IMFUFAtekst

- I, OM OG MED MATEMATIK OG FYSIK

Mekaniske og dielektriske målinger på 1,2-propandiol og methyl m-toluate

En undersøgelse af sammenhængen mellem væskernes shearmodul og permittivitet

af Louise Schnegell, Sune Tougaard-Andersen, Imad Elsaedi og Stefan Rehder Juli 2009

nr. 468 - 2009



Mekaniske og dielektriske målinger på 1,2-propandiol og methyl m-toluate En undersøgelse af sammenhængen mellem væskernes shearmodul og permittivitet

Af: Louise Schnegell, Sune Tougaard-Andersen, Imad Elsaedi, Stefan Rehder

IMFUFA tekst nr. 468/ 2009	– 116 sider –	ISSN: 0106-6242

Denne rapport beskæftiger sig med sammenhængen mellem de frekvensafhængige mekaniske og dielektriske egenskaber i underafkølede viskoelastiske væsker tæt ved væskernes glastemperatur T_g. Der foretages dielektriske og mekaniske målinger på stofferne; 1,2-propandiol og methyl m-toluate. Det vises hvordan målingerne afviger fra de grundlæggende modeller; Maxwell og Debye.

Stoffernes relaksationstid τ findes og det vises, at Vogel-Tammann-Fulcher ligningen er en god beskrivelse af sammenhængen mellem temperatur og relaksationstid både for de dielektriske og mekaniske målinger. Ud fra denne bestemmes stoffernes glastemperatur. Derudover vises det, at relaksationstiden for de mekaniske målinger er kortere end for de dielektriske ved en given temperatur.

Det undersøges om de dielektriske og de mekaniske målinger på stofferne opfylder timetemperature superposition (TTS). På baggrund af dette vises det, at α -relaksationens top, for de mekaniske målinger, er bredere end for de dielektriske.

Det maksimale dielektriske tab ε_{max} for 1,2-propandiol findes til at være forholdsvis høj omkring 15-19, hvor den derimod bestemmes for methyl m-toluate til at være lav omkring 1-2.

Minimum slope bestemmes og en sammenhæng mellem denne og væskernes maksimale dielektriske tab findes. Derudover sammenholdes shearmodulets maksimale tab G"_{max} for væskerne med væskernes minimum slope. Der vises en tendens til, at væsker, med et højt maksimalt dielelektrisk tab, har en minimum slope, som ligger numerisk over 0.5, hvilket ligeledes gør sig gældende for sammenhængen mellem shearmodulets maksimale tab og minimum slope. Endeligt vises det at væsker, som opfylder TTS, har en numerisk minimum slope på 0.5 \pm 0.1.

Mekaniske og dielektriske målinger på 1,2-propandiol og methyl m-toluate

En undersøgelse af sammenhængen mellem væskernes shearmodul og permittivitet

Dielectric and mechanical measurements on 1,2-propanediol and methyl m-toluate

An analysis of the connection between shear modulus and permittivity of the liquids



Bachelormodul i Fysik, efterår 2007 Roskilde Universitetscenter Institut for Natur, Systemer og Modeller, Hus 27 Vejleder: Kristine Niss

> Louise Schnegell Sune Tougaard-Andersen Stefan Rehder Imad Elsaedi

1 Resumé

Denne rapport beskæftiger sig med sammenhængen mellem de frekvensafhængige mekaniske og dielektriske egenskaber i underafkølede viskoelastiske væsker tæt ved væskernes glastemperatur T_g . Der foretages dielektriske og mekaniske målinger på stofferne; 1,2-propandiol og methyl m-toluate. Det vises hvordan målingerne afviger fra de grundlæggende modeller; Maxwell og Debye.

Stoffernes relaksationstid τ findes og det vises, at Vogel-Tammann-Fulcher ligningen er en god beskrivelse af sammenhængen mellem temperatur og relaksationstid både for de dielektriske og mekaniske målinger. Ud fra denne bestemmes stoffernes glastemperatur. Derudover vises det, at relaksationstiden for de mekaniske målinger er kortere end for de dielektriske ved en given temperatur.

Det undersøges om de dielektriske og de mekaniske målinger på stofferne opfylder time-temperature superposition (TTS). På baggrund af dette vises det, at α -relaksationens top, for de mekaniske målinger, er bredere end for de dielektriske.

Det maksimale dielektriske tab ε''_{max} for 1,2-propandiol findes til at være forholdsvis høj omkring 15-19, hvor den derimod bestemmes for methyl m-toluate til at være lav omkring 1-2.

Minimum slope bestemmes og en sammenhæng mellem denne og væskernes maksimale dielektriske tab findes. Derudover sammenholdes shearmodulets maksimale tab G''_{max} for væskerne med væskernes minimum slope. Der vises en tendens til, at væsker, med et højt maksimalt dielektrisk tab, har en minimum slope, som ligger numerisk over 0.5, hvilket ligeledes gør sig gældende for sammenhængen mellem shearmodulets maksimale tab og minimum slope. Endeligt vises det at væsker, som opfylder TTS, har en numerisk minimum slope på 0.5 ±0.1.

1.1 Abstract

This project deals with the relationship between frequency dependent mechanical and dielectric properties for supercooled viscoelastic liquids at temperatures close to the glass transition temperature T_g of the liquids. Mechanic and dielectric measurements have been made for the liquids; 1,2 propanedial and methyl m-toluate. It is shown how the measurements differ from the basic models; Maxwell and Debye.

The relaxation times τ of the liquids are found and it is shown, that the Vogel-Tammann-Fulcher equation is a good description of the relationship between temperature and relaxation time, for both mechanical and dielectric measurements. By using this equation, the glass temperature of the liquids is determined. Moreover the project shows, that the relaxation time of the mechanical measurements are shorter than the dielectric at a given temperature.

We have examined whether the liquids obey time-temperature superposition (TTS), for the dielectric as well as the mechanical measurements. In view of this it is shown, that the top of the α -relaxation for the mechanical measurements are wider than for the dielectric.

The maximum dielectric loss ε'' for 1,2-propanediol is found to be relatively high about 15-19, whereas for methyl m-toluate it is determined to be approximately low, about 1-2. The minimum slope is determined and its association with the maximum dielectric loss of the liquids have been found.

Furthermore we estimate the maximum loss of shear modulus G''_{max} as a function of minimum slope. It is shown, that there is tendency for liquids with high maximum dielectric loss, to have a numerical minimum slope around 0.5. It has been found, that the same relation between the maximum loss of shear modulus and minimum slope applies. Finally it is shown, that liquids, which obey TTS, has a numerical minimum slope around 0.5 ± 0.1 .

2 Forord

Vi skylder stor tak til vores vejleder Kristine Niss, som har udvist engagement og kyndig vejledning gennem hele projektforløbet. Desuden skal der rettes tak til Bo Jakobsen, som har været behjælpelig med eksperimenternes udførelse, software og resultatbehandling. Ydermere ønsker vi at takke forskningsgruppen IMFUFA, især forskningscenteret 'Glas og tid', for lån af måleopstilling, udstyr og materialer. Til sidst vil vi gerne takke Albena Nielsen og Claudio Maggi for lån af måledata.

Det skal nævnes, at for Sune Tougaard-Andersen, Stefan Rehder og Imad Elsaedi et dette projekt et bachelorprojekt mens det er et internt fagligt projekt for Louise Schnegell.

På forsiden ses et af rapportens resultater, som bliver behandlet og diskuteret i afsnit 8 og 9. Figuren viser en TTS-plot af en dielektrisk og en mekanisk måling på stoffet 1,2-propandiol.

3 Læsevejledning

Rapporten starter med en grundig gennemgang af relevant teori for projektet, som ligger til grund for resten af rapporten. Forsøgsopstilling og metode gennemgås, efterfulgt af rå data og behandling af disse. Rapporten afsluttes med diskussion og perspektivering. Til sidst i rapporten findes en litteraturliste. Denne er opstillet i alfabetisk orden efter første forfatters efternavn, dog med forfatterens fornavn først. I teksten bliver der refereret til første forfatters efternavn, udgivelsesår og sidetal. Disse referencer er så vidt muligt markeret med firkantede parenteser, for eksempel [Efternavn, årstal, sidetal]. Hvis der findes flere artikler med samme årstal og forfatter, vil der blive refereret til artiklen med et bogstav efter årstal, for eksempel [efternavn, 2005b, sidetal]. Dette bogstav vil også fremgå på litteraturlisten.

Som hjælp til læseren har vi udarbejdet en notationsforklaring, som er vist herunder. Ydermere er der også en figuroversigt til sidst i rapporten med tilhørende forkortede figurtekster, til at skabe hurtigt overblik over figurerne. Figurerne i rapporten er udarbejdet af gruppen selv med mindre andet er anført i figurteksten.

Notation	Forklaring
Re(x)	Realdelen af x
\widehat{x}	x er en kompleks størrelse
x'	Realdelen af den komplekse størrelse \hat{x}
$x^{\prime\prime}$	Imaginærdelen af den komplekse størrelse \widehat{x}
exp	Eksponentialfunktion
\dot{x}	Den første afledte af funktionen x i forhold til tiden.
$\frac{dx}{dt}$	Den første afledte af funktionen x i forhold til tiden.

Indhold

1	Res 1.1	umé Abstract	I II
2	Ford	ord	III
3	Læs	evejledning	v
In	dhold	1	VI
4	Indl	ledning	1
	4.1	Problemformulering	1
	4.2	Metode og afgrænsning	1
	4.3	Målgruppe	2
	4.4	Semesterbinding	2
	4.5	Hypoteser	2
5	Teor	ri	5
	5.1	Generelt om glas	5
	5.2	Lineær responsteori	6
		5.2.1 Tidsbilledet	7
		5.2.2 Frekvensbilledet	9
		Faseforskydning	10
		5.2.3 Eksempler på responsfunktioner	11
	5.3	Shearmodul	12
		5.3.1 Introduction	12
		5.3.2 Maxwell modellen	14
		5.3.3 Oscilleret respons for Maxwell modellen	15
		5.3.4 Oscilleret respons for Voigt modellen	20
	5.4	Dielektricitet	22
		5.4.1 Kapacitor	22
		5.4.2 Permittivitet	23
		5.4.3 Debye modellen	24
	5.5	Ligheder og forskelle på Maxwell, Voigt og Debye modellerne	25
	5.6	Kelaksationer	26
6	Met	ode	31
	6.1	Væskerne	31
		$6.1.1 1,2-propandiol \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	31

	6.1.2 Methyl m-toluate 6.2 Forsøgsopstilling 6.3 Den dielektriske celle 6.4 Sheartransduceren 6.5 Multimeter 6.5.1 Kalibrering 6.6 LCR-meter 6.7 Kryostaten 6.8 Forsøgsbeskrivelse 6.8.1 Mekaniske målinger 6.8.2 Dielektriske målinger	31 32 33 35 35 36 37 37 37 38
7	6.8.3 Fejlkilder	38
8	Ra Data Resultatbehandling 8.1 Relaksationstid 8.2 Det maksimale dielektriske tab 8.3 Minimum slope 8.4 Time-Temperature Superposition 8.5 Glastemperatur T_g	51 51 53 55 57 63
9	Diskussion9.1Brugbarheden for vores måleresultater.9.2Sammenligning med Maxwell og Debye modellerne9.3Relaksationstid9.4Glastemperatur9.5Det maksimale dielektriske tab9.6Time-Temperature Superposition9.7Minimum slope og β -stretch-parameteren9.8Minimum slope og TTS9.9Minimum slope og det maksimale dielektriske tab9.10Dielektrisk vs. mekanisk data	67 67 68 71 71 72 73 73 73 77 77 79
10	Konklusion	81
11	Perspektivering 11.1 Naturlig udvidelse af projektet	83 83
Fi	gurer	84
Re	ferencer	87
A	Appendix - Multimeterets databehandling	89
В	Appendix - Resultatbehandlingsprogram til mekaniske målinger	91
С	Appendix - Forklaring af resultatbehandlingsprogram til mekaniske målinger	93

D	Appendix - Resultatbehandlingsprogrammer til dielektriske målinger	97
Е	Appendix - Tabel over minimum slope	101
F	Appendix - Tabel over det maksimale tab	103
G	Appendix - Tabel over relaksationstider	105

4 Indledning

Nedkøles en væske tilstrækkeligt hurtigt til under dens frysepunkt, kan krystalisering af væsken undgås, og væsken bliver underafkølet. Ved yderligere nedkøling til væskens glastemperatur, kan væsken blive til en glas. Omkring denne overgang kan stoffet hverken betegnes som en væske eller et fast stof. Det interessante er, at vidt forskellige stoffer har flere fælles træk, egenskaber og opførsel ved glasovergangen. Dog er der tilsvarende nogle fænomener, som er sjældne og karakteristiske for enkelte stoffer. Glasovergangen mellem væske- og fastform er et felt, der endnu ikke er fuldt forstået, og kun i simple idealiserede tilfælde kan understøttes af teori. Derfor bliver der stadig foretaget grundforskning inden for emnet, og størstedelen af de eksisterende modeller er bygget på empirisk måledata. Denne rapport er en del af denne grundforskning, idet der her ses på en grundlæggende sammenhæng mellem to forskellige målemetoder på stoffers opførsel ved glasovergangen.

