

Ein kurzer Überblick über diese Daten ergibt:

1. Die bisherigen Daten zeigen verschiedene „Äste“ der relativen Amplituden zur Separation der Überstruktur-Relaxation zum strukturellen Relaxationsprozess.
2. Der obere Ast wird von kettenbildenden Alkoholen  $g_K > 1$  gebildet, die Unterschiede in ihren Assoziationen aufweisen.
3. Im unteren, d.h. Polymer-Ast, wird das Dipolmoment der Kette mit zunehmender Kettenlänge ausgedünnt, während gleichzeitig die Separation erhöht wird.
4. Die Monohydroxyalkohole 2H1D, 4M3H und 3M4H sind nicht eindeutig zuzuordnen und bilden vielleicht einen zusätzlichen „Ast“, der sich durch ein Amplitudenverhältnis nahe 1 auszeichnet.

Allein auf Grundlage der dielektrischen Daten ist es nicht möglich zu entscheiden, ob Abweichungen von einer breiteren Korrelation als Folge von unsystematischen Schwankungen der relativen Amplitude oder der Entkopplung des Debye-Prozesses von der strukturellen Relaxation auftreten. Bei der Überprüfung, ob breitere Korrelationen von Debye- und  $\alpha$ -Relaxation Bestand haben können, sollten daher Materialeigenschaften untersucht werden, die unabhängig von der Amplitude der gesamten Dipolmomentschwankungen sind, aber dennoch auf supramolekulare Assoziationen reagieren. Obwohl lange Zeit angenommen wurde, dass der Debye-Prozess in Monohydroxyalkoholen nur dielektrisch aktiv ist, ist die Rheologie in diesem Zusammenhang am nützlichsten. Diese Technik ist seit 2014 [GFH<sup>+</sup>14] ein etabliertes Werkzeug, um nicht nur die strukturelle, sondern auch die supramolekulare Relaxation in diesen wasserstoffgebundenen Flüssigkeiten zu untersuchen [BK01].

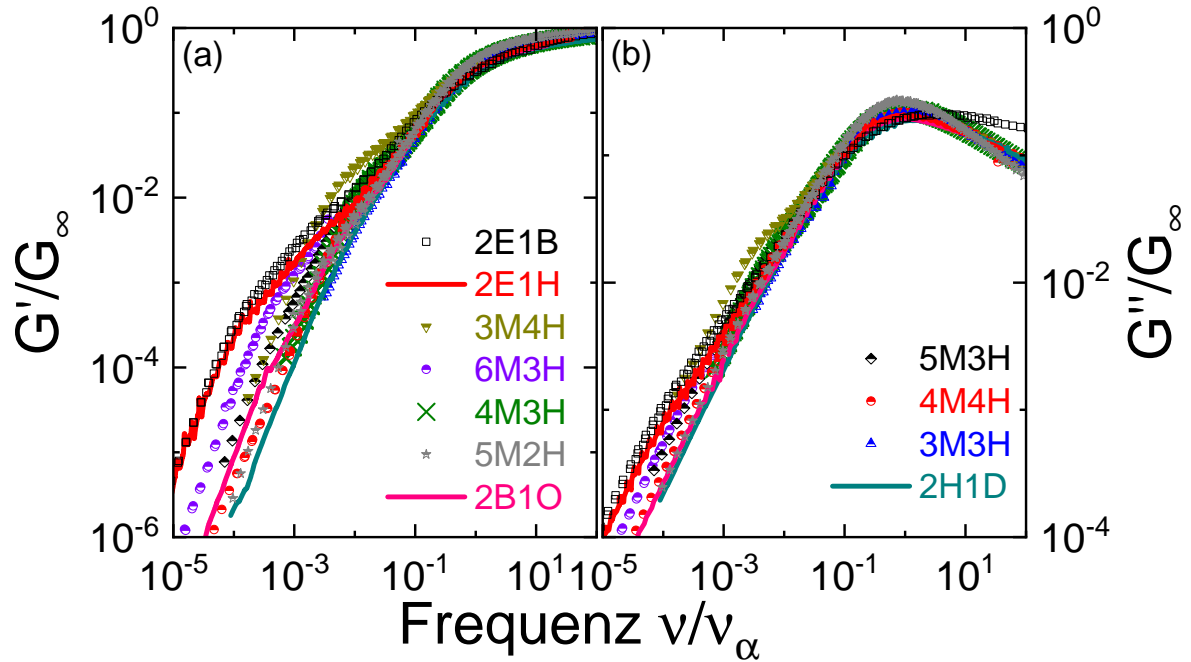
## 5.2 Korrelation der Überstrukturparameter der Rheologie

Nun soll die Korrelation der Überstrukturparameter mittels Rheologie untersucht werden. In Abbildung 4.12 ist dargestellt, dass die mechanische Spektroskopie ebenfalls strukturelle und Überstrukturrelaxationen zeigt.

Zuerst wird auf die Modul-Darstellung in der Rheologie eingegangen. Diese wird im Normalfall mit den dielektrischen Messgrößen der Permittivität  $\varepsilon'(\omega)$  und  $\varepsilon''(\omega)$  verglichen. Jedoch handelt es sich hierbei um Vergleiche von Moduln und Nachgiebigkeiten, weshalb Eigenschaften wie die Relaxationszeiten oder auch die Amplituden der verschiedenen Prozesse nicht übereinstimmen. In einigen Abbildungen zuvor (z. B. in Abbildung 2.14 und 3.4) sind bereits Schubmodulmessdaten von Polymeren und Monohydroxyalkoholen dargestellt. Die mechanischen Antworten der Monohydroxyalkohole aus Abbildung 5.2 sollen nun in einen größeren Zusammenhang gebracht werden.

In Abbildung 5.4 werden die Speicher- (a) sowie die Verlustmodulmasterkurven (b) einiger Alkohole, welche in der Bildunterschrift aufgelistet sind, gezeigt. Diese sind für eine bessere Übersicht auf die charakteristische Frequenz der strukturellen Relaxation und auf den Parameter  $G_\infty$  in der Amplitude normiert.

Von niedrigen Frequenzen kommend ist in Abbildungsteil (a) die Steigung der Terminalmode erkennbar, die sich als  $G'(\nu)^\beta$  mit  $\beta = 2$  identifizieren lässt [Fer80]. Die Steigung ändert sich und ein Zwischenregime beginnt, bis sich bei sehr hohen Frequenzen ein Plateau  $G_\infty$  bildet. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass sich die Steigungsänderungen innerhalb der Tieffrequenzflanke der Alkohole in einer Einhüllenden, die durch 2E1H bzw. 2E1B definiert ist, abspielen. Die einzige Ausnahme bildet hier 3M4H, welches eine stärkere Ausprägung beim Einsetzen der Terminalmode zeigt.



**Abbildung 5.4:** Schubmodulmessdaten der Monohydroxyalkohole 2E1B, 2E1H, 3M4H, 6M3H, 5M3H, 4M3H, 4M4H, 5M2H, 2B1O, 2H1D und 3M3H auf  $G_\infty$  normiert gegen die auf den  $\alpha$ -Prozess skalierte Frequenz aufgetragen. In (a) sind die Speichermodulmasterkurven und in (b) die Verlustmodulmasterkurven dargestellt. Auf der Niederfrequenzflanke bildet sich aufgrund der Überstrukturrelaxation eine Schulter aus.

Im Abbildungsteil (b) werden die skalierten Verlustmodulmasterkurven der gleichen Monohydroxyalkohole gezeigt. Durch die skalierte Auftragung der Masterkurven ist hier ein einheitlicher Verlauf von hohen zu niedrigen Frequenzen bis zum Erreichen der Terminalmode gut zu erkennen.

Basierend auf den gezeigten Darstellungen lässt sich die Separation zwischen struktureller und Überstrukturrelaxation anhand des Einsetzens der Terminalmode bestimmen. Es ist jedoch schwierig, die Amplitude dieser zu definieren. Eine Analyse durch Kurvenanpassungen von Distributionen von Relaxationszeiten wäre möglich, was aufgrund der großen Anzahl von Anpassungsparametern viele Freiheiten zuließe. Daher soll hier eine modellunabhängige Skalierungsvariante eingeführt werden. Hierbei werden Änderungen der mechanischen Eigenschaften in der Viskositätsdarstellung quantifiziert.

### 5.2.1 Viskositätsüberhöhung

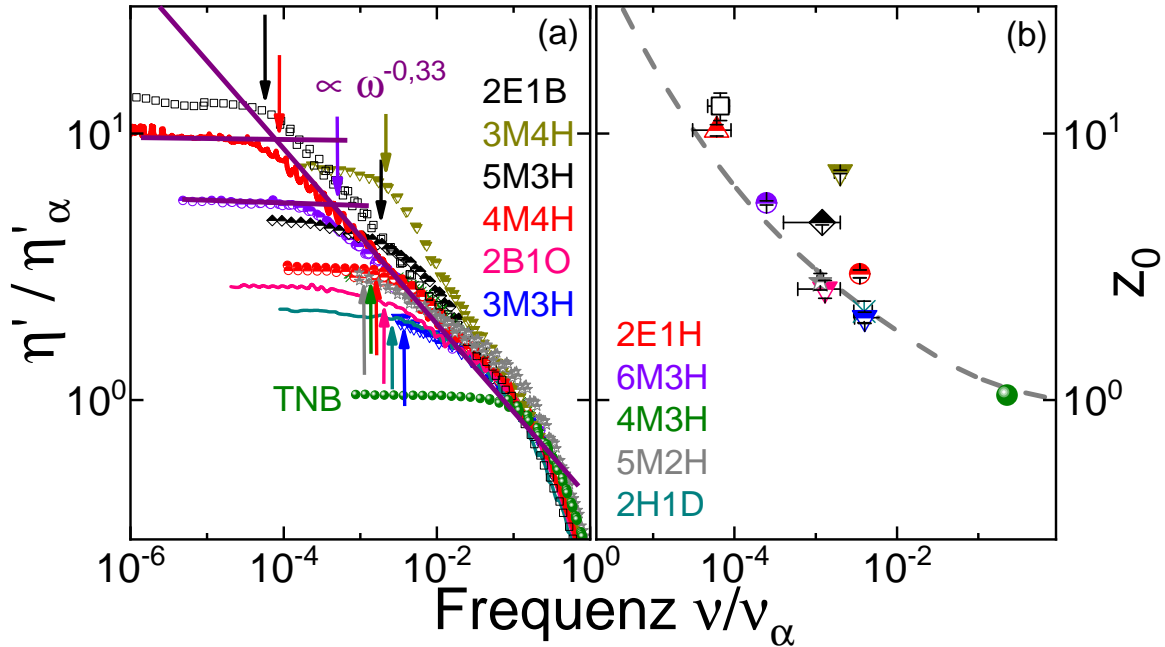
Die Darstellung der Viskosität wurde bereits bei Gainaru et al. [GFH<sup>+</sup>14] genutzt, um Überstrukturrelaxationen in Alkoholen sichtbar zu machen. Ein Parameter, der die Amplitude der Überstruktur charakterisiert, wird im weiteren Verlauf als Viskositätsüberhöhung  $z_0$  bezeichnet und ist definiert als:

$$z_0 = z(\nu \rightarrow 0) = \frac{\eta'(\nu \rightarrow 0)}{G_\infty / 2\pi\nu_{\max}}. \quad (5.4)$$

Die Annahmen hierbei sind, dass sich die Viskosität aufgrund der Überstruktur im Vergleich zur strukturellen Relaxation erhöht.

## 5 Skalierung der Überstrukturrelaxation

Durch die Skalierung auf den  $\alpha$ -Prozess ergibt sich hierbei ein Plateauwert im niederfrequenten Bereich, der die Viskositätsüberhöhung  $z_0$  anzeigt. Daher sollte  $z_0$  für einfache Flüssigkeiten etwa 1 sein, während für assoziierte Flüssigkeiten größere Werte erwartet werden.



**Abbildung 5.5:** (a) Darstellung der Auswertungsmethode der Viskositätsüberhöhung anhand einiger Alkohole. Der Realteil der Viskosität ist nach Gleichung 5.4 in der Amplitude und mittels Maximumbestimmung in  $G''(\omega)$  auf die Relaxationsfrequenz der strukturellen Relaxation normiert. TNB bietet das Beispiel einer einfachen Flüssigkeit. Eingezeichnet ist eine Gerade mit der Steigung  $\omega^{-1/3}$ , die den intermediären Bereich zwischen struktureller und Überstrukturrelaxation empirisch beschreibt. Die Pfeile deuten auf die Positionen, an denen die Viskositätsüberhöhung abzulesen ist. Die lilafarbenen horizontalen Linien dienen als Beispiel der Bestimmung des Parameters  $z_0$  an der Substanz 2E1H (rot) und 6M3H (violett). Die Separation ( $\nu_z$ ) ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden des intermediären Bereiches und der der  $z_0$ -Bestimmung. In (b) sind die Überhöhungswertepaare für alle Alkohole gegeneinander aufgetragen. Die graue, gestrichelte Linie dient dazu, das Auge zu leiten.

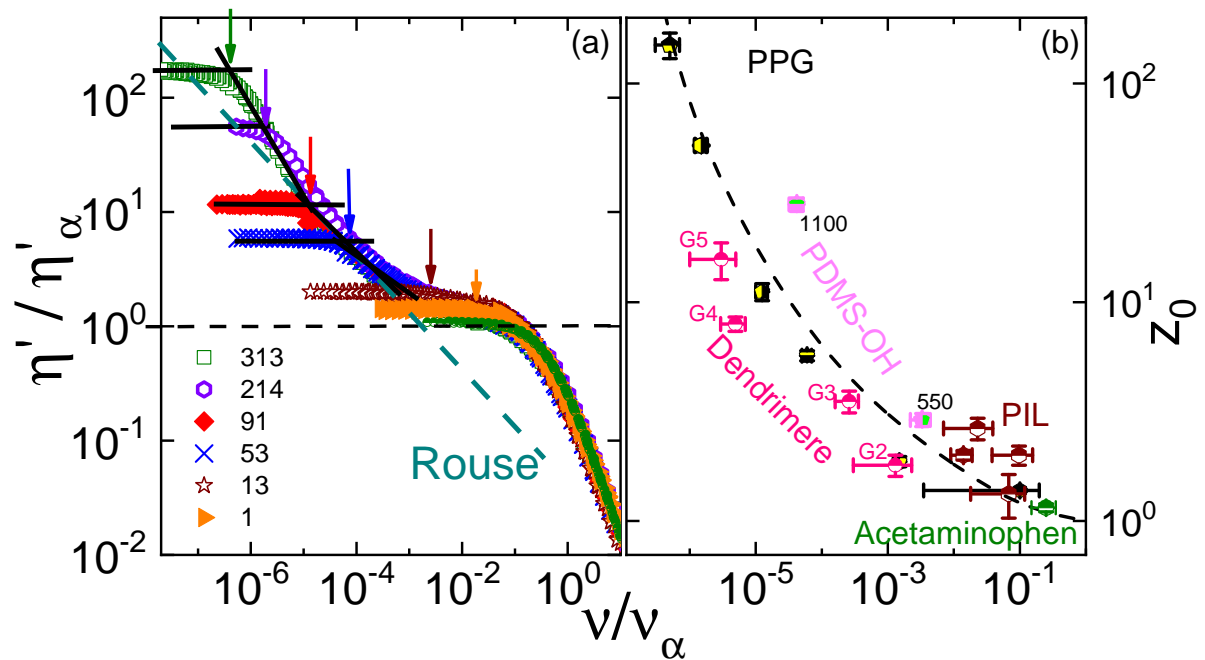
Um zu überprüfen, ob sich hierbei eine Korrelation der Parameter einstellt, also ob eine erhöhte Viskosität zu einer größeren Separation führt, wird der Parameter  $z_0$  für einige Substanzen gegen die Separation  $\nu_z$  ihrer Relaxationsprozesse aufgetragen. Die Separation wird anhand des Schnittpunktes des intermediären Bereiches (zwischen Debye- und  $\alpha$ -Relaxation) mit dem Plateauwert des Realteils der Viskosität bestimmt. In Abbildung 5.5 (a) ist dieser Punkt anhand von Pfeilen in den Farben der dargestellten Alkohole angedeutet, sowie für 2E1H und 6M3H anhand des Schnittpunkts zweier violetter Geraden verdeutlicht. Der intermediäre Bereich fast aller Alkohole wird durch eine Gerade mit Steigung  $\omega^{-1/3}$  beschrieben. Das Oktanol-Isomer 3M4H fällt durch eine Abweichung von diesem Verhalten auf, wird jedoch im Folgenden im gleichen Maße ausgewertet wie die restlichen Substanzen. Der intermediäre Bereich gibt ein universelles Verhalten, welches durch die OH-Mode dominiert wird (Kapitel 4). Da die Präsentation alle Spektren in einem Graphen unübersichtlich ist, werden in Abbildungsteil (b) die Überhöhungsparameter gegeneinander aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen den möglichen Ungenauigkeiten der Anpassung, wenn der intermediäre Bereich von einer durchgängigen Steigung abweicht und durch andere genähert werden kann ( $\Delta\nu_z$ ) und der Plateauwert nicht genau definiert ist ( $\Delta z_0$ ).



Die Abbildung 5.5 (b) zeigt den Trend, dass eine größere Viskositätsüberhöhung  $z_0$  eine höhere Separation  $\nu_z$  zur Folge hat. Ebenfalls in der Abbildung ist TNB in grün eingetragen, welches die Rolle der einfachen Flüssigkeit übernimmt und keine Viskositätsüberhöhung zeigt.

Für die hier gezeigten Monohydroxyalkohole kann die Aussage einer Korrelation zwischen Viskositätsüberhöhung  $z_0$  und Separation  $\nu_z$  bestätigt werden. TNB als einfache Flüssigkeit kann den Beginn dieser Korrelation darstellen. Um eine allgemeingültige Aussage zu treffen, werden nachfolgend weitere Stoffgruppen auf ihre Viskositätsüberhöhung untersucht.

Als eine dieser Stoffgruppen werden Polymere präsentiert. Diese zeigen in der dielektrischen Spektroskopie starke Unterschiede zu den Monohydroxyalkoholen (Abbildung 5.2).



**Abbildung 5.6:** Abbildungsteil (a) zeigt die Viskositätsüberhöhung  $\eta'/\eta_\alpha$  der Polymere Polypropylenglykol<sub>1–313</sub> gegen die auf den  $\alpha$ -Prozess skalierte Frequenz aufgetragen. Außerdem das Spektrum der Substanz Acetaminophen (grün). Die Pfeile stellen wiederum die Position des Überhöhungspunktes dar. Die gestrichelte cyanfarbene Linie illustriert die vom Rouse-Modell vorhergesagte Steigung in der Viskositätsauftragung. In (b) sind die Überhöhungsparameter gegeneinander aufgetragen. Zusätzlich zur PPG-Reihe finden sich hier PDMS-OH<sub>550</sub> und PDMS-OH<sub>1100</sub> sowie Dendrimere der Generationen 2 bis 5 [HGC<sup>+</sup>15], polymerisierte ionische Flüssigkeiten (PIL) [FWH<sup>+</sup>15] und die einfache Flüssigkeit Acetaminophen.

Die gemessenen Viskositätsmasterkurven der Reihe PPG werden in der Abbildung 5.6 (a) in der Überhöhungsdarstellung präsentiert. Hierbei fällt eine Steigungsänderung im intermediären Bereich dieser Stoffgruppe auf. Zunächst ist dieser Bereich zwischen den Monomereinheiten 1 – 13 eher flach, steigt an bis dieser eine Steigung annimmt, die dem Rouse-Modell  $(\nu/\nu_\alpha)^{-0,5}$  entspricht (53 – 91), bis hin zum Verschlaufungsbereich, in dem eine  $(\nu/\nu_\alpha)^{-1}$ -Proportionalität einsetzt. Die Zahlen der Legende beziehen sich auf die Anzahl der Monomereinheiten, die dieses Polymer bilden. Die schwarzen horizontalen Linien entsprechen dem Plateauwert der Viskositätsüberhöhung und schneiden die verlängerte Steigung des intermediären Bereichs am Punkt der Separation.

## 5 Skalierung der Überstrukturelaxation

Diese Darstellung zeigt, dass größere Polymerstrukturen eine erhöhte Separation und Viskositätssteigerung zeigen. Der intermediäre Bereich ist jedoch im Gegensatz zu den Monohydroxyalkoholen nicht wohldefiniert.

Im Abbildungsteil (b) sind die Parameter der Viskositätssteigerung der in dieser Arbeit gemessenen Polymere PPG, sowie PDMS-OH<sub>1100</sub> und PDMS-OH<sub>550</sub> dargestellt. Zudem eingetragen sind polymerisierte ionische Flüssigkeiten (braun), deren Kettenstrukturen bis zu 109 Monomereinheiten [FWH<sup>+</sup>15] Länge erreichen. Einige Dendrimere (auf Basis von Polypropylenimine) sind ebenfalls eingefügt [HGC<sup>+</sup>15]. Dendrimere sind sternförmige Polymerstrukturen, die sich in sogenannten Generationen, also Schalen, um die erste Monomereinheit bilden. Je höher die Generation, desto größer ist die Struktur. Generation 5 bedeutet, dass sich fünf ringartige Lagen um die Monomereinheit angelagert haben.

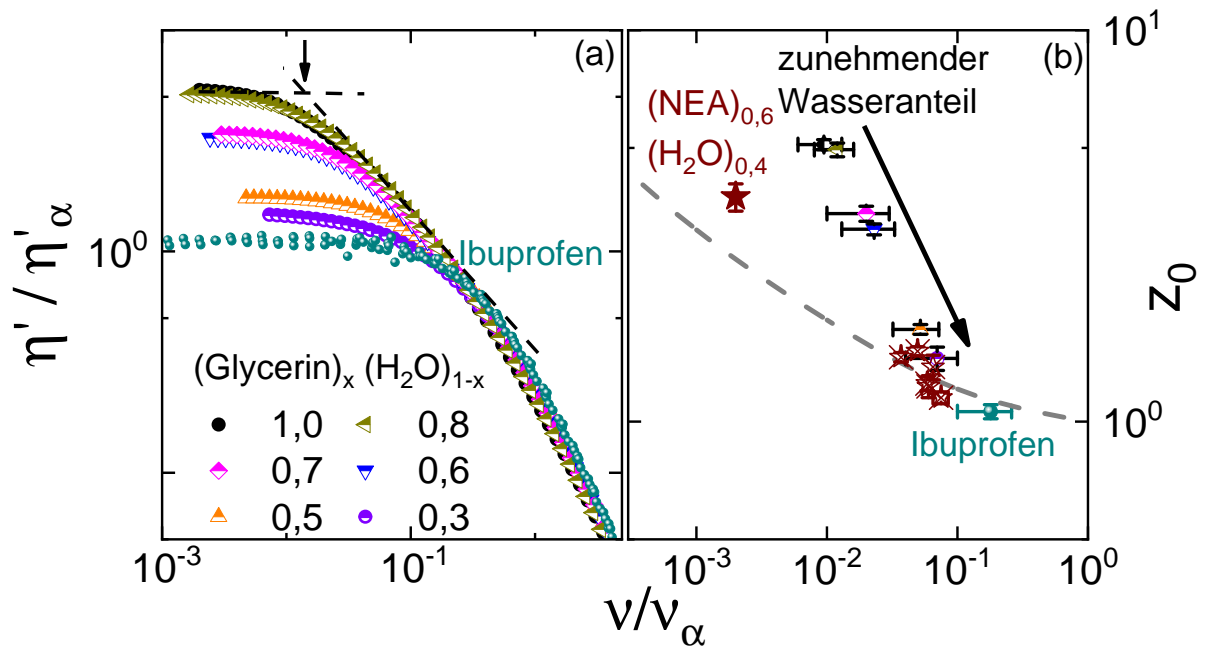
Die beiden rosa Punkte entsprechen den Parametern für PDMS-OH<sub>1100</sub> (oben links) und PDMS-OH<sub>550</sub> (unten rechts). Als einfache Flüssigkeit ist Acetaminophen gewählt. Die schwarze gestrichelte Linie ist hierbei eingezeichnet, um das Auge zu führen und entspricht der Linie aus Abbildung 5.5 (b), welche die Monohydroxyalkohole beschreibt. Es stellt sich somit auch substanzklassenübergreifend eine breite Korrelation ein.

Als nächstes soll Wasser in die Korrelation eingefügt werden. Dies gestaltet sich aufgrund von Kristallisationseffekten als schwierig. Daher werden Mischungen mit „Frostschutzmitteln“ auf ihre Skalierungseigenschaften geprüft. In Abbildung 5.7 sind Glycerin und N-Ethyl-Acetamid (NEA) in Mischung mit Wasser präsentiert. Für Glycerin werden Messdaten aus [JGAS<sup>+</sup>18] auf ihre Viskositätssteigerung untersucht. Den Daten von NEA in Mischung mit Wasser liegen Messungen von Henning Sturmeit [Stu16] zugrunde. Die Viskositätskurven der Mischung von Glycerin mit Wasser sind in Abbildung 5.7 (a) dargestellt. Der intermediäre Bereich des mehrwertigen Alkohols zeichnet sich durch einen stetigen Übergang der Steigung von der strukturellen Relaxation zur Überstrukturmode, und damit einem Plateau, aus. Der Schnittpunkt dieses Plateaus mit der Verlängerung des intermediären Bereichs, verdeutlicht durch den Pfeil, bildet wiederum den Parameter der Viskositätssteigerung. Dieser wird für die einzelnen Graphen, wie in Abbildung 5.5 beschrieben, abgelesen und in Abbildung 5.7 (b) eingetragen.

Die hier gezeigte einfache Flüssigkeit ist Ibuprofen. Wie im Kapitel 4 beschrieben, wird dieses durch das RBM beschrieben und bildet keine Überstrukturen aus. Es soll in dieser Abbildung als Startpunkt der Korrelation dienen. Die Viskositätssteigerung sowie die Separation nehmen in der Mischreihe des Glycerin mit steigendem Wasseranteil ab. Dies wird mit dem schwarzen Pfeil in der Abbildung verdeutlicht. Glycerin als mehrwertiger Alkohol besitzt insgesamt drei OH-Gruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Daher ist es nicht verwunderlich, dass eine Überstruktur durch Steigerung detektierbar ist. Die Eigenschaften von Wasser werden hauptsächlich durch die Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt.

Warum wird dann die Viskosität herabgesetzt, wenn beide Substanzen gemischt werden? Eine Erklärung ist, dass sich die Wassermoleküle an das Glycerin binden und jede weitere Überstrukturbildung dadurch verhindern, sich also nur kleine kugelförmige Assoziationen aus Molekülen bilden. Diese setzen die Viskosität herab, da sie kaum Bindungen mit anderen „Kugeln“ eingehen und sich aneinander vorbeischieben. Die Wasserverbindung des NEA beschreibt ein gegenläufiges Verhalten. Mit zunehmendem Wassergehalt erhöhen sich die Viskosität und die Separation bezogen auf den  $\alpha$ -Prozess. Die Summenformel von NEA ist in Tabelle 3.2 dargestellt. Dieses kann aufgrund seiner polaren NH- und CO-Gruppe transiente Bindungen mit anderen Molekülen eingehen. Anhand der Steigerungsdarstellung werden in reinem NEA jedoch eher kleine Assoziationen gebildet. In Verbindung mit Wasser können augenscheinlich größere Strukturen gebildet werden.





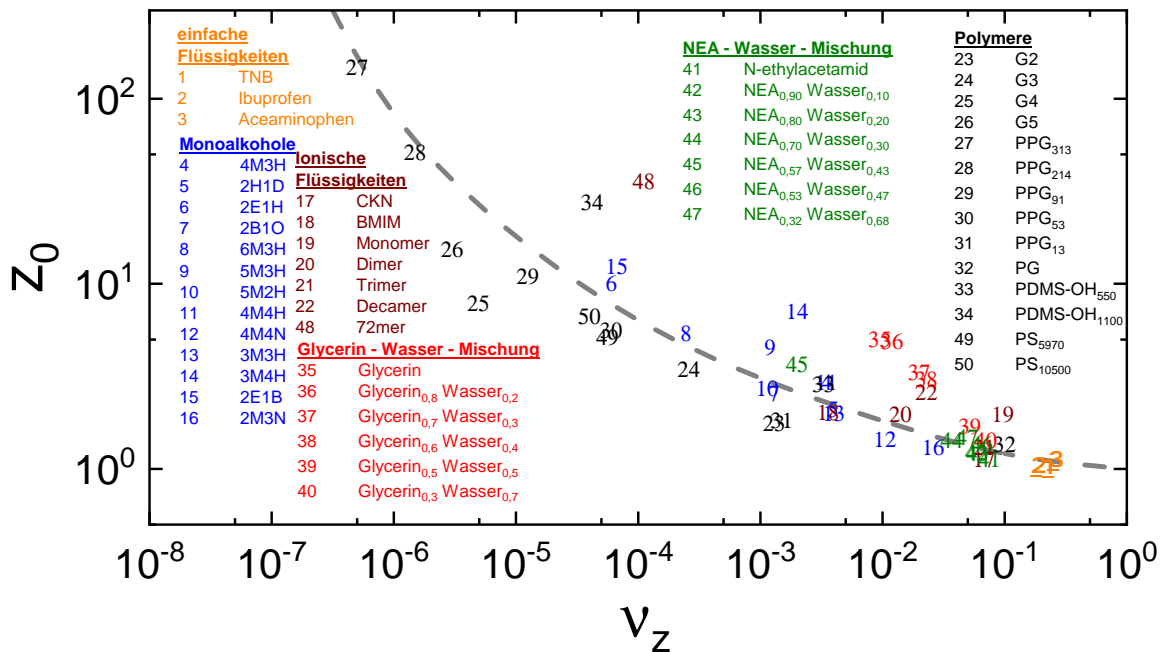
**Abbildung 5.7:** (a) Glycerin-Wasser-Mischungen aus [JGAS<sup>+</sup>18]. Die Mischungsanteile des Glycerin sind farblich unterschieden. Der eingezeichnete Pfeil entspricht dem Schnittpunkt der Viskositätsüberhöhung mit der verlängerten Steigung des intermediären Bereichs für reines Glycerin. Als einfache Flüssigkeit ist Ibuprofen gewählt. In (b) sind die Überhöhungsparameter mit Fehlern eingetragen. Der schwarze Pfeil zeigt einen zunehmenden Wasseranteil in Glycerin-Wasser-Mischungen an. Zusätzlich sind NEA-Wasser-Mischungen als braune gekreuzte Sterne eingetragen. Diese zeigen alle einen ähnlichen Überhöhungsparameter und sind kaum zu unterscheiden. Eine Konzentration mit ca 60% NEA bildet die Ausnahme und ist extra gekennzeichnet. Die anderen Konzentrationen sind später erläutert.

Das Wassermolekül kann als ein Verbinder zwischen mehreren Molekülen wirken, sodass größere Gebilde entstehen können. Steigt die Wasserkonzentration jedoch zu hoch, entsteht genau der gegenteilige Effekt, welcher auch in den Glycerin-Wasser-Gemischen zu erkennen ist. Kugelförmige Assoziationen bilden sich durch die Wassermoleküle.

Um einen Gesamteindruck zu erhalten, sind die Überhöhungsparameter aller bisher gezeigten Stoffgruppen zusammen in Abbildung 5.8 als Zahlen eingetragen. Die einzelnen Stoffgruppen sind farblich unterschieden. Die Legende gibt die einzelnen Substanzbezeichnungen an.

Die einfachen Flüssigkeiten TNB, Ibuprofen, Acetaminophen und Propylenglycol bilden hierbei die untere Grenze der Darstellung. Diese zeigen keine Überstruktur, sind jedoch bei niedrigen Frequenzen verbreitert. Ihr  $z_0$  ist nahe 1. Die Separation wird auch durch die Verbreiterung der strukturellen Relaxation beeinflusst. Daher liegen diese Substanzen nicht bei einem Anfangswert von  $z_0 = 1$  und  $\nu_z = 1$ . Die Separationsparameter bei asymmetrisch verbreiterten Relaxationsspektren sind im Anhang in Abbildung A.3 dargestellt. Die überstrukturbildenden Flüssigkeiten streuen um die eingezeichnete Linie, welche keinen theoretischen Hintergrund hat und nur als Trendlinie für das Auge dient. Die ionischen Flüssigkeiten wie CKN (Punkte 17 - 22) zeigen eine Separation  $\nu_z \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ . In diesem Bereich liegen ebenfalls die Mischreihen mit Wasser. Die größere ionische Flüssigkeit aus [FWH<sup>+</sup>15], mit einer Kettenlänge von 72 Monomereinheiten, liegt jedoch schon bei einem Separationswert von  $\nu_z \approx 10^{-4}$ . Monohydroxyalkohole erstrecken sich von einer sehr geringen Separation  $\nu_z \approx 10^{-1}$  bis hin zu einem Wert  $\nu_z \approx 5 \cdot 10^{-5}$ . Bisher liegt kein Alkohol vor, der eine größere Separation aufweist als 2E1H bzw. 2E1B.

## 5 Skalierung der Überstrukturrelaxation



**Abbildung 5.8:** Viskositätsüberhöhungsparameter  $z_0$  gegen die Separation  $\nu_z$  aufgetragen. Zur besseren Übersicht wird auf Fehlerbalken verzichtet. Diese finden sich in den vorherigen Abbildungen. Die unterschiedlichen Stoffklassen sind farblich unterschieden: einfache Flüssigkeiten in orange, Monohydroxyalkohole in blau, ionische Flüssigkeiten in braun, Polymere in schwarz, Glycerin-Wasser-Mischungen in rot und NEA-Wasser-Mischungen in grün. Die gestrichelte Linie dient der Führung der Augen. Zudem eingetragen sind die Polystyrole PS mit Molekulargewichten 5970 und 10500  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$  [IOYO99] (49, 50) sowie die polymerisierte ionische Flüssigkeit mit einer Länge von 72 Monomereinheiten aus [FWH<sup>+</sup>15](48). Die Abbildung ist [BGB18b] entnommen und überarbeitet.

Die Polymere der PPG-Reihe zeigen eine Separation bis zu einem Bereich von  $\nu_z \approx 5 \cdot 10^{-7}$ . Leider liegen kaum Messdaten von Polymeren vor, welche die Normalmodenrelaxation und die strukturelle Relaxation auflösen. Das Polymer Polyisopren, dessen Überhöhungsparameter  $\eta/\eta_\alpha = 88713$  und dessen Separationswert  $\nu/\nu_{\text{max}} = 1,15 \cdot 10^{-9}$  beträgt, bildet eine Ausnahme und könnte in die Abbildung zusätzlich eingefügt werden. Auf die Eintragung ist verzichtet, da die Skalierung sonst unübersichtlich werden würde. Dieser Parameter ist jedoch kompatibel mit der Korrelation unter der Annahme, dass bei größeren Polymeren als das PPG<sub>313</sub> die Korrelation den Vorhersagen des Verschlaufungsbereichs folgt. In diesem Bereich sind die Verlustmoduln  $G''(\nu)$  der Polymere definiert durch einen Plateau-Bereich mit  $G''(\nu) \propto \nu^0$ . Durch die Berechnung der Viskosität wird für diese eine Proportionalität zu  $\nu^{-1}$  erwartet.

Eine Verlängerung der Korrelation nach dem größten PPG mit einer Steigung  $\nu_z^{-1}$  würde den Parameter des Polyisopren treffen, was nahelegt, dass die Beschreibung bei Erreichen des Verschlaufungsbereichs in Polymeren in der Überhöhungsdarstellung „einfach“ sein kann. Um hierüber jedoch eine klare Aussage zu treffen, sind mehr Daten vonnöten. Jedoch kann für den in der Abbildung gezeigten Bereich eine Korrelation der Überhöhungsparameter für alle Stoffgruppen bestätigt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Rheologie ein ideales Werkzeug ist, um das Verhältnis von supramolekularer und struktureller Antwort in glasbildenden Systemen zu untersuchen.

Diese Technik ist auch für Materialklassen anwendbar, in denen z. B. die dielektrische Spektroskopie wenig Nutzen bringt, weil einer dieser Prozesse maskiert wird (z. B. durch starke elektrische Leitfähigkeit, wie bei polymerisierten ionischen Schmelzen [FWH<sup>+</sup>16]) oder nicht mit extern angelegten Feldern koppelt (wie z. B. die Kettendynamik bei linearen Polymeren ohne Dipolmoment entlang der Hauptkette oder beispielsweise bei Dendrimeren [HGC<sup>+</sup>15]).

Basierend auf scherrheologischen Daten für eine Vielzahl von Flüssigkeiten wurde eine Korrelation der Viskositätsüberhöhung zur Separation der supramolekularen Struktur relativ zur strukturellen Relaxation ermittelt.

Für Monohydroxyalkohole quantifiziert diese Korrelation, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen die Viskosität beeinflussen.

Die vorliegenden Ergebnisse unterstreichen aber auch, dass zumindest für diese Flüssigkeiten der stark variierende Grad der orientierten dipolaren Assoziation Versuche der dielektrischen Spektroskopie, nach ähnlichen Korrelationen zwischen den Zeitskalen und relativen Stärken des Debye-Prozesses und der strukturellen Relaxation zu suchen, vereitelt hat.

Schließlich ist es wichtig zu betonen, dass die gegenwärtige rheologiebasierte Korrelation nicht auf Monohydroxyalkohole beschränkt ist, sondern zahlreiche andere komplexe Materialien wie (assoziiierende) Polymere, (polymerisierte) ionische Schmelzen, wässrige Lösungen und wahrscheinlich noch mehr Flüssigkeiten umfasst, die in zukünftigen Studien noch diskutiert werden dürften.

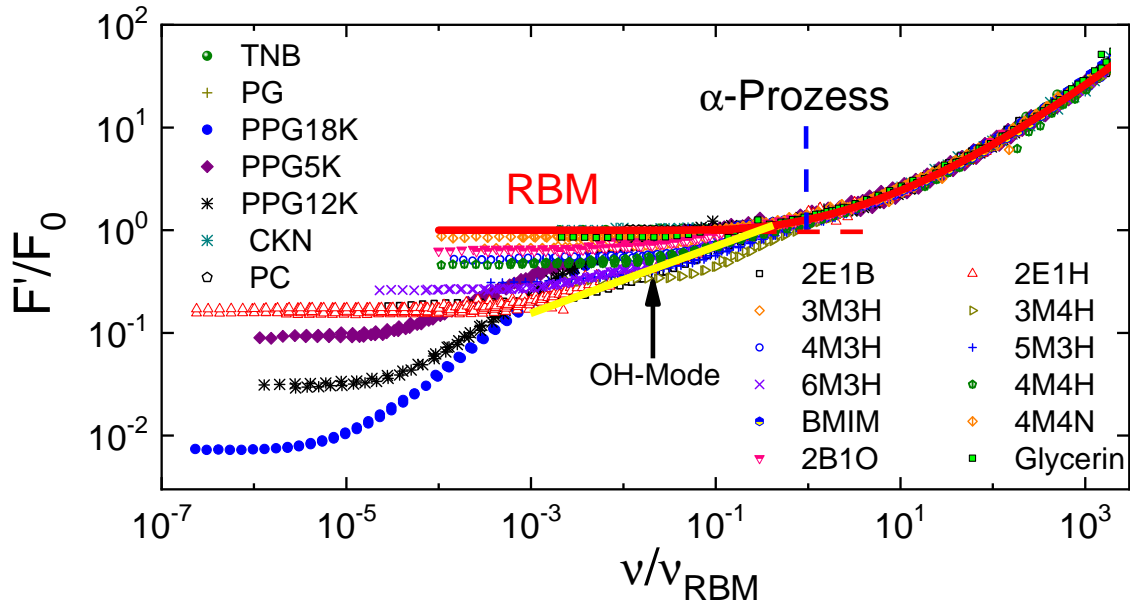
### 5.2.2 Fluiditätsabnahme

Im vorausgegangenen Kapitel ist die Fluiditätsdarstellung  $F'(\omega)$  an einfachen Flüssigkeiten diskutiert worden. Die Beschreibung gelingt dabei mit dem Random-Barrier-Model. Dieses versagt jedoch, sobald eine zusätzliche Relaxationsmode, zum Beispiel im niederfrequenten Bereich die Debye-Relaxation oder auch im hochfrequenten Bereich die  $\beta$ -Relaxation, aufgelöst werden kann. Für die strukturelle Relaxation ist der spektrale Verlauf jedoch universell. In diesem Abschnitt soll auf die Fluiditätsabnahme eingegangen werden, die aufgrund von Überstrukturen einsetzt. Hierzu werden die Masterkurven der Flüssigkeiten in die Fluiditätsdarstellung gebracht und mittels RBM auf die strukturelle Relaxation normiert.

Durch die Universalität der Überstrukturbildner im hochfrequenten Bereich der  $\alpha$ -Relaxation kollabieren diese zu einer nicht unterscheidbaren Kurve. Es sei angemerkt, dass aufgrund der  $\beta$ -Relaxation Abweichungen von dieser Universalität bei  $\nu/\nu_{\text{RBM}} \approx 10^4$  einsetzen, aber die Skalierung auf über drei Dekaden mit dem RBM ausreichend ist. In Abbildung 5.9 sind die Masterkurven auf den strukturellen Prozess mittels RBM normiert. Im niederfrequenten Bereich ergeben sich aufgrund der Überstrukturen Abweichungen vom RBM-Verhalten (rote Kurve).

Der intermediäre Bereich der Monohydroxyalkohole ist in der Abbildung durch eine gelbe Linie mit  $F'/F_0 \propto \nu_z^{1/3}$  dargestellt. Abweichungen im niederfrequenten Bereich dieser Mode setzen für 6M3H und 2E1H ein, was durch die Größe der Überstruktur begründet ist, die diese Alkohole bilden können. Je größer die Überstruktur, die gebildet werden kann, desto ausgeprägter zeigt sich die OH-Mode. Eine weitere Möglichkeit, diese stark ausgeprägte Mode zu untersuchen, ist die Komplianzdarstellung. Diese ist für einige Substanzen in Abbildung A.4 im Anhang zu finden. Dieser intermediäre Bereich ist nur für wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten sichtbar und befindet sich für alle gezeigten Alkohole bei einer ähnlichen Separation zur strukturellen Relaxationsmode  $\tau_\alpha/\tau_{\text{OH}} \approx 10^{-2}$ .

Polymere zeigen im niederfrequenten Bereich neben dem strukturellen Prozess eine stark ausgeprägte Normalmodenrelaxation. Zur Auswertung der Fluiditätsabnahme wird, wie im Kapitel der Viskositätsüberhöhung, der Schnittpunkt des einsetzenden Plateaus auf der niederfrequenten Seite der strukturellen Relaxation mit der Verlängerung des intermediären Bereiches genutzt.



**Abbildung 5.9:** Fluiditätsdarstellung einiger Substanzen auf die strukturelle Relaxation mittels RBM normiert. Das RBM ist als rote durchgezogene Linie eingezeichnet. Die rote gestrichelte, horizontale Linie verlängert das Plateau  $F_0$  des RBM, welches nach dem  $\alpha$ -Prozess (blaue gestrichelte, vertikale Linie) einsetzt. Die Flüssigkeiten variieren im niederfrequenten Bereich stark, während sie im hochfrequenten Bereich zu einer Kurve kollabieren. Die gelbe Linie gibt eine Proportionalität von  $F'/F_0 \propto \nu_z^{1/3}$  wieder. Der Pfeil verdeutlicht die Position der OH-Mode in den Alkoholen.

Dadurch wird der Amplitudenparameter  $F_0$  erhalten. Dieser wird als Kehrwert  $\Phi_z$  in Abbildung 5.10 gegen die Separation  $\nu_z$  aufgetragen.

$$\Phi_z = \frac{1}{F_0} \tag{5.5}$$

Durch den Kehrwert des Amplitudenparameters kann dieser direkt mit der Viskositätsüberhöhung verglichen werden. Im Grenzwert kleiner Frequenzen  $\lim_{\nu \rightarrow 0}$  sind nach Gleichung 2.36 :

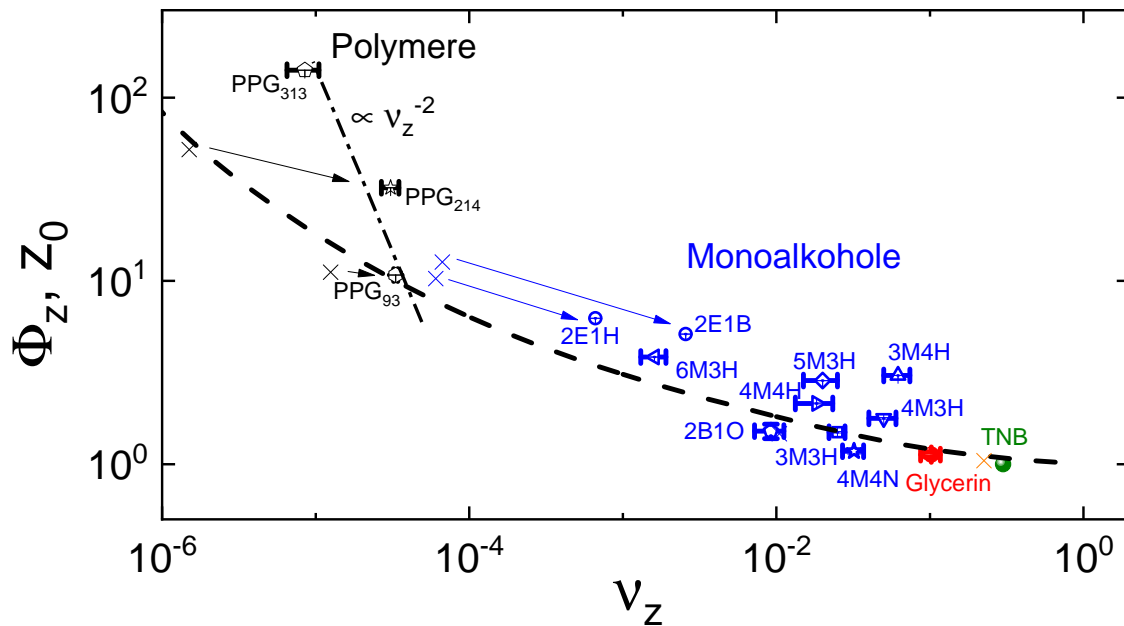
$$\begin{aligned} \eta'(\nu) &= \frac{G''(\nu)}{\nu} \\ \lim_{\nu \rightarrow 0} \eta'(\nu) &= G_\infty \tau_\alpha = z_0 \end{aligned}$$

und nach Gleichung 2.44:

$$\begin{aligned} F'(\nu) &\approx \frac{\nu G''(\nu)}{G'(\nu)^2 + G''(\nu)^2} \\ \lim_{\nu \rightarrow 0} F'(\nu) &= \frac{1}{G_\infty \tau_\alpha} = \frac{1}{F_0} \end{aligned}$$

und somit  $1/F_0 = z_0$ .

Im Vergleich mit der Viskositätsüberhöhung (gestrichelte Linie und Kreuze) sind die Separationen der Prozesse für die hier gezeigten Substanzen kleiner, also weiter nach rechts verschoben in dieser Darstellung als in der Viskositätsauftragung. Auch ihre Überhöhung ist herabgesenkt.



**Abbildung 5.10:** Der Kehrwert der Fluiditätsabnahme  $\Phi_z$  gegen die Separation  $\nu_z$  aufgetragen. Die einfache Flüssigkeit TNB ist in grün, Glycerin in rot, die Monohydroxyalkohole in blau und die Polymere in schwarz dargestellt. Die gestrichelte Linie ist die Augenführungslinie aus der Viskositätsüberhöhung. Die Strich-Punkt-Linie beschreibt eine  $\nu_z^{-2}$ -Proportionalität. Zur Verdeutlichung der Änderungen sind die mittels Viskositätsüberhöhung bestimmten Werte der Substanzen PPG<sub>214</sub> und PPG<sub>93</sub> als schwarze Kreuze, 2E1H und 2E1B als blaue Kreuze und TNB als orangenes Kreuz eingetragen. Die Pfeile dienen der Zuordnung der Punkte.

TNB als einfache Flüssigkeit kann wiederum als Startpunkt der Korrelation angesehen werden. Wie bereits in der Auftragung der Viskositätsüberhöhung startet auch die Korrelation in der Fluiditätsauftragung nicht bei  $\nu_z = \nu/\nu_{\text{RBM}} = 1$ , jedoch ist im Vergleich der Separationswerte  $\nu_z$  zu erkennen, dass die Separation der Flüssigkeit TNB in der Fluiditätsdarstellung (grüner Punkt) geringer ist als in der Viskositätsüberhöhung (orangenes Kreuz).

Die Monohydroxyalkohole finden sich, wie in der Viskositätsüberhöhungsdarstellung, in einem Bereich kleiner Überhöhung und größerer Separation wieder. Es treten jedoch wie schon bei TNB leichte Unterschiede auf. Die Separation ist hier geringer und die Überhöhung  $\Phi_z$  ist herabgesenkt gegenüber dem bestimmten  $z_0$ . Dies soll durch die Pfeile in der Abbildung 5.10 verdeutlicht werden. Die Polymere nehmen, nach Erreichen einer Kettenlänge von 93 Monomereinheiten, eine Steigung von  $\nu_z^{-2}$  ein. Dies ist steiler als die in der Viskositätsüberhöhung detektierte.

Die Unterschiede zwischen den Darstellungen ergeben sich aus der Normierung der Masterkurven der Flüssigkeiten. In der Viskositätsdarstellung wird die Normierung über die Maximumsposition des Verlustmoduls und die Bestimmung des hochfrequenten Grenzwertes des Speichermoduls vorgenommen. Hierbei treten Schwierigkeiten auf, sollten die Relaxationsmoden sich stark überlappen. Das Maximum kann dadurch nicht eindeutig bestimmt werden. Außerdem liefert die Skalierung auf  $G_\infty$  die Unsicherheit, dass der Grenzwert in der Messung erreicht wurde, wodurch die Überhöhung  $z_0$  eher zu groß abgelesen wird. Daher kann nur ein ungefährender Wert abgeschätzt werden. In der Fluiditätsdarstellung entfällt diese Skalierung aufgrund des Angleichens an das RBM, welches die strukturelle Relaxation hinreichend gut beschreibt.

### 5.3 Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken

Eine Korrelation der dielektrisch bestimmten Amplitudenverhältnisse zwischen Debye- und  $\alpha$ -Relaxation zur Separation ihrer charakteristischen Frequenzen in Alkoholen schlägt fehl. In kleinen Bereichen, wie zum Beispiel der homologen Reihe 2E1H, 2B1O und 2H1D ist die Betrachtung möglich, liefert aber kein aussagekräftiges Gesamtbild.

Ringartige Strukturen sind, wie in Abbildung 5.3 zu sehen, in diesem Zusammenhang nicht mit kettenartigen Strukturen zu vergleichen. Jedoch benötigen beide Arten von Strukturen ein gewisses Volumen, um sich zu reorientieren bzw. zu relaxieren. Ein größeres Volumen bedeutet mehr Reibung zwischen den Molekülstrukturen und dieses resultiert in einer höheren Viskosität, welche sich durch eine erhöhte Separation zwischen Überstrukturen und Molekülrelaxationen ( $\alpha$ -Prozess) bemerkbar macht. Diese Erhöhung ist unabhängig von der Art der Struktur, bzw. nicht so stark abhängig wie der Kirkwood-Faktor der dielektrischen Spektroskopie.

In der Rheologie ist ein Zusammenhang zwischen der Separation und der Viskositätsüberhöhung zwischen strukturellem Prozess und Überstruktur erkennbar. Größere Strukturen bewirken einen Anstieg der Viskosität und auch eine erhöhte Separation. Hierbei kann eine modellunabhängige Auswertung über die Viskositätsüberhöhung durchgeführt werden und auch eine modellabhängige, der das RBM zugrunde liegt. Beide liefern vergleichbare Ergebnisse. Die Skalierung auf die strukturelle Relaxation gestaltet sich in der Fluiditätsdarstellung einfacher. Durch die universelle Form dieser Darstellung lässt sich die Gleichung 4.7 an die Messdaten anpassen. Diese Vorgehensweise ist jedoch eher untypisch in der Rheologie. Die Viskositätsdarstellung bzw. die Moduldarstellung ist etabliert in der Forschung der Fließeigenschaften und daher besser vergleichbar mit Daten der Literatur. Aber eine Korrelation kann in beiden Darstellungen bestätigt werden. Eine theoretische Beschreibung des Zusammenhangs fehlt bisher.

Interessanterweise bildet sich ein Unterschied in den Abhängigkeiten aus: Polymere sind bei kleinerer Viskositätsüberhöhung  $z_0$  eher stärker separiert (kleineres  $\nu_z$ ) als Monohydroxyalkohole, erkennbar an den schwarzen Ziffern unterhalb der eingezeichneten Linie in Abbildung 5.8 und den blauen oberhalb. Dies ist auf kovalente Bindung zurückzuführen. Polymere bilden mit ihren Ketten keine Coulombschen Felder aus, die die Viskosität zusätzlich zu den Van-der-Waals-Kräften zwischen den Überstrukturen beeinflussen, Monohydroxyalkohole jedoch sehr wohl aufgrund ihres Dipolcharakters. Polymerisierte ionische Flüssigkeiten zeigen in diesem Zusammenhang, dass die Coulombschen Felder die Viskosität stark erhöhen können (vgl. hierzu die Position des PIL mit einer Kettenlänge von 72 Monomereinheiten).

Es können alle Arten von Überstrukturen in dieser Korrelation gefunden werden, somit ist sie **einfach**, wenn nicht sogar universell. Es sind viele Systeme von Substanzen gezeigt worden, die eine Überstruktur aufweisen bzw. kleinste Abweichungen vom „idealen“ Maxwell-Verhalten zeigen. Es ist auch möglich die Überstruktureigenschaften von Substanzen zu verändern z. B. durch das Anlegen von hohen Drücken [PWG<sup>+</sup>13]. Nachfolgend soll auf die Möglichkeit eingegangen werden, wie sich Überstrukturbildung begünstigen bzw. behindern lässt durch geeignete Mischsysteme. Es soll die Frage beantwortet werden, ob diese Mischungen derselben Abhängigkeit folgen.

Die Ergebnisse sind im nächsten Kapitel zu finden.



# 6 Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen

Monohydroxyalkohole, Wasser und verschiedene andere Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine Relaxationsmode aus, welche langsamer als ihre strukturelle Relaxation ist (vgl. hierzu die Kapitel 3, 4, 5). Diese Relaxationsmode wird, wenn sie transienten Charakter und einen annähernd monoexponentiellen Verlauf besitzt, Debye-Relaxation genannt. In diesem Kapitel wird auf die Veränderung der Stoffeigenschaften in Mischungen eingegangen. Hierzu werden Mischungen von Alkoholen sowie Mischungen zwischen einem Alkohol und einem sehr ähnlich aufgebauten Mischpartner, dessen OH-Gruppe durch ein Halogen ersetzt ist, untersucht. Messergebnisse aus der Rheologie und der dielektrischen Spektroskopie werden genutzt, um auf die Skalierungseigenschaften von ketten- bzw. ringbildenden Mischpartnern einzugehen. Hierbei treten Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten auf. Ein ideales Mischverhalten liegt vor, wenn sich messbare Größen wie Amplitude oder Relaxationszeit vergleichbarer Prozesse der Reinstoffe linear konzentrationsabhängig ändern.

Alle in diesem Kapitel gezeigten Konzentrationen  $x$  (in %) der Mischungen weisen einen Fehler von höchstens  $\Delta x = 1,5\%$  auf.

## 6.1 Änderung der Überstruktureigenschaften

Im Folgenden wird untersucht, ob die dielektrischen und mechanischen Eigenschaften der Mischsysteme ein „ideales Mischverhalten“ aufweisen oder von diesem abweichen. Zwei Beispiele seien hier gegeben, bei denen auf die Beschreibung der Amplitude und der Relaxationszeit  $\tau_D$  zurückgegriffen wird:

1. **Die Amplitude bzw. die Relaxationszeit  $\tau_D$  der Debye-Relaxation nimmt in der Mischung zu**, sodass die Amplitude und die Relaxationszeit in geeigneten Mischungen größer sein kann als in den reinen Substanzen. Effekte, die dies auslösen, sind Assoziationsänderungen der Moleküle von Ringen zu Ketten bzw. dass die Kettenlängen durch geometrische Faktoren in den Mischungen vergrößert werden.
2. **Die Amplitude bzw. die Relaxationszeit  $\tau_D$  der Debye-Relaxation nimmt in der Mischung ab**, sodass die Amplitude oder die Relaxationszeit in den Mischungen kleiner ist als vom „idealen Mischverhalten“ zu erwarten. Dies ist möglich, durch Verhinderung langer Kettenstrukturen in den Mischungen, wenn z. B. Halogenide die Wasserstoffbrückennetzwerke zerstören oder durch geometrische Faktoren Ringstrukturen bei der Überstrukturbildung bevorzugt werden.

Die zu beobachtende starke Änderung der Parameter lässt sich hierbei durch eine „neue“ Umgebung, sowie die Größe der Überstruktur, erklären. Das heißt, die Antwort der Substanz ist auch abhängig von ihrer Viskosität.

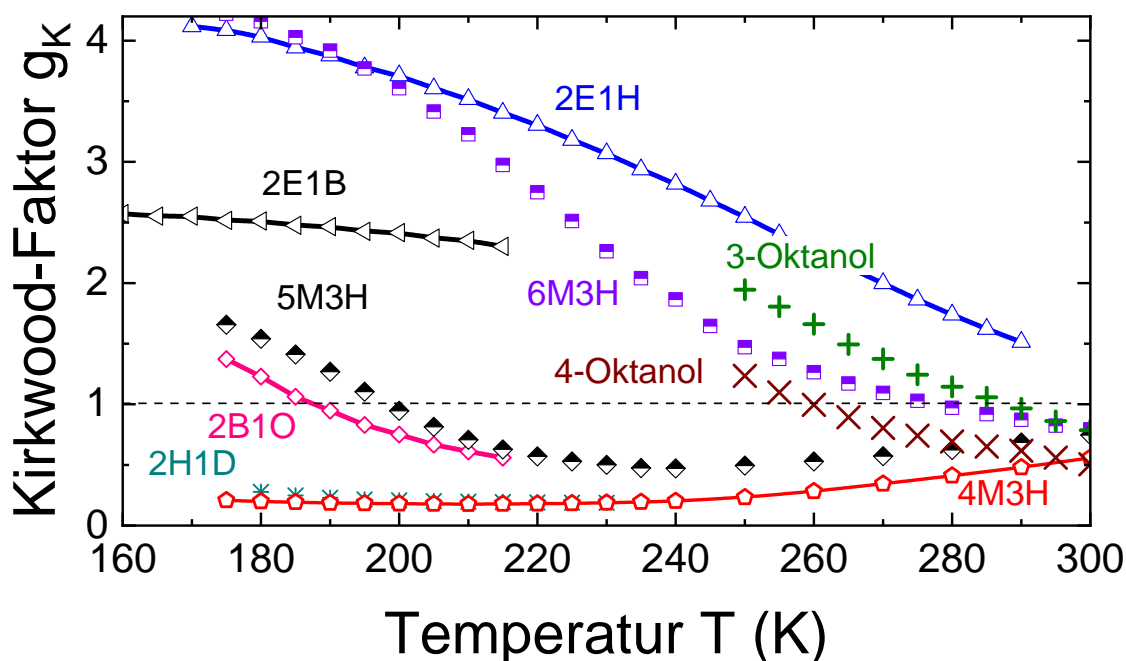
## 6.2 Überstrukturverstärkung

Zunächst soll auf die Überstrukturverstärkung eingegangen werden. Um eine Überstrukturverstärkung in einem binären Mischsystem zu erreichen, bietet es sich an, einen ringstrukturbildenden Alkohol als einen Mischpartner zu verwenden [BBG<sup>+</sup>14]. Das bedeutet, die Überstrukturordnung des Mischpartners 1 sollte eine Ring-/Dimer-/Trimerstruktur sein. Die Relaxationsstärke der Debye-Relaxation ist durch Mittelung der Dipolmomente der Struktur kleiner als oder ähnlich wie die Molekülrelaxationsstärke. Als erstes Beispiel für solche Mischsysteme soll als Mischpartner 1 4M3H vorgestellt werden. Dieser Kohlenwasserstoff wurde bereits vielfach untersucht [BBG<sup>+</sup>14, BBB<sup>+</sup>18, HJ14] und an ihm soll ein konzentrationsabhängiges Ringöffnungsverhalten gezeigt werden.

Die untersuchten Mischpartner sind: 2E1B, 2B1O, 2E1H und 2H1D.

Zur Definition des Assoziationsverhaltens der Moleküle wird der Kirkwood-Faktor [Kir39] herangezogen. Die Definition des Kirkwood-Faktors ist mit Gleichung 6.1 gegeben:

$$g_K = \frac{9\varepsilon_0 k_B T (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{\mu^2 n \varepsilon_s (\varepsilon_\infty + 2)^2}. \quad (6.1)$$



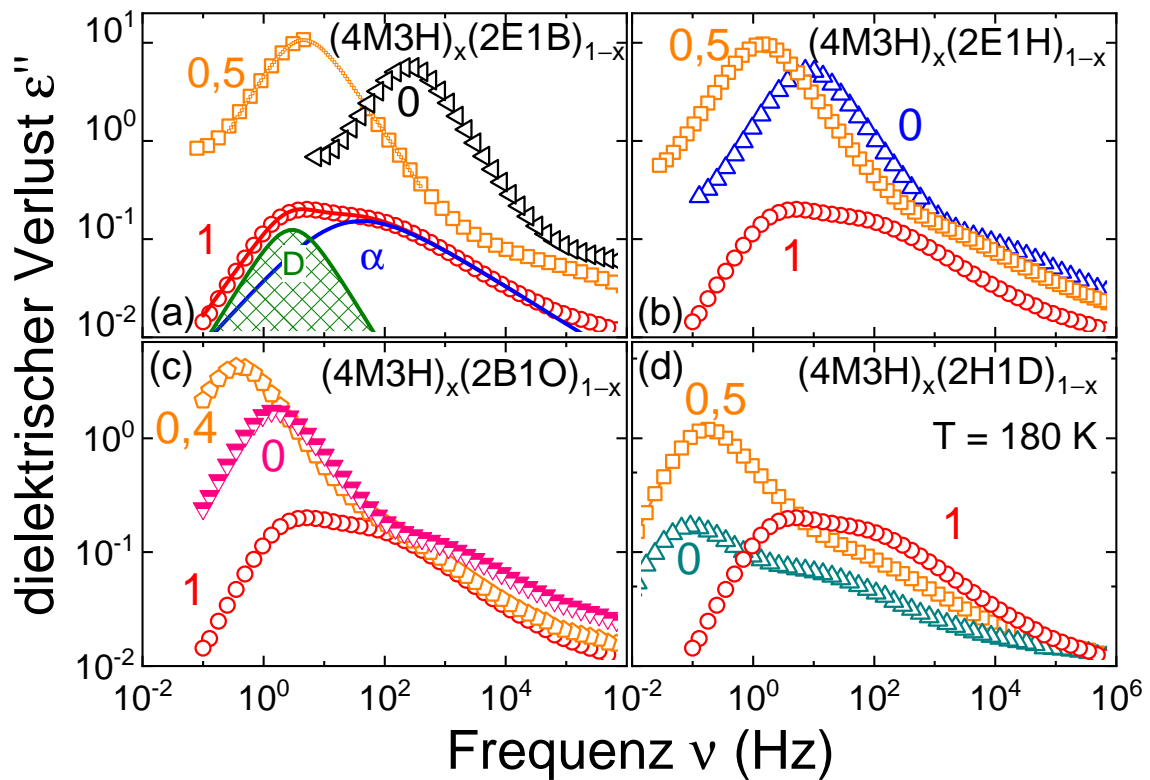
**Abbildung 6.1:** Temperaturabhängige Kirkwood-Faktoren einiger Monohydroxyalkohole farblich unterschieden aufgetragen, 2E1H als blaue Dreiecke, 2E1B als schwarze Dreiecke, 2B1O als pinke Rauten, 2H1D als cyan Kreuze, 4M3H als rote Fünfecke, 5M3H als schwarze Rauten, 6M3H als violette Quadrate, 3-Oktanol als grüne Plus und 4-Oktanol als braune X. Die gestrichelte schwarze Linie hebt die  $g_K = 1$  Marke hervor, die die Unterscheidung zwischen Ring- und Kettenbildnern zulässt. Diese Abbildung ist [BBB<sup>+</sup>18] entnommen und überarbeitet.

Ist der Kirkwood-Faktor kleiner als 1 wird von einem Ringbildner gesprochen, bei  $g_K > 1$  von einem Kettenbildner.



Zur Bestimmung dieses Faktors werden die Permittivität im Vakuum  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ , die Boltzmann-Konstante  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ , die Dipolstärke  $\mu = 1,68 \text{ D}$  (wobei  $1 \text{ D} = \text{Debye} \hat{=} 3,33564 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ ), und einige materialspezifische Parameter der dielektrischen Spektroskopie  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\infty$  und die Anzahldichte  $n$  benötigt.

Ein Überblick der Kirkwood-Faktoren der hier gezeigten Substanzen ist in Abb. 6.1 gegeben. Der Kirkwood-Faktor für 2E1H liegt in einem Bereich von  $4,1 > g_K > 1,5$  zwischen den Temperaturen von 170 K bis 290 K und fällt stetig. Bei 2E1B finden sich für die hier gezeigten Temperaturen von 160 bis 215 K Kirkwood-Faktoren von  $g_K = 2,5$  mit leicht fallender Tendenz auf  $g_K = 2,25$ . Beide Substanzen präferieren also über den gesamten Temperaturbereich eine kettenartige Struktur. Dagegen sind 2H1D (Temperaturbereich von 180 K bis 230 K konstant bei  $g_K = 0,2$ ) und 4M3H (Temperaturbereich 175 K bis 300 K) reine Ringbildner. Über den gesamten Temperaturbereich liegen ihre Kirkwood-Faktoren unterhalb von 1. Die Substanz 2B1O zeigt bei einer Temperatur von  $T \approx 187,5 \text{ K}$  einen Übergang von der Ketten- zur Ringstruktur für steigende Temperaturen. Als weitere Beispiele solcher Verhalten sind 5M3H [GWP<sup>+</sup>14], 6M3H, sowie 3- und 4-Oktanol gezeigt, für die Messungen im Hochfrequenzbereich im Rahmen dieser Dissertationsschrift durchgeführt wurden. Es ist also möglich, dass aus thermodynamischen Gründen Assoziationsänderungen auftreten.



**Abbildung 6.2:** Dielektrische Verlustspektren von 4M3H gemischt mit (a) 2E1B [BBB<sup>+</sup>18], (b) 2E1H [BWS<sup>+</sup>13], (c) 2B1O [BBB<sup>+</sup>18] und (d) 2H1D [BBG<sup>+</sup>14], alle bei 180 K aufgezeichnet. Für  $(4\text{M}3\text{H})_{0,5}(\text{2E}1\text{B})_{0,5}$  ist eine Linie hinzugefügt, die einen Debye Prozess interpoliert, da Messdaten in diesem Frequenzbereich fehlen. In Abbildungsteil (a) sind außerdem die Flächen der Debye-Relaxation (grün) und der strukturellen Relaxation (blau) unterhalb der Kurve von 4M3H hervorgehoben. Die Konzentrationen sind in der Abbildung beschrieben. Diese Abbildung ist [BBB<sup>+</sup>18] entnommen und überarbeitet.

## 6 Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen

Die Substanzen 2E1B, 2E1H, 2B1O und 2H1D werden nun mit 4M3H gemischt und ihre dielektrischen Verlustspektren werden miteinander verglichen. In Abbildung 6.2 sind diese Reinstoffe (4M3H als rote Kreise, (a) 2E1B als schwarze, (b) 2E1H als blaue, (c) 2B1O als pinke und (d) 2H1D als cyanfarbene Dreiecke) sowie jeweils ein Relaxationsspektrum der Mischung der angegebenen Substanzen in orange dargestellt. Die angegebene Konzentration ist von  $x = 1$ , reines 4M3H, zu  $x = 0$ , reiner Mischpartner, angegeben. Die Mischung 0,5 (a), (b), (d) ist hierbei als Quadrat und die Mischung 0,4 (c) als Fünfeck dargestellt.

Abbildungsteil (a) beinhaltet neben dem Gesamtspektrum des 4M3H außerdem die zugrunde liegenden Prozesse als farblich unterschiedene Flächen unter der Gesamtrelaxation sowie ihre Superposition als durchgezogene Linie durch die roten Kreise. Die Debye-Relaxation ist von ihrer Amplitude schwächer als die strukturelle Relaxation. Der Kirkwood-Faktor  $g_K < 1$  verdeutlicht dies. In einer Ringstruktur summieren sich die gegenläufig gerichteten Dipolmomente der an der Struktur beteiligten Moleküle zu einem Gesamtdipolmoment, welches einem Bruchteil von dem der einzelnen Moleküle entspricht. Aufgrund der Ausmaße der Überstruktur relaxiert diese langsamer als ein einzelnes Molekül. Die Möglichkeit einer Größenbestimmung der Assoziation der Moleküle ist jedoch alleine mittels dielektrischer Spektroskopie nicht gegeben (vgl. Kapitel 5). Das dielektrische Verlustspektrum der Substanz 2E1B wurde bei identischer Temperatur gemessen. Das zu beobachtende Relaxationsmaximum kann als die Debye-Relaxation identifiziert werden. Die Relaxationszeit der Überstruktur liegt nahe der strukturellen Relaxation des Mischpartners 4M3H und ist ungefähr 100-mal schneller als die des Ringbildners.

Für die 50% Mischung wird bei gleicher Temperatur die orangene Kurve beobachtet. Auf der hochfrequenten Flanke des Debye-Prozesses ist ein Bereich zu erkennen, der nicht aufgelöst werden kann. Dies ist für alle gemessenen Temperaturen dieser Probe der Fall. Die kleinen Punkte stellen eine Interpolation des Debye-Prozesses dar.