Halvdelen af gruppemedlemmerne har tidligere været med til at skrive et projekt om dielektriske relaksationer i stofferne; 1,3-propandiol og glycerol [Eriksen m.fl., 2007]. Deres tidligere arbejde med emnet har motiveret gruppen til at skrive et projekt indenfor samme område. Dette projekt har dog et andet fokus, da vi ud over dielektriske målinger også foretager mekaniske målinger til sammenligning.

Trods mange lighedspunkter mellem mekaniske og dielektriske målinger er der endnu ikke blevet udviklet en teori der fuldt ud beskriver sammenhængen. Vi vil præsentere nogle grundlæggende modeller og parametre, der kan bruge til denne sammenligning. Dette leder os frem til følgende problemformulering, metode og hypotese.

4.1 Problemformulering

Hvordan er sammenhængen mellem mekaniske og dielektriske målinger foretaget på stofferne; 1,2-propandiol og methyl m-toluate?

4.2 Metode og afgrænsning

Vi foretager både mekaniske og dielektriske målinger på stofferne 1,2-propandiol og methyl m-toluate ved temperaturer over deres glastemperatur. Forsøgsopstillingen er udviklet på NSM¹ af grundforskningscentret 'Glas og tid' på Roskilde Universitetscenter.

Vi vil ud fra måledata for de to stoffer undersøge følgende parametre for at finde en empirisk sammenhæng mellem de mekaniske og dielektriske måledata:

- Minimum slope
- Relaksationstiden

¹ Insituttet for Natur, Systemer og Modeller

- Glastemparatur
- Det maksimale dielektriske tab samt shearmodulets maksimale tab
- Time-Temperature Superposition

Fælles for disse parametre er, at de alle kan bestemmes ud fra stoffernes α -relaksation, og at de både kan bestemmes ud fra de mekaniske og de dielektriske målinger. Da emnet er forholdsvis nyt for os, har vi endvidere valgt at udarbejde et langt teoriafsnit, der grundigt beskriver den teori, som er grundlæggende og relevant for projektet.

Vi har valgt at begrænse os til kun at undersøge to stoffer; 1,2 propandiol og methyl m-toluate. Disse stoffer er valgt, idet de begge er gode glasformere, og fordi 1,2-propandiol har et højt maksimalt dielektrisk tab, og methyl m-toluate har et relativt lavt. Vi afgrænser os fra yderligere at gå i detajler med væskernes opbygning og kemiske dynamikker.

4.3 Målgruppe

Rapporten er tiltænkt personer med interesse inden for emnet. For at få fuldt udbytte af rapporten er det nødvendigt med en fysisk og matematisk forståelse på indledende universitetsniveau. Vi håber dog, at rapportens resultater kan have interesse for forskere.

4.4 Semesterbinding

Dette projekt er skrevet på bachelormodulet i fysik på Roskilde Universitetscenter. Projektet er et internt-fagligt projekt og skal dermed opfylde semesterbindingen, som lyder [Studienævnet for Fysik, 2006, s. 3]:

"Formålet med projektet er, at den studerende gennem arbejde med et repræsentativt eksempel skal få indsigt i samspillet mellem teori og eksperiment i fysikken. Dette kan gøres enten

- ved et eksperimentelt arbejde, hvor resultaterne fortolkes teoretisk, eller
- ved et teoretisk arbejde, der sammenholder teori/model med eksperimenter udført af andre."

Dette projekt hører ind under semesterbindingen, da resultatbehandlingen baseres på eksperimentelt arbejde, som er udført af gruppen selv. Endvidere vil resultaterne også blive analyseret og fortolket ud fra et teoretisk grundlag samt eksisterende modeller.

4.5 Hypoteser

Der er ifølge [Cutroni m.fl., 2002, s. 452] en sammenhæng mellem relaksationstid og temperatur som kan beskrives ved hjælp af Vogel-Tammann-Fulcher-ligningen (VTF). Ud fra denne kan væskernes glastemperatur bestemmes. Vi undersøger om VTF kan benyttes til beskrivelse af både mekanisk og dielektrisk måledata. Glastemperaturen for 1,2-propandiol forventes at kunne beregnes til 167 K jf. [Cutroni m.fl., 2002] og for methyl m-toluate til 165 K jf. [Nielsen m.fl., 2007].

I [Jakabsen m.fl., 2005] kommer man frem til, at relaksationstiden for væsker er højere ved dielektriske målinger end ved mekaniske målinger for en given temperatur, hvilket vi også håber at kunne vise for vores resultater.

[Dyre, 2005] har udviklet en model, som siger, at hvis en væske opfylder time-temperature superposition (TTS), så vil dens minimum slope være numerisk 0.5. Hvis vores væsker opfylder TTS, forventer vi derfor at kunne eftervise, at minimum slope numerisk er 0.5.

I [Nielsen m.fl., 2007] beskrives det at der er en sammenhæng mellem minimum slope og det maksimale dielektriske tab. Denne sammenhæng er ifølge artiklen at væsker med et højt maksimalt dielektrisk tab har en minimum slope, som er numerisk større end 0.5 og væsker med et lavt maksimalt dielektrisk tab har en minimum slope, som er numerisk mindre end 0.5. Ligeledes håber vi at kunne eftervise den samme sammenhæng mellem minimum slope og det maksimale dielektriske tab for begge væsker. Det undersøges om en lignende sammenhæng mellem shearmodulets maksimale tab og minimum slope kan findes (jf. afsnit 5.3).

5 Teori

Dette kapitel starter med en generel beskrivelse af hvad en glas er. Herefter forklares lineær responsteori, for senere at kunne præsentere modeller, som bygger på denne. Vi tager udgangspunkt i Maxwell, Voigt og Debye modellerne, for at kunne diskutere relevansen af disse ud fra vores måledata. Vi afslutter kapitlet med at gennemgå relaksationer og relevante empiriske parametre, som benyttes i resultatbehandlingen.

5.1 Generelt om glas

Ved at nedkøle en væske tilstrækkeligt hurtigt kan krystalisation undgås og væsken kan blive til en glas. Under normale forhold vil en væske krystallisere ved afkøling til dens smeltetemperatur T_m eller derunder. Sker afkølingen med en sådan hastighed, så molekylerne i væsken ikke kan nå at arrangere sig i krystallisk struktur, bliver væsken underafkølet. Hvis nedkølingen fortsætter vil væskens viskositet stige og væsken vil blive til en glas. Viskositeten er et makroskopisk mål for en væskes flydemodstand og måles i $[Pa \cdot s]$. Et materiale siges at være en god 'glasformer', hvis den undgår krystallisering ved en nedkølingshastighed på minimum 1 K/sek [Richert og Blumen, 1994]. Glastemperaturen T_g betegner temperaturen hvor den underafkølede væske kan siges at være overgået til en glas. Ved temperaturer over denne glastemperatur vil materialet opføre sig mest som en væske, og ved temperaturer under glastemperaturen mest som et fast stof [Jonscher, 1983, s. 174].

Når en væske nedkøles vil dens viskositet stige. Væskens relaksationstid er givet ved den tid det tager molekylerne i væsken, at rearrangere sig efter en ydre påvirkning indtil der igen indfinder sig en ligevægt i væsken. Denne vil dermed også stige ved nedkøling, da molekylerne skal bruge længere tid til at komme tilbage i ligevægt. Når temperaturen bliver tilpas lav, vil væskens relaksationstid blive så høj, at den ikke længere kan komme tilbage i ligevægt inden for en overskuelig tidsperiode. Dette defineres som væskens glastemperatur T_g [Niss og Jakobsen, 2003, s. 5]. Dette er som regel ensbetydende med, at væskens viskositet når en størrelse på $10^{12} Pa \cdot s$. Glastemperaturen kan også bestemmes ved at foretage et plot af volumet som funktion af temperaturen. Når en væske overgår fra en underafkølet væske til en glas, kan et udsving på kurven observeres, og glastemperaturen kan bestemmes ud fra dette.

Glastempeaturen er afhængig af nedkølingshastigheden således, at jo langsommere nedkølingshastigheden er, jo lavere vil glastemperaturen være. Som definition af glastemperaturen benyttes ofte den temperatur, hvor relaksationstiden er lig 100 sek eller hvor viskositeten er lig $10^{12}Pa \cdot s$ [Niss og Jakobsen, 2003, s. 5].

På figur 5.1 ses det specifikke volumen som funktion af temperaturen. De forskellige tilstandsformer for væsker er skitseret, og ligeledes er underafkølede væsker og glasovergangen indtegnet.

Tilstandsformerne gas, væske og krystal er de stabile tilstande, hvor systemet er i termody-



Figur 5.1 Figuren viser et fasediagram hvor det specifikke volumen er plottet som funktion af temperaturen. I angiver gasfasen for et stof; II markerer væskefasen; III viser hvor væsken er underafkølet; IV er glasovergangen; V angiver hvor stoffet kan benævnes som en glas; VI markerer krystalfasen. T_f angiver fordampningstemperaturen, T_g er glastemperaturen og T_m viser smeltetemperaturen.

namisk ligevægt¹. Overgangene mellem disse tilstande er veldefinerede og velforståede. Glasovergangen adskiller sig markant fra disse ved at være en kontinuert proces der forekommer over et temperaturinterval, når væsken går fra at være underafkølet til at være en glas [Debenedetti, 1996, s. 235-236]. Underafkølede væsker befinder sig i en metastabil tilstand. Når en væske overgår til at blive en glas kommer den i termodynamisk uligevægt. Dette sker hvis nedkølingsraten er hurtigere end væskens relaksationstid. Dette betyder at glas er en ustabil tilstand, som ændrer sig med tiden og nedkølingsraten.

5.2 Lineær responsteori

Dette afsnit vil starte med en generel beskrivelse af lineær responsteori, som er nødvendig til forståelse af den efterfølgende teori om shearmodul og dielektricitet. Et udtryk for responsfunktionen vil blive uddybet i tidsdomænet og frekvensdomænet. Forskelle og ligheder på disse to domæner vil til sidst blive belyst. Afsnittet bygger på udleverede noter fra [Olsen, 2007] og [Christensen, 2007].

Lineær responsteori er defineret ved, at en lille ændring i et system vil medføre en lineær sammenhæng mellem input og output. Inputtet kan f.eks tænkes som en strøm, mens outputtet kan være en spænding. Den efterfølgende teori er baseret på antagelsen om lineær sammenhæng. I virkeligheden kan man modellerer alle systemers opførsel til at være lineære ved små påvirkninger. Dette er et vigtigt redskab til beskrivelse, forklaring og forudsigelse af systemers opførsel.

Det er vigtigt at være opmærksom på, at lineær responsteori kun gælder for systemer påvirket af små deformationer. Et godt eksempel på et lineært system er en fjeder; der er en lineær sammenhæng mellem kraften på en fjeder og afstanden denne bevæger sig (Hookes lov). Men

¹ Dette kan blandt andet udtrykkes ved, at systemet har lavest mulig Gibbs fri energi [Schroeder, 2000, kap. 5]

hvis man gør kraften stor nok, vil fjederen blive deform og vil dermed ikke kunne trække sig sammen igen. I denne situation er den lineære sammenhæng ophørt. I et simpelt tilfælde vil lineære systemer, der påvirkes med en lille deformation, have en lineær sammenhæng mellem input γ og output φ , som er defineret ved følgende ligning, hvor R angiver responsfunktionen:

$$\gamma = R\varphi \tag{5.1}$$

Responsfunktionen er en memoryfunktion, der afhænger af systemets tidligere historie. At systemet er tidsafhængigt betyder at det til tiden t
 afhænger af en foregående tid t'. Ligning 5.1 kan der
for generaliseres til følgende:

$$d\gamma(t) = R(t, t')d\varphi(t') \tag{5.2}$$

hvor t' < t. Ligning 5.2 kan omskrives, idet der gøres en antagelse om at responsfunktionen kun afhænger af forskellen mellem tiderne t' og t, og ikke af størrelserne af disse tider. Derfor kan funktionen skrives således, under antagelse af tidshomogenitet:

$$d\gamma(t) = R(t - t')d\varphi(t') \tag{5.3}$$

hvor t' < t. Ved at multiplicere og dividere med dt i ligning 5.3 og derefter integrere over tiden fra $t' = -\infty$ til t' = t fås:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^{t} R(t - t') \frac{d\varphi}{dt}(t') dt$$
(5.4)

Der indføres en ny variabel t'' = t - t'. Ved at differentiere denne variabel i forhold til t' fås:

$$\frac{dt''}{dt'} = -1$$

hvilket betyder at dt'' = -dt'. Det vil sige at når t'' ændres, så ændres t' med modsat fortegn. Ved substitution af variable ændres grænserne: for t' = t bliver grænsen t'' = 0, da t'' = t - t = 0; for $t' = -\infty$ bliver grænsen $t'' = \infty$, da $t'' = t - (-\infty) = \infty$. Det er vigtigt at bemærke, at grænserne ikke kommer til at afhænge af tiden ved denne omskrivning. Ligning 5.4 kan derfor skrives således:

$$\gamma(t) = -\int_{\infty}^{0} R(t'') \frac{d\varphi}{dt} (t - t'') dt''$$

Ved at bytte om på grænserne fås:

$$\gamma(t) = \int_0^\infty R(t'') \frac{d\varphi}{dt} (t - t'') dt''$$
(5.5)

Dette er det generelle udtryk for reponsfunktionen.

5.2.1 Tidsbilledet

Et udtryk for responsfunktionen i tidsbilledet ønskes udledt. Et simpelt eksempel opstår ved at kigge på et system, der påvirkes med et step; herved menes der en enkelt instantan påvirkning. Denne type påvirkning beskrives som en Heavyside-funktion $\varphi(t)$ som ses på figur 5.2, hvor steppet sker til tiden t = 0.



Figur 5.2 På figuren ses en stepfunktion, hvor steppet sker til tiden t=0.



Figur 5.3 På figuren ses den tidsafledte af stepfunktionen kaldet deltafunktionen. Funktionsværdien er 0 til alle tider undtagen til tiden t=0, hvor funktionsværdien går mod uendelig.

For denne type funktion gælder der at:

$$\varphi(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } t \le 0\\ \varphi_0 & \text{for } t > 0 \end{cases}$$

Ved at differentiere Heaviside-funktionen, fås en *delta-funktion* $\delta(t)$ hvis funktionsværdi er 0 til alle tider, bortset fra t = 0, hvor funktionsværdien går mod uendelig, se figur 5.3.

Deltafunktionen er defineret til kun at give mening ved integration, hvorved følgende ligning fås:

$$\frac{\varphi(t)}{\varphi_0} = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt'$$
(5.6)

Arealet under deltafunktionen er defineret til at være 1, derfor kan ligning 5.6 skrives som:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt \tag{5.7}$$

Ligning 5.7 er et specialtilfælde af følgende generelle definition for deltafunktionen:

$$f(0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot \delta(t) dt$$
(5.8)

Det ses ud fra ligning 5.8, at man ved at integrere over en funktion f(t) ganget med deltafunktionen får funktionsværdien til t = 0.

Ud fra ligning 5.6 ses, at der er følgende sammenhæng mellem deltafunktionen af inputfunktionen:

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = \delta(t)\varphi_0 \tag{5.9}$$

For at vende tilbage til et udtryk for responsfunktionen, indsættes ligning 5.9 i 5.5 og herved fås sammenhængen med outputfunktionen:

$$\gamma(t) = \int_0^\infty R(t')\delta(t-t')\varphi_0 dt'$$
(5.10)

Hvis t = t' medfører det, at $\delta(t - t') = 0$. Udfra definitionen af deltafunktionen og ligning 5.10 fås følgende udtryk:

$$\gamma(t) = \varphi_0 R(t) \tag{5.11}$$

Der er nu fundet en lineær sammenhængen mellem input og output i tidsbilledet, med responsfunktionen som proportionalitetsfaktor.

5.2.2 Frekvensbilledet

I frekvensdomænet arbejdes der med harmoniske svingninger, hvor input φ er givet ved den harmoniske funktion:

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cos(\omega t) \tag{5.12}$$

hvor ω er vinkelfrekvensen ($\omega = 2\pi f$) og φ_0 er størrelsen af udsvinget (amplituden af funktionen). Input $\varphi(t)$ er en harmonisk funktion og kan derfor omskrives komplekst, hvoraf vi kigger på realdelen af denne:

$$Re(\widehat{\varphi}(t)) = Re(\varphi_0 \exp^{(-i\omega t)}) = Re(\varphi_0(\cos(-\omega t) + i\sin(-\omega t))) = Re(\varphi_0(\cos(\omega t) - i\sin(\omega t)))$$

Vi kigger nu på udtrykket:

$$\widehat{\varphi}(t) = \varphi_0 \exp^{(-i\omega t)}$$

og starter med at se bort fra, at realdelen af denne skal tages, hvilket er markeret med hatten over $\varphi(t)$. Udtrykket differentieres med hensyn til tiden t:

$$\frac{d\widehat{\varphi}(t)}{d(t)} = -i\omega\varphi_0 \exp^{(-i\omega t)}$$

Dette udtryk indsættes som input i den generelle ligning 5.5:

$$\widehat{\gamma}(t) = \int_0^\infty R(t')(-i\omega\varphi_0 \exp^{(-i\omega(t-t'))})dt'$$

Leddet $\exp^{(-i\omega(t-t'))}$ kan omskrives til $\exp^{(-i\omega t)} \exp^{(i\omega t')}$, hvor $\exp^{(-i\omega t)}$ er en konstant og kan sættes udenfor integralet sammen med størrelsen $-i\omega\varphi_0$:

$$\widehat{\gamma}(t) = -i\omega\varphi_0 \exp^{(-i\omega t)} \int_0^\infty R(t') \exp^{(i\omega t)} dt'$$
(5.13)

Konstanten foran integralet er input og integralet er responsfunktionen. Det er vigtigt her at være opmærksom på, at responsfunktionen nu er frekvensafhængig og ikke tidsafhængig mere. Ligning 5.13 kan skrives i en forkortet udgave:

$$\widehat{\gamma}(t) = \widehat{R}(\omega)\widehat{\varphi}(t)$$

Til sidst skal vi huske at tage realdelen af dette udtryk:

$$Re(\gamma(t)) = Re(R(\omega)\varphi(t))$$

Herved slutter vi med at have en ligning for sammenhængen mellem input og output i frekvensbilledet.

Det kan være en fordel at foretage målinger i frekvensdomænet, da frekvenser er mere præcise at måle, især ved korte tider.

Faseforskydning

Vi vil nu komme ind på et eksempel, som forklarer forholdet mellem input- og outputfunktionen med hensyn til lineær responsteori. Vi kigger på et oscilleret input, som medfører et oscilleret output. Dette gør, at funktionerne kan skrives på kompleks form, og det vil nu blive vist at der er en faseforskydning mellem disse.

Inputfunktionen kan være vekselstrøm i et elektrisk kredsløb eller en strain effekt på en fjeder i en mekanisk model. Tilsvarende vil outputfunktionen være en vekselspænding i et elektrisk kredsløb eller en stress effekt i en mekanisk model. Inputfunktionen kan beskrives som et generelt komplekst udtryk ud fra nedenstående ligning:

$$\widehat{\phi}(t) = \phi_0 \exp^{(-i\omega t)} \tag{5.14}$$

hvor ϕ_0 er amplituden af inputtet.

Faseforskydningen er en størrelse, som kan skrives på følgende komplekse form:

$$\widehat{R} = R_0 \exp^{(i\theta)} \tag{5.15}$$

hvor R_0 er amplituden for responsfunktionen.

Inputfunktionen ganges med responsfunktionen for at få outputfunktionen, som beskrives udfra følgende:

$$\hat{\gamma} = R_0 \exp^{(i\theta)} \phi_0 \exp^{(-i\omega t)} = R_0 \phi_0 \exp^{(-i(\omega t - \theta))}$$
(5.16)

Ligning 5.16 omskrives til polære koordinater, og outputfunktionen bliver derfor:

output	forskydning deformation	strøm hastighed	spænding kraft	impuls
input	q « ——	f	e ——	→ P
forskydning deformation			modulus "stivhed"	
q			G	
strøm hastighed			impedans modstand	inertans "masse"
f			z 🖌	→ M
spænding kraft	creep compliance	admittans bevægelighed		
e	J <	Y Y		
impuls		''lethed''		
Р ♥		F		

Figur 5.4 Skemaet viser 6 forskellige responsfunktioner og deres tilhørende input og output. Pilene angiver at man kan komme fra en responsfunktion til en anden. Dette gøres i tidsbilledet ved integration og i frekvensbilledet ved at dividere med størrelsen $i\omega$. Figuren er udarbejdet frit efter [Olsen, 2007]

$$\hat{\gamma} = R_0 \phi_0 (\cos(\omega t - \theta) - i \sin(\omega t - \theta))$$
(5.17)

Ligeledes omskrives ligning 5.14 til polære koordinater og inputfunktionen kommer til at se ud som følger:

$$\hat{\phi}(t) = \phi_0(\cos(\omega t) - i\sin(\omega t)) \tag{5.18}$$

Ud fra ligning 5.17 og ligning 5.18 ses det, at outputfunktionen er faseforskudt med θ i forhold til inputfunktionen og denne har samtidig en anden amplitude henholdsvis $R_0\phi_0$ og ϕ_0 .

5.2.3 Eksempler på responsfunktioner

Der er flere forskellige former for responsfunktioner som afhænger af systemets type, dvs input og output. På figur 5.4 ses en oversigt over 6 forskellige responsfunktioner, samt deres input- og outputvariable. Ved at følge pilene skal man henholdsvis integrere over tiden fra t = 0 til t i tidsdomænet og dividere med $i\omega$ i frekvensdomænet.

Responsfunktionerne er opdelt i to grupper; G, Z og M i den ene og J, Y og F i den anden. Sammenhængene mellem disse responsfunktioner i frekvensbilledet er følgende:

$$\widehat{Y}(\omega) = \frac{1}{\widehat{Z}(\omega)} , \ \widehat{J}(\omega) = \frac{1}{\widehat{G}(\omega)} , \ \widehat{M}(\omega) = \frac{1}{\widehat{F}(\omega)}$$
(5.19)

I tidsbilledet er det besværligt at komme fra den ene gruppe til den anden, derfor kan funktionerne omregnes i frekvensbilledet hvorefter de omskrives til tidsbilledet.



Figur 5.5 På figuren ses et stof, repræsenteret ved boksen med højden h. Denne påvirkes af en lille vandret kraft F på overfladearealet A. Stoffet forskydes dermed en afstand x. Kraften på arealet er proportional med forskydelsen. Proportionalitetsfaktoren er givet ved stoffets shearmodul G.

De relevante responsfunktioner, i forhold til dette projekt, er den komplekse krybefunktion \widehat{J} og det komplekse shearmodul \widehat{G} . Disse vil blive uddybet i det efterfølgende afsnit om shearmodul (se afsnit 5.3) og dielektricitet (se afsnit 5.4).

5.3 Shearmodul

Med udgangspunkt i lineær responsteori, se afsnit 5.2 vil vi i dette afsnit kigge nærmere på mekaniske modeller. Vi præsenterer to teoretiske modeller; Maxwell og Voigt², der beskriver shearmodul for en væske, dog ud fra forskellige antagelser. Både Maxwell og Voigt modellerne bliver gennemgået i frekvensbilledet. Afsnittet bygger på [Goodwin og Hughes, 2000, kap. 4] og [Harrison, 1976, kap. 3].

5.3.1 Introduktion

Anvendelsen af mekaniske modeller som analogier til væskers egenskaber og adfærd, gør det muligt at beskrive kompleks eksperimentiel adfærd. Når vi arbejder med viskoelastiske væsker, har disse både elastiske egenskaber og flyde
egenskaber. Hvis man forestiller sig en væske, som påføres med en lille vandret kraft
 F langs væskens overflade, bliver væsken forskudt en afstand
 x, som vist på figur 5.5.

Forholdet mellem kraften, der påføres væskens overfladeareal A er proportional med væskens forskydelse. Proportionalitetsfaktoren er empirisk defineret ved shearmodulet G:

$$\frac{F}{A} = G\frac{x}{h} \tag{5.20}$$

Shearmodulet er et udtryk for de elastiske egenskaber i væsken. Denne sammenhæng beskrives bedst ved en mekanisk fjeder (se figur 5.6) idet denne har en lineær sammenhæng mellem input og output. Ligning 5.20 kan derfor skrives som:

$$\sigma = G\gamma \tag{5.21}$$

hvor σ er stress (spænding) påført af strain γ (belastning). Denne model har et rent elastisk respons. Det gælder at fordobling af stress medfører fordobling af strain, da forholdet mellem

 $^{^2}$ Denne model er også kendt under navnet Voigt/Kelvin modellen



Figur 5.6 På figuren ses en mekanisk fjeder. Dennes elastiske egenskaber bruges til at modellere shearmodulet G for en væske.