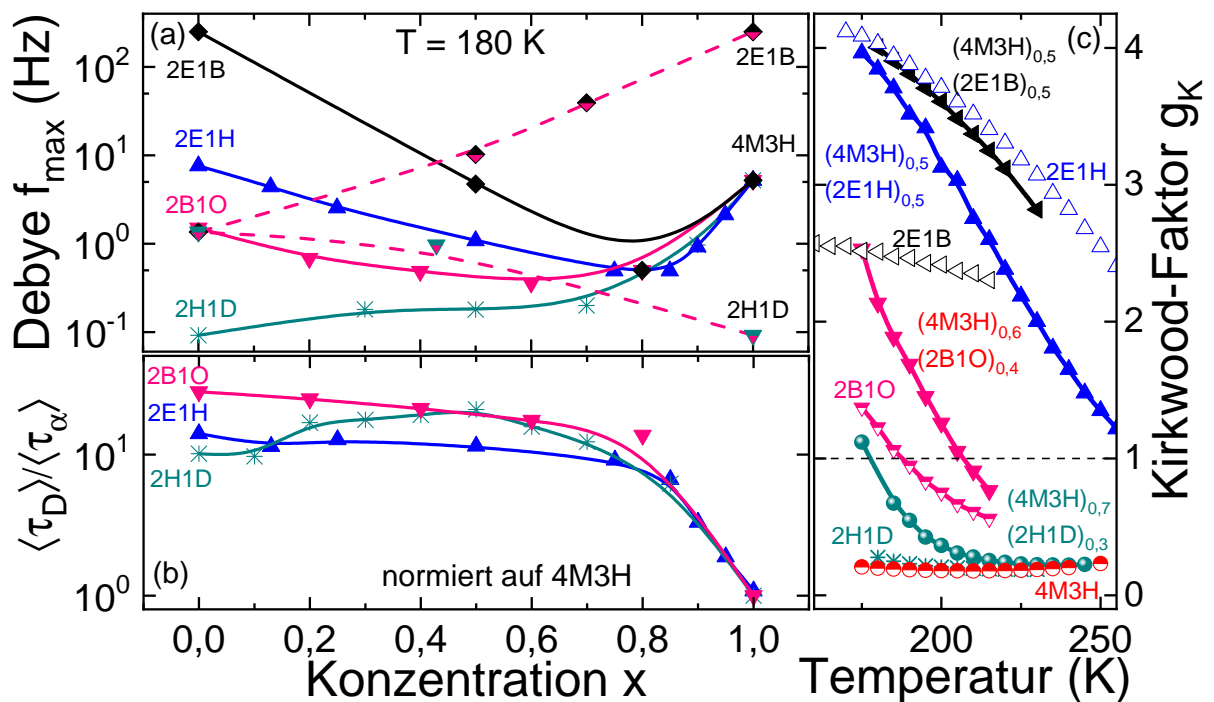
Die Position des Debye-Prozesses in der Mischung stimmt mit der des Ringbildners 4M3H überein. Der  $\alpha$ -Prozess liegt im Mischungsverhältnis der beiden Reinstoffe. Die Amplitude des Debye-Prozesses ist gegenüber dem kettenbildenden Mischpartner 2E1B erhöht. Dies lässt darauf schließen, dass z. B. aus geometrischen Überlegungen 2E1B die von 4M3H gebildeten Ringstrukturen öffnen kann, bzw. die Kettenstrukturen in der Mischung größer werden und so das Gesamtdipolmoment der Überstruktur erhöhen. Aufgrund der größeren Strukturen verschiebt sich das Relaxationsmaximum verglichen zum reinen 2E1B zu tieferen Frequenzen. Später folgt eine konzentrationsabhängige Analyse der Verstärkung und Verlangsamung der Überstrukturmode.

Abbildungsteil 6.2 (b) zeigt die Mischung von 4M3H mit der Substanz 2E1H. Die Mischung von wiederum 50% zeigt die gleichen Anzeichen wie die 2E1B-Mischung. Ihre Debye-Relaxation wird gegenüber der des reinen Kettenbildners 2E1H verlangsamt und ihre Amplitude steigt über die der Reinstoffe an. Der Unterschied der Debye-Relaxationszeiten ist in diesem Beispiel kleiner als in Abbildungsteil (a). Die Amplituden der Mischpartner und Mischungen sind jedoch vergleichbar.

Der nächste Mischpartner 2B1O, im Abbildungsteil (c), besitzt im Vergleich zu 2E1H jeweils eine Ethylengruppe mehr in der Haupt- und Nebenalkylkette. Dieser Monohydroxyalkohol ist im Temperaturbereich von 180 K ein Kettenbildner. Die Debye-Relaxation ist im Vergleich zu den vorherigen Mischpartnern in ihrer Amplitude herabgesetzt und ihre Relaxationszeit  $\tau_D$  entspricht der des Ringbildners 4M3H. Aufgrund des Fehlens der 50% Mischung wird hier 40% gezeigt. Ähnlich zu dem Verhalten in (b) verschiebt sich die Debye-Relaxation der Mischung zu niedrigeren Frequenzen als denen der reinen Substanzen und steigt in der Amplitude, während sich die strukturelle Relaxation im Mischungsverhältnis bewegt. In Abbildungsteil (d) ist eine Mischung zweier Ringbildner, nämlich 2H1D und 4M3H, gezeigt.

In diesem Fall ist die Relaxationszeit der strukturellen Relaxation der Substanz 2H1D, anders als bei den anderen gezeigten Mischungen, größer als die des 4M3H. Die Mischung dieser beiden Komponenten zeigt eine 10-fach höhere Amplitude als die Reinstoffe [BBG<sup>+</sup>14]. Die strukturelle Relaxation der Mischung bewegt sich in ihrer Amplitude und der charakteristischen Frequenz innerhalb des Mischungsverhältnisses, während sich die Überstruktur zu tiefen Frequenzen hin verschiebt. Es gibt also ein Ringöffnungsverhalten der Substanzen, welches auf ein konzentrationsabhängiges Ring- zu Kettenequilibrium hindeutet.

Um eine quantitative Analyse anzuführen, wird zunächst auf die Position des Maximums des Debye-Prozesses in den einzelnen Mischungen eingegangen. In Abbildung 6.3 (a) sind die Frequenzen des Maximums der Debye-Relaxation gegen die Konzentration der Mischungen aufgetragen.



**Abbildung 6.3:** (a) Peakposition der Debye-Relaxationsmode aufgetragen gegen die Konzentration  $x$  der angegebenen Mischungen.  $(4M3H)_x(2E1B)_{1-x}$  in schwarz,  $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$  in blau,  $(4M3H)_x(2B1O)_{1-x}$  in pink,  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  in cyan und jeweils verbunden mit durchgezogenen Linien. Die Mischungen mit dem Mischpartner 2B1O sind mit pink gestrichelten Linien verdeutlicht sowie mit halb gefüllten Dreiecken für  $(2H1D)_x$  und halb gefüllten Rauten für  $(2E1B)_x$  unterschieden. (b) Verhältnis der Relaxationszeiten des Debye-Prozesses und der  $\alpha$ -Relaxation gegen die 4M3H Konzentration für die Mischungen mit 2B1O (pinke Dreiecke), 2E1H (blaue Dreiecke) und 2H1D (cyan Kreuze) aufgetragen. Zur besseren Übersicht ist die Separation  $\tau_D/\tau_\alpha$  der Substanz 4M3H = 1 gesetzt und die der anderen Messpunkte zu dieser normiert. (c) Kirkwood-Faktoren der Mischungen (volle Symbole) und der reinen Substanzen (leere Symbole, Vgl. Abbildung 6.1). Die Abbildungsteile (b) und (c) sind [BBB<sup>+</sup>18] entnommen.

Die einzelnen Mischreihen sind farblich getrennt abgebildet. Die Mischung von 4M3H mit den einzelnen Mischpartnern zeigt die Eigenschaft, dass die Dynamik der Überstrukturrelaxation in den Konzentrationen von 100 bis 80 % 4M3H ausschließlich durch die Ringöffnungseigenschaften dieser Substanz beeinflusst wird. Es macht keinen Unterschied, ob der Mischpartner selbst ein Ring- oder Kettenbildner ist.

Nach diesem Bereich teilen sich die Abhängigkeiten der einzelnen Substanzen auf und nehmen einen linearen Verlauf an, bis sie den Wert des Mischpartners 2 treffen (außer 2H1D). Bei Mischungen mit kettenbildenden Alkoholen zeigt sich eine Extremstelle in dieser Darstellung, was auf längere Kettenstrukturen oder ein größeres Volumen der Überstrukturen in den Mischungen verglichen mit den reinen Substanzen hindeutet. Die Mischung mit 2H1D zeigt dieses Verhalten hingegen nicht. Nach dem für alle Alkoholmischungen äquivalenten Verhalten bis 80 % 4M3H flacht die Mischreihe mit 2H1D ab, durchläuft ein Plateau, bis zu ungefähr 30% und fällt danach leicht ab zum reinen Alkohol 2H1D. Die charakteristische Frequenz der Überstruktur steigt mit zunehmender 4M3H-Konzentration von 0 auf 70% nur um einen Faktor zwei. Diese letzte Konzentration weist einen Kirkwood-Faktor von  $g_K \approx 1$  auf (Abbildungsteil (c)) und neigt daher zur Bildung von Kettenstrukturen. Aufgrund des geringen Unterschieds in der charakteristischen Frequenz deutet dies darauf hin, dass sich die Volumina der Überstrukturen bzw. die Viskositäten der Umgebung der Überstrukturen in einem großen Konzentrationsbereich kaum unterscheiden. Alle Mischsysteme mit dem Ringbildner 4M3H zeigen ein nicht-ideales Mischverhalten im Verlauf ihrer Maximumfrequenzen.

Abbildungsteil (b) beinhaltet die Separation, also den Quotienten aus der Relaxationszeit des Debye-Prozesses und der strukturellen Relaxation  $\tau_D/\tau_\alpha$ , konzentrationsabhängig aufgetragen. In den hier gezeigten Mischungen bilden sich zwei prägnante Bereiche aus:

1. 4M3H-Konzentrationen  $0,8 \leq x \leq 1$ : Der Alkohol 4M3H als Ringbildner wird von den Mischpartnern stark beeinflusst und die Separation der Prozesse wird durch Assoziationsänderungen erhöht.
2. 4M3H-Konzentrationen  $0 \leq x \leq 0,8$ : Die Separation ändert sich kaum. Nach der Assoziationsänderung des Ringbildners 4M3H bleibt die neue Struktur für einen großen Konzentrationsbereich erhalten.

Die Mischungsreihe mit dem Monohydroxyalkohol 2H1D durchläuft im Gegensatz zu den anderen gezeigten Alkoholen ein Maximum. Dieses bildet sich aufgrund des konzentrationsabhängigen Übergangs von der Ring- zur Kettenstruktur. Wenn in den Mischungen dieser beiden Alkohole ein Kirkwood-Faktor auftritt, der über der Kettenstrukturmarke  $g_K = 1$  liegt und somit kettenartige Strukturen ausbildet (bei 70 % 4M3H), nehmen diese ein größeres Volumen ein und können sich aufgrund ihrer Ausdehnung nicht so leicht zwischen den umliegenden Molekülen und Strukturen bewegen. Dadurch erhöht sich die Separation zwischen struktureller und Überstrukturrelaxation. Nimmt die Konzentration des 4M3H jedoch ab, bilden sich wieder die vom 2H1D präferierten Ringstrukturen, welche sich aufgrund ihrer dichteren Packung besser bewegen können.

Im Abbildungsteil (c) sind die Kirkwood-Faktoren der Mischungen sowie der reinen Substanzen aus Abbildung 6.1 dargestellt. Die hier gezeigten Mischungen zeigen erhöhte Werte verglichen mit den Reinstoffen. Die Mischung der Ringbildner 4M3H und 2H1D zeigt sogar Kettenbildungstendenzen bei einer Temperatur von ca. 175 K. Auch 4M3H gemischt mit 2E1B zeigt stark erhöhte Kirkwood-Faktoren, was auf größere Strukturen und damit größere Gesamtdipolmomente dieser hindeutet. Lediglich die Mischung mit 2E1H zeigt, im Vergleich zur reinen Substanz, keine Maximierung des Kirkwood-Faktors.

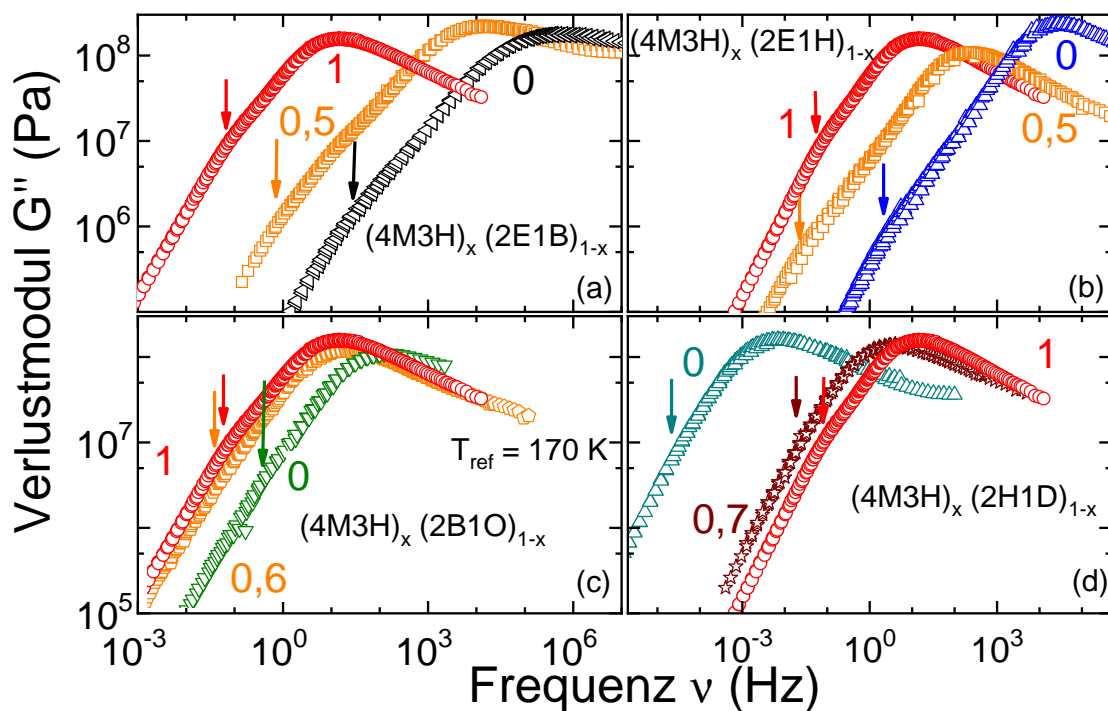
Abbildung 6.3 (a) beinhaltet ebenfalls die Mischreihen mit 2B1O als Mischpartner [BBB<sup>+</sup>18]. Hierbei tritt jedoch in der Betrachtung der charakteristischen Frequenz der Überstrukturrelaxation in Mischung mit 2E1B kaum Abweichung vom idealen Mischverhalten auf. Die Mischung mit dem Ringbildner 2H1D hingegen wird im Bereich hoher 2B1O-Konzentrationen in ihrer Separation zwischen der strukturellen und der Debye-Relaxation von diesem Alkohol dominiert. Das heißt, Assoziationsänderungen in dieser Mischreihe treten erst bei hohen Konzentrationen des ringbildenden Alkohols auf. Dieses Verhalten ähnelt stark dem des 4M3H in Mischung.

Weitere Konzentrationen des Systems  $(2\text{H1D})_x(2\text{B1O})_{1-x}$  wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht vermessen, wären jedoch interessant, um auch hier die kritische Konzentration der Assoziationsänderung zu bestimmen.

Zusammenfassend ist also eine Verstärkung der dielektrisch detektierbaren Debye-Relaxationsmode in Mischungen möglich. Dabei sind Ringöffnungseffekte die treibende Kraft, die die Assoziationen der Monohydroxyalkohole vergrößern und das Gesamtdipolmoment drastisch erhöhen [BBB<sup>+</sup>18].

Wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, benötigen größere Strukturen mehr Volumen und erhöhen somit die Viskosität. Das soll im Weiteren untersucht werden.

Um den Viskositäts-Aspekt in den Mischsystemen näher zu erläutern, werden für die Mischungen  $(4\text{M3H})_x$  mit  $(2\text{E1B})_{1-x}$ ,  $(2\text{E1H})_{1-x}$ ,  $(2\text{B1O})_{1-x}$  und  $(2\text{H1D})_{1-x}$  die mechanischen Antworten der Reinstoffe mit denen der Mischungen verglichen.



**Abbildung 6.4:** Verlustmodulmasterkurven der rheologisch gemessenen Mischsysteme (a)  $(4\text{M3H})_x(2\text{E1B})_{1-x}$ , mit  $x = 0, 0,5, 1$ , (b)  $(4\text{M3H})_x(2\text{E1H})_{1-x}$ , mit  $x = 0, 0,5, 1$ , (c)  $(4\text{M3H})_x(2\text{B1O})_{1-x}$ , mit  $x = 0, 0,4, 1$  und (d)  $(4\text{M3H})_x(2\text{H1D})_{1-x}$ , mit  $x = 0, 0,7, 1$  gegen die Frequenz für  $T_{\text{ref}} = 170 \text{ K}$  aufgetragen. Die Pfeile dienen der Identifikation der Debye-Relaxation.

Diese sind für ausgewählte Konzentrationen in Abbildung 6.4 gezeigt. Diese Abbildung lehnt sich an die Abbildung 6.2 an. Im Abbildungsteil (a) sind die Verlustmodulmasterkurven der reinen Substanzen 4M3H in rot und 2E1B in schwarz sowie die Mischung für  $x = 0,5$  in orange frequenzabhängig für eine Referenztemperatur von  $T_{\text{ref}} = 170 \text{ K}$  aufgetragen. Die Pfeile markieren das Einsetzen der Terminalmode, also die Zeitskala der langsamsten Relaxation (hier Debye-Relaxation) in den linearen mechanischen Antwortspektren. Die Maxima der Verlustspektren zeigen eine ähnliche Amplitude, jedoch verbreitert sich das Spektrum von 4M3H zu 2E1B innerhalb der Mischung. Die Amplitude der Mischung ist leicht erhöht, was auf Fehler in der Probenpräparation zurückgeführt werden kann. Diese gestaltet sich bei Substanzen mit kleinem  $T_G$  schwierig, aufgrund der geringen Viskosität bei Raumtemperatur.



## 6 Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen

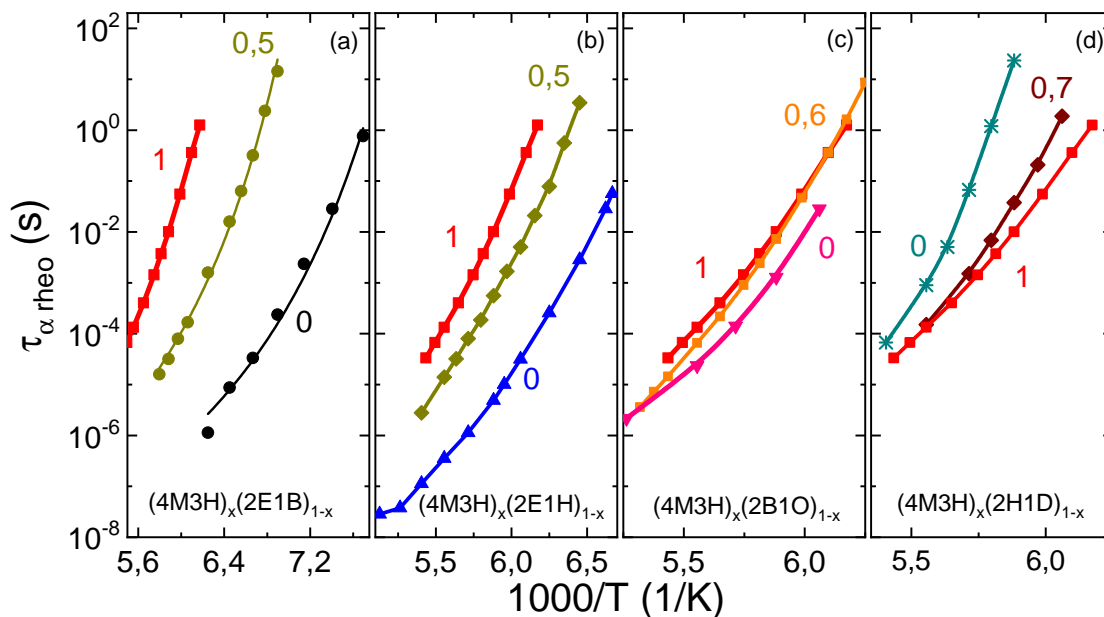
Es können Füllfaktorunterschiede auftreten, die die Amplitude des Verlustmoduls und somit  $G_{\infty}$  beeinflussen.

Im Abbildungsteil (b) ist zusätzlich zum 4M3H die Substanz 2E1H in blau sowie die  $x = 0,5$ -Mischung in orange dargestellt. Die Pfeile dienen wiederum der Bestimmung der Terminalmodenrelaxation. Die Masterkurven zeigen in den Mischungen und in den Reinstoffen keine Verbreiterung des Verlustmoduls. Die Amplitude der Mischung ist in diesem System im Vergleich zu den reinen Monohydroxyalkoholen herabgesetzt, was wiederum durch die Schwierigkeiten bei der Probenpräparation erklärbar wäre.

Der Abbildungsteil (c) zeigt die Verlustmodulspektren von 2B1O in pink, wiederum 4M3H in rot, sowie die Mischung  $x = 0,6$  in orange. Die reinen Substanzen 4M3H und 2B1O besitzen ähnliche Glasübergangstemperaturen, weshalb die Separation der Maxima ihrer Verlustmodulmasterkurven nur ungefähr eine Dekade beträgt. Die Mischung von  $(4M3H)_{0,6}(2B1O)_{0,4}$  zeigt ein Verhalten, welches stark vom ringbildenden Alkohol 4M3H geprägt ist. Die charakteristischen Frequenzen der Maxima liegen übereinander. Die Amplitude in der Mischung ist vergleichbar mit der des 2B1O.

Abbildungsteil (d) präsentiert die Mischung von  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  mit  $x = 0, 0,7, 1$ . Die Pfeile verdeutlichen die Position des Einsetzens der Debye-Relaxation. Die Masterkurve der Substanz 2H1D ist stark verbreitert im Vergleich zu 4M3H. Zur Detektion des Einsetzens der Terminalmode sind Geraden mit der Steigung  $\omega^{\beta}$  mit  $\beta = 1$  für die Terminalmode sowie  $\beta = 0,3$  für den intermediären Bereich genutzt worden. Der Schnittpunkt dieser Geraden ist durch den Pfeil verdeutlicht. Die Mischung  $x = 0,7$  wird von 4M3H dominiert. Sie zeigt eine leichte Verbreiterung im Vergleich zur reinen Substanz. Außerdem ist die Debye-Relaxation nicht stark ausgeprägt.

Die Erstellung der Masterkurven wurde nach dem in Kapitel 2.5.5 beschriebenen Verfahren vorgenommen. In Abbildung 6.5 sind die durch TTS bestimmten strukturellen Relaxationszeiten in der Arrhenius-Auftragung präsentiert. Die Abbildungsteile entsprechen der Einteilung aus Abbildung 6.4.



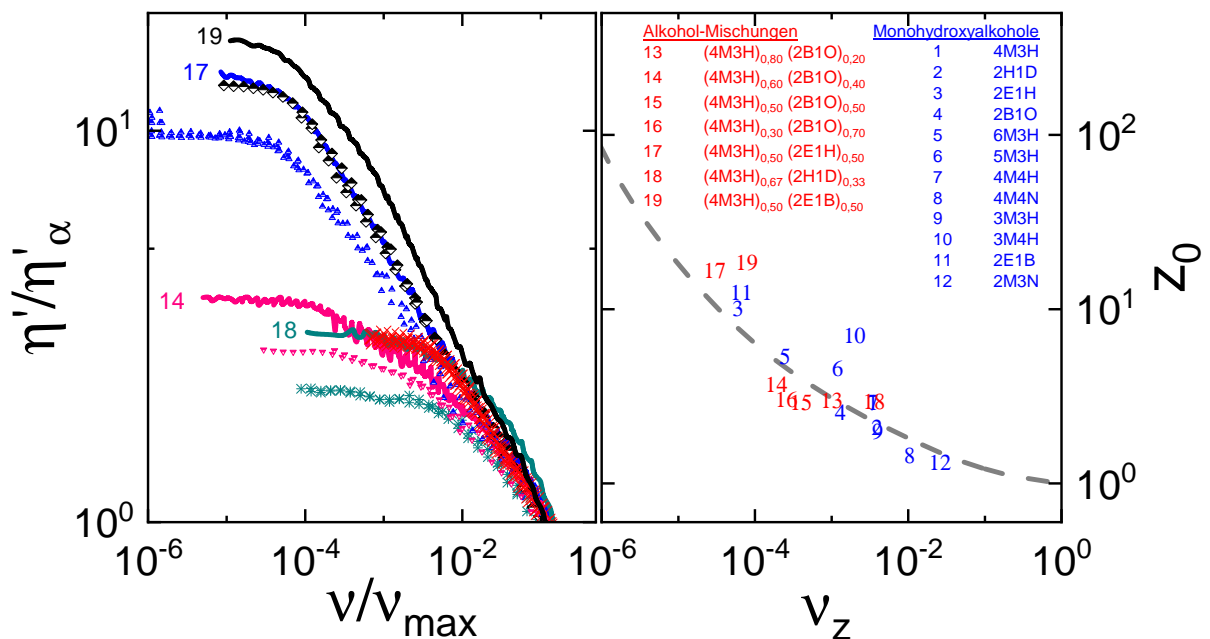
**Abbildung 6.5:** Zeitskalen der mechanisch gemessenen Spektren von Mischungen mit 4M3H. Abbildungsteil (a) beinhaltet die Mischung der Substanzen  $(4M3H)_x(2E1B)_{1-x}$ , (b) die Mischung aus  $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$ , (c)  $(4M3H)_x(2B1O)_{1-x}$  und (d)  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$ .

Ein kontinuierlicher Übergang zwischen verschiedenen supramolekularen Populationen spiegelt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der mikroskopischen Mobilität wider. Für  $(4M3H)_x(2B1O)_{1-x}$  ist diese Aussage für die rheologisch erfassten strukturellen Relaxationszeiten in Abbildung 6.5 (c) dargestellt. Diese Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten ist in den gezeigten Mischungen stärker als bei den reinen Monohydroxyalkoholen.

Im Bereich hoher Temperaturen zeigen alle Mischungen der Substanzen ein Verhalten ähnlich dem des 2B1O. Im Bereich tiefer Temperaturen strebt die strukturelle Relaxationszeit derjenigen des Ringbildners 4M3H entgegen. Die Mischung  $x = 0,6$  zeigt den höchsten Kirkwood-Faktor der Mischreihe, was darauf schließen lässt, dass diese die größten Überstrukturen bildet. Dieser Befund zeigt, dass die statischen intermolekularen Assoziationen, die die starke Temperaturabhängigkeit des Kirkwood-Faktors bestimmen (siehe Abbildung 6.1), ein dynamisches Gegenstück aufweisen. Vereinfacht ausgedrückt, je größer die supramolekularen Strukturen sind, desto effektiver sind sie bei der Verlangsamung der lokalen Dynamik.

Das Relaxationszeitenverhalten der Mischung  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  ist ähnlich. Im Bereich hoher Temperaturen ist die Dynamik vom ringbildenden 4M3H getrieben, während sie sich zu tiefen Temperaturen von diesem löst und längere Zeitskalen annimmt. Die Vermutung ist hier, dass sie sich dem Verhalten der Substanz 2H1D annähert. Der gemessene Temperaturbereich ist jedoch zu klein um mehr als ein Anzeichen dafür zu geben. Aufgrund des großen dynamischen Kontrastes der Mischungspartner kann dies in den Mischungen aus Abbildungsteil (a) und (b) ebenfalls nicht detektiert werden. Studien dieser Mischungen in der dielektrischen Spektroskopie weisen jedoch auch auf ein solches Verhalten hin ( $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$  [BBB<sup>+</sup>18]).

Da die absoluten Amplitudenwerte vom Füllfaktor abhängen und daher einige Fehler nicht auszuschließen sind, werden, wie im vorangegangenen Kapitel 5, die relativen Amplituden sowie die Separationen ( $\nu_z$ ) zwischen der strukturellen und der Überstrukturrelaxation in der Viskositätsüberhöhung ( $z_0$ ) gegeneinander aufgetragen.



**Abbildung 6.6:** Viskositätsüberhöhung der Mischungen  $(4M3H)_x$  mit  $(2E1B)_{1-x}$ ,  $(2E1H)_{1-x}$ ,  $(2B1O)_{1-x}$  und  $(2H1D)_{1-x}$  (a). Außerdem sind die reinen Substanzen als farblich entsprechende Symbole eingefügt. In (b) sind die Überhöhungsparameter der Mischungen in die Korrelation eingetragen.

## 6 Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen

Dabei ergibt sich das in Abbildung 6.6 (a) gezeigte Bild. Hierbei entsprechen die Symbole den reinen Substanzen (2E1B als schwarze Rauten, 2E1B als blaue Dreiecke, 2B1O pinke Dreiecke, 2H1D cyan Kreuze, 4M3H rote x) und die Linien den Mischungen. Für jede Mischreihe ist nur eine Mischung gezeigt, um die Übersicht zu gewährleisten. Diese sind mit Ziffern gekennzeichnet, die in (b) aufgeschlüsselt sind. In den gezeigten Mischungen wird die Viskosität erhöht und die Separation vergrößert. Dies zeigt sich für alle Mischungen. Eingezeichnet in die Korrelation (Abbildungsteil (b)) weichen diese nicht von der zuvor gezeigten empirischen Linie (gestrichelt) ab.

Sowohl die dielektrische Spektroskopie als auch die Rheologie sind empfindlich auf Überstrukturänderungen durch Mischungen von gleichartigen Substanzen. Hierbei tritt, wenn eine Erhöhung des Kirkwood-Faktors messbar ist, eine Erhöhung der Viskosität der Überstruktur auf. Jedoch ist es nicht nur möglich, die Separation sowie die Viskosität bzw. die Amplitude der dielektrischen Antwortfunktion zu erhöhen, sondern auch, diese bei Erhöhung der Separation zu senken. Dafür sollen im nächsten Kapitel Mischungen mit bromierten Alkoholen gezeigt werden. Außerdem wird darauf eingegangen, inwieweit sich dieser Effekt auf die Viskosität auswirkt.



### 6.3 Überstrukturabschwächung

In Mischungen ist es nicht nur möglich, die supramolekulare Struktur der Mischung im Gegensatz zu den Reinstoffen zu verstärken. In diesem Kapitel werden Beispiele gegeben, die zeigen, dass die Beimischung eines Moleküls, welches keine Strukturen bildet, dazu führen kann, die Strukturen des anderen Moleküls zu zerstören. Hierbei treten sehr ungewöhnliche lineare, dielektrische Antwortspektren auf. Diese sind nicht mittels einer Addition von zwei unabhängigen Relaxationsprozesse zu erklären und darzustellen. Zur Lösung dieses Problems wird die Überstrukturbildung als kooperativer Prozess zur Molekülrelaxation aufgefasst und das Gesamtspektrum mit dem Williams-Watts-Ansatz (WW) beschrieben. Wie in [BMK<sup>+</sup>17] zu finden ist dieser Ansatz hier als Gleichung 6.2 gegeben:

$$\Phi(t) = \Phi_D(t)\Phi_\alpha(t), \quad (6.2)$$

mit der Korrelationsfunktion  $\Phi$ , wobei hier der Debye-Prozess mit

$$\Phi_D(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6.3)$$

gegeben ist und der strukturelle Anteil geschrieben werden kann als

$$\Phi_\alpha(t) = \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} g(\tau) d\tau. \quad (6.4)$$

Für  $g(\tau)$  wurde in diesem Fall eine symmetrische Distributionsfunktion der Form [BTBR03]:

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{2a}{\left(\frac{\tau}{\tau_\alpha}\right)^a + \left(\frac{\tau}{\tau_\alpha}\right)^{-a}} \quad (6.5)$$

gewählt, bei der  $\tau_\alpha$  die Position des Maximums definiert und der Parameter  $a$  die symmetrische Verbreiterung. Unter der Annahme, dass nicht nur der  $\alpha$ -Prozess die gesamte Dipolreorientierung beschreibt, wird dem Debye-Prozess ein Anteil am dielektrischen Verlustspektrum  $\lambda$  zugesprochen. Dies ist in Gleichung 6.6 berücksichtigt:

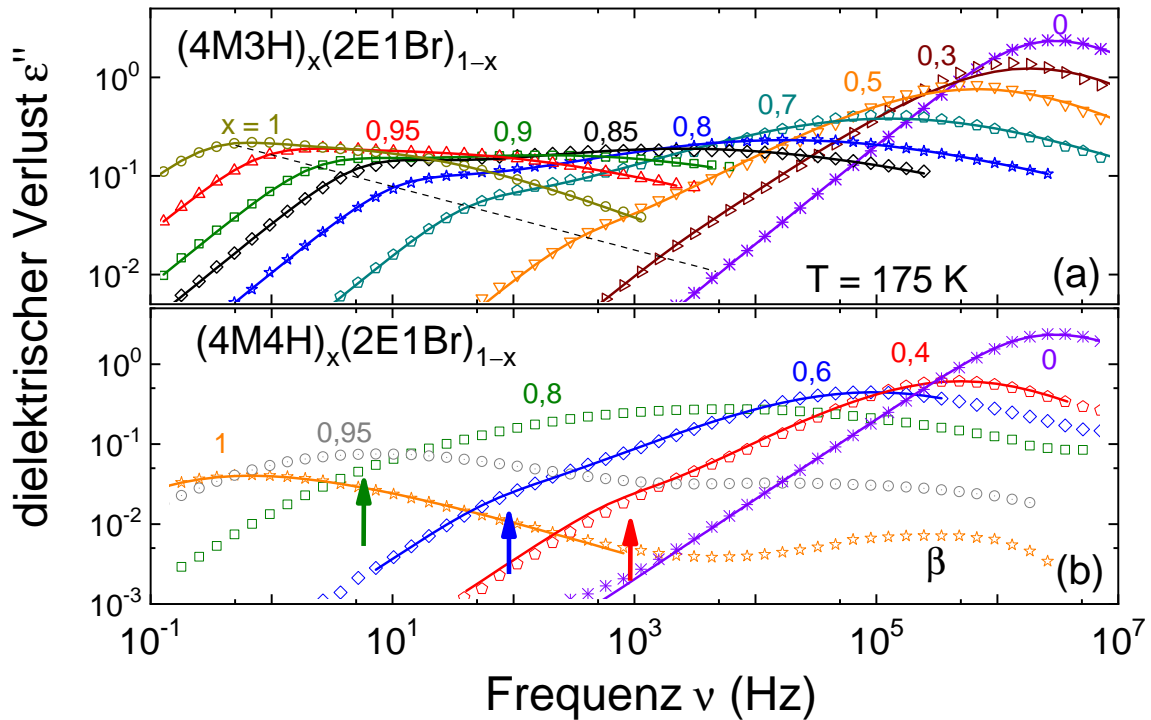
$$\Phi(t) = [\lambda + (1 - \lambda)\Phi_\alpha(t)] e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (6.6)$$

Über die Fourier-Transformation wird dann die zugehörige Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlusts bestimmt:

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \int_0^\infty \left(-\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}\right) \sin(\omega t) dt \quad (6.7)$$

mit der Gesamtrelaxationsstärke  $\Delta\varepsilon$ .

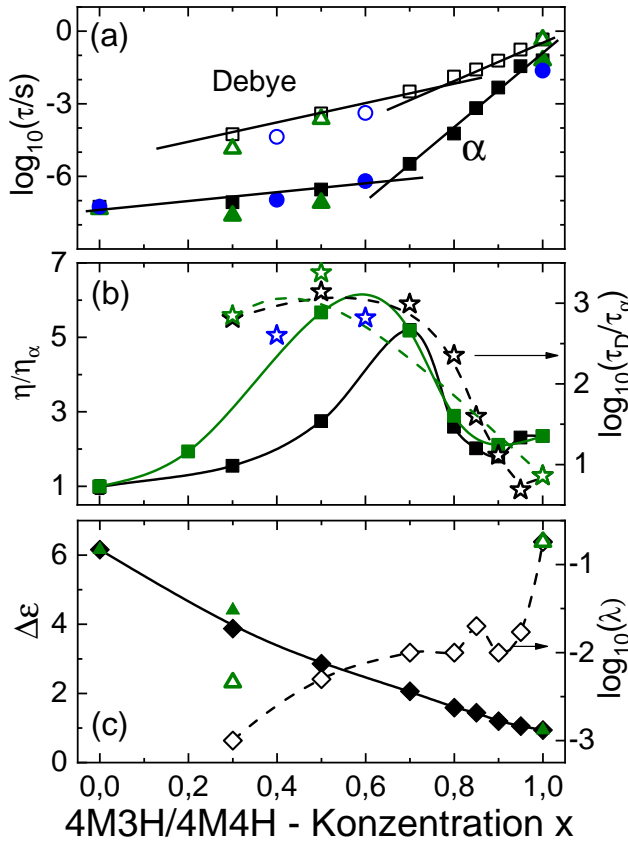
Zur Veranschaulichung der Thematik sind in Abbildung 6.7 die dielektrischen Verlustspektren der Mischungen (a)  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$  und (b)  $(4M4H)_x(2E1Br)_{1-x}$  mit den in der Abbildung beschriebenen Konzentrationen präsentiert. Die Mischungen wurden wie in Kapitel 3.4 beschrieben hergestellt. Für die Mischung in (a) ist es möglich, alle gezeigten Verlustspektren mit dem multiplikativen WW-Ansatz (Gleichung 6.6) zu beschreiben. Diese sind als durchgezogene Linien in der Abbildung dargestellt und zeigen kaum Abweichungen zu den experimentell bestimmten Daten. Im Abbildungsteil (b) kann diese Auswertung aufgrund der Breite des Relaxationsprozesses nur für Mischungen von  $x < 0,8$  durchgeführt werden. Höhere 4M4H-Alkoholkonzentrationen werden nur qualitativ diskutiert. In der Abbildung wird deutlich, dass 2E1Br in seiner Reinform ( $x = 0$ ) nur eine strukturelle Relaxation aufweist und keine zusätzlichen Relaxationsmoden auf der Niederfrequenzflanke sichtbar sind.



**Abbildung 6.7:** Dielektrische Verlustspektren der Mischungen (a)  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$ , (vergleiche [BMK<sup>+</sup>17]) und (b)  $(4M4H)_x(2E1Br)_{1-x}$  (vergleiche [BGB19]). Die Konzentrationen sind farblich unterscheiden. Die durchgezogenen Linien sind mit dem multiplikativen WW-Ansatz (Gleichung 6.6) bestimmt. Die gestrichelte Linie in (a) ist als Veranschaulichung der Evolution der Überstrukturrelaxation in den Mischungen eingezeichnet. In (b) dienen die Pfeile dem identischen Zweck.

Eine Beimischung von 4M3H in Abbildungsteil (a) zeigt eine Verlangsamung dieses  $\alpha$ -Prozesses und eine verbreiterte Form in der gesamten Mischreihe. Außerdem beginnt sich durch das Beimischen des Alkohols ein niederfrequenter Zusatzprozess auszubilden, der mit steigender Alkoholkonzentration an Amplitude gewinnt und sich bei reinem 4M3H als Debye-Prozess herausstellt. Unter Beimischung von 4M4H zum bromierten Alkohol 2E1Br kann ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet werden (6.7 (b)). Hierbei weist jedoch der Reinstoff 4M4H keine klare Debye-ähnliche, supramolekulare Relaxation auf, wie es bei 4M3H der Fall ist. Beide Alkohole unterscheiden sich, obwohl chemisch sehr ähnlich, in ihren dielektrischen Eigenschaften enorm, vergleiche hierzu die Abbildung A.2 im Anhang. Während 4M3H eine klare Separation zwischen einem Debyeartigen und einem strukturellen Prozess zeigt, kann bei dem dielektrischen Verlustspektrum des 4M4H keine Unterscheidung zwischen verschiedenen Prozessen vorgenommen werden. Schon bei Zuführung kleiner Mengen des 2E1Br ( $x = 0,95$ ) zeigt sich eine untypische Verbreiterung dieses „starken“ Prozesses und eine zusätzliche Verbreiterung und Amplitudenzunahme des gut aufgelösten  $\beta$ -Prozesses. Wird die Konzentration des Alkohols weiter, auf  $x = 0,8$ , verringert bildet sich im dielektrischen Verlust über den gesamten gemessenen Temperaturbereich eine dielektrische Verlustantwort, die keine Zuordnung der Relaxationsprozesse zulässt. Bei weiterer Erhöhung des Bromanteils gleichen die Verlustspektren  $x = 0,6$  und  $x = 0,4$  denen der Mischungen aus Abbildungsteil (a) und sind auch mit dem in [BMK<sup>+</sup>17] vorgestellten Ansatz auswertbar.

In der Abbildung 6.7 (a) und (b) zeigen die Anpassungen der Gleichung 6.6 eine exzellente Übereinstimmung mit den gemessenen Daten für nicht verschwindend kleine Debye-Relaxationsprozesse. Ab Konzentrationen  $x < 0,5$  ist der Anteil des Debye-Prozesses nur noch im einstelligen Prozentbereich im Verhältnis zum  $\alpha$ -Prozess. Hierbei weichen die Anpassung und die gemessenen Daten im Bereich der Überstrukturrelaxation in Mischungen mit  $(4M4H)_x$  und am  $\alpha$ -Prozess bei Mischungen mit  $(4M3H)_x$  ab.



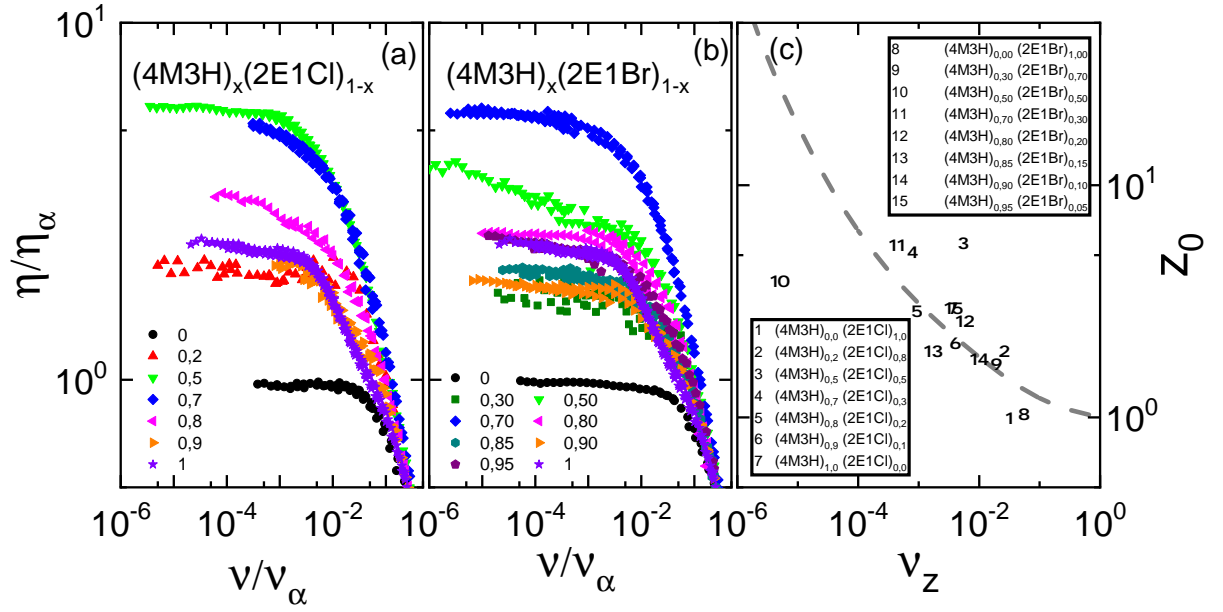
**Abbildung 6.8:** Parameter, die die  $(4M3H/4M4H)_x(2E1Br/2E1Cl)_{1-x}$ -Gemische charakterisieren. Die Zeitskalen  $\tau_\alpha$  und  $\tau_D$  in (a) zeigen unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeiten für  $x < 0,6$  und  $x > 0,6$ . Das Zeitskalenverhältnis  $\tau_D/\tau_\alpha$  (Sterne) und die Viskositätsüberhöhung  $\eta/\eta_\alpha$  in (b) zeigen starke Abweichungen vom idealen Mischverhalten. Für die Gesamtrelaxationsamplitude  $\Delta\varepsilon$  in (c) sind die Abweichungen von einer linearen Konzentrationsabhängigkeit weniger ausgeprägt (geschlossene Symbole). Der Anteil des Debye-Prozesses an der Gesamtrelaxation,  $\lambda(x)$  (offene Symbole), ist für  $0,6 < x < 0,9$  konstant. Alle Linien sind Orientierungslinien für das Auge. Die einzelnen Mischungen sind farblich unterschieden:  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$  schwarz,  $(4M3H)_x(2E1Cl)_{1-x}$  grün,  $(4M4H)_x(2E1Br)_{1-x}$  blau. Diese Abbildung ist [BMK<sup>+</sup>17] entnommen und bearbeitet.

In Abbildung 6.8 sind die Anpassungsparameter der durchgezogenen Linien aus Abbildung 6.7 auf Basis von Gleichung 6.6 gegen die Konzentration des Alkoholanteils 4M3H bzw. 4M4H in Mischung mit 2E1Br bzw. 2E1Cl angegeben. Durch den moderaten dynamischen Kontrast in diesen Mischreihen von einem  $\Delta T_G \approx 30$  K ergibt sich eine gute Trennung der Relaxationszeiten der strukturellen Prozesse der Reinstoffe (0 für 2E1Br/Cl und 1 für 4M3H/4M4H). In Abbildungsteil (a) ist zu sehen, dass die logarithmierten Relaxationszeiten bei Zugabe der halogenierten Substanz eine lineare und rapide Abnahme durchlaufen. Dieses Verhalten zeigt sich bis zu einer kritischen Konzentration von  $x \approx 0,7$ . Danach flacht es ab und die Relaxationszeit des strukturellen Prozesses ändert sich im restlichen Konzentrationsbereich um nur noch eine Dekade. Der Debye-Prozess (offene Symbole) zeigt keine so starke Änderung und verhält sich, wie bereits in anderen Veröffentlichungen beschrieben, nicht so stark von der Mischung beeinflusst wie der strukturelle Prozess [PGH<sup>+</sup>12], jedoch sind die Verläufe der Parameter der Relaxationsprozesse ähnlich. Dieses Verhalten haben alle hier gezeigten Mischreihen, also  $(4M3H)_x(2E1Cl)_{1-x}$  in grün,  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$  in schwarz und  $(4M4H)_x(2E1Br)_{1-x}$  in blau inne.

## 6 Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen

Diese Übereinstimmung resultiert aus der chemischen Ähnlichkeit der ausgetauschten Mischpartner. Da der  $\alpha$ - und der Debye-Prozess durch Mischung unterschiedlich stark beeinflusst werden, ergibt sich zwischen ihnen eine dynamische Separation. Das ist im Abbildungsteil (b) als schwarze offene Sterne für  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$  zur rechten Achse dargestellt. In dem Quotienten der Relaxationszeiten des Debye- und  $\alpha$ -Prozesses tritt ein Maximum bei einer Konzentration von  $x \approx 0,6$  auf. Dies entspricht bis auf eine kleine Abweichung dem Massenverhältnis ( $x = 0,66$ ) der beiden Mischpartner. Die Mischreihe  $(4M4H)_x(2E1Br)_{1-x}$  in blau folgt diesem Verlauf ebenfalls ist in der Amplitude jedoch leicht herabgesenkt, während  $(4M3H)_x(2E1Cl)_{1-x}$  (grün) für  $x \approx 0,5$  ein Separationsmaximum einnimmt, was dem Massenverhältnis der Mischpartner entspricht. Im selben Rahmen sind die Viskositätsüberhöhungen der Mischungen zu sehen (linke Achse). Die Überhöhungswerte der Mischungen sind nach dem gleichen Verfahren, wie in Kapitel 5 beschrieben, bestimmt. Es zeigt sich hier im Mischungsverlauf (schwarze Quadrate) der Überhöhungen ein klares Maximum bei einer Konzentration von  $x = 0,7$  mit einem Verhältnis von 5 für die Mischung von  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$ , also einer fünf mal so hohen Viskosität, wie der  $\alpha$ -Prozess alleine hervorrufen würde. Das Maximum liegt hier in guter Näherung auf dem Separationsmaximum der Relaxationszeiten der dielektrischen Messdaten. Für die Mischreihe  $(4M3H)_x(2E1Cl)_{1-x}$  in grün ist dies wie das Relaxationszeitenverhältnis zu niedrigeren Alkoholkonzentrationen ( $x = 0,6$ ) verschoben. Im Abbildungsteil (c) sind die Gesamtrelaxationsstärke  $\Delta\varepsilon$  auf der linken Achse und der Anteilsparameter des Debye-Prozesses an der Gesamtrelaxation rechts dargestellt. Während die Stärke der Relaxation mit zunehmender Alkoholkonzentration für  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$  monoton abnimmt (schwarze geschlossene Rauten), zeigt der Anteil des Debye-Prozesses (offene Rauten) in den Konzentrationen von 1 bis 0,8 eine sehr starke Änderung von einer Dekade. Bis zu einer Konzentration von 0,6 bleibt dieser Wert konstant und zeigt danach einen immer stärkeren Abfall. Zum Vergleich sind die Parameter der Mischung von  $(4M3H)_x(2E1Cl)_{1-x}$  als grüne Dreiecke präsentiert. Diese nehmen als geschlossene Dreiecke für die Gesamtrelaxationsstärke und auch für den Anteil der Debye-Relaxation an der Gesamtamplitude  $\lambda$  als offene Symbole einen ähnlichen Verlauf wie die zuvor besprochene Mischung. Um die Viskositätsüberhöhungen in einen größeren Zusammenhang zu bringen, wird die Korrelation aus Kapitel 5 um die in diesem Kapitel gezeigten Mischungen erweitert. Dafür sind die Masterkurven der Mischungen in der Überhöhungsdarstellung in Abbildung 6.9 präsentiert. Abbildungsteil (a) zeigt die Mischreihe  $(4M3H)_x(2E1Cl)_{1-x}$  und (b) zeigt  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$ , dieselben Konzentrationen sind mit denselben Farben und Symbolen gekennzeichnet. In beiden Systemen präsentiert sich 2E1Br/Cl ( $x = 0$ , in schwarz) als einfache Flüssigkeit mit einer Überhöhung von  $z_0 = 1$ . Der Monohydroxyalkohol 4M3H ist jeweils als lila Sterne dargestellt. Die Mischungen mit Halogenpartner zeigen einen kontinuierlichen Verlauf von der  $\alpha$ - zur Überstrukturrelaxation. Lediglich  $(4M3H)_{0,8}(2E1Cl)_{0,2}$  und  $(4M3H)_{0,5}(2E1Br)_{0,5}$  besitzen einen ausgeprägten intermediären Bereich, deutlicher als 4M3H. In Abbildungsteil (c) sind die Überhöhungen dieser Mischungen gegen ihre Separationen Ziffern aufgelöst gezeigt. Die graue Linie entspricht dem Verlauf der in Kapitel 5 gezeigten reinen Substanzen. Auch diese Mischungen, obwohl sie die Amplitude der Überstrukturrelaxation der dielektrischen Antwortfunktion verringern, folgen der Korrelation. Nur die beiden Mischreihen  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$  und  $(4M3H)_x(2E1Cl)_{1-x}$  mit  $x = 0,5$  fallen durch Abweichung von dieser Korrelation auf. Durch die Kombination der beiden Spektroskopiearten kann auf eine maximale Assoziationsänderung in den Mischkonzentrationen von  $0,5 < x < 0,7$  geschlossen werden (Maximum der Viskositätsüberhöhung, Rheologie), die keinem Ring- zu Kettenübergang entspricht, sondern sich in der Ringformung abspielt (Kirkwood-Faktor  $g_K < 1$ , dielektrische Spektroskopie).

Der Breitenparameter des  $\alpha$ -Prozesses,  $a$  (symmetrische Verbreiterung), ist bisher nicht gezeigt, soll aber kurz erwähnt werden. Der Exponent für die Mischreihe  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$  ist  $a \approx 0,3$  für  $0,6 \leq x \leq 1$ , steigt auf  $a \approx 0,9$  für  $x = 0,3$  und fällt wieder ab auf  $a \approx 0,7$  für  $x = 0$ .



**Abbildung 6.9:** Überhöhungsdarstellung der Mischungen (a)  $(4M3H)_x(2E1Cl)_{1-x}$  und (b)  $(4M3H)_x(2E1Br)_{1-x}$ . Die Konzentrationen sind farblich unterschieden. (c) zeigt die durch die aus (a) und (b) erhaltenen Überhöhungparameter eingetragenen in die Korrelation aus Kapitel 5. Die Linie ist die empirische Linie aus Abbildung 5.8.

Wie bereits erwähnt nimmt die Qualität des Fits für  $x \leq 0,5$  ab, was nicht verwunderlich ist, da eine asymmetrische Verbreiterung der  $\alpha$ -Relaxation für kleine Alkoholkonzentrationen und nicht-assoziierte Flüssigkeiten (wie hier 2E1Br/Cl) erwartet wird.

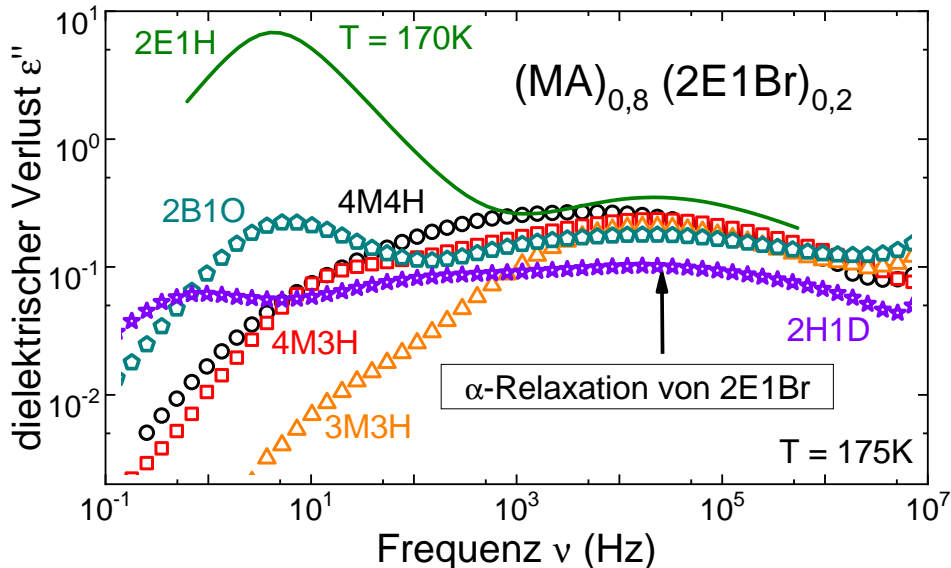
Stark verbreiterte strukturelle Relaxationsprozesse werden auch für eine Reihe von binären Mischungen von Glasbildnern ohne Debye-Prozess beobachtet. In Mischungen ohne Debye-Prozess werden aber keine Grenzfrequenzen („cut-off“-Frequenzen) beobachtet, vermutlich weil die schnellere Komponente sich in solchen Mischungen in der von ihrer Umgebung aufgebauten „eingefrorenen“ Energielandschaft bewegt. Dies weist darauf hin, dass die Überstruktur einen Einfluss auf die Molekülreorientierung haben muss, wenn ein sogenannter „Debye-cut-off“ zu beobachten ist.

Eine mögliche Erklärung eines „Debye-cut-off“ im dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  ist in [BMK<sup>+</sup>17] gegeben. Diese bezieht sich auf das gleichzeitige Vorhandensein von schnellen und langsamen Relaxationsmodi, aufgrund von dynamischen Heterogenitäten [Edi00], welche durch Austauschprozesse gekoppelt sind. Solche Phänomene sind bereits für die dielektrische Spektroskopie und die NMR in sogenannten „two-state models“ beschrieben. Diese Ansätze gehen von langsamen und schnellen Korrelationsfunktionen in Verbindung mit dynamischem Austausch aus (vgl. [Sil96]). Unter der Annahme, dass all diese Prozesse nicht exponentiell ablaufen, kann die resultierende effektive Korrelationsfunktion ausgedrückt werden als

$$\Phi_{eff}(t) \propto e^{-(\kappa_{ex}t)^{\beta_{ex}}} \times \left[ e^{-\left(\frac{t}{\tau_{r1}}\right)^{\beta_1}} + e^{-\left(\frac{t}{\tau_{r2}}\right)^{\beta_2}} \right]. \quad (6.8)$$

Der Parameter  $\kappa_{ex}$  ist eine charakteristische Austauschrate,  $\tau_{r1} < \tau_{r2}$  sind Zeitkonstanten der Rotationsbewegung und  $\beta$  ist wiederum der dazu korrespondierende Streckungsparameter. Eine genauere Beschreibung der Messdaten mit dieser Funktion kann [BMK<sup>+</sup>17] entnommen werden.

Zum Schluss dieses Kapitels soll auf einen Aspekt eingegangen werden, der aus den Mischungen des bromierten Alkohols mit 4M4H und auch 4M3H nicht hervorgeht. In Abbildung 6.10 sind mehrere Mischungspartner zu der bromierten Flüssigkeit hinzugefügt. Dabei entsprechen die Konzentrationen hier immer (Alkohol)<sub>0,8</sub>(2E1Br)<sub>0,2</sub> bei einer Temperatur von  $T = 175$  K bis auf die Mischung mit 2E1H, für die  $T = 170$  K gezeigt ist.



**Abbildung 6.10:** Alkohole mit 2E1Br im Mischungsverhältnis von  $2\text{E1Br}_{0,2}$ . Die strukturelle Relaxation liegt bei allen Probensystemen an derselben Frequenz für dieselbe Temperatur (durch Pfeil hervorgehoben). Die Mischungen mit 2H1D und 2B1O zeigen zu tieferen Frequenzen zwei zusätzliche Ausprägungen. Diese sind in den Mischungen mit 4M3H und 3M3H nicht zu erkennen. In der Mischung mit 4M4H ist das Maximum zu tieferen Frequenzen verschoben und stark verbreitert. Diese Abbildung ist [BGB18a] entnommen und bearbeitet.

Auffällig ist, dass die Hauptrelaxation, also die, die in diesem Kapitel als strukturelle Relaxation für 4M4H und 4M3H in der Mischung mit 2E1Br identifiziert wurde, für alle gezeigten Mischungen an der gleichen Position liegt. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich hierbei nicht nur um die Hauptrelaxation des Spektrums handelt, sondern diese strukturelle Relaxation auch vom bromierten Anteil der Mischung vollzogen wird. Für die Mischung mit 2H1D zeigt sich mit dem bloßen Auge erkennbar, dass zwei zusätzliche Relaxationsprozesse zu tiefen Frequenzen verschoben vorhanden sind. Auf diese Thematik wird im nächsten Kapitel eingegangen.



## 6.4 Änderungen der strukturellen Eigenschaften

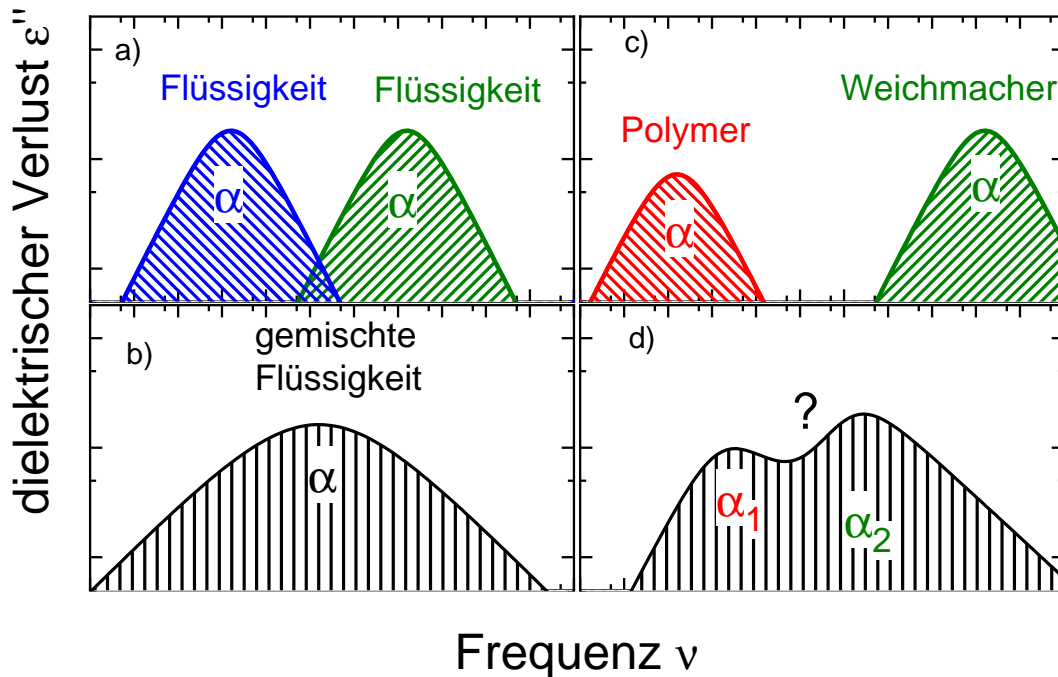
Im vorangegangenen Teilkapitel wurde in Abbildung 6.10 gezeigt, dass sich in das dielektrische Verlustspektrum in Mischungen verschiedener Komponenten ähneln kann. Es ist möglich, dass in bestimmten Mischungen von Monohydroxyalkoholen mit einer Substanz, deren OH-Gruppe durch ein Halogen ausgetauscht wird, ein Mischungsspektrum ergibt, welches eine strukturelle und eine Überstrukturrelaxation beinhaltet. Als Beispiel kann hier  $(4M3H)_{0,8}(2E1Br)_{0,2}$  bzw.  $(3M3H)_{0,8}(2E1Br)_{0,2}$  angeführt werden. In anderen Fällen entwickelt sich eine zusätzliche Ausprägung im Relaxationsspektrum:  $(2H1D)_{0,8}(2E1Br)_{0,2}$  und  $(2B1O)_{0,8}(2E1Br)_{0,2}$ . Die Positionen der Hauptrelaxation oder strukturellen Relaxation aller gezeigten Mischsysteme in Abbildung 6.10 stimmen überein, was die Vermutung nahe legt, dass es sich bei der strukturellen Relaxation um einen Prozess handelt, der vom Halogenmischpartner getrieben ist. Alle gezeigten Mischungen weisen eine niederfrequente Ausprägung im dielektrischen Verlust  $\varepsilon''(\nu)$  auf. Dies entspricht der Überstrukturrelaxation. Für die Mischpartner 2B1O und 2H1D entsteht ein zusätzlicher Relaxationsprozess zwischen den bereits genannten. In diesem Teilkapitel soll das Auftreten dieses intermediären Prozesses diskutiert werden.

Die Idee, mit der sich dieses Verhalten erklären lässt, beinhaltet, dass sich ein kleineres, schnelleres, beweglicheres Molekül innerhalb einer, für dieses Molekül gefrorenen Umgebung oder Matrix fast frei bewegt. Das Wort Matrix ist hierbei nicht als starrer Verbund zu deuten, sondern viel mehr als sich langsam bewegender Molekülverbund. Die Separation der intermediären und der strukturellen Relaxationen beträgt in dem Beispiel von  $(2H1D)_{0,8}(2E1Br)_{0,2}$  ungefähr 2,5 Dekaden. Im System der bromierten Moleküle sollten also die Alkoholmoleküle annähernd stillstehen und die bromierten Alkoholmoleküle kaum behindern. Die langsamste detektierte Relaxation wird in den Mischungen mit dem Debye-Prozess assoziiert. Der intermediäre Prozess kann somit als strukturelle Relaxation der Alkohol-Komponente betrachtet werden und wird im Nachfolgenden so bezeichnet. Die Relaxationszeiten in der Mischung sollten sich jedoch, verglichen mit den Reinstoffen, verändern, da sich die Umgebung der Moleküle und dadurch die Viskosität der Mischung von den reinen Substanzen unterscheidet.

Verschiedene Studien an Polymer-Weichmacher-Mischsystemen zeigen zwei strukturelle Prozesse. Einige Beispiele dazu finden sich in Tabelle 6.1. Eine schematische Darstellung des mittels dielektrischer Spektroskopie detektierten Mischverhaltens ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist eine Mischung von zwei Flüssigkeiten, die nur einen  $\alpha$ -Prozess besitzen, gezeigt (a). Werden diese gemischt, entsteht eine gemischte Flüssigkeit und der strukturelle Relaxationsprozess wird verbreitert. Die Heterogenität der Mischung nimmt im Vergleich zu den reinen Substanzen zu. Im dielektrischen Verlust ist nur ein Relaxationsmaximum zu erkennen (b). Die Eigenschaften der neuen Flüssigkeit entsprechen hierbei in der Relaxationszeit und Relaxationsstärke ungefähr dem Mischungsverhältnis der reinen Substanzen.

Wird die Separation der strukturellen Prozesse stark erhöht, wie in Polymer-Weichmacher-Mischungen (c), kann in der Mischung eine doppelte  $\alpha$ -Relaxation auftreten (d). Um ein Maß der Separation zu definieren, kann das Relaxationszeitenverhältnis  $\tau_{\alpha,1}/\tau_{\alpha,2}$  oder auch die Differenz der Glasübergangstemperaturen,  $\Delta T_G = T_{G1} - T_{G2}$ , genutzt werden. Die Glasübergangstemperaturen sind für die meisten Substanzen bekannt (vgl. Tabelle 6.1), weshalb hauptsächlich auf deren Differenz im Mischsystem eingegangen wird. In vielen Mischsystemen ist  $\Delta T_G$  ungefähr 200 K [BPK<sup>+</sup>15, KBSR15, PMB<sup>+</sup>17], was eine sehr große Separation darstellt.

In den Mischungen, die in der Literatur beschrieben sind, ist nicht nur die Separation der strukturellen Relaxationen enorm, sondern auch die Amplituden der dielektrischen Verluste  $\varepsilon''$  sind um Dekaden verschieden. Der Grund dafür ist der Polymer-Weichmacher-Mischung geschuldet. Die verwendeten Polymere zeigen meist nur eine schwache dielektrische Antwort des strukturellen Prozesses, während die Weichmacher dielektrisch aktiver bzw. stärker sind.



**Abbildung 6.11:** Schematische Darstellung des dielektrischen Verlustes der  $\alpha$ -Relaxation von a) zwei Flüssigkeiten, die in b) miteinander gemischt werden. Die Zeitskalen der Maxima vermischen sich in der Mischung zu einer dem Mischungsverhältnis entsprechenden Zeitskala. Der Relaxationsprozess wird in der Mischung breiter. In c) sind zwei strukturelle Relaxationen von tiefen Frequenzen, Polymer, und hohen Frequenzen, Weichmacher, dargestellt, die in der Mischung d) zwei verschiedene Relaxationsmaxima aufweisen.

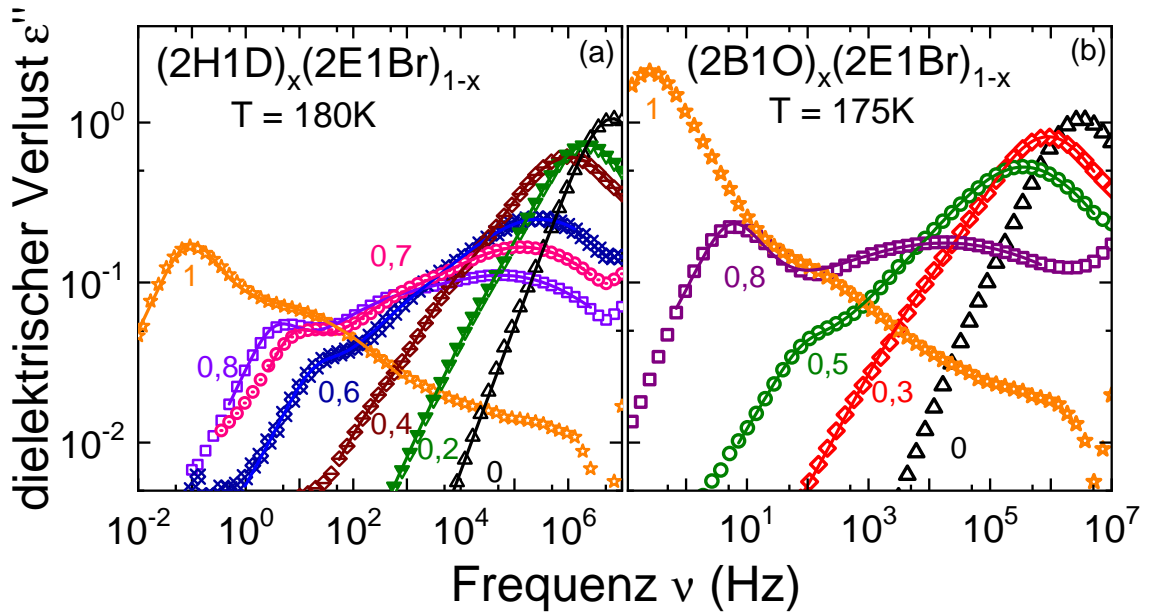
In den in dieser Arbeit vorgestellten Mischsystemen sind die Verlustamplituden der Mischpartner ähnlich und um weniger als eine Dekade verschieden.

In diesem Kapitel wird auf die konzentrationsabhängigen, dielektrischen und rheologischen Messungen der Mischungen  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  sowie  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  eingegangen, welche teilweise bereits in [BGB18a] beschrieben sind. Diese wurden auf ihre Fähigkeit der Ausbildung zweier detektierbarer struktureller Relaxationen mittels dielektrischer Spektroskopie und auch der Rheologie untersucht. Das besondere an diesen Mischsystemen ist, dass nur eine geringe Glasübergangstemperaturdifferenz von  $\Delta T_G \approx 40 \text{ K}$  für  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  und  $\Delta T_G \approx 30 \text{ K}$  für  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  vorliegt und die strukturellen Relaxationsamplituden ähnlich sind.

Die konzentrationsabhängigen dielektrischen Verlustspektren der Mischungen von  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  sind in Abbildung 6.12 (a) für eine Temperatur von  $T = 180 \text{ K}$  gegen die Frequenz aufgetragen. Zudem sind im Abbildungsteil (b) die Verlustspektren des Mischsystems  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  für die Temperatur  $T = 175 \text{ K}$  zu finden.

Im Abbildungsteil (a) sind die Konzentrationen der Mischreihe farblich getrennt als:  $x = 0,8$  in violett,  $x = 0,7$  in pink,  $x = 0,6$  in blau,  $x = 0,4$  in braun,  $x = 0,2$  in grün sowie die Reinstoffe 2H1D in orange und 2E1Br in schwarz aufgetragen. Zu niedrigen Frequenzen bildet sich ein dominanter Debye-Prozess bei hohen Alkoholkonzentrationen aus ( $x > 0,4$ ). Die Amplitude der strukturellen Relaxation des bromierten Anteils nimmt mit steigender Alkohol Konzentration dagegen ab. Für die Mischungen im Bereich  $0,4 \leq x \leq 0,8$  sind mit bloßem Auge drei Merkmale im dielektrischen Verlustspektrum zu erkennen.





**Abbildung 6.12:** (a) Konzentrationsabhängige dielektrische Verlustspektren der Probe  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  zu der Temperatur  $T = 180\text{ K}$  frequenzabhängig aufgetragen. Die gezeigten Konzentrationen umfassen  $x = 1, 0,8, 0,7, 0,6, 0,4, 0,2$  und  $0$ . (b) Konzentrationsabhängige dielektrische Verlustspektren des Mischsystems  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  gegen die Frequenz zu einer Temperatur von  $T = 175\text{ K}$  aufgetragen. Die gezeigten Mischungen sind  $x = 1, 0,8, 0,5, 0,3$  und  $0$ . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von drei Relaxationsprozessen mit der Gleichung 6.9. Diese Abbildung ist [BGB18a] entnommen und bearbeitet.

Dadurch dass die Amplituden der beiden langsamen Merkmale des Spektrums mit höherer 2H1D-Konzentration steigen und die Amplitude des schnellen Merkmals fällt, kann vermutet werden, dass diese ersten beiden Prozesse dem Alkohol zugehörig sind und der schnelle Prozess die strukturellen Relaxation der bromierten Substanz darstellt. Im Teil (b) der Abbildung sind die konzentrationsabhängigen dielektrischen Verlustspektren des Mischsystems  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  gegen die Frequenz zu einer Temperatur von  $T = 175\text{ K}$  aufgetragen. Die Konzentrationen sind wie im Abbildungsteil (a) farblich getrennt dargestellt. Dabei entspricht orange dem 2B1O und schwarz dem 2E1Br, während die Mischungen als  $x = 0,8$  in violett,  $x = 0,5$  in grün und  $x = 0,3$  in rot dargestellt sind. Es lässt sich in dieser Mischreihe eine ähnliche Abhängigkeit der Amplituden detektieren wie in  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$ . Was jedoch auffällt, ist, dass die Trennung der strukturellen Prozesse für  $x = 0,8$  kleiner ist als für das Mischsystem mit größerem  $\Delta T_G$ . Wiederum reichen geringe Mengen bromierte Flüssigkeit um starke dynamische Änderungen zum reinen Alkohol hervorzurufen. In der Mischung  $x = 0,8$  verliert die Überstrukturrelaxation mehr als die Hälfte ihrer Amplitude und verschiebt sich um mindestens eine Dekade zu höheren Frequenzen für beide gezeigten Mischsysteme. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich bereits in Abbildung 6.7 für die Mischung  $(4\text{M3H})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$ .

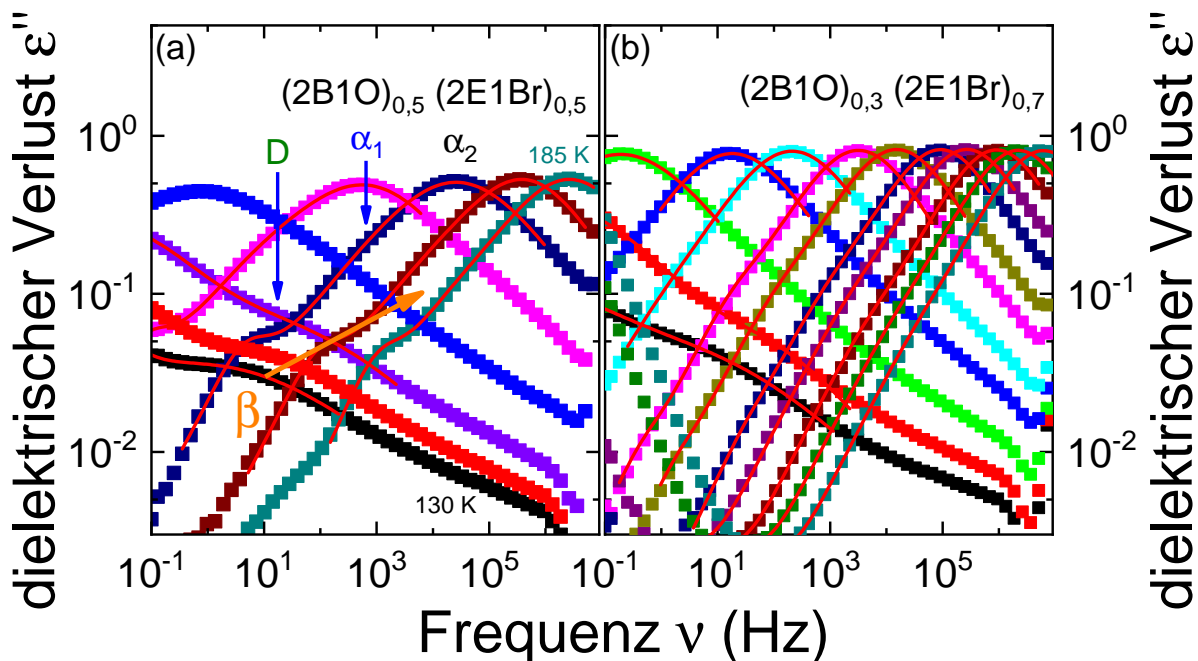
Die durchgezogenen Linien in der Abbildungen 6.12 entsprechen der Anpassung

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_k \frac{\Delta\varepsilon_k}{(1 + (2\pi i\nu\tau_k)^{\lambda_k})^{\beta_k}}, \quad (6.9)$$

mit dem Index  $k \in D, 1, 2, \beta$ , der die jeweiligen Prozesse anzeigt.

Der Index D steht für den Debye-Prozess, die 1 und 2 für die strukturellen Prozesse  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  und  $\beta$  für den sekundären Prozess. Der Parameter  $\varepsilon_\infty$  beschreibt die hochfrequente dielektrische Konstante,  $\Delta\varepsilon_k$  die Relaxationsstärke der einzelnen Prozesse,  $\tau_k$  ihre Relaxationszeiten und  $\lambda_k$  und  $\beta_k$  die Streckungsparameter der Havriliak-Negami-Funktion.

Nun soll auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsprozesse eingegangen werden. Neben den in [BGB18a] präsentierten Daten für die Mischung  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  soll hier eine Analyse der dielektrischen Verlustspektren der Mischungen  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  folgen. Dafür werden diese in einem Temperaturbereich von  $130 \leq T_{\text{mess}} \leq 250$  K mit der Funktion 6.9 ausgewertet. Anhand der dadurch erhaltenen Anpassungsparameter kann dann auf das Relaxationszeitenverhalten der einzelnen Prozesse geschlossen werden, welches Einblicke in ihre Herkunft bietet (vgl. [BGB18a]). Strukturelle Relaxationsprozesse zeigen im Arrhenius-Diagramm z. B. ein VFT-Verhalten, die  $\beta$ -Relaxation ein Arrhenius-Verhalten.

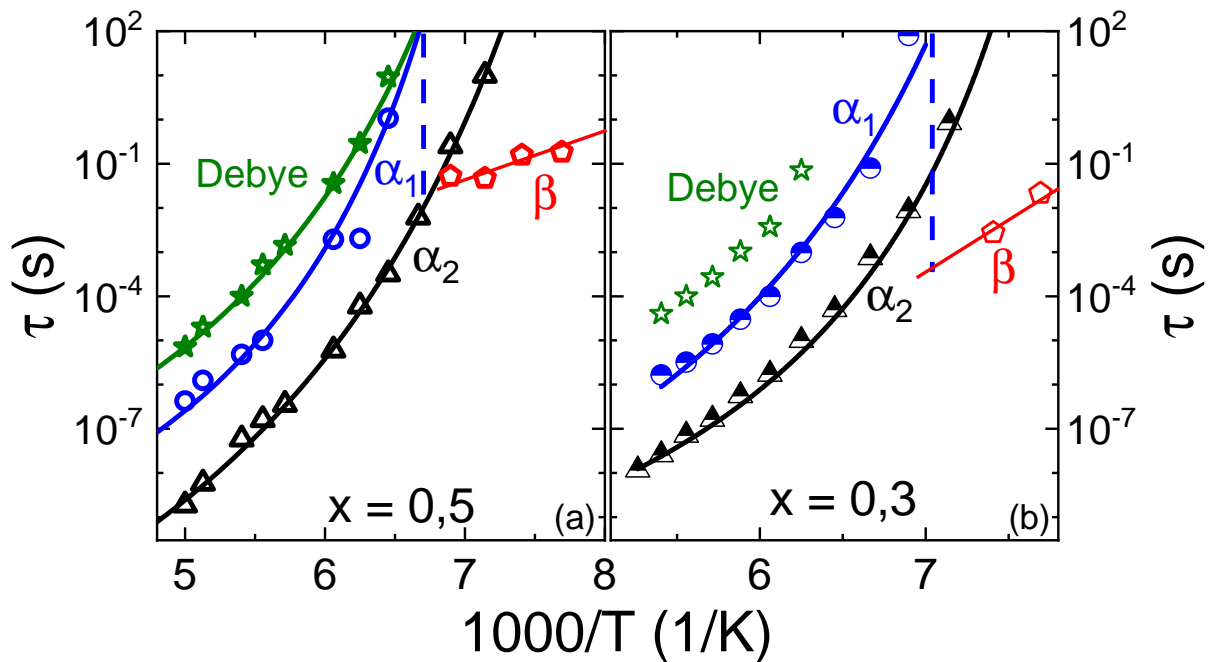


**Abbildung 6.13:** (a) Dielektrischer Verlust der Mischung  $(2\text{B1O})_{0,5}(2\text{E1Br})_{0,5}$  frequenzabhängig für die Temperaturen 130 K und 135 K bis 185 K in 10 K-Schritten präsentiert. (b) zeigt die frequenzabhängigen dielektrischen Verlustspektren der Mischreihe  $(2\text{B1O})_{0,3}(2\text{E1Br})_{0,7}$  von 130 K bis 185 K in 5 K-Schritten. Die Pfeile in (a) dienen der Veranschaulichung der Relaxationsprozesse für die Temperatur von 165 K: Debye in grün  $\alpha_1$  in blau und  $\alpha_2$  in schwarz. Der orange Pfeil zeigt die Evolution der  $\beta$ -Relaxation an. Die roten Linien sind Anpassungen nach Gleichung 6.9.

Die Auswertung erfolgt an den in Abbildung 6.13 präsentierten dielektrischen Verlustdaten der Mischungen  $(2\text{B1O})_{0,5}(2\text{E1Br})_{0,5}$  in (a) und  $(2\text{B1O})_{0,3}(2\text{E1Br})_{0,7}$  in (b) in einem Temperaturbereich von 130 K bis 185 K gegen die Frequenz aufgetragen. Im Abbildungsteil (a) ist der Verlauf der  $\beta$ -Relaxation bis zu einer Temperatur von 155 K verfolgbare. Ab dieser Temperatur ist der  $\alpha_2$ -Prozess im Frequenzfenster detektierbar, der aufgrund der vorherigen Überlegungen der strukturellen Relaxation des bromierten Anteils zuzuschreiben ist. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur überlagern sich die  $\alpha_2$ - und  $\beta$ -Relaxation, sodass nur noch der von seiner Amplitude stärkere Prozess ( $\alpha_2$ ) auswertbar ist.

Ab 165 K sind zudem auch die strukturelle Relaxation  $\alpha_1$  und Ansätze im niederfrequenten Bereich des Debye-Prozesses erkennbar. Die roten Linien in den Abbildungsteilen sind Anpassungen der Funktion 6.9.

Aus diesen Anpassungen können Parameter gewonnen werden, um die Eigenschaften der Mischungen zu beschreiben. Ein besonderes Augenmerk wird hierbei auf die Relaxationszeit gelegt, aus der die Glasübergangstemperaturen der Mischungen ermittelt werden können. Da in der Analyse zwei strukturelle Relaxationen unterscheidbar sind, werden in den Mischungen zwei Glasübergänge, nach der Definition  $T_G \equiv T(\tau_\alpha = 100 \text{ s})$ , bestimmt. Die Relaxationszeiten der strukturellen Relaxationen sowie der Debye- und  $\beta$ -Relaxation für die Mischungen  $x = 0,3$  und  $x = 0,5$  sind in Abbildung 6.14 in der Arrhenius-Darstellung präsentiert.



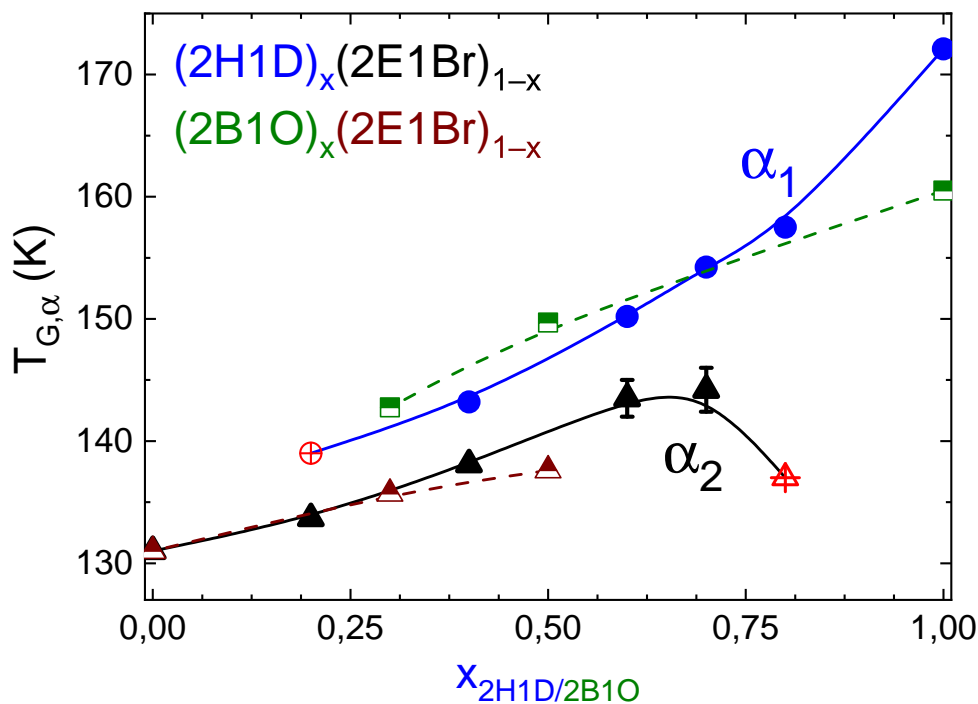
**Abbildung 6.14:** Arrhenius-Darstellung der Relaxationszeiten der Debye- (grün),  $\alpha_1$ - (blau),  $\alpha_2$ - (schwarz) und  $\beta$ -Relaxationen (rot) der Mischungen der Substanzen  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  mit  $x = 0,5$  (a) und  $x = 0,3$  (b). Die gekrümmten durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungen der Gleichung 3.2, die rote durchgezogene Gerade der Gleichung 3.1.

Ausgehend von der Konzentration  $x = 0,5$ , gezeigt im Abbildungsteil (a), weisen die Debye- und die  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Relaxation ein Vogel-Fulcher-Tamann-Verhalten auf, welches durch die Gleichung 3.2 dargestellt werden kann. Unterhalb der Temperatur, bei der  $\tau_{\alpha_1} = 100 \text{ s}$  ist ( $T_{G\alpha_1}$ ), siehe den Kreuzungspunkt der vertikalen gestrichelten Linie mit dem blauen VFT-Verhalten von  $\tau_{\alpha_1}$ , wird ein thermisch aktiver Prozess detektierbar, der als  $\beta$  bezeichnet wird. Dieser Prozess korrespondiert wie in [BGB18a] für die Mischungen  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  mit der langsameren Alkohol-Komponente. Für den schnelleren bromierten Anteil ist, wenn ein  $\beta$ -Prozess detektierbar wäre, dieser zu viel höheren Temperaturen verschoben. Seine Temperaturabhängigkeit ist mit dem Arrhenius-Gesetz 3.1 vereinbar.

Im Abbildungsteil (b) wird ein ähnliches Verhalten durch die Mischung von  $(2\text{B1O})_{0,3}(2\text{E1Br})_{0,7}$  gezeigt, bei dem sich alle vier detektierbaren Prozesse ähnlich der Mischung  $x = 0,5$  entwickeln. Hier ist der  $\beta$ -Prozess erst bei tieferen Temperaturen auflösbar und von  $\alpha_2$  zu unterscheiden und weist niedrigere Relaxationszeiten, verglichen mit den in der  $x = 0,5$ -Mischung detektierten, auf.

Die Relaxationszeiten der Debye- und der strukturellen Relaxation sind ebenso herabgesetzt, was sich durch tiefere Glasübergangstemperaturen der Komponenten bemerkbar macht. Diese Beschleunigung kann durch die Zuführung des fluideren bromierten Anteils erklärt werden.

Für die ebenfalls untersuchte Mischung  $x = 0,8$  kann keine Aussage getroffen werden, denn aufgrund des breiten Maximums, welches durch die strukturellen Relaxationen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  detektierbar ist, lässt sich keine eindeutige Zuordnung durchführen (vgl. Abbildung 6.12). In den vorliegenden Mischungen ist der  $\beta$ -Prozess mit der hoch- $T_G$ -Komponente assoziiert, da 2E1Br in diesem Temperaturbereich keine solche Relaxation zeigt. Die Erhöhung der 2B1O-Konzentration erhöht die Separation des beobachtbaren  $\beta$ -Prozesses zur strukturellen Relaxation nahe  $T_{G,\alpha_1}$  und nähert sich der Separation im Reinstoff an. Während die hier gezeigten Trends die Argumente aus [NC13] unterstützen, unterscheiden sie sich doch von vielen bisher untersuchten binären Systemen, bei denen die Komponente mit niedrigem  $T_G$  den beobachtbaren  $\beta$ -Prozess steuert. Wenn zwei strukturelle VFT-Verhalten, die mit dem mikroskopischen Fluss verbunden sind, in einer binären Mischung beobachtet werden, liegt die Vermutung nahe, dass eine makroskopische Phasenseparation der Komponenten vorliegt. Trifft dies zu, ist das resultierende dielektrische Signal eine Superposition der Relaxationsprozesse der reinen Einzelkomponenten. Die Relaxationszeiten der strukturellen Prozesse, bei ähnlicher Polarität der Moleküle, wären dann unabhängig von der Konzentration der Mischung. Die individuellen Prozesse unterscheiden sich dann nur in ihrer Amplitude, die dem Mischungsverhältnis folgt. Die in Abbildung 6.12 gezeigten isothermen Relaxationsspektren zeigen jedoch, dass sich nicht nur die Amplitude sondern auch die charakteristische Frequenz der zugrunde liegenden Relaxationen bei Variation der Konzentration ändert.



**Abbildung 6.15:** Glasübergangstemperaturen der Komponenten der Mischung 2H1D (blaue Punkte) und 2E1Br (schwarze Dreiecke) sowie der Mischung 2B1O (grüne Quadrate) und 2E1Br (braune Dreiecke). Die Werte der Glasübergangstemperaturen und die roten gekreuzten Symbole sind bestimmt durch das Erreichen der  $\tau_{1,2}$  von 100 s. Die Linien dienen der Augenführung. Diese Abbildung ist [BGB18a] entnommen und um die Mischreihe  $(2B1O)_x(2E1Br)_{1-x}$  erweitert.

Ausgehend von dieser Überlegung wird deutlich, dass die untersuchten Mischungen auf makroskopischen Längenskalen gut gemischt sind. Dieselbe Schlussfolgerung kann aus der Analyse der konzentrationsabhängigen Glasübergangstemperaturen gezogen werden. Diese sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Für beide Prozesse zeigt  $T_{G,\alpha}$  eine signifikante Änderung, die im Widerspruch zu sich entmischenden Systemen steht. In der Abbildung zeigen die Glasübergangstemperaturen der Substanz 2H1D bzw. die der strukturellen Relaxation  $\alpha_1$  von der Glasübergangstemperatur  $T_G \approx 172$  K ( $x = 1$ ) zu ungefähr 140 K ( $x = 0,2$ ) eine sanfte Annäherung an die der  $\alpha_2$ -Relaxation. Die strukturelle Relaxation  $\alpha_2$  zeigt bei zunehmender Alkoholkonzentration ein Ansteigen der Glasübergangstemperatur bis zu einem Maximum bei  $x \approx 0,7$ . Der Wert für die noch höhere Konzentration wurde aus dem VFT-Verhalten der  $x = 0,8$ -Mischung des Überlagerten  $\tau_{\alpha_2}$  mit  $\beta_1$  durch Extrapolation auf 100 s zu etwa 137 K bestimmt (rotes gekreuztes Dreieck, vgl. [BGB18a]). Wird diese extrapolierte Glasübergangstemperatur betrachtet, ergibt sich für die Konzentrationsreihe der  $T_{G,\alpha_2}$  ein Maximum im Bereich  $x = 0,7$ . Dieses Verhalten ist bereits für andere Mischsysteme [KBSR15] beobachtet worden. Messdaten für höhere Konzentrationen liegen nicht vor. Der rote gekreuzte Kreis in der Abbildung soll verdeutlichen, dass die Glasübergangstemperatur für die  $x = 0,2$ -Mischung eine Extrapolation über einen großen Bereich darstellt und die Glasübergangstemperatur dadurch fehlerhaft sein kann.

Für 2B1O in Mischung mit 2E1Br zeigt sich ein ähnliches Bild. Für diese Mischreihe sind nur zwei Konzentrationen auf die gleiche Weise wie  $(2H1D)_x(2E1Br)_{1-x}$  ausgewertet worden. Die daraus ermittelten Glasübergangstemperaturen sind ebenfalls in der Abbildung 6.15 eingefügt. Das  $\Delta T_G$  dieser Mischreihe ist nochmals geringer als das der in [BGB18a] gezeigten, aber eine bimodale strukturelle Relaxation ist detektierbar.

Des Weiteren sollte hier kurz auf die möglichen Szenarien eingegangen werden, wie sich die Dynamik eines zusätzlichen strukturellen Prozesses ( $\alpha_2$ ) unterhalb der Glasübergangstemperatur des langsameren ( $\alpha_1$ ) äußern kann. Mit dem Fokus auf hoch asymmetrische Mischungen können zwei Szenarien unterschieden werden, die sich in der Dynamik der schnelleren strukturellen Relaxation zeigen:

1. Bei Temperaturen unter  $T_{G,\alpha_1}$  ergibt sich, dass die nieder- $T_G$ -Moleküle „move liquid-like in a more or less arrested matrix“ [PML<sup>+</sup>15]. Im Fall von Polymeren wurde aufgrund der Ergebnisse darauf geschlossen, dass ein isotroper  $\alpha_2$ -Prozess auf „lokalisierte, schwach kooperative Bewegungen“ der Kettensegmente zurückgeführt werden kann, die sich aus der topologischen Einschränkungen durch die gefrorene Matrix ergeben [LAC15].
2. Eine „ $\beta$ -Relaxation mit Arrhenius T-Abhängigkeit, vermischt mit einer echten  $\alpha_2$ -Relaxation“ [VCN18] liegt vor. Die Relaxationszeiten sind also aufgrund der starken Überlagerung der beiden Prozesse nicht differenzierbar.

Die Szenarien haben zur Folge, dass ein  $\alpha_2$ -Prozess im gesamten Temperaturbereich detektierbar ist und im Arrhenius-Diagramm nach Durchlaufen der Glasübergangstemperatur  $T_{G1}$  (Szenario 1) ein Aufspalten der  $\alpha_2$ - und  $\beta$ -Relaxation detektierbar ist oder (Szenario 2) sich ein Arrhenius-Verhalten einstellt. eine genaue Einordnung ist nach [BGB18a] für die Mischungsreihe des 2H1D mit 2E1Br nicht möglich. Auch die Mischungen mit 2B1O sind in einem Konzentrationsbereich gemessen, der die Auflösung der Unterschiede der beiden genannten Szenarien nicht zulässt. Dafür müsste das Vorhandensein oder Fehlen einer rückverfolgbaren Abhängigkeit von  $T_{G,\alpha_2}(x)$  eindeutig zu identifizieren sein. Die hier gezeigten Daten liefern jedoch nur verlässliche Aussagen bis genau zu dem Punkt, an dem eine Unterscheidung der Szenarien möglich wäre und es kann nur spekulativ darauf eingegangen werden, dass das Mischsystem  $(2H1D)_x(2E1Br)_{1-x}$  für  $x > 0,7$  eine starke Überlagerung des  $\beta_1$  und des  $\alpha_2$  aufweist und die Extrapolation des Szenarios 1 ein Maximum in den Glasübergangstemperaturen der schnelleren Komponente liefert.

## 6 Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen

Aus den bisherigen Analysen der dielektrischen Spektroskopie ergibt sich, dass in den hier gezeigten Konzentrationen die dielektrischen Verlustspektren der untersuchten Alkohalmischungen unterscheidbare  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Beiträge, siehe Abb. 6.12 zeigen. Für niedrige Alkoholkonzentrationen steigt der Streckungsparameter des dominierenden Relaxationsprozesses  $\alpha_2$  an (vgl. Abbildung 6.13), was auf eine Verringerung der dynamischen Heterogenität hinweist. Gleichzeitig wird die Ausprägung des  $\alpha_1$  und des Debye-Prozesses schwächer, sodass der strukturelle Prozess des 2B1O nur noch im Temperaturverlauf identifiziert werden kann. Die Detektion einzelner Prozesse wird hier also durch die konzentrationsabhängige Amplitudenab- bzw. -zunahme der Prozesse der einzelnen Komponenten erschwert. Es kann aber nun die Mischreihe  $(2B1O)_x(2E1Br)_{1-x}$  zu den asymmetrischen binären Mischungen gezählt werden, die eine dynamische Heterogenität und zwei strukturelle Relaxationen aufweisen. Diese sind als Tabelle 6.1 präsentiert.

Mischpartner 1	$T_{G_1}$	Mischpartner 2	$T_{G_2}$	$\Delta T_G$
2E1Br	131	2B1O	161	30
2E1Br	131	2H1D	172	41
BuBr	103	2E1H	148	45
PI	213	PVE	263	50
PB	178	PCB	246	68
DEP	183	PDE	290	107
MTHF	96	m-TCP	205	109
Toluol	117	PCB54	246	129
MTHF	96	Tristyrol	245	149
m-TCP	205	PMMA	381	176
m-TCP	205	DH379	382	177
TPP	135	PS	335	200
TPP	135	SBC	356	221

**Tabelle 6.1:** Liste von einigen asymmetrischen binären Mischungen für die eine dynamische Heterogenität gezeigt wurde. Aus [BGB18a] entnommen und überarbeitet.

In der Tabelle sind die bekannten Glasübergangstemperaturen der Reinstoffe gegeben sowie die Glasübergangstemperaturdifferenz  $\Delta T_G$  der Mischpartner. Werden nun die einzelnen Differenzen verglichen, stellt man fest, dass die meisten Mischungen, die bimodale strukturelle Relaxationen aufweisen, bis auf wenige Ausnahmen einen enormen dynamischen Kontrast der Reinstoffe besitzen. Dies wird dadurch erreicht, dass die Bestandteile der Mischung starke Größenunterschiede aufweisen, wie zum Beispiel in Polymer-Weichmacher-Mischungen für m-TCP in PMMA oder für TPP in PS. In solchen Mischungen bilden die Polymere eine Matrix, die auf der Zeitskala, die die stark entkoppelte Dynamik der schnelleren Komponente charakterisiert, weitgehend unbeweglich ist. In den Mischungen 2B1O und 2H1D mit 2E1Br liegen eher moderate Differenzen der Glasübergangstemperaturen vor. Bemerkenswert ist, dass die Mischungen mit niedermolekularen Alkoholen trotz ihres relativ geringen Mobilitätskontrasts die Individualität der Mischungspartner aufrechterhalten können, wie auch großkettige Polymermischungen wie PI-PVE (siehe Tabelle).

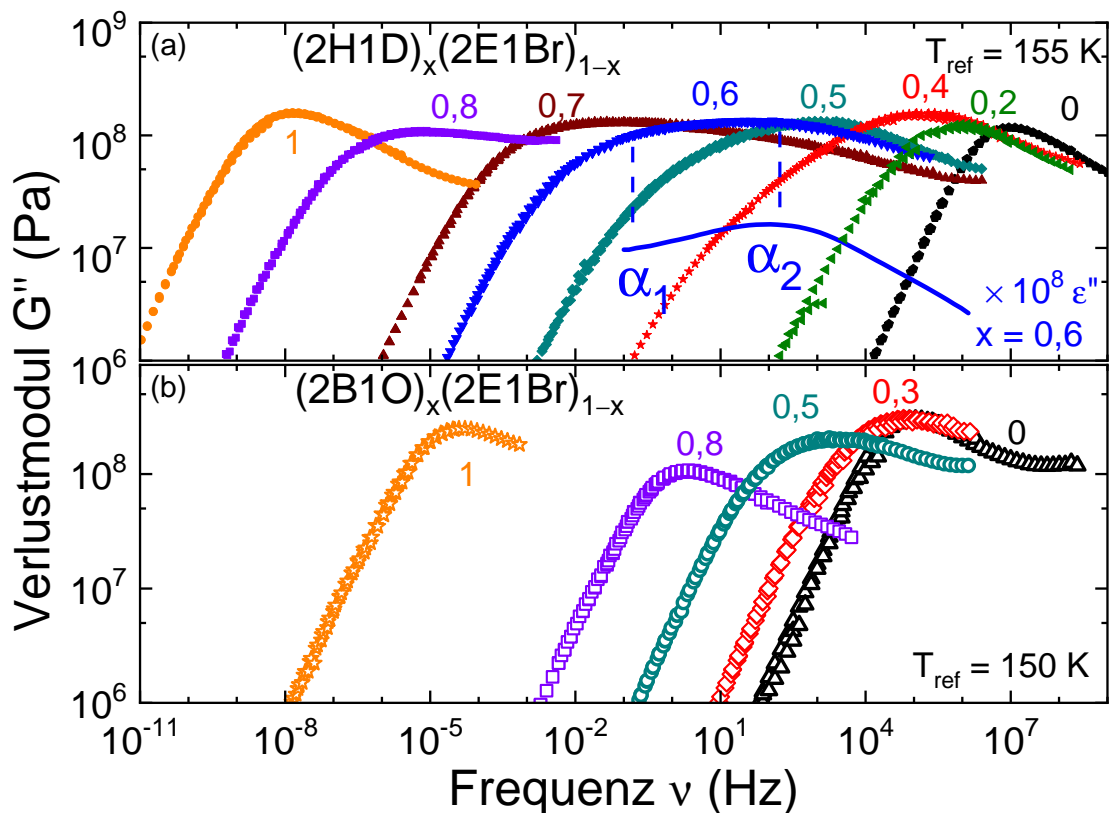
Nach [CAC06] kann für das letztgenannte Beispiel gezeigt werden, dass die Monomer-Dynamik des PVE durch die Steifigkeit der Polymerkette gesteuert wird, während sich das flexiblere PI bei gegebener Temperatur von der Dynamik des PVE entkoppelt.

Eine ähnliche Aussage kann nach [BGB18a] für die hier gezeigten Mischungen getroffen werden: Alkohole sind in der Lage, supramolekulare wasserstoffgebundene Strukturen zu bilden und es ist denkbar, dass sie auch in ihrem verdünnten Zustand transiente Netzwerke bilden.



Diese hydrophile/hydrophobe Trennung auf mesoskopischer Ebene könnte der Ursprung der Koexistenz der beiden  $\alpha$ -Prozesse in diesen vorliegenden Mischungen sein. Außerdem ist die Ähnlichkeit der Monohydroxyalkohole von kurzkettigen Polymeren nicht von der Hand zu weisen und durch die supramolekulare Assoziation der Monohydroxyalkohole könnte der Mangel an dynamischem Kontrast kompensiert werden.

Die Amplitudenunterschiede der strukturellen Prozesse in der dielektrischen Spektroskopie erschweren die eindeutige Zuordnung der den frequenzabhängigen Spektren der Messgrößen zugrunde liegenden Relaxationsprozesse. Daher sollen diese Gemische auch mittels Rheologie untersucht werden, die eine direkte Kopplung der Dynamik an externe Störungen ermöglicht. Da sich die Scherrheologie für viele wasserstoffgebundene Flüssigkeiten, wie Monohydroxyalkohole, als empfindlicher gegenüber strukturellen Veränderungen als die dielektrische Spektroskopie erwiesen hat, insbesondere, wenn starke Debye-Prozesse vorherrschen [BGR14], soll nun die Untersuchung auf zwei strukturelle Relaxationsprozesse aus [BGB18a] mittels Rheologie gezeigt werden.



**Abbildung 6.16:** Isotherme konzentrationsabhängige Verlustmodulmasterkurven der Mischungsreihe der Substanzen  $(2H1D)_x(2E1Br)_{1-x}$  als volle Symbole dargestellt zu der Referenztemperatur  $T_{ref} = 155$  K (a). Das dielektrische Verlustspektrum der Mischung  $(2H1D)_{0,6}(2E1Br)_{0,4}$  ist in der Amplitude verschoben als blaue Linie eingefügt. Außerdem zeigen die blauen gestrichelten Linien die Positionen der Relaxationen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  für die Konzentration  $x = 0,6$ . In (b) ist die Mischreihe  $(2B1O)_x(2E1Br)_{1-x}$  zu der Referenztemperatur von 150 K präsentiert. Diese Abbildung ist [BGB18a] entnommen und bearbeitet.

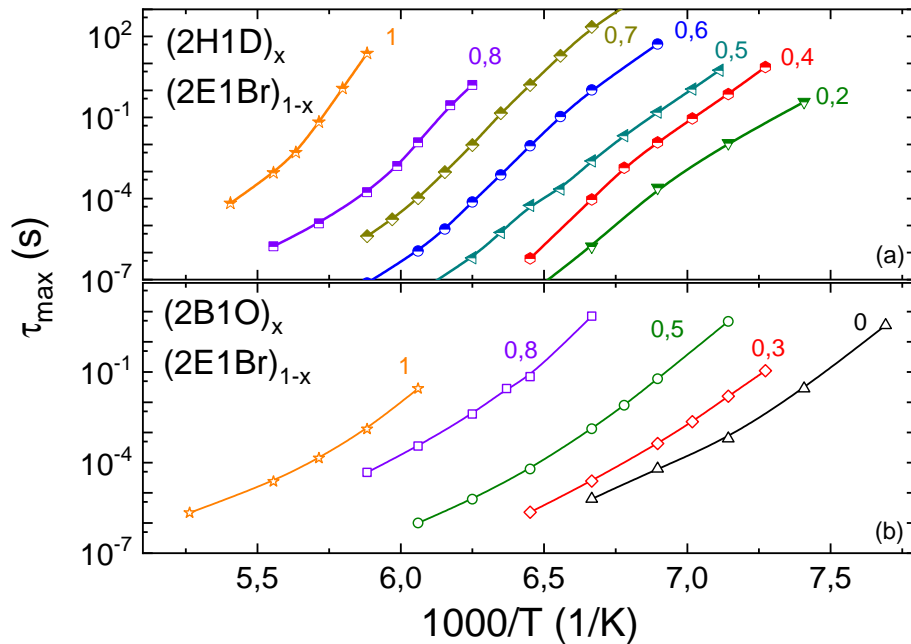


## 6 Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen

In Abbildung 6.16 sind die scherrheologischen Verlustmodulspektren der Mischungen der Substanzen  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  (a) und  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  (b) zu der Referenztemperatur von  $T_{\text{ref(a)}} = 155\text{ K}$  und  $T_{\text{ref(b)}} = 150\text{ K}$  gegen die Frequenz aufgetragen. Die Mischungen der Konzentrationen 0, 0,2, 0,8 und 1 der Mischreihe  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  sind horizontal skaliert, sodass ihre charakteristischen Frequenzen dieser Referenztemperatur entsprechen. Dadurch kann ein sehr großer Frequenzbereich von insgesamt 18 Dekaden abgedeckt werden. Auffällig in (a) sind die eher schmalen Verlustmodulspektren der reinen Substanzen und die enorm verbreiterten Maxima in den Mischungen. Diese starken Verbreiterungen treten im Bereich  $0,4 \leq x \leq 0,8$  auf. Die Mischungen der Konzentration  $x = 0,7$ , welche in der dielektrischen Spektroskopie eine unterscheidbare Dynamik der beiden Komponenten ergab, liefert einen Verlustmodul, der über drei Größenordnungen in der Frequenz  $10^{-2} \leq \nu \leq 10^1\text{ Hz}$  seine Amplitude kaum ändert. In diesem breiten Verlustmodulmaximum kann also die Relaxation der beiden strukturellen Prozesse von 2H1D und 2E1Br verborgen liegen. Um dies im Vergleich der dielektrischen Relaxationsspektren  $\varepsilon''(\nu)$  zu sehen, ist für die Konzentration  $x = 0,6$  das dielektrische Verlustspektrum als blaue Linie eingetragen, sowie die Positionen der strukturellen Relaxationen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  durch gestrichelte blaue Linien hervorgehoben. Diese entsprechen Maximumsmerkmalen in dem Verlustmodul dieser Mischung, was den Schluss zulässt, dass die Rheologie dasselbe Verhalten der Mischung auflösen kann wie die dielektrische Spektroskopie, nämlich, dass sich die beweglicheren 2E1Br-Moleküle in der „gefrorenen“ Matrix der 2H1D-Moleküle bewegen können und die mechanischen Eigenschaften dieser so stark beeinflussen können, dass dies in der Viskosität respektive in den Moduln detektierbare Merkmale ergibt. Bis zu einer Konzentration von  $x = 0,4$  ist dieses Verhalten nachweisbar. Zu kleineren Alkohol-Konzentrationen ( $x = 0,2$ ) ist der Einfluss des bromierten Anteils so stark und die Amplitude des Alkoholanteils dementsprechend klein, dass dieser im Gesamtspektrum verdeckt wird. Die höhere Konzentration ( $x = 0,8$ ) lässt hierbei keine Aussage zu, da sie mehr oder weniger einen Plateauwert annimmt, nachdem sie bei  $\nu_{G''\text{ max}} = 10^{-5}\text{ Hz}$  ein Maximum durchlaufen hat.

Für die Mischreihe in (b),  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$ , lässt sich eine Verbreiterung der Verlustmodulspektren in der Mischung, wie für die Mischreihe  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$ , feststellen. Jedoch ist die Separation der reinen Substanzen nicht so groß wie die der Mischung in (a) und die Mischspektren sind stärker durch die bromierte Komponente beeinflusst. Schon bei  $x = 0,8$  verschiebt sich das Maximum des Verlustmoduls um fünf Größenordnungen zu höheren Frequenzen, was genau dem spektralen Mittelpunkt entspricht. Zu niedrigeren Konzentrationen sind die Änderungen kleiner. Die Mischung  $x = 0,3$  zeigt sogar beinahe eine identische Maximumsposition wie der Reinstoff 2E1Br, ist jedoch zu tiefen Frequenzen verbreitert. Diese Verbreiterung nimmt bis  $x = 0,5$  zu. Hier stellt sich das breiteste in dieser Mischreihe gemessene Maximum ein. Zu der Mischung  $x = 0,8$  hin ist diese Verbreiterung jedoch kaum noch zu erkennen und der Kurvenverlauf ähnelt sehr stark dem des reinen Alkohols.

Es sei hier auf eine quantitative Analyse mithilfe von Anpassungen von Funktionen verzichtet, da diese durch die starke Verbreiterung der einzelnen Verlustmodulspektren zu viele Freiheiten lässt, bzw. nicht durchführbar ist. Daher soll nur eine qualitative Analyse folgen. Dafür sind in Abbildung 6.17 die aus den Verschiebefaktoren der Masterkurvenerstellung bestimmten charakteristischen Relaxationszeiten in der Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Hierfür ist jeweils das Maximum des Verlustmoduls gewählt, auch wenn dieses stark verbreitert ist. Abbildungsteil (a) zeigt die Mischreihe  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$ . Hohe Alkoholkonzentrationen zeigen ein VFT-Verhalten, welches für tiefe Temperaturen in ein Arrhenius-Verhalten übergeht. Für niedrige Alkoholkonzentrationen ergibt sich über den gesamten Temperaturbereich ein nahezu lineares Verhalten in dieser Darstellung. Bei einer Zeitskala von  $\tau_{\text{max}} \approx 10^{-2}\text{ s}$  durchlaufen alle gezeigten Konzentrationen eine Steigungs- bzw. Verhaltensänderung. Ist hier der Übergang zwischen der Alkohol- und Brom-Komponentendynamik zu erkennen?



**Abbildung 6.17:** Arrhenius-Darstellung der mechanisch bestimmten strukturellen Relaxationszeiten der Mischungen  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  (a) und  $(2\text{B1O})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  (b). Die Mischreihen sind farblich unterschieden. Die Relaxationszeiten in (a) zeigen ein abflachendes Verhalten bei  $\tau_{\max} > 10^{-2}$  s, während die in (b) gezeigten ein VFT-Verhalten durchlaufen.

Es wäre möglich, da die Zeitskalendifferenz der hier gezeigten Mischpartner enorm ist, d.h. die Alkoholkomponente gibt zuerst als versteifendes Element in der Dynamik den Hauptausschlag, bei zu starker Verfestigung sind jedoch die Verflüssigungseigenschaften der bromierten Komponente ausschlaggebend. Im Abbildungsteil (b) ist dies nicht zu beobachten. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Dynamik der beiden Komponenten in (b) nicht so stark verschieden sind, dass sich dies auf einzelne Bereiche der dynamischen Prozesse auswirkt.

Losgelöst von den in Abbildung 6.16 verwendeten spezifischen rheologischen Verschiebefaktoren können aus dieser Darstellung mehrere wichtige modellunabhängige Beobachtungen vorgenommen werden:

- 1) Für  $x = 0,6$  zeigt der Vergleich der rheologischen und dielektrischen Antwortspektren, dass die Prozesse  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  beide zur mechanischen Signatur beitragen. Ihre kombinierten Beiträge führen zu einem übermäßig breiten mechanischen Spektrum, welches bei allen hier gezeigten Zwischenkonzentrationen beobachtet wird. Folglich gehört die Rheologie zu einer der Techniken, die sensitiv auf zwei verschiedene strukturelle Relaxationen in einer Mischung sind.
- 2) Die unübliche Verbreiterung der mechanischen Spektren gibt Hinweise darauf, dass sowohl  $\alpha_1$  als auch  $\alpha_2$  in allen in Abbildung 6.16 enthaltenen  $(2\text{H1D})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$ -Mischungen vorhanden sind.
- 3) Schließlich, obwohl  $x$  sich nur relativ wenig von 1 auf 0,8 ändert, treten bei den entsprechenden Verlustmodulspektren drastische Verbreiterungen auf, die im Konzentrationsbereich  $x < 0,8$  gleichmäßig variieren.

## 6 Änderungen der Substanzeigenschaften durch Mischungen

Zusammen mit den in Abbildung 6.15 dargestellten Ergebnissen für  $T_G$  zeigt diese Beobachtung, dass die Beimischung kleiner Mengen von 2E1Br, die von der Alkoholkomponente dominierte Gesamtdynamik signifikant beeinflusst.

In diesem Konzentrationsbereich zeigt sich ein ähnlich ungewöhnliches Verhalten auch an der Form der dielektrischen Verlustspektren aller Mischsysteme, die in Mischungen mit 2E1Br gezeigt sind. In Abbildung 6.7 und 6.16 sind insgesamt vier Mischsysteme präsentiert. Tatsächlich scheint das Vorhandensein einer kritischen Konzentration, bis zu der sich die Dynamik drastisch ändert, im Bereich großer  $x$  das Markenzeichen vieler Mischungen zu sein, die Alkoholkomponenten beinhalten. In den beiden vorangegangenen Kapiteln kann z. B. an Abbildung 6.3 gesehen werden, dass sich dieser Effekt in  $(MA)_x(MA)_{1-x}$ -Mischungen im Bereich  $0,8 \leq x \leq 1$  abspielt. Außerdem zeigt Abbildung 6.10, dass hierbei alle Mischungen mit der Substanz 2E1Br bei  $x = 0,8$  von der strukturellen Relaxation von  $\alpha_2$  dominiert sind.

## 6.5 Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken

Es wurde gezeigt, dass die Überstruktureigenschaften von Mischungen mit Monohydroxyalkoholen verändert werden können. Diese Änderungen zeigen sich in der drastischen Verstärkung der dielektrischen Eigenschaften bestimmter Mischsysteme, die durch Ringöffnungsverhalten zu charakterisieren sind. Nicht nur das dielektrisch detektierbare Gesamtdipolmoment der supramolekularen Struktur wird dabei erhöht, sondern auch die Viskosität nimmt in einem vergleichbaren Maße zu.

Werden überstrukturbildende Alkohole mit ähnlichen bromierten Kohlenwasserstoffen gemischt, ergeben sich jedoch ungewöhnliche lineare Antwortspektren, deren Beschreibung nicht mit der gängigen Praxis der Superposition verschiedener Anpassungsfunktionen durchführbar ist. Es stellen sich lineare Suszeptibilitätsspektren ein, die einen „Debye-cut-off“ zeigen. Um diese zu beschreiben wird der Williams-Watts-Ansatz (WW) gewählt. Die dabei auftretenden höheren Separationen der dielektrisch messbaren Relaxationsprozesse weisen auf größere supramolekulare Strukturen hin, die jedoch ein kleineres Gesamtdipolmoment aufweisen und daher eine geringere dielektrische Signatur zeigen. Die erhöhte Viskosität und dadurch auch erhöhte Separation der Überstruktur im Vergleich zur strukturellen Relaxation konnte mittels Rheologie nachgewiesen werden. Die hierbei auftretenden Parameter folgen der in Kapitel 5 angeführten Korrelation.

Außerdem ist es mit geeigneten Mischpartnern möglich, bimodale strukturelle Relaxationsspektren zu erzeugen. Dafür ist die Entwicklung der strukturellen und sekundären Relaxationen in mehreren Monohydroxyalkoholen, die jeweils mit einem Alkylhalogenid vermischt wurden, untersucht worden. Die Alkohole wurden so gewählt, dass ihr relativ kleiner dielektrischer Beitrag zum Debye-Prozess eine klare Zuordnung der strukturellen Relaxationsprozesse ermöglicht. Die Ergebnisse und Analysen zeigen ein unterscheidbares Nebeneinander von zwei strukturellen Relaxationsprozessen in diesen Mischungen über nahezu den gesamten Konzentrationsbereich. Dies konnte nicht nur für die dielektrische Spektroskopie, sondern erstmals auch für die Rheologie gezeigt werden. Die erfolgreiche Anwendung dieser Methode lässt sich darauf zurückführen, dass der relativ geringe Mobilitätsunterschied der beiden Mischpartner auch zu einem relativ kleinen Viskositätskontrast zwischen ihnen führt. Die Komponentendynamik der hier untersuchten Mischsysteme ähnelt in mehrfacher Hinsicht der Phänomenologie vieler zuvor erforschter Polymermischungen und Polymer-Weichmacher-Systeme. Im Gegensatz zu diesen ist es in den Monohydroxy-Mischsystemen jedoch die Hoch- $T_G$ - und nicht die Niedrig- $T_G$ -Komponente, die den  $\beta$ -Prozess steuert.

Es wurde die Überstrukturmode sowie die strukturelle Relaxation in Mischungen untersucht. Dabei treten starke Überlagerungseffekte auf. Nun ist es interessant, auch im Hinblick auf die strukturelle Relaxation, Unterscheidungen treffen zu können, welcher Anteil der Mischung maßgeblich an den jeweiligen Relaxationsprozessen beteiligt ist. Dafür soll im nächsten Kapitel die nichtlineare Rheologie mit der MAOS-Methode vorgestellt und angewendet werden.



## 7 Nichtlineare Anregung zur Detektion von Relaxationsprozessen

Wie in den Kapiteln 5 und 6 bereits angedeutet, kann sich die Auflösung des Debye-Prozesses in bestimmten Substanzen als schwierig erweisen. In Monohydroxyalkoholen zum Beispiel, in denen sowohl die Methyl- als auch die Hydroxygruppe an das gleiche C-Atom der Alkylkette gebunden sind, treten sehr schwache strukturelle und supramolekulare Signaturen in der dielektrischen Spektroskopie auf. Das kann die Trennung und Zuordnung dieser Prozesse erschweren. Um dieses Problem zu lösen, werden mechanische Experimente im linearen Antwortbereich sowie im schwach nichtlinearen Bereich, durch Anwendung der MAOS-Methode, durchgeführt. Dies ermöglicht eine eindeutige Identifizierung der rheologischen Signaturen in der mechanischen Spektroskopie auch für Alkohole, bei denen die Relaxationssignaturen im linearen Antwortbereich schwach sind. Zusätzlich dazu wird untersucht, bis in welchen Modulbereich die MAOS-Methode anwendbar ist. Dazu werden auch die nichtlinearen Charakteristika einfacher Flüssigkeiten (vgl. Kapitel 4) bestimmt.

### 7.1 Bereiche der rheologischen Messungen und Ansätze zur Beschreibung nichtlinearer Messungen

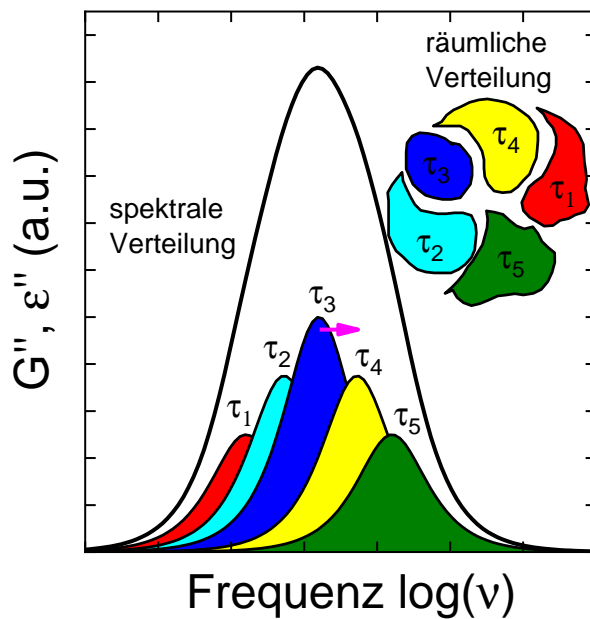
Allgemein werden bei rheologischen Messungen drei Messbereiche unterschieden:

- SAOS, small-angle oscillatory shear
- MAOS, medium-angle oscillatory shear
- LAOS, large-angle oscillatory shear

Diese drei Bereiche zeigen den linearen Antwortbereich (SAOS), den nichtlinearen Bereich (LAOS) und den Übergangsbereich zwischen diesen, den MAOS-Bereich. Alle bisher gezeigten Messergebnisse sind im SAOS-Bereich ermittelt. Um einzelne Relaxationsprozesse, wie den Debye-Prozess in der Rheologie, sichtbar zu machen, sind, wenn dieser schwach ausgeprägt ist, Kombinationen mit anderen Messmethoden nötig. In Kapitel 5 sind an den Masterkurven der Moduln in Abbildung 5.1 und 5.4 einige nur schwache Ausprägungen dieser Relaxationsmode zu erkennen. Wenn die Relaxationsspektren nicht im Vergleich mit anderen Substanzen gezeigt werden, kann die Debye-Relaxationsmode leicht übersehen werden. In diesem Teil der Arbeit wird gezeigt, wie nichtlineare Spektroskopiemethoden helfen, die einzelnen Prozesse, die einem Gesamtspektrum zugrunde liegen, aufzulösen.

Mit nichtlinearer Anregung ist es nicht nur möglich zwischen verschiedenen Relaxationsprozessen zu unterscheiden, es kann sogar die heterogene Struktur des Relaxationsprozesses (sofern sie vorliegt) untersucht werden. Zur Veranschaulichung soll die Abbildung 7.1 dienen. Hier ist ein Gesamtspektrum gezeigt, welches eine Überlagerung vieler einzelner Prozesse darstellt.

Diese können unterschiedlicher Natur sein, einen unterschiedlichen physikalischen Hintergrund haben, z. B. die strukturelle und die Überstrukturrelaxation darstellen oder z. B. den heterogenen Aufbau des strukturellen Prozesses symbolisieren.



**Abbildung 7.1:** Ein dielektrisches bzw. mechanisches Verlustspektrum ist in Abhängigkeit der Frequenz skizziert. Die farbigen Bereiche auf der rechten Seite, welche einer räumlichen Verteilung entsprechen sollen, bewirken die einzelnen farbigen Relaxationsmoden, welche das Gesamtspektrum ergeben. Der Pfeil an  $\tau_3$  soll verdeutlichen, dass die Dynamik einzelner Bereiche durch Zufuhr von Energie verändert werden kann [CSB96]. Diese Abbildung ist [Ric17] nachempfunden.

Die einzelnen spektralen Anteile der Gesamtantwort der Substanz (schwarze Linie) sind als farbige Flächen unter dieser dargestellt. Die räumliche Verteilung einzelner Domänen, die die spektralen Anteile verursachen, sind schematisch rechts oben gegeben. Die einzelnen Bereiche können durch Zufuhr von Energie aus ihrem Grundzustand herausgebracht werden. Dadurch ändert sich ihre Dynamik. Dies sei durch den Pfeil an  $\tau_3$  angedeutet. Um diese eine Energiezufuhr zu ermöglichen, wird der lineare Anregungsbereich verlassen [CSB96].

Wenn solch ein lokaler „Heizprozess“ einsetzt, können durch die Änderungen der Dynamik in der Substanz Rückschlüsse auf den heterogenen Aufbau des Gesamtspektrums gezogen werden, wie z. B. mit nichtresonantem Lochbrennen der dielektrischen Spektroskopie [SBLC96] gezeigt.

### 7.1.1 SAOS- und LAOS-Bereich

Die bisher gezeigten Messungen, der dielektrischen und mechanischen Spektroskopie, sind im linearen Antwortbereich durchgeführt worden. Das bedeutet, dass die Antwortfunktion nicht von der angelegten Störung abhängt. Der theoretische Hintergrund für diese Arten der Messungen ist in Kapitel 2 gegeben.

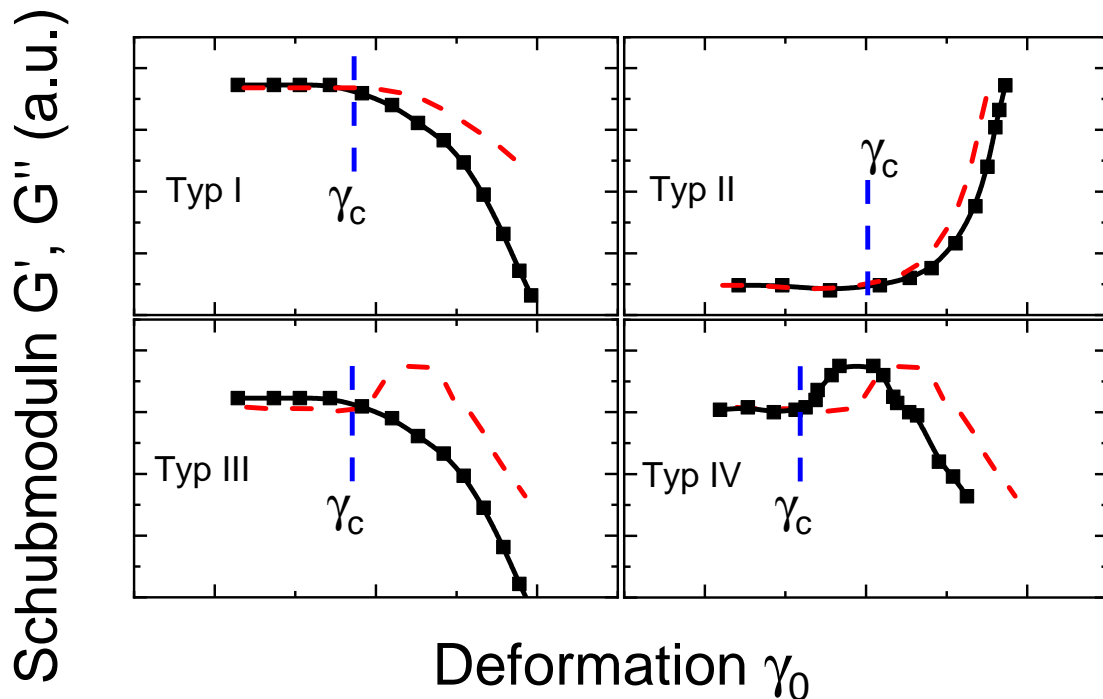
Ab einem bestimmten Anregungsamplitudenwert wird die Antwortfunktion jedoch von diesem abhängig. Als Beispiel für die Rheologie ist in Abbildung 7.2 ein Deformationsexperiment für eine nicht näher definierte Substanz dargestellt (Typ I). Die gemessenen Schubmoduln  $G'$  und  $G''$  sind im Bereich kleiner Deformationen (SAOS) unabhängig von der Anregungsamplitude  $\gamma_0$  und können mit einer horizontalen Linie approximiert werden. Nach Überschreiten einer bestimmten Deformationsamplitude,  $\gamma_c$ , wird der Anteil der Nichtlinearität am Gesamtspektrum so groß, dass dieser detektierbar ist. Der Bereich wird als LAOS-Bereich bezeichnet. Die Messgröße ist somit nicht mehr nur von der Frequenz abhängig:  $G^*(\omega) \rightarrow G^*(\omega, \gamma_0)$ .

Wichtig in diesem Zusammenhang sind für die Industrie Untersuchungen der Scherverdickung bzw. Scherverdünnung in z. B. Motorölen aber auch Blut und ionischen Trägersubstanzen wie PILs. Außerdem lassen nichtlineare Experimente die Detektion der Dynamik der Relaxationsprozesse zu. Hierauf ist das Hauptaugenmerk dieses Kapitels gelegt.

In der nichtlinearen Untersuchung von Substanzen werden oftmals vier verschiedene Fälle unterschieden, die in der Abbildung 7.2 gezeigt sind.



Hierbei sind die gemessenen Schubmoduln  $G'$  und  $G''$  auf einen Wert normiert und bei Deformationsänderung bei einer bestimmten angelegten Frequenz  $\nu_{\text{mess}}$  gemessen. Typ I ist bereits erläutert und beschreibt, wie im weiteren Verlauf zu sehen sein wird, die nichtlinearen Eigenschaften aller in dieser Arbeit gezeigten Substanzen. Dieses Verhalten wird als Scherverdünnung bezeichnet.



**Abbildung 7.2:** Verschiedene Typen von nichtlinearem Verhalten in Flüssigkeiten. Der Speichermodul ist als schwarze Punkte und der Verlustmodul als rote gestrichelte Linie dargestellt. Typ I repräsentiert die Scherverdünnung, Typ II die Scherverdickung, Typ III wird charakterisiert durch die Zunahme des Verlustanteils bei Scherverdünnung und Typ IV durch anfängliche Zunahme der Schubmoduln mit nachfolgender Scherverdünnung bei zunehmender Deformation ([HKAL02] nachempfunden).

Als Typ II ist eine Scherverdickung gekennzeichnet, die z. B. in einigen Polymeren aber auch in vielen biologischen Systemen auftritt [AJME04]. Ein bekanntes Beispiel ist die Mischung von Mehl mit Wasser. Bei starken anliegenden Kräften verhält sich diese Mischung scherverdickend, bei geringen Kräften oder auch langen Zeiten zeigt dieses Gemisch normale Fließeigenschaften [SHM93].

Typ III und IV werden durch ihre Eigenschaften der anfänglichen Erhöhung des Verlustanteils bei nachfolgender Scherverdünnung bzw. anfänglicher Erhöhung des Speicher- und Verlustanteils bei nachfolgender Scherverdünnung charakterisiert. Werden die Kräfte, die an die Substanz angreifen, zu stark, treten nicht nur reversible, sondern auch irreversible Änderungen in dieser bzw. am Messsystem auf. Polymere können zum Beispiel in eine Vorzugsrichtung gedrängt werden, es können Verwirbelungen innerhalb der Probensubstanzen auftreten oder auch die Haftung zwischen Probensubstanz und Messsystem kann, ganz oder teilweise, verloren gehen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur reversible Änderungen eine Rolle spielen, daher wird auf die Beschreibung des LAOS-Bereiches nur sporadisch eingegangen. Im Kapitel 7.1.3 soll jedoch angesprochen werden, was diese irreversiblen Änderungen hervorruft und wie sie umgangen bzw. verringert werden können.

Im schwach nichtlinearen Bereich lassen sich reversible Änderungen der Dynamik und Stoffeigenschaften messen. Dieser Bereich wird auch MAOS-Bereich genannt.

### 7.1.2 MAOS-Bereich

Der MAOS-Bereich wird als Übergang zwischen dem linearen und dem nichtlinearen Messbereich angesehen. Das bedeutet, dieser Bereich ist ein zeitabhängiges Phänomen, kann also bei langer Zeit und kleiner Deformation oder kurzer Zeit und großer Deformation erreicht und durchlaufen werden.

Wie in den bisher gezeigten Rheologiedaten bilden Oszillationsversuche die Grundlage der hier gezeigten Auswertungen. Die theoretische Grundlage bildet eine Fourier-Entwicklung für die Schubspannung  $\sigma$  der Gleichung 7.1:

$$\sigma = G\gamma \quad (7.1)$$

mit sinusförmiger Verzerrung

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (7.2)$$

Die Deformation kann nun als Fourier-Entwicklung der Form

$$\sigma(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n A_{mn} \sin(n\omega t) + B_{mn} \cos(n\omega t) \quad (7.3)$$

geschrieben werden. Hierbei zeigt  $n$  die  $n$ -te Harmonische an. Der Index  $m$  verdeutlicht dabei, dass der zugehörige Term einen Beitrag zu der Frequenzkomponente  $m \cdot \omega$  liefert. Die Entwicklungskoeffizienten  $A_{mn}$  und  $B_{mn}$  lassen sich zu

$$A_{mn} = G'_{mn} \gamma_0^n \quad \text{und} \quad B_{mn} = G''_{mn} \gamma_0^n \quad (7.4)$$

bestimmen. Der erste Term der Gleichung 7.3 ( $m = n = 1$ ) wird:

$$\sigma(t, \gamma_0) = G'_{11} \gamma_0 \sin(\omega t) + G''_{11} \gamma_0 \cos(\omega t), \quad (7.5)$$

welches der linearen Antwort entspricht. Die Beträge der einzelnen Terme der Summe als Modul wird im Nachfolgenden als

$$G_{mn} = \sqrt{G'^2_{mn} + G''^2_{mn}} \quad (7.6)$$

geschrieben. Alternativ kann die Fourier-Entwicklung durch die Reihendarstellung der Schubspannung zur Scherdeformation  $\gamma_0$  ersetzt werden. Für kleine Deformationen kann so eine Taylor-Entwicklung der Form

$$\begin{aligned} \sigma(t, \gamma_0) &= \underbrace{G_{11} \gamma_0}_{I_1} \cdot \sin(\omega t) \\ &+ \frac{3}{4} G_{13} \gamma_0^3 \cdot \sin(\omega t) - \frac{1}{4} \underbrace{G_{33} \gamma_0^3}_{I_3} \cdot \sin(3\omega t) \\ &+ \frac{5}{8} G_{15} \gamma_0^5 \cdot \sin(\omega t) - \frac{5}{16} G_{35} \gamma_0^5 \cdot \sin(3\omega t) + \frac{1}{16} \underbrace{G_{55} \gamma_0^5}_{I_5} \cdot \sin(5\omega t) - \dots \end{aligned} \quad (7.7)$$

vorgenommen werden. Die quadratischen Terme fallen hierbei weg, falls die Substanzen, die untersucht werden, in ihrem Verhalten isotrop sind ( $\eta(\dot{\gamma}) = \eta(-\dot{\gamma}) = \eta(|\dot{\gamma}|)$ ). Durch den Zusatz des Phasenwinkels an die Parameter  $G_{mn}$  kann wieder die oben gezeigte Fourier-Analyse (Gleichung 7.3) erhalten werden.

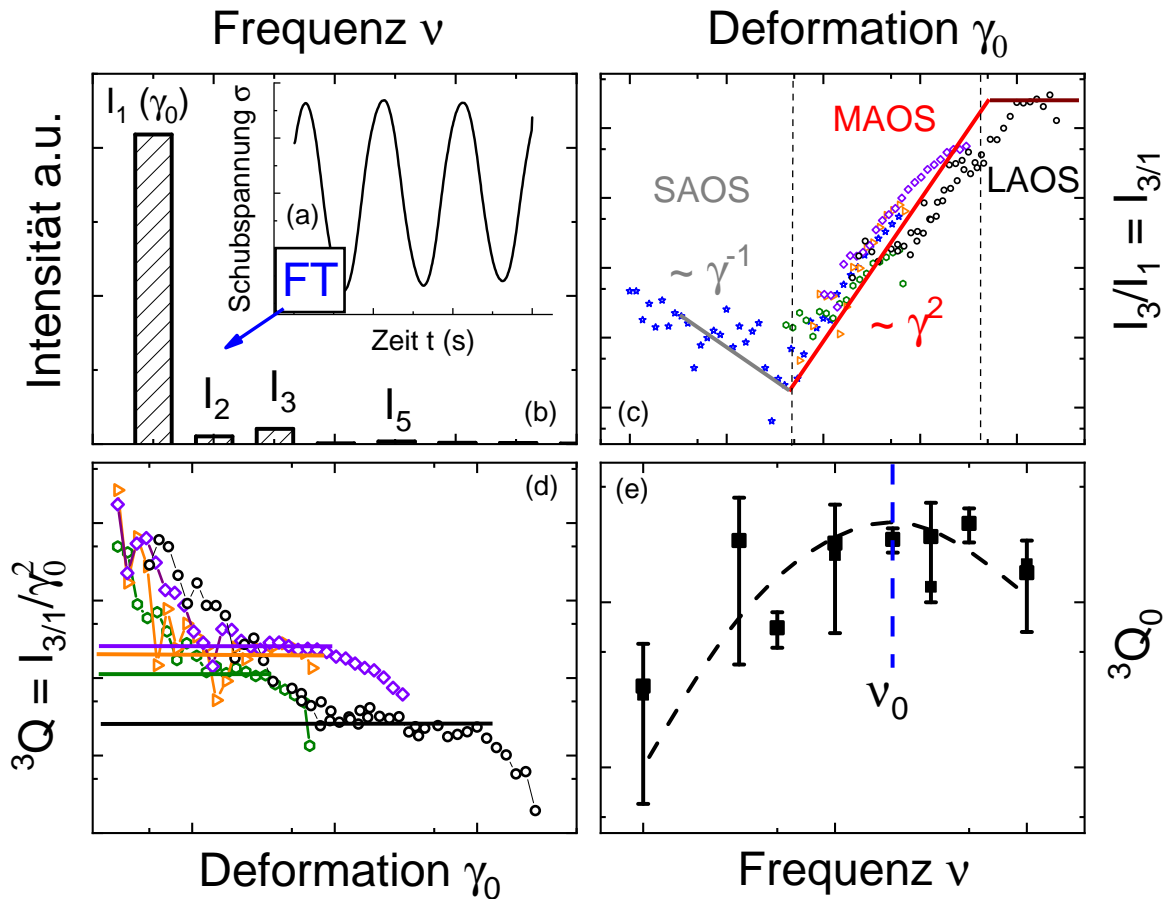
## 7.1 Bereiche der rheologischen Messungen und Ansätze zur Beschreibung nichtlinearer Messungen

In der Schubspannung  $\sigma_n$  werden die Harmonischen ebenfalls über den Index  $n$  gekennzeichnet. Dabei ist  $\sigma_n = G_{mn}$  mit  $m = n$ , und ihre Amplituden als  $I$  gekennzeichnet. Dadurch können die in Gleichung 7.7 gezeigten Proportionalitäten angenommen werden:

$$I_1 \propto \gamma_0^1, \quad I_3 \propto \gamma_0^3, \quad I_5 \propto \gamma_0^5, \quad \dots \quad (7.8)$$

Allgemein gilt für die Koeffizienten der Schubspannung, dass die Koeffizienten mit geringerem Index  $n$  viel größer als die mit höherem sind, also  $I_n \gg I_{n+1}$ .

Die Technik der MAOS-Messung ist in Abbildung 7.3 illustriert und lehnt sich an jüngste Arbeiten [CAH<sup>+</sup>16, HW18, PR82] an. Bei nichtlinearen Oszillationsversuchen wird die Anregungsfrequenz festgesetzt,  $\omega_{\text{mess}} = 2\pi\nu_{\text{mess}}$ , und die Deformationsamplitude  $\gamma_0$  variiert. Die dabei erhaltenen Messgrößen und Auswerteparameter sind in Abbildung 7.3 präsentiert. Diese lehnt sich an die schematische Darstellung der MAOS-Messungen von Cziep et al. [CAH<sup>+</sup>16] an.



**Abbildung 7.3:** Technik der MAOS-Messung an einer Beispielsubstanz. (b) zeigt die Amplituden der Harmonischen nach der Fourier-Transformation der sinusförmigen Schubspannung aus (a). (c) beinhaltet den Quotienten aus  $I_3$  und  $I_1$ . Daran sind die einzelnen Bereiche erkennbar: SAOS  $I_{3/1} \propto \gamma_0^{-1}$ , MAOS  $I_{3/1} \propto \gamma_0^2$  und LAOS  $I_{3/1} \propto \gamma_0^0$ . (d) zeigt den Parameter  ${}^3Q$ , der im Grenzfall kleiner Deformationen die intrinsische Nichtlinearität  ${}^3Q_0$  beschreibt. In (e) sind diese frequenzabhängig aufgetragen und durchlaufen ein Maximum bei  $\nu_0 = \frac{1}{2\pi\tau_R}$ .

Im Abbildungsteil (a) ist die zeitabhängige Schubspannungsantwort auf eine sinusförmige Deformationsanregung zu sehen. Ist diese Anregung groß genug (MAOS), ergibt die Fourier-Transformation die in Abbildungsteil (b) gezeigten Intensitäten der harmonischen Anregungen durch die Anregungsfrequenz  $\nu_{\text{mess}}$ . Dabei zeigt die Intensität  $I_1$  die größte Amplitude. Da es sich in der Abbildung um reale Daten handelt, sind neben den kleiner werdenden ungeraden Harmonischen ebenfalls die quadratischen Terme detektierbar. Auf diese wird später eingegangen. Abbildungsteil (c) zeigt das Verhältnis  $I_{3/1}$  der Amplituden, welches mit den Koeffizienten aus Gleichung 7.7 definiert wird nach [CAH<sup>+</sup>16] als:

$$I_{3/1} \equiv \frac{I_3}{I_1} = \frac{\gamma_0^3 \sqrt{G_{33}''^2 + G_{33}'''^2 + \dots}}{\gamma_0 \sqrt{G_{11}''^2 + G_{11}'''^2 + \dots}} \approx \gamma_0^2 \frac{|G_{33}^*|}{|G_{11}^*|}. \quad (7.9)$$

Dieses Intensitätsverhältnis ist nach Gleichung 7.9 proportional zu  $\gamma_0^2$ . In der Abbildung beschreibt diese Proportionalität den MAOS-Bereich, der für mittlere Deformationsamplituden detektiert werden kann. Im Bereich kleiner Deformationen zeigt sich eine Proportionalität von  $I_{3/1} \propto \gamma_0^{-1}$ . Diese ergibt sich aus dem beschränkten Auflösungsvermögen der Messapparatur. Ist die Anregungsamplitude zu klein, kann die Intensität  $I_3$  nicht gemessen werden und ist nicht vom Rauschen zu unterscheiden. Da Rauschen hier „konstanten“ Werten entspricht und die Amplitude  $I_1$  mit  $\gamma_0^1$  ansteigt ergibt sich im SAOS-Bereich die Abhängigkeit  $I_{3/1} \propto \gamma_0^{-1}$ . Im Bereich sehr hoher Deformationen knickt das Intensitätsverhältnis  $I_{3/1}$  ab und nimmt z. B. eine Steigung  $\gamma_0^0$  ein. Abbildungsteil (d) zeigt den Parameter  ${}^3Q$ , der nach [CAH<sup>+</sup>16] als

$${}^3Q \equiv \frac{I_3(\gamma_0, \omega)}{\gamma_0^2 I_1(\gamma_0, \omega)} \quad (7.10)$$

definiert ist. Die Schubspannung  $\sigma$  ist frequenzabhängig. Daher zeigen die Intensitäten der harmonischen Schwingungen je nach Anregungsfrequenz unterschiedliche Werte. Wird der Quotient  $I_{3/1}$  durch  $\gamma_0^2$  dividiert, ergibt sich im MAOS-Bereich ein Plateauwert, welcher ein Maß für die Nichtlinearität liefert. Approximiert in den schwach nichtlinearen Bereich  $\gamma_0 \rightarrow 0$ , gibt er die intrinsische Nichtlinearität  ${}^3Q_0$  wieder. Diese ist definiert als:

$${}^3Q_0(\omega) \equiv \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} {}^3Q(\omega, \gamma_0). \quad (7.11)$$

Die intrinsische Nichtlinearität, welche eine Materialeigenschaft darstellt [CAH<sup>+</sup>16] die von der Deformation unabhängig ist, kann gegen die Frequenz wie in Abbildungsteil (e) aufgetragen werden. Der Parameter wird maximal an einer spektralen Position  $\nu_0$ , an der ein Relaxationsprozess detektierbar ist [CAH<sup>+</sup>16, HW18, PR82]. Dadurch bildet sich der in Abbildungsteil (e) gezeigte Verlauf des Nichtlinearitätsparameters.