Figur 5.7 På figuren ses en mekanisk støddæmper. Dennes flyde
egenskaber bruges til at modellere viskositeten η for en væske.

maksimal stress og maksimal strain er konstant. Hvis der ligeledes bliver påført et oscilleret stress, vil det medføre et oscilleret strain, som i dette tilfælde ikke er faseforskudt.

Hvis vi i stedet ser på væskens hastighed når denne bliver påført af en lille vandret kraft F langs væskens overflade, er forholdet mellem kraften proportional med væskens hastighed. Proportionalitetsfaktoren er også defineret empirisk ved væskens viskositet η :

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{\dot{x}}{h} \tag{5.22}$$

Disse egenskaber kan bedst beskrives som en mekanisk støddæmper, se figur 5.7, og kan på lignende måde omskrives til:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \tag{5.23}$$

hvor σ er stress påført af strain ændringen i tiden; $\dot{\gamma}$. Denne model har en ren viskøs respons. Kombinationen af disse to modeller (ligning 5.21 og ligning 5.23) er grundlæggende for Maxwell og Voigt modellerne.

I Maxwell modellen placeres de i en serieforbindelse, se figur 5.8. For serieforbindelser i et elektrisk kredsløb gælder der, at strømmen gennem de elektriske komponenter er den samme. Tilsvarende gælder der i en mekanisk serieforbindelse, at stress gennem komponenterne er den samme. For denne model gælder der lineær addition for shear strain ændringen, som udtrykkes ved følgende ligning:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \tag{5.24}$$

Voigt modellen beskriver en parallelforbindelse af en fjeder og en støddæmper, se figur 5.9. For parallelforbindelser i et elektrisk kredsløb gælder det, at samme spændingen over komponenterne er den samme. Tilsvarende gælder der i en mekanisk parallelforbindelse, at strain gennem komponenterne er den samme. For Voigt modellen gælder der derfor lineær addition for shear stress, som kan udtrykkes ved følgende ligning:

$$\sigma = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \tag{5.25}$$



Figur 5.8 Figuren viser et Maxwell element som består af en mekanisk serieforbindelse mellem en fjeder og en støddæmper.



Figur 5.9 På figuren ses et Voigt element. Denne består af en mekanisk parallelforbindelse mellem en fjeder og en støddæmper.

Begge modeller er gældende for et system, så længe systemet opfylder kriteriet for viscoelasticitetsgrænsen. Det vil sige, at hvis et systems påvirkning fjernes, vil systemet komme tilbage til ligevægt. Det er selvfølgelig muligt for os at visualisere situationer, hvor stemplet bliver trukket fri af væsken, eller hvor fjederen bliver trukket for langt ud og bliver permanent deformeret. I dette tilfælde vil systemet ikke være lineær viscoelastisk, da vi kun er interesseret i mindre spændinger og belastningseffekter, hvor funktionen for disse to simple mekaniske modeller opfylder kravene til lineær viscoelasticitet. Når de bruges som modelleringsredskaber er det tænkt ideelle.

Disse mekaniske analogier bør ikke blot beskrive materialernes respons angående oscillieret strain, men også kunne forudsige stress respons for alle systemændringer og tidsintervaller, det vil sige at de bør kunne beskrive materialet mekanisk i grundlæggende formler. Eksempler på dette kan ses i det efterfølgende hvor Maxwell og Voigt modellerne gennemgås.

5.3.2 Maxwell modellen

Som tidligere nævnt bygger Maxwell modellen på en antagelse om, at væskers mekaniske opførsel kan modelleres som en serieforbindelse mellem en fjeder og en støddæmper. Hvis man påfører dette system en step-funktion, så vil fjederen aflevere energi videre til støddæmperen, dog tidsforskudt og dermed kan stresset, ud fra den generelle ligning 5.24, beskrives som følgende differentialligning, da $\dot{\gamma} = 0$, fordi γ er konstant ved stepinput:

$$\eta \dot{\sigma} + G\sigma = 0 \tag{5.26}$$

Efter lidt omskrivning fås:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{G}{\eta}\sigma \tag{5.27}$$

Den karakteristiske relaksationstid τ_m er defineret ved forholdet mellem viskositet og shearmodul, og udtrykkes ved følgende ligning:

$$\tau_m = \frac{\eta}{G} \tag{5.28}$$

Nu introduceres en konstant $k = \frac{1}{\tau_m}$ på følgende måde:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -k\sigma \tag{5.29}$$

Ligning 5.29 kan omskrives, således at stress leddene isoleres på den ene side af lighedstegnet og hvorefter der integrere fra t=0 til t:

$$\int_{\sigma(0)}^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{\sigma} = \int_0^t -kdt \tag{5.30}$$

Efter integration af ligning 5.30 fås en ligning, som udtrykker stress, som en funktion, der varierer med tiden. Ligning 5.30 kan omskrives til følgende:

$$\ln \sigma(t) - \ln \sigma_0 = -kt$$
$$\ln \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = -kt$$
$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right)$$
(5.31)

Hvis ligning 5.31 divideres med strain, fås der en funktion for shearmodul i forhold til tiden. Denne funktion kan også kaldes for *relaksationsfunktionen*, og udtrykkes ved følgende ligning:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma} \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right)$$
(5.32)

$$G(t) = G_{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \tag{5.33}$$

Ligning 5.33 er givet ved shearmodulet G_{∞} , når tiden er nul. Dette betyder, at ved en kort eksperimentel tid, i forhold til tidskonstanten τ_m , bliver det eksponentielle led i ligning 5.33 lig med 1, og dermed går udtrykket mod shearmodulet. Hvis tiden bliver uendeligt stor, konvergerer udtrykket mod G = 0. Den eksponentielle sammenhæng af stress som funktion af tiden ses på figur 5.10.

I det ovenstående er der blevet kigget på Maxwell modellen påvirket af en step-funktion. I det efterfølgende vil Maxwell modellen blive gennemgået for et system påvirket af oscilleret strain.

5.3.3 Oscilleret respons for Maxwell modellen

Der bliver taget udgangspunkt i et oscilleret input, som medfører oscilleret output. Disse to bølgefunktioner kan illustreres ved figur 5.11. Ud fra grafen kan to observationer noteres:

1. Det maksimale forhold mellem stress og strain vil altid være konstant ved en given vinkelfrekvens ω jf. ligning 5.21. Den såkaldte komplekse modul \hat{G} kan udledes ud fra dette forhold og er dermed defineret ved følgende ligning:

$$\hat{G} = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \tag{5.34}$$



Figur 5.10 På figuren ses stress ændringen, når Maxwell modellen påvirkes af en stepfunktion. Figuren illustrerer at stress ændringen er eksponentielt aftagende.



Figur 5.11 Figuren illustrerer en ocsilleret inputfunktion γ som medfører en ocsilleret outputfunktion σ , hvor denne er faseforskudt med θ .

2. Ved en given vinkelfrekvens, er det maksimale stress altid faseforskudt med størrelsen θ i forhold til den maksimale strain, ifølge afsnit 5.2.2. Dette skyldes, at shear stress er proportionalt med den første afledte af strain i forhold til tiden jf. ligning 5.23.

Disse to punkter karakteriserer stoffets egenskaber.

For at kunne beskrive shearmodulet som funktion af vinkelfrekvensen ω i forbindelse med Maxwell modellen, benyttes relationen mellem stress og strain jf. ligning 5.24. Først skal bølgerne for oscilleret stress og oscilleret strain udtrykkes. Den komplekse logaritmeform benyttes til at beskrive ændringen i stress og strain ved en given vinkelfrekvens ω .

For strain gælder følgende:

$$\hat{\gamma} = \gamma_0 \exp\left(i\omega t\right) \Leftrightarrow \dot{\hat{\gamma}} = i\omega\gamma_0 \exp\left(i\omega t\right) = i\omega\hat{\gamma} \tag{5.35}$$

For stress gælder følgende:

$$\hat{\sigma} = \sigma_0 \exp\left(i\omega t + i\delta\right) \Leftrightarrow \dot{\hat{\sigma}} = i\omega\sigma_0 \exp\left(i\omega t + i\delta\right) = i\omega\hat{\sigma} \tag{5.36}$$

Hvis ligning 5.24 substitueres med den komplekse stress og strain, kan den omskrives til følgende ligning:

$$\dot{\hat{\gamma}} = \frac{\dot{\hat{\sigma}}}{G} + \frac{\hat{\sigma}}{\eta} \tag{5.37}$$

Ved at bruge ligningerne 5.35 og 5.36, fås:

$$i\omega\hat{\gamma} = \frac{i\omega\hat{\sigma}}{G} + \frac{\hat{\sigma}}{\eta} \tag{5.38}$$

Ved lidt omskriving for ligning 5.38, fås:

$$\frac{G\hat{\gamma}}{\hat{\sigma}} = 1 + \frac{G}{i\omega\eta} \tag{5.39}$$

Forholdet mellem det komplekse stress og det komplekse strain er defineret som det komplekse shearmodul. Samtidigt benyttes, at forholdet mellem viscositet og shearmodul er givet ved relaksationstiden τ_m , se ligning 5.28. Ligning 5.39 kan omskrives som følgende:

$$\hat{G}(\omega) = G\left(\frac{i\omega\tau_m}{1+\omega\tau_m}\right) \tag{5.40}$$

Ligning 5.40 udtrykker ændringen i det komplekse shearmodul ved en given vinkelfrekvens. For at kunne separere realdelen fra imaginærdelen, i det komplekse udtryk for shearmodul, multipliceres der med størrelsen $\frac{1-i\omega\tau_m}{1-i\omega\tau_m}$. Ved lidt omskrivning fås:

$$\widehat{G}(\omega) = G \frac{(\omega \tau_m)^2}{1 + (\omega \tau_m)^2} + iG \frac{\omega \tau_m}{1 + (\omega \tau_m)^2} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$
(5.41)

hvor realdelen G' er såkaldt "storage modul", og imaginærdelen G'' kaldes for "loss modul". Plottene af disse moduler, som funktion af vinkelfrekvensen kan ses på figur 5.12.

Ud fra figur 5.12 kan det observeres, at både imaginær- og realdelen af funktionen for shearmodulet har identificerbare karakteristika. Imaginærdelen af funktionen for shearmodulet



Figur 5.12 På figuren er det komplekse shearmodul for Maxwell modellen plottet som funktion af $log(\omega)$. Den stiplede kurve angiver realdelen af shearmodulet og den optrukne linje angiver imaginærdelen.

stiger fra nul til et toppunkt hvor $G''_{\omega \to \frac{1}{\tau_m}} = \frac{1}{2}G'_{\omega \to \infty}$, hvorefter denne igen falder til nul. Toppunket af det maksimale loss modul indikere relaksations tiden τ_m ved en given temperatur. Realdelen af funktionen for shearmodulet konvergerer mod G_{∞} , når vinkelfrekvensen går mod uendeligt. Resultatet er, at med en høj vinkelfrekvensgrænse, svarer G' til det elastiske modul for en fjeder. Det vil sige at høje vinkelfrekvenser medfører at materialer kun opfører sig elastisk. G'er et udtryk for hvor meget energi der bliver optaget ved den elastiske proces.

Maxwell modellen kan ligeledes udtrykkes ud fra den komplekse viskositet. Dette vil vi nu gøre, idet det klargører nogle vigtige pointer til senere sammenligning med Voigt modellen. Det komplekse respons på den viskoelastiske model og den komplekse viskositet kan evalueres udfra det komplekse shearmodul.

Ved at benytte ligning 5.34, ligning 5.35 og ligning 5.41 kan følgende udtryk fås:

$$\frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} = \left[\frac{G'(\omega) + iG''(\omega)}{i\omega}\right] \tag{5.42}$$

Den komplekse viskositet bliver defineret som følgende:

$$\hat{\eta} = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \tag{5.43}$$

Ved at dele ligning 5.42 op i en imaginær- og en realdel, samt ved at indsætte ligning 5.41, fås følgende udtryk for imaginær- og realdelen for den komplekse viskositet:



Figur 5.13 På figuren er den komplekse viskositet for Maxwell modellen plottet som funktion af $log(\omega)$. η'' angiver imaginærdelen af den komplekse viskositet og η' angiver realdelen.