Die nichtlineare Detektion von Relaxationsprozessen ist nicht auf die intrinsische Nichtlinearität  ${}^3Q_0$  beschränkt, sondern kann auch über die Auswertung der Schubspannungsamplitude an der Grundfrequenz  $I_1$  erfolgen. Werden Schubmoduln  $G^*(\omega)$  experimentell bestimmt, sind die gemessenen Werte eine Superposition verschiedener Anteile der linearen und auch der intrinsischen Nichtlinearitätsanteile. Nach Gleichung 7.7 ist der Schubmodul detektiert bei der Frequenz  $\omega = 2\pi\nu$ :

$$G_1^*(\omega, \gamma_0) = \frac{\sigma(\omega)}{\gamma_0} = G_{11}(\omega) + \frac{3}{4}\gamma_0^2 G_{13}(\omega) + \dots \quad (7.12)$$

Daraus kann nun im schwach nichtlinearen Bereich, wenn der Term  $\frac{3}{4}\gamma_0^2 G_{13}(\omega)$  groß genug wird, um das gemessene Signal essentiell zu beeinflussen, der Anteil der Nichtlinearität bestimmt werden. Dafür wird vom Gesamtsignal der Term  $G_{11}(\omega)$  subtrahiert.

## 7.1 Bereiche der rheologischen Messungen und Ansätze zur Beschreibung nichtlinearer Messungen

Der Verlauf der Nichtlinearität  $G_{13}(\omega)$  bietet zusätzliche Informationen über die in der Substanz vorherrschenden Prozesse ähnlich der intrinsischen Nichtlinearität dritter Ordnung  ${}^3Q_0$ , was im Folgenden gezeigt werden soll. Bei der Berechnung ist jedoch Vorsicht geboten. Zuerst soll die Version der Berechnung gezeigt werden, wie sie z. B. in [BHGB19] durchgeführt ist: Durch die Gleichung 7.13 kann bei Extrapolation auf intrinsische Effekte der Parameter  ${}^1Q_0$  (Gleichung 7.17 oder 7.21) erhalten werden:

$${}^1Q_{\text{naiv}}(\omega, \gamma_0) \equiv \frac{|G_1^*(\omega, \gamma_0) - G_{11}^*(\omega)|}{\gamma_0^2 |G_{11}^*(\omega)|}. \quad (7.13)$$

Die Berechnung erfolgt über:

$$|G_1^*(\gamma_0)|^2 = (G'_{11} + \gamma_0^2 G''_{13} + \dots)^2 + (G''_{11} + \gamma_0^2 G''_{13} + \dots)^2 \quad (7.14)$$

$$= |G_{11}^*|^2 + 2\gamma_0^2 (G'_{11} G'_{13} + G''_{11} G''_{13}) + \gamma_0^4 |G_{13}^*|^2 + \dots \quad (7.15)$$

Alle Terme, die eine  $\gamma_0^4$ -Abhängigkeit aufweisen, werden im Nachfolgenden vernachlässigt. Gleichung 7.15 eingesetzt in 7.13 ergibt:

$$\begin{aligned} {}^1Q_{\text{naiv}}(\omega, \gamma_0) &\equiv \frac{|G_1^*(\omega, \gamma_0) - G_{11}^*(\omega)|}{\gamma_0^2 |G_{11}^*(\omega)|} \\ &= \frac{1}{\gamma_0^2} \left( \frac{|G_1^* - G_{11}^*|}{|G_{11}^*|} \right) \\ &= \frac{1}{\gamma_0^2} \left( \left| \frac{G_1^*}{|G_{11}^*|} - \frac{G_{11}^*}{|G_{11}^*|} \right| \right) \\ &= \frac{1}{\gamma_0^2} \left( \frac{\sqrt{|G_{11}^*|^2 + 2\gamma_0^2 (G'_{11} G'_{13} + G''_{11} G''_{13}) + O(\gamma_0^4)}}{|G_{11}^*|^2} - 1 \right) \\ &\approx \frac{1}{\gamma_0^2} \left( \sqrt{\frac{|G_{11}^*|^2}{|G_{11}^*|^2} + 2\gamma_0^2 \frac{(G'_{11} G'_{13} + G''_{11} G''_{13})}{|G_{11}^*|^2}} - 1 \right). \end{aligned} \quad (7.16)$$

Die Entwicklung der Wurzel für  $\gamma_0 \rightarrow 0$  ergibt dann:

$${}^1Q_{0,\text{naiv}}(\omega, \gamma_0) \approx \frac{(G'_{11} G'_{13} + G''_{11} G''_{13})}{|G_{11}^*|^2}. \quad (7.17)$$

Um diese Kreuzterme zu umgehen, kann wie in [SH19] der Ansatz gewählt werden, den Speicher- und Verlustanteil separat zu bestimmen und die daraus folgenden Nichtlinearitätsparameter zusammenzufassen:

$${}^1Q'_{0,\text{exp}}(\omega) \equiv \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \frac{(G'_1 - G'_{11})}{\gamma_0^2 |G_{11}^*|} \quad (7.18)$$

$$= \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \frac{(G'_{11} + G'_{13} \gamma_0^2 + O(\gamma_0^4) - G'_{11})}{\gamma_0^2 |G_{11}^*|} \quad (7.19)$$

$$= \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \frac{G'_{13}}{|G_{11}^*|}. \quad (7.20)$$

Die Berechnung ist äquivalent für den Verlustanteil. Nun kann der Parameter  ${}^1Q_{0,\text{exp}}$  erhalten werden über die Beziehung:

$${}^1Q_{0,\text{exp}} = \sqrt{{}^1Q_{0,\text{exp}}'^2 + {}^1Q_{0,\text{exp}}''^2} = \frac{\sqrt{G_{13}^{\prime 2} + G_{13}^{\prime\prime 2}}}{|G_{11}^*|} = \frac{|G_{13}^*|}{|G_{11}^*|}. \quad (7.21)$$

Zur theoretischen Beschreibung der intrinsischen Nichtlinearitäten existieren einige Modellvorhersagen. Ein kleiner Teil von diesen ist [BHGBed] entnommen und im Anhang A.7 in der Abbildung A.6 dargestellt sowie in Tabelle A.1 beschrieben.

Die Messungen intrinsischer Nichtlinearitäten werden über eine Deformationsänderung durchgeführt. Dabei akkumulieren sich die Nichtlinearitäten in einem Maße, dass die Vorgeschichte der Probensubstanz Einfluss auf die nächstmöglichen Messpunkte nehmen kann. Ein solches Verhalten kann über die Cox-Merz-Regel [Mez06] beschrieben werden. Diese besagt, dass im Bereich linearer Antwortspektren die scherratenabhängige Viskositätskurve und die komplexe frequenzabhängige Viskosität in ihrem Verhalten übereinstimmen:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad , \text{ wenn } \dot{\gamma} = \omega. \quad (7.22)$$

Im Bereich großer Anregungsamplitude, also im MAOS- bzw. LAOS-Bereich, wird jedoch festgestellt, dass die Beziehung 7.22 nicht nur abhängig von der Frequenz  $\omega$ , sondern ebenso von der Deformationsamplitude  $\gamma_0$  ist [CPABP07]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega, \gamma_0)|, \quad \text{ wenn } \dot{\gamma} = \omega \cdot \gamma_0. \quad (7.23)$$

Daraus folgt, dass die Viskositätskurve und damit auch die Schubmoduln, Gleichung 2.36, bei konstanter Frequenz  $\omega$  abhängig von der  $\gamma_0$ -Vorgeschichte sind.

Deshalb wird ein spezielles Messverfahren zur Detektion der Nichtlinearitäten verwendet. Dieses ist in fünf Schritte unterteilt:

1. Einstellung der Messtemperatur  $T_{\text{mess}}$ , bei der die Nichtlinearität bestimmt werden soll.
2. Messung eines linearen Spektrums bei geringem  $\gamma_0$ , um zu überprüfen, ob die vorhandene Probe vergleichbare lineare Antwortspektren liefert wie bereits zuvor unter gleichen experimentellen Bedingungen bestimmte.
3. Durchführung eines Deformationsexperiments von möglichst kleinen Werten ( $\gamma_0 \hat{=} \text{SAOS-Bereich}$ ) bis der  $\gamma_0 \hat{=} \text{LAOS-Bereich}$  bei der eingestellten Frequenz  $\nu_{\text{mess}}$  erreicht ist.
4. Nach Erreichen des LAOS-Bereichs Beendigung der Messung und Aufheizen der Probensubstanz um  $\Delta T \approx 20 \text{ K}$ , um das „Gedächtnis“ der Probe zu löschen (siehe dafür das nachfolgende Kapitel 7.1.3).
5. Nach Erreichen dieser Temperatur weiter mit 1.

Wichtig ist, dass während des gesamten Messvorgangs der eingestellte Spaltabstand  $d$  nicht geändert wird, da sonst Unterschiede im Füllfaktor in den Messungen auftreten und diese dann nicht einfach vergleichbar sind.

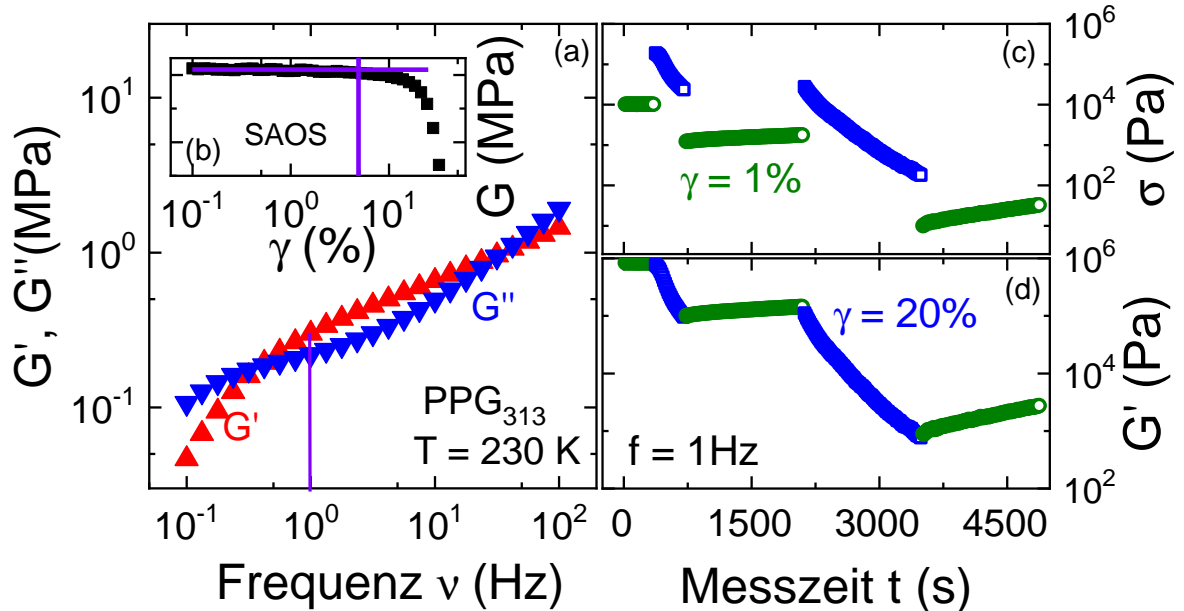
Im Nachfolgenden werden zwei Variationen der beschriebenen Messmethode genutzt:

- (a) Die Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}}$  wird in einer Messreihe bei gleichbleibender Messtemperatur  $T_{\text{mess}}$  verändert, sodass Nichtlinearitäten isotherm aufgenommen werden.
- (b) Die Messtemperatur  $T_{\text{mess}}$  wird in einer Messreihe bei gleichbleibender Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}}$  verändert. Unter der Anwendung der Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) kann hier ebenfalls ein isothermes Nichtlinearitätsspektrum aufgenommen werden. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die TTS im linearen aber nicht im nichtlinearen Messbereich auf ihre Gültigkeit überprüft werden kann.

Beide Vorgehensweisen sind jedoch, wenn die TTS gilt, gleichwertig. Im Kapitel 7.2.3 wird ein Beispiel gezeigt, bei dem die TTS nicht gilt, was bedeutet, dass die Methode (b) dabei nicht anwendbar ist.

## 7.1.3 Messtechnische Besonderheiten

Hier sollen nun einige Besonderheiten genannt werden, die bei nichtlinearen, rheologischen Messungen auftreten können.



**Abbildung 7.4:** Messungen an PPG<sub>313</sub> bei einer Temperatur von  $T = 230$  K. (a) zeigt den Frequenzgang von  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$ . Die Frequenz, mit der die Messungen im Inset b)-d) durchgeführt werden, wird durch eine violette vertikale Linie hervorgehoben,  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz. (b) präsentiert den Schubmodul  $G$  in Abhängigkeit der Deformation. In (c) und (d) sind zeitabhängige Werte von  $\sigma$  (c) und  $G'$  (d) bei Deformationsamplituden von  $\gamma_0 = 1\%$  (grüne Kreise) und  $\gamma_0 = 20\%$  (blaue Quadrate) gemessen.

In Abbildung 7.4 sind der Frequenz-, Deformations- und Zeitverlauf von PPG<sub>313</sub> bei einer Temperatur von  $T = 230$  K dargestellt. Die hier gezeigten Messungen sind alle mit der 8 mm Messgeometrie durchgeführt. In (a) sind die linearen Antwortspektren  $G'(\nu)$  in rot und  $G''(\nu)$  in blau dargestellt. Für die nichtlineare Anregungsfrequenz ist  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz gewählt. Für diese ist in (b) der Deformationsgang des Betrags des Moduls gezeigt. Bei einer Deformationsamplitude von  $\gamma_0 \approx 5\%$  sind die nichtlinearen Beiträge zur Antwort so stark, dass sie aufgelöst werden können und der Modul abnimmt. Um zu überprüfen, wie stark die linearen Messungen von den zuvor eingestellten Deformationsamplituden abhängen, ist in (c) die Schubspannungs- ( $\sigma(\nu_{\text{mess}}, \gamma_{\text{mess}})$ ) und in (d) die Modulantwort ( $G'(\nu_{\text{mess}}, \gamma_{\text{mess}})$ ) zeitabhängig präsentiert. Die grünen Kreise, bei einer Deformation von  $\gamma_{\text{mess}} = 1\%$ , zeigen im SAOS-Bereich anfänglich einen konstanten Verlauf. Wird mit einer hohen Deformationsamplitude  $\gamma_{\text{mess}} = 20\%$  (blaue Quadrate) verzerrt, fallen die Messgrößen in (c) und (d) ab. Bei nachfolgender Messung mit geringer Amplitude im SAOS-Bereich steigen die Messgrößen wieder an, erreichen jedoch nicht die vorherige Amplitude der linearen Messung. Die Substanz hat also ein „Gedächtnis“ oder die Vorgeschichte der Substanz ist wichtig für die gemessenen Größen. Um jedoch vorgeschichts-unabhängige Messungen zu gewährleisten, hat es sich als sinnvoll herausgestellt, die Substanz um  $\Delta T = 20$  K zu erwärmen und danach auf die Messtemperatur wieder abzukühlen, um „irreversible“ Veränderungen an der Probe thermisch auszuheilen (vergleiche hierzu auch die Messtechnik in [CAH<sup>+</sup>16]).



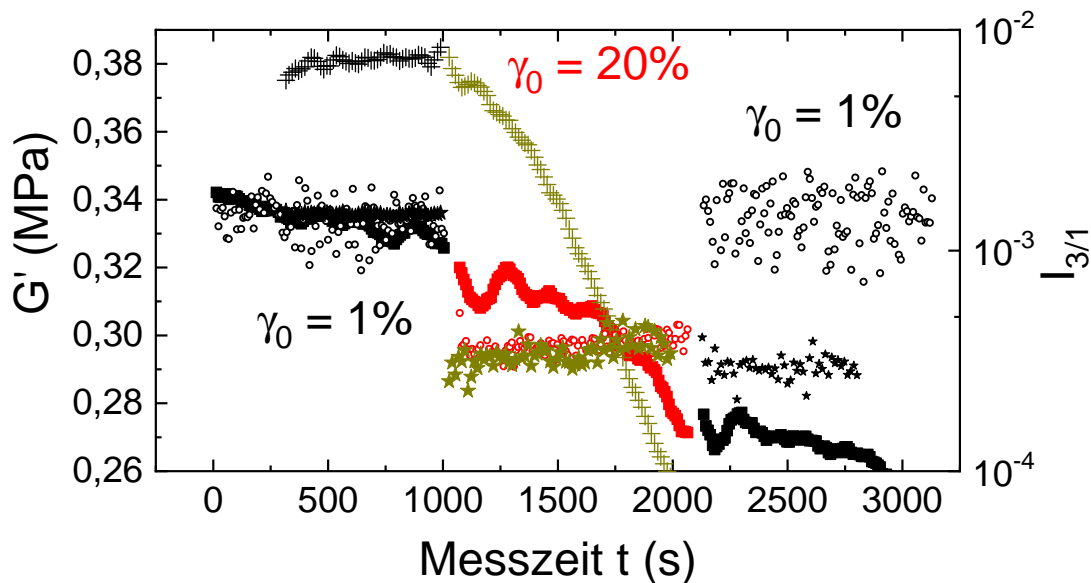
Dies ist eine rein experimentell bestimmte Beobachtung, kann jedoch darauf zurückgeführt werden, dass es sich bei dem Abfallen der Messgrößen in Abbildung 7.4 um geometrische Änderungen, wie z. B. Ablöseerscheinungen der Probe von der Messgeometrie, handelt. Wird nun die Temperatur erhöht, sinkt die Viskosität der Probe und ein Ausheilen der Verformung kann schneller geschehen.

Alle bisherigen Messungen sind mit dem AntonPaar Rheometer MCR 502, welches schubspannungsgesteuert ist, durchgeführt. In der Literatur werden jedoch im Bereich der nichtlinearen Detektion intrinsischer Effekte überwiegend deformationsgesteuerte Rheometer verwendet ([CAH<sup>+</sup>16, HW18, PR82] und viele weitere). Um zu überprüfen, ob die in Abbildung 7.4 gezeigten Besonderheiten ein Problem der schubspannungsgesteuerten Rheometer sind, werden nachfolgend einige Ergebnisse die am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt werden konnten, gezeigt. Außerdem soll überprüft werden, inwieweit der nichtlineare Parameter  $I_{3/1}$  von der Vorgeschichte beeinflusst wird.

Hier soll, neben der Danksagung, noch einmal ein großer Dank an Herrn Prof. Manfred Wilhelm und Frau Dr. Roxana Figuli ausgesprochen werden, durch die Vergleichsmessungen am KIT und damit an einem deformationsgesteuerten ARES G2 Rheometer möglich waren.

### 7.1.3.1 Absinken der linearen Parameter

Aufgrund des Übergangscharakters der MAOS-Region, die die SAOS- mit der LAOS-Region verbindet, und vor allem ihrer Zeitabhängigkeit, die in den Messungen gesehen und von theoretischen Betrachtungen vorhergesagt wird, stellt sich die Frage: Gibt es auch eine explizite (und unerwünschte) Zeitabhängigkeit im nichtlinearen Parameter?



**Abbildung 7.5:** Zeitabhängige Messung des Speichermoduls und des nichtlinearen Parameters  $I_{3/1}$  für verschiedene Deformationen gemessen mit einem ARES G2 Rheometer am KIT bei einer Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}} = 1 \text{ Hz}$  als Quadrate und offene Kreise und mit dem MCR 502 als Kreuze und Sterne. Schwarze Symbole beziehen sich auf Messungen bei  $\gamma_0 = 1\%$  und die roten bzw. goldenen bei  $\gamma_0 = 20\%$ . Der Speichermodul nimmt mit der Zeit ab, der nichtlineare Parameter  $I_{3/1}$  bleibt konstant.

Um dies zu überprüfen, ist in Abbildung 7.5 eine zeitabhängige Messung der linearen Moduln und des nichtlinearen Parameters  $I_{3/1}$  für die Substanz PPG<sub>313</sub> gezeigt.

Es werden zeitabhängige Messungen des Speichermoduls  $G'$  und des nichtlinearen Parameters  $I_{3/1}$  bei einer Deformation von  $\gamma_0 = 1\%$  (linker und rechter Teil, schwarz) und bei einem Deformationswert von  $\gamma_0 = 20\%$  (mittlerer Teil, rot und gold) dargestellt. Die Messungen sind als Oszillationsmessungen jeweils für ungefähr 20 Minuten bei konstanter Deformation  $\gamma_0$  und bei konstanter Frequenz  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz durchgeführt. Für die Daten, die am KIT gemessen wurden, zeigen die  $G'$  bei  $\gamma_0 = 1\%$  ein abfallendes Verhalten. Dieses ist stärker im Bereich hoher Deformationen,  $\gamma_0 = 20\%$ , und flacht wieder leicht ab nach Einstellung der geringeren Deformation. Die Amplitudenabnahme der Messwerte ist aber gering. Verglichen mit den Messdaten von einem MCR 502 in Dortmund zeigt sich für diese ein konstantes Verhalten bei geringer Deformationsamplitude und ein stärkerer Abfall der Daten bei hoher Deformation. Im nichtlinearen Parameter  $I_{3/1}$  ist jedoch keine Zeitabhängigkeit detektierbar. Das bedeutet, dass bei mittleren Deformationsamplituden der nichtlineare Parameter zeitunabhängig ist. Daher können MAOS-Messungen in einem Deformationsexperiment durchgeführt werden, obwohl die Vorgeschichte der Substanz in den linearen Messgrößen eine Rolle spielt.

### 7.1.3.2 Ansteigen quadratischer Terme

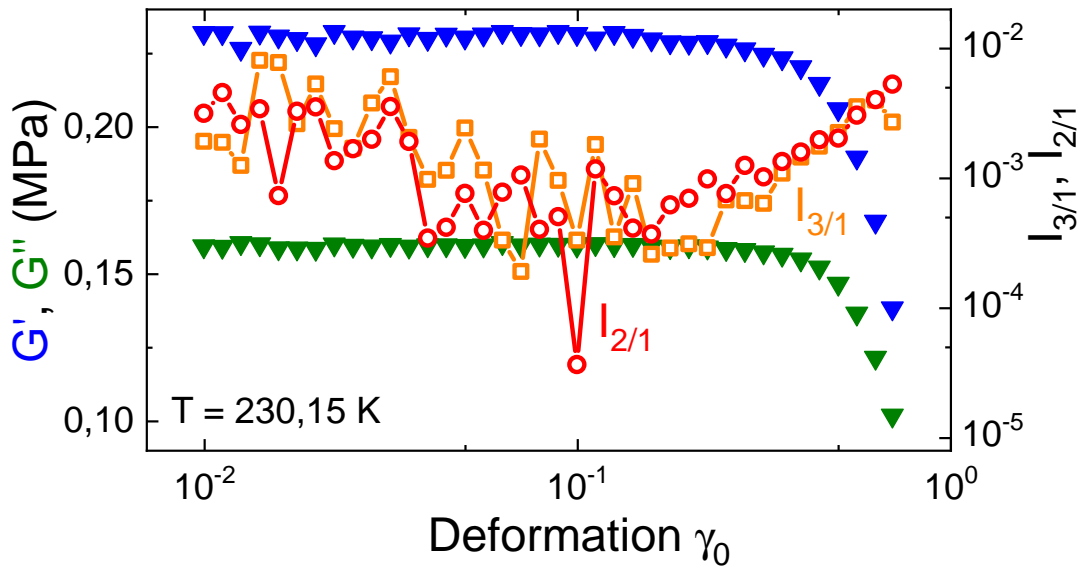
Für isotrope Medien, sagt die Theorie keine quadratischen Terme voraus, siehe [HW18]. In der Realität sind diese jedoch nicht ganz zu vernachlässigen. Quadratische Terme können in nichtlinearen Rheologie-Messungen reproduzierbar erzeugt und quantifiziert werden [KSC<sup>+</sup>07]. Es wird erwartet, dass ein kurzzeitiger Abriss der Probe vom Messsystem, ein sogenannter „wall-slip“, einer der Hauptgründe für das Auftreten quadratischer harmonischer Beiträge ist (vergleiche hierzu z. B. [HD91, HD92, Gra95, YY17]).

Aufgrund technischer Grenzen gibt es keine Sicherheit für die Erzeugung perfekter sinusförmiger Eingangssignale [Leb05]. Dadurch entstehen Defekte, die die Spannungsantwort selbst beeinflussen können. Daher sind Messungen quadratischer Terme nicht zu verhindern.

In der Abbildung 7.6 sind auf der linken Seite die linearen Antwortfunktionen  $G'$  und  $G''$  als blaue und grüne Dreiecke gezeigt, bei einer Temperatur von  $T = 230,15$  K und einer Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz. Ab einem Deformationswert von  $\gamma_0 \approx 0,2$  beginnen diese Messwerte abzusinken. Außerdem in der Abbildung sind die Parameter  $I_{2/1}$  und  $I_{3/1}$  gezeigt. Der Parameter  $I_{2/1}$  berechnet sich als Quotient aus  $I_2/I_1$ . Beide Quotienten zeigen im SAOS-Bereich einen leicht absinkenden Verlauf.

Werden zunehmend größere Deformationen  $\gamma_0$  angelegt, kann der beginnende nichtlineare Bereich bei einer Deformation von  $\gamma_0 \approx 0,2$  identifiziert werden. Die verschiedenen Deformationsbereiche können wie zuvor als SAOS-Bereich, in dem  $I_{3/1} \propto \gamma_0^{-1}$  ist, und MAOS-Bereich,  $I_{3/1} \propto \gamma_0^2$ , identifiziert werden. Außerdem kann durch den Anstieg des Parameters  $I_{2/1}$  der Deformationsbereich identifiziert werden, in dem z. B. geometrische Veränderungen der Probe auftreten. Messungen im nächsten Kapitel zeigen, dass diese Veränderungen nicht unbedingt irreversibel sind, aber die Zeitskalen, in denen diese wieder ausheilen, sind viel länger (ungefähr 1000-mal) als die langsamste Mode (Normalmode) im Polymer.

Kann trotz dieses Problems die Messung nichtlinearer Parameter für einen vollen Frequenzbereich zuverlässig durchgeführt werden? Eine Lösung besteht darin, die Probe nach einer nichtlinearen Messung bei einer bestimmten Frequenz  $\nu_{\text{mess}}$  zu erwärmen, um die Strukturveränderungen „zurückzusetzen“ und anschließend wieder auf die Messtemperatur  $T_{\text{mess}}$  abzukühlen. Bei Anwendung dieses Verfahrens „vergisst“ die Probe die Nichtlinearität relativ schnell und eine frequenzabhängige Nichtlinearität kann mit vertretbarem Zeitaufwand gemessen werden.



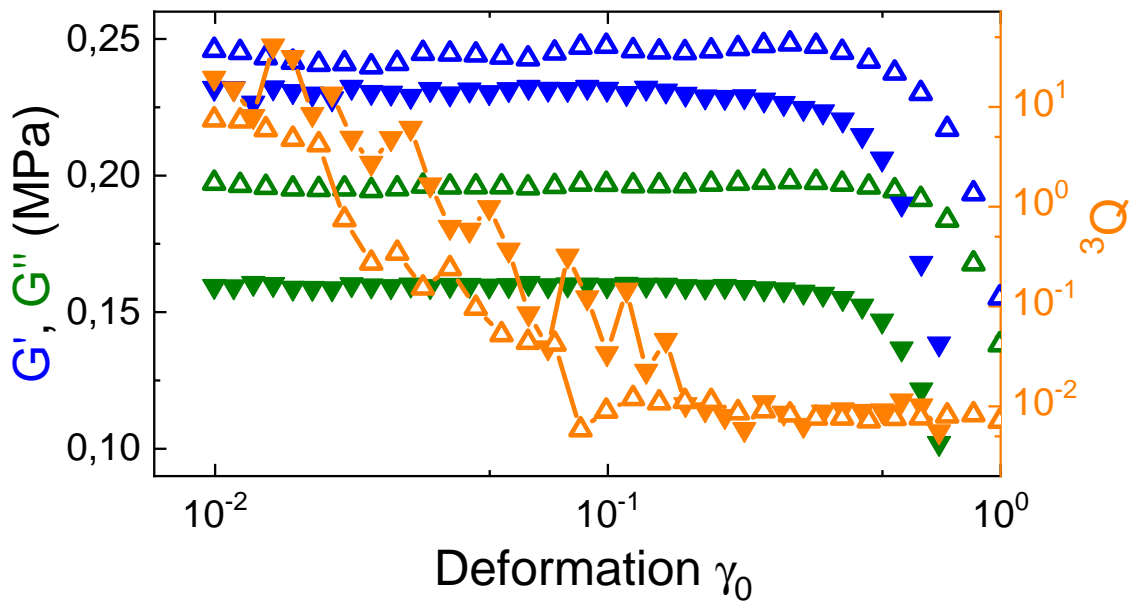
**Abbildung 7.6:** Deformationsdurchgang von PPG<sub>313</sub> bei einer Temperatur von  $T = 230,15$  K bei  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz. Die Modulwerte  $G'$  (blaue) und  $G''$  (grüne Dreiecke) sind konstant bis zu einer Deformation von  $\gamma_0 \approx 0,2$  und sinken bei höheren Werten ab. Die nichtlinearen Parameter  $I_{3/1}$  (offene Quadrate) und  $I_{2/1}$  (offene Kreise) beginnen etwa beim gleichen Wert von  $\gamma_0$  zu steigen, bei dem die Moduln abnehmen.

### 7.1.3.3 Verbesserung der Messgenauigkeit durch angeraute Messgeometrien

Es sei hier angemerkt, dass, aufgrund von ebenen Messgeometrien, die Einstellung von hohen Deformationen zu Ablöseerscheinungen der Substanz vom Messaufbau führen kann. Um dies zu umgehen, soll hier kurz dargestellt werden, inwieweit angeraute Messgeometrien eine Verbesserung der Haftung der zu untersuchenden Substanz mit den Messgeometrien liefern und damit die Messungen der Nichtlinearitätsparameter verbessern.

Abbildung 7.7 vergleicht die Ergebnisse eines Deformationsexperiments bei Verwendung von angerauten und ebenen Platten. Bei rauen Messgeometrien (offene Symbole) erfolgt die Abnahme der Moduln  $G'$  in blau und  $G''$  in grün erst bei höheren Deformationswerten  $\gamma_0$  als bei ebenen Platten (gefüllte Symbole). Dies lässt sich durch die bessere Haftung der Substanz an der rauen Messgeometrie erklären. Das Plateau des nichtlinearen Parameters  ${}^3Q$  (orange) beginnt schon bei niedrigeren Deformationswerten und erstreckt sich zu höheren Deformationen  $\gamma_0$ , wenn angeraute Platten (offene Symbole) verwendet werden. Dies deutet auf eine bessere Verbindung zwischen der Probe und der Messgeometrie hin und kann so den MAOS-Bereich erweitern. Zu beachten ist, dass sich die Modulwerte bei Verwendung der verschiedenen Messgeometrien unterscheiden, während der nichtlineare Parameter im MAOS-Bereich keine Änderungen im Bezug auf die Amplitude zeigt.

Aufgrund der geringen Verbesserung der nichtlinearen Messungen wird im weiteren Verlauf davon abgesehen angeraute Messgeometrien zu nutzen.



**Abbildung 7.7:** Messung der deformationsabhängigen Schubmoduln  $G'$  in blau und  $G''$  in grün (linke y-Achse) der Substanz PPG<sub>313Me</sub> mit ebenen Messplatten (gefüllte Symbole) und aufgerauten Messplatten (offene Symbole). Außerdem eingefügt sind die Nichtlinearitätsparameter  ${}^3Q$  in orange (rechte y-Achse).

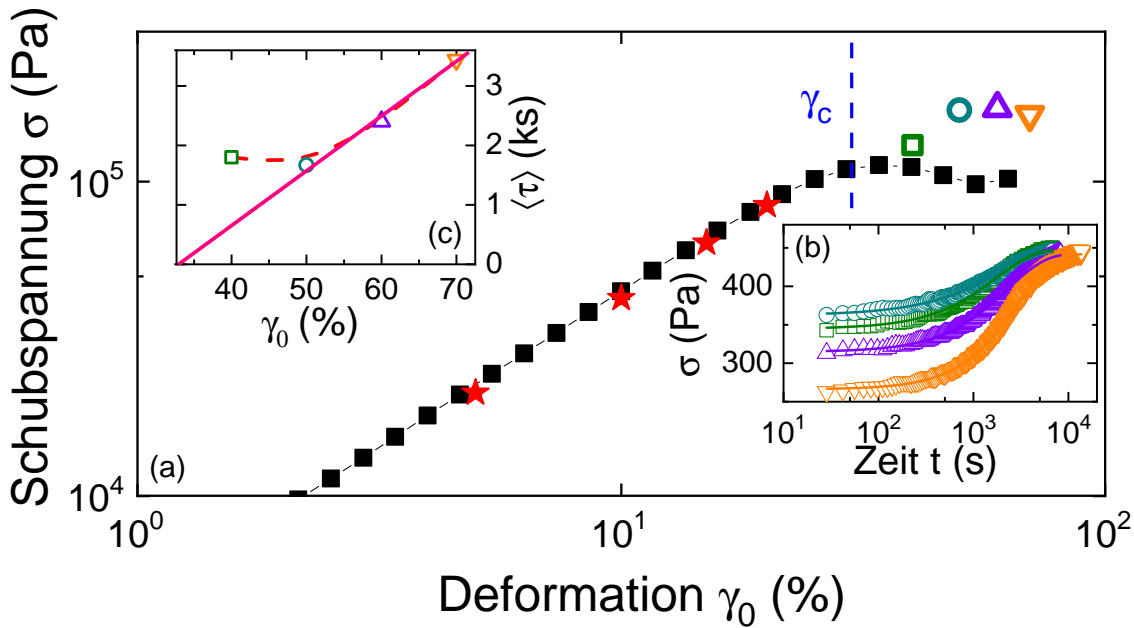
#### 7.1.3.4 Verzögerte Rückbildung im LAOS-Bereich

Deformationsexperimente zeigen im Verlauf der Messung ein Aufsummieren der Nichtlinearitäten in den linearen Parametern  $G'$  und  $I_1$ , wie durch die Cox-Merz-Regel [Mez06] erwartet. In Abbildung 7.8 ist für die Substanz PPG<sub>313</sub> gezeigt, wie sich dies auf die Schubspannungsantwort  $\sigma(\gamma_0)$  auswirkt. Die Messungen sind bei  $\nu_{\text{mess}} = 1 \text{ Hz}$  und  $T = 230 \text{ K}$  durchgeführt. Bei dieser Temperatur liegt die strukturelle Relaxationszeit bei  $\tau_\alpha \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  und die der Normalmode bei  $\tau_{\text{NM}} \approx 0,3 \text{ s}$ .

Für die MAOS-Messung, die eine Deformationsänderung von kleinen zu großen  $\gamma_0$  vorgibt, bei Messung der Schubspannung  $\sigma(\gamma_0)$ , ergeben sich die als schwarze Quadrate präsentierten Messwerte. Diese zeigen ein Abweichen von der  $\sigma \propto \gamma_0^1$ -Abhängigkeit ab einer Deformationsamplitude  $\gamma_0 > 30\%$ . Dieser Bereich kann mit dem MAOS-Bereich identifiziert werden.

Die farbigen Symbole sind aufgenommen als einzelne Messpunkte bei der angegebenen Deformationsamplitude, also ohne vorgeschichtliche Messung. Nach der Messung der einzelnen Werte wurde eine Messung der Schubspannung  $\sigma$  bei  $\gamma_0 = 1\%$  für eine Messzeit von  $t = 10^4 \text{ s}$  durchgeführt. Bei Erreichen des Plateauwertes bei langen Zeiten (vgl. Abbildungsteil (b)) wurde die Messung vorzeitig abgebrochen. Bei der Messung der  $\sigma(t)$  sind Rückbildungen der Nichtlinearitäten für  $\gamma_0 \geq 40\%$  zu detektieren. Die offenen Symbole in (a) weichen von den als schwarze Quadrate präsentierten Messwerten ab. Kleinere Deformationsamplituden sind als rote Sterne eingezeichnet. Diese weichen nicht von den schwarzen Quadraten ab und zeigen keine Rückbildung.

Das Rückbildungsverhalten in Abbildungsteil (b) kann durch eine Anpassung einer Kohlrausch-Funktion (2.17, durchgezogene Linien) beschrieben werden. Die daraus erhaltenen mittleren Rückkehrzeitskalen  $\langle \tau_{\text{rec}} \rangle$  der Messungen sind gegen die zuvor eingestellten hohen Deformationen  $\gamma_0$  in (c) aufgetragen.



**Abbildung 7.8:** (a) Schwarze Quadrate zeigen MAOS-Messung von kleinen zu großen  $\gamma_0$ . Farbige Symbole entsprechen Messungen der Schubspannung bei nur der dargestellten Deformation  $\gamma_0$ . (b) zeigt verzögerte Rückbildung der Schubspannung nach Anlegen hoher Deformationen bei  $\gamma_0 = 1\%$ . In (c) sind die mittleren Zeitskalen  $\langle \tau \rangle$ , bestimmt durch Anpassung einer Kohlrauschfunktion an die in (b) gezeigten Schubspannungsamplituden  $\sigma$ .

Hierbei stellt sich eine lineare Abhängigkeit dieser Zeitskalen für die drei höchsten Deformationen ein. Für diese kann mittels linearer Anpassung eine kritische Deformation  $\gamma_c$  detektiert werden, ab der eine Rückbildung auf der Messzeitskala sichtbar sein sollte. Diese kann für PPG<sub>313</sub> zu  $\gamma_c \approx 33\%$  bestimmt werden. Die Messung  $\gamma_0 = 40\%$  zeigt ein Rückbildungsverhalten, weicht jedoch von der zuvor erwähnten linearen Abhängigkeit ab.

Die Zeitskalen, die aus dieser Analyse erhalten werden können, liegen jenseits jeglicher Relaxationsprozesse, die in der Substanz detektierbar sind. Es handelt sich hierbei also nicht um intrinsische Effekte. Es ist wahrscheinlich, dass es sich um geometrische Änderungen wie Einschnürungen oder Ablösescheinungen der Probensubstanz vom Messsystem handelt.

Denkbar ist, dass bei erhöhter Deformation die Fläche, die sich zwischen Probensubstanz und Messgeometrie ablöst, größer ist als bei geringer Deformation. Um diese größere Fläche wieder auszufüllen benötigt die Substanz, aufgrund ihrer Viskosität, mehr Zeit.

Es ist möglich, dass bei Erreichen einer kritischen Deformation  $\gamma_c$  außerdem eine Mindestzeit vonnöten ist, die vom temperaturabhängigen makroskopischen Fließen abhängt, um eine Rückbildung der geometrischen Änderungen der Probensubstanz zu gewährleisten, womit die  $\langle \tau_{\text{rec}} \rangle$ -Abweichung der  $\gamma_0 = 40\%$ -Messung erklärbar wäre.

Die Messungen bei nur einer Deformation  $\gamma_0$  (offene Symbole) zeigen im Gegensatz zu den schwarzen Quadraten einen höheren Schubspannungswert. Aufgrund der kürzeren Zeitskala, die die Probensubstanz der Nichtlinearität ausgesetzt ist, summieren die nichtlinearen Anteile nicht auf und der MAOS-Bereich wird erst bei höheren Deformationen verlassen, was ein Absinken der Schubspannung zur Folge hätte. Die gemessenen Daten legen nahe, dass sich die in dieser Substanz gemessenen Zeitskalen mit geometrischen Rückfluserscheinungen assoziieren lassen und nicht mit intrinsischen Effekten. Es ist also wichtig, nach einer MAOS-Messung diese geometrischen Änderungen der Probe durch einen Aufheiz- und Abkühlungs-Prozess zurückzusetzen.

### 7.1.3.5 **Ergebnisse**

Die Ergebnisse des messtechnischen Teils dieses Kapitels lassen sich wie folgt zusammenfassen:

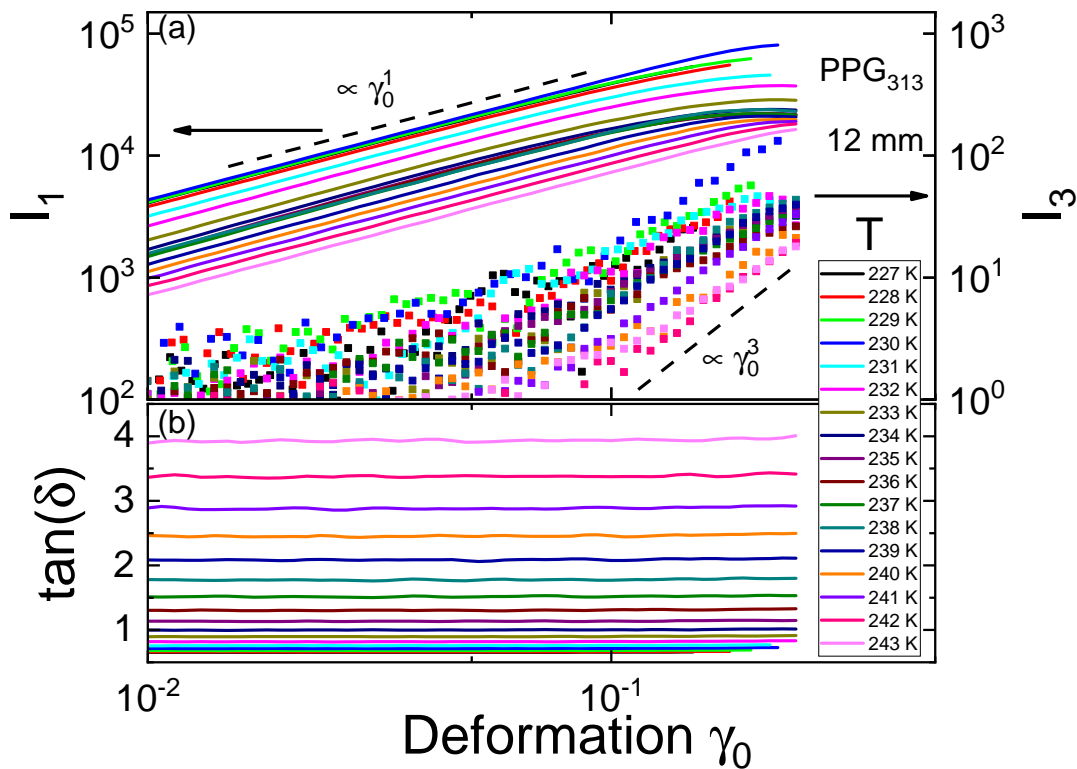
- Die Amplitudenabnahme der Moduln bei hohen Deformationen  $\gamma_0$  ist auch zeitabhängig.
- Ablöseerscheinungen der Probensubstanz von den Messgeometrien können durch den Einsatz von rauen Messplatten vermindert werden.
- Die relativen nichtlinearen Parameter wie  $I_{3/1}$  summieren sich nicht durch Deformationsexperimente im MAOS-Bereich auf.

## 7.2 Medium-Angle-Oscillatory-Shear (MAOS)-Messungen

Nun folgen einige Beispiele der im Rahmen dieser Arbeit mittels MAOS-Messmethode untersuchten Substanzen.

### 7.2.1 MAOS-Messungen an Polypropylenglycol

Kürzlich wurde gezeigt, dass nichtlineare rheologische Experimente ein nützliches Werkzeug darstellen, die Überstrukturprozesse in Polymeren [CAH<sup>+</sup>16, HW18, PR82], Polymer-Lösungen [SPH17] und kolloidalen Suspensionen [SMC<sup>+</sup>16] aufzulösen. Daher sollen hier zuerst die Messmethode und die Ergebnisse an dem, im Rahmen dieser Dissertationsschrift gemessenen, Polymer PPG<sub>313</sub> gezeigt werden. Es werden zusätzlich zu den bisher gezeigten Messungen in Kapitel 7.1.3 und 7.1.3.4, mit der 8 mm-Messgeometrie, MAOS-Messungen mit der 12 mm-Messgeometrie durchgeführt sowie die Nichtlinearitätsparameter  $^1Q_0$  und  $^3Q_0$  sowie der Quotient dieser Größen  $^{3/1}Q_0$  ausgewertet. Jedoch zuerst zu den vom Messgerät erhaltenen Rohdaten für die weitere Auswertung. Diese sind als  $I_1$ - und  $I_3$ -Amplituden in Abbildung 7.9 (a) deformationsabhängig aufgetragen.



**Abbildung 7.9:** Deformationsabhängige Messung am Polymer PPG<sub>313</sub>. In (a) sind die Amplituden der  $I_1$  (Linien, linke Achse) und  $I_3$  (Quadratsymbole, rechte Achse) aufgetragen. Zusätzlich sind gestrichelte Linien mit den Proportionalitäten zu  $\gamma_0^1$  sowie  $\gamma_0^3$  neben den Rohdaten präsentiert. Die verschiedenen Farben entsprechen den in der Legende gezeigten Temperaturen. (b) beinhaltet die Verlustfaktoren  $\tan(\delta) = G''_1/G'_1$  der gemessenen Temperaturen über den gemessenen Deformationsbereich.

Die verschiedenen gemessenen Temperaturen sind farblich getrennt dargestellt. Die zugehörigen Verlustfaktoren sind in (b) enthalten und über den gesamten Messbereich konstant.



Für die Messwerte der ersten Harmonischen  $I_1$  in (a) zeigt sich über einen großen Deformationsbereich eine  $\gamma_0^1$ -Proportionalität. Ab  $\gamma_0 > 0,1$  beginnt ein Abflachen dieses Parameters. Für tiefe Temperaturen setzt dies bei kleineren  $\gamma_0$  als für höhere Temperaturen ein. An diesem Abflachen ist zu erkennen, dass der lineare Antwortbereich,  $\sigma = G \cdot \gamma_0$  (Gleichung 7.1) verlassen wird und der Einfluss zusätzlicher Terme zunimmt.

Dies ist ebenso an der einsetzenden  $\gamma_0^3$ -Proportionalität der  $I_3$ -Werte im Bereich der Deformationsamplitude  $\gamma_0 > 0,1$  zu erkennen. Wie in Abbildung 7.3 beginnt hier der MAOS-Bereich und Auswertungen der Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q$  sowie  ${}^3Q$  sind möglich.

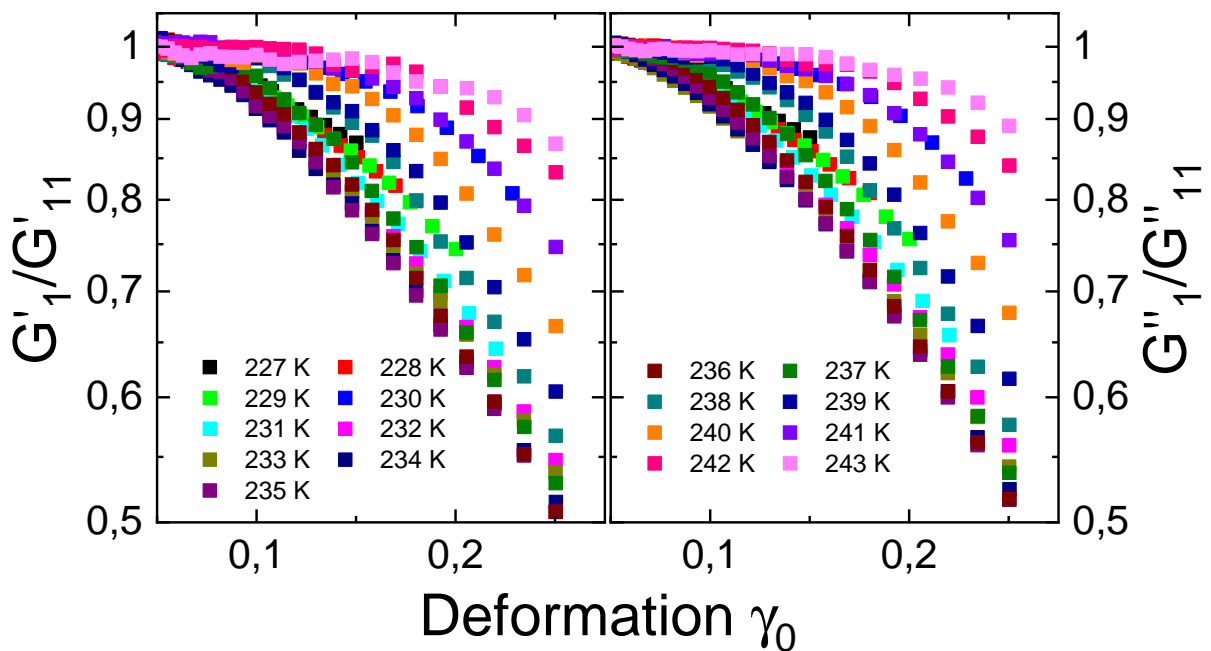
Zuerst soll der Parameter  ${}^1Q_0$  bestimmt werden. Hierfür ist es nach [SH19] nötig, die Parameter des Speicher- und Verlustanteils separat zu bestimmen. Dazu werden aus den in Abbildung 7.9 präsentierten Rohdaten für  $I_1$  und  $\tan(\delta)$  die Parameter

$$G'_1 = \frac{I_1}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad (7.24)$$

und

$$G''_1 = \frac{I_1}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \quad (7.25)$$

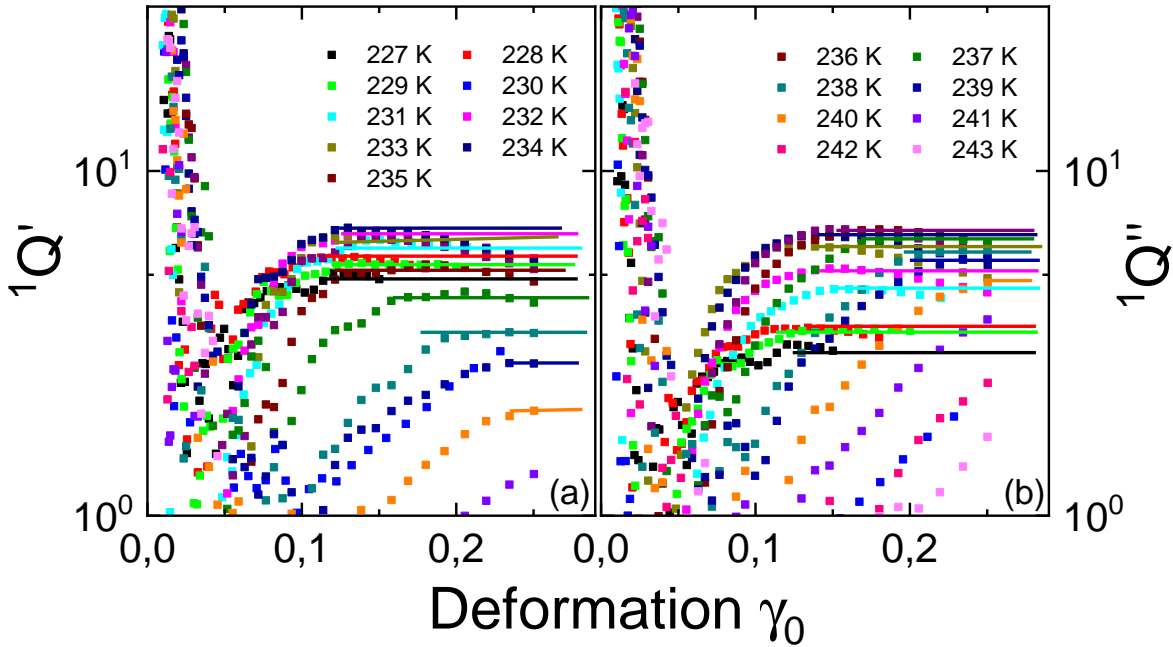
bestimmt und deformationsabhängig in Abbildung 7.10 aufgetragen. Zur besseren Übersicht sind diese auf ihren Niederdeformationsplateau- und linearen Antwortwert  $G'_{11}$  bzw.  $G''_{11}$  normiert.



**Abbildung 7.10:** Deformationsabhängige  $G'_1$  (a) und  $G''_1$  (b) der verschiedenen Temperaturen auf ihren Niederdeformationsplateauwert  $G'_{11}$  bzw.  $G''_{11}$  normiert. Die Farben sind in der Legende aufgelöst.

Durch die Skalierung ist für alle Temperaturen in dieser Auftragung das Verlassen des linearen Bereichs zu erkennen. Mit  $T = 227$  K (schwarz) beginnend setzt der nichtlineare Antwortbereich bis zu einer Temperatur von 234 K für immer kleinere Deformationsamplituden  $\gamma_0$  ein. Wird die Temperatur weiter erhöht, nehmen die skalierten Moduln ein gegenläufiges Verhalten ein bis zur letzten gemessenen Temperatur 243 K und der nichtlineare Bereich setzt bei höheren  $\gamma_0$  ein.

Mit Gleichung 7.13 lässt sich aus den Moduln  $G'(\gamma_0)$  und  $G''(\gamma_0)$  der  ${}^1Q'$ - und  ${}^1Q''$ -Wert bestimmen. Dieser ist für den Speicher- (a) sowie für den Verlustanteil (b) in Abbildung 7.11 deformationsabhängig aufgetragen.



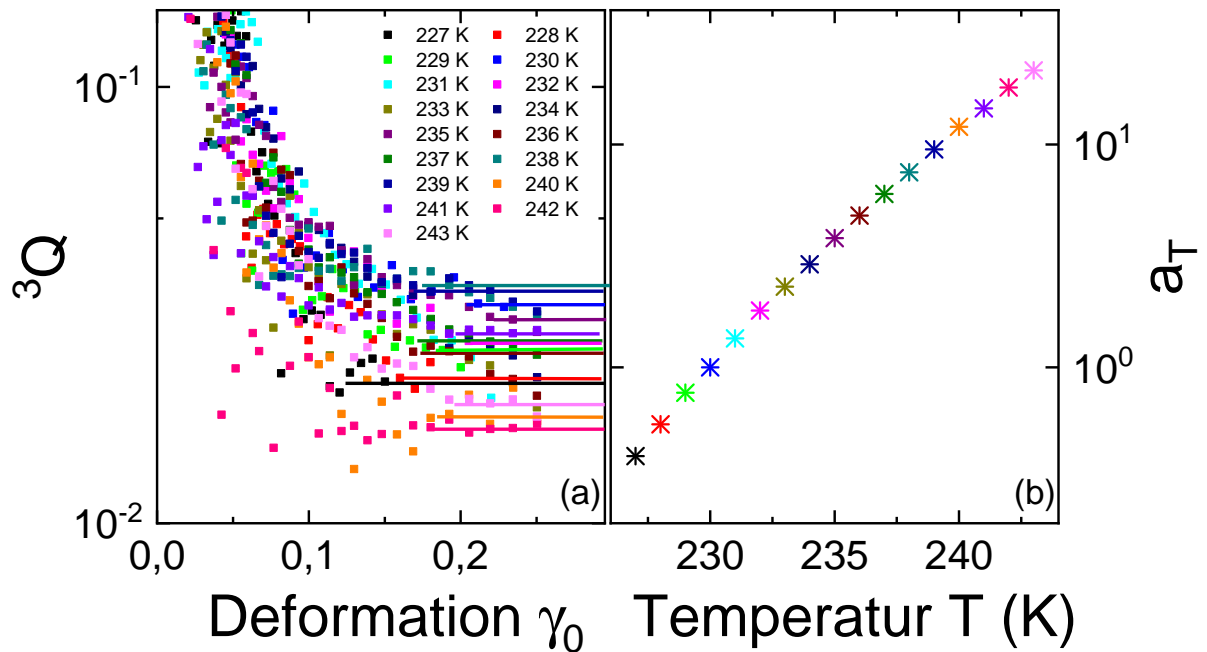
**Abbildung 7.11:** (a) Speicher- und (b) Verlustanteil der  ${}^1Q$ -Parameter. Die einzelnen Temperaturen sind farblich unterschieden und in der Legende aufgelistet. Die horizontalen Linien entsprechen den bestimmten Plateauwerten.

In dieser Darstellung lassen sich die  ${}^1Q$ -Plateauwerte des Speicher- und Verlustanteils im mittleren Deformationsbereich ablesen. Diese auf  $\gamma_0 \rightarrow 0$  projiziert ergeben die intrinsischen Nichtlinearitäten  ${}^1Q_0$  (vgl. Gleichung 7.20).

In der Abbildung sind die Plateaus durch horizontale Linien in der Farbe der jeweiligen Temperatur dargestellt. Die Fehler auf diese Werte ergeben sich aus den Abweichungen der Messpunkte von diesen Geraden. Auswertungen der  ${}^1Q_0$ -Werte sind nur bis zu 240 K möglich, da bei höheren Temperaturen das Plateau nicht erreicht wurde. An der Darstellung der Abbildung 7.11 fällt auf, dass die Speicher- und Verlustanteile zwar in derselben Größenordnung Beiträge zur intrinsischen Nichtlinearität erster Ordnung geben, diese jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Während der Speicheranteil in (a) einen Maximalwert für die Temperatur  $T = 234$  K zeigt, durchläuft der Verlustanteil diesen erst bei einer Temperatur von  $T = 236$  K.

Um einen Vergleich mit den mittels linearer Spektroskopie gewonnenen Messdaten zu ermöglichen, werden die bei den verschiedenen Temperaturen ermittelten Parameter auf ihre spektrale Position zu einer Referenztemperatur verschoben.

Dafür wird aus den linearen, frequenzabhängigen Messkurven, die vor jeder  $\gamma_0$ -abhängigen Messung durchgeführt wurden, eine Masterkurve zu  $T = 230$  K erstellt. Die Verschiebefaktoren  $a_T$  sind gegen die Temperatur in 7.12 (b) aufgetragen. Da die Messfrequenz bei jeder  $\gamma_0$ -abhängigen Messung  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz ist kann die resultierende Frequenz der Nichtlinearitätsparameter über  $\nu_{230\text{K}} = \frac{1\text{Hz}}{a_T}$  gewonnen werden. Bevor nun der Vergleich mit den linearen Speicher- und Verlustmoduln folgt, wird die Bestimmung des  ${}^3Q$ -Plateaus in Abbildung 7.12 (a) gezeigt.



**Abbildung 7.12:**  ${}^3Q$  deformationsabhängig in (a) und Verschiebefaktoren der linearen Messungen temperaturabhängig in (b) aufgetragen. Die Farben entsprechen den in der Legende aufgelösten Temperaturen. Die horizontalen Linien in (a) entsprechen den Plateauwerten der  ${}^3Q$ -Kurven.

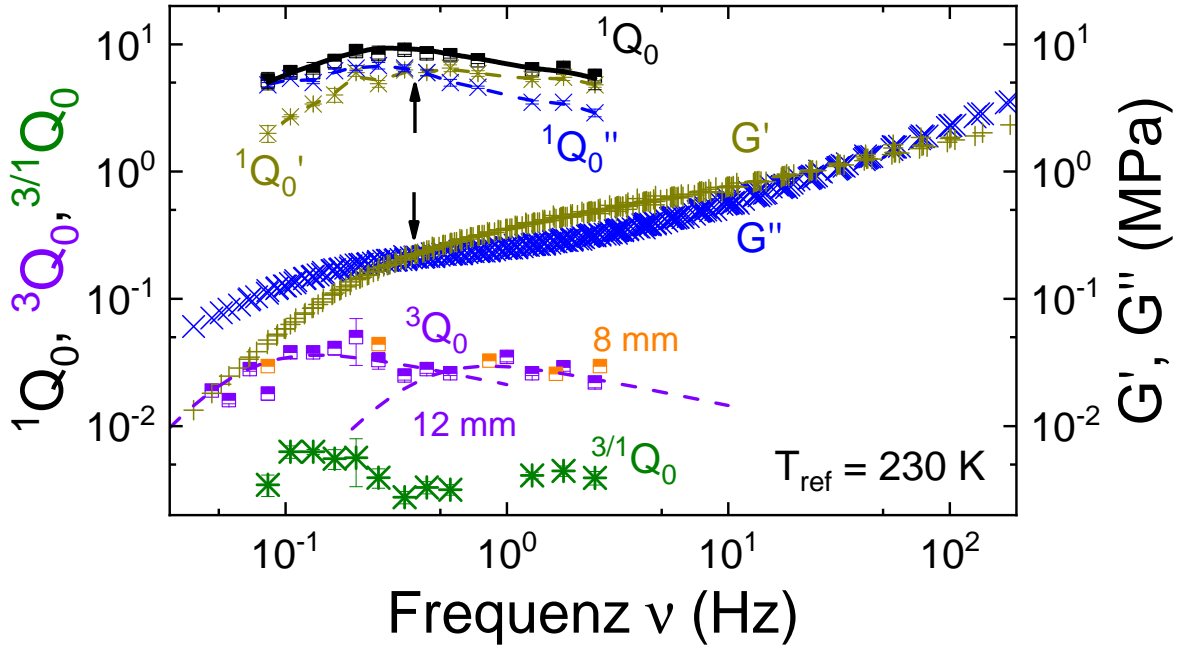
Nach Gleichung 7.10 wird aus den Intensitäten  $I_3$  und  $I_1$  aus Abbildung 7.9 der Nichtlinearitätsparameter dritter Ordnung bestimmt und der Plateauwert, der als horizontale Linien in Abbildung 7.12 eingezeichnet ist, auf  $\gamma_0 \rightarrow 0$  projiziert und so der  ${}^3Q_0$ -Parameter erhalten. Die Fehlerabschätzung erfolgt analog zu der des  ${}^1Q_0$ -Parameters.

Die in die Frequenz überführten temperaturabhängigen Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q'_0$ ,  ${}^1Q''_0$ ,  ${}^1Q_{0,\text{exp}}$ ,  ${}^1Q_{0,\text{naiv}}$  und  ${}^3Q_0$  werden zusätzlich zu den Masterkurven der linearen Messgrößen  $G'$  in gold und  $G''$  in blau zu der Referenztemperatur  $T_{\text{ref}} = 230 \text{ K}$  in Abbildung 7.13 aufgetragen.

Die linearen Messgrößen zeigen ein Überlappen im gesamten dargestellten Frequenzbereich, was bedeutet, dass die TTS in dieser Substanz im gezeigten Temperaturbereich erfüllt ist. Der eingezeichnete nach unten deutende Pfeil soll auf die Frequenz des Kreuzungspunktes der  $G'$ - und  $G''$ -Kurven hinweisen. Der nach oben deutende Pfeil liegt bei der identischen Frequenz und zeigt den Überkreuzungspunkt der intrinsischen Nichtlinearitäten erster Ordnung  ${}^1Q'_0$  und  ${}^1Q''_0$ . Es zeigt sich ein identischer Kurvenverlauf der  ${}^1Q_0$ -Werte im Vergleich mit den linearen Messgrößen. Um einen Parameter für den Gesamtmodul  $G^*$  zu erhalten, sind der Speicher- und Verlustanteil der Nichtlinearität  ${}^1Q_0$  wie in Gleichung 7.21 miteinander verbunden.

Das  ${}^1Q_{0,\text{exp}}$  ist in der Abbildung als schwarze Quadrate präsentiert. Es zeigt am Kreuzungspunkt des Speicher- und Verlustparameters ein Maximum.

Die Linie, die durch die Überlagerung des Real- und Imaginärteils der  ${}^1Q_0$  läuft, ist berechnet mit der einfachen Annahme (vgl. Gleichung 7.17), dass die Speicher- und Verlustanteile nicht unabhängig voneinander betrachtet werden müssen. Die Berechnung des Parameters liefert jedoch in der Theorie Mischterme, die nicht vernachlässigbar sind.



**Abbildung 7.13:** Messung der Nichtlinearitäten der Substanz PPG<sub>313</sub>. Zur rechten Achse sind die linear gemessenen Moduln  $G'$  und  $G''$  gegen die Frequenz aufgetragen. Zusätzlich sind die intrinsischen Nichtlinearitätsparameter  ${}^3Q_0$  für das Messsystem 8 mm (rot,  $T_{\text{mess}}$  konstant) und 12 mm (violett,  $\nu_{\text{mess}}$  konstant) präsentiert. Die schwarzen Quadrate entsprechen den Werten des Nichtlinearitätsparameters  ${}^1Q_{0,\text{exp}}$ , die schwarze Linie  ${}^1Q_{0,\text{naiv}}$ , jeweils durch Auswertung der 12 mm-Messgeometrie. Die gestrichelten Linien durch die Nichtlinearitätsparameter entsprechen einer Anpassung der Gleichung 7.31. Zusätzlich ist der Quotient der Nichtlinearitätsparameter  ${}^{3/1}Q_0 = {}^3Q_0/{}^1Q_0$  in grün eingetragen.

Aufgrund dieser Messdaten müsste also gelten, dass die Gleichungen 7.17 und 7.21 übereinstimmen:

$${}^1Q_{0,\text{naiv}} = {}^1Q_{0,\text{exp}} \quad (7.26)$$

und damit:

$$|G_{13}^*| = \frac{G'_{11}G'_{13} + G''_{11}G''_{13}}{|G_{11}^*|} \quad (7.27)$$

$$\sqrt{(G_{13}'^2 + G_{13}''^2) \cdot (G_{11}'^2 + G_{11}''^2)} = G'_{11}G'_{13} + G''_{11}G''_{13}. \quad (7.28)$$

Nach quadrieren und ausmultiplizieren der Terme bleibt

$$2G'_{11}G''_{11}G'_{13}G''_{13} = G_{11}'^2G_{13}''^2 + G_{13}'^2G_{11}''^2. \quad (7.29)$$

Aus Gleichung 7.29 folgt eine Bedingung für die experimentelle Beobachtung, dass der naive Ansatz und der aus [SH19] übereinstimmen sollten. Dann müssten entweder die Parameter  $G'_{11} = G''_{11}$  und  $G'_{13} = G''_{13}$  sein, wobei die linear bestimmten  $G'$  und  $G''$  in 7.13 zeigen, dass  $G'_{11} \neq G''_{11}$  ist. Die andere Möglichkeit ist:

$$\frac{G'_{11}}{G''_{11}} = \frac{G'_{13}}{G''_{13}}. \quad (7.30)$$

Die ausgewerteten Daten zeigen keine großen Abweichungen der beiden Terme voneinander, jedoch sollte das Gleichheitszeichen durch ein ungefähr ersetzt werden. In den gemessenen Substanzen im Rahmen dieser Arbeit liegen Abweichungen von einem Faktor  $\approx 1,5$  vor.

Nun folgt der Parameter  ${}^3Q_0$ :

Die mit der 8 mm-Messgeometrie ermittelten intrinsischen Nichtlinearitäten sind als rote, halb gefüllte Kreise dargestellt. Diese sind bei konstanter Messtemperatur  $T_{\text{mess}}$  und variabler Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}}$  bestimmt.

Eine Beschreibung des frequenzabhängigen Verlaufs der intrinsischen Nichtlinearität  ${}^3Q_0$  kann über eine Anpassung der empirischen Funktion Gleichung 7.31 nach [CAH<sup>+</sup>16] erfolgen:

$${}^3Q_0(\omega, \tau) = a \cdot \frac{(\omega^2 \tau^2)}{1 + b(\omega \tau)^{2+k}}. \quad (7.31)$$

Der Parameter  $b$  hat Einfluss auf die spektrale Position sowie die Amplitude von  ${}^3Q_0$  und  $k$  ist eine materialspezifische Konstante, die mit  $k = 0,35$  eine große Anzahl von Polymeren charakterisiert [CAH<sup>+</sup>16]. Dieser Wert wird für alle nachfolgenden Substanzen, wie z. B. Mono-hydroxyalkohole, beibehalten.

Außerdem wird der Parameter  $b$ , wie in der Arbeit von Cziep et al. [CAH<sup>+</sup>16], auf  $b = 2$  gesetzt. Das heißt, es wird lediglich die Amplitude  $a$  sowie die charakteristische Frequenz durch die Relaxationszeit  $\tau$  des Maximums in der  ${}^3Q_0(\nu)$ -Darstellung an die Daten angepasst. Die Funktion zeigt mit diesen Parametern eine Steigung proportional zu  $\nu^2$  im niederfrequenten Bereich und proportional zu  $\nu^{-k}$  mit  $k = 0,35$  im hochfrequenten Bereich.

Die Maxima des Nichtlinearitätsparameters  ${}^3Q_0$  lassen sich einzeln durch eine Anpassung der Gleichung 7.31 beschreiben und sind jeweils als gestrichelte violette Linie dargestellt. Die ermittelten Maximumpositionen liegen bei  $\tau_{\nu, \text{tief}} = 1,2$  s und  $\tau_{\nu, \text{hoch}} = 0,2$  s und die zugehörigen Amplituden sind  $a_{\nu, \text{tief}} = 0,22$  und  $a_{\nu, \text{hoch}} = 0,18$ . In der Literatur wird zusätzlich detektierten Nichtlinearitätsmaxima in  ${}^3Q_0$  die Bedeutung zusätzlicher Relaxationen in der Substanz zugesprochen [HBA<sup>+</sup>07, KACW13].

Wenn angenommen wird, dass die Terminalmode des PPG<sub>313</sub> die Relaxation der gesamten Kette beschreibt, sollte die zusätzliche Mode nach den Ergebnissen aus Kapitel 5 eine Ausprägung kürzerer Kettenlängen sein. Diese sollten nach Kapitel 5 eine Relaxationszeit zeigen, welche näher an der strukturellen Relaxationszeit liegt. Der spektrale Abstand dieser beiden Maxima der  ${}^3Q_0$  beträgt  $\frac{\tau_{\nu, \text{tief}}}{\tau_{\nu, \text{hoch}}} = 6$ , was nach Abbildung 5.8 dem Separationsunterschied  $\frac{\nu_{z, \text{PPG91}}}{\nu_{z, \text{PPG313}}} \approx 6$  gleichkommt.

Dies lässt zwei Schlüsse zu:

1. Bei der Synthese des PPG<sub>313</sub> sind einige zusätzliche kürzere Polymerketten vorhanden geblieben, was den Polydispersitätsindex verschlechtern würde
2. (eher spekulativ) Da der Verschlaufungsbereich bei der Kettenlänge von 313 Monomereinheiten bereits erreicht ist, sind überwiegend Verschlaufungen der Polymere vorhanden, die die Ketten der Länge 313 ungefähr dreiteilen aufgrund des Separationsunterschieds  $\frac{\nu_{z, \text{PPG91}}}{\nu_{z, \text{PPG313}}}$  und der nichtlineare Parameter  ${}^3Q_0$  ist sensitiv auf Relaxationen dieser Teilketten.

Aufgrund der inhomogenen Scherbelastung und der inhomogenen Verzerrungsverteilung die sich im Messaufbau ausbilden können, kann nach [WGHW11] davon ausgegangen werden, dass es sich bei den bestimmten Nichtlinearitätsparametern nicht um absolute sondern um effektive handelt. Für diese kann nach [WGHW11] gezeigt werden, dass

$${}^mQ_{0, \text{real}}(\omega) = \frac{3+n}{4} {}^mQ_{0, \text{mes}}(\omega) \quad (7.32)$$

gilt. Daraus ergibt sich für  $m = 1$  (oder 3) und  $n = 3$  ein Parameter, der real um einen Faktor 1,5 gegenüber dem gemessenen erhöht sein müsste.

Um einen Parameter zu erhalten, der unabhängig von dieser Amplitudenverschiebung ist, kann der  ${}^{3/1}Q_0$ -Parameter als

$${}^{3/1}Q_0 = \frac{{}^3Q_0}{{}^1Q_0} \quad (7.33)$$

definiert werden.

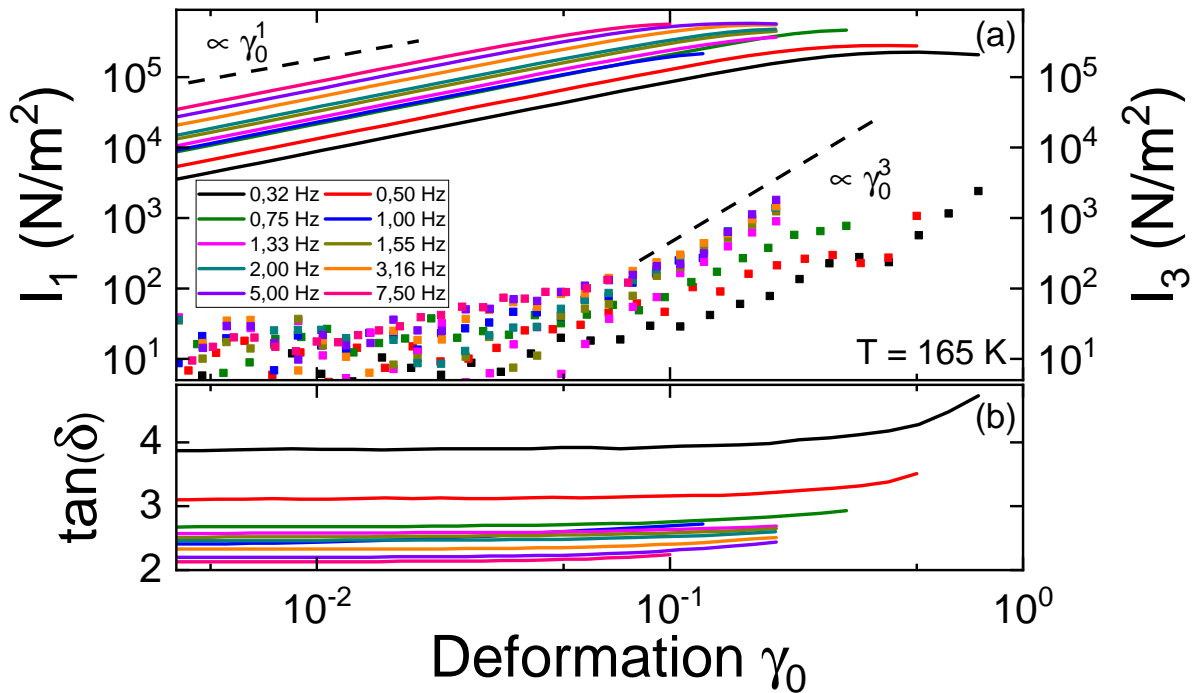
Der Quotient  ${}^{3/1}Q_0$  der Nichtlinearitäten ist in grün in der Abbildung eingefügt. Dieser zeigt, werden die drei höchsten Frequenzen außer Acht gelassen, einen stufenartigen Verlauf mit einem niederfrequenten Plateau, welches einen Wert von  $\lim_{\nu \rightarrow 0} {}^{3/1}Q_0 \approx 7 \cdot 10^{-3}$  und hochfrequent von  $\lim_{\nu \rightarrow \infty} {}^{3/1}Q_0 \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$  besitzt. Aufgrund der Detektion zweier Maxima in  ${}^3Q_0$  liegt nahe, dass sich in diesem Messbereich des PPG<sub>313</sub> Relaxationsprozesse überlagern. Deshalb wird davon abgesehen Anpassungen der Nichtlinearitätsparameter durch Theoriekurven, die im Anhang in Abbildung 4.6 dargestellt sind und nur für eine Relaxation definiert sind, durchzuführen. Eine Superposition geeigneter Theoriekurven wäre möglich, es ist jedoch zum jetzigen Zeitpunkt nicht ersichtlich, ob verschiedene Relaxationen der gleichen Theorie folgen.

Jedoch kann der Niederfrequenzwert des Quotienten  ${}^{3/1}Q_0$  mit theoretischen Betrachtungen verglichen werden. Diese zeigen, dass der Wert hoher Frequenzen im Bereich von  $1/9$  bis  $5/3$  liegen sollte (vgl. Tabelle 7.1). In PPG<sub>313</sub> liegt dieser bei ungefähr  $1/400$  also zwei Größenordnungen unterhalb der Theoriewerte.

Am Beispiel von PPG konnte gezeigt werden, dass sich in Polymer-Systemen Überstrukturelaxationen mithilfe von nichtlinearer Anregung auflösen lassen, wie auch schon in anderen Arbeiten wie [CAH<sup>+</sup>16, HW18, PR82, SH19] gezeigt wurde. Im nächsten Kapitel soll auf die Auflösung der  $Q$ -Parameter an Monohydroxyalkoholen eingegangen werden.

## 7.2.2 MAOS-Messungen an Monohydroxyalkoholen

Zuerst soll auf Messungen am Monoalkohol 2E1H eingegangen werden. Dieser ist, wie in Kapitel 5 zu sehen, der Alkohol mit der größten Separation und dem am größten ausgeprägten Debye-Prozess von den in dieser Dissertationsschrift gemessenen Alkoholen. Zur Bestimmung der Nichtlinearitätsparameter sind die in Abbildung 7.14 gezeigten Messdaten verwendet. Die Messung erfolgte bei der Temperatur  $T = 165$  K bei variabler Messfrequenz. Die verwendete Messgeometrie ist 8 mm.



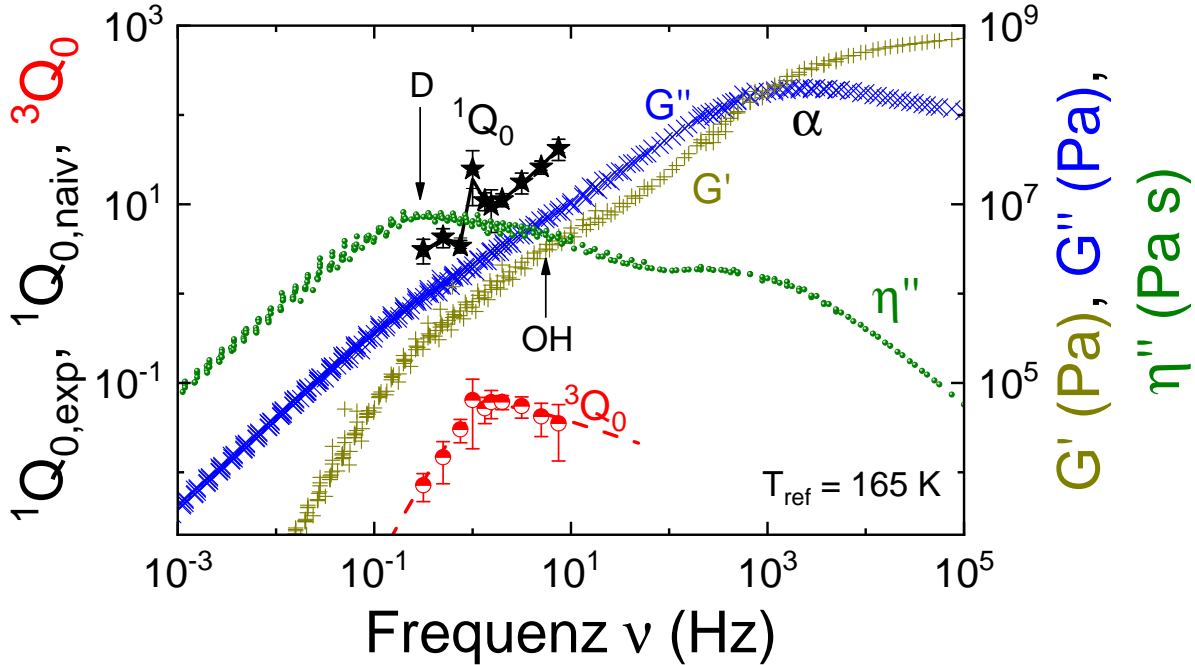
**Abbildung 7.14:** Mit der MAOS-Messung ermittelte Rohdaten der Substanz 2E1H bei konstanter Temperatur  $T = 165$  K und variabler Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}}$ . (a) zeigt die Intensitäten der  $I_1$ - und  $I_3$ -Schubspannungen während in (b) der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  deformationsabhängig aufgetragen ist. Die Farben entsprechen den in der Legende beschriebenen Frequenzen.

Im Abbildungsteil (a) sind neben den Schubspannungsintensitäten der verschiedenen Frequenzen  $\nu_{\text{mess}}$  ebenfalls gestrichelte Linien eingefügt, die die für die Auswertung wichtigen Proportionalitäten zeigen. Die Intensitäten  $I_1$  verlaufen parallel zur Steigung  $\gamma_0^1$  bis zu einer Deformation von  $\gamma_0 \approx 10^{-1}$ . Zu höheren Werten flachen die Intensitätskurven ab. Dabei setzt dieses Verhalten für kleinere Frequenzen erst bei höheren  $\gamma_0$  ein als für höhere  $\nu_{\text{mess}}$ . Im Bereich des Abflachens des  $I_1$  ergibt sich für die  $I_3$  eine  $\gamma_0^3$ -Proportionalität. Bei  $\gamma_0 < 10^{-1}$  zeigen die  $I_3$  keine wohl definierte Deformationsabhängigkeit. Die drei tiefsten Frequenzen  $\nu_{\text{mess}} = 0,32$  Hz,  $0,5$  Hz und  $0,75$  Hz flachen zudem bei  $\gamma_0 > 0,3$  ab. Zu größeren Deformationen wird der MAOS-Bereich verlassen und der LAOS-Bereich beginnt. Abbildungsteil (b) beinhaltet die Verlustfaktoren zugehörig zu den gezeigten Schubspannungsintensitäten. Diese verlaufen horizontal über einen weiten Messbereich und steigen in dem als LAOS zu definierenden Bereich an.

Aus den in Abbildung 7.14 präsentierten Rohdaten können, wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben und in Kapitel 7.2.1 gezeigt, die Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_{0,\text{exp}}$ ,  ${}^1Q_{0,\text{naiv}}$  und  ${}^3Q_0$  gewonnen werden.



Diese sind in Abbildung 7.15 frequenzabhängig zusätzlich zu den linearen Messgrößen  $G'(\nu)$ ,  $G''(\nu)$  und  $\eta''(\nu)$  aufgetragen.



**Abbildung 7.15:** Lineare Messgrößen  $G'(\nu)$  in gold,  $G''(\nu)$  in blau und  $\eta''(\nu)$  in grün und nichtlineare Auswerteparameter  $^1Q_{0,exp}(\nu)$  als schwarze Sterne,  $^1Q_{0,naiv}(\nu)$ , als schwarze Linie und  $^3Q_0(\nu)$  als rote Kreise von 2E1H. Die gestrichelte Linie entspricht einer Anpassung der Gleichung 7.31. Die Zuordnung der Relaxationsprozesse ist durch Pfeile für D = Debye und OH = intermediärer Prozess (vgl. Abbildung 4.12) gegeben. Die Abbildung ist [BHGB19] entnommen, um die  $^1Q_0$ -Werte erweitert und die  $^3Q_0$ -Werte sind zusammengefasst.

Die Position der strukturellen sowie der Debye-Relaxation, angedeutet durch das  $\alpha$ , sowie dem D in der Abbildung, stimmen für diese linearen Messgrößen überein. Dazwischenliegend kann in  $\eta''(\nu)$  die zusätzliche intermediäre Mode (IM) detektiert werden [AIAC18].

Auffällig ist, dass, wie bereits in [BBB<sup>+</sup>18] gefunden und aus den in der vorliegenden Arbeit gesammelten zusätzlichen Daten ersichtlich, siehe Abbildung 7.15, der Nichtlinearitätsparameter  $^3Q_0$  bei einer Frequenz ein Maximum annimmt, die nicht mit der Debye-Relaxationsmode oder dem intermediären Prozess übereinstimmt. Der intermediäre Prozess in 2E1H wurde durch Studien mit der NMR und Neutron-Spin-Echo-Messung [SMK<sup>+</sup>14, GMS<sup>+</sup>10] mit der Bewegung der OH-Gruppen in der supramolekularen, transienten Kette assoziiert.

Studien an Polymeren ergeben jedoch, dass die Position des Maximums der Nichtlinearität  $^3Q_0$  mit der Terminalmode der Substanz übereinstimmt [CAH<sup>+</sup>16, SPH17, HW18, SMC<sup>+</sup>16].

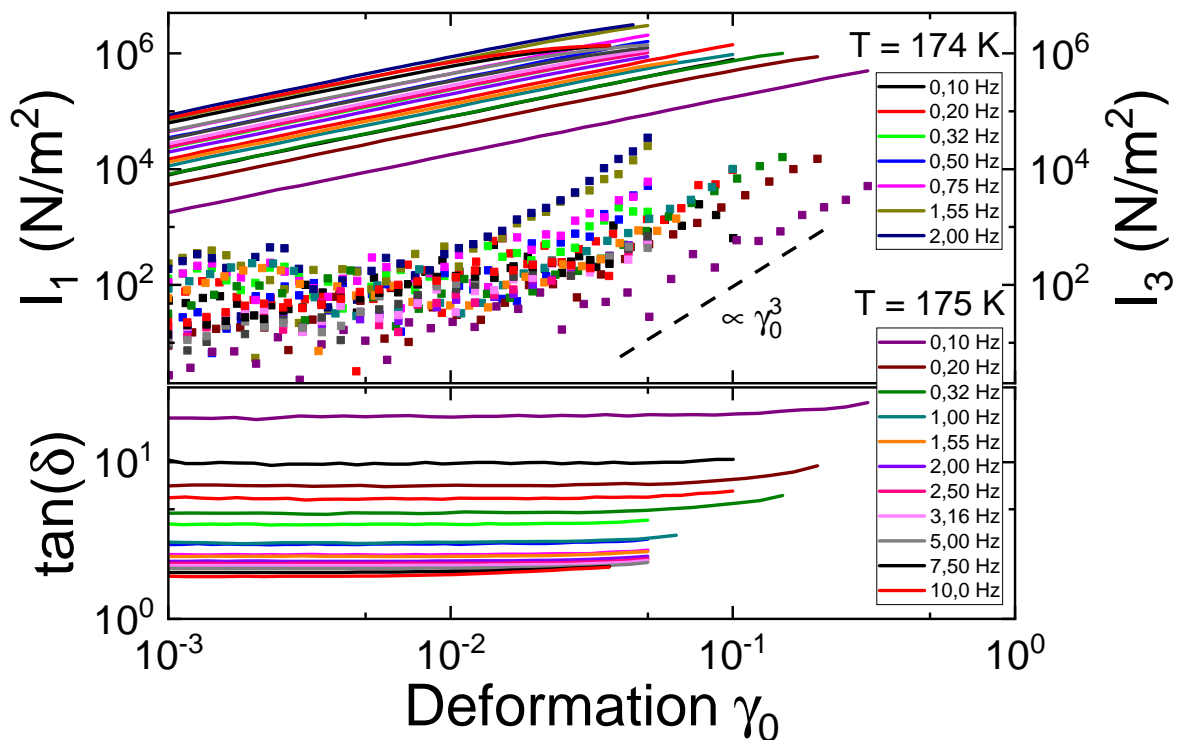
Aus dieser Perspektive ist derzeit nicht klar, ob für 2E1H das Maximum in  $^3Q_0$  mit dem intermediären Prozess bzw. dem langsamsten Prozess, hier mit dem Debye-Prozess in der Rheologie, assoziiert werden kann.

Im letzteren Szenario würden die vorliegenden Ergebnisse bedeuten, dass die relativ labilen, wasserstoffgebundenen supramolekularen Strukturen durch große Deformationsamplituden destabilisiert werden und dass verkürzte transiente Ketten entstehen, die im Vergleich zur linearen Antwort bei erhöhter Rate relaxieren.

Das Vorhandensein eines solchen Szenarios kann durch die Untersuchung des nichtlinearen viskoelastischen Verhaltens anderer kettenbildender Monohydroxyalkohole, wie 2E1B, was im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde, oder durch die Durchführung von Kreuzexperimenten mit z. B. dielektrischen, Infrarot- oder NMR-Messungen in ausreichend starken Scherfeldern überprüft werden.

Der nichtlineare Parameter erster Ordnung zeigt wie in dem Polymer PPG<sub>313</sub>, dass der einfache und der Ansatz von Song et al. [SH19] in dieser Substanz übereinstimmt, was einem ähnlichen Verhältnis der linearen zu nichtlinearen Moduln entspricht (vgl. Gleichung 7.30).

Nun sollen die nichtlinearen Messdaten der ringbildenden Monohydroxyalkohole 4M3H, 4M4H und 3M3H folgen. Für den Alkohol 4M4H können die Rohdaten zur Bestimmung der nichtlinearen Parameter der Veröffentlichung [BHGB19] entnommen werden. Im Rahmen dieser Dissertationsschrift werden die Messdaten der Substanz 4M3H gezeigt.

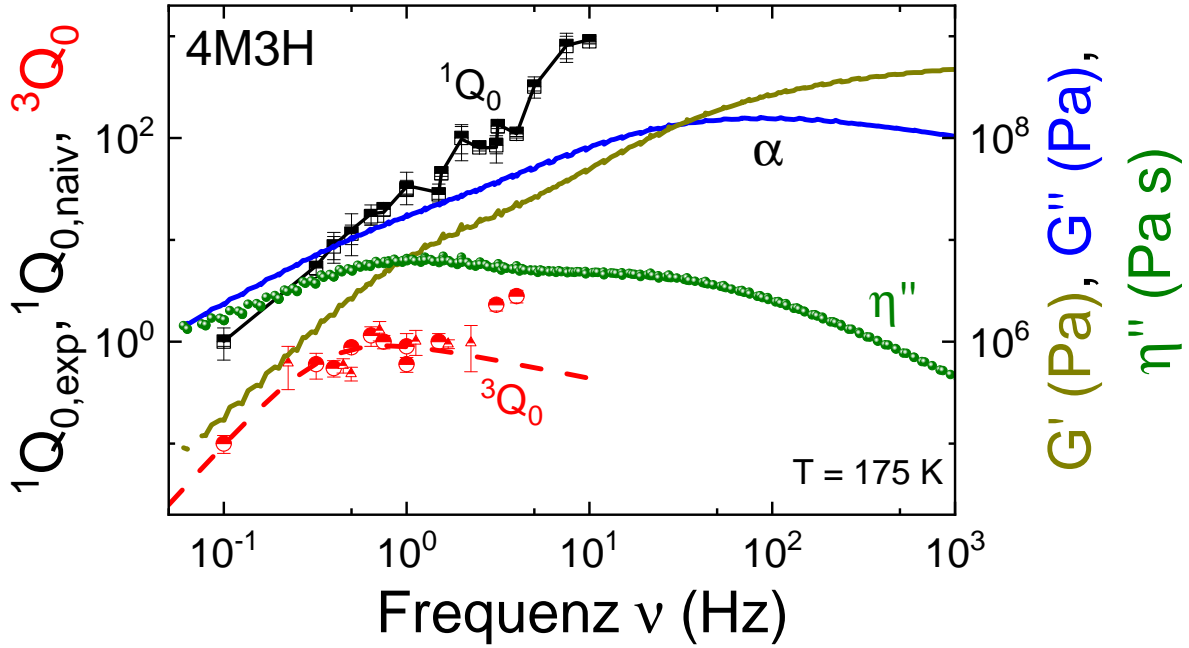


**Abbildung 7.16:** Deformationsabhängige Darstellung der Schubspannungsintensitäten  $I_1$  und  $I_3$  in (a) sowie des Verlustfaktors  $\tan(\delta)$  in (b) des Alkohols 4M3H bei den Temperaturen  $T = 174$  K, mit der 8 mm-Messgeometrie, und  $T = 175$  K, mit der 4 mm-Messgeometrie, und verschiedenen Frequenzen, die in der Legende aufgelöst sind.

In Abbildung 7.16 sind die Schubspannungsintensitäten  $I_1$  und  $I_3$  deformationsabhängig präsentiert. Die Intensitäten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bereits in den Abbildungen 7.9 für das Polymer PPG<sub>313</sub> und Abbildung 7.14 für den kettenbildenden Alkohol 2E1H zu sehen. Jedoch setzt ein Abflachen in  $I_1$  bereits bei niedrigeren  $\gamma_0$  als für die anderen Beispiele ein. Aufgrund der höheren Modulwerte dieser Messung, verglichen mit den vorherigen, ist ein solches Verhalten zu erwarten. Ebenfalls der Bereich  $I_3 \propto \gamma_0^3$  wird dadurch bei kleineren Deformationen erreicht. Die Rohdaten sind für den Alkohol bei zwei unterschiedlichen Temperaturen,  $T = 174$  K und  $T = 175$  K, und variabler Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}}$  gemessen. Die einzelnen Frequenzen sind farblich unterschieden.

Im Abbildungsteil (b) sind die Verlustfaktoren der jeweiligen Frequenzen deformationsabhängig aufgetragen. Diese sind für 4M3H, wie auch zuvor für das PPG<sub>313</sub> und 2E1H im MAOS-Bereich konstant. Zu hohen Deformationen zeigt sich ein Ansteigen dieses Verhältnisses aus dem Verlust- und Speicheranteil, was mit dem Erreichen des LAOS-Bereichs assoziiert werden kann.

Die aus diesen Rohdaten ermittelten nichtlinearen Parameter werden in Abbildung 7.17 mit den linearen Messgrößen  $G'(\nu)$  in gold,  $G''(\nu)$  in blau und  $\eta''(\nu)$  in grün verglichen.



**Abbildung 7.17:** Frequenzabhängige Moduln  $G'$  (gold) und  $G''$  (blau) sowie  $\eta''$  (grün) zu einer Referenztemperatur  $T_{\text{ref}} = 175 \text{ K}$  aufgetragen. Zusätzlich sind die Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_{0,\text{exp}}$  (schwarze Quadrate),  ${}^1Q_{0,\text{naiv}}$  (schwarze Linie) und  ${}^3Q_0$  (rote Kreise 4 mm- und Dreiecke 8 mm-Messgeometrie) eingetragen. Die gestrichelte rote Linie ist mit Gleichung 7.31 berechnet. Die Abbildung ist [BHGB19] entnommen und bearbeitet.

Anhand der spektralen Position des niederfrequenten Maximums der  $\eta''(\nu)$ -Auftragung kann die Zeitskala der Überstrukturrelaxation abgeschätzt werden. Diese liegt bei  $\tau_D = 0,15 \text{ s}$ . Der Nichtlinearitätsparameter  ${}^3Q_0$  durchläuft von tiefen zu hohen Frequenzen an derselben Position ein Maximum, welches durch die empirische Funktion 7.31 beschrieben werden kann. Im Bereich höherer Frequenzen steigen die Werte des  ${}^3Q_0$  weiter an, was eine Detektion zusätzlicher Relaxationsprozesse im Bereich der strukturellen Relaxation vermuten lässt.

Die Auswertung des Nichtlinearitätsparameter erster Ordnung liefert die in schwarz präsentierten Daten. Hierbei sind die nach Gleichung 7.21 bestimmten Parameter als Quadrate und die mit dem naiven Ansatz, Gleichung 7.17, bestimmten als Linien eingetragen. Wie schon in den zwei Beispielen zuvor stimmen die Daten aus diesen Ansätzen überein. Aufgrund dieser Äquivalenz wird im weiteren Verlauf dieser Dissertationsschrift davon abgesehen, beide Auswertungen zu präsentieren. Die Auswertung wird mittels Gleichung 7.17 durchgeführt und die Daten werden als  ${}^1Q_0$  betitelt. Der Verlauf der  ${}^1Q_0$  für das 4M3H kann als linear approximiert werden, obwohl sich im Frequenzbereich des Maximums des  ${}^3Q_0$ -Parameters ein un stetiger Verlauf zeigt. Für den Frequenzverlauf kann eine ungefähre  ${}^1Q_0 \propto \nu^2$ -Abhängigkeit angenommen werden.

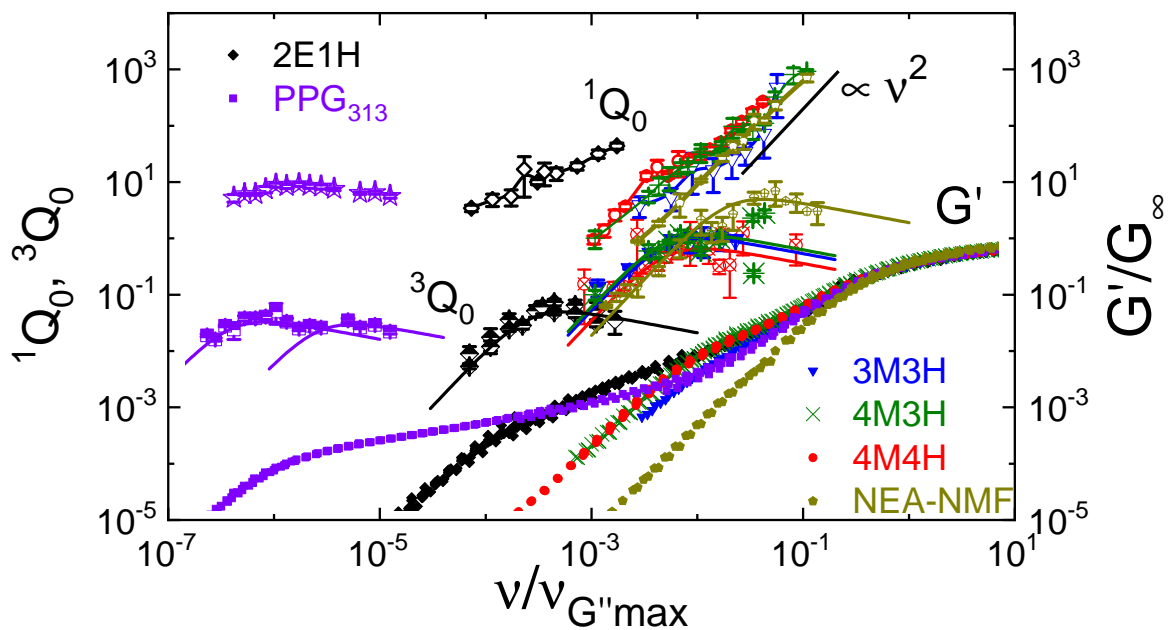
Die Proportionalitäten im niederfrequenten Bereich der Nichtlinearitätsparameter lassen sich nach [BE14] für  $m = 1$  und  $m = 3$  bestimmen zu:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} {}^m Q_0(\omega) \propto \lim_{\omega \rightarrow 0} \sqrt{\frac{G_{m3}^{\prime 2} + G_{m3}^{\prime\prime 2}}{G_{11}^{\prime 2} + G_{11}^{\prime\prime 2}}} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{|G_{m3}^*|}{|G_{11}^*|} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{B_{12,m}^{(3)}}{B_{12,1}^{(1)}}. \quad (7.34)$$

Es ergeben sich die Abhängigkeiten für kleine Frequenzen von  $B_{12,1}^{(3)} = B_{12,3}^{(3)} \propto \omega^3$  und  $B_{12,1}^{(1)} \propto \omega^1$ . Dadurch nehmen die  ${}^1 Q_0$  und  ${}^3 Q_0$  eine  $\omega^2$ -Proportionalität an.

Für einige Polymere [HW18] sowie Polymer-Lösungen [SPH17] können diese Abhängigkeiten für  ${}^3 Q_0$  aufgelöst werden. Außerdem ist in der Beschreibung der bisher gezeigten Substanzen mit der Gleichung 7.31 dieses Niederfrequenzverhalten des  ${}^3 Q_0$ -Parameters implizit enthalten.

Es sollen nun die  ${}^1 Q_0$ ,  ${}^3 Q_0$  und die linearen Messgrößen der gezeigten Monohydroxyalkohole mit denen des Polymers PPG<sub>313</sub> und der Mischung NEA-NMF [HBGB19] verglichen werden, dafür sind diese in Abbildung 7.18 gegen die auf das Maximum in  $G''(\nu)$  normierte Frequenz aufgetragen. Außerdem enthalten sind die auf  $G_\infty$  normierten Speichermoduln.



**Abbildung 7.18:** Die intrinsische Nichtlinearität dritter Ordnung  ${}^3 Q_0(\nu)$ , Gleichung 7.11, wird als Funktion der Anregungsfrequenz für 4M3H (grün), 3M3H (blau), 4M4H (rot) 2E1H (schwarz), PPG<sub>313</sub> (violett) und NEA-NMF [HBGB19] (gold) gezeigt. Die normierten Speichermodulmasterkurven sind zum Vergleich aufgetragen. Die Skalierung der Frequenzachse erfolgt über die Rate des Verlustmodulmaximums. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Gleichung 7.31. Die Abbildung ist [HBGB19] entnommen und bearbeitet

In Abbildung 7.18 ist zu erkennen, dass innerhalb eines experimentellen Fehlers die Formen der  ${}^3 Q_0(\nu)$ -Kurven für alle gezeigten Substanzen ähnlich sind. Alle lassen sich durch die empirische Funktion 7.31 beschreiben. Der Vergleich mit den skalierten Speichermodulkurven zeigt, dass für alle gezeigten Substanzen bis auf 2E1H das  ${}^3 Q_0(\nu)$ -Maximum mit dem Beginn der Terminalmode in  $G'(\nu)$  übereinstimmt.

Wenn man die Vermutung, dass große Scheramplituden größere wasserstoffgebundene kettenähnliche Strukturen destabilisieren können, weiter verfolgt, führt das Fehlen einer signifikanten Differenz zwischen der Position des  ${}^3Q_0(\nu)$ -Maximums und dem Beginn der Terminalmode in den ringbildenden Oktanolen zu der Vermutung, dass große Scherfelder einen geringeren Einfluss auf die Destabilisierung der ringförmigen Assoziationen haben, die vermutlich bei 4M4H, 3M3H und 4M3H vorherrschen, als bei den kettenartigen Assoziationen des 2E1H.

Ebenfalls ist festzustellen, dass die Maximalwerte der Nichtlinearitäten dritter Ordnung  ${}^3Q_{0,max}$  für 4M4H, 3M3H und 4M3H ähnlich sind, d.h. für Monohydroxyalkohole mit kleinen dielektrischen Debye-Prozessen und einer geringen Separation von supramolekularer (Debye-) und struktureller ( $\alpha$ -) Relaxation. Für 2E1H ist dieses Maximum in  ${}^3Q_{0,max}$  etwa eine Größenordnung kleiner als die maximale Nichtlinearität der anderen Monohydroxyalkohole aber bei einem etwas erhöhten Amplitudenwert verglichen mit dem PPG<sub>313</sub>. Dieser Trend ist kompatibel mit denen der langkettigen Polymeren [CAH<sup>+</sup>16], bei denen die Trennung zwischen der Segmentmode (=  $\alpha$ ) und der Normalmode (= supramolekular) noch größer und  ${}^3Q_{0,max}$  in einem identischen Bereich wie PPG<sub>313</sub> oder darunter liegt.

Die Mischung aus NEA und NMF zeigt eine Zeitskalenseparation der strukturellen und der Überstrukturrelaxation, welche gerade einem Faktor von 6 entspricht [HBGB19], was durch nichtlineare dielektrische Messungen detektiert werden kann. Die rheologischen Messungen der nichtlinearen Parameter sind daher in einem Modulbereich durchgeführt worden, der nahe des  $\alpha$ -Prozesses liegt. Auch die Rheologie kann mithilfe der Detektion der Nichtlinearitätsparameter  ${}^3Q_0$  diesen Sachverhalt bestätigen (vgl. [HBGB19]). Der Verlauf der  ${}^1Q_0$  ist verglichen mit den Alkoholen bei hohen Frequenzen identisch, jedoch im Bereich des Maximums in  ${}^3Q_0$  ohne zusätzliches Merkmal, wie einer Stufenausprägung, und zeigt durchgängig eine  $\nu^2$ -Abhängigkeit. Das Maximum in  ${}^3Q_0$  ist zu höheren Frequenzen verschoben und besitzt ebenso eine größere Amplitude.

Dieser Sachverhalt wird nach Einführung weiterer Systeme genauer diskutiert (Kapitel 7.5). Die  ${}^1Q_0$ -Daten zeigen kein universelles Frequenzverhalten für die hier gezeigten Substanzen. Während die ringbildenden Alkohole und die Mischung NEA/NMF ein Verhalten zeigen, dass nur im Bereich des Maximums in  ${}^3Q_0$  eine Abweichung von einer  $\nu^2$ -Proportionalität aufweist, flacht der Parameter für größere supramolekulare Strukturen ab, bis er wie bei PPG<sub>313</sub> sogar ein Maximum durchläuft.

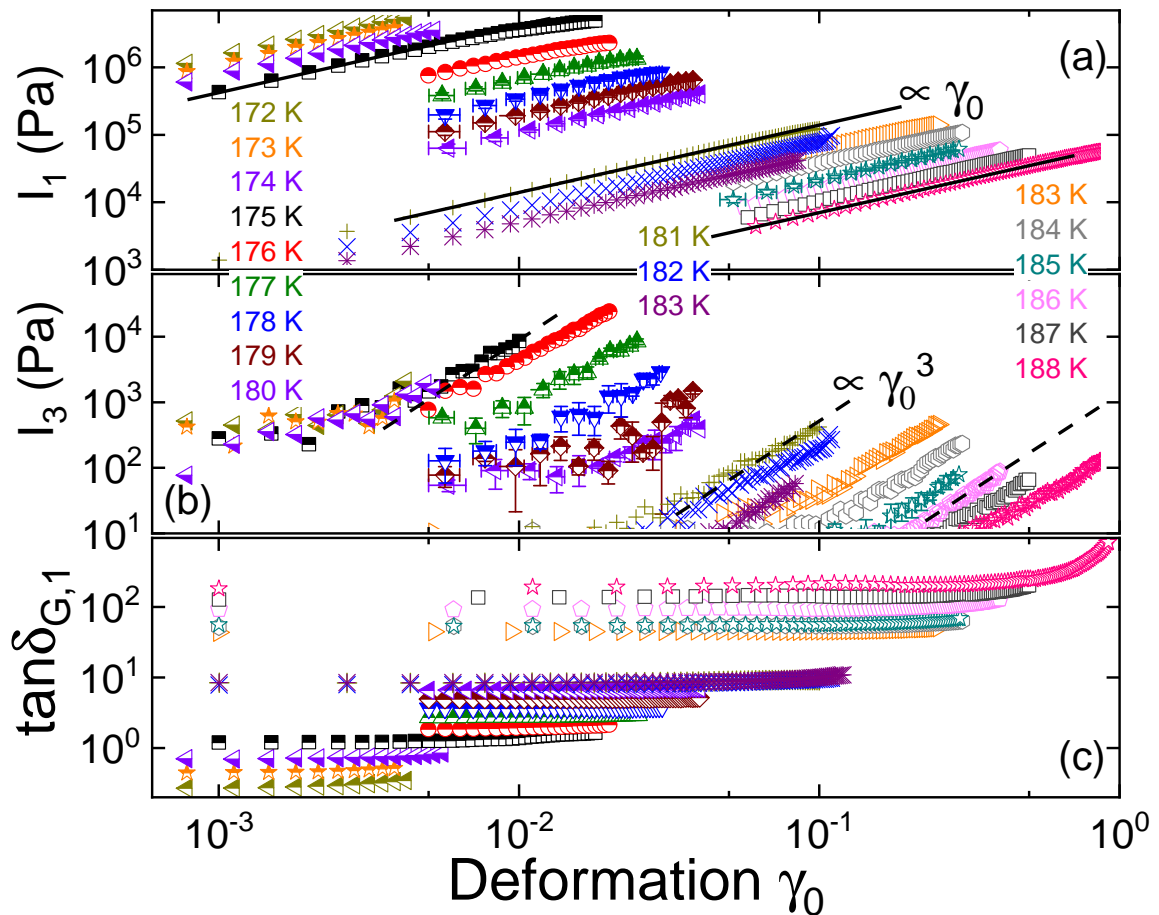
Bis hierhin konnte gezeigt werden, dass die linearen rheologischen Antwortspektren nicht immer eine gute Auflösung der zugrunde liegenden Prozesse zulassen. Aber die nichtlineare Antwort  ${}^3Q_0$  zeigt eine universelle Form in den bisher gezeigten Substanzen und auch in den in der Literatur studierten Polymeren wie in [CAH<sup>+</sup>16]. In Systemen, in denen die Relaxationsprozesse der Debye- und OH-Mode spektral übereinander liegen und die Terminalmode charakterisieren, kann das Maximum in der Nichtlinearität auf diese spektrale Position zurückgeführt werden. Sind diese jedoch spektral nicht gleich, wie im Beispiel des 2E1H, bildet sich das Maximum der Nichtlinearitäten zwischen der langsamsten Mode und dem intermediären Prozess, wobei die zugrunde liegende mikroskopische Ursache noch verschlossen bleibt.

### 7.2.3 MAOS-Messungen an hydroxylterminierten Polymeren

Als zusätzliche Beispiele sollen hier zwei hydroxylterminierte Polydimethylsiloxansysteme, die in Tabelle 3.3 aufgelistet sind PDMSOH<sub>550</sub> und PDMSOH<sub>1100</sub> präsentiert werden. Diese sind von Gelest bezogen und haben eine angegebene Reinheit von über 97%. Diese Oligomere können aufgrund ihrer OH-Terminierung Wasserstoffbrücken ausbilden.

Um zu überprüfen, welche Prozesse den linearen Messgrößen zugrunde liegen werden MAOS-Messungen an den Substanzen durchgeführt. Zuerst werden die Rohdaten der MAOS Messung des kürzeren Oligomers PDMSOH<sub>550</sub> gezeigt:

Die Intensitäten  $I_1$  und  $I_3$  sind für die in der Abbildung 7.19 gemessenen Temperaturen mit verschiedenen Messgeometrien präsentiert.



**Abbildung 7.19:** Deformationsamplitudenabhängige Intensitäten  $I_1(\gamma_0)$  im oberen Bildabschnitt sowie  $I_3(\gamma_0)$  unten für die Substanz PDMSOH<sub>550</sub> gemessen bei den angegebenen Temperaturen mit der 4 mm-Messgeometrie bei 172 K bis 180 K (halb gefüllte Symbole), mit der 8 mm-Messgeometrie bei 181 K bis 183 K (Kreuze) und mit 12 mm-Messgeometrie von 183 K bis 188 K (offene Symbole) gemessen bei  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz. (c) zeigt die Verlustfaktoren der verschiedenen Temperaturen. Aus [BHGBed] entnommen und überarbeitet.

Die Temperaturbereiche sind in der Abbildung getrennt aufgelistet: Die 4 mm-Messgeometrie deckt Temperaturen von  $172 \text{ K} \leq T_{\text{mess}} \leq 180 \text{ K}$ , 8 mm die Temperaturen  $181 \text{ K} \leq T_{\text{mess}} \leq 183 \text{ K}$  und die 12 mm  $183 \text{ K} \leq T_{\text{mess}} \leq 188 \text{ K}$ , jeweils in 1 K-Schritten, ab.



In der Abbildung 7.19 sind die Intensitäten  $I_1$  in Abbildungsteil (a) und  $I_3$  im Teil (b) deformationsabhängig aufgetragen.

Für kleine Deformationsamplituden  $\gamma_0$  zeigen die nichtlinearen Messungen der  $I_3$  in Abbildung 7.19 verrauschte Messwerte. Einige sind hierbei mit Fehlerbalken gekennzeichnet. Aufgrund der Zusammenfassung von drei umliegenden Messwerten zur besseren Übersicht, bilden diese die Grenzwerte der zusammengefassten Messpunkte. Zu höheren Deformationen wird in  $I_3$  eine  $\gamma_0^3$ -Abhängigkeit angenommen. Im Abbildungsteil (a) ist für die halb gefüllten, schwarzen Quadrate eine Gerade eingezeichnet, die das erwartete lineare Verhalten verdeutlicht. Zu tiefen Temperaturen, am besten sichtbar bei  $T = 175$  K, überwiegen Abweichungen von  $I_1$  von einem linearen Verhalten bei großen  $\gamma_0$ . In diesem  $\gamma_0$ -Bereich sind auch die  $I_3$ - und damit die  $G_{33}$ -Einflüsse signifikant ungleich Null.

Auffällig in dieser Abbildung ist der Bereich im Übergang der 4 mm- zur 8 mm-Messgeometrie. Hierbei ist eine Lücke in der Darstellung der  $I_1$  zu erkennen. Der Temperaturabstand ist jedoch für alle gezeigten Messgrößen nur  $\Delta T = 1$  K. Außerdem überlappen die Messpunkte der Temperaturen  $T_{8\text{mm}} = 183$  K (braun) und  $T_{12\text{mm}} = 183$  K (orange) nicht. Dies deutet auf ein fehlerhaftes Befüllen ( $\Delta I_1, \Delta I_3$ ) bzw. auf falsch eingestellte Radialkomplianzwerte ( $\Delta \nu_{\text{mess}}$ ) der Messgeometrie hin.

Ein Fehler in der Messfrequenz ( $\Delta \nu_{\text{mess}}$ ) lässt sich dadurch beheben, dass die Auswertungen relativ zu anderen Messtemperaturen bzw. Frequenzen durchgeführt werden. Das bedeutet, die Auswertung der einzelnen Messtemperaturen  $T_{\text{mess}}$  erfolgt relativ zur Referenztemperatur  $T_{\text{ref}}$  (Masterkurvenerstellung). Dadurch ergibt sich für jedes  $T_{\text{mess}}$  ein Verschiebefaktor  $a_T$ , der beim Übergang zu verschiedenen Messgeometrien auch bei gleicher  $T_{\text{mess}}$  unterschiedlich sein kann. Abbildung A.5, im Anhang, zeigt eine solche Verschiebung der Verlustfaktoren  $\tan(\delta)$  bei gleicher  $T_{\text{mess}}$  aber verschiedenen Messgeometrien. Daher ist diese Fehlerquelle bei der Präsentation der  $^1Q_0$ - und  $^3Q_0$ -Werte durch Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) zu vernachlässigen.

Der Füllfaktor der Probensubstanz im Messspalt zwischen den Messgeometrien kann aufgrund von zusätzlichen Abschirmmaßnahmen der fluiden Substanz gegenüber dem Kühlmechanismus des Rheometers nicht eindeutig untersucht werden. Jedoch werden die Messgrößen auch relativ zueinander untersucht, weshalb der Einfluss des Füllfaktors ebenfalls gering sein sollte, wenn die nichtlinearen Messgrößen ( $I_1, I_3, I_5, \dots$ ) eine identische  $G_\infty$ -Abhängigkeit aufzeigen. Die Fehlerquellen, die in den Rohdaten sichtbar sind, fallen somit in der Auswertung durch relative Betrachtungen nicht ins Gewicht.

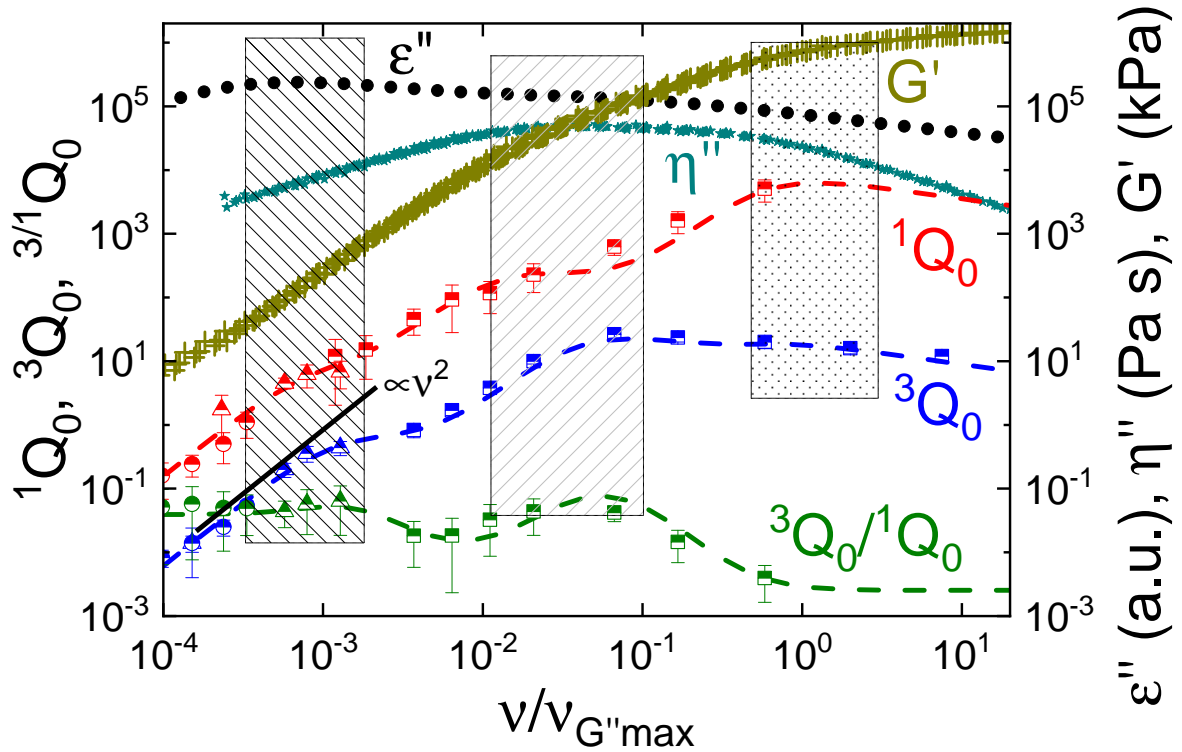
Außerdem sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Abhängigkeiten der Intensitäten  $I_1$  und  $I_3$  bei niedrigen Temperaturen, was hier hohen Frequenzen nahe der strukturellen Relaxation entspricht, kaum aufgelöst werden können ( $T_{\text{mess}} = 172 - 174$  K).

Hier machen sich Ablöseerscheinungen und andere unerwünschte Effekte in der MAOS-Messung schnell bemerkbar. Dies resultiert aus einem schnellen Übergang vom SAOS- in den LAOS-Bereich bzw. einem kleinen Deformationsfenster, in dem der MAOS-Bereich liegt. Um die Auflösung in solch einem Fall zu erhöhen, wird im späteren Verlauf eine weitere Messmethode vorgestellt und angewendet.

Der über die TTS bestimmte spektrale Verlauf der Nichtlinearitätsparameter  $^1Q_0$  und  $^3Q_0$  ist in Abbildung 7.20 zu einer Referenztemperatur von  $T_{\text{ref}} = 175$  K dargestellt. In der Abbildung enthalten sind außerdem der dielektrische Verlust  $\epsilon''$  der Substanz PDMSOH<sub>550</sub> aus [XCS+16] als schwarze Kreise, sowie die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Speichermodulmasterkurve  $G'$  als goldene Kreuze, der Imaginärteil der Viskosität als cyan Sterne und das Verhältnis der Nichtlinearitätsparameter  $^3/1Q_0$  in grün. Anhand der linearen Messgrößen ist zu erkennen, dass die dielektrische Spektroskopie und die Rheologie verschiedene dem Gesamtspektrum zugrunde liegende Prozesse detektieren können.



Während sich die langsamste Mode in der  $\varepsilon''(\nu)$ -Darstellung auf der reduzierten Frequenzskala bei  $\nu \approx 10^{-3}$  Hz befindet, ist die langsamste in der Rheologie detektierbare Mode bei  $\nu \approx 10^{-2}$  Hz. Um hierauf weiter einzugehen, werden zunächst die Verläufe der Nichtlinearitätsparameter beschrieben.



**Abbildung 7.20:** Für PDMSOH<sub>550</sub> sind die nichtlinearen Parameter  ${}^1Q_0$  in rot,  ${}^3Q_0$  in blau und  ${}^{3/1}Q_0$  in grün je als halb gefüllte Symbole gegen die Frequenz aufgetragen. Außerdem sind die Verlustmodulmasterkurve  $G''$  und  $\varepsilon''$  [XCS<sup>+</sup>16], auf den  $\alpha$ -Prozess normiert und in der Amplitude skaliert, eingezeichnet. Die detektierten Bereiche sind als drei schraffierte Rechtecke für (niederfrequent) transiente Strukturen, (Mitte) kovalente Strukturen und (hochfrequent) strukturelle Relaxation gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien entsprechen einer Anpassung mit Gleichung 7.35, als Superposition von drei dieser Funktionen. Aus [BHGBed] entnommen und überarbeitet.

Die gezeigten Nichtlinearitäten in rot und blau zeigen für tiefe Frequenzen die schon an anderen Beispielen in dieser Arbeit gezeigte  $\nu^2$ -Abhängigkeit (vergleiche auch Gleichung 7.34). Nach Durchlaufen einiger Steigungsänderungen fallen beide Parameter zu hohen Frequenzen wieder ab. In der Darstellung der  ${}^1Q_0$  sowie der  ${}^3Q_0$  geschieht dies im gleichen Maße, wie das Verhältnis  ${}^{3/1}Q_0$  in grün durch einen konstanten Wert im Hochfrequenzbereich anzeigt. Die hochfrequenten Steigungen proportional zu  $\omega^{-k}$  zeigen einen Steigungsparameter  $k = 0,17$ . Zur Auswertung des Gesamtverlaufs der Nichtlinearitätsparameter wird die Gleichung 7.31 herangezogen und eine Superposition mehrerer Funktionen dieser Art an die Daten angepasst.

Diese sieht wie folgt aus:

$${}^3Q_0(\omega\tau) = \sum_{i=1}^3 a_i \cdot \frac{(\omega^2\tau_i^2)}{1 + b(\omega\tau_i)^{2+k}}. \quad (7.35)$$

Die Werte  $b$  und  $k$  sind wie in [CAH<sup>+</sup>16] konstant gehalten bei  $b = 2$  und  $k = 0,35$ , da diese bereits in den Beispielen zuvor eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten ergaben. Die Summation der Gleichung 7.31 beinhaltet insgesamt drei detektierbare Prozesse, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Die erhaltenen Parameter der Anpassung an den Nichtlinearitätsparameter dritter Ordnung sind  $a_1 = 1,5$ ,  $\tau_1 = 100$  s,  $a_2 = 60$ ,  $\tau_2 = 3$  s,  $a_3 = 20$ ,  $\tau_3 = 0,2$  s. Die zugehörige Linie bildet die gestrichelte, blaue in Abbildung 7.20.

Für den Nichtlinearitätsparameter erster Ordnung in rot wird die gleiche Anpassung an die Daten vollzogen und so die rote gestrichelte Linie mit den Parametern  $a_1 = 15$ ,  $\tau_1 = 150$  s,  $a_2 = 600$ ,  $\tau_2 = 10$  s,  $a_3 = 17000$ ,  $\tau_3 = 0,2$  s gewonnen.

Dieser einfache Ansatz, Gleichung 7.35, ist in der Lage, die wesentlichen Merkmale der Messdaten nachzubilden.

Der niederfrequente Plateauwert des Verhältnisses liegt hierbei bei  $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ , was vergleichbar mit Literaturdaten von anderen Systemen in [SH19] ist.

Um nun auf die dem Gesamtspektrum zugrunde liegenden Prozesse einzugehen, werden die Merkmale der Nichtlinearitätsparameter mit den linearen Messgrößen verglichen. Es ist zu erkennen, dass der Frequenzbereich, in dem sowohl  $^1Q_0$  als auch  $^3Q_0$  ihre Endsteigung ( $\propto \nu^2$ ) erreichen, dem Dynamikbereich des langsamsten dielektrischen Prozesses entspricht (vgl. niederfrequenten, schraffierten Bereich).

Das bedeutet, dass die langsamste detektierbare Mode eine Assoziation der kovalent gebundenen, kurzen Polymere darstellt.

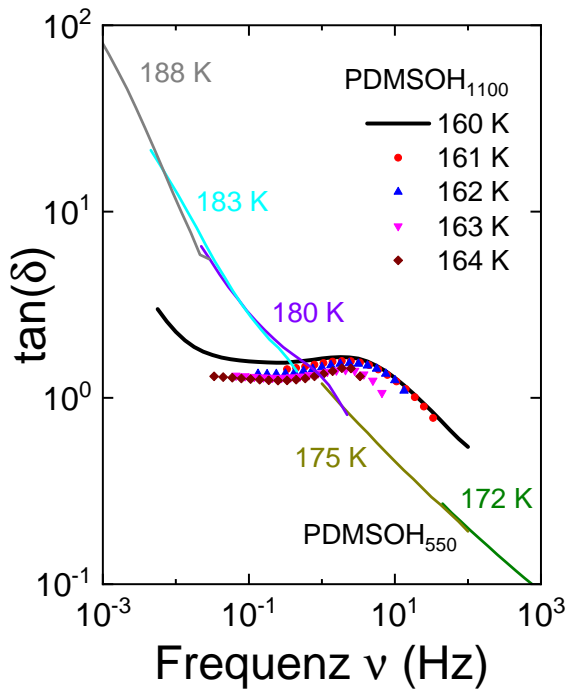
Die nichtlineare Detektion im hochfrequenten Bereich lässt die Vermutung zu, dass hier die strukturelle Relaxation also Segmentmode bzw.  $\alpha$ -Relaxation des PDMSOH<sub>550</sub> stattfindet, hervorgehoben durch den hochfrequenten gepunktet dargestellten Bereich.

Der dazwischenliegenden, ausgeprägten Relaxationsmode müssen somit die kovalenten Polymerstrukturen zugrunde liegen, angedeutet durch den in der Mitte liegenden schraffierten Bereich. Auffällig ist, dass die linearen Antwortspektren der dielektrischen Spektroskopie und der Rheologie nur jeweils zwei dieser drei Bereiche abdecken können. Die strukturelle Relaxationsmode, die mittels dielektrischer Spektroskopie ermittelt werden kann, liegt dabei zwischen der strukturellen Relaxation und der kovalenten Bindung der Oligomere (detektiert mit der Rheologie), während die Debye- bzw. Terminalmodenrelaxation in der linearen dielektrischen Spektroskopie wie auch in den nichtlinearen rheologischen Parametern detektiert werden kann.

Die Überstrukturbildungen durch Wasserstoffbrücken gehen in den linearen Messgrößen unter. Es ist jedoch möglich, diese mithilfe der MAOS-Messmethode aufzulösen.

Als das nächstgrößere Oligomer mit ähnlichen Eigenschaften sollte PDMSOH<sub>1100</sub> weitere Einblicke in die den linearen Spektren zugrunde liegenden Prozesse liefern. Jedoch zeigt es ein Verhalten, welches in den bisher gezeigten Substanzen in dieser Arbeit nicht auftritt, die Zeit-Temperatur-Superposition schlägt fehl. Dies ist in Abbildung 7.21 dargestellt.

Zuerst wird auf die Verlustfaktoren  $\tan(\delta)$  eingegangen. In Abbildung 7.21 fällt der durchgehende Verlauf der Substanz PDMSOH<sub>550</sub> auf, der sich von 172 K bis 188 K erstreckt. Dagegen ist der gezeigte Temperaturbereich des PDMSOH<sub>1100</sub> eher klein. In dem hier gezeigten 4K-Unterschied von 160 K bis 164 K unterscheiden sich die Verlustfaktoren so stark, dass keine eindeutige Bestimmung der Verschiebefaktoren zur Masterkurvenbestimmung und Nutzung der TTS möglich ist. Dieses Verhalten des PDMSOH<sub>1100</sub> deutet auf eine signifikante thermisch bedingte Reorganisation des Wasserstoffbindungsnetzwerks hin, bereits in dem relativ geringen Temperaturbereich, in dem rheologische Experimente durchgeführt wurden. Aufgrund der Unsicherheit bei der Bestimmung von Verschiebefaktoren, die jedoch erforderlich sind, um die nichtlinearen Ergebnisse zuverlässig zu analysieren, werden die Ergebnisse des PDMSOH<sub>1100</sub> gezeigt aber nicht mit weiteren verglichen.



**Abbildung 7.21:** Der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  von PDMS-OH<sub>550</sub> und PDMS-OH<sub>1100</sub> wird in Bezug auf eine Referenztemperatur von 175 K dargestellt. Für PDMS-OH<sub>550</sub> werden die verschobenen Verlustfaktoren für 172 K, 180 K, 183 K und 188 K als Linien dargestellt. Für PDMSOH<sub>1100</sub> werden die Verlustfaktoren für 161 K, 162 K, 163 K und 164 K (Symbole) auf 160 K (schwarze Linie) verschoben, die hier als Referenztemperatur gewählt wird. Aus [BHGBed] entnommen und überarbeitet.

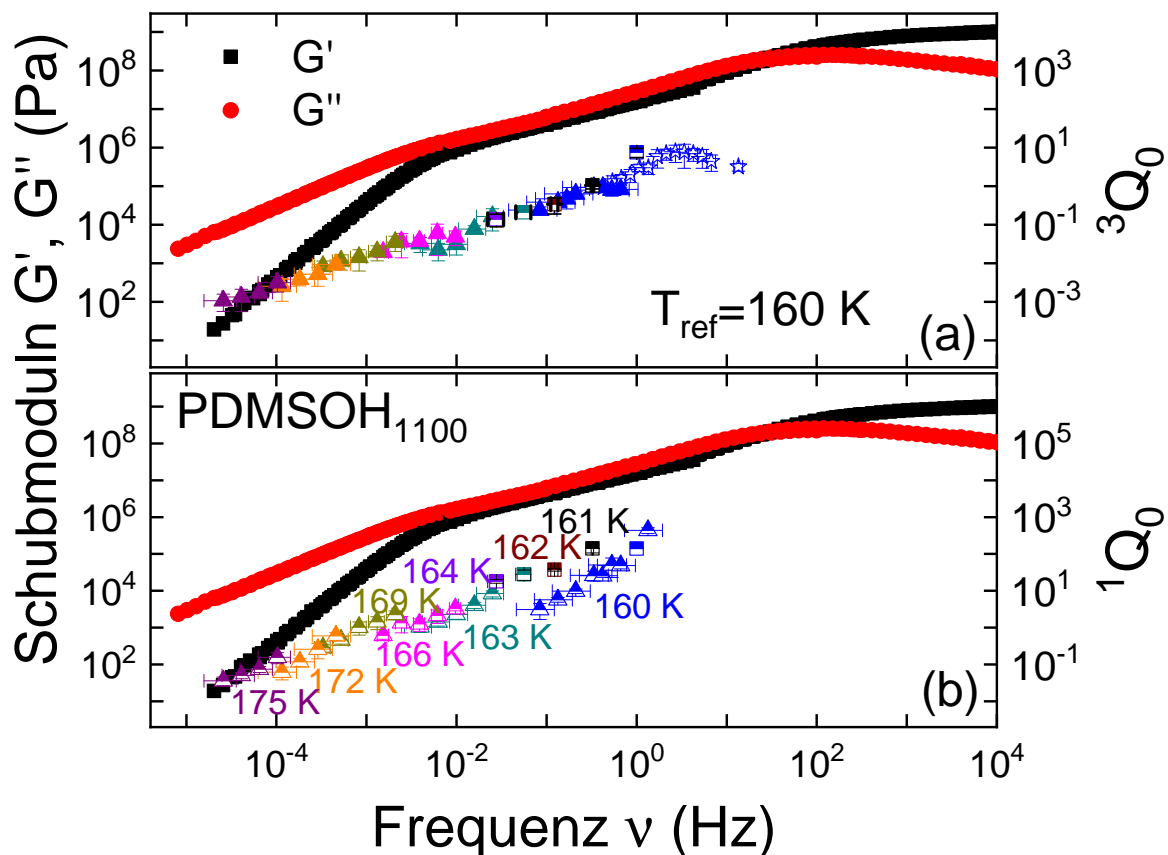
Die Unterschiede in der Amplitude des Verlustfaktors rühren von der bereits genannten signifikanten, thermisch bedingten Reorganisation des Wasserstoffbindungsnetzwerks her. Dieses äußert sich in verschiedenen Temperaturabhängigkeiten der Schubmoduln  $G'$  und  $G''$ , was aufgrund der Berechnung des  $\tan(\delta) = G''/G'$  naheliegt. In Abbildung 7.22 sind die Masterkurven der Substanz trotzdem präsentiert. Diese sind so verschoben, dass der Verlauf der Verlustfaktoren übereinstimmt, sie also zumindest parallel verlaufen, wenn auch nicht dieselbe Amplitude zeigen, wie schon in Abbildung 7.21 zu sehen.

Abbildung 7.22 (a) umfasst nicht nur die linearen Messgrößen  $G'(\nu)$  und  $G''(\nu)$ , sondern auch die intrinsische Nichtlinearität  ${}^3Q_0$  sowie in Abbildungsteil (b) die  ${}^1Q_0$ . Beide beziehen sich in ihrer Amplitude auf die rechten Achsen. Die temperaturabhängigen Schubmoduln  $G'$  in schwarz und  $G''$  in rot sind von Gabriel Honorio [Hon18] gemessen, wie auch die Nichtlinearitätsmessungen der Temperaturen 160 K, 163 K, 166 K, 169 K, 172 K und 175 K. Die Verlustfaktoren sowie die absoluten Werte der Nichtlinearitäten sind im Rahmen dieser Dissertationsschrift für die Temperaturen 160 K, 161 K, 162 K, 163 K und 164 K bestimmt.

Die Messung bei konstanter Temperatur (160 K, 163 K, 166 K, 169 K, 172 K und 175 K) und veränderter Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}}$  ergibt ein stufenartiges Verhalten in  ${}^1Q_0$ , während  ${}^3Q_0$  einen durchgehenden Verlauf zeigt, jedoch kein Merkmal aufweist, wie in den vorherigen Substanzen. Die Terminalmode, die in den vorangegangenen Beispielen eine Maximumsausprägung der intrinsischen Nichtlinearität  ${}^3Q_0$  zeigte, ist in PDMSOH<sub>1100</sub> ohne jegliches Merkmal.

Der  ${}^1Q_0$ -Parameter der Messungen bei konstanter Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz und veränderter Messtemperatur zeigt einen Verlauf, der nicht mit den bei gleichen Temperatur und variierter Frequenz bestimmten übereinstimmt (Abbildung 7.22 (b)).

Um ein aussagekräftiges Gesamtspektrum des PDMSOH<sub>1100</sub> zu erhalten, muss daher bei geeigneter Messtemperatur das gesamte Spektrum durchgetestet werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde. Dadurch wären bessere Einblicke in die Bildung von Wasserstoffbrückennetzwerken in dieser Stoffgruppe möglich, sowie auch ein besseres Verständnis der Temperaturabhängigkeit der Bildung und Behinderung von ebendiesen.



**Abbildung 7.22:** Der Schubmodul  $G'$  (schwarz) und  $G''$  (rot) des PDMSOH<sub>1100</sub> wird für eine Referenztemperatur von 160 K angezeigt. Im Rahmen (a) wird der Nichtlinearitätsparameter  ${}^3Q_0$  hinzugefügt und im Rahmen (b) der Parameter  ${}^1Q_0$ . Die nichtlinearen Parameter werden bei den farblich angegebenen Temperaturen aufgezeichnet. Aus [BHGBed] entnommen und überarbeitet.

Es bietet sich nun an, die gemessenen Nichtlinearitätsdaten mit Theorien zu vergleichen. Aufgrund der Fülle an Theorien sind diese nur im Anhang mit ihren zugehörigen Vorhersagen für die Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_0$  und  ${}^3Q_0$  sowie für  ${}^{3/1}Q_0$  dargestellt. Das Problem, das sich hier zeigt, ist, dass sich die Theorien auf monoexponentielle Relaxationsmoden beschränken, also keine Überlagerungen mehrerer von diesen darstellen. Um einen Vergleich zwischen Theorie und experimentellen Daten zu gewährleisten, muss also untersucht werden, welche Prozesse durch welche Theorien dargestellt werden können. In einer Flüssigkeit, in der diese Prozesse starke Überlagerung zeigen, ist daher ein Vergleich schwer. Um jedoch eine Überlagerung zu umgehen, sollen im nächsten Kapitel die einfachen Flüssigkeiten aus Kapitel 4 im Hinblick auf ihre Nichtlinearitätsparameter untersucht werden.

## 7.3 Nichtlineare Anregung der strukturellen Relaxationsprozesse: Die SMS-Methode

Bisher wurde gezeigt, dass die Nichtlinearitätsmessungen im Bereich niedriger Frequenzen und Modulwerte möglich ist und dass dieser Messbereich bis in die Nähe der strukturellen Relaxation erweitert werden kann. Es stellen sich dabei jedoch Probleme ein. Unerwünschte Effekte, wie Ablöseerscheinungen der Probensubstanz von der Messplatte, beschränken die Nichtlinearitätsmessungen. Diese treten besonders stark auf, wenn die Moduln  $G^*(\nu)$  bzw. die Viskositäten  $\eta^*(\nu)$  der Substanz hoch sind, also im Bereich der strukturellen Relaxation.

Um die Detektion einzelner nicht überlagerter Relaxationsprozesse möglich zu machen und zu charakterisieren, müssen Substanzen vermessen werden, bei denen aufgrund ihrer chemischen Struktur oder durch physikalische Experimente ausgeschlossen werden kann, dass diese Überstrukturen bilden und damit Überlagerungen von unterschiedlichen Relaxationsprozessen zeigen. Um die Charakterisierung der strukturellen Relaxation zu ermöglichen, soll in diesem Kapitel die SAOS-MAOS-SAOS (kurz SMS)-Methode erläutert werden und auf einige Substanzen angewendet werden.

### 7.3.1 Messverfahren der SMS Methode

Ähnlich dem in der dielektrischen Spektroskopie genutzten Messverfahren aus den Arbeiten [SR15, SR14, WSBG18, YGSR15, YGR16], sollen hier sinusförmige Anregungen der Form SAOS-MAOS-SAOS genutzt werden, um die Nichtlinearitätsparameter der zu messenden Substanzen zu bestimmen. Die sinusförmige Anregung sieht wie folgt aus (vgl. Gleichung 2.30):

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0). \quad (7.36)$$

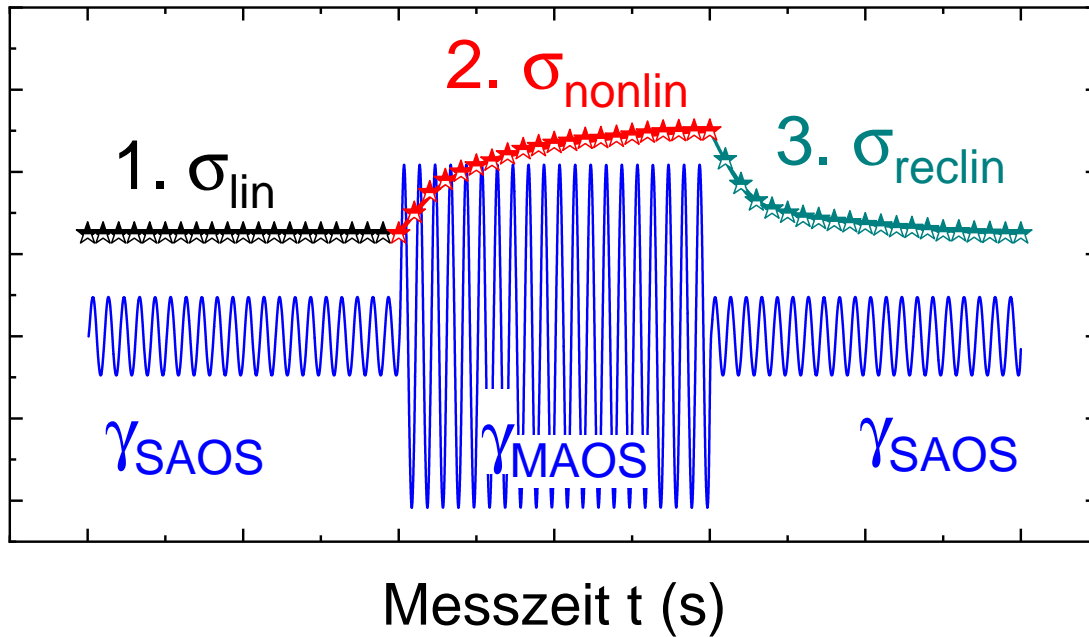
Diese in die Schubspannungsgleichung 2.27 eingesetzt, ergibt den Zusammenhang:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \sin(\omega t + \varphi_0) = G\gamma_0 \sin(\omega t). \quad (7.37)$$

Die sinusförmige Anregung wird in den Messungen mit 16 Stützstellen approximiert. Durch die hohe Anzahl an Stützstellen des Sinus soll die Anregung gerader Harmonischer unterdrückt werden (vgl. z. B. [Leb05]).

Eine Messung der SMS-Methode ist in Abbildung 7.23 schematisch dargestellt und läuft, bei der Messfrequenz  $\omega_{\text{mess}} = 2\pi\nu_{\text{mess}}$  dreigeteilt ab:

1. Messung der linearen Schubspannungsantwort  $\sigma_{\text{lin}}$  bei kleiner Deformationsanregung  $\gamma_{\text{SAOS}}$ .
2. Nichtlineare Anregung mit mittlerer Deformationsamplitude  $\gamma_{\text{MAOS}}$  und Messung der nichtlinearen Antwort  $\sigma_{\text{nonlin}}$ . Hier ist das Aufbauen der nichtlinearen Antwort detektierbar.
3. Messung einer weiteren linearen Antwort  $\sigma_{\text{reclin}}$  (Rückkehr) bei kleiner Deformationsamplitude  $\gamma_{\text{SAOS}}$ . Hierbei ist das Abklingverhalten der Nichtlinearität detektierbar, bis die gemessene Antwort der aus 1. entspricht.



**Abbildung 7.23:** Messverfahren der SMS-Methode. Die lineare Spannungsantwort  $\sigma_{lin}$  kann bei kleiner Anregungsamplitude  $\gamma_{SAOS}$  detektiert werden. Die Identifikation der nichtlinearen Anregung  $\sigma_{nonlin}$  bei mittlerer Anregung  $\gamma_{MAOS}$ , sowie der zeitliche Verlauf können detektiert werden. Das Abklingen der Nichtlinearität, also die Rückkehr der Messgröße  $\sigma_{nonlin}$  zu  $\sigma_{lin}$ , kann durch die Zeitabhängigkeit von  $\sigma_{reclin}$  bei nachfolgender Anregungsamplitude  $\gamma_{SAOS}$  detektiert werden.

Die Messmethode bietet folgende Anwendungen:

1. **Transiente Analyse** ( $\tau_{rec}$ ):

Es wird jeder Zyklus durch Integration des Betrags der aufgenommenen Schwingung der Schubspannungsantwort  $\sigma(t)$  untersucht. Die Fläche des Betrags von  $\sigma(t)$  gibt ein gutes Maß für die Amplitude der Messgröße.

Außerdem kann die Zunahme (MAOS) bzw. Abnahme (zweites SAOS) der Schubspannungsamplitude gemessen und so der transiente Charakter der Messgröße untersucht werden.

Es soll der Übertrag der Energie, der nichtlinearen Messung, auf die Substanz gemessen werden, bzw. wie lange es dauert bis diese Energie aufgenommen ist. Es wird, wie in [Abbildung 7.1](#) gezeigt, ein Subensemble des Gesamtspektrums, mit charakteristischer Relaxationsfrequenz  $\omega_{char} = 1/\tau_{char}$ , durch Zuführung von Energie bei dieser Frequenz  $\omega_{char}$  angeregt. Dadurch ändert sich seine charakteristische Frequenz. Diese Änderung ist nicht simultan, sondern wird mit der Zeit aufgebaut. Die daraus resultierende Amplitudenänderung der Messgröße ist bei der Frequenz  $\nu_{mess} = \omega_{char}/2\pi$  oder anderen Frequenzen detektierbar [[SR15](#)].

In dieser Dissertationsschrift sind die Frequenzen, bei denen angeregt und gemessen wird, identisch.

Die Grundidee hinter dieser Art der Detektion ist in [Abbildung 7.23](#) gezeigt. Hier ist der schematische Verlauf einer sinusförmigen Deformationsanregung  $\gamma(t)$  in blau dargestellt, in schwarz, rot und cyan die Schubspannungsamplitude  $\sigma(t)$  einer Substanz.