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} = \frac{G\tau_m}{1 + (\omega\tau_m)^2}$$
(5.44)

$$\eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} = \frac{G\omega\tau_m^2}{1 + (\omega\tau_m)^2}$$
(5.45)

Det samlede udtryk for den komplekse viskositet, som funktion af vinkelfrekvensen, er givet ved:

$$\hat{\eta}(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \tag{5.46}$$

På figur 5.13 ses imaginær- og realdelen af viskositeten plottet som funktion af vinkelfrekvensen. Den komplekse viskositetsfunktion har en vigtig karakteristisk egenskab. Funktionen konvergerer mod den statiske viskositet af en væske i en støddæmper, når vinkelfrekvensen går mod nul.

Vi er nu kommet frem til et udtryk for den komplekse viskositet i Maxwell modellen.

Til bedre forståelse af energitab og energilagring i Maxwell modellen vil vi nu introducere følgende 2 ligninger, som dog ikke vil blive benyttet senere i rapporten:

$$E_l = \frac{G'(\omega)\gamma_0^2}{4} \tag{5.47}$$

Hvor E_l er energilagring som fjederen lagrer ved den oscillerende effekt. Denne størrelse repræsenteres af arealet under grafen for realdelen af shearmodulet.

$$E_t = \pi G''(\omega) \gamma_0^2 \tag{5.48}$$

Hvor E_t er energitab som fjederen afleverer til støddæmperen. Denne størrelse repræsenteres af arealet under grafen for imaginærdelen af shearmodulet.

5.3.4 Oscilleret respons for Voigt modellen

Med udgangspunkt i oscilleret stress, som medfører oscilleret strain, ses der nu på kombination af en fjeder og en støddæmper i parallelforbindelse, se figur 5.9. For Voigt modellen gælder lineær addition for stress, som er blevet udtrykt ved ligning 5.25. Ligning 5.25 kan omskrives til følgende:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} + \frac{1}{J} \gamma \tag{5.49}$$

Hvor J er den såkaldt krybefunktion og kan udtrykkes ved $J = \frac{1}{G}$ jf. ligning 5.19. Hvis ligning 5.25 substitueres med ligning 5.35 og ligning 5.36, kan den komplekse krybefunktion udledes ved følgende matematiske procedurer:

$$\hat{\sigma} = i\omega\eta\hat{\gamma} + \frac{\hat{\gamma}}{J} \Leftrightarrow$$

$$\hat{G}(\omega) = i\omega\eta + \frac{1}{J} \Leftrightarrow$$

$$\frac{1}{\hat{G}(\omega)} = \frac{J}{i\omega J\eta + 1} \Leftrightarrow$$

$$\hat{J}(\omega) = \frac{J}{1 + i\omega J\eta} \Leftrightarrow$$

$$\hat{J}(\omega) = \frac{J}{1 + i\omega \tau_n}$$
(5.50)

hvor $\tau_r = J\eta$ og τ_r er Voigts relaksationstid. For at kunne separere det reelle led fra det imaginære led, i udtrykket for den komplekse krybefunktion, multipliceres med størrelsen $\frac{1-i\omega\tau_r}{1-i\omega\tau_r}$.

$$\widehat{J}(\omega) = \frac{J}{1 + (\omega\tau_r)^2} - i\frac{\omega\tau_r J}{1 + (\omega\tau_r)^2} = J'(\omega) + iJ''(\omega)$$
(5.51)

Figur 5.14 illustrerer begge led med hensyn til vinkelfrekvensen, som er plottet logaritmisk.

På figur 5.14 kan det observeres, at funktionen for den komplekse krybefunktionen varierer med vinkelfrekvensen. Når vinkelfrekvensen går mod nul, konvergerer realdelen mod J_s . Denne konvergerer mod nul, når vinkelfrekvensen går mod uendeligt. Det maksimale energitab nås, når den imaginære del af krybefunktionen $J''_{\omega \to \frac{1}{\tau_r}} = \frac{1}{2}J'_{\omega \to 0}$. Toppunket af den maksimale imaginære krybefunktion indikerer Voigts relaksationstid.

Vi vil nu beskrive Voigt modellen ud fra den komplekse viskositet. Ud fra ligning 5.34 og ligning 5.19 fås et udtryk for den komplekse krybefunktion:

$$\frac{\hat{\gamma}}{\hat{\sigma}} = \frac{1}{\hat{G}} = \hat{J} = J'(\omega) + iJ''(\omega)$$
(5.52)

Ved følgende procedure kommer vi frem til den komplekse viskositet for Voigt modellen:



Figur 5.14 På figuren er den komplekse krybefunktion plottet som funktion af $log(\omega)$.

$$\hat{J} = \frac{J}{1 + i\omega\tau_r}$$
$$\frac{1}{\hat{G}} = \frac{J}{1 + i\omega\tau_r}$$
$$\frac{\hat{\gamma}}{\hat{\sigma}} = \frac{J}{1 + i\omega\tau_r}$$

Da $\dot{\hat{\gamma}}=i\omega\hat{\gamma}$ kan ligningen omskrives til:

$$\frac{\dot{\hat{\gamma}}}{\hat{\sigma}} = \frac{i\omega J}{1 + i\omega\tau_r}$$

$$\hat{\eta} = \frac{1 + i\omega\tau_r}{i\omega J}$$

$$\hat{\eta} = \frac{\tau_r}{J} - i\frac{1}{\omega J}$$
(5.53)

Der er nu fundet et samlet udtryk for Voigt modellen der beskriver væskers viskoelastiske opførsel.

Det ses ud fra figur 5.15 at η' er en konstant størrelse og ikke afhænger af vinkelfrekvensen. Dermed siger modellen at fjederen har en konstant energi. Dette kan dog ikke passe, idet fjederen taber energi til støddæmperen i et oscillerede system. Dette stemmer samtidig ikke overens med væskers virkelige opførsel da disses energitab og energilagring afhænger af frekvensen. Imaginærdelen η'' vokser fra $-\infty$ til 0, hvilket heller ikke kan benyttes til at modellere væskers opførsel. Derfor kan man afslutningsvis fastslå at Voigt modellen ikke er optimal til modellering af virkelige væskers opførsel. Dette vil blive uddybet i afsnit 5.5.



Figur 5.15 På figuren er den komplekse viskositet for Voigt modellen plottet som funktion af ω . η'' angiver imaginærdelen af den komplekse viskositet og η' angiver realdelen.

5.4 Dielektricitet

I dette teoriafsnit introduceres nogle basale begreber, for at give en grundlæggende forståelse af dielektricitet. Der gives en beskrivelse af begreberne kapacitans og permittivitet, hvorefter disse udvides til komplekse størrelser. Til sidst i dette afsnit vil vi kort præsentere Debye modellen med henblik på sammenligning af Debye, Voigt og Maxwell modellerne i det efterfølgende afsnit.

5.4.1 Kapacitor

Dette delafsnit er baseret på [Tipler og Mosca, 2004, afsnit 24.2] og [Halliday m.fl., 2005, kap. 22 og 25]. En kapacitor er defineret som en elektrisk komponent, hvor det gælder at spændingen V er proportional med ladning Q. Proportionalitetsfaktoren kaldes for kapacitansen C, som er et udtryk for hvor stor ladning kapacitoren kan lagre ved en given spænding. En kapacitor kan derfor generelt defineres ved denne sammenhæng:

$$CV = Q \tag{5.54}$$

Denne stemmer overens med lineær responsteori, hvor spændingen er input, ladning er output og kapacitansen er responsfunktionen, se ligning 5.1.

I sin mest simple form består en kapacitor af to parallelle plader, som består af et elektrisk ledende materiale. Ved at sætte en spænding over kapacitoren vil pladerne derfor blive ladt op med lige store og modsat rettede ladninger, så den samlede ladning af pladerne er nul. Det medfører at der opstår et elektrisk felt mellem pladerne, se figur 5.16.

Et udtryk for spændingen over en pladekapacitor kan skrives som:



Figur 5.16 På figuren ses en pladekapacitor bestående af to parallelle plader med overfaldearealet A. Afstanden mellem pladerne er d og hver plade har en ladning Q, dog med modsatte fortegn. Mellem pladerne dannes et elektrisk felt E, som går fra den positivt ladede plade til den negativt ladede plade.

$$V = \frac{Qd}{\varepsilon_0 A} \tag{5.55}$$

Hvor d er afstanden mellem kapacitorens plader, ε_0 er vakuumpermittiviteten og A er arealet af en plade. Ved at substituere ligning 5.55 i ligning 5.54 fås følgende udtryk for kapacitansen af den tomme pladekapacitor:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \tag{5.56}$$

I overensstemmelse med definitionen af en kapacitor (se ligning 5.54) ses det, at for en pladekapacitor er kapacitansen uafhængig af spænding og ladning, men afhænger kun af pladearealet og afstanden mellem pladerne, og dermed vil C_0 være konstant for den pågældende kapacitor.

5.4.2 Permittivitet

Dette delafsnit er baseret på [Tipler og Mosca, 2004, afsnit 24.5]. En pladekapacitors kapacitans afhænger af, hvilket materiale der befinder sig mellem pladerne. Hvis der mellem pladerne er en væske, vil kapacitansen øges med en dimensionsløs materialeafhængig størrelse ε , som kaldes den relative permittivitet for væsken. Permittiviteten er et udtryk for polariseringsgraden af væsken og afhænger af væskens egenskaber. Ved at sætte et elektrisk felt over væsken, vil dipolerne dreje sig, så den samlede polarisering af væsken vil være rettet parallelt med det elektriske felt, hvorimod den enkelte dipol godt kan afvige lidt. Kapacitorens kapacitans vil være proportional med væskens relative permittivitet:

$$C = \varepsilon_r C_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{5.57}$$

Hvis der er en væske mellem pladerne, og ladningen af pladerne holdes konstant, vil det elektriske felt og spændingsfaldet over pladerne blive lavere, og dermed vil kapacitansen stige. Dette skyldes at dipolerne indbyrdes vil danne et elektrisk felt, som vil være modsatrettet i forhold til kapacitorens felt. Ligeledes hvis spændingen holdes konstant, så vil kapacitansen være proportional med ladningen ud fra ligning 5.54.



Figur 5.17 På figuren ses den komplekse permittivitet plottet som funktion af $log(\omega)$. ε' angiver realdelen af permittiviteten og ε'' angiver imaginærdelen.

Når der sættes en vekselspænding over kapacitoren bliver væsken udsat for et varierende elektrisk felt. Dette gør, at molekylerne begynder at rotere efter retningen af det elektriske felt, dog vil der være en tidsforskydelse, da der opstår en indbyrdes modstand mellem molekylerne, som forårsager et energitab. Kapacitansen og permittiviteten kan derfor udtrykkes komplekst, da man herved får modelleret en større del af virkeligheden, idet tidsforskydelsen inddrages. Derfor gælder følgende komplekse sammenhæng:

$$\hat{C} = \hat{\varepsilon_r} C_0 = \hat{\varepsilon_r} \varepsilon_0 \frac{A}{d}$$
(5.58)

Denne ligning benyttes senere i rapporten, til at beregne den komplekse permittivitet ud fra en målt kompleks kapacitans.

Da permittiviteten er kompleks, vil vi nu præsentere Debye modellen og dermed finde et udtryk for real- og imaginærdelen af permittiviteten.

5.4.3 Debye modellen

Debye modellen er en elektrisk model, som bygger på en antagelse om, at væsker opfører sig som én enkelt dipol. Denne afsnit bygger på [Harrison, 1976, kap. 6] og [Kremer og Schöonhals, 2003, s.17].

Vi vil nu præsentere nogle størrelser, som indrages i Debye modellen. Den første er størrelsen ε_s , som udtrykker den stabile permittivitet af væsken, når temperaturen og det elektriske felt er konstante. Den anden permittivitetsværdi er ε_{∞} , der er den størrelse realdelen af permittiviteten opnår ved høje frekvenser, se figur 5.17.

Grunden til, at permittiviteten bliver konstant, når frekvensen øges er, at dipolerne ikke når at komme i ligevægt før de påvirkes igen. Dipolerne er således fastlåste. Når vinkelfrekvensen øges vil permittiviteten falde fra ε_s til ε_∞ . Differensen mellem disse to størrelser: $\Delta \varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, er defineret som væskens dielektricitetsstyrke $\Delta \varepsilon$. Denne er et makroskopisk mål for væskens dipolmoment.
Imaginærdelen af permittiviteten vil starte ved nul, hvorefter den når et toppunkt hvor $\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$, hvorefter den igen falder til nul, hvilket også ses på figur 5.17.

Det komplekse udtryk for permittivitet, ifølge debye modellen, er som følger:

$$\frac{\hat{\varepsilon} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{i\omega\tau_d + 1} \tag{5.59}$$

Hvor τ_d er en relaksationstid.