Anfangs, im linearen Antwortbereich ( $\gamma_{\text{SAOS}}$ ), zeigt sich eine konstante Schubspannungsamplitude  $\sigma_{\text{lin}}$  (schwarze Sterne). Bei Einschalten eines hohen Scherfeldes ( $\gamma_{\text{MAOS}}$ ) benötigt die Substanz eine gewisse Zeit  $\tau_{\text{rec}}$ , um auf diese Störung zu reagieren  $\sigma_{\text{nonlin}}$  (rote Sterne). Nachdem die Messgröße  $\sigma(t)$  einen Plateauwert annimmt, wird die Amplitude der Deformationsanregung wieder verringert ( $\gamma_{\text{SAOS}}$ ). Es stellt sich eine zeitabhängige Änderung der Messgröße  $\sigma_{\text{reclin}}$  (cyan Sterne) ein. In dielektrischen Studien an verschiedenen Flüssigkeiten wurde gezeigt, dass der Anstieg des detektierbaren Signals schneller sein kann als sein Zerfall [YGSR15, YGR16]. Um die transiente Reaktion der Substanz auf das äußere Feld quantitativ zu analysieren, wird das Integral des Betrags jeder Schwingung einzeln ausgewertet und gegen den Zeitpunkt der letzten Sinusstützstelle aufgetragen. Dies wird auch durchgeführt um die vorhandene Phasendifferenz und dadurch zusätzliche Auswerteschritte zu umgehen. Das Integral wird über die Gleichung 7.38 für jede Schwingungsperiode einzeln bestimmt:

$$\frac{1}{\text{Periode}} \int_{\text{Periode}} |\sigma(t)| dt = \sigma(n), \quad (7.38)$$

mit der Periodennummer  $n$  und der daraus folgenden Zeitauflösung  $t = \frac{n}{\nu_{\text{mess}}}$ . Die Auswertung der zeitabhängigen Amplitudenverläufe kann dann über eine Kohlrausch-Funktion der Form:

$$\sigma(n/\nu_{\text{mess}}) = A \cdot e^{-(t/\tau_{\text{rec}})^\beta} + \sigma_{\text{eq}}, \quad (7.39)$$

mit der Amplitude  $A$ , der Rückkehrzeit  $\tau_{\text{rec}}$ , dem Streckungsparameter  $\beta$  und dem Plateauwert bei langen Zeiten  $\sigma_{\text{eq}}$ , erfolgen.

In dielektrischen Messungen wurde die transiente Reaktion auf das Ein- bzw. Ausschalten des Hochspannungsfeldes genutzt, um die Zeitskala der strukturellen Relaxation phänomenologisch zu identifizieren [SR14, WSBG18].

## 2. Amplitudenanalyse ( ${}^1Q_0$ ):

Bei der Amplitudenanalyse sollen Amplituden der einzeln aufgenommenen Schwingungsperioden untersucht werden, die Abweichungen bei Anregung mit hohem  $\gamma_0$  verglichen mit Anregungen mit niedrigem  $\gamma_0$  aufweisen. Der Anteil der Nichtlinearität am Gesamtspektrum kann dann über eine Subtraktion erhalten werden ( $\Delta G = G_{\text{MAOS}} - G_{\text{SAOS}}$ ).

Die Auswertung erfolgt über eine Anpassung einer Sinusschwingung (Gleichung 2.30) an die gemessenen Daten in einem Bereich, in dem der Plateauwert in den Messgrößen erreicht ist. Dadurch werden die Informationen der Phase  $\varphi$ , der Frequenz  $\nu$  und der Amplitude  $\gamma_0$  respektive  $\sigma_0$  erhalten.

Diese können dann wie in Gleichung 7.17 in die Darstellung des  ${}^1Q$ -Parameters umgerechnet werden. Dies ist in Gleichung 7.41 gezeigt:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{\sigma_{0,\text{MAOS}}}{\gamma_{0,\text{MAOS}}} - \frac{\sigma_{0,\text{SAOS}}}{\gamma_{0,\text{SAOS}}} \\ &= G_{\text{MAOS}} - G_{\text{SAOS}} \\ &= (G_{11} + G_{13}\gamma_0^2 + G_{15}\gamma_0^4 + \dots) - G_{11} \\ \Delta G &= G_{13}\gamma_0^2 + G_{15}\gamma_0^4 + \dots \\ \Delta G &\approx G_{13}\gamma_0^2 \end{aligned} \quad (7.40)$$

$$\frac{\Delta G}{\gamma_0^2 G_{11}} \approx \frac{G_{13}}{G_{11}} \approx {}^1Q. \quad (7.41)$$

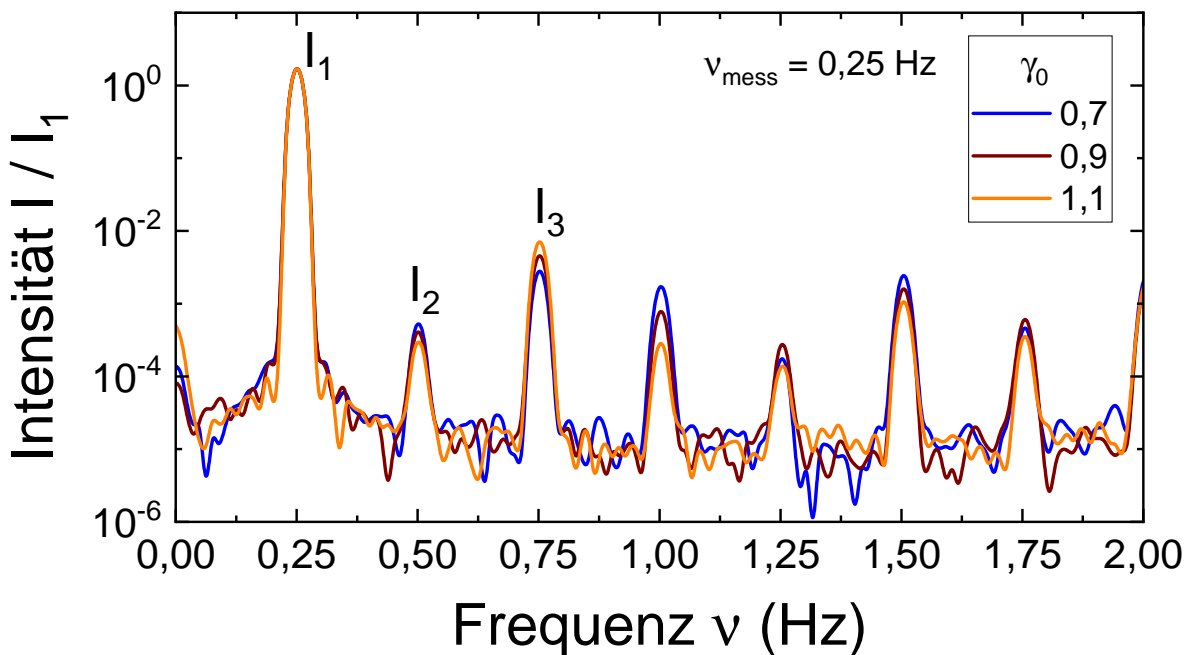


3. Fourier-Analyse ( ${}^3Q_0$ ):

Über eine Fourier-Analyse der aufgenommenen sinusförmigen Schubspannungen  $\sigma(t)$  kann auf die Intensitäten der höheren Harmonischen geschlossen werden. Diese sind das Maß für die Nichtlinearität in der MAOS-Messmethode der mechanischen Spektroskopie und werden in dieser Arbeit auch mit den durch MAOS-Messungen bestimmten Werten verglichen. Sie erweitern den Messbereich bis zur strukturellen Relaxation.

Nun soll das Ergebnis einer Fourier-Transformation der Sinusschwingungen der Substanz Indometacin folgen. Diese wird in einer MAOS-Messung direkt von der Rheometer-Software RheoCompass1.14 durchgeführt. Hierbei ist jedoch nicht ersichtlich, wie viele Messdurchläufe pro ausgegebenem Messpunkt in den ausgegebenen Wert einspielen. Außerdem unterscheidet das Messgerät nicht zwischen verrauschten und nicht-verrauschten Messwerten, wodurch eine Akkumulation über Schwingungen erfolgen kann, die keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern.

Außerdem kann bei zeitabhängiger Sinusanregung die Stützstellenanzahl erhöht werden, um eine bessere Sinuskurve zu erzeugen um die nichtlinearen Parameter quadratischer Ordnung, die, aufgrund von messgerätbedingten unvollkommenen Sinusanregungen entstehen [Leb05], zu unterdrücken. Zudem verringert eine erhöhte Stützstellenanzahl die Deformationsänderung an der Probensubstanz wodurch scherinduzierte Ablöseeffekte minimiert werden können. Daher eignet sich diese Methode für den Bereich hoher Modulwerte, in dem die normale MAOS-Analyse, die das Gerät vollzieht, zu geometrischen Änderungen der Probensubstanz führen kann.



**Abbildung 7.24:** Fourier-Transformation (mit Python) der Sinusschwingungen der Substanz Indometacin bei einer Frequenz  $\nu_{\text{mess}} = 0,25$  Hz. Die Amplitude ist auf den Wert der ersten Ordnung normiert. Die dritte Harmonische, mit  $I_3$  gekennzeichnet, steigt mit steigender Deformationsamplitude  $\gamma_0$  an. Außerdem sind zusätzliche harmonische Anregungen detektierbar.

Die Fourier-Analyse ist mit Python 3, mit dem `numpy.fft` package durchgeführt. Für die Apodisierung wird die Blackman-Fenster-Funktion [BT58], die die Anzahl der Messpunkte als Parameter benötigt und im `numpy` Paket implementiert ist, verwendet. Das Auswerteskript ist mit allen verwendeten Paketen im Anhang A.8 präsentiert. Ein beispielhaftes Ergebnis ist für Indometacin bei einer Messfrequenz von  $\nu_{\text{mess}} = 0,25$  Hz für verschiedene Anregungsamplituden in Abbildung 7.24 dargestellt. Dabei entsprechen die farbigen Linien den in der Abbildung gelisteten Anregungsamplituden  $\gamma_0$ .

Die Intensitäten werden in der harmonischen Analyse auf die Intensität  $I_1$  der Grundfrequenz normiert. Es bilden sich klare Intensitätsmaxima an den Stellen der Vielfachen der Grundfrequenz aus. Hierbei sind quadratische Terme wie auch ungerade Harmonische zu erkennen. Das Auftauchen gerader Harmonischer ist bereits erläutert und kann auf eine nicht perfekte Sinusanregung zurückgeführt werden [Leb05].

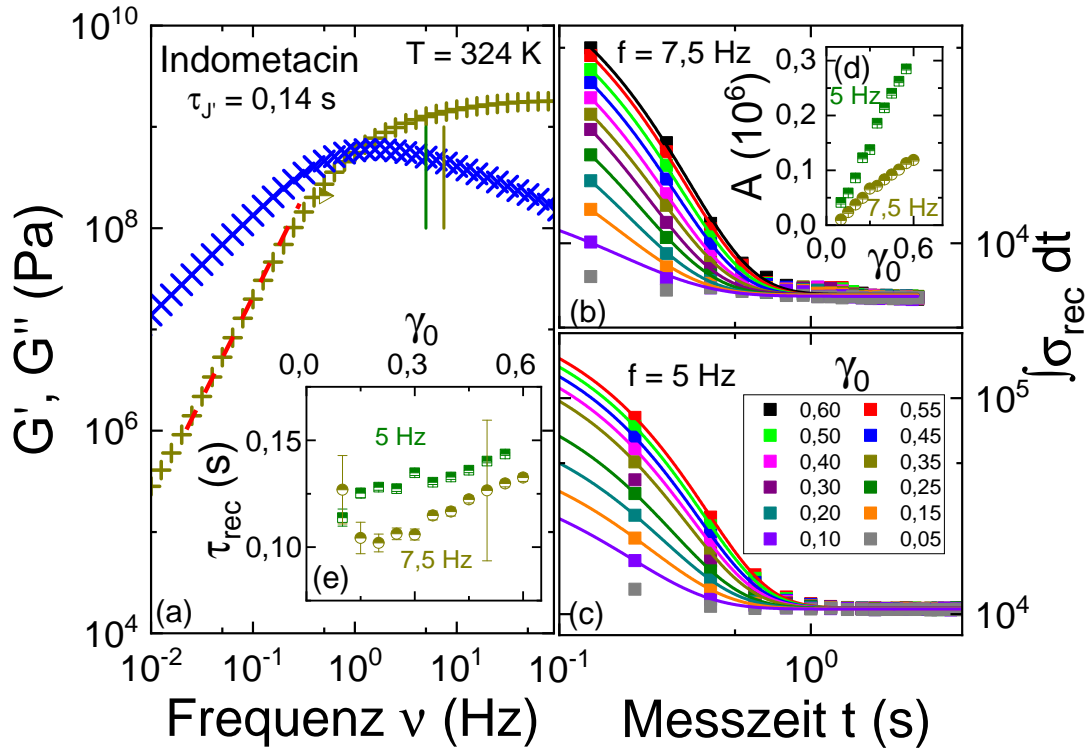
Die Maxima der Harmonischen  $I_3$  liegen ungefähr drei Größenordnungen über dem Untergrund, der bei ca.  $I_n/I_{\text{max}} = 10^{-5}$  liegt, und können also mit großer Genauigkeit gemessen werden.

Bei steigender Anregungsamplitude  $\gamma_0$  steigt der Parameter  $I_3/I_1$  an und kann, wie im Kapitel der MAOS-Messung, ausgewertet werden. Daraus kann dann der Parameter  ${}^3Q_0$  bestimmt werden.

Die Analyse erbringt außerdem, dass die Detektion höherer Harmonischer möglich ist ( $I_5, I_7, \dots$ ). Auf die Auswertungen dieser wird jedoch in dieser Dissertationsschrift noch verzichtet, sie eignet sich aber für spätere Projekte.

## 7.3.2 Indometacin

Zuerst sollen hier die Messungen an Indometacin präsentiert werden. Die Ergebnisse der transienten Analyse für die Frequenzen  $\nu_{\text{mess}} = 7,5 \text{ Hz}$  und  $\nu_{\text{mess}} = 5 \text{ Hz}$  bei  $T = 324 \text{ K}$  sind in Abbildung 7.25 gezeigt.



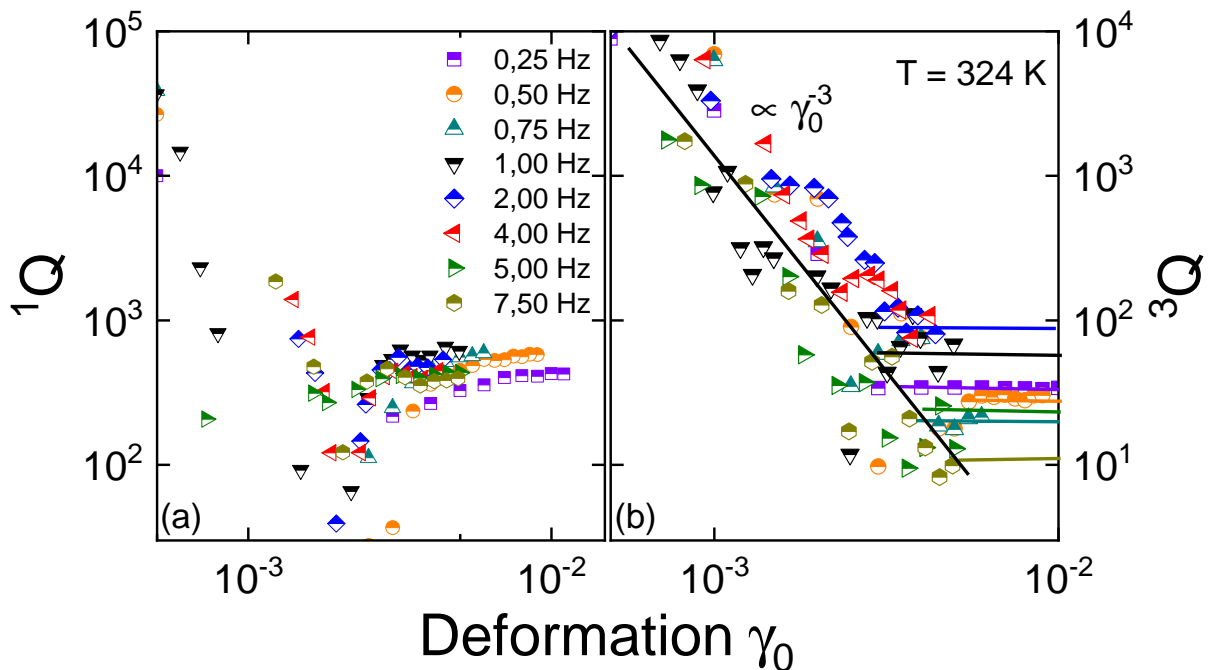
**Abbildung 7.25:** Messungen mit der SMS-Methode an Indometacin. (a) zeigt die frequenzabhängigen linearen Antwortfunktionen Speicher- ( $G'(\nu)$  in gold) und Verlustmodul ( $G''(\nu)$  in blau), sowie die eingestellten Messfrequenzen  $\nu_{\text{mess}} = 5 \text{ Hz}$  und  $\nu_{\text{mess}} = 7,5 \text{ Hz}$  als vertikale farbige Linien. In (b) und (c) sind die je Sinusschwingung integrierten Werte für  $\nu_{\text{mess}} = 7,5 \text{ Hz}$  (b) und  $\nu_{\text{mess}} = 5 \text{ Hz}$  (c) gegen die Messzeit  $t = \frac{n}{\nu_{\text{mess}}}$  aufgetragen. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung der Funktion 7.39. Die daraus gewonnenen Amplituden  $A$  sind in (d) und die Zeitskalen  $\tau_{\text{rec}}$  sind in (e) gegen die Anregungsamplitude  $\gamma_0$  aufgetragen.

Der Abbildungsteil (a) zeigt die frequenzabhängigen Speicher- ( $G'(\nu)$ , in gold) und die Verlustmodulspektren ( $G''(\nu)$ , in blau). Es sind die Positionen der Messfrequenzen für die transiente Analyse durch farbige vertikale Linien hervorgehoben. Die eingestellten nichtlinearen Anregungsamplituden, für diese Analyse, sind farblich aufgelöst und in den Abbildungsteilen (b) und (c) beschrieben. Bei einer Anregungsamplitude von  $\gamma_0 = 0,05 \%$  (grau) ist die Auswirkung der Anregungsamplitude so gering, dass eine Auswertung an diesen Daten nicht möglich ist. Die Anpassungen an die gewonnenen Werte höherer Anregungsdeformationen wurden mit Gleichung 7.39 durchgeführt und als durchgezogene Linien für die gezeigten  $\gamma_0$  eingetragen. Der Streckungsparameter ist hierbei  $\beta = 1$  gesetzt. Die Anpassungen ergeben die in Abbildungsteil (d) und (e) präsentierten Amplituden  $A$  und  $\tau_{\text{rec}}$ -Zeitskalen. Für  $\nu_{\text{mess}} = 5 \text{ Hz}$  stellen sich leicht erhöhte Werte, im Vergleich zu  $\nu_{\text{mess}} = 7,5 \text{ Hz}$ , ein. Diese Unterschiede sind jedoch gering, weshalb eine mittlere Rückkehrzeit von  $\langle \tau_{\text{rec}} \rangle = (0,125 \pm 0,015) \text{ s}$  angenommen werden kann.

Es ist also möglich eine Rückkehrzeitskala zu detektieren. Diese liegt ungefähr auf der bereits in Kapitel 4 gezeigten Relaxationszeit der strukturellen Relaxation von  $\tau_\alpha \approx 0,14\text{s}$ , die durch die Auswertung aus der Speicherkomplianz  $J'(\nu)$  bestimmt werden kann. Am Beispiel der Substanz NEA-NMF [HBGB19] kann für dielektrische Messungen gezeigt werden, dass die Zeit, die die Substanz benötigt um auf eine hohe Anregung zu reagieren und die Zeit, die die hohe Anregung braucht um wieder abzuklingen  $\tau_{\text{rec}}$ , als identisch angenommen werden können und der strukturellen Relaxationszeit entsprechen. In den in dieser Dissertationsschrift durchgeführten Messungen ist jedoch kein Aufbauen der nichtlinearen Anteile detektierbar. In der Literatur finden sich Beispiele [YGSR15, YGR16], die zeigen dass der Aufbau schneller ablaufen kann als der Abklingvorgang. Die Messungen, die hier dargestellt werden, zeigen ein ähnliches Verhalten. In anderen Worten: In der Messzeit der ersten Sinusschwingung im MAOS-Bereich ist der Aufbau der Nichtlinearität bereits abgeschlossen, wodurch keine Detektion transienter Effekte möglich ist.

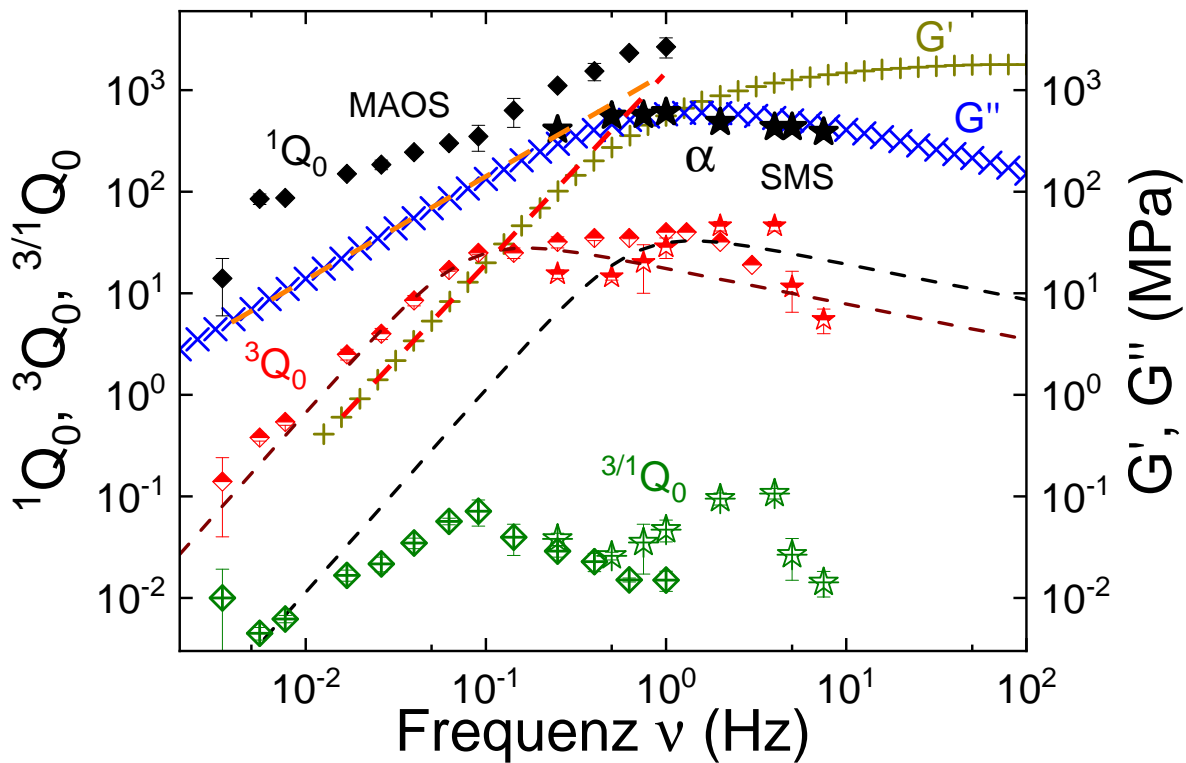
Nun sollen die Nichtlinearitätsparameter der Substanz Indometacin mit der SMS-Methode untersucht und bestimmt werden. Abbildung 7.25 suggeriert die Messung von nur zwei Frequenzen, jedoch war nur im Falle dieser zwei Frequenzen die Messung einer Rückkehrzeitskala möglich. Die Messfrequenz sollte die Voraussetzung  $\nu_{\text{mess}} \cdot \tau_R \geq 1$  erfüllen, um die Auswertung der Integralkurve zu ermöglichen, da sonst die nichtlineare Anregung bereits in der ersten Schwingungsperiode abklingt und nicht mehr detektierbar ist. Für die Nichtlinearitätsparameter ist es wichtig, dass die nichtlineare Anregung bereits abgeklungen ist, was also in diesem Beispiel für alle Messfrequenzen angenommen werden kann.

In Abbildung 7.26 ist die Auswertung der mittels SMS-Methode erhaltenen  $^1Q$ - und  $^3Q$ -Parameter für alle eingestellten Frequenzen bei der Temperatur  $T = 324\text{K}$  gezeigt.



**Abbildung 7.26:** Darstellung der Auswertung der  $^1Q$ -Messung (a) zur Bestimmung der Nichtlinearität  $^1Q_0$  und der  $^3Q$ -Messung (b) zur Bestimmung der Nichtlinearität  $^3Q_0$  für Indometacin. Die gemessenen Frequenzen bei der Temperatur  $T = 324\text{K}$  sind farblich unterschieden und in der Abbildung beschrieben. Die  $^3Q$ -Parameter zeigen im Bereich kleiner Deformationen eine  $\gamma_0^{-3}$ -Proportionalität.

Diese ist unterteilt in (a) die  $^1Q$ -Auswertung und (b) die  $^3Q$ -Auswertung und diese unterscheiden sich von ihrem Aussehen nicht von den mittels normaler MAOS-Messung erhaltenen Auswertekurven. Beide Nichtlinearitätsparameter fallen bei kleinen Deformationen  $\gamma_0 < 3 \cdot 10^{-3}$  ab und gehen dann in ein Plateau über, welches den Parameter  $^1Q_0$  bzw.  $^3Q_0$  definiert. Die Plateauwerte sind in Abbildungsteil (b) durch horizontale Linien verdeutlicht. Die Nichtlinearitätsparameter sollen nun mit den linearen Antworten von Indometacin verglichen werden.



**Abbildung 7.27:** Darstellung der Messergebnisse der linearen und nichtlinearen Messungen an Indometacin. Verlust- und Speichermodul sind in blau bzw. gold dargestellt mit Verlängerungen der Niederfrequenzflanke als orange und rote gestrichelte Linie. Die Ergebnisse der MAOS-Messungen sind als Rauten dargestellt. Rote halb gefüllte Rauten zeigen den  $^3Q_0$ -, schwarze, volle Rauten den  $^1Q_0$ - und grüne, gekreuzte Rauten den  $^{3/1}Q_0$ -Parameter. Die SMS-Messergebnisse sind als volle Sterne ( $^1Q_0$ ) halb gefüllte Sterne ( $^3Q_0$ ) und gekreuzte Sterne ( $^{3/1}Q_0$ ) dargestellt. Die gestrichelte braune und schwarze Linie zeigt jeweils eine Anpassung der Gleichung 7.31 an die Maxima der  $^3Q_0$  an.

In der linearen Antwort ( $G''(\nu)$  in blau und  $G'(\nu)$  in gold) der Substanz Indometacin zeigen sich keine zusätzlichen Relaxationsprozesse in der Moduldarstellung in Abbildung 7.27.

Die Nichtlinearitätsparameter  $^3Q_0$  in rot als halb gefüllte und  $^1Q_0$  in schwarz als volle Rauten sind mit der MAOS-Methode bei der Frequenz von  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz und verschiedenen Temperaturen  $T_{\text{mess}}$  in einem Bereich von 321 bis 337 K in  $\Delta T = 1$  K-Schritten gemessen, welche über die Verschiebefaktoren der TTS in Frequenzen umgewandelt wurden. Diese decken einen Bereich von  $3 \cdot 10^{-3} \text{ Hz} < \nu_{\text{mess}} < 3 \text{ Hz}$  ab.

Im niederfrequenten Bereich zeigen die  $^3Q_0$ -Daten eine  $\nu^2$ -Abhängigkeit und durchlaufen bei einer Frequenz von  $\nu_{3Q_{\text{max}}} = 0,1$  Hz ein Maximum. Dieses, sowie die niederfrequente Steigung lässt sich durch eine Anpassung der Gleichung 7.31 (braune gestrichelte Linie) darstellen.

Zu hohen Frequenzen zeigt sich eine erneute Ausprägung eines Maximums in den  ${}^3Q_0$ -Messdaten, die mit dem Maximum des Verlustmoduls übereinstimmt. Das Maximum befindet sich bei der Frequenz  $\nu_{G''_{\max}} = 2 \text{ Hz}$ . Die beiden so detektierten Relaxationsmoden in der Substanz unterscheiden sich um einen Faktor 20 in der Frequenz. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die niederfrequente Ausprägung in der linearen Darstellung nicht detektierbar ist.

Der Parameter  ${}^1Q_0$  verläuft nicht mit einer  $\nu^2$ -Abhängigkeit. Bei tiefen Frequenzen zeigt sich eine Abhängigkeit von ca.  $\nu^1$ . Diese weicht von der Vorhersage, wie sie für z. B. PDMSOH<sub>550</sub> getroffen wurde, ab. Bei diesem wurde vermutet, dass sich im niederfrequenten Bereich eine  $\nu^2$ -Proportionalität einstellt. Das bedeutet für die Diskussion dieser Messergebnisse, dass sich entweder ein zusätzlicher Prozess, der detektiert werden kann, in diesem Bereich verbirgt und nicht aufgelöst wurde, oder, dass die Nichtlinearitätswerte erster Ordnung in diesem Bereich unterhalb der Auflösungsgrenze der Messgeometrie (4 mm) liegen und dadurch hier keine Aussage getroffen werden kann. Im Beispiel von PDMSOH<sub>550</sub> ist in diesem Bereich die 8 mm-Messgeometrie verwendet worden, die im Bereich kleinerer Modulwerte besser geeignet ist (vgl. Tabelle 2.1).

Zusätzlich zu den nichtlinearen Parametern der MAOS-Messung sind die Parameter  ${}^3Q_0$  und  ${}^1Q_0$  der SMS-Methode in die Abbildung eingefügt. Diese bieten eine Überlappung von ungefähr einer halben Dekade mit den Messwerten der MAOS-Messung.

Die Nichtlinearität dritter Ordnung, dargestellt als rote halb gefüllte Sterne, zeigt Ähnlichkeiten mit den Daten der MAOS-Messung. Die Auswertung der SMS-Methode im Bereich hoher Modulwerte, oder auch hoher Frequenzen, bietet also ähnliche Informationen wie die MAOS-Methode und kann zu hohen Frequenzen bzw. tiefen Temperaturen angewendet werden.

Die harmonische Auswertung erster Ordnung ergibt im Überlappungsbereich keine Übereinstimmung der ausgewerteten  ${}^1Q_0$ -Werte. Die in schwarz präsentierten Sterne liegen einen Faktor drei unterhalb von den Werten, die die MAOS-Messungen vorhersagen. Auffällig ist auch, dass sie den Verlauf des Maximums in  $G''(\nu)$  gut nachbilden, jedoch mit Werten, die sechs Größenordnungen in der Amplitude herabgesenkt sind. Dieser Faktor drei kann einerseits durch fehlerhafte Probenpräparation zustande kommen, wobei dann die Frage zu klären ist, wieso die Auswertung der dritten Harmonischen hier keine Unterschiede zeigt, oder andererseits in der Auswertung begründet liegen. Eine qualitative Diskussion dazu wird hier nicht durchgeführt.

Durch den Unterschied in  ${}^1Q_0$  zeigt der Parameter  ${}^{3/1}Q_0$  einen nicht durchgehenden Verlauf bei der Überlappung der beiden Messmethoden. Hierbei ist das Verhalten nicht vergleichbar mit dem bisher gezeigten für z. B. die Substanz PDMSOH<sub>550</sub>.

Nichtsdestotrotz lässt sich über den  ${}^3Q_0$ -Parameter das Vorhandensein zweier Relaxationsprozesse (ähnlich [CAH<sup>+</sup>16]) in der Substanz Indometacin nachweisen. Diese beiden Prozesse liegen um einen Faktor 20 separiert vor. Eine Erklärung, warum dies nicht im linearen Spektrum ersichtlich ist, könnte in der geringen Separation und auch der geringen Stärke liegen (vgl. Kapitel 5), wenn betrachtet wird, was der Grund dieser niederfrequenten Relaxation sein könnte. Aufgrund der Struktur des Indometacin, liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um eine Assoziation von mehreren Molekülen handelt. Die Chlor- bzw. OH-Gruppe, die in diesem Molekül vorliegt, wäre als Bindungspartner geeignet. Außerdem ist es möglich, dass Moleküle auch ohne Wasserstoffbrücken, rein aus geometrischen Gründen, eine Aggregation bilden.

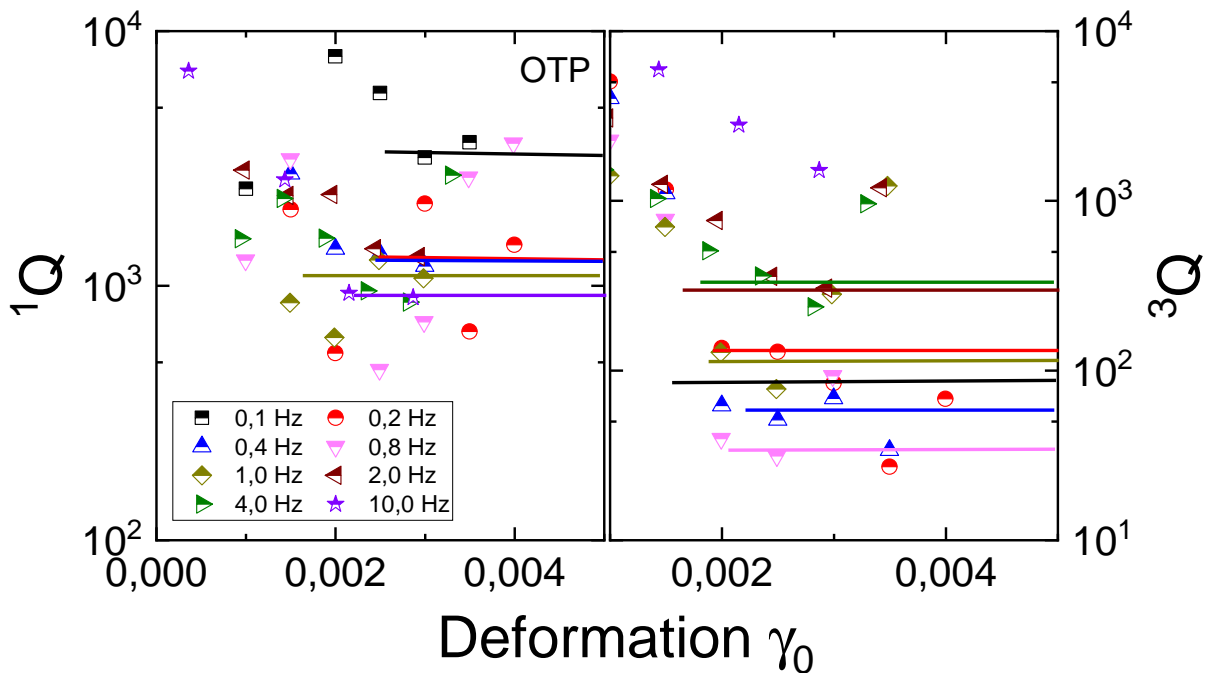
Als nächstes soll OTP gezeigt werden, welches keine Molekül-Gruppen besitzt, die Assoziationen der Moleküle fördern.

## 7.3.3 OTP

Die transiente Auswertung der Substanz OTP ist nur an den Frequenzen 4 und 2 Hz möglich. Diese ergeben nur für die jeweils höchsten gemessenen nichtlinearen Anregungen  $\gamma_0 = 0,35\%$  eine Zeitskala  $\tau_{\text{rec}}(4 \text{ Hz}) = 0,5 \text{ s}$  und  $\tau_{\text{rec}}(2 \text{ Hz}) = 0,44 \text{ s}$ . Diese ist um einen Faktor zwei kürzer als eine Cole-Davidson-Anpassung an die Speicherkomplianzmasterkurve der Substanz bei  $T = 250 \text{ K}$  mit  $\tau_\alpha(J') = 0,95 \text{ s}$  vorhersagt. Sonst sind nur Frequenzen gemessen, die unterhalb  $\nu_{\text{mess}} = 2 \text{ Hz}$  liegen und somit nicht geeignet sind die Rückkehrzeit der Nichtlinearität zu bestimmen.

Jedoch ist es möglich, wie am Beispiel von Indometacin die Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_0$  und  ${}^3Q_0$  auszuwerten und zu diskutieren.

Die Parameter  ${}^1Q$  und  ${}^3Q$  sind dafür in Abbildung 7.28 deformationsabhängig präsentiert.



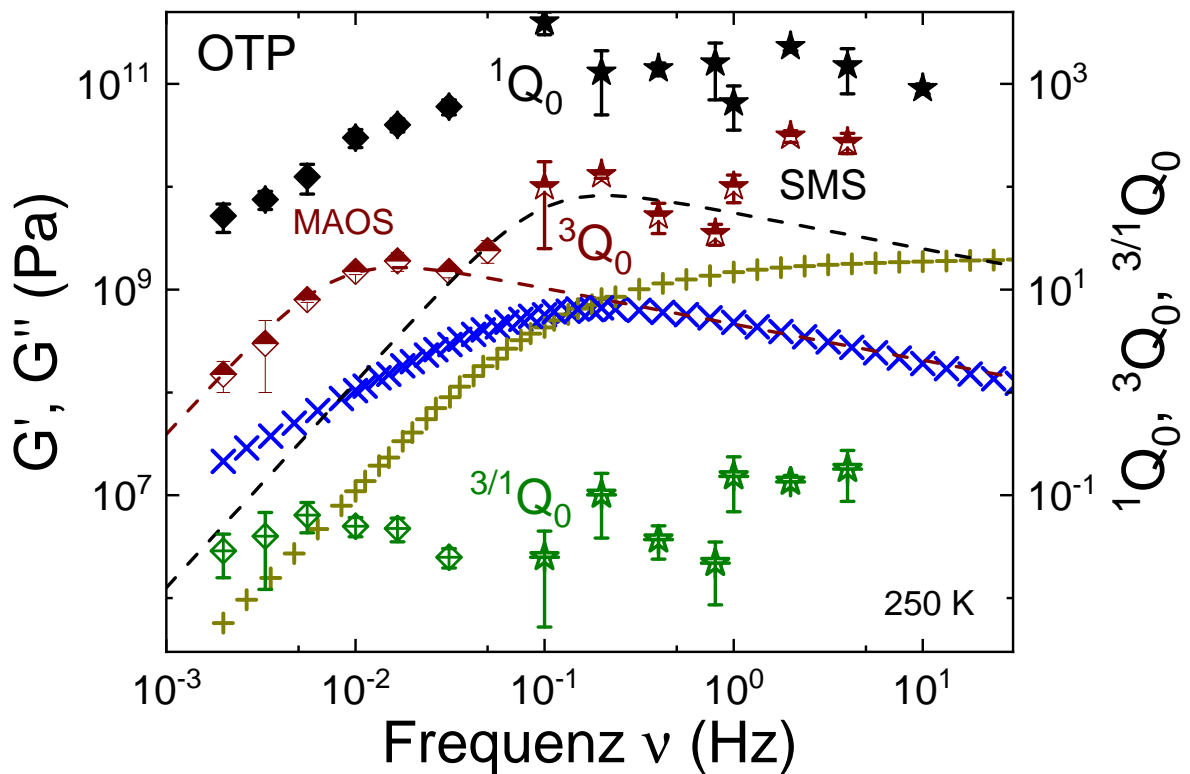
**Abbildung 7.28:** Durch die SMS-Methode für OTP bestimmte  ${}^1Q$ - (a) und  ${}^3Q$ -Werte (b), für ausgewählte, in der Abbildung beschriebene Frequenzen, bei einer Temperatur von 250 K gegen die Deformation  $\gamma_0$  aufgetragen. Die durchgezogenen Linien entsprechen den stark fehlerbehafteten Plateauwerten.

Die farblich unterschiedenen Punkte entsprechen hierbei den eingestellten Frequenzen  $\nu_{\text{mess}}$ , die in der Abbildung angegeben sind. Die Auswertung der Plateauwerte gestaltet sich als schwierig, weshalb die im Weiteren gezeigten Werte für  ${}^1Q_0$  und  ${}^3Q_0$  große Fehler aufweisen und für weitere Auswertungen und Betrachtungen nicht berücksichtigt werden sollen. Diese sind mit den linearen Antworten ( $G'(\nu)$ , gold und  $G''(\nu)$ , blau) der Substanz frequenzabhängig in Abbildung 7.29 gezeigt.

Die Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_0$  werden als volle Symbole dargestellt und zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie in der Indometacin-Messung. Es stellt sich im niederfrequenten Bereich keine  $\nu^2$ -Proportionalität ein. Beim Übergang der Messmethode MAOS zu SMS ergibt sich eine Ausbildung eines Plateaus in diesem Parameter. Die Daten zeigen einen frequenzunabhängigen Wert von ungefähr  $10^3$ .

Die  ${}^1Q_0$ -Werte zeigen für die MAOS-Messung ein Maximum, dessen spektrale Position nicht mit der strukturellen Relaxation übereinstimmt.





**Abbildung 7.29:** Messungen der intrinsischen Nichtlinearitäten an der Substanz OTP mit der SMS- und MAOS-Methode bei einer Referenztemperatur von  $T_{\text{ref}} = 250$  K. Die linearen Modulspektren sind in blau ( $G''$ ) und gold ( $G'$ ) präsentiert. Die Unterscheidung der nichtlinearen Ergebnisse erfolgt durch die MAOS-Methode als Rauten und die SMS-Methode als Sterne. Die einzelnen bestimmten Parameter  ${}^1Q_0$  sind als volle,  ${}^3Q_0$  als halb gefüllte und  ${}^{3/1}Q_0$  als gekreuzte Symbole dargestellt. Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils einer Anpassung der Gleichung 7.31.

Wie im Beispiel von Indometacin findet sich also ein Maximum in der intrinsischen Nichtlinearität dritter Ordnung, welches mit einem Relaxationsprozess assoziiert wird [CAH<sup>+</sup>16], jedoch nicht im linearen Antwortspektrum ersichtlich ist. Dieses ist wie im vorangegangenen Beispiel um mehr als einen Faktor zehn zu tieferen Frequenzen verschoben (siehe Kapitel 4 und 5). OTP besitzt keine Molekülgruppen, die eine Überstrukturbildung fördern können. Daher ist unklar was diesen niederfrequenten zusätzlichen Prozess hervorruft.

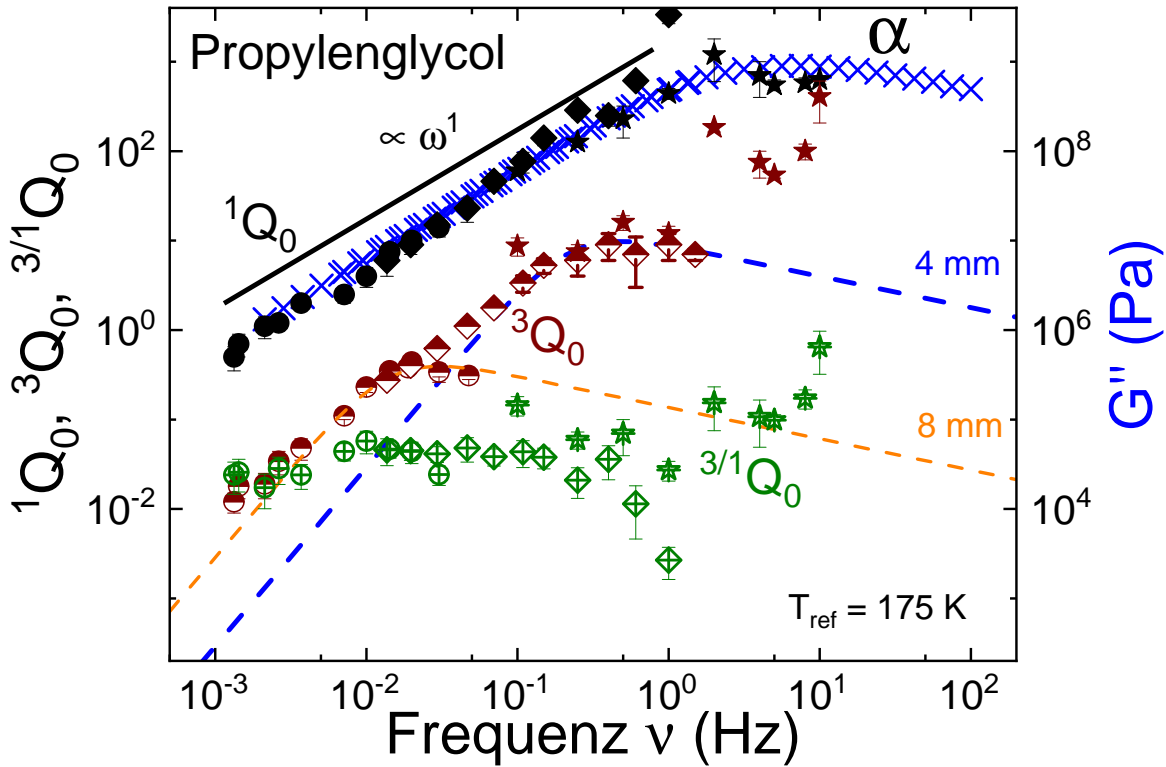
Zuletzt soll für diese Substanz auf den Parameter  ${}^{3/1}Q_0$  eingegangen werden. Dieser zeigt für die MAOS-Messung keine starke Änderung der Amplitude. Eher nimmt er einen horizontalen Verlauf, sogar über die mit dem  ${}^3Q_0$ -Parameter detektierte Relaxation.

Die Amplitude dieses Quotienten liegt bei  ${}^{3/1}Q_0 \approx 0,07$ . Dieser ist vergleichbar mit dem niederfrequenten Wert der Messungen an PDMSOH<sub>550</sub>.

An weiteren Beispielen sollen Nichtlinearitätsauswertungen durchgeführt werden, um die Verläufe der Nichtlinearitätsparameter weiter zu quantifizieren. Dafür ist als drittes Beispiel die Substanz Propylenglycol untersucht.

### 7.3.4 PG

Propylenglycol zeigt, wie die beiden Beispiele zuvor, keine Überstruktur in der linearen Antwort der Substanz auf kleine äußere Störungen. In Abbildung 7.30 ist das lineare Antwortspektrum  $G''(\nu)$  präsentiert.



**Abbildung 7.30:** Vergleich der linearen ( $G''(\nu)$ ) und nichtlinearen ( ${}^1Q_0(\nu)$ ,  ${}^3Q_0(\nu)$  und  ${}^{3/1}Q_0(\nu)$ ) Frequenzverläufe der Substanz Propylenglycol bei einer Referenztemperatur  $T_{\text{ref}} = 175 \text{ K}$ . Der Verlustmodul, in blau, ist auf der rechten y-Achse aufgetragen. Die nichtlinearen Parameter der MAOS-Messungen sind für die 8 mm-Messgeometrie als Kreise und die 4 mm-Messgeometrie als Rauten präsentiert und gehören zur linken y-Achse. Die mittels SMS bestimmten Nichtlinearitätsparameter sind als Sterne dargestellt. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen der Gleichung 7.31. Zur Verdeutlichung der Steigung  $\propto \nu^1$ , die die lineare Antwort im niederfrequenten Bereich zeigt, ist eine schwarze Linie in die Abbildung eingefügt.

Zuerst zum Verlauf des Verlustmoduls: Die Masterkurve der gemessenen Temperaturen des Verlustmoduls  $G''$  ist gegen die Frequenz aufgetragen. Dieses zeigt von hohen zu niedrigen Frequenzen ein Maximum, welches der strukturellen Relaxation, bei  $\nu_\alpha = 7 \text{ Hz}$ , entspricht. Zusätzliche Moden können in den linearen Messgrößen nicht detektiert werden.

Die nichtlinearen Parameter sind für die verschiedenen Messmethoden der SMS- und MAOS-Messung in der Abbildung präsentiert. Dabei entsprechen die Kreise der MAOS-Messung mit 8 mm und die Rauten mit 4 mm-Messgeometrie. Die durch die SMS-Methode erhaltenen Nichtlinearitätsparameter sind als Sterne eingetragen.

Der Verlauf der Nichtlinearität  ${}^1Q_0$ , in schwarz, entspricht der Frequenzabhängigkeit des Verlustmoduls (blau), ist jedoch um sechs Größenordnungen in der Amplitude herabgesetzt. Hierbei bilden die verschiedenen Messmethoden und Messgeometrien einen durchgehenden Verlauf, bis auf einen Ausreißer bei  $\nu = 1 \text{ Hz}$ .

Der Nichtlinearitätsparameter  ${}^3Q_0$  (braune Symbole) zeigt für die Messgeometrien von 8 mm sowie 4 mm eine Überlappung der Messwerte im Bereich von  $10^{-2}$  Hz. An dieser Stelle weichen die Daten von der vermuteten  $\nu^2$ -Proportionalität ab, bis zum Durchlaufen eines weiteren Maximums bei  $\nu \approx 0,5$  Hz. In diesem Bereich überlappen die Parameter der verschiedenen Messmethoden, MAOS als Rauten und SMS als Sterne. Bis zu einem Ansteigen des  ${}^3Q_0$ -Parameters aus der SMS-Methode, bei Frequenzen größer als 1 Hz, lässt sich der Verlauf von diesem durch eine Superposition von zwei Anpassungen der empirischen Funktion 7.31 beschreiben. Diese ist als orange gestrichelte Linie, für die Beschreibung der Messwerte der MAOS-Messung mittels 8 mm-Messgeometrie, und in blau, für die Beschreibung der  ${}^3Q_0$ -Werte mit 4 mm-Messgeometrie eingezeichnet. Zu höheren Frequenzen zeigt der Parameter ein Ansteigen bis in den Frequenzbereich der strukturellen Relaxation, wodurch eine Detektion von diesem durch den  ${}^3Q_0$ -Parameter hier entfällt. Die beiden detektierten Maxima können zwei verschiedenen Relaxationen zugeordnet werden:

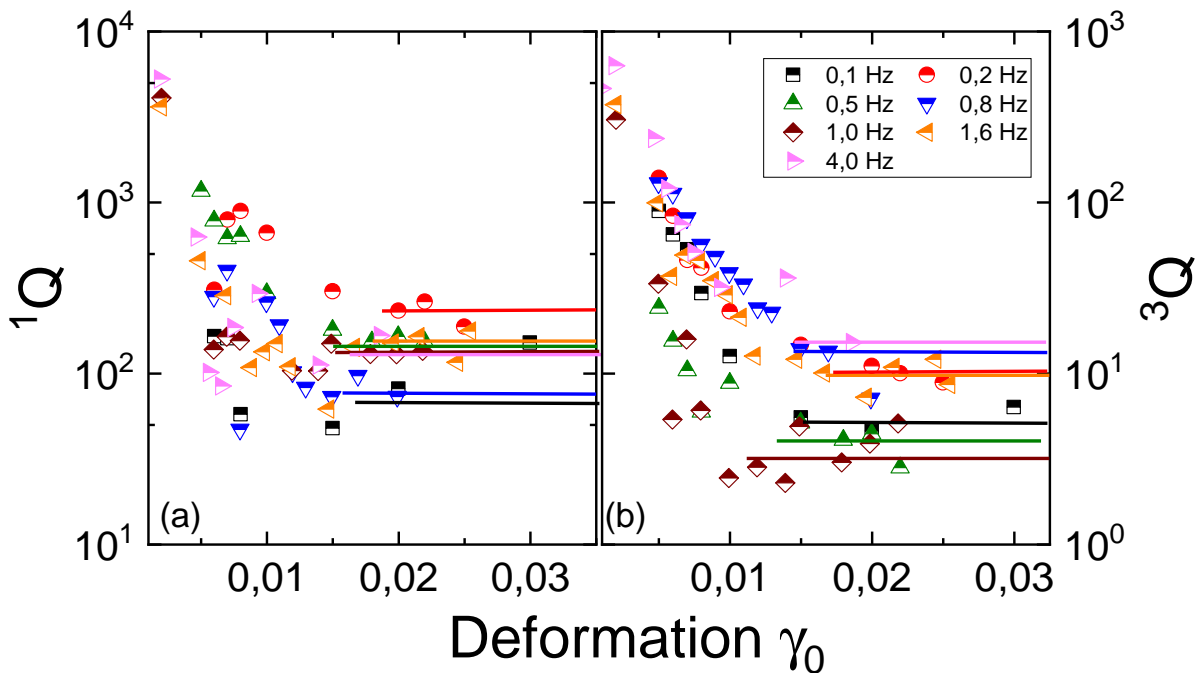
1. Tiefe Frequenzen: Aufgrund der OH-Terminierung des Propylenglycols ist es möglich, dass das Molekül transiente Überstrukturen bildet. Diese können aufgebrochen werden und zeigen, wie bereits beschrieben, ein Maximum in der Nichtlinearität dritter Ordnung.
2. Höhere Frequenzen: Hierbei kann es sich, wie in den Beispielen der Substanzen OTP und Indometacin beschrieben, um eine weitere Art Aggregation der PG-Moleküle handeln.

Zuletzt soll auch hier der Parameter  ${}^{3/1}Q_0$  betrachtet werden. Dieser zeigt, wie die Beispiele zuvor, kaum Änderungen in der Amplitude über den gesamten gemessenen Frequenzbereich. Wird der Ausreißer bei  $\nu = 1$  Hz von der MAOS-Methode außer Acht gelassen, ergibt sich ein konstanter Wert von  ${}^{3/1}Q_0 \approx 0,05$ , für den Frequenzbereich  $10^{-2}$  Hz  $< \nu < 1$  Hz. Bei kleineren Frequenzen sinkt dieser marginal ab und zu höheren Frequenzen steigt er an. Aufgrund des über einen großen Frequenzbereich konstanten Quotienten der Nichtlinearitätsparameter kann davon ausgegangen werden, dass beide Parameter  ${}^1Q_0$  und  ${}^3Q_0$  identische Informationen liefern. Außerdem zeigt die Auswertung am Parameter  ${}^3Q_0$ , dass neben der strukturellen Relaxation in vermeintlich „einfachen“ Flüssigkeiten, sich mindestens eine zusätzliche Relaxationsmode ausbildet, die nicht in linearen Spektren detektierbar ist und wahrscheinlich eine Aggregation der Moleküle darstellt.

Bevor nun auf die Detektion der strukturellen Relaxationszeiten mittels transientser Analyse weiter eingegangen wird, soll die Methode noch an Überstrukturen getestet werden. Als Beispiel wird hier 4M4H gewählt.

## 7.3.5 SMS am Debye-Prozess

4M4H wurde bereits in den vorangegangenen Teilkapiteln gezeigt und mittels nichtlinearer Anregung untersucht. Nun soll eine Analyse der Nichtlinearitätsparameter auch im Vergleich verschiedener Messgeometrien und auch verschiedener Messmethoden (MAOS und SMS) folgen. In Abbildung 7.31 sind die mittels SMS-Methode bestimmten  $^1Q$ - und  $^3Q$ -Werte, für die in der Abbildung farblich aufgelösten Frequenzen, bei einer Temperatur  $T = 180$  K, gezeigt.



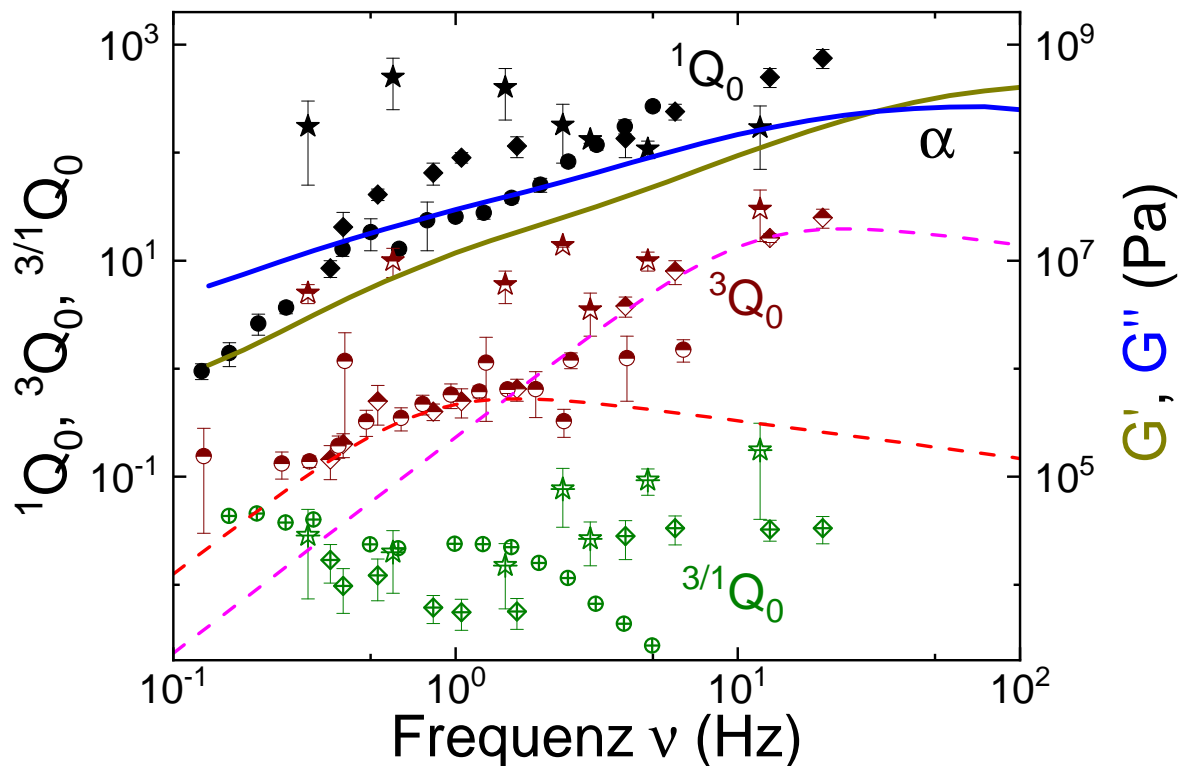
**Abbildung 7.31:** SMS-Messungen an 4M4H in der Nähe des Debye-Prozesses bei  $T = 180$  K. (a) zeigt die  $^1Q$ -Werte der gemessenen Frequenzen und (b) die  $^3Q$ -Werte. Die Frequenzen sind farblich unterschieden und in der Abbildung aufgelöst. Die horizontalen Linien entsprechen den Plateauwerten der intrinsischen Nichtlinearitäten.

Die durchgezogenen, horizontalen Linien entsprechen hierbei den Plateauwerten  $^1Q_0$  und  $^3Q_0$  der Analyse. Es ist zu erkennen, dass diese für die  $^1Q$ -Werte um eine Größenordnung höher sind als die  $^3Q$ -Werte. Beide Parameter finden sich zudem im Gegensatz zur Detektion an der strukturellen Relaxation in der Amplitude um einen Faktor 10 herabgesetzt (vgl. hierzu z. B. Abbildung 7.26). Dies ist auf die niedrigeren Modulwerte an der Position der Debye-Relaxation zurückzuführen.

Die aus Abbildung 7.31 gewonnenen Nichtlinearitätsparameter der SMS-Methode sind in Abbildung 7.32 mit der linearen Antwort der Substanz und zusätzlich mit den aus der MAOS-Methode bestimmten  $^1Q_0$ - und  $^3Q_0$ -Werten aufgetragen.

Die linearen Antwortspektren  $G'$  in gold und  $G''$  in blau, jeweils als Linien, zeigen im hochfrequenten Bereich die strukturelle Relaxationsmode  $\nu_\alpha = 50$  Hz bzw. einen Übergang ins Plateau  $G_\infty$ . Die Überstrukturrelaxation kann anhand der Steigungsänderungen der Moduln am Übergang der Terminalmode in den Übergangsbereich bei  $\nu_D = 0,7$  Hz detektiert werden.

Die Nichtlinearitätsparameter, die bereits in Kapitel 7.2.2 gezeigt wurden, sind als Kreise in dieser Abbildung eingefügt. Zusätzlich sind MAOS-Messungen mit der 4 mm-Messgeometrie eingefügt, um einen höheren Modulbereich abzudecken. Diese sind als Rauten dargestellt. Die mittels SMS-Methode bestimmten Werte sind als Sterne eingefügt.



**Abbildung 7.32:** Messung der nichtlinearen Parameter mittels SMS-Verfahren und MAOS-Methode an der Substanz 4M4H. Die MAOS-Methode ist mit Kreisen für Messungen mit der 8 mm-Messgeometrie und mit Rauten für Messungen mit der 4 mm-Messgeometrie dargestellt. Die durch die SMS-Methode gewonnenen Nichtlinearitäten sind als Sterne eingefügt. Die Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_0$  sind in schwarz,  ${}^3Q_0$  in braun und der Quotient  ${}^{3/1}Q_0$  in grün gezeigt. Die gestrichelten Linien entsprechen der Anpassung der Gleichung 7.31. Zur Einordnung der spektralen Position sind die linearen, frequenzabhängigen Messgrößen  $G'$  und  $G''$  für die Temperatur 180 K präsentiert.

Die Parameter der Auswertung der ersten Harmonischen  ${}^1Q_0$ , in schwarz, zeigen im Bereich niedriger Frequenzen eine  $\nu^2$ -Abhängigkeit. Zu höheren Frequenzen,  $0,5 < \nu < 3$  Hz, verlaufen die  ${}^1Q_0$ -Werte der verschiedenen Messmethoden und Messgeometrien ähnlich, überlappen aber nicht. Die Sterne, die der Bestimmung durch die SMS-Methode entsprechen, liegen eine Dekade über den Werten der anderen Messmethode. Selbst die unterschiedlichen Messgeometrien zeigen in diesem Bereich Unterschiede. Die 8 mm-Messgeometrie zeigt geringere Amplituden, als die Messwerte der 4 mm-Messgeometrie. Zu hohen Frequenzen laufen die  ${}^1Q_0$  zusammen und zeigen ab  $\nu \approx 3$  Hz eine Überlappung. In der Nichtlinearität dritter Ordnung,  ${}^3Q_0$ , zeigen die SMS-Werte einen großen Unterschied zu der anderen Messmethode, laufen aber ähnlich im Bereich hoher Frequenzen. Die  ${}^3Q_0$ -Kurve kann über Anpassungen der Funktion 7.31 beschrieben werden. Die Parameter der Anpassung sind für die magenta Kurve im Hochfrequenzbereich  $a = 120$  und  $\tau = 0,007$  s und für die rote Kurve  $a = 3,2$  und  $\tau = 0,1$  s. Die Beschreibung im hochfrequenten Bereich ist eher spekulativ zu sehen. Es ist ein Abflachen in den mittels MAOS-Methode bestimmten  ${}^3Q_0$ -Werten detektierbar, wodurch davon ausgegangen wird, dass sich hier ein weiteres Maximum bildet. Die dazugehörige Relaxationszeit ist jedoch aufgrund des nicht Vorhandenseins eines Maximums nicht eindeutig bestimmbar und kann sich von dem angegebenen Wert bis hin zur strukturellen Relaxation erstrecken.

Es wäre möglich, dass sich in dem ringbildenden 4M4H ein zusätzlicher Relaxationsprozess zwischen der strukturellen und der Debye-Relaxation verbirgt.

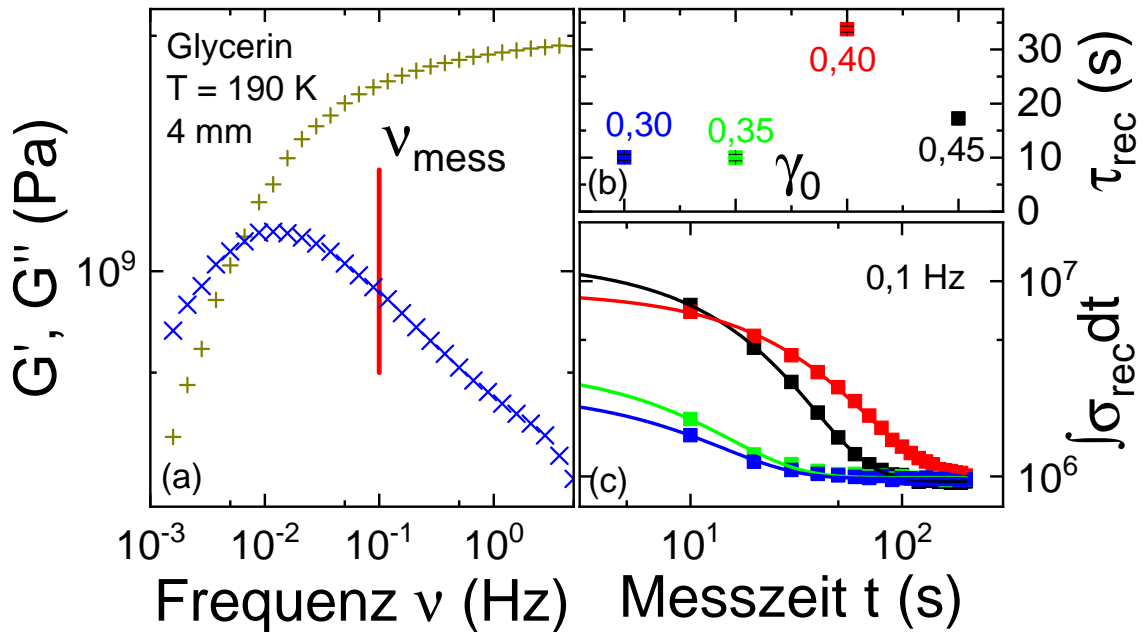
Der Quotient der Nichtlinearitäten zeigt einen mehr oder weniger konstanten Verlauf. Durch die großen Fehler, die sich aus der Berechnung ergeben, sind genaue Aussagen jedoch schwierig.

Die SMS-Methode unterscheidet sich im Bereich kleiner Modulwerte und Frequenzen von den Ergebnissen der etablierten MAOS Methode, was auf die Nutzung der 4 mm-Messgeometrie in der SMS-Methode zurückgeführt werden kann, die in diesem Modulbereich  $G < 10^6$  Pa an ihre Auflösungsgrenze stößt. Im Bereich hoher Modulwerte zeigen die  ${}^3Q_0$ -Parameter keine großen Unterschiede. Die  ${}^1Q_0$ -Werte können jedoch stark variieren.

Der Vergleich der Messmethoden SMS und MAOS ergibt in den gezeigten Substanzen einige Übereinstimmungen aber auch Abweichungen. Deshalb sollten für eine genaue Einordnung der Messergebnisse der SMS-Methode eine größere Anzahl von Substanzen untersucht, mit der etablierten MAOS-Methode verglichen und gegebenenfalls Verbesserungen an der Methode und der Auswertung durchgeführt werden. Zum jetzigen Zeitpunkt ist nicht ersichtlich inwieweit die Ergebnisse dieser Messmethode mit der etablierten MAOS-Methode zu vergleichen sind. Daher wird im weiteren Verlauf auf eine Betrachtung der Ergebnisse der Nichtlinearitätsparameter der SMS-Methode verzichtet. Um jedoch nun den Aspekt der transienten Analyse fortzuführen, sollen neben dem Indometacin auch die Substanzen Glycerin und Acetaminophen betrachtet werden.

## 7.3.6 Glycerin

Zur weiteren Untersuchung der Rückkehrzeitskala soll auf Glycerin eingegangen werden, welches bereits vielfach untersucht worden ist (z. B. [KS03, JGAS+18]).



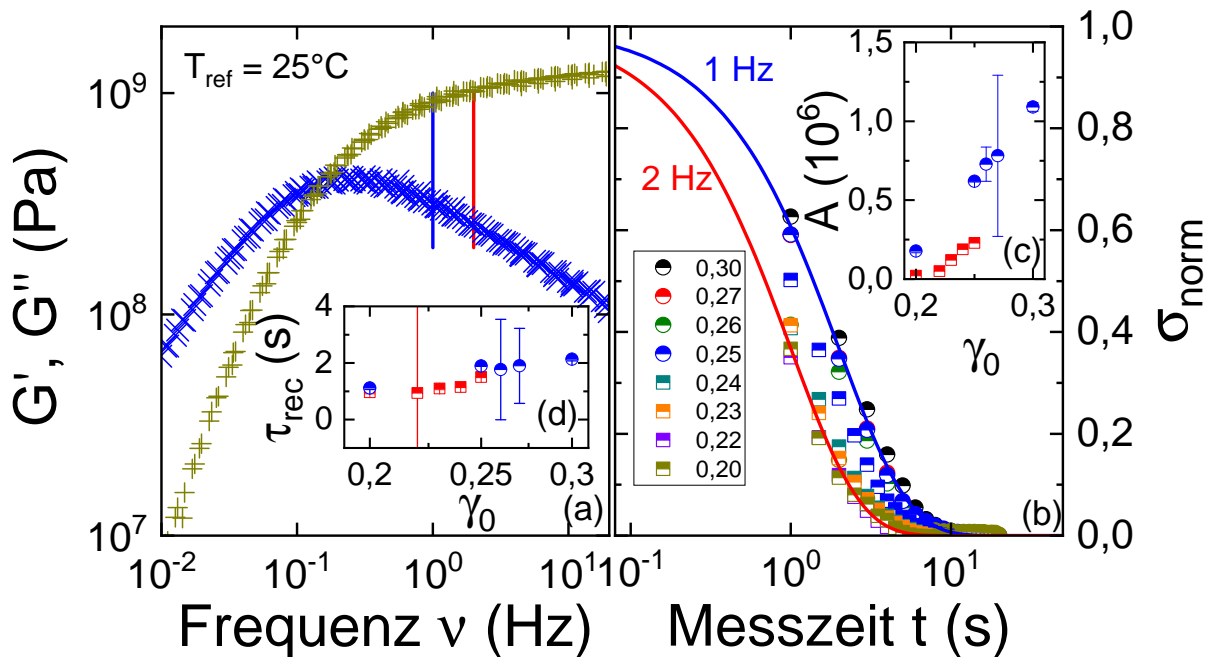
**Abbildung 7.33:** Messung der transienten Analyse an Glycerin. (a) zeigt die linearen Moduln  $G'(\nu)$  in gold und  $G''(\nu)$  in blau aufgetragen sowie die Messfrequenz der in (b) und (c) genutzten Analyse als vertikale Linie bei  $\nu_{\text{mess}} = 0,1$  Hz hervorgehoben. In (b) sind die Relaxationszeiten  $\tau_{\text{rec}}$  gegen die an den Punkten farblich kenntlich gemachten Deformationsamplituden der MAOS-Anregung aufgetragen, die durch die Integralauswertung bei der Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}} = 0,1$  Hz in (c) erhalten werden.

Die Abbildung 7.33 stellt die Messung der Rückkehrzeit  $\tau_{\text{rec}}$  nach nichtlinearer Anregung auf der Hochfrequenzflanke des strukturellen Prozesses dar. Im Abbildungsteil (a) sind die frequenzabhängigen Verlust- (blau) und Speichermodulkurven (gold) von Glycerin zu einer Temperatur von 190 K dargestellt. Die Messung erfolgt mit der 4 mm-Messgeometrie. Die Messfrequenz und die Temperatur sind so gewählt, dass die Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}} = 0,1$  Hz zehnmal höher ist als die charakteristische Frequenz der strukturellen Relaxation  $\nu_{\alpha} \approx 0,01$  Hz. Die Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}}$  ist dargestellt durch eine rote, vertikale Linie durch den Verlustmodul. In Abbildungsteil (b) sind die mittels Anpassung der Kohlrausch-Funktion aus Gleichung 7.39 bestimmten Rückkehrzeitskalen  $\tau_{\text{rec}}$  aus Abbildungsteil (c) gegen die nichtlineare Anregungsamplitude  $\gamma_0$  der nichtlinearen Anregung des MAOS-Bereichs aufgetragen. Diese sind farblich markiert, wie in Abbildungsteil (c). Die Anpassung erfolgt mit konstantem Streckungsparameter  $\beta = 1$ . Die Auswertung der Rückkehrzeit liefert für die gezeigten Deformationen  $\gamma_0$  eine gemittelte Zeit von  $\tau_{\text{rec}} = (18 \pm 8)$  s. Die Auswertung der Speicherkomplianz dieser Substanz ergibt eine strukturelle Relaxationszeit bei  $T = 190$  K von  $\tau_{\alpha} = (35 \pm 4)$  s, welche mit den Literaturdaten aus z. B. [SD00] von  $\tau_{\alpha} \approx 28$  s gut übereinstimmt. Die  $\tau_{\text{rec}}$ - und  $\tau_{\alpha}$ -Zeitskalen unterscheiden sich lediglich um einen Faktor zwei. Die Beobachtungen, die in der dielektrischen Spektroskopie gemacht wurden [SR15] entsprechen jedoch einer Rückkehrzeit, die höher ist als die strukturelle Relaxationszeit.



Außerdem zeigt sich in der dielektrischen Messmethode, dass die heterogene Struktur des Relaxationsprozesses (vergleiche Abbildung 7.1) homogen auf die nichtlineare Anregung reagiert. Das bedeutet, die Anregung bei verschiedenen Frequenzen auf der Hochfrequenzflanke der strukturellen Relaxation zeigt die gleiche Einstellzeit bzw. Rückkehrzeit  $\tau_{\text{rec}}$  in der dielektrischen Spektroskopie [SR15]. Zusätzliche Messungen in der Rheologie wären daher interessant, um herauszufinden, wieso sich die Rückkehrzeitskalen in der dielektrischen Spektroskopie und der Rheologie unterscheiden und um zu überprüfen, ob sich in den rheologischen Daten die  $\tau_{\text{rec}}$  für verschiedene Anregungs- und Detektionsfrequenzen unterscheiden.

### 7.3.7 Acetaminophen



**Abbildung 7.34:** Messdaten der Substanz Acetaminophen. In (a) sind der Speicher- in gold und der Verlustmodul in blau aufgetragen gegen die Frequenz. Die mit der SMS-Methode gemessenen Frequenzen sind als schwarze, rote und blaue vertikale Striche markiert. (b) zeigt die Integralauswertung der Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}} = 2$  Hz, (c)  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung der Gleichung 7.39. In (d) sind die  $\tau_{\text{rec}}$ -Zeitskalen der beiden in (b) und (c) dargestellten Frequenzen  $\nu_{\text{mess}} = 2$  Hz in blau und  $\nu_{\text{mess}} = 1$  Hz in rot gegen die Deformation der Nichtlinearität  $\gamma_0$  aufgetragen.

Ähnliche Messungen, wie die an Glycerin wurden ebenfalls an der Substanz Acetaminophen durchgeführt. An dieser sind mit der 4 mm-Messgeometrie bei einer Temperatur von 25°C SMS-Messungen bei Frequenzen  $\nu_{\text{mess}} = 0,1$  Hz, 1 Hz und 2 Hz durchgeführt. Diese sind in Abbildung 7.34 im Abbildungsteil (a) durch die Speicher- (gold) und Verlustmoduln (blau) als farbige, vertikale Linien in den Farben schwarz, rot und blau eingefügt.

In Abbildungsteil (b) ist die transiente Analyse bei der Messfrequenz  $\nu_{\text{mess}} = 2$  Hz und 1 Hz dargestellt. Dazu sind die abnehmenden Kurven auf ihren mittels Kohlrausch-Funktion bestimmten Maximalwert über die unten stehende Beziehung normiert:

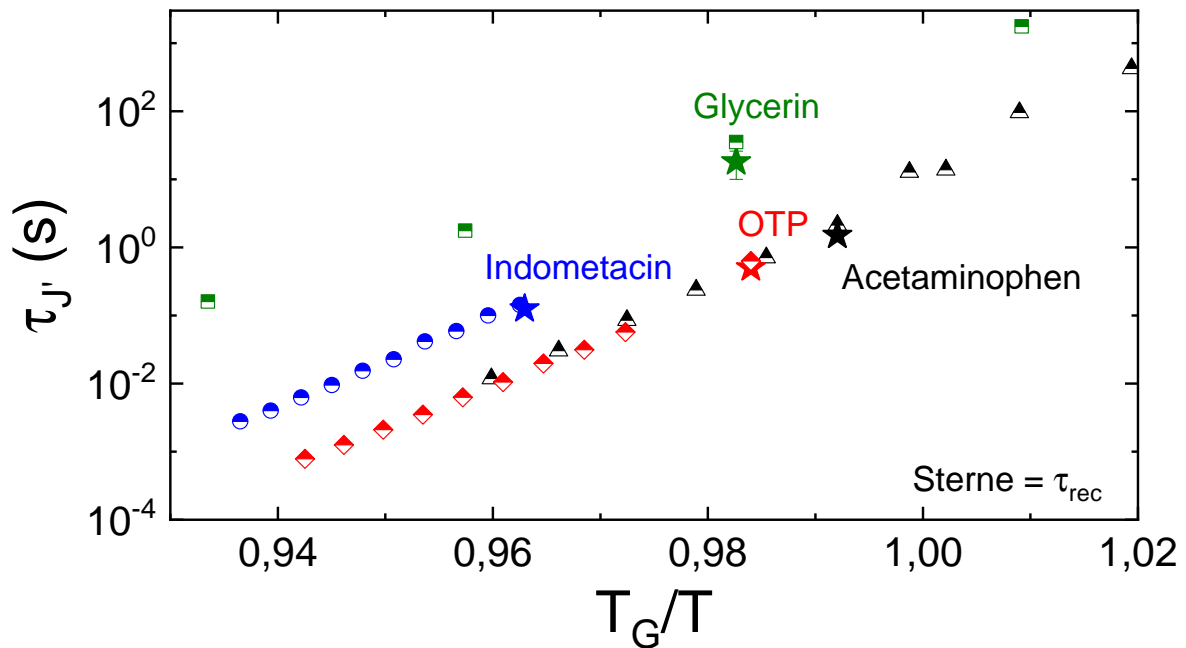
$$\sigma_{\text{norm}} = \frac{\sigma(t) - \sigma_{\text{eq}}}{A}. \quad (7.42)$$

Die durchgezogenen Linien entsprechen dabei Kohlrausch-Anpassungen mit den Relaxationszeiten  $\tau_{1\text{Hz}} = 2\text{ s}$  in blau und  $\tau_{2\text{Hz}} = 1\text{ s}$  in rot, der Streckungsparameter ist jeweils  $\beta = 1$ . Die Amplituden  $A$ , die zur Normierung genutzt wurden, sind im Abbildungsteil (c) dargestellt und steigen mit zunehmender Deformationsamplitude im MAOS-Bereich  $\gamma_{0,\text{MAOS}}$  an.

In Abbildungsteil (d) sind die aus den Anpassungen gewonnenen Rückkehrzeitskalen  $\tau_{\text{rec}}$  gegen die Deformationsamplitude  $\gamma_0$ , der nichtlinearen Anregung des MAOS-Bereichs aufgetragen. Für beide ausgewerteten Frequenzen liegen diese im Mittel bei  $\tau_{\text{rec}} \approx 1,5\text{ s}$ , steigen im gemessenen Deformationsbereich zu hohen  $\gamma_0$  leicht an. Die strukturelle Relaxation weist eine Relaxationszeit von  $\tau_\alpha = 0,8\text{ s}$  auf. Die Rückkehrzeit ist also um einen Faktor 2 langsamer als die Relaxationszeit des  $\alpha$ -Prozesses. Dies deckt sich mit den Beobachtungen der Messungen an den Substanzen Indometacin und Glycerin.

### 7.3.8 Zeitskalenvergleich

Hier sollen nun die Zeitskalen der linearen Messung mit denen der transienten Auswertemethode der SMS-Messung verglichen werden. In Abbildung 7.35 sind für die untersuchten Substanzen Indometacin in blau, Glycerin in grün, OTP in rot und Acetaminophen in schwarz die strukturellen Relaxationszeiten aus der Komplianzauswertung (an  $J'(\nu)$ ) als halb gefüllte Symbole und die als  $\tau_{\text{rec}}$  bestimmten Zeitskalen als Sterne eingetragen.



**Abbildung 7.35:** Relaxationszeiten  $\tau$  der Substanzen Indometacin in blau, Glycerin in grün, OTP in rot und Acetaminophen in schwarz gegen  $\frac{T_G}{T}$  aufgetragen. Die halb gefüllten Symbole entsprechen den an der Speicherkomplianz ausgewerteten strukturellen Relaxationszeiten und die Sterne den durch die SMS-Methode bestimmten  $\tau_{\text{rec}}$ .

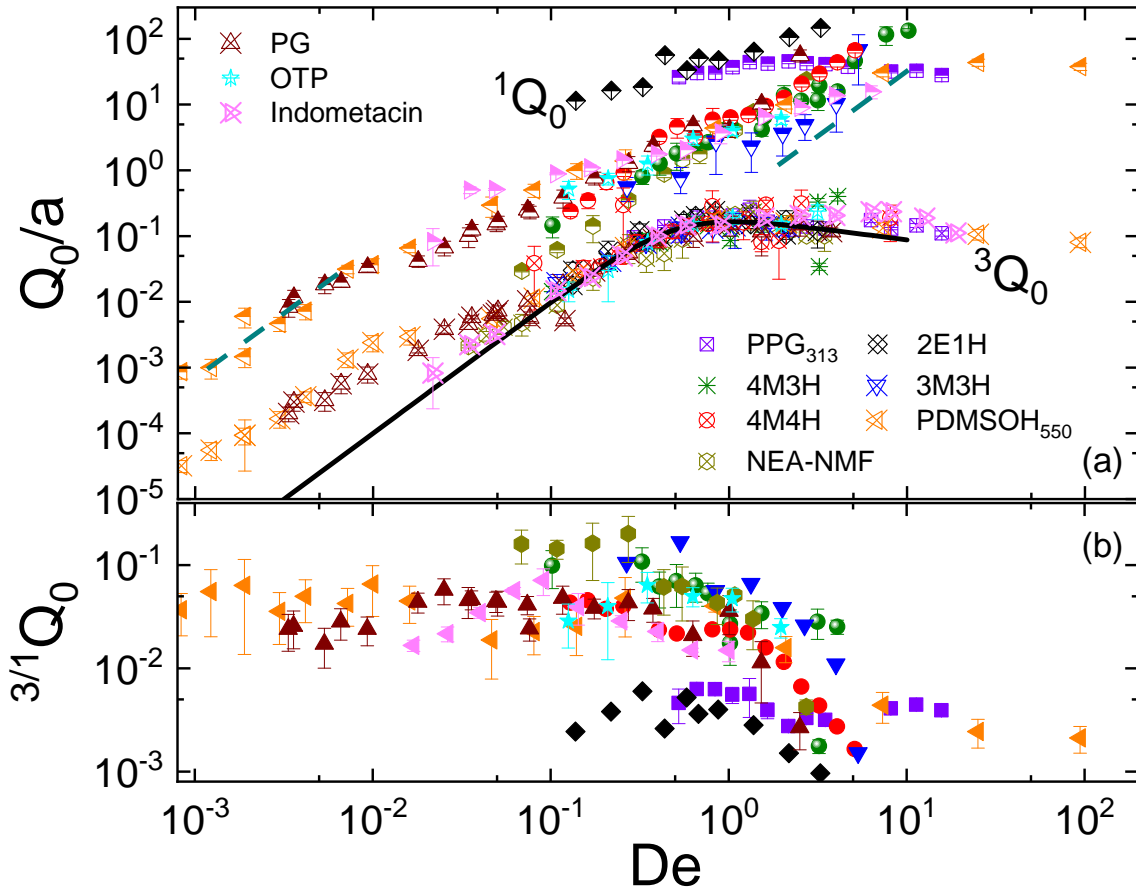
Die Zeitskalen stimmen gut überein. Die mittels SMS-Methode bestimmten  $\tau$  sind ungefähr halb so groß wie die der linearen Messgrößen. In der Literatur finden sich ähnliche Beobachtungen für die mittels dielektrischer Spektroskopie durchgeführten vergleichbaren Messungen [SR15, HBGB19].

## 7.4 Vergleich der Q-Parameter

Für die bisher gezeigten Substanzen sind in Abbildung 7.36 die  $Q_0$ -Parameter gegen die Deborah-Zahl aufgetragen. Die Deborah-Zahl ist als

$$De = \omega \tau_R, \quad (7.43)$$

mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$  und der Relaxationszeit des zu beobachtenden Relaxationsprozesses  $\tau_R$  definiert.



**Abbildung 7.36:** Mit MAOS-Methode bestimmte  $Q_0$ -Parameter der gemessenen Substanzen gegen die Deborah-Zahl aufgetragen mit  $\tau_R = \tau$  aus Gleichung 7.31 des Maximums der  $^3Q_0$ -Anpassung. Die  $^1Q_0$  und  $^3Q_0$  in (a) sind auf den Amplitudenparameter  $a$  derselben Anpassung normiert. In (b) sind die Quotienten  $\frac{^3Q_0}{^1Q_0} = ^3/1Q_0$  farblich entsprechend aufgetragen.

Im Abbildungsteil (a) sind die  $^1Q_0$ - und  $^3Q_0$ -Parameter gegen die Deborah-Zahl aufgetragen. Die Deborah-Zahl ist hier auf die durch Anpassung der Gleichung 7.31 bestimmten Relaxationszeit  $\tau_R$  definiert und beschreibt somit die spektrale Position des Maximums im  $^3Q_0$ -Parameter. Der Amplitudenparameter  $a$  der empirischen Funktion dient der Normierung der  $Q_0$ -Parameter. Alle gezeigten Substanzen von PPG<sub>313</sub> über die Monohydroxyalkohole bis hin zu den niedermolekularen Glasbildnern oder auch einfachen Flüssigkeiten wie PG zeigen einen universellen Verlauf des intrinsischen Nichtlinearitätsparameters  $^3Q_0$  (offene Symbole). Für die Substanzen PG (Kapitel 7.3) und PDMSOH<sub>550</sub> (Kapitel 7.2.3) zeigen sich im niederfrequenten Bereich des Maximums Abweichungen die auf zusätzlich detektierbare Relaxationsprozesse schließen lassen.

Ebenso verhält es sich für die Substanzen Indometacin (Kapitel 7.3) und PPG<sub>313</sub> (Kapitel 7.2.1) im hochfrequenten Bereich. Die Größe  ${}^3Q_0$  ermöglicht also die Identifikation der Relaxationsprozesse, die in Messgrößen wie dem Modul  $G$  verborgen bleiben können, und zeigt ein universelles spektrales Verhalten.

Der Parameter  ${}^1Q_0$  (halb gefüllte Symbole) zeigt dagegen leichte Abweichungen. Im Bereich des Maximums des  ${}^3Q_0$ -Parameters zeigt sich für die niedermolekularen Glasbildner und die ringbildenden Alkohole sowie die Mischung NEA/NMF eine Abweichung von einer  $\nu^2$ -Proportionalität, die als Stufe identifiziert werden kann. Diese Stufe scheint in der Mischung NEA/NMF am geringsten ausgeprägt zu sein. Wird der kettenbildende Alkohol 2E1H betrachtet, zeigt sich ein anderes Verhalten. Bei dieser Substanz ist eine kleinere Frequenzabhängigkeit zu beobachten.

Das Polymer PPG<sub>313</sub> durchläuft von kleinen zu großen Deborah-Zahlen sogar ein Maximum in der Nähe von  $De = 1$ . Der Parameter  ${}^1Q_0$  kann also in seinem spektralen Verlauf verschiedene Stoffgruppen unterscheiden. Der Verlauf des Parameters folgt wahrscheinlich aus der Überlagerung verschiedener Relaxationsprozesse.

In Abbildungsteil (b) sind die Quotienten der  $Q_0$  dargestellt. Durch den universellen spektralen Verlauf der  ${}^3Q_0$  der hier gezeigten Substanzen ist diese Größe hauptsächlich durch die  ${}^1Q_0$  charakterisiert. Mit Ausnahme des 2E1H zeigt sich für alle Substanzen ein niederfrequentes Plateau, dessen Amplitude mit den theoretischen Vorhersagen in der Arbeit [BHGBed] verglichen werden kann. Diese zeigen jedoch ein universelles niederfrequentes Verhalten, welches einem Plateauwert von  $\lim_{De \rightarrow 0} {}^{3/1}Q_0 = \frac{1}{3}$  entspricht. Die in Abbildung 7.36 dargestellten Substanzen liegen eher eine Größenordnung darunter. Die Mischung NEA/NMF liegt ein wenig höher bei einem Plateauwert von  ${}^{3/1}Q_0 \approx \frac{1}{5}$ , wobei 2E1H und PPG<sub>313</sub> bei  ${}^{3/1}Q_0 \approx \frac{1}{200}$  zu finden sind. Der experimentelle Befund aus [SH19] identifiziert einen hochfrequenten Plateauwert des Nichtlinearitätsquotienten von  ${}^{3/1}Q_0 \approx \frac{1}{22}$  für Polymerlösungen.

Nur für die Substanz PDMSOH<sub>550</sub> ist ein hochfrequentes Plateau auszumachen, welches bei einem Wert von ungefähr  $\frac{1}{500}$  liegt. Die theoretischen Vorhersagen dafür liegen je nach verwendeter Theorie bei Amplituden von  $\frac{5}{3}$  bis  $\frac{1}{9}$ . Alleine das in [BHGBed] präsentierte Giesekus-Modell gibt keine Plateau-Vorhersage im hochfrequenten Bereich und kann durch  $\lim_{De \rightarrow \infty} {}^{3/1}Q_0 = \frac{1}{4De}$  beschrieben werden. Für einen Vergleich reicht jedoch der gemessene Frequenzbereich der Substanzen nicht aus.

## 7.5 Korrelation der Nichtlinearitätsparameter

Nachdem nun einige Substanzen vorgestellt wurden, die im Hinblick auf ihre  $Q$ -Parameter vermessen und diskutiert wurden, stellt sich die Frage, wie sich diese im Vergleich zu anderen Substanzen, die bereits in der Literatur erforscht sind, verhalten. Da bisher wenige Arbeiten existieren, die sich mit dem Parameter der Harmonischen erster Ordnung  ${}^1Q_0$  befassen, wird im Folgenden nur auf die dritte Ordnung und somit das Verhalten des  ${}^3Q_0$ -Parameters eingegangen. Der  ${}^3Q_0$ -Parameter wurde hauptsächlich für Polymerschmelzen und Lösungen quantifiziert [CAH<sup>+</sup>16, SPH17], und es wurde untersucht, wie sich die Maximalwerte der intrinsischen Nichtlinearität  ${}^3Q_{0,max}$  auf die Anzahl  $Z$  der Verschlaufungen der Polymere beziehen. Die Ergebnisse der in dieser Dissertationsschrift untersuchten Substanzen lassen eine solche Auswertung nicht zu, da es sich, bis auf PPG<sub>313</sub>, nicht um Polymere handelt. Transiente Strukturen zeigen keine Verschlaufungen untereinander und für niedermolekulare lassen sich ebenfalls keine Verschlaufungen bestimmen. Daher muss die Beziehung zu einer anderen Größe gefunden werden, die kovalenten und transienten Strukturen, sowie den Molekülen als solchen, innewohnt.

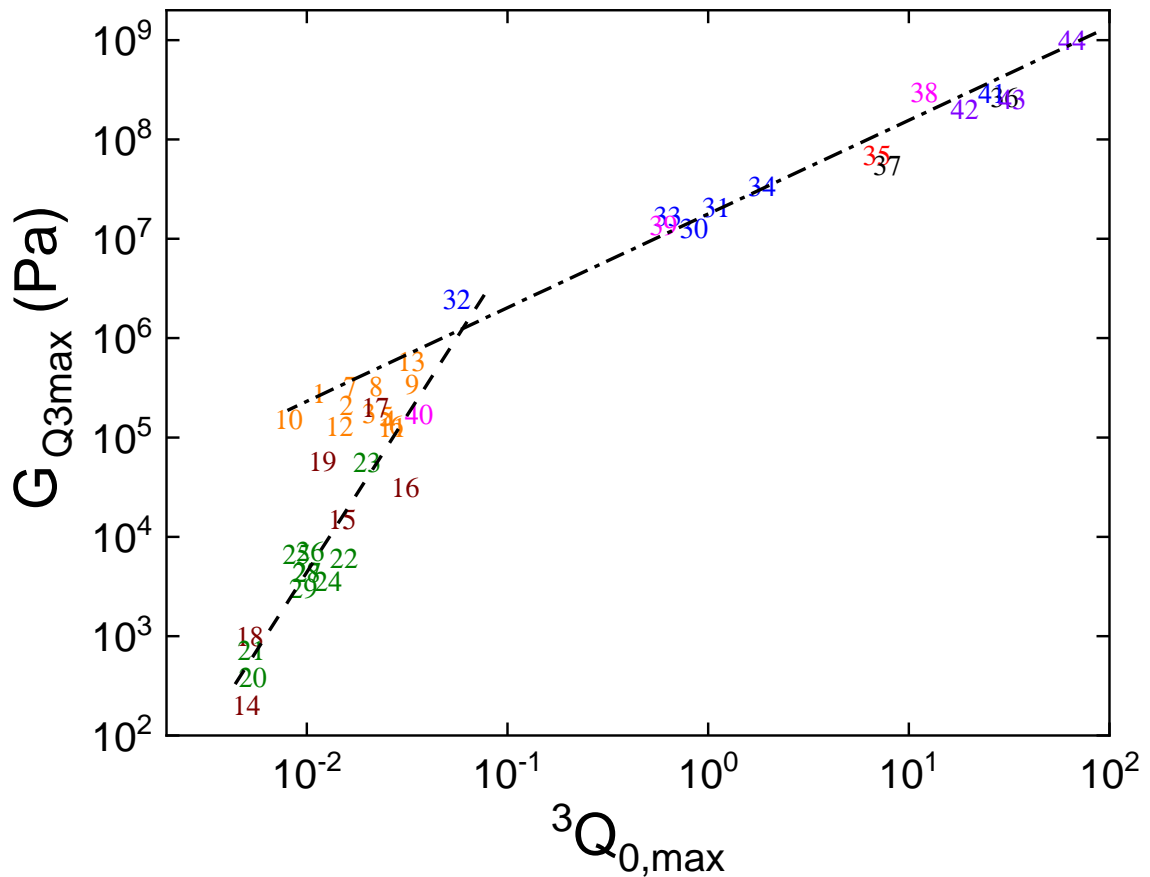
Die Abbildung 7.18 zeigt, dass die Amplitude von  ${}^3Q_{0,max}$  mit abnehmender Trennung der supramolekularen von der strukturellen Relaxation zunimmt. Zumindest für diese Materialien scheint diese Trennung mit dem Schubmodul  $G_{Q3max}$  zu skalieren, gemessen an der Frequenz, bei der  ${}^3Q_0$  maximal ist. Hier wird  $G_{Q3max} = \sqrt{G''^2 + G'''^2}$  bei der gegebenen Frequenz ausgewertet. Aufgrund dieser Beobachtung wird nun für alle verfügbaren Systeme (eigens gemessen bzw. in Veröffentlichungen verfügbar) das  $G_{Q3max}$  gegen  ${}^3Q_{0,max}$  aufgetragen.

Die in der Abbildung dargestellten Substanzgruppen umfassen nicht nur Polymerschmelzen (gelb) [CAH<sup>+</sup>16], Polymerlösungen (braun und grün) [SPH17, KACW13], Monohydroxyalkohole (blau) [BHGB19], ein sekundäres Amid NEA-NMF (rot) [HBGB19], sondern auch niedermolekulare Glasbildner ohne Anzeichen von Überstrukturen in der linearen Spektroskopie, wie Indometacin (violett), O-Terphenyl (violett) und Propylenglycol (magenta).

Aus Abbildung 7.37 geht eine eindeutige Korrelation zwischen  $G_{Q3max}$  und  ${}^3Q_{0,max}$  hervor. Für  ${}^3Q_{0,max}$  kleiner als etwa  $5 \cdot 10^{-2}$  ( $G_{Q3max} \leq 1$  MPa) stellt sich  $G_{Q3max} \propto ({}^3Q_{0,max})^\mu$  mit  $\mu \approx 3$  ein. Für größere  ${}^3Q_{0,max}$  (oder  $G_{Q3max}$ ) ändert sich diese Proportionalität zu einer linearen Beziehung ( $\mu \approx 1$ ). Das lineare Verhalten kann nur eine Approximation sein, da bei Flüssigkeiten der Schubmodul typischerweise bei einigen GPa sättigt.

Aber wieso unterscheiden sich die Skalierungsverhalten der Polymerlösungen und niedermolekularen Glasbildner?

Basierend auf phänomenologischen Beobachtungen wird im Folgenden eine Erklärung dieses Befundes vorgeschlagen. Aus Abbildung 7.37 geht hervor, dass der  $\mu \approx 1$ -Bereich, bei dem die  $G_{Q3max}$ -Werte zwischen dem „glasartigen“ ( $\approx$  GPa) und dem „gummiartigen“ ( $\approx$  MPa, charakteristisch für Polymere, auch „rubbery-Plateau“ genannt) Bereich variieren, wasserstoffbrückegebundene Materialien wie Alkohole (blau), sekundäre Amide (rot) und die zugehörigen PDMSOH-Oligomere (schwarz) beinhaltet. Für diese Materialien sind die spektralen Beiträge der Überstrukturen relativ schwach, und für praktische Zwecke kann ihre langsame Dynamik durch die einer einfachen Flüssigkeit ohne supramolekulare Assoziation approximiert werden. Im Grenzfall einfacher Flüssigkeiten, nahe dem Frequenzbereich der strukturellen Relaxationsmode (auch mit dem Maximum in  ${}^3Q_0$ ), wird  $|G^*|$  weitgehend durch Beiträge vom Speichermodul  $G'$  dominiert. Bei Frequenzen unterhalb  $\nu_\alpha$  beginnt  $G'$  eine  $\nu^2$ -Abhängigkeit anzunehmen und die gleiche Variation wird von  ${}^3Q_0$  gezeigt. Da diese bekannte Frequenzabhängigkeit weiterhin im  $\nu$ -Bereich nahe  $\nu_\alpha$  liegt, erwartet man im Bereich der niedermolekularen Glasbildner, dass  $G_{Q3max}$  und  ${}^3Q_{0,max}$  proportional zueinander sind.



**Abbildung 7.37:** Korrelation der Nichtlinearitätsparameter zu den Modulwerten an der Position des Maximums. Die einzelnen Stoffgruppen sind farblich unterschieden und in Tabelle 7.1 aufgeschlüsselt. Für die verschiedenen Stoffklassen bilden sich verschiedene Bereiche aus. Die Bereiche werden mit  $G_{Q3max} \propto ({}^3Q_{0,max})^\mu$  beschrieben. Für Polymere kann  $\mu = 3$  gefunden werden, während für Materialien ohne „rubbery-Plateau“ eine Steigung von  $\mu = 1$  vorherrscht. Aus [BHGBed] entnommen, bearbeitet und um die niedermolekularen Glasbildner Indometacin, OTP und Propylenglycol erweitert.

In Polymerlösungen können die Modulamplituden durch Variation der Polymerkonzentration eingestellt werden. Dies scheint die  $G_{Q3max} \propto ({}^3Q_{0,max})^3$ -Beziehung, die aus Abbildung 7.37 ersichtlich ist, zu steuern. In [CAH<sup>+</sup>16] wurde gezeigt, dass für verdünnte Polymere  ${}^3Q_{0,max}$  mit dem Polymervolumenanteil  $\varphi$  gemäß  ${}^3Q_{0,max} \propto \varphi^{0,35}$  variiert.

Wird davon ausgegangen, dass die Größe von  $G$  und, implizit die von  $G_{Q3max}$ , mit der relativen Menge des Polymers ( $G_{Q3max} \propto \varphi$ ) skaliert, kann von  $G_{Q3max} \propto ({}^3Q_{0,max})^\mu$  mit  $\mu = 1/0,35 \approx 2,9$  ausgegangen werden, was der Abhängigkeit der Polymerlösungen entspricht.

Die hier gezeigte Skalierung der Größe  $G$  gegen das Maximum der Nichtlinearität  ${}^3Q_0$  funktioniert ebenso, wenn  $G'$  oder  $G''$  als Maß genommen werden.

Die in der Abbildung 7.37 als Ziffern gezeigten Flüssigkeiten sind in der Tabelle 7.1 aufgeschlüsselt.

Zusätzlich zu den, in der Veröffentlichung [BHGBed] gezeigten, sind die Substanzen, deren strukturelle Relaxation mit der SMS-Methode untersucht werden konnte, in die Abbildung eingetragen. Diese finden sich in der rechten Spalte der Tabelle.

7 Nichtlineare Anregung zur Detektion von Relaxationsprozessen

Nr.	Material	Ref.	Nr.	Material	Ref.	Nr.	Material
1	PS25k	[CAH <sup>+</sup> 16]	20	PS300 <sub>10N</sub>	[SPH17]	38	PG <sub>h</sub>
2	PS43k	[CAH <sup>+</sup> 16]	21	PS300 <sub>10L</sub>	[SPH17]	39	PG <sub>l</sub>
3	PS83k	[CAH <sup>+</sup> 16]	22	PS300 <sub>40</sub>	[SPH17]	40	PPG313
4	PS154k	[CAH <sup>+</sup> 16]	23	PS300 <sub>100</sub>	[SPH17]	41	4M4H
5	PS340k	[CAH <sup>+</sup> 16]	24	PS300 <sub>30</sub>	[SPH17]	42	OTP
6	PS186k	[CAH <sup>+</sup> 16]	25	PS100 <sub>30</sub>	[SPH17]	43	Indometacin <sub>l</sub>
7	PI22k	[CAH <sup>+</sup> 16]	26	PS183 <sub>40</sub>	[SPH17]	44	Indometacin <sub>h</sub>
8	PI42k	[CAH <sup>+</sup> 16]	27	PS183 <sub>35</sub>	[SPH17]		
9	PI87k	[CAH <sup>+</sup> 16]	28	PS183 <sub>30</sub>	[SPH17]		
10	PpMS31k	[CAH <sup>+</sup> 16]	29	PS183 <sub>25</sub>	[SPH17]		
11	PPMS210k	[CAH <sup>+</sup> 16]					
12	P2VP83k	[CAH <sup>+</sup> 16]	30	4M4H	[BGB19]		
13	PMMA89k	[CAH <sup>+</sup> 16]	31	3M3H	[BGB19]		
			32	2E1H	[BGB19]		
14	PpMS <sub>197k-14-42k</sub>	[KACW13]	33	4M3H	[BGB19]		
15	PpMS <sub>197k-14-42k</sub>	[KACW13]	34	3M4H	[BGB19]		
16	PS <sub>275k-5-42k</sub>	[KACW13]					
17	PS <sub>275k-5-42k</sub>	[KACW13]	35	NEA-NMF	[HBGB19]		
18	PS <sub>275k-29-47k</sub>	[KACW13]					
19	PS <sub>275k-29-47k</sub>	[KACW13]	36	PDMSOH <sub>550</sub>	[BHGBed]		
			37	PDMSOH <sub>1100</sub>	[BHGBed]		

**Tabelle 7.1:** Auflösung der Ziffern aus Abbildung 7.37 in Substanzen. Substanzen 1 bis 13 sind in der Abbildung in orange, 14 bis 19 in braun, 20 bis 29 in grün, 30 bis 34 in blau, 35 in rot, 36 und 37 in schwarz, 38 bis 40 in magenta und 41 bis 44 in violett präsentiert. Die Substanzen der rechten Spalte sind noch unveröffentlicht. Dabei entsprechen die Zusätze h = high und l = low der hochfrequenten bzw. niederfrequenten Position bei 2 detektierbaren Maxima im  ${}^3Q_0$ -Parameter. Aus [BHGBed] entnommen und überarbeitet.



## 7.6 Kapitelzusammenfassung und weiterführende Gedanken

Den linearen Messgrößen  $G'(\nu)$  und  $G''(\nu)$  können Relaxationsprozesse zugrunde liegen, die mit Zusammenschlüssen von Molekülen assoziiert werden können. Diese können bei Anwendung von linearen Spektroskopiemethoden verdeckt oder nicht auflösbar sein.

Durch die MAOS-Messmethode der Rheologie [CAH+16] können diese verdeckten Relaxationsprozesse aufgelöst werden.

Es zeigt sich ein zeitabhängiges Absinken der linearen Messgröße  $G^*(\nu)$  im MAOS-Bereich, der den Übergang zwischen SAOS- und LAOS-Bereich darstellt. Der untersuchte Nichtlinearitätsparameter  ${}^3Q_0$  ist davon nicht betroffen. Außerdem lassen sich kritische Anregungsamplituden  $\gamma_c$  detektieren, ab denen geometrische Änderungen an der Probe auftreten. Diese benötigen Zeitskalen, die um ein vielfaches länger sind als die der langsamsten Relaxationsmode in der Substanz, um „auszuheilen“. Diese unerwünschten Erscheinungen können intrinsische Nichtlinearitäten überdecken, lassen sich jedoch durch die Wahl kleiner Deformationsanregungen minimieren. Durch die Messungen im MAOS-Bereich und die Detektion des Nichtlinearitätsparameters  ${}^3Q_0$  kann am Beispiel der Alkohole 4M4H, 4M3H, 3M3H die Detektion der Debye-Relaxation veranschaulicht werden. Aus diesem Parameter können Rückschlüsse auf die spektrale Position der Überstrukturen geschlossen werden. Außerdem zeigt dieser eine universelle Frequenzabhängigkeit, die mit der empirischen Funktion (Gleichung 7.31) aus [CAH+16] beschrieben werden kann. Nicht nur die Detektion der Terminalmode innerhalb einer Substanz kann durch die nichtlineare Anregung erreicht werden, sondern auch die Auflösung weiterer Assoziationen und Aggregationen, und mit der Messmethode SMS, die hier vorgestellt wurde, können sogar die strukturellen Relaxationen einiger Substanzen untersucht werden.

Die SMS-Methode ist aus ähnlichen Messungen der dielektrischen Spektroskopie adaptiert [SR15, SR14, WSBG18, YGSR15, YGR16, HBGB19]. An z. B. Glycerin und Indometacin kann der transiente Charakter der Schubspannung  $\sigma$  bei hoher Anregungsamplitude  $\gamma_0$  detektiert werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Übertrag der Energie durch nichtlineare Anregung in der Rheologie, auf der Hochfrequenzflanke der strukturellen Relaxation, auf der Zeitskala des  $\alpha$ -Prozesses stattfindet,  $\tau_{\text{rec}} \approx \tau_\alpha$  (Abbildung 7.35).

Es konnte zudem der Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_0$  für die gezeigten Substanzen bestimmt und gezeigt werden, dass der naive Ansatz (Gleichung 7.17) und der Ansatz aus [SH19] in den experimentell bestimmten Daten ähnlich sind. Die Auswertung ergibt, dass die Quotienten  $\frac{G'_{11}}{G''_{11}}$  und  $\frac{G'_{13}}{G''_{13}}$  nur um einen Faktor von ungefähr 1,5 verschieden sind.

Im Vergleich der gemessenen Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_0$ ,  ${}^3Q_0$  und  ${}^{3/1}Q_0$  mit bestehenden Theorien zeigt sich keine Übereinstimmung des gesamten aufgenommenen Frequenzverhaltens, was auf Überlagerungen von verschiedenen Relaxationsprozessen zurückgeführt werden kann. Ein Vergleich des Nieder- und Hochfrequenzlimes des Quotienten  ${}^{3/1}Q_0$  liefert mit den Theorien aus [BHGBed] ebenfalls keine Übereinstimmung.

Eine Einordnung der zusätzlichen Ergebnisse aus dieser Arbeit in die Korrelation, die bereits in [BHGBed] angelegt wurde, ist für das Polymer PPG<sub>313</sub> und für niedermolekulare Glasbildner im Bereich hoher Modulwerte und damit hohen  ${}^3Q_0$ -Amplituden möglich.

Weitere interessante Themen, die der vorliegenden Arbeit folgen könnten, die jedoch über den jetzigen Rahmen hinausgingen, sind die theoretische Behandlung von Normalspannungen (statt Schubspannungen) und ihre experimentellen Befunde, wie auch die nichtlineare Anregung der Nachgiebigkeiten  $J^*(\nu)$  (die für LAOS-Experimente relevant sind) anstelle der Schubspannungen.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung und Detektion von Relaxationsprozessen in glasbildenden Flüssigkeiten. Dabei hat sich die Rheologie als ein überaus nützliches und effektives Werkzeug herausgestellt, um die Fließeigenschaften von Glasbildnern zu bestimmen. Die Fließeigenschaften sind verknüpft mit der Dynamik in der Flüssigkeit, die in niedermolekularen Systemen auf die strukturelle ( $\alpha$ -) Relaxation zurückgeführt werden kann. Im Bereich niedriger Temperaturen, bei denen die strukturelle Relaxationsmode mit der Rheologie messbar ist, sind mit dem Glasübergang einhergehende Phänomene detektierbar.

Im Bereich dieser langsamen Dynamik kann die Fluidität, die mit einem Massentransport verknüpft ist, direkt gemessen werden. Dabei stellt sich heraus, dass die Fluidität in der Rheologie einen universellen Frequenzverlauf zeigt, wie auch die dielektrische Leitfähigkeit (Kapitel 4). Die Verbindung mit der ionischen Leitfähigkeit in der dielektrischen Spektroskopie wurde bereits zuvor mit einem Modell (Random-Barrier-Modell) beschrieben. Aus der Modellbeschreibung des korrespondierenden universellen Frequenzverhaltens der Fluidität konnte ein Zusammenhang mechanischer statischer Größen (der Schernachgiebigkeit, die die Stärke der Relaxation definiert) und der charakteristischen Frequenz des Relaxationsprozesses gefunden werden. Dieser für die Rheologie gefundene Zusammenhang ist äquivalent zur BNN-Relation, die aus der dielektrischen Spektroskopie bekannt ist.

Im Gegensatz zu niedermolekularen Glasbildnern werden die Fließeigenschaften von Polymeren durch ihre Überstrukturen bestimmt. Zusätzlich zur detektierbaren Segmentmode ( $\alpha$ -Relaxation) treten in solchen Substanzen niederfrequente Ausprägungen (Terminalmode) in den rheologischen Messgrößen auf. Es zeigt sich, dass eine größere Zeitskalentrennung der Terminalmode zur strukturellen Relaxation mit einer höheren, durch die zusätzliche Mode hervorgerufenen Viskosität verknüpft ist. Es konnte eine Korrelation aufgezeigt werden, die die relativen Amplituden der strukturellen Relaxation zur Überstruktur und ihre charakteristischen Frequenzen in Beziehung setzt (Kapitel 5). Substanzen mit transients Überstruktur wie Monohydroxyalkohole und auch ihre Mischungen (Kapitel 6) folgen ebenfalls dieser Korrelation. Außerdem konnten erstmalig Anhaltspunkte für zwei separierte strukturelle Relaxationen in Mischsystemen von niedermolekularen Glasbildnern in der Rheologie gefunden werden.

Für die niedermolekularen Flüssigkeiten, wie Monohydroxyalkohole, deren durch Wasserstoffbrücken hervorgerufene Netzwerkbildung sterisch gehindert ist, kann es sich jedoch als schwierig erweisen, die niederfrequente Ausprägung in linearen Messgrößen zu detektieren. Um diese dennoch auflösen zu können, wurde eine Messmethode aus der Polymerforschung adaptiert:

In der Analyse und Charakterisierung von Polymeren wurde die Fourier-Transform-Rheologie verwendet, um die Terminalmode der Polymere und weitere Prozesse, die sich auf der Niederfrequenzseite der strukturellen Relaxation verbergen können, zu detektieren. Für diese Methode werden hohe Scheramplituden verwendet. Aus dem Zeitsignal werden mit einer Fourier-Transformation die Amplituden der höheren Harmonischen bestimmt und daraus Nichtlinearitätsparameter berechnet, die zur Charakterisierung des detektierten Relaxationsprozesses beitragen. Auch das im Rahmen dieser Arbeit gemessene Polymer Polypropylenglycol konnte im Bereich der Terminalmode erfolgreich untersucht werden. Ein OH-terminiertes Oligomer, welches zusätzlich zu der kovalenten Bindung auch Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann, konnte ebenso erfolgreich vermessen werden.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Messmethode auf Monohydroxyalkohole erweiterbar ist. Die Netzwerke, die sich aufgrund der Wasserstoffbrücken bilden, sind in ihren Eigenschaften also nicht nur in der linearen Messmethode mit den kovalenten Strukturen der Polymere vergleichbar, sondern auch im Bereich nichtlinearer Anregungen.

Ist die Separation der Überstrukturmode zur strukturellen Relaxation gering, müssen, um die Detektion im geringen Messfenster der Rheologie zu gewährleisten, Messungen im Temperaturbereich des Glasübergangs durchgeführt werden. Aufgrund der hohen Modulwerte und Scherfestigkeiten der zu untersuchenden Substanzen in diesem Bereich treten bei Messungen mit hohen Scherfeldern Ablöseerscheinungen der Probensubstanz vom Messsystem auf. Um dennoch Messungen im Bereich hoher Schubmoduln durchführen zu können, ist eine Messmethode aus der dielektrischen Spektroskopie adaptiert worden, die über eine schwache Anregung mit nachfolgender hoher Anregungsamplitude und anschließender schwacher Anregung (SMS-Methode, Kapitel 7.3) erfolgt. Dadurch sind nicht nur Nichtlinearitätsparameter der Relaxationsprozesse nahe der strukturellen Relaxation messbar, sondern auch Zeitskalen bestimmbar, die die Substanz benötigt, um auf eine äußere, mit erhöhter Anregungsamplitude ausgeführter Störung zu reagieren. Diese Zeitskalen konnten in allen untersuchten Substanzen mit der strukturellen Relaxationszeit identifiziert werden (Kapitel 7.3.8). Die Detektion der Zeitskala des Energieübertrags ist möglich, jedoch weisen die messbaren höheren Harmonischen große Fehler auf. In weiterführenden Arbeiten sollte die SMS-Methode weiter verbessert werden.

Insgesamt konnte eine Charakterisierung der Relaxationsprozesse von niedermolekularen Glasbildnern, deren Dynamik durch die strukturelle Relaxation definiert ist, durchgeführt werden. Außerdem konnte eine Korrelation gefunden werden, die die mechanischen Eigenschaften der in vielen Flüssigkeiten auftretenden Überstrukturen mit der strukturellen Relaxation in Beziehung setzt. Nicht nur Polymere und Oligomere sondern auch Monohydroxyalkohole und ihre Mischungen folgen dieser Korrelation. Auch die Detektion von nur schwach ausgeprägten Überstrukturen ist mit der Fourier-Transform-Rheologie möglich und diese Messmethode ist bis in den Dynamikbereich der strukturellen Relaxation erweiterbar.

# A Anhang

## A.1 Spannungstensor für achsensymmetrische zylindrische Messgeometrien

Hier soll etwas genauer auf den Spannungstensor eingegangen werden (die Berechnungen sind [BTW] entnommen): Da in dieser Dissertationsschrift nur achsensymmetrische zylindrische Messgeometrien verwendet werden, soll der Spannungstensor in diesem Achsensystem bestimmt werden.

Die zugehörigen Koordinaten sind dabei der Radius  $r$ , der Winkel  $\varphi$  und die Strömung in Richtung  $z$ .

Die allgemeine Lösung erfolgt über den Massenerhalt ( $\rho = \text{konstant}$ ) und für inkompressible Flüssigkeiten  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ . Daraus folgt:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (rv_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial v_z}{\partial z}. \quad (\text{A.1})$$

Für den Impulserhalt ergibt sich, wenn wie in der Strömungsdynamik die Normalspannungen mit dem Druck  $p$  identifiziert werden:

$$p \left( \frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{v_\varphi^2}{r} \right) = pg_r - \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} \quad (\text{A.2})$$

$$p \left( \frac{\partial v_\varphi}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + v_z \frac{\partial v_\varphi}{\partial z} + \frac{v_r v_\varphi}{r} \right) = pg_\varphi - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \varphi} + \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\varphi\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{\sigma_{\varphi z}}{\partial z} + 2 \frac{\sigma_{\varphi r}}{r} \quad (\text{A.3})$$

$$p \left( \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = pg_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\varphi z}}{\partial \varphi} + \frac{\sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{zr}}{r}. \quad (\text{A.4})$$

Es werden nun ausschließlich stationäre Lösungen ( $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ ) gesucht, der Einfluss durch Schwerkraft sei vernachlässigbar und einfache eindimensionale Strömungen der Form  $v_r = 0, v_\varphi = 0, v_z = v_z(r)$  angenommen. Außerdem seien die Strömungen durch einen konstanten Druckgradienten beschrieben:  $-\frac{\partial p}{\partial z} = \text{konstant}$ .

Durch diese Annahmen ist der Massenerhalt erfüllt ( $v_r = 0, v_\varphi = 0, \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$ ) und die Impulserhaltung wird stark vereinfacht zu:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \varphi} = \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\varphi\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{\partial \sigma_{\varphi z}}{\partial z} + 2 \frac{\sigma_{\varphi r}}{r} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\varphi z}}{\partial \varphi} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{zr}}{r}. \quad (\text{A.7})$$

## A Anhang

Nun kann der Schubspannungstensor definiert werden zu:

$$\underline{\sigma} = 2\eta \underline{d} \quad (\text{A.8})$$

mit dem Deformationstensor in Zylinderkoordinaten:

$$\underline{d} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{v_\varphi}{r} + \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{v_\varphi}{r} + \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} \right) & \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{v_r}{r} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_\varphi}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_\varphi}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.9})$$

Werden nun die Annahmen von oben eingefügt ( $v_r = 0, v_\varphi = 0, \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$ ), vereinfacht sich der Tensor zu:

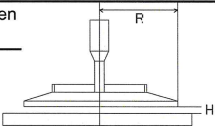
$$\underline{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

In Gleichung A.8 eingesetzt, ergibt sich für den Spannungstensor:

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \eta \frac{\partial v_z}{\partial r} \\ 0 & 0 & 0 \\ \eta \frac{\partial v_z}{\partial r} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Dieser ist nur noch von einem Element abhängig und kann somit als skalare Größe ausgedrückt werden.

## A.2 Datenblätter der Messgeometrien

Measuring System Data Sheet		Anton Paar
Messsystem-Datenblatt		
PP50		
Geometry Data	Geometrie-Daten	Unit
Serialnumber	Seriennummer	34307
Plate-Diameter, external, D	Plattendurchmesser, außen, D	49.977 mm
Parallel & Plate measuring system	Platte-Platte Messsystem	
This calculation refers to the plate radius $R_{max}$ according to DIN53018	Diese Berechnung bezieht sich auf den Außenradius $R_{max}$ nach DIN53018	$1rad = \frac{360^\circ}{2\pi}$ $\omega = 2\pi \cdot n$
$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\omega \cdot R}{H}$ $\tau_{max} = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3}$ $\gamma_{max} = \frac{R \cdot \varphi}{H}$		
Calculation based on the mean shear rate and shear stress	Berechnungen basierend auf der gemittelten Scherrate und Schubspannung	
$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{\omega \cdot R}{H}$ $\tau_m = \frac{4}{3} \cdot \frac{M}{\pi \cdot R^3}$ $\gamma_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{R \cdot \varphi}{H}$		
Variable	Variable	SI-Unit
$\tau$ ...shear stress	$\tau$ ...Schubspannung	Pa
M...torque	M...Moment	Nm
$\gamma$ ...strain	$\gamma$ ...Deformation	1
$\varphi$ ...deflection angle	$\varphi$ ...Auslenkwinkel	rad
$\dot{\gamma}$ ..shear rate	$\dot{\gamma}$ ..Scherrate	s <sup>-1</sup>
n...speed	n...Geschwindigkeit	s <sup>-1</sup>
H...gap	H...Spalt	m
R...plate radius	R...Plattenradius	m
$\omega$ ...angular velocity	$\omega$ ...Winkelgeschwindigkeit	rad/s
Dimensions	Abmessungen	Unit
Plate, Radius	Platte, Radius	24.989 mm
Gap, Standard	Spalt, Standard	1.000 mm
Geometry Data	Geometriedaten	Unit
Appr. Sample Volume, at 1mm gap	Probenmenge, circa, bei 1mm Spalt	1.96 ml
Active Length	Aktive Länge	100.0 mm
Positioning Length	Positionierungslänge	100.0 mm
Conversion Factors, max	Umrechnungsfaktoren, max	Unit
Conversion Factor $C_{SS,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,max}^{(1)}$	40.7999 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,max}^{(1)}$	2.6168 s <sup>-1</sup> / min <sup>-1</sup>
<i>(1) calculated according to DIN53018</i>	<i>(1) berechnet nach DIN53018</i>	
<i>(1) method used for Toolmaster</i>	<i>(1) Methode verwendet für den Toolmaster</i>	
Mean Conversion Factors	Gemittelte Umrechnungsfaktoren	Unit
Conversion Factor $C_{SS,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,m}^{(2)}$	27.2000 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,m}^{(2)}$	1.7445 s <sup>-1</sup> / min <sup>-1</sup>
<i>(2) calculated mean factors</i>	<i>(2) berechnete, gemittelte Faktoren</i>	
<i>(2) alternative method more comparable to cone &amp; plate measuring results in rotational mode</i>	<i>(2) alternative Methode: eher ergleichbar mit Kegel-Platte Ergebnissen bei Messungen im Rotationsmodus</i>	
Rheometry & Viscometry www.anton-paar.com		PP_DIN53018 Page 1 of 2



**Measuring System Data Sheet**  
**Messsystem-Datenblatt**  
 PP50



...Additional Data	...Zusätzliche Daten	Unit
Conversion Factor $C_{SD}$	Umrechnungsfaktor $C_{SD}$	2.499 % / mrad
Conversion Factor $C_{SD}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SD}$ [SI-Einheit]	24.99 1 / rad
Conversion Factor $C_{SS}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SS}$ [SI-Einheit]	40799.94 Pa / Nm
Conversion Factor $C_{SR}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SR}$ [SI-Einheit]	157.01 s <sup>-1</sup> / s <sup>-1</sup>
-> calculated values according to (1)	-> berechnete Werte nach (1)	
Conversion Factor $C_{SS}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SS}$ [SI-Einheit]	27199.96 Pa / Nm
Conversion Factor $C_{SR}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SR}$ [SI-Einheit]	104.67 s <sup>-1</sup> / s <sup>-1</sup>
-> calculated values according to (2)	-> berechnete Werte nach (2)	

Calculation / Conversion Factors	Berechnung / Umrechnungsfaktoren
$C_{SS}$	$\tau = C_{SS} \cdot M$
$C_{SD}$	$\gamma = C_{SD} \cdot \varphi$
$C_{SR}$	$\dot{\gamma} = C_{SR} \cdot \dot{n}$

Remark	Bemerkung
Standard Parallel Plate	Standard Platte-Platte

Compliance	Nachgiebigkeit	
<b>Compliance</b> <small>Measuring System</small>	<b>Nachgiebigkeit</b> <small>Measuring System</small>	0.001025 rad/Nm
$G'$ maximum (ideal conditions)	$G'$ maximum (ideale Bedingungen)	0.5 MPa
$G'$ maximum (safe range, low relative error)	$G'$ maximum (sicherer Bereich, kleiner Messfehler)	0.1 MPa
The measuring system should not be used above the given limitations for $G'$ . For measuring higher $G'$ values -> use a smaller plate	Das Messsystem sollte nicht über den angegebenen Begrenzungen für $G'$ verwendet werden. Zur Messung höherer $G'$ -Werte -> verwenden Sie eine kleinere Platte	

ISO 6721-10	ISO 6721-10
<u>International Standards:</u> The PP geometry complies with the international standard <b>ISO6721-10</b> if used in combination with a MCR series rheometer MCR10x,30x,50x and an actively heated oven, e.g. - CTDxxx - P-ETDxxx+H-ETDxxx - P-PTDxxx+H-PTDxxx	<u>Internationale Standards:</u> Die PP Geometrie in Kombination mit einem MCR Serien Rheometer MCR10x,30x,50x und einer aktiven Heizung, z.B. - CTDxxx - P-ETDxxx+H-ETDxxx - P-PTDxxx+H-PTDxxx ist kompatibel mit dem internationalen Standard <b>ISO6721-10</b> .

© Anton Paar GmbH - Änderungen vorbehalten / subject to alteration  
 D-73760 Ostfildern, Helmuth-Hirth-Str. 6  
 Tel: +49 (0)711 720 91-0, E-mail: info.de@anton-paar.com

**Measuring System Data Sheet**

**Messsystem-Datenblatt**

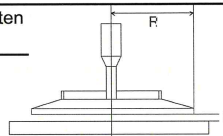
PP25

79044



**Anton Paar**

Geometry Data	Geometrie-Daten	Unit
Serialnumber	Seriennummer	34686
Plate-Diameter, external, D	Plattendurchmesser, außen, D	24.990 mm

Parallel & Plate measuring system	Platte-Platte Messsystem	
This calculation refers to the plate radius $R_{max}$ according to DIN53018	Diese Berechnung bezieht sich auf den Außenradius $R_{max}$ nach DIN53018	$1 \text{ rad} = \frac{360^\circ}{2\pi}$ $\omega = 2\pi \cdot n$
$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\omega \cdot R}{H}$ $\tau_{max} = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3}$ $\gamma_{max} = \frac{R \cdot \varphi}{H}$		
Calculation based on the mean shear rate and shear stress	Berechnungen basierend auf der gemittelten Scherrate und Schubspannung	
$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{\omega \cdot R}{H}$ $\tau_m = \frac{4}{3} \cdot \frac{M}{\pi \cdot R^3}$ $\gamma_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{R \cdot \varphi}{H}$		

Variable	Variable	SI-Unit
$\tau$ ...shear stress	$\tau$ ...Schubspannung	Pa
M...torque	M...Moment	Nm
$\gamma$ ...strain	$\gamma$ ...Deformation	1
$\varphi$ ...deflection angle	$\varphi$ ...Auslenkwinkel	rad
$\dot{\gamma}$ ..shear rate	$\dot{\gamma}$ ..Scherrate	$s^{-1}$
n...speed	n...Geschwindigkeit	$s^{-1}$
H...gap	H...Spalt	m
R...plate radius	R...Plattenradius	m
$\omega$ ...angular velocity	$\omega$ ...Winkelgeschwindigkeit	rad/s

Dimensions	Abmessungen	Unit
Plate, Radius	Platte, Radius	12.495 mm
Gap, Standard	Spalt, Standard	1.000 mm

Geometry Data	Geometriedaten	Unit
Appr. Sample Volume, at 1mm gap	Probenmenge, circa, bei 1mm Spalt	0.49 ml
Active Length	Aktive Länge	100.0 mm
Positioning Length	Positionierungslänge	100.0 mm

Conversion Factors, max	Umrechnungsfaktoren, max	Unit
Conversion Factor $C_{SS,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,max}^{(1)}$	326.3408 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,max}^{(1)}$	1.3085 $s^{-1} / \text{min}^{-1}$
<i>(1) calculated according to DIN53018</i>	<i>(1) berechnet nach DIN53018</i>	
<i>(1) method used for Toolmaster</i>	<i>(1) Methode verwendet für den Toolmaster</i>	

Mean Conversion Factors	Gemittelte Umrechnungsfaktoren	Unit
Conversion Factor $C_{SS,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,m}^{(2)}$	217.5605 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,m}^{(2)}$	0.8723 $s^{-1} / \text{min}^{-1}$
<i>(2) calculated mean factors</i>	<i>(2) berechnete, gemittelte Faktoren</i>	
<i>(2) alternative method more comparable to cone &amp; plate measuring results in rotational mode</i>	<i>(2) alternative Methode: eher ergleichbar mit Kegel-Platte Ergebnissen bei Messungen im Rotationsmodus</i>	

<b>Measuring System Data Sheet</b> <b>Messsystem-Datenblatt</b> PP25 <span style="float: right;">79044</span>	<b>Anton Paar</b>
---	-------------------

...Additional Data	...Zusätzliche Daten	Unit
Conversion Factor $C_{SD}$	Umrechnungsfaktor $C_{SD}$	1.250 % / mrad
Conversion Factor $C_{SD}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SD}$ [SI-Einheit]	12.50 1 / rad
Conversion Factor $C_{SS}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SS}$ [SI-Einheit]	326340.78 Pa / Nm
Conversion Factor $C_{SR}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SR}$ [SI-Einheit]	78.51 s <sup>-1</sup> / s <sup>-1</sup>
-> calculated values according to (1)      -> berechnete Werte nach (1)		

Conversion Factor $C_{SS}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SS}$ [SI-Einheit]	217560.52 Pa / Nm
Conversion Factor $C_{SR}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SR}$ [SI-Einheit]	52.34 s <sup>-1</sup> / s <sup>-1</sup>
-> calculated values according to (2)      -> berechnete Werte nach (2)		

Calculation / Conversion Factors	Berechnung / Umrechnungsfaktoren
$C_{SS}$	$\tau = C_{SS} \cdot M$
$C_{SD}$	$\gamma = C_{SD} \cdot \varphi$
$C_{SR}$	$\dot{\gamma} = C_{SR} \cdot \dot{n}$

Remark	Bemerkung
Standard Parallel Plate	Standard Platte-Platte

Compliance	Nachgiebigkeit	
<i>Compliance</i> <small>Measuring System</small>	<i>Nachgiebigkeit</i> <small>Messsystem</small>	0.001375 rad/Nm
$G'$ maximum (ideal conditions)	$G'$ maximum (ideale Bedingungen)	7.8 MPa
$G'$ maximum (safe range, low relative error)	$G'$ maximum (sicherer Bereich, kleiner Messfehler)	0.9 MPa
The measuring system should not be used above the given limitations for $G'$ . For measuring higher $G'$ values -> use a smaller plate	Das Messsystem sollte nicht über den angegebenen Begrenzungen für $G'$ verwendet werden. Zur Messung höherer $G'$ -Werte -> verwenden Sie eine kleinere Platte	

ISO 6721-10	ISO 6721-10
<u>International Standards:</u> The PP geometry complies with the international standard <b>ISO6721-10</b> if used in combination with a MCR series rheometer MCR10x,30x,50x and an actively heated oven, e.g. - CTDxxx - P-ETDxxx+H-ETDxxx - P-PTDxxx+H-PTDxxx	<u>Internationale Standards:</u> Die PP Geometrie in Kombination mit einem MCR Serien Rheometer MCR10x,30x,50x und einer aktiven Heizung, z.B. - CTDxxx - P-ETDxxx+H-ETDxxx - P-PTDxxx+H-PTDxxx ist kompatibel mit dem internationalen Standard <b>ISO6721-10</b> .

© Anton Paar GmbH - Änderungen vorbehalten / subject to alteration  
 D-73760 Ostfildern, Helmut-Hirth-Str. 6  
 Tel: +49 (0)711 720 91-0, E-mail: info.de@anton-paar.com

**Measuring System Data Sheet**  
**Messsystem-Datenblatt**  
 PP08



Geometry Data	Geometrie-Daten	Unit
Serialnumber	Seriennummer	34907
Plate-Diameter, external, D	Plattendurchmesser, außen, D	7.954 mm

Parallel & Plate measuring system	Platte-Platte Messsystem	
This calculation refers to the plate radius $R_{max}$ according to DIN53018	Diese Berechnung bezieht sich auf den Außenradius $R_{max}$ nach DIN53018	$1\text{rad} = \frac{360^\circ}{2\pi}$ $\omega = 2\pi \cdot n$
$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\omega \cdot R}{H}$ $\tau_{max} = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3}$ $\gamma_{max} = \frac{R \cdot \varphi}{H}$		
Calculation based on the mean shear rate and shear stress	Berechnungen basierend auf der gemittelten Scherrate und Schubspannung	
$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3} \frac{\omega \cdot R}{H}$ $\tau_m = \frac{4}{3} \frac{M}{\pi \cdot R^3}$ $\gamma_m = \frac{2}{3} \frac{R \cdot \varphi}{H}$		

Variable	Variable	SI-Unit
$\tau$ ...shear stress	$\tau$ ...Schubspannung	Pa
M...torque	M...Moment	Nm
$\gamma$ ...strain	$\gamma$ ...Deformation	1
$\varphi$ ...deflection angle	$\varphi$ ...Auslenkwinkel	rad
$\dot{\gamma}$ ..shear rate	$\dot{\gamma}$ ..Scherrate	s <sup>-1</sup>
n...speed	n...Geschwindigkeit	s <sup>-1</sup>
H...gap	H...Spalt	m
R...plate radius	R...Plattenradius	m
$\omega$ ...angular velocity	$\omega$ ...Winkelgeschwindigkeit	rad/s

Dimensions	Abmessungen	Unit
Plate, Radius	Platte, Radius	3.977 mm
Gap, Standard	Spalt, Standard	2.000 mm

Geometry Data	Geometriedaten	Unit
Appr. Sample Volume, at 1mm gap	Probenmenge, circa, bei 1mm Spalt	0.05 ml
Active Length	Aktive Länge	100.0 mm
Positioning Length	Positionierungslänge	100.0 mm

Conversion Factors, max	Umrechnungsfaktoren, max	Unit
Conversion Factor $C_{SS,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,max}^{(1)}$	10120.7652 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,max}^{(1)}$	0.4165 s <sup>-1</sup> / min <sup>-1</sup>

(1) calculated according to DIN53018      (1) berechnet nach DIN53018  
 (1) method used for Toolmaster            (1) Methode verwendet für den Toolmaster

Mean Conversion Factors	Gemittelte Umrechnungsfaktoren	Unit
Conversion Factor $C_{SS,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,m}^{(2)}$	6747.1768 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,m}^{(2)}$	0.2776 s <sup>-1</sup> / min <sup>-1</sup>

(2) calculated mean factors                      (2) berechnete, gemittelte Faktoren  
 (2) alternative method more comparable to      (2) alternative Methode: eher ergleichbar mit Kegel-Platte  
 cone & plate measuring results in rotational mode      Ergebnissen bei Messungen im Rotationsmodus



<b>Measuring System Data Sheet</b> <b>Messsystem-Datenblatt</b> PP08	<b>Anton Paar</b>
--	-------------------

...Additional Data	...Zusätzliche Daten	Unit
Conversion Factor $C_{SD}$	Umrechnungsfaktor $C_{SD}$	0.199 % / mrad
Conversion Factor $C_{SD}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SD}$ [SI-Einheit]	1.99 1 / rad
Conversion Factor $C_{SS}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SS}$ [SI-Einheit]	10120765.21 Pa / Nm
Conversion Factor $C_{SR}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SR}$ [SI-Einheit]	24.99 s <sup>-1</sup> / s <sup>-1</sup>
-> calculated values according to (1)	-> berechnete Werte nach (1)	
Conversion Factor $C_{SS}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SS}$ [SI-Einheit]	6747176.81 Pa / Nm
Conversion Factor $C_{SR}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SR}$ [SI-Einheit]	16.66 s <sup>-1</sup> / s <sup>-1</sup>
-> calculated values according to (2)	-> berechnete Werte nach (2)	

Calculation / Conversion Factors	Berechnung / Umrechnungsfaktoren
$C_{SS}$	$\tau = C_{SS} \cdot M$
$C_{SD}$	$\gamma = C_{SD} \cdot \varphi$
$C_{SR}$	$\dot{\gamma} = C_{SR} \cdot \dot{\eta}$

Remark	Bemerkung
high viscous or solid samples	hochviskose oder feste Proben

Compliance	Nachgiebigkeit
<i>Compliance</i> <small>Measuring System</small>	<i>Nachgiebigkeit</i> <small>Messsystem</small> <span style="float: right;">0.001625 rad/Nm</span>
$G'$ maximum (ideal conditions)	$G'$ maximum (ideale Bedingungen) <span style="float: right;">1398.7 MPa</span>
$G'$ maximum (safe range, low relative error)	$G'$ maximum (sicherer Bereich, kleiner Messfehler) <span style="float: right;">155.4 MPa</span>
The measuring system should not be used above the given limitations for $G'$ . For measuring higher $G'$ values -> use a smaller plate	Das Messsystem sollte nicht über den angegebenen Begrenzungen für $G'$ verwendet werden. Zur Messung höherer $G'$ -Werte -> verwenden Sie eine kleinere Platte

ISO 6721-10	ISO 6721-10
<u>International Standards:</u> The PP geometry complies with the international standard <b>ISO6721-10</b> if used in combination with a MCR series rheometer MCR10x,30x,50x and an actively heated oven, e.g. - CTDxxx - P-ETDxxx+H-ETDxxx - P-PTDxxx+H-PTDxxx	<u>Internationale Standards:</u> Die PP Geometrie in Kombination mit einem MCR Serien Rheometer MCR10x,30x,50x und einer aktiven Heizung, z.B. - CTDxxx - P-ETDxxx+H-ETDxxx - P-PTDxxx+H-PTDxxx ist kompatibel mit dem internationalen Standard <b>ISO6721-10</b> .

© Anton Paar GmbH - Änderungen vorbehalten / subject to alteration  
 D-73760 Ostfildern, Helmuth-Hirth-Str. 6  
 Tel: +49 (0)711 720 91-0, E-mail: info.de@anton-paar.com

**Measuring System Data Sheet**  
**Messsystem-Datenblatt**

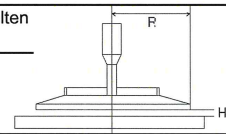


PP04

97973

Geometry Data	Geometrie-Daten	Unit
Serialnumber	Seriennummer	41126
Plate-Diameter, external, D	Plattendurchmesser, außen, D	3,969 mm

Parallel & Plate measuring system	Platte-Platte Messsystem	
This calculation refers to the plate radius $R_{max}$ according to DIN53018	Diese Berechnung bezieht sich auf den Außenradius $R_{max}$ nach DIN53018	$1\text{rad} = \frac{360^\circ}{2\pi}$
$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\omega \cdot R}{H}$	$\tau_{max} = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3}$	$\dot{\gamma}_{max} = \frac{R \cdot \varphi}{H}$
Calculation based on the mean shear rate and shear stress	Berechnungen basierend auf der gemittelten Scherrate und Schubspannung	$\omega = 2\pi \cdot n$
$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{\omega \cdot R}{H}$	$\tau_m = \frac{4}{3} \cdot \frac{M}{\pi \cdot R^3}$	$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{R \cdot \varphi}{H}$



Variable	Variable	SI-Unit
$\tau$ ...shear stress	$\tau$ ...Schubspannung	Pa
M...torque	M...Moment	Nm
$\gamma$ ...strain	$\gamma$ ...Deformation	1
$\varphi$ ...deflection angle	$\varphi$ ...Auslenkwinkel	rad
$\dot{\gamma}$ ..shear rate	$\dot{\gamma}$ ..Scherrate	$s^{-1}$
n...speed	n...Geschwindigkeit	$s^{-1}$
H...gap	H...Spalt	m
R...plate radius	R...Plattenradius	m
$\omega$ ...angular velocity	$\omega$ ...Winkelgeschwindigkeit	rad/s

Dimensions	Abmessungen	Unit
Plate, Radius	Platte, Radius	1,985 mm
Gap, Standard	Spalt, Standard	2,000 mm

Geometry Data	Geometriedaten	Unit
Appr. Sample Volume, at 1mm gap	Probenmenge, circa, bei 1mm Spalt	0,01 ml
Active Length	Aktive Länge	100,0 mm
Positioning Length	Positionierungslänge	100,0 mm

Conversion Factors, max	Umrechnungsfaktoren, max	Unit
Conversion Factor $C_{SS,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,max}^{(1)}$	81456,7003 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,max}^{(1)}$	0,2078 $s^{-1}$ / $min^{-1}$

(1) calculated according to DIN53018  
 (1) method used for Toolmaster

(1) berechnet nach DIN53018  
 (1) Methode verwendet für den Toolmaster

Mean Conversion Factors	Gemittelte Umrechnungsfaktoren	Unit
Conversion Factor $C_{SS,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,m}^{(2)}$	54304,4668 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,m}^{(2)}$	0,1385 $s^{-1}$ / $min^{-1}$

(2) calculated mean factors  
 (2) alternative method more comparable to cone & plate measuring results in rotational mode

(2) berechnete, gemittelte Faktoren  
 (2) alternative Methode: eher ergleichbar mit Kegel-Platte Ergebnissen bei Messungen im Rotationsmodus

<b>Measuring System Data Sheet</b> <b>Messsystem-Datenblatt</b> PP04	<b>Anton Paar</b>
97973	

...Additional Data	...Zusätzliche Daten	Unit
Conversion Factor $C_{SD}$	Umrechnungsfaktor $C_{SD}$	0,099 % / mrad
Conversion Factor $C_{SD}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SD}$ [SI-Einheit]	0,99 1 / rad
Conversion Factor $C_{SS}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SS}$ [SI-Einheit]	81456700,26 Pa / Nm
Conversion Factor $C_{SR}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SR}$ [SI-Einheit]	12,47 s <sup>-1</sup> / s <sup>-1</sup>
-> calculated values according to (1)		
-> berechnete Werte nach (1)		

Conversion Factor $C_{SS}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SS}$ [SI-Einheit]	54304466,84 Pa / Nm
Conversion Factor $C_{SR}$ [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor $C_{SR}$ [SI-Einheit]	8,31 s <sup>-1</sup> / s <sup>-1</sup>
-> calculated values according to (2)		
-> berechnete Werte nach (2)		

Calculation / Conversion Factors	Berechnung / Umrechnungsfaktoren
$C_{SS}$	$\tau = C_{SS} \cdot M$
$C_{SD}$	$\gamma = C_{SD} \cdot \phi$
$C_{SR}$	$\dot{\gamma} = C_{SR} \cdot \dot{n}$

Remark	Bemerkung
asphalt and bitumen	Asphalt und Bitumen

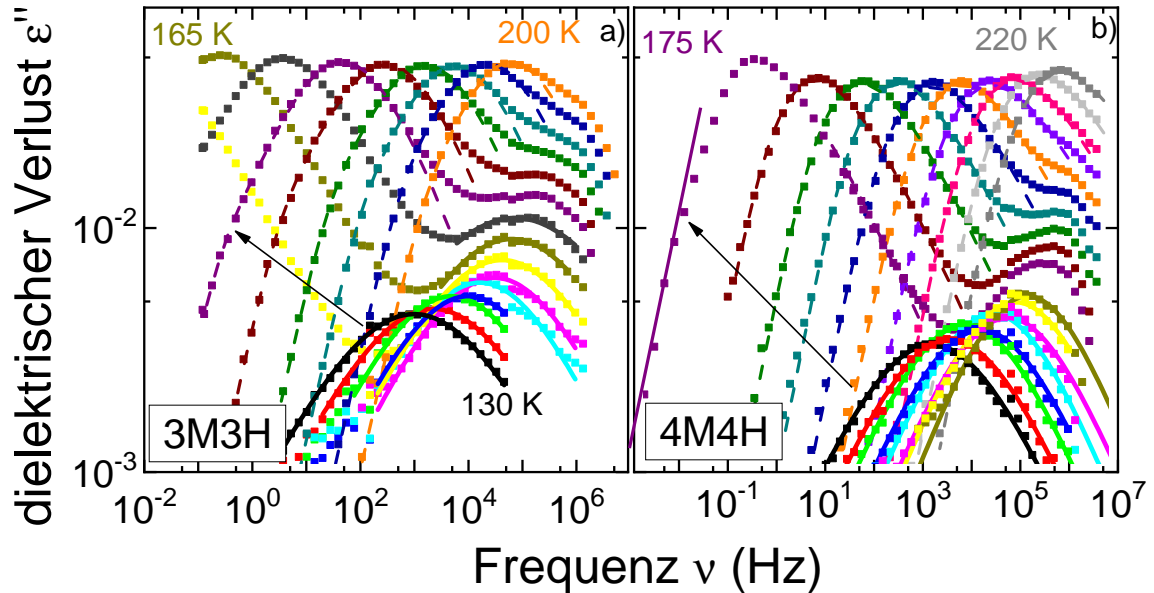
Compliance	Nachgiebigkeit	
<i>Compliance</i> Measuring System	<i>Nachgiebigkeit</i> Messsystem	0,001700 rad/Nm
$G'$ maximum (ideal conditions)	$G'$ maximum (ideale Bedingungen)	22054,8 MPa
$G'$ maximum (safe range, low relative error)	$G'$ maximum (sicherer Bereich, kleiner Messfehler)	2450,5 MPa
The measuring system should not be used above the given limitations for $G'$ . For measuring higher $G'$ values -> use a smaller plate	Das Messsystem sollte nicht über den angegebenen Begrenzungen für $G'$ verwendet werden. Zur Messung höherer $G'$ -Werte -> verwenden Sie eine kleinere Platte	

ISO 6721-10	ISO 6721-10
<u>International Standards:</u> The PP geometry complies with the international standard <b>ISO6721-10</b> if used in combination with a MCR series rheometer MCR10x,30x,50x and an actively heated oven, e.g. - CTDxxx - P-ETDxxx+H-ETDxxx - P-PTDxxx+H-PTDxxx	<u>Internationale Standards:</u> Die PP Geometrie in Kombination mit einem MCR Serien Rheometer MCR10x,30x,50x und einer aktiven Heizung, z.B. - CTDxxx - P-ETDxxx+H-ETDxxx - P-PTDxxx+H-PTDxxx ist kompatibel mit dem internationalen Standard <b>ISO6721-10</b> .