Ligning 5.59 multipliceres med $\frac{i\omega\tau_d-1}{i\omega\tau_d-1}$ for at kunne separere realdelen fra imaginærdelen:

$$\frac{\hat{\varepsilon} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1 - i\omega\tau_d}{1 + (\omega\tau_d)^2} \tag{5.60}$$

Denne ligning kan deles op på følgende måde:

$$\frac{\hat{\varepsilon} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\omega\tau_d)^2} - i\frac{\omega\tau_d}{1 + (\omega\tau_d)^2}$$
(5.61)

Hvor første led er den reelle del af permittiviteten og det andet led er den imaginære del af permittiviteten, som følger:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega \tau_d)^2} + \varepsilon_\infty \tag{5.62}$$

$$\varepsilon'' = -\frac{\omega \tau_d(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega \tau_d)^2} \tag{5.63}$$

Derfor kan den komplekse permittivitet skrives på følgende måde:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \tag{5.64}$$

Der er nu blevet udledt et udtryk for Debye modellen, der beskriver væskers dielektriske opførsel.

5.5 Ligheder og forskelle på Maxwell, Voigt og Debye modellerne

I de foregående teoriafsnit er Maxwell, Voigt og Debye modellerne blevet præsenteret. De er alle grundlæggende modeller der beskriver væsker i ideale tilfælde, derfor vil de kun til en vis grad kunne beskrive væskers opførsel. Men de er et godt udgangspunkt til forståelse af disse. Vi vil nu se på forskelle og ligheder mellem disse tre modeller. I skema 5.5 ses de tre modeller opstillet med tilhørende ligninger.

Med hensyn til de mekaniske modeller, er det mere realistisk at benytte Maxwell modellen frem for Voigt modellen. For det første opfylder Maxwell modellen kriteriet for viskoelastisitet og for det andet varierer både energitab og energilagring med frekvensen. Som tidligere nævnt stemmer Voigt modellen ikke overens med væskens energiveksling og opførsel.

Debye modellen er udgangspunktet til beskrivelse af dielektrisk opførsel i væsker, da den tilnærmelsesvis modellerer væskers energiveksling.

Debye modellen og den elastiske Voigt model er den samme model, bortset fra at der bliver inddraget forskellige konstanter i hver model. Dog vil vi i resultatbehandlingen sammeholde

Maxwell model	Voigt model	Debye model
$G' = G \frac{(\omega \tau_m)^2}{1 + (\omega \tau_m)^2}$	$J' = \frac{J}{1 + (\omega \tau_r)^2}$	$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega \tau_d)^2} + \varepsilon_\infty$
$G'' = G \frac{\omega \tau_m}{1 + (\omega \tau_m)^2}$	$J'' = -\frac{\omega \tau_r J}{1 + (\omega \tau_r)^2}$	$\varepsilon'' = -\frac{\omega \tau_d(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega \tau_d)^2}$
$\eta' = \frac{G\tau_m}{1 + (\omega \tau_m)^2}$	$\eta' = \frac{\tau_r}{J}$	-
$\eta'' = \frac{G\omega\tau_m^2}{1+(\omega\tau_m)^2}$	$\eta'' = \frac{1}{\omega J}$	-
$\tau_m = \frac{\eta}{G}$	$\tau_r = J\eta$	-

Tabel 5.1 Skemaet viser en oversigt over de forskellige modeller. For Maxwell modellen vises det komplekse shearmodul, den komplekse viskositet og relaksationstiden. For Voigt modellen er ligeledes vist den komplekse krybefunktion, den komplekse viskositet og relaksationstiden. For Debye modellen den komplekse permittivitet.

vores resultater med Debye og Maxwell modellerne, da disse modeller er de mest optimale til modellering af væskers opførsel.

Debye modellen benyttes kun i det omfang at den beskriver væskens komplekse permittivitet, derfor er det nødvendigt, ved sammenligning med Maxwell, at sammenholde permittiviteten og shearmodulet for væsken.

På figur 5.18 ses et teoretisk plot af både real- og imaginærdelen af \widehat{G} og $\widehat{\varepsilon}$. Ud fra teorien burde der være en klar sammenlignelig sammenhæng mellem de mekaniske og dielektriske målinger. Hvis systemerne har samme relaksationstid, dvs $\tau_m = \tau_d$, så vil toppunktet for imaginærdelen ligge ved samme frekvens, som det ses på figuren. Størrelsen af imaginærdelen afhænger af flere parametre. På figuren er den plottet, således at man kan se forskel på G'' og $-\varepsilon''$. Man kunne ligeledes forestille sig at disse kurve lå oven i hinanden. Derfor finder vi det forsvarligt at sammenholde parametre bestemt ud fra imaginærdelen af målingerne.

5.6 Relaksationer

I dette afsnit vil vi kigge på relaksationsprocesser i væsker. Vi vil fokusere på α -relaksationen og til sidst nævne nogle parametrer som vi vil benytte til beskrivelse og sammenligning af α -relaksationer, både ud fra dielektriske og mekaniske måleresultater, i resultatbehandlingen og diskussionen.

Ved glasovergangen optræder flere relaksationsprocesser [Niss m.fl., 2005, kap. 2]. Vi præsenterer kun α -relaksationen og β -relaksationen da det kun er disse der kan observeres inden for det frekvensspektrum, der anvendes i forsøget. Der bliver fokuseret på α -relaksationen, da det i de fleste tilfælde er svært at sige noget kvantitativt om β -relaksationen. Dette skyldes især, at disse to relaksationer i nogle tilfælde ligger oven i hinanden, og i disse tilfælde er det ikke muligt at skelne mellem dem.

Forskerne inden for emnet kan endnu ikke klargøre hvorfor disse relaksationsprocesser opstår. Dog mener man, at de har noget at gøre med at energitab i væsken, når denne påvirkes. I dielektriske målinger kan denne relaksationsproces opstå som følge af et energitab i væsken når



Figur 5.18 Figuren viser det komplekse shearmodul og den komplekse permittivitet plottet som funktion af $log(\omega)$. Det komplekse shearmodul består af en realdel G' og en imaginærdel G''.

dipolerne drejer sig efter det varierende elektrisk felt, hvilket medfører at der opstår en indbyrdes påvirkning mellem dipolerne, som modvirker rotationen og medvirker en tidsforsinkelse. Udfra det mekanisk system ved man endnu mindre om årsagen til relaksationsprocesserne, men man ved at det må have noget at gøre med, at molekylerne påvirkes med en vandret kraft og derefter skal bruge lidt tid på at indstille sig efter denne nye form. Det tyder ihvertfald på at der typisk sker to former for relaksationsprocesser; en langsom og en hurtig [Niss, 2007].

I væsker ved glasovergangen er den primære relaksationsproces: α -relaksationen. Denne er den langsomste men også den mest markante af relaksationeprocesserne. α -relaksationen er i høj grad temperaturafhængig, og er dermed nemmere at arbejde med, idet toppunktet kan forskydes hen i det ønskede frekvensområde ved, at ændre temperaturen ved måling.

Den sekundære β -relaksation er en hurtigere relaksationsproces og er mindre temperaturafhængig i forhold til α -relaksationen [Petersen og Frommelt, 1999, s. 37]. Den bliver ofte observeret i målinger analyseret i litteraturen, dog finder den ikke sted i alle væsker ved glasovergangen. Relaksationen er ikke nær så fremtrædende som α -relaksationen, hvilket gør den sværere at arbejde med. Vi vil gennem resten af rapporten ikke komme nærmere ind på denne relaksation.

Størrelsen af α -relaksations top, som fremover kaldes for α -toppen, i et plot af $-\varepsilon''$ eller G'' som funktion af $log(\omega)$, er et udtryk for størrelsen af energitabet i væsken både i det dielektriske og mekaniske system. Frekvensen ved relaksationens toppunkt angiver væskens relaksationstid, da følgende er gældende: $f = \frac{1}{\tau}$. Relaksationstiden varierer meget når temperaturen af væsken ændres en smule. For nogle væsker øges relaksationstiden med mere end en faktor 10 når temperaturen mindskes med 1 procent (indsæt reference!). Man definerer et begreb der kaldes Time-Temperatur-Superposition (TTS) [Olsen m.fl., 2000] til at beskrive væsker, hvis plot af α -toppen ikke ændrer form, når temperaturen sænkes. I vores resultatbehandling vil vi undersøge om vores væsker opfylder TTS. Da vi kun vil benytte denne parameter til karakterisering af væsker, vil vi ikke beskrive den nærmere i denne rapport.

På figur ?? er plottet en α -top for en dielektrisk og en mekanisk måling. Udfra disse måledata ses, at frekvensen for den dielektriske α -tops toppunkt er lavere ved en given temperatur end frekvensen for den mekaniske α -tops toppunkt ved samme temperatur. Dette er generelt vist gennem måledata der er blevet analyset i litteraturen, men er endnu ikke blevet forstået teoretisk. Resultatet viser at den mekaniske relaksationstid er hurtigere end den dielektriske relaksationstid, dvs $\tau_G < \tau_{\varepsilon}$ [Niss m.fl., 2005, s. 123]. Relaksationstiden af væsker i det dielektriske og mekaniske system er en parameter vi vil undersøge senere i rapporten udfra vores egen måledata.

Ud fra en væskes relaksationstider kan måledata fittes til Vogel-Tammann-Fulcher-ligningen, VFT-ligningen, som er en empirisk baseret model der beskriver sammenhængen mellem relaksationstider og glastemperaturen for væsker jf. [Cutroni m.fl., 2002, s. 452]. Ligningen er givet ved følgende:

$$\tau = \tau_0 exp \frac{DT_0}{T - T_0} \tag{5.65}$$

Denne kan omskrives til:

$$log\tau = log\tau_0 + DT_0 \frac{1}{T - T_0} \tag{5.66}$$

Størelserne: $log\tau_0$, DT_0 og T_0 er fitteparametre og kaldes henholdsvis A, B og T_0 senere i rapporten. Ved at indsætte $log\tau = -2$, dvs hvor frekvensen er 100 sek, kan glastemperaturen T_g for væsken bestemmes. Dette vil blive uddybet i resultatbehandlingen.

De tre teoretiske modeller vi hidtil har præsenteret i teorien; Maxwell-, Voigt- og Debye-modellerne, er idealiserede modeller der ikke fuldt ud beskriver de virkelige vilkår for viskoelstiske stoffer under afkøling. Modellerne forudsiger alle, at α -toppen er symmetrisk i et plot af $-\varepsilon''$ eller G''som funktion af $log(\omega)$, med en hældning på +1 før toppunktet og -1 efter. Dette viser sig dog ikke helt at stemme overens med virkeligheden. Måledata viser at α -toppen er en asymmetrisk kurve, med en hældning på +1 før toppunktet og en hældning α der varierer mellem $0 < \alpha < 1$ efter toppunktet [se Wang og Richert, 2007, 1]. Der findes i teorien flere parametre til at beskrive denne hældningsafvigelse fra de teoretiske modeller. Formålet med disse parametre er at kunne sammenligne data internationalt og på den måde (måske) komme frem til noget universielt gældende for væsker ved glasovergangen.

Vi præsenterer her nogle få parametre: Ud fra hældningen af α -relaksation efter toppunktet kan to parametre bestemmes. Den ene er minimum slope, der beskriver den mindste hældning ud fra et punkt på kurven [Olsen m.fl., 2000, s. 1271]. Den anden parameter kaldes β -stretching-

 $\mathbf{29}$

parameteren ³ [Wang og Richert, 2007, s. 1]. Denne angiver også hældningen, dog ud fra flere punkter. [Olsen m.fl., 2000] har udviklet en teoretisk dielektrisk model der fastslår væsker til at have en minimum slope på $-\frac{1}{2}$, hvis de opfylder TTS. Dette vil vi undersøge ud fra vores resultater.

 $^{^{3}}$ Denne parameter kigger vi ikke på i resultatbehandlingen, men vi vil komme ind på parameteren i diskussionen

6 Metode

I dette afsnit gøres der rede for de dielektriske og mekaniske målinger foretaget på stofferne; 1,2-propandiol og methyl m-toluate. Afsnittet starter med en kort præsentation af disse stoffer hvorefter forsøgsopstillingen, de benyttede apperater og kalibreringen af disse bliver gennemgået. Derefter gives en beskrivelse af, hvordan forsøget i praksis blev udført samt hvilke fejkilder der gjorde sig gældende.

6.1 Væskerne

I forsøget benyttes stofferne; 1,2-propandiol og methyl m-toluate. De er begge gode glasformere og er derfor nemme at arbejde med, jf. [Wang og Richert, 2007, s. 2], [Cutroni m.fl., 2002, s. 450] og [Nielsen m.fl., 2007]. Derudover er de valgt med den baggrund, at vi skulle bruge èn væske med en høj dielektricitetsstyrke og èn med en lav. Ifølge [Nielsen m.fl., 2007] har 1,2-propandiol en høj dielektricitetsstyrke og methyl m-toluate har en lav dielektricitetsstyrke. Begge stoffer er købt fra firmaet Sigma Aldrich, [Sigma-Aldrich, 10. december 2007], hvorfra følgende information om stofferne også er hentet:

6.1.1 1,2-propandiol

1,2-propandiol har den kemiske formel: $CH_2OH - CHOH - CH_3$, se figur 6.1. Stoffet har en renhed der er større end 99 procent når det modtages fra firmaet. 1,2-propandiol er desuden også vandsugende, hvilket kan være en lille fejlkilde til vores forsøg. Stoffet har en glastemperaturen på 167 K [Cutroni m.fl., 2002]. Vi vil gennem resten af rapporten benævne dette stof 1,2-PD.

6.1.2 Methyl m-toluate

Methyl m-toluate har den kemiske formel $CH_3 - C_6H_4 - CO_2 - CH_3$, se figur 6.2. Når det modtages fra firmaet har det en renhed der er større end 98 procent. Stoffet har en glastemperatur på 165 K [Nielsen m.fl., 2007]. Vi vil gennem resten af rapporten benævne dette stof MMT.



Figur 6.1 Den kemiske struktur af 1,2-PD



Figur 6.2 Den kemiske struktur af methyl m-toluate



Figur 6.3 På figuren ses en grov skematisk oversigt over forsøgsopstillingens opbygning. De to måleapparater multimeteret, som måler i den lavfrekvente ende af spektret, og LCR-meteret, som måler i den højfrekvente ende af spektret, er hver især i stand til at foretage målinger på prøven. 'Prøven' henviser enten til en dielektriske celle eller sheartransduceren, begge indeholdende det stof vi er interesserede i at måle på. Via. relæet veksles der mellem de to måleapparater. I kredsløbet, der fører over til multimeteret, sidder en elektrisk komponent med en indbygget modstand, R_0 og en kapacitor med kapacitansen C_0 .

6.2 Forsøgsopstilling

Forsøgsopstillingen er udviklet af forskningscenteret 'Glas og tid´ på NSM på Roskilde Universitetscenter. Den består af to måleapperater; et multimeter og et LCR-meter¹. Til sammen kan de måle over et stort frekvensspektrum fra 1 mHz til 2 MHz. Ved 100 Hz bliver der skiftet mellem de to apperater ved hjælp af et relæ. Begge måleapperatur er tilsluttet prøveholderen, bestående af en prøve, der enten kan være en dielektrisk celle eller en sheartransducer, indeholdende det stof vi ønsker at måle på. Under alle målinger sendes der en vekselstrøm gennem kredsløbet på 1 V. På figur 6.3 ses en skematisk oversigt over forsøgsopstillingens opbygning.

¹ LCR står for: Induktans (L), kapacitans (C) og modstand (R)



Figur 6.4 På figuren ses en grov skitse af den dielektriske cellen der benyttes i forsøget. Stoffet vi ønsker at måle på dryppes ned mellem kapacitoren parallelle plader.

6.3 Den dielektriske celle

Den dielektriske celle er en pladekapacitor bestående af parallelle guldbelagte plader, en tegning af denne ses på figur 6.4. Denne opbygning sikrer et størrere overfladeareal af de to modsat ladede kapacitorplader. Når kapacitoren er tom har den en kapacitans på ca. 70 pF. Væsken, der måles på, kommes ind mellem kapacitorens plader. Kapacitorens kapacitans vil afhænge af stoffets egenskaber, som beskrevet i afsnit 5.4. Ved at foretage dielektriske målinger af en væske i en kapacitor, er dette dermed en metode til at karakterisere en væske ud fra størrelsen og ændringen af kapacitorens kapacitans over et frekvensspektrum. Denne type kapacitor er af størrelsesordenen ca. 25 mm og kan indeholde ca. 1 - 2 ml af en væske.

6.4 Sheartransduceren

Med sheartranduceren er det muligt at konvertere en mekanisk impedans til en elektrisk impedans. Dette kan gøres idet sheartransduceren består af 3 parallelle plader, se figur 6.7. Pladerne er lavet af et piezo-elektrisk materiale der gør, at pladerne radialt kan strække sig og trække sig sammen. De har hver en diameter på ca. 25 mm og en indbyrdes afstand på 0,5 mm. Sheartransducerens lille størrelse gør det muligt at holde en god temperaturkontrol under måling, [Christensen og Olsen, 1995, s. 5020].

Før måling kommes stoffet ind mellem pladerne, der kan indeholde et volumen på 0,3 ml. Sheartranduceren er dog mere frekvens- og temperaturfølsom end den dielektriske celle. Det betyder at der kan måles i et frekvensspektrum fra 1 mHz til 50 kHz og på temperaturer mellem 150-300 K, hvilket passer fint til forsøgsopstillingen.

De piezo-keramiske plader, der er forbundet med to elektroder, kan hver især betragtes som en elektriske kapacitorer. De tre kapacitorer sidder dermed i et kredløb således, at to plader sidder i serieforbindelse og den sidste er i parallelforbindelse med de to andre, se figur 6.6. Når en spænding sættes over pladerne udvider de sig eller trækker sig sammen, afhængig af feltets retning. Kapacitancen af pladerne måles og denne afhænger af, hvor meget pladerne kan udvide eller trække sig sammen, som igen er afhængig af stoffet mellem pladerne. Da den midterste plade er i kontakt med to lag af stoffet, vil den opleve en dobbelt piezo-effekt, derfor vil denne plade strække eller trække sig sammen med den dobbelte afstand i forhold til de to andre plader [Niss og Jakobsen, 2003, s. 61-63]. På figur 6.5 ses to lag væske mellem tre plader, hvoraf de yderste er



Figur 6.5 Figuren er en skitse der viser to lag væske mellem de tre piezokeramiske plader i sheartransduceren. Det ses at den midsterste plader har trukket sig sammen og de to yderste har strukket sig. Linierne i væsken markere at væsken bliver shearforskudt forskelligt gennem væsken.



Figur 6.6 På figuren ses sheartransducerens piezokeramiske plader som kapacitorer i et elektrisk kredsløb. Der er vist et eksempel hvor de to kapacitorer i serieforbindelse trækker sig sammen, repræsenteret ved pilerne, og kapacitoren i parallelforbindelse udvider sig med den dobbelte afstand. Baseret på [Christensen og Olsen, 1995, s. 5020]

strukket og den midterste har trukket sig sammen. Det ses at væsken vil blive mest shearforskudt i randen, og derefter gradierer det indad. I midten der er næsten ingen shearforskydning.

Da de piezo-keramiske plader er meget temperaturfølsomme og har en lang relaksationstid, er det nødvendigt at lave en reference-måling på den tomme sheartransducer ved hver af de ønskede målte temperaturer. Mellem hver måleserie er det nødvendigt at sheartransduceren står i mindst et døgn ved stuetemperatur, da det herved er muligt at 'slette hukommelsen' i de piezoelektriske plader, for dermed at kunne foretage en ny måling. Shearmodulet af stoffet beregnes efterfølgende ud fra den målte kapacitans af sheartransducerens plader. Dette gøres i et databehandlingsprogram, som inddrager referencemålingen af den tomme sheartransducer. Dataprogrammet er vedlagt som appendix B og programmet er forklaret i appendix C.



Figur 6.7 På figuren ses en skitsering af sheartranduceren henholdsvis set fra siden og fra oven. (1) angiver ledninger til elektroderne, (2) Samlingssted, (3) Aluminiumshylster, (4) De tre piezokeramiske plader der er parallelle, (5) De to væskelag mellem pladerne. [Christensen og Olsen, 1995, s. 5020]

6.5 Multimeter

I frekvensspektret $f = [10^{-3}; 10^2]$ Hz måles der med et multimeter af typen HP 4256A. Multimeteret sidder i serieforbindelse med en elektrisk komponent. Denne indeholder en parallelforbindelse mellem en kendt modstand R_0 på ca. $100M\Omega$ og en kendt kapacitor C_0 med en kapacitans på 10 nF. Disse størrelser kan bestemmes mere præcist ved kalibrering af multimeteret. På figur 6.8 ses en skitse af måleopstillingen der er knyttet til målingerne foretaget med multimeteret. Inputspænding \hat{V}_{in} angiver den vekselspænding der sendes ind i kredsløbet og indstilles gennem hele forsøget til 1 V. \hat{V}_x angiver spændingsfaldet over prøven med en kapacitans \hat{C}_x og dermed kan spændingsfaldet \hat{V}_{out} over den elektriske komponent, som prøven sidder serieforbundet med, bestemmes ved differensen mellem input og outputspændingen [Postgaard, 1996, s. 101]. Dvs. at multimeteret måles input og outputspændingen i kredsløbet. Måleprogrammet i MATLAB omdanner disse informationer efter måling til kapacitansen af prøven, indenholdende stoffet der måles på. Beregningen af dette kan findes i appendix A.

6.5.1 Kalibrering

Før forsøget startes, skal der foretages en kalibrering over multimeteret. Dette gøres i to trin. Først måles kapacitansen af en kendt plexiglas-kapacitor, med en kapacitans på 25 nF, i frekvensintervallet $[10^2 - 10^6]$ Hz, som måles med LCR-meteret, jf afsnit 6.6. Dette gøres for at sikre denne kapacitans størrelse. Ud fra målingen konstateres kapacitansen til at ligge på en tilnærmelses ret linie ved 25 nF.

Da vi har bestemt størrelsen af plexiglaskapacitoren kan multimeteret og resten af opstillingen,



Figur 6.8 På figuren ses en skitse af det kredsløb som multimeteret måler på i opstillingen. Den dielektriske celle med kapacitansen C_x sidder i serieforbindelse med den elektriske komponent C_i . Denne består af en parallelforbindelse mellem en modstand R_0 og en kapacitor med kapacitansen C_0 . Inputspænding \hat{V}_{in} angiver den vekselspænding der sendes ind i kredsløbet og indstilles gennem hele forsøget til 1 V. \hat{V}_x angiver spændingsfaldet over prøven med en kapacitans \hat{C}_x og \hat{V}_{out} er spændingsfaldet over den elektriske komponent C_i .

dvs. modstand i ledninger osv, kalibreres. Multimeteret er, som tidligere nævnt, forbundet til komponenten C_i som består af en kapacitor med en kapacitans på ca. 10 nF og en modstand på 100 $M\Omega$. På figur 6.9 ses resultatet af denne kalibrering. Det ses at kapacitansen ligger tilnærmelsesvis konstant på 10 nF og at modstanden ligger på 100 $M\Omega$. Der bliver ved måling med multimeteret taget højde for denne kalibrering.

6.6 LCR-meter

LCR-meteret, af typen E4980A, er i stand til at foretage målinger i frekvensspekteret $f = [10^2; 2 \cdot 10^6]$ Hz. LCR-meteret er selv istand til at fravælge eventuel støj under målingerne, idet kun output med samme frekvens som input modtages. Dette pointerer fordelen ved LCR-meteret, ved at foretage målinger i frekvensbilledet fremfor tidsbilledet, da målingerne herved bliver mere præcise jf. afsnit 5.2.2.

Med LCR-meteret er det muligt at foretage både logaritmiske og lineære frekvensscan ved måling ². Logaritmisk scan benyttes under målinger på den dielektriske celle, mens det viser sig nyttet at benytte begge ved målinger foretaget på sheartranduceren. Dette skyldes at sheartranduceren har en karakteristisk resonans ved ca. 50000 Hz [Niss og Jakobsen, 2003], så ved at foretage et lineært scan under målingerne omkring denne frekvens, kan denne resonans undersøges nærmere.

Da LCR-meteret måler kapacitansen af den dielektriske celle og kapacitansen af de piezoelektriske plader i transduceren direkte, er det derfor ikke nødvendigt at foretage en kalibrering af dette apparat.

 $^{^2}$ Ved et logaritmisk scan foretages et fast antal målinger pr. decade. Ved et lineært scan er der et fast antal frekvenser mellem hver måling.



Figur 6.9 På figuren ses resultatet for kalibreringen af multimeteret. På den øverste graf ses at kapacitansen ligger tilnærmelsesvis konstant på 10 nF og på den nederste graf ses at modstanden ligger på $100M\Omega$.