© Anton Paar GmbH - Änderungen vorbehalten / subject to alteration  
 D-73760 Ostfildern, Helmuth-Hirth-Str. 6  
 Tel: +49 (0)711 720 91-0, E-mail: info.de@anton-paar.com



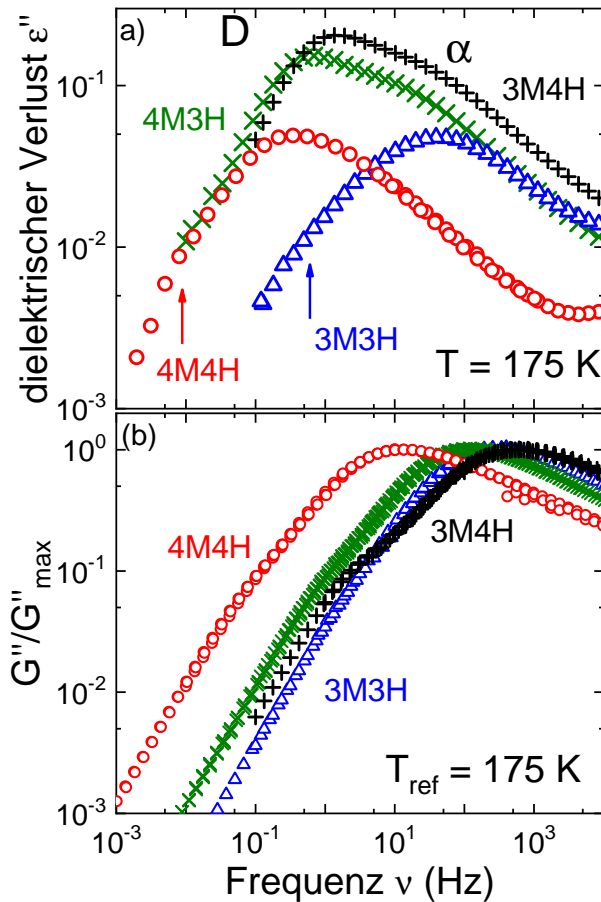
### A.3 Dielektrische Verlustspektren der Oktanolisomere 3M3H und 4M4H



**Abbildung A.1:** Dielektrische Verlustspektren der Substanzen 3M3H a) und 4M4H b) in einem Temperaturbereich von 130 K bis 220 K in 5-K-Schritten. Die Pfeile zeigen den temperaturabhängigen Verlauf des schwach ausgeprägten Debye-Prozesses. Die eingezeichneten Linien entsprechen Anpassungen der Funktionen 2.14 (durchgezogen) und 6.6 (gestrichelt).

Die in dieser Abbildung präsentierten dielektrischen Verlustspektren zeigen, dass auch bei Monohydroxyalkoholen mit schwach ausgeprägtem Debye-Prozess eine Detektion möglich ist. Dafür werden 3M3H und 4M4H in einem großen Temperaturbereich gemessen. Bei kleinen Temperaturen von 130 K bis 180 K ist in beiden Alkoholen der  $\beta$ -Prozess gut auflösbar. Dieser zeigt eine rein symmetrische Streckung. Neben der dominanten Relaxation, die hier der strukturellen Relaxation entspricht, kann für Temperaturen von 175 K bis 200 K im Abbildungsteil a) für 3M3H eine zusätzliche niederfrequente Ausprägung im Spektrum detektiert werden. Dieses zusätzliche Merkmal kann mit dem Debye-Prozess assoziiert werden. Das Gesamtspektrum kann mit einer Anpassung der Gleichung 6.6 ausgewertet werden und liefert eine Separation der beiden Prozesse im Bereich von  $\nu_\alpha/\nu_D \approx 50$  bei 200 K und  $\nu_\alpha/\nu_D \approx 100$  bei 175 K. Für das im Abbildungsteil b) gezeigte 4M4H ist eine Debye-Relaxationsmode nur durch die niederfrequente Steigungsänderung bei der Temperatur 175 K zu erkennen. Alle höheren Temperaturen können ohne zusätzliches niederfrequentes Merkmal durch z.B. eine Cole-Cole-Funktion beschrieben werden.

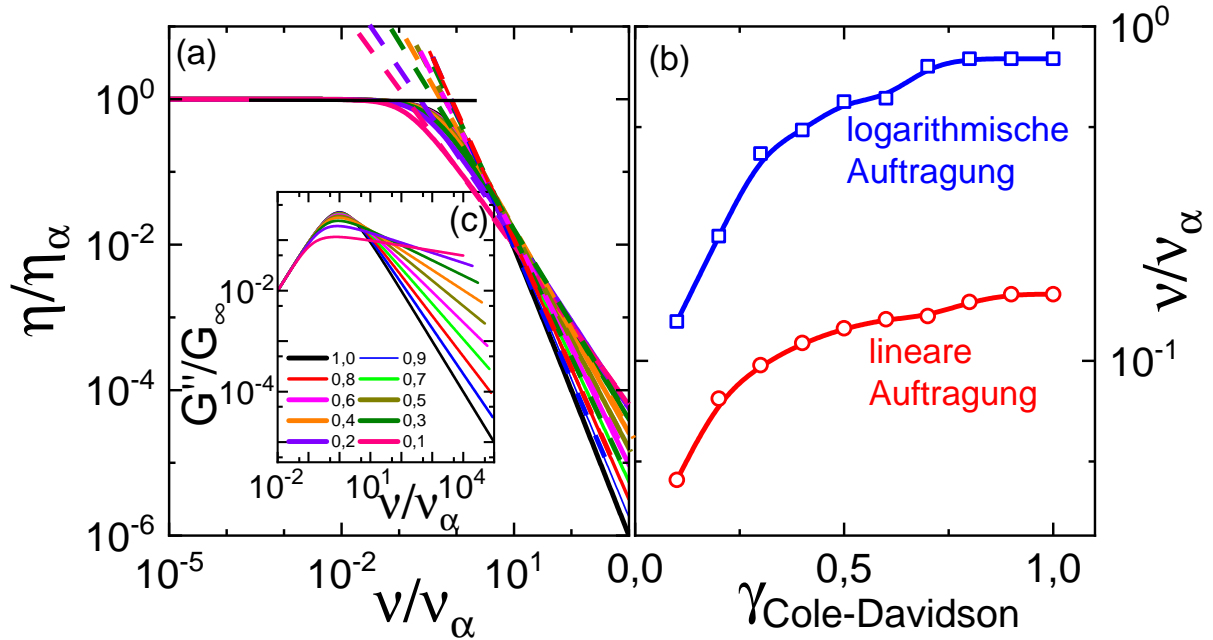
Im Vergleich der dielektrischen und der mechanischen Verlustdaten kann jedoch auf eine Überstrukturmode geschlossen werden. In Abbildung A.2 (oben) sind dazu die dielektrischen Verlustdaten der Oktanole 4M3H, 4M4H, 3M4H und 3M3H bei einer Temperatur von 175 K frequenzabhängig aufgetragen. Es zeigt sich, dass sich die dielektrisch bestimmten Spektren der Substanzen 3M4H und 4M3H stark ähneln und das von 3M4H nur zu höheren Frequenzen verschoben ist ( $\approx 2$ ). Die dielektrischen Verluste von 3M3H und 4M4H zeigen ebenfalls einen ähnlichen Verlauf, sind jedoch in ihren Maximumpositionen um zwei Dekaden separiert.



**Abbildung A.2:** Vergleich der dielektrischen und rheologischen Eigenschaften der Oktanole 3M3H in blau, 4M3H in grün, 4M4H in rot und 3M4H in schwarz. Im oberen Abbildungsteil (a) sind die dielektrischen Verlustspektren der Oktanole bei einer Temperatur von 175 K gezeigt. Die Relaxationsspektren der Alkohole 4M3H und 3M4H sind hierbei sehr ähnlich. Im unteren Teil sind die mechanischen Antworten der Alkohole gezeigt. Bei näherer Betrachtung sind die Rheologiespektren der Alkohole 4M4H und 4M3H identisch, nur in der Frequenz verschoben.

Im unteren Abbildungsteil sind die Verlustmodulmasterkurven der Oktanole in denselben Farben zur identischen Temperatur wie im oberen Teil präsentiert und auf ihre Maximumamplitude normiert. Es zeigt sich, dass die frequenzabhängigen Spektren der Substanzen 4M3H und 4M4H identische mechanische Daten liefern, diese jedoch in der Frequenz um eine Dekade verschoben sind. Das Verlustmodulspektrum der Substanz 3M4H zeigt eine untypisch starke Ausprägung im niederfrequenten Bereich während diese für 3M3H, wie in der dielektrischen Spektroskopie, eher schwach ausgeprägt ist. Es kann jedoch in jeder der hier gezeigten Substanzen im rheologischen Spektrum eine Debye-Relaxation detektiert werden.

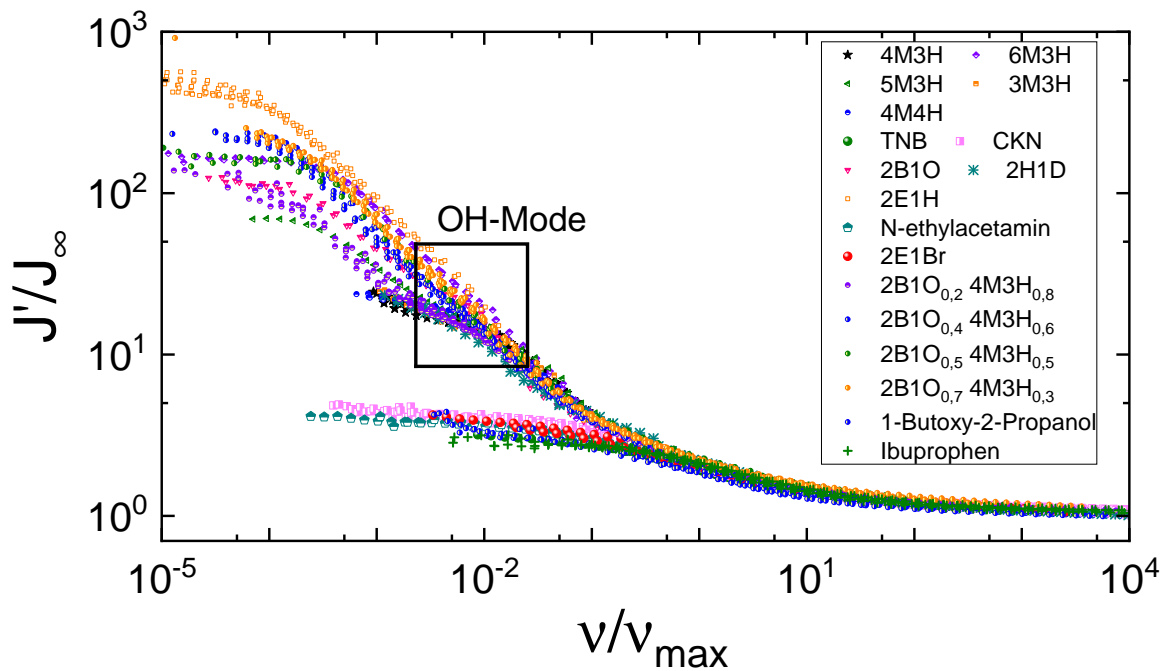
### A.4 Einfluss der Breite der strukturellen Relaxation auf die Separation



**Abbildung A.3:** Einfluss der Breite der strukturellen Relaxation auf die Separation der Viskositätsüberhöhung in einfachen Flüssigkeiten. (a) zeigt die Viskosität in der Überhöhungsdarstellung für verschiedene asymmetrische Streckungen. Die gestrichelten Linien verlängern die hochfrequente Steigung der Viskosität. In (b) sind die Frequenzwerte als Schnittpunkte der verlängerten Steigungen mit der normierten Viskosität  $\eta/\eta_\alpha$  gegen die asymmetrische Streckung  $\gamma$  aufgetragen. (c) beinhaltet die zugehörigen Verlustmodulkurven auf  $G_\infty$  und  $\nu_\alpha$  normiert. Die verschiedenen Streckungsparameter sind farblich getrennt dargestellt.

Um den Einfluss der Breite der strukturellen Relaxation auf die Separation der Viskositätsüberhöhung in einfachen Flüssigkeiten zu untersuchen, sind in der Abbildung Cole-Davidson-Funktionen mit verschiedenen asymmetrischen Verteilungen dargestellt. Hierbei entspricht der Wert  $\gamma = 0,3$  ungefähr dem RBM. Im Abbildungsteil (a) sind die Viskositäten, die aus den Kurven aus (c) berechnet wurden, in der Überhöhungsauftragung (Kapitel 5) für verschiedene farblich unterschiedene Streckungsparameter dargestellt. In (b) sind die Schnittpunkte der Verlängerungen der hochfrequenten Steigungen der Viskositäten mit der Überhöhung für logarithmische und lineare Auftragung der Überhöhungen präsentiert. Es zeigt sich ein Unterschied der Frequenzwerte je nach Präsentation der Viskositätsdaten. Für die in Kapitel 5 gezeigten Überhöhungsparameter realer Daten ist aus beiden Präsentationen der Mittelwert bestimmt und der Fehler darauf berechnet worden.

## A.5 Komplianzdarstellung der Alkohole zur Bestimmung der OH-Mode



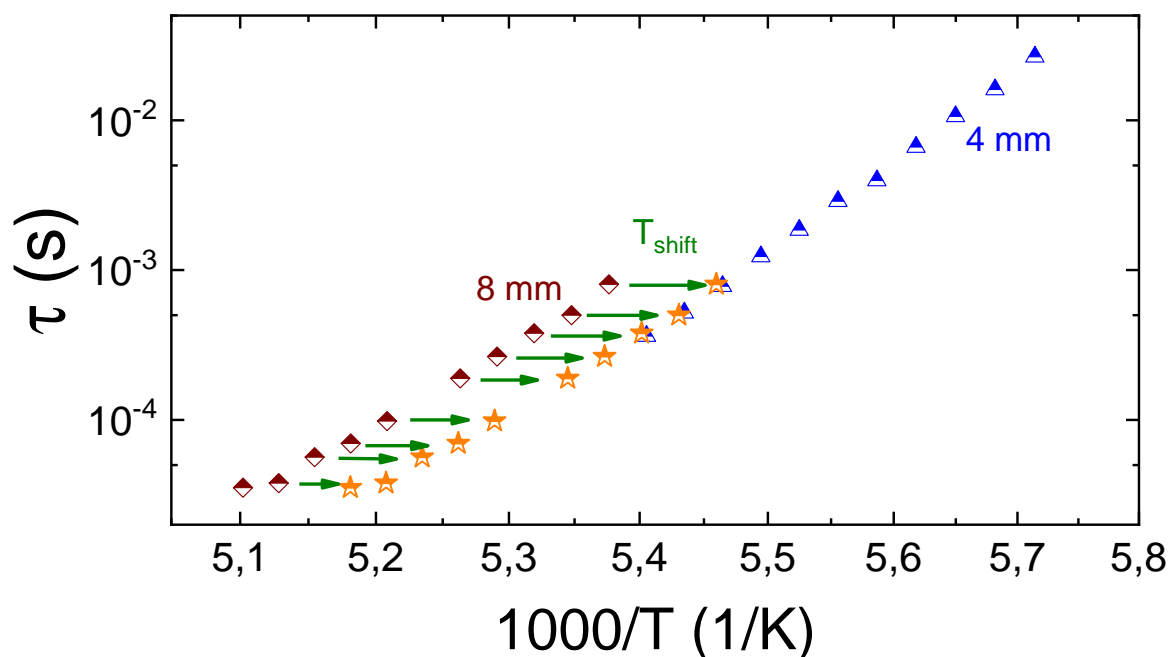
**Abbildung A.4:** Speicherkomplianzdarstellung einiger in dieser Arbeit präsentierten Substanzen und Mischungen. Diese sind jeweils auf den hochfrequenten Wert  $J_\infty$  und die charakteristische Frequenz des Maximums der Verlustmodulpräsentation normiert. Neben den im Niederfrequenzbereich einsetzenden Plateaus, kann für die Monohydroxyalkohole und ihre Mischungen eine zusätzliche Ausprägung im Spektrum detektiert werden, welche mit einem Rahmen und OH-Mode gekennzeichnet ist.

Verschiedene Darstellungen der gemessenen mechanischen Spektren können Hinweise auf verschiedene dem Gesamtspektrum zugrunde liegende Relaxationsprozesse liefern. Um die OH-Mode in der Rheologie sichtbar zu machen, kann wie in [AIAC18] die Präsentation des Imaginärteils der Viskosität genutzt werden, um eine zusätzliche Maximumsausprägung in einigen Substanzen zwischen der Debye- und der  $\alpha$ -Relaxation zu detektieren. In Abbildung A.4 sind als Ergänzung dazu die Speicherkomplianzspektren einiger in dieser Arbeit gemessenen Substanzen präsentiert. Für einfache Flüssigkeiten ergeben sich Stufenhöhen in dieser Darstellung von ungefähr  $4 \cdot J_\infty$ , was den in Kapitel 4 gezeigten entspricht. Dazu ergibt sich für die Monohydroxyalkohole eine extreme Erhöhung dieser Stufe zu tiefen Frequenzen durch das Vorhandensein einer Debye-Relaxationsmode. Diese Stufe erreicht einen Wert von  $500 \cdot J_\infty$ . Außerdem ist im Zwischenbereich zwischen den beiden Plateaus bei Erreichen der langsamsten Mode (hier Debye-Relaxation) und dem strukturellen Relaxationsbeitrag für alle Monohydroxyalkohole eine Ausprägung im Bereich von  $\nu/\nu_{\max} = 10^{-2}$  zu erkennen. Diese kann mit der OH-Mode (vgl. [GMS<sup>+</sup>10, AIAC18]) identifiziert werden.

## A.6 Verschiedene Messgeometrien = verschiedene Temperaturen?

Die Bestimmung der Radialkomplianz, also der Verzerrung der Messgeometrie bei Messungen im Bereich des Glasübergangs, wenn die zu messende Substanz eine ähnliche Festigkeit aufweist wie das Messsystem, kann sich als schwierig erweisen. Dazu sind in vorherigen Arbeiten jedoch bereits Messungen des Messaufbaus durch Kleben der Messgeometrien auf die unteren Messplatten durchgeführt worden [Bie15].

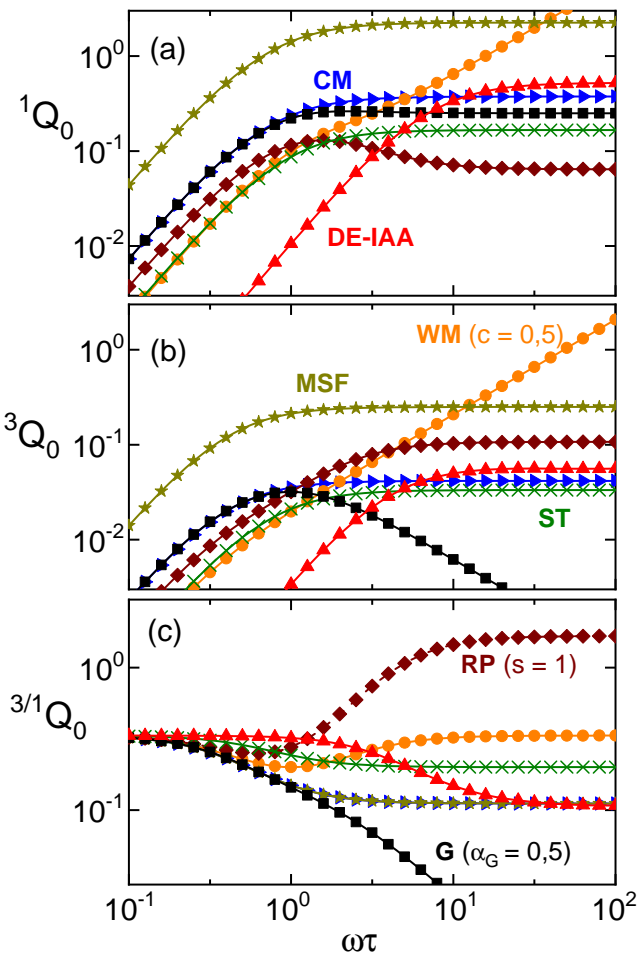
Die daraus erhaltenen Korrekturfaktoren der Messwerte sind temperaturabhängig und bei falscher Korrektur können Fehler in der spektralen Position der Messgrößen, wie den Moduln, auftreten. Diese spektralen Verschiebungen können als Temperaturfehler angesehen werden, da sich der spektrale Verlauf der Messgrößen nicht ändert (wie von der TTS gefordert). Am Beispiel von PG ist eine solche Verschiebung in Abbildung A.5 dargestellt.



**Abbildung A.5:** Die an PG bestimmten Relaxationszeiten mit 8 mm-Messgeometrie in braun und 4 mm-Messgeometrie in blau. Für den gezeigten Temperaturbereich ist eine Verschiebung der 8 mm-Messgrößen auf die der 4 mm von 3 K nötig, angedeutet durch die grünen Pfeile mit  $T_{\text{shift}}$  gekennzeichnet. Die orangenen Sterne entsprechen einer Verschiebung der braunen Datenpunkte mit  $T_{\text{shift}}$ .

Die gegen die inverse Temperatur aufgetragenen Relaxationszeiten der 8 mm-Messgeometrie zeigen eine um 3 K erhöhte Temperatur gegenüber der 4 mm-Messgeometrie. Aufgrund der Einsatzbereiche der Messgeometrien (vgl. Tabelle 2.1) ist die Bestimmung der 4 mm-Messgeometrie im Bereich hoher Modulwerte genauer und die Radialkomplianz des Messsystems würde hier erst bei sehr niedrigen Temperaturen ausschlaggebend sein. Über einen konstanten Verschiebefaktor können die 8 mm-Messdaten an die der 4 mm-Messgeometrie angepasst werden. Durch die relative Betrachtung der Messwerte mit verschiedenen Messgeometrien und mit der TTS treten also keine Probleme in der Auswertung der Messungen auf.

## A.7 Beschreibung der Nichtlinearitäten durch Modellfunktionen



**Abbildung A.6:** (a) Nichtlinearitätsparameter erster Ordnung für eine Reihe verschiedener rheologischer Modelle. Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit von der Deborah-Zahl  $De$  dargestellt, die der reduzierten Frequenz  $\omega \cdot \tau$  entspricht. Die Definitionen der Abkürzungen der farblich unterschiedenen präsentierten Daten sind in Tabelle A.1 enthalten. (b) Die analoge Zusammenstellung für Nichtlinearitätsparameter dritter Ordnung. Der Quotient  ${}^{3/1}Q_0$  wird, ohne die CB-, RP-, SE- und ST-Modelle zu berücksichtigen, in (c) in Abhängigkeit von der Deborah-Zahl für verschiedene Modelle, die in den Rahmen (a) und (b) betrachtet werden, unter Verwendung der angegebenen Nichtlinearitätskoeffizienten dargestellt. Aus [BHGBed] entnommen.

In Abbildung A.6 sind für einige verschiedene Modelle die Deborah-Zahl abhängigen Nichtlinearitätsparameter  ${}^1Q_0$  in (a),  ${}^3Q_0$  in (b) und ihr Quotient  ${}^{3/1}Q_0$  in (c) dargestellt. Die Berechnungen für die Parameter finden sich in [BHGBed]. Zusätzlich zu den Deborah-Zahl-Verläufen sind in der Tabelle A.1 die Grenzwerte der Parameter für tiefe und hohe Deborah-Zahlen eingetragen. Für eine Diskussion der verschiedenen Modelle kann [BHGBed] herangezogen werden. An dieser Stelle soll ein grober Vergleich mit den experimentell bestimmten Daten reichen. Bei Betrachtung der  $Q_0$ -Parameter in Kapitel 7.4 fällt auf, dass das Modell, welches die  ${}^1Q_0$ -Parameter der niedermolekularen Glasbildner beschreibt, aufgrund der Stufenausprägung bei  $De = 1$  am besten dem White-Metzner-Modell entspricht. Aufgrund der Maximumausprägung in  ${}^3Q_0$  bei allen gemessenen Substanzen ist die passendste Beschreibung in (b) durch das Giesekus-Modell (in schwarz) gegeben. Dieses zeigt jedoch keine Stufenausprägung in  ${}^1Q_0$ . Für den Quotienten in (c) bilden nur die Modelle, die einen abfallenden Verlauf von tiefen zu hohen Deborah-Zahlen zeigen, die gemessenen Substanzen ab.

Modell	nichtlin. Koeff.	${}^1Q_0(\text{De} \rightarrow 0)$	${}^1Q_0(\text{De} \rightarrow \infty)$	${}^3/1Q_0(\text{De} \rightarrow \infty)$
CM		$\frac{3}{4}\text{De}^2$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{9}$
MSF	$s_3 = (\alpha - \beta)$	$\frac{9}{2}s_3\text{De}^2$	$\frac{9}{4}s_3$	$\frac{1}{9}$
DE-IAA		$\frac{17}{1568}\text{De}^2$	$\frac{15}{28}$	$\frac{1}{9}$
G	$0 \leq \alpha_G \leq 1$	$\frac{3}{4}\alpha_G(2\alpha_G - 3)\text{De}^2$	$\frac{\alpha_G}{2}$	$\frac{1}{4\text{De}}$
RP	$0 \leq s = s_2/s_1 \leq 1$	$\frac{9}{70}\frac{19-4s}{3+2s}\text{De}^2$	$\frac{140}{9}$	$\frac{5}{3}$
CB	$0 \leq \varepsilon \leq 1$	$\frac{459}{490}\frac{5-2\varepsilon}{3+2\varepsilon}\text{De}^2$	$\frac{9}{28}$	$\frac{1}{3}$
WM	$0 \leq c \leq 1$	$3\frac{1-c}{8}\text{De}^2$	$\frac{1-c}{8}\text{De}$	$\frac{1}{3}$
SE	$0 < f_2^2$	$\frac{1}{2}f_2^2\text{De}^2$	$\frac{5}{12}f_2^2$	$\frac{1}{5}$
ST	$0 < h$	$\frac{1}{2}h\text{De}^2$	$\frac{5}{24}h$	$\frac{1}{5}$

**Tabelle A.1:** Berechnungsparameter der verschiedenen Modelle für die intrinsische Nichtlinearität erster Ordnung. Die Modelle sind wie folgt betitelt: Corotational Maxwell (CM) [GBJM11], Molecular stress function (MSF) [WGHW11], Doi-Edwards (DE-IAA) [GG16, PR82], Giesekus (G) [GJ12], Rod-like polymers (RP) [BE15, Pau69], Curtiss-Bird (CB) [BE15, BSC82], White-Metzner (WM) [MAM<sup>+</sup>16], Simple emulsions (SE) [BE15, YBGZ02] und Shear thickening fluids (ST) [BSE17]. Aus [BHGBed] entnommen und bearbeitet.

## A.8 Auswerteskript der SMS-Methode

```
import pandas as pd, import matplotlib.pyplot as plt, import numpy as np, import scipy import
signal, import scipy.interpolate, import InterpolatedUnivariateSpline, import os, import glob,
%pylab inline, from scipy.optimize import curve_fit, from scipy.fftpack import fft, dct
```

```
def timesignal(t, a, f, phi):
return (sin(2*pi*f*t+phi))*a
#Liste der Ordnerstruktur bis zur jeweiligen Datei abs2.txt data = list()
for root, dirs, files in os.walk("../Speicherort/"):
for file in files:
if file.endswith("abs2.txt"):
data.append((os.path.join(root, file)))
dat = [d.replace('\ ', '/') for d in data] #Ersetzen der \ mit / im String
thirdharmonicgamma = list() #definiere Auswertetabelle
thirdharmonicsigma = list()
thirdharmonicfreq = list()
thirdharmonicsig = list()
```

```
for l in range(0, len(dat)):
data = pd.read_table(dat[l]) #Einlesen der Datei mit höchstens drei Spalten, die als Abschnitts-
zeit, Schubspannung und Scherdeformation benannt sind, die ausgewertet wird mit counter l
#Mittelwertberechnung der Sinusschwingungen
sigma = list() #erstellen der listen
gamma = list() #erstellen der listen
time = list() #erstellen der listen
```

```
for i in range(32, 48): #Auswerten der Mittelwerte
time.append(data.Abschnittszeit[i-32])
sigma.append(np.mean(data.Schubspannung[i::16]))
gamma.append(np.mean(data.Scherdeformation[i::16]/100))
```



## A Anhang

```
df = pd.DataFrame([time, sigma, gamma]).T
df.columns = ['time', 'sigma', 'gamma']
y = dat[l].split('/') #splitten des Speicherortstrings in die Ordernamen
df.to_csv("../Speicherort/m_"+str(y[-3])+"_"+str(y[-2])+".csv")

#Fit der Zeitaufgelösten Daten
f = 20.0/data.Abschnittszeit.tail(1) #Bestimmung der Frequenz .tail(1) gibt letzten Wert der
Tabelle
popt_d, pcov_d = curve_fit(timesignal, data.Abschnittszeit[80:], data.Scherdeformation[80:]/100,
p0=[0.01, f, 0])
perr_d= np.sqrt(np.diagonal(pcov_d))
popt_s, pcov_s = curve_fit(timesignal, data.Abschnittszeit[80:], data.Schubspannung[80:], p0=[1e6,
f, 0])
perr_s= np.sqrt(np.diagonal(pcov_s))
df_popt = pd.DataFrame([popt_d, popt_s]) #Abspeichern der Fitparameter der funktion
a*sin(omega t+phi)
df_popt.columns = ['amplitude', 'frequency', 'phase']
df_popt.to_csv("../Speicherort/popt_"+str(y[-3])+"_"+str(y[-2])+".csv")

#harmonische Analyse
dt = data.Abschnittszeit[2] - data.Abschnittszeit[1]
fa = 1.0/dt # scan frequency
X = np.linspace(0, fa, data.Scherdeformation.shape[-1], endpoint=True)
w = blackman(data.Scherdeformation.shape[-1])
Yhann = np.fft.fft(data.Scherdeformation*w)
Zhann = np.fft.fft(data.Schubspannung*w)
df0 = pd.DataFrame([X, np.abs(Yhann)/max(np.abs(Yhann)), np.abs(Zhann)/max(np.abs(Zhann))]).T
df0.columns = ['freq', 'gamma', 'sigma']
df0.to_csv("../Speicherort_"+str(y[-3])+"_"+str(y[-2])+".csv")

#Harmonische Analyse 3. Frequenz Komponente -> I3/I1 /gamma^ 2
thirdharmonicgamma.append(popt_d[0])
thirdharmonicsigma.append(df0.sigma[60])
thirdharmonicfreq.append(popt_d[1])
thirdharmonicfreq.append(popt_s[0])
thirdharmonic = pd.DataFrame([thirdharmonicgamma, thirdharmonicsigma, thirdharmonicfreq,
thirdharmonicfreq]).T
thirdharmonic.columns = ['gamma', 'I3divI1', 'frequency', 'sigma']
thirdharmonic['3Q'] = thirdharmonic.I3divI1/thirdharmonic.gamma/thirdharmonic.gamma
thirdharmonic['G1'] = thirdharmonic.sigma/thirdharmonic.gamma
thirdharmonic.to_csv("../Speicherort/analyse.csv")
```

# Literaturverzeichnis

- [AAMB15] A. Alhalaweh, A. Alzghoul, D. Mahlin, and C. A. S. Bergström. Physical stability of drugs after storage above and below the glass transition temperature: Relationship to glass-forming ability. *International Journal of Pharmaceutics*, 495:312–317, 2015.
- [AC10] F. Affouard and N. T. Correia. Debye Process in Ibuprofen Glass-Forming Liquid: Insights from Molecular Dynamics Simulation. *J. Phys. Chem. B*, 114(35), 2010.
- [AIAC18] S. Arrese-Igor, A. Alegria, and J. Comenero. Multimodal character of shear viscosity response in hydrogen bonded liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(44), 2018.
- [AJME04] B. Abu-Jdayil, H. A. Mohameed, and A. Eassa. Rheology of wheat starch–milk–sugar systems: effect of starch concentration, sugar type and concentration, and milk fat content. *Journal of Food Engineering*, 64(207), 2004.
- [Arr89] S. Arrhenius. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4:226–248, 1889.
- [AW83] D. P. Almond and A. R. West. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*, 9-10(277), 1983.
- [BBA<sup>+</sup>19] J. Beerwerth, S. P. Bierwirth, J. Adam, C. Gainaru, and R. Böhmer. Local and global dynamics of the viscous ion conductors  $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}3\text{KNO}_3$  and  $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}3\text{RbNO}_3$  probed by  $^{87}\text{Rb}$  nuclear magnetic resonance and shear rheology. *The Journal of Chemical Physics*, 150(194503), 2019.
- [BBB<sup>+</sup>18] S. P. Bierwirth, J. Bolle, S. Bauer, C. Sternemann, C. Gainaru, M. Tolan, and R. Böhmer. Scaling of suprastructure and dynamics of pure and mixed Debye liquids. In A. Loidl and F. Kremer, editors, *The scaling of relaxation processes*, chapter 5, pages 121–171. Springer, 2018.
- [BBG<sup>+</sup>13] S. Bauer, K. Burlafinger, C. Gainaru, P. Lunkenheimer, W. Hiller, A. Loidl, and R. Böhmer. Debye relaxation and 250 K anomaly in glass forming monohydroxy alcohols. *J. Chem. Phys.*, 138(094505), 2013.
- [BBG<sup>+</sup>14] S. P. Bierwirth, T. Büning, C. Gainaru, C. Sternemann, M. Tolan, and R. Böhmer. Supramolecular x-ray signature of susceptibility amplification in hydrogen-bonded liquids. *Phys. Rev. E*, 90(052807):1–5, 2014.
- [BBG17] S. P. Bierwirth, R. Böhmer, and C. Gainaru. Generic primary mechanical response of viscous liquids. *Physical Review Letters*, 119(2480001):1–5, 2017.
- [BDG<sup>+</sup>06] R. Böhmer, G. Diezemann, B. Geil, G. Hinze, A. Nowaczyk, and M. Winterlich. Correlation of Primary and Secondary Relaxations in a Supercooled Liquid. *Physical Review Letters*, 97(135701), 2006.
- [BE14] N. A. Bharadwaj and R. H. Ewoldt. The general low-frequency prediction for asymptotically nonlinear material functions in oscillatory shear. *J. Rheol.*, 58(4):891–910, 2014.

- [BE15] N. A. Bharadwaj and R. H. Ewoldt. Constitutive Model Fingerprints in Medium-Amplitude Oscillatory Shear. *J. Rheol.*, 59(2):557–592, 2015.
- [Ber] TU Berlin. Der Spannungstensor. [http://svfs.ifm.tu-berlin.de/der\\_spannungstensor.html](http://svfs.ifm.tu-berlin.de/der_spannungstensor.html) (besucht am 23.09.2019).
- [BGB18a] S. P. Bierwirth, C. Gainaru, and R. Böhmer. Coexistence of two structural relaxation processes in monohydroxy alcohol/alkyl halogen mixtures: Dielectric and rheological studies. *The Journal of Chemical Physics*, 149(044509), 2018.
- [BGB18b] S. P. Bierwirth, C. Gainaru, and R. Böhmer. Communication: Correlation of terminal relaxation rate and viscosity enhancement in supramolecular small-molecule liquids. *J. Chem. Phys.*, 148(221102), 2018.
- [BGB19] S. P. Bierwirth, C. Gainaru, and R. Böhmer. Linear and nonlinear shear studies reveal supramolecular responses in Debye liquids with faint dielectric signatures. *The Journal of Chemical Physics*, 150(104501), 2019.
- [BGR14] R. Böhmer, C. Gainaru, and R. Richert. Structure and dynamics of monohydroxy alcohols—milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye. *Phys. Rep.*, 545:125–195, 2014.
- [BHGB19] S. P. Bierwirth, G. Honorio, C. Gainaru, and R. Böhmer. Linear and nonlinear shear studies reveal supramolecular responses in Debye liquids with faint dielectric signatures. *The Journal of Chemical Physics*, 150(104501), 2019.
- [BHGBed] S. P. Bierwirth, G. Honorio, C. Gainaru, and R. Böhmer. First- and third-order nonlinearities from medium-amplitude oscillatory shearing of hydrogen bonded polymers and viscoelastic materials. *Macromolecules*, 2019, accepted.
- [Bie15] S. P. Bierwirth. Lineare und nichtlineare Rheologie an Polymerlösungen und einer ionischen Schmelze, Masterarbeit, 2015.
- [BK01] R. Behrends and U. Kaatzke. Hydrogen Bonding and Chain Conformational Isomerization of Alcohols Probed by Ultrasonic Absorption and Shear Impedance Spectrometry. *J. Phys. Chem. A*, 105(5829), 2001.
- [BMK<sup>+</sup>17] S. P. Bierwirth, P. Münzner, T. A. Knapp, C. Gainaru, and R. Böhmer. Communication: Nonadditive dielectric susceptibility spectra of associating liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 146(101101), 2017.
- [BMLL15] Th. Bauer, M. Michl, P. Lunkenheimer, and A. Loidl. Nonlinear dielectric response of Debye,  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation in 1-propanol. *J. Non-Cryst. Solids*, 407:66–71, 2015.
- [BNA<sup>+</sup>08] A. R. Bras, J. P. Noronha, A. M. M. Antunes, M. M. Cardoso, A. Schönhals, F. Affouard, M. Dioniso, and N. T. Correia. Molecular Motions in Amorphous Ibuprofen As Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(11087), 2008.
- [BPK<sup>+</sup>15] D. Bock, N. Petzold, R. Kahlau, S. Gradmann, B. Schmidtke, N. Benoit, and E. A. Rössler. Dynamic heterogeneities in glass-forming systems. *J. Non-Cryst. Solids*, 407:88–97, 2015.
- [BSC82] R. B. Bird, H. H. Saab, and C. F. Curtiss. A kinetic theory for polymer melts. IV. Rheological properties for shear flows. *J. Chem. Phys.*, 46(9):4747–4757, 1982.
- [BSE17] N. A. Bharadwaj, K. S. Schweizer, and R. H. Ewoldt. A Strain Stiffening Theory for Transient Polymer Networks Under Asymptotically Nonlinear Oscillatory Shear. *J. Rheol.*, 61(4):643–665, 2017.

- [BSG<sup>+</sup>15] S. Bauer, M. Storek, C. Gainaru, H. Zimmermann, and R. Böhmer. Molecular dynamics in supercooled and glassy ibuprofen: Deuteron magnetic resonance and high-resolution rheology studies. *J. Phys. Chem. B*, 119:5087–5095, 2015.
- [BT58] R. B. Blackman and J. W. Tukey. The measurement of power spectra. *Dover Publications, New York*, 1958.
- [BTBR03] T. Blochowicz, C. Tschirwitz, S. Benkhof, and E. A. Rössler. Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns. *J. Chem. Phys.*, 118(7544), 2003.
- [BTW] R. Bordás, D. Thévenin, and L.-M. Wagner. Vorlesungsskript Rheologie Universität Magdeburg. [http://www.lss.ovgu.de/lss\\_media/Downloads/Lehre/Vorlesung/Rheologie/Rheologie\\_Vorlesungsscript.pdf](http://www.lss.ovgu.de/lss_media/Downloads/Lehre/Vorlesung/Rheologie/Rheologie_Vorlesungsscript.pdf) (besucht am 20.10.2019).
- [BWS<sup>+</sup>13] S. Bauer, H. Wittkamp, S. Schildmann, M. Frey, W. Hiller, T. Hecksher, N. B. Olsen, C. Gainaru, and R. Böhmer. Broadband dynamics in neat 4-methyl-3-heptanol and in mixtures with 2-ethyl-1-hexanol. *The Journal of Chemical Physics*, 139(134503), 2013.
- [CAC06] D. Cangialosi, A. Alegría, and J. Colmenero. Predicting the Time Scale of the Component Dynamics of Miscible Polymer Blends: The Polyisoprene/Poly(vinylethylene) Case. *Macromolecules*, 39:7149–7156, 2006.
- [CAH<sup>+</sup>16] M. A. Cziep, M. Abbasi, M. Heck, L. Arens, and M. Wilhelm. Effect of molecular weight, polydispersity and monomer of linear homopolymer melts on the intrinsic mechanical nonlinearity  ${}^3Q_0(\omega)$  in MAOS. *Macromolecules*, 49:3566–3579, 2016.
- [Cav09] A. Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Report*, 476:51–124, 2009.
- [CC41] K. S. Cole and R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, 9(341), 1941.
- [CPABP07] S. Cappacioli, D. Prevosto, A. Hanewald A. Best, and T. Pakula. Applications of the rheo-dielectric technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353:4267–4272, 2007.
- [CSB96] R. V. Chamberlin, B. Schiener, and R. Böhmer. Slow Dielectric Relaxation of Supercooled Liquids Investigated by Nonresonant Spectral Hole Burning. *Materials Research Society Proceedings*, 455:117–125, 1996.
- [Dan68] W. Dannhauser. Dielectric Study of Intermolecular Association in Isomeric Octyl Alcohols. *The Journal of Chemical Physics*, 48(1911), 1968.
- [DC51] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol. *The Journal of Chemical Physics*, 19(1484), 1951.
- [Deb13] P. Debye. *Ver. Deut. Phys. Gesell.*, 15(777), 1913. reprinted 1954 in collected papers of Peter J.W. Debye Interscience, New York.
- [dG79] P.-G. de Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, 1979.
- [DMRS09] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, and D. Sidebottom. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. *Rep. Prog. Phys.*, 72(046501), 2009.
- [Dyr88] J. Dyre. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. *J. App. Phys.*, 64(5):2456–2468, 1988.

- [Edi00] M. D. Ediger. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51:99–128, 2000.
- [Ell90] S. R. Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman, London, NY, 2 edition, 1990.
- [FB04] K. Funke and R. D. Banhatti. Modelling frequency-dependent conductivities and permittivities in the framework of the MIGRATION concept. *Solid State Ionics*, 169:1–8, 2004.
- [Fer80] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York, 1980.
- [Ful25] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of viscosity of glasses. *Journal of American Ceramic Society*, 8:339–355, 1925.
- [FWH<sup>+</sup>15] F. Fan, Y. Wang, T. Hong, M. F. Heres, T. Saito, and A. P. Sokolov. Ion Conduction in Polymerized Ionic Liquids with Different Pendant Groups. *Macromolecules*, 48:4461–4470, 2015.
- [FWH<sup>+</sup>16] F. Fan, W. Wang, A. P. Holt, H. Feng, D. Uhrig, X. Lu, T. Hong, Y. Wang, N.-G. Kang, J. Mays, and A. P. Sokolov. Effect of Molecular Weight on the Ion Transport Mechanism in Polymerized Ionic Liquids. *Macromolecules*, 49(12), 2016.
- [GBJM11] A. J. Giacomin, R. B. Bird, L. M. Johnson, and A. W. Mix. Large-amplitude oscillatory shear flow from the corotational Maxwell model. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 166:1081–1099, 2011.
- [GFH<sup>+</sup>14] C. Gainaru, R. Figuli, T. Hecksher, B. Jakobsen, J.C. Dyre, M. Wilhelm, and R. Böhmer. Shear-Modulus Investigations of Monohydroxy Alcohols: Evidence for a Short-Chain-Polymer Rheological Response. *Physical Review Letters*, 112(098301):1–4, 2014.
- [GG16] P. H. Gilbert and A. J. Giacomin. Molecular origins of higher harmonics in large-amplitude oscillatory shear flow: Shear stress response. *Physics of Fluids*, 28(103101), 2016.
- [GHB10] C. Gainaru, W. Hiller, and R. Böhmer. A dielectric study of oligo and poly (propylene glycol). *Macromolecules*, 43:1907–1914, 2010.
- [GJ12] A. K. Gurnon and N. J. Wagner. Large amplitude oscillatory shear (LAOS) measurements to obtain constitutive equation model parameter: giesekus model of banding and nonbanding wormlike micelles. *J. Rheol.*, 56:333–351, 2012.
- [GMS<sup>+</sup>10] C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E. A. Rössler, and R. Böhmer. Nuclear-magnetic-resonance measurements reveal the origin of the Debye process in monohydroxy alcohols. *Physical Review Letters*, 105(258303):1–4, 2010.
- [Gra95] M. D. Graham. Wall slip and the nonlinear dynamics of large amplitude oscillatory shear flows. *J. Rheol.*, 39:697–712, 1995.
- [Gre54] M. S. Green. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *J. Chem. Phys.*, 22(398), 1954.
- [GSB<sup>+</sup>16] C. Gainaru, E. W. Stacy, V. Bocharova, M. Gobet, A. P. Holt, T. Saito, S. Greenbaum, and A. P. Sokolov. Mechanism of Conductivity Relaxation in Liquid and Polymeric Electrolytes: Direct Link between Conductivity and Diffusivity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(42):11074–11083, 2016.

- [GTC<sup>+</sup>13] Y. Gao, W. Tu, Z. Chen, Y. Tian, R. Liu, and L.-M. Wang. Dielectric Relaxation of Long-Chain Glass-Forming Monohydroxy Alcohols. *The Journal of Chemical Physics*, 139(164504), 2013.
- [GWP<sup>+</sup>14] C. Gainaru, M. Wikarek, S. Pawlus, M. Paluch, R. Figuli, M. Wilhelm, T. Hecksher, B. Jakobsen, J. C. Dyre, and R. Böhmer. Oscillatory shear and high-pressure dielectric study of 5-methyl-3-heptanol. *Colloid. Polym. Sci.*, 292:1913–1921, 2014.
- [HBA<sup>+</sup>07] K. Hyun, E. S. Baik, K. H. Ahn, S. J. Lee, M. Sugimoto, and K. Koyama. Fourier-transform rheology under medium amplitude oscillatory shear for linear and branched polymer melts. *J. Rheol.*, 51:1319–1342, 2007.
- [HBGB19] G. Honorio, S. P. Bierwirth, C. Gainaru, and R. Böhmer. Separation of supramolecular and structural relaxations in a model peptide achieved by nonlinear electrical and rheological spectroscopies. *Soft Matter*, 15:4334–4345, 2019.
- [HBMM74] F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo, and C. T. Moynihan. Electrical Relaxation in a Glass-Forming Molten Salt. *J. Phys. Chem.*, 78(6):639–648, 1974.
- [HD91] G. Hatzikiriakos and J. M. Dealy. Wall slip of molten high density polyethylene. I. Sliding plate rheometer studies. *J. Rheol.*, 35:497–523, 1991.
- [HD92] G. Hatzikiriakos and J. M. Dealy. Role of slip and fracture in the oscillating flow of HDPE in a capillar. *J. Rheol.*, 36:845–884, 1992.
- [HGC<sup>+</sup>15] M. Hofmann, C. Gainaru, B. Cetinkaya, R. Valiullin, N. Fatkullin, and E. A. Rossler. Field-Cycling Relaxometry as a Molecular Rheology Technique: Common Analysis of NMR, Shear Modulus and Dielectric Loss Data of Polymers vs Dendrimers. *Macromolecules*, 48:7521–7534, 2015.
- [HJ14] T. Hecksher and B. Jakobsen. Communication: Supramolecular structures in monohydroxy alcohols: Insights from shearmechanical studies of a systematic series of octanol structural isomers. *The Journal of Chemical Physics*, 141(101104), 2014.
- [HKAL02] K. Hyun, S. H. Kim, K. H. Ahn, and S. J. Lee. Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex. *J. Non-newtonian Fluid Mech.*, 107:51–65, 2002.
- [HN66] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane analysis of dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposia*, 14:99–117, 1966.
- [Hon18] G. Honorio. Nichtlineare dielektrische und rheologische Relaxationsspektroskopie an wasserstoffbrückengebundenen Glasbildnern, Masterarbeit, 2018.
- [HW18] K. Hyun and M. Wilhelm. Nonlinear Oscillatory Shear Mechanical Responses. In R. Richert, editor, *Nonlinear Dielectric Spectroscopy*, chapter 11, page 321 ff. Springer, 2018.
- [IOYO99] T. Inoue, T. Onogi, M.-L. Yao, and K. Osaki. Viscoelasticity of Low Molecular Weight Polystyrene. Separation of Rubbery and Glassy Components. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 37:389–397, 1999.
- [JGAS<sup>+</sup>18] M. H. Jensen, C. Gainaru, C. Alba-Simionesco, T. Hecksher, and K. Nissa. Slow rheological mode in glycerol and glycerol–water mixtures. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 20:1716–1723, 2018.
- [Jon77] K. Jonscher. The „universal“ dielectric response. *Nature(London)*, 267:673–679, 1977.

- [KACW13] M. Kempf, D. Ahirwal, M. Cziep, and M. Wilhelm. Synthesis and linear and nonlinear melt rheology of well-defined comb architectures of PS and PpMS with a low and controlled degree of long-chain branchings. *Macromolecules*, 46:4978–4994, 2013.
- [KBSR15] R. Kahlau, D. Bock, B. Schmidtke, and E. A. Rössler. Dynamics of asymmetric binary glass formers. I. A dielectric and nuclear magnetic resonance spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics*, 140(044509), 42015.
- [Kir39] J. G. Kirkwood. The dielectric polarization of polar liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 7(911), 1939.
- [KS03] F. Kremer and A. Schönhal. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [KSC<sup>+</sup>07] O. C. Klein, H. W. Spiess, A. Calin, C. Balan, and M. Wilhelm. Separation of the nonlinear oscillatory response into a superposition of linear, strain hardening, strain softening, and wall slip response. *Macromolecules*, 40:4250–4259, 2007.
- [Kub57] R. Kubo. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6), 1957.
- [LAC15] C. Lorthioir, A. Alegría, and J. Colmenero. Out of equilibrium dynamics of poly(vinyl methyl ether) segments in miscible poly(styrene)-poly(vinyl methyl ether) blends. *Phys. Rev. E*, 68(031805), 2015.
- [LCL<sup>+</sup>14] X. Li, Z. Chen, Z. Li, Y. Gao, W. Tu, X. Li, Y. Zhang, Y. D. Liu, and L.-M. Wang. Comparative study of dynamics in glassforming mixtures of Debye-type N-ethylacetamide with water, alcohol, and amine. *The Journal of Chemical Physics*, 141(104506), 2014.
- [Leb05] J.L. Leblanc. Investigating the nonlinear viscoelastic behavior of rubber materials through Fourier transform rheometry. *J. Appl. Polym. Sci.*, 95:90–106, 2005.
- [MAM<sup>+</sup>16] D. Merger, M. Abbasi, J. Merger, A. J. Giacomin, C. Saengow, and M. Wilhelm. Simple scalar model for large amplitude oscillatory shear. *Appl. Rheol.*, 26(53809), 2016.
- [Mez06] T. G. Mezger. *Das Rheologie Handbuch*. Vincent Network, Hannover, Germany, 2. edition, 2006.
- [MI06] A. Y. Malkin and A. I. Isayev. *Rheology - Concepts, Methods and Applications*. ChemTec Publishing, 1 edition, 2006.
- [MSE06] M. K. Mapes, S. F. Swallen, and M. D. Ediger. Self-Diffusion of Supercooled o-Terphenyl near the Glass Transition Temperature. *J. Phys. Chem. B*, 110(1), 2006.
- [NC13] K. L. Ngai and S. Capaccioli. Unified explanation of the anomalous dynamic properties of highly asymmetric polymer blends. *The Journal of Chemical Physics*, 138(054903), 2013.
- [Nga98] K. L. Ngai. Relation between some secondary relaxations and the  $\alpha$  relaxations in glass-forming materials according to the coupling model. *The Journal of Chemical Physics*, 109(6982), 1998.
- [Nol12] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 4 - Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. Springer, 2012.



- [Nol14] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6 - Statistische Physik*. Springer, 2014.
- [Nov08] Novocontrol. *Alpha-A high resolution dielectric, conductivity, impedance and gain phase modular measurement system*, 2008.
- [NP04] K. L. Ngai and M. Paluch. Classification of secondary relaxation in glassformers based on dynamic properties. *The Journal of Chemical Physics*, 120(857), 2004.
- [NR00] K. L. Ngai and R. W. Rendell. Interpreting the real part of the dielectric permittivity contributed by mobile ions in ionically conducting materials. *Physical Review B*, 61(14), 2000.
- [Pau69] E. Paul. Non-Newtonian viscoelastic properties of rodlike molecules in solution: Comment on a paper by Kirkwood and Plock. *J. Chem. Phys.*, 51:1271–1272, 1969.
- [PGH<sup>+</sup>12] M. Preuß, C. Gainaru, T. Hecksher, S. Bauer, J. C. Dyre, R. Richert, and R. Böhmer. Experimental studies of Debye-like process and structural relaxation in mixtures of 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1-hexyl bromide. *The Journal of Chemical Physics*, 137(144502), 2012.
- [PKP13] S. Pawlus, S. Klotz, and M. Paluch. Effect of Compression on the Relationship between Viscosity and Dielectric Relaxation Time in Hydrogen-Bonded Primary Alcohols. *Physical Review Letters*, 110(173004), 2013.
- [PLB97] A. Pimenov, A. Loidl, and R. Böhmer. Structural relaxation in a molten salt probed by time-dependent dc conductivity measurements. *J. Non-Cryst. Solids*, 212:89–94, 1997.
- [PLN<sup>+</sup>97] A. Pimenov, P. Lunkenheimer, M. Nicklas, R. Böhmer, A. Loidl, and C. A. Angell. Ionic transport and heat capacity of glass-forming metal-nitrate mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 220:93–101, 1997.
- [PLR<sup>+</sup>96] A. Pimenov, P. Lunkenheimer, H. Rall, R. Kohlhaas, A. Loidl, and R. Böhmer. Ion transport in the fragile glass former  $3\text{KNO}_3\text{-}2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . *Phys. Rev. E*, 54(1):676–684, 1996.
- [PM66] D. J. Plazek and J. H. Magill. Physical Properties of Aromatic Hydrocarbons. I. Viscous and Viscoelastic Behavior of 1:3:5-Tri- $\alpha$ -Naphthyl Benzene. *J. Chem. Phys.*, 45(3038), 1966.
- [PMB<sup>+</sup>17] B. Pötzschner, F. Mohamed, C. Bächer, E. Wagner, A. Lichtinger, R. Minikejew, K. Kreger, H.-W. Schmidt, and E. A. Rössler. Non-polymeric asymmetric binary glass-formers. I. Main relaxations studied by dielectric,  $^2\text{H}$  NMR, and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 146(164503), 2017.
- [PML<sup>+</sup>15] B. Pötzschner, F. Mohamed, A. Lichtinger, D. Bock, and E. A. Rössler. Dynamics of asymmetric non-polymeric binary glass formers - A nuclear magnetic resonance and dielectric spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics*, 143(154506), 2015.
- [PR82] D. S. Pearson and W. E. Rochefort. Behavior of Concentrated Polystyrene Solutions in Large Amplitude Oscillating Shear Fields. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20:83–98, 1982.
- [PWG<sup>+</sup>13] S. Pawlus, M. Wikarek, C. Gainaru, M. Paluch, and R. Böhmer. How do high pressures change the Debye process of 4-methyl-3-heptanol? *The Journal of Chemical Physics*, 139(064501), 2013.

- [PWHB13] M. Paluch, Z. Wojnarowska, and S. Hensel-Bielowka. Heterogeneous Dynamics of Prototypical Ionic Glass CKN Monitored by Physical Aging. *Physical Review Letters*, 110(015702), 2013.
- [Ric17] R. Richert. Nonlinear dielectric effects in liquids: a guided tour. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(363001), 2017.
- [RMB01] B. Roling, C. Martiny, and S. Bruckner. Ion transport in glass: Influence of glassy structure on spatial extent of nonrandom ion hopping. *Physical Review B*, 63(214203), 2001.
- [SASR13] L. P. Singh, C. Alba-Simionesco, and R. Richert. Dynamics of glass-forming liquids. XVII. Dielectric relaxation and intermolecular association in a series of isomeric octylalcohols. *J. Chem. Phys.*, 139(144503), 2013.
- [SBLC96] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, and R. V. Chamberlin. Nonresonant spectral hole burning in the slow dielectric response of supercooled liquids. *Science*, 274:752–754, 1996.
- [SBME03] S. F. Swallen, P. A. Bonvallet, R. J. McMahon, and M. D. Ediger. Self-diffusion coefficient of 1,3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl) benzene. *Physical Review Letters*, 90(015901), 2003.
- [SD00] K. Schröter and E. Donth. Viscosity and shear response at the dynamic glass transition of glycerol. *J. Chem. Phys.*, 113(9101), 2000.
- [SD02] T. B. Schrøder and J. C. Dyre. Computer simulations of the random barrier model. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:3173–3178, 2002.
- [SE11] S. F. Swallen and M. D. Ediger. Self-diffusion of the amorphous pharmaceutical indomethacin near T<sub>g</sub>. *Soft Matter*, 7:10339–10344, 2011.
- [SG57] A. Steinemann and H. Gränicher. Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. I. Teil, Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante. *Helv. Phys. Acta*, 30:553–580, 1957.
- [SH19] H. Y. Song and K. Hyun. First-harmonic intrinsic nonlinearity of model polymer solutions in medium amplitude oscillatory shear (MAOS). *Korea-Australia Rheology Journal*, 31(1):1–13, 2019.
- [SHM93] N. Sharma, M. A. Hanna, and D. B. Marx. Flow Behavior of Wheat Flour-Water Dough Using a Capillary Rheometer. II. Effects of Water, Protein, Mix, and Rest Time. *Cereal Chem.*, 70(1):63–67, 1993.
- [Sil96] H. Sillescu. Multidimensional nuclear magnetic resonance in complex liquids analyzed by a simple model for non-markovian molecular reorientation. *J. Chem. Phys.*, 104(13):4877–4886, 1996.
- [SLBL99] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, and A. Loidl. Broadband dielectric spectroscopy on glass-forming propylene carbonate. *Phys Rev E*, 59(6):6924–6936, 1999.
- [SMC<sup>+</sup>16] R. Seyboldt, D. Merger, F. Coupette, M. Siebenbürger, M. Ballauff, M. Wilhelm, and M. Fuchs. Divergence of the third harmonic stress response to oscillatory strain approaching the glass transition. *Soft Matter*, 12:8825–8832, 2016.
- [SMK<sup>+</sup>14] P. Sillrén, A. Matic, M. Karlsson, M. Koza, M. Maccarini, P. Fouquet, M. Götz, Th. Bauer, R. Gulich, P. Lunkenheimer, A. Loidl, J. Mattsson, C. Gainaru, E. Vynokur,

- S. Schildmann, S. Bauer, and R. Böhmer. Liquid 1-propanol studied by neutron scattering, nearinfrared, and dielectric spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 140(124501), 2014.
- [SPH17] H. Y. Song, S. J. Park, and K. Hyun. Characterization of Dilution Effect of Semidilute Polymer Solution on Intrinsic Nonlinearity  $Q_0$  via FT-rheology. *Macromolecules*, 50:6238–6254, 2017.
- [SR12] L. P. Singh and R. Richert. Watching Hydrogen Bonded Structures in an Alcohol Convert from Rings to Chains. *Physical Review Letters*, 109(167802), 2012.
- [SR14] S. Samanta and R. Richert. Limitations of Heterogeneous Models of Liquid Dynamics: Very Slow Rate Exchange in the Excess Wing. *J. Chem. Phys.*, 140(054503), 2014.
- [SR15] S. Samanta and R. Richert. Dynamics of glass-forming liquids. XVIII. Does entropy control structural relaxation times? *J. Chem. Phys.*, 142(044504), 2015.
- [SS97] S. Sen and J. F. Stebbins. Heterogeneous  $\text{NO}_3^-$  ion dynamics near the glass transition in the fragile ionic glass former  $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$ : A  $^{15}\text{N}$  NMR study. *Physical Review Letters*, 78(18):3495–3498, 1997.
- [SS98] S. Sen and J. F. Stebbins. Fast rotational reorientation of  $\text{NO}_3^-$  ions and its relation to the glass transition in  $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$  liquid: A  $^{15}\text{N}$  NMR spin-lattice-relaxation study. *Phys. Rev. B*, 58(13):8379–8383, 1998.
- [Str97] G. R. Strobl. The Rouse Model. In *The Physics of Polymers*, chapter 6. Springer, 2 edition, 1997.
- [Stu16] H. Sturmeit. Rheologische Untersuchungen von Wasser-Mischungen mit Glycerin und N-Ethylacetamid, Bachelorarbeit, 2016.
- [Sum85] S. Summerfield. Universal low-frequency behaviour in the a.c. hopping conductivity of disordered systems. *Philosophical Magazine B*, 52:9–22, 1985.
- [SvT94] P. A. M. Steeman and J. van Turnhout. Fine Structure in the Parameters of Dielectric and Viscoelastic Relaxations. *Macromolecules*, 27:5421–5427, 1994.
- [Tec16] Agilent Technologies. *E4991a RF impedance/material analyzer operation manual*, 2016.
- [Ter02] I. Teraoka. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. John Wiley and Sons, NY, 1 edition, 2002.
- [TH26] G. Tammann and W. Hesse. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 136(245), 1926.
- [VCN18] S. Valenti, S. Capaccioli, and K. L. Ngai. Contrasting two different interpretations of the dynamics in binary glass forming mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 148(054504), 2018.
- [Vog21] H. Vogel. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskositäten von Flüssigkeiten. *Physikalische Zeitschrift*, 22(645), 1921.
- [WGHW11] M. H. Wagner, V. H. Rolon Garrido, K. Hyun, and M. Wilhelm. Analysis of medium amplitude oscillatory shear data of entangled linear and model comb polymers. *J. Rheol.*, 55:495–516, 2011.

*Literaturverzeichnis*

- [WSBG18] F. Wieland, A. P. Sokolov, R. Böhmer, and C. Gainaru. Transient nonlinear response of dynamically decoupled ionic conductors. *Physical Review Letters*, 121(064503), 2018.
- [WTLR08] L.-M. Wang, Y. Tian, R. Liu, and R. Richert. Calorimetric versus kinetic glass transitions in viscous monohydroxy alcohols. *The Journal of Chemical Physics*, 128(084503), 2008.
- [WvT02] M. Wübbenhorst and J. van Turnhout. Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *Non Cryst. Solids*, 305:40–49, 2002.
- [XCS<sup>+</sup>16] K. Xing, S. Chatterjee, T. Saito, C. Gainaru, and A. P. Sokolov. Impact of Hydrogen Bonding on Dynamics of Hydroxyl-Terminated Polydimethylsiloxane. *Macromolecules*, 49:3138–3147, 2016.
- [YBGZ02] W. Yu, M. Bousmina, M. Grmela, and C. X. Zhou. Modeling of oscillatory shear flow of emulsions under small and large deformation fields. *J. Rheol.*, 46:1401–1418, 2002.
- [YGR16] A. R. Young-Gonzales and R. Richert. Field induced changes in the ring/chain equilibrium of hydrogen bonded structures: 5-methyl-3-heptanol. *J. Chem. Phys.*, 145(074503), 2016.
- [YGSR15] A. R. Young-Gonzales, S. Samanta, and R. Richert. Dynamics of glassforming liquids. XIX. Rise and decay of field induced anisotropy in the nonlinear regime. *J. Chem. Phys.*, 143(104504), 2015.
- [YY17] K. Yang and W. Yu. Dynamic wall slip behavior of yield stress fluids under large amplitude oscillatory shear. *J. Rheol.*, 61:627–641, 2017.

# Eigene Veröffentlichungen

## Wissenschaftliche Abhandlungen<sup>1</sup>

1. **S. P. Bierwirth**, G. Honorio, C. Gainaru, R. Böhmer, First-Order and third-order nonlinearities from medium-amplitude oscillatory shearing of hydrogen bonded polymers and viscoelastic materials, *Macromolecules*, 52: 8690-8704, 2019.
2. J. Beerwerth, **S. P. Bierwirth**, Jens Adam, C. Gainaru, R. Böhmer, Local and global dynamics of the viscous ion conductors  $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}3\text{KNO}_3$  and  $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}3\text{RbNO}_3$  probed by  $^{87}\text{Rb}$  nuclear magnetic resonance and shear rheology, *J. Chem. Phys.* 150 (194503), 2019.
3. Gabriel Honorio, **S. P. Bierwirth**, C. Gainaru, R. Böhmer, Nonlinear electrical and rheological spectroscopies identify structural and supramolecular relaxations in a model peptide, *Soft Matter* 15: 4334-4345, 2019.
4. **S. P. Bierwirth**, G. Honorio, C. Gainaru, R. Böhmer, Linear and nonlinear shear studies reveal supramolecular responses in Debye liquids with faint dielectric signatures, *J. Chem. Phys.* 150 (104501): 1-12, 2019.
5. **S. P. Bierwirth**, C. Gainaru, R. Böhmer, Coexistence of two structural relaxation processes in monohydroxy alcohol/alkyl halogen mixtures: Dielectric and rheological studies, *J. Chem. Phys.* 149 (044509): 1-10, 2018.
6. **S. P. Bierwirth**, J. Bolle, S. Bauer, C. Sternemann, C. Gainaru, M. Tolan, R. Böhmer, Scaling of suprastructure and dynamics of pure and mixed Debye liquids, in: „The scaling of relaxation processes“, edited by A. Loidl, F. Kremer (Springer, 2018), Chapter 5, p. 121-171.
7. **S. P. Bierwirth**, C. Gainaru, R. Böhmer, Communication: Correlation of terminal relaxation rate and viscosity enhancement in supramolecular small-molecule liquids, *J. Chem. Phys.* 148, (221102): 1-4, 2018.
8. **S. P. Bierwirth**, R. Böhmer, C. Gainaru, Generic primary mechanical response of viscous liquids, *Phys. Rev. Lett.* 119, (248001): 1-5, 2017.
9. **S. P. Bierwirth**, P. Münzner, T. A. Knapp, C. Gainaru, R. Böhmer, Communication: Nonadditive dielectric susceptibility spectra of associating liquids, *J. Chem. Phys.* 146, (101101): 1-4, 2017.

---

<sup>1</sup>Teile dieser Publikationen sind so oder in sinngemäßer Form auch in der vorliegenden Arbeit enthalten.

## Konferenzbeiträge als Vortragender

1. **S.P. Bierwirth**, C. Gainaru, R. Böhmer *Coexistens of two structural relaxation processes in mixtures involving monohydroxy alcohols*, Vortrag, **Broadband Dielectric Spectroscopy Meeting (Brussels), August, 2018**
2. **S.P. Bierwirth**, C. Gainaru, R. Böhmer *Rheology near the glass transition of associated liquids*, **Viscous liquids and the glass transition. XV. June, 2018**
3. **S.P. Bierwirth**, G. Honorio *Polymer-like behavior of monohydroxy alcohols (MAs)*, Vortrag, **Arbeitskreistreffen Lichtenfels, Februar 2018**

# Danksagung

Zum Schluss danke ich allen, ohne deren Mithilfe, in welcher Form auch immer, diese Dissertation nicht möglich gewesen wäre.

Zunächst natürlich Prof. Dr. Roland Böhmer, der mich schon für meine Bachelorarbeit in seinem Arbeitskreis aufnahm und mir bis zur Promotion mit Rat zur Tat zur Seite stand. Ohne ihn wäre diese Arbeit niemals zustande gekommen. Außerdem Catalin Gainaru, der mir die erste Zeit als Bürokollege und anschließend auch noch als Privatdozent bei jeglicher Frage weiterhelfen konnte. Prof. Dr. Gregor Diezemann danke ich dafür, die Rolle des Zweitgutachters meiner Dissertation zu übernehmen.

Außerdem auf der Universitätsseite danke ich Prof. Dr. Manfred Wilhelm und Dr. Roxana Figuli, dass sie mir gestatteten, am KIT Vergleichsmessungen für die nichtlineare Rheologie durchzuführen und für einige wichtige Diskussionen zur Einordnung unserer Ergebnisse.

Der Lehrstuhl E3 hat einige Jahre meines bisherigen Lebens mitgeformt, allen, mit denen ich jemals hier Arbeiten durfte gilt mein Dank insbesondere allen mit denen ich in meiner Zeit am Lehrstuhl mein Büro teilen durfte. Vor allem Lucie Plaga und Karsten Willi Köster, mit denen ich immer noch ein gutes Verhältnis pflege, auch wenn sie vor langer Zeit verschwunden sind, aber auch Philipp Münzner, der den Büroalltag als nicht ganz so eintönig gestalten kann. Lars Hoffmann, mit dem ich zwar nie mein Büro geteilt habe, aber durch den meine Dissertationsschrift bestimmt den einen oder anderen Rechtschreibfehler mehr hätte, sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt

Ohne das Techniker-Team Anja Sapsford und Benedikt Schlüter wäre so manche Messung nicht möglich gewesen und ohne unsere Sekretärinnen Sarah Belletz und Angelika Sommer einige Bestellungen nie verschickt und so manches Dokument auf dem Dienstweg verloren gegangen. Ein großes Dankeschön an euch!

Ich möchte mich außerdem herzlich bei meiner Familie bedanken, die nicht nur in der Zeit dieser Arbeit, sondern immer an meiner Seite standen und stehen werden.

Gregor Geßner, Lennart Rustige, Philipp Waldkirch, Johannes Kellers, Carolin Boos und Leslie Müller möchte ich danken, dass sie mit mir die ersten fünf Jahre des Studiums durchgehalten haben, bevor der Ernst des Lebens anfang.

Mein größter Dank aber geht an Melanie Ihns, die mit mir die gesamte Zeit des Schreibens und aufgedreht Seins überstanden hat. Vielen Dank für die vielen schönen Urlaube, die wir bisher zusammen erleben durften, um den Kopf ein bisschen von der Arbeit freizubekommen und die vielen Jahre, die noch auf uns zusammen warten.