6.7 Kryostaten

Da kryostatens opbygning er forholdsvis teknisk at forklare, vil vi nøjes med at beskrive den i det omfang det er relevant for denne rapport (Til interessede læsere kan vi anbefale [Christensen, 1994]). Før måling nedsænkes prøveholderen, indeholdende prøven, i et lukket kammer i kryostaten. Dette kammer er omgivet af en beholder der påfyldes flydende nitrogen inden hver måling, se figur 6.10. En pumpe fører nitrogen tæt forbi prøven, hvilket gør det muligt at kontrollere temperaturen, så nedkølingen af prøven sker kontinuert. Temperaturen af kammeret kan sænkes til ca. 150 K. Denne har en temperaturstabilitet på 0, 2 K og har en temperatursvingning på ca. 5 mK[Postgaard, 1996, s. 59]. Derudover der er også viklet en glødetråd omkring kammeret, som muliggør opvarming af prøven.

6.8 Forsøgsbeskrivelse

Vi vil nu beskrive fremgangsmåde for forsøgene, først mekanisk og derefter dielektrisk. Gældende for begge forsøg er at en måling ved én temperatur, over hele frekvensspektret, tager ca. 11 timer.

6.8.1 Mekaniske målinger

Som tidligere nævnt skal der laves en referencemåling ved hver ønskede målte temperatur. Derfor startes forsøget med at rengøre sheartransduceren med demineraliseret vand, hvorefter vandet pustes ud igen ved hjælp af lufttrykket fra en kompresser. Det er vigtig at være forsigtig, da pladerne er meget følsomme og nemt knækker eller rykker sig, og dermed ikke længere er parallelle.

Derudover skal man være opmærksom på, at pladerne har en lang relaksationstid, hvilket gør



Figur 6.10 På figuren ses en grov skitse af kryostaten der benyttes i forsøgsopstillingen. Prøveholderen sænkes ned i kammeret, der er omgivet af en nitrogenbeholder. Figuren er udarbejdet af gruppen selv.

at ventetiden mellem hver måling helst skal vare et par timer, selvom der kun skal foretages en temperaturændring på få Kelvin. I alle målinger sættes ventetiden til 1 timer, som vi vurderede til at være rimeligt. Når referencemålingen afsluttes, rengøres sheartransduceren igen på samme måde, hvorefter stoffet der skal måles på, fyldes ind mellem pladerne. Dette gøres forsigtigt ved at holde enkelte dråber hen til pladerne. Den lille afstand mellem pladerne gør at stoffet bliver suget ind. For at undgå luftbobler mellem pladerne drejes sheartransduceren ikke under påfyldning. Når denne er fyldt, sænkes den ned i kryostaten og målingen igangsættes.

6.8.2 Dielektriske målinger

Før et forsøg sættes igang, rengøres kapacitoren med demineraliseret vand. Vandet pustes ud igen ved hjælp af lufttrykket fra en kompresser, så mellemrummene mellem kapacitorpladerne er tomme. Det ønskede målte stof dryppes ned på pladerne og bliver suget ind mellem pladerne pga. den lille afstand mellem dem. Man udgår luftbobler mellem pladerne ved kun at dryppe væske ned fra en side af kapacitoren. Dette fortsættes til kapacitoren er fyldt. Derefter nedsænkes prøven i kryostaten og forsøget startes.

6.8.3 Fejlkilder

I dette delafsnit vurderes det, hvor stor betydning der kan tillægges de forskellige fejlkilder i forsøget.

Forsøgsopstillingen:

Kryostaten har en temperaturstabilittet på 0, 2 K og en temperatursvingning på 5 mK. Da denne temperaturstabilittet er forholdsvis høj, kan den regnes for værende konstant og dermed ikke have betydning for målingerne.

Kryostatens nitrogenbeholder kan holde temparaturen i ca. et døgn. Derefter skal den opfyldes igen, mellem to målinger. Ventetiden mellem hver måling er sat til 1 time, både ved de mekaniske og dielektriske målinger. Dermed har kryostaten max. 1 time til at stabilisere temperaturen. Dette kan medføre en lille usikkerhed med målingerne, især de mekaniske målinger, idet sheartransduceren er følsom overfor temperaturændringer. Denne usikkerhed kunne være mindsket ved at have en længere ventetid mellem hver måling.

Da opstillingen, via relæet, skifter mellem multimeteret og LCR-meteret ved 100 Hz, kan der være usikkerhed ved målinger foretaget omkring denne frekvens. Dette kan som regel ses som en systematisk fejl i måleresultaterne.

Generelle fejl ved kalibreringen vil i princippet have indvirkning på alle målinger, da alle målinger er foretaget på baggrund af kalibreringen.

Kalibreringen af multimeteret tager højde for kapacitansen af selve opstillingen, derfor ser vi bort fra denne fejlkilde.

Den dielektriske celle:

Ved rensning af den dielektriske celle, kan det være muligt, at en smule vand er tilbageblevet mellem pladerne. Dette vil selvfølgelig have en betydning for kapacitansen af cellen under måling og dermed give usikkerhed ved måleresultaterne. Denne fejl vil dog ikke være reproducerbar. Ligeledes kan der være luftbobler eller urenheder mellem pladerne som også vil have en indvirkning på kapacitansen.

Ud fra teorien antages at kapacitorens elektriske felt vil være homogen, hvilket i praktis ikke vil gælde i randen af pladerne. Dog ser vi bort fra denne usikkerhed idet afstanden mellem pladerne er lille i forhold til kapacitorpladernes overfladeareal. Dog kan det være at kapacitoren ikke er helt fyldt op med væske, hvilket vil give en lille usikkerhed.

Vi har ikke udført en kalibrering af den dielektriske celle, da vi vurderede at det ikke var nødvendigt. Dette ville dog gøre måleresultaterne mere præcise.

Sheartransduceren:

I sheartransduceren er pladerne meget følsomme og bliver let bøjede. Det er dog vigtigt, at de piezo-keramiske plader sidder helt parallelle, da dette ellers vil påvirke shearforskydningen af væsken. Da pladerne blev rettet til før måling, regnes denne fejlkilde for at være minimeret, men den kan stadig have en betydning for måleresultaterne.

En vigtig fejlkilde ved sheartransduceren kan skyldes hvis denne ikke er blevet fyldt helt med væske. Dette kan sagtens ske idet man ved opfyldning skal bevare hånden meget stille og med øjemål vurdere om pladerne er fyldt optimalt op. Dette gør at der kan være usikerhed fra måling til måling. Det antages at væsken mellem to plader danner en lige linie, fra den ene plades endepunkt til den andens, hvilket kan ses på figur 6.5. Da afstanden mellem plader er tilpas lille, er dette en rimelig antagelse og ses derfor ikke som en egentlig fejlkilde der er betydning for vores målinger og resultater. Derimod det kan have stor betydning for måleresultatet, hvis der ikke har været væske helt ud til randen af pladerne, da det er her at shearforskydningen er størst. En forskel på 0,5% mellem skivernes radius og væskernes radius resulterer i et ændring af shearmodulet på 5%, [Christensen og Olsen, 1995, s 5029].

Radius af de piezokeramiske plader ændres også kun med ca. 1 promille, hvilket er en meget lille ændring og dermed kan medføre en lille usikkerhed.

Pga. sheartranduceren følsomhed, må der kun måles i frekvensspekteret fra 1mHz til 50 KHz. Målinger foretaget tæt på disse grænser kan derfor være usikre.

Ved en frekvens ved 50.000Hz opstår der en resonans i sheartransduceren, derfor vil måleresultaterne omkring denne frekvens være usikre.

7 Rå Data

Vi vil i dette afsnit præsentere vores måledata målt dielektrisk og mekanisk på 1,2-PD og MMT.

I skema 7 ses en oversigt over de målinger vi har foretaget, henholdsvis mekanisk og dielektrisk. Data fra disse målinger er plottet på nedenstående figurer, som funktion af frekvensen. Derudover er der foretaget et såkaldt 'Cole-cole'-plot, med realdelen på førsteaksen og imaginærdelen af andenaksen.

Ved de dielektriske målinger er permittiviteten beregnet ud fra $\hat{\varepsilon} = \frac{\hat{C}}{C_0}$, hvor \hat{C} er målt og C_0 er kapacitansen af den tomme kapacitor på 70*pF*.

Ved de mekaniske målinger er kapacitansen af de piezo-keramiske plader målt. Shearmodulet \hat{G} beregnes ved hjælp af et databehandlingsprogram som er i appendix B og er forklaret i appendix C.

Det er vigtigt at være opmærksom på, at vores måledata består af diskrete målepunkter og ikke en kontinuert kurve som plottene ellers giver indtryk af.

Selvom vi har lavet en kalibrering af forsøgsopstillingen, kunne vi alligevel registrere et systematisk knæk i vores kurver ved en frekvens på 100 Hz. Det er ved denne frekvens at relæet, som tidligere nævnt, skifter mellem multimeteret og LCR-meteret. På figur 7.1 er plottet realdelen til permittiviteten for de dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. Knækket ses tydeligt ved 100 Hz. For at undgå denne systemfejl i vores måledata, har vi korrigeret kurverne. Dette blev gjort ved multiplikation og addition af en værdi til kurverne ved frekvenser under 100 Hz, så de passede med kurverne over 100 Hz. På de nedenstående grafer er plottet real- og imaginærdelen af både de dielektriske og mekaniske måledata for stofferne; 1,2-PD og MMT, hvor vi har korrigeret for knækket ved log(fr) = 2, hvor det var nødvendigt og muligt.

På nogle af vores måledata kan en aftagende ret linie registeres på plottene ved lave frekvenser. Denne del af kurven kaldes DC-ledning og opstår pga urenheder i vores væsker, som ikke i sig selv er strømledende. Urenhederne i væsken vil give anledning til lidt ledning når væskerne udsættes for et elektrisk felt. Denne bevægelse af frie ladninger i væsken kaldes for DC-ledning [Jonscher, 1983, s. R59] og har intet at gøre med væskens opførsel. Derfor ser vi i resultatbehandlingen bort fra denne del af kurverne. Som eksempel kan DC-ledning observeres på figur 7.3.

I figur 7.3 ses plottet af imaginærdelen for den dielektriske måling af 1,2-PD. På kurvernes minima, før α -toppen, ses et udsving på kurverne ved T = [182; 188] K. Dette udsving er usædvanligt og vi tror ikke at det er reprodecerbart, derfor tilskriver vi det måleusikkerheder. På imaginærdelen ses det, ved log(fr) = 6, at kurven går stjelt nedad. Dette er en systematisk fejl ved opstillingen, som gør målingerne usikre ved høje frekvenser.

På figur 7.5 og 7.6 ses plottene for henholdsvis real- og imaginærdelen for de mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. På grund af et markant hak på målingerne ved de laveste ni temperaturer,

Måling	Antal	Frekvens [Hz]	Temperatur [K]	$\Delta T \; [{\rm K}]$
Mekanisk:				
1,2-PD*	15	$[10^{-2}; 10^{4.5}]$	[172; 200]	-2
MMT^*	15	$[10^{-2}; 10^{4.5}]$	[172; 200]	-2
Dielektrisk:				
1,2-PD	15	$[10^{-2}; 10^6]$	[172; 200]	-2
MMT^{**}	12	$[10^{-2}; 10^6]$	[170; 192]	-2

Tabel 7.1 Tabellen giver en oversigt over de mekaniske og dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD og MMT. Temperaturinterval, temperaturspring og frekvensspektrum ved hver måling samt antallet af målinger er angivet for hver væske. * markerer at der er foretaget to målinger ved hver temperatur. ** markerer at målingen er blevet foretaget på en anden måleopstilling, som benytter en kompressionskølet kryostat.

som vi ikke kunne korrigere for, samt indblanding fra sheartransducerens resonans, er det kun muligt at benytte målinger ved to temperaturer; T = [190; 192] K. I den videre resultatbehandling behandles kun disse to målinger. Vi har på figurerne valgt kun at plotte målinger ved de seks højeste temperaturer, da de resterende gjorde plottet uoverskueligt.

På figur 7.8 ses realdelen af de dielektriske målinger foretaget på MMT. Kurverne burde have nogenlunde samme værdi for ε_s , hvilket ikke gør sig gældende for målingerne målt ved T = [188; 192]. Denne afvigelse kan vi desværre ikke forklare og kan derfor kun tilskrive måleusikkerheder. Ligesom for de dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD, ses det ligeledes på imaginærdelen ved log(fr) = 6, at kurven går stjelt nedad. Dette må igen kunne tilskrives en systemfejl ved opstillingen ved høje frekvenser.

På figur 7.11 og 7.12 ses real- og imaginærdelen for de mekaniske målinger af MMT. Den karakteristiske resonans for sheartransduceren kan ligeledes ses på disse plots omkring log(fr) = 4.5. Yderligere kan der på disse kurver ses en afvigelse mellem de to målinger foretage ved samme temperatur. Dette kan skyldes at systemet endnu ikke var i ligevægt da målingen blev foretaget. Denne afvigelse kunne have været minimeret ved længere ventetid mellem hver måling.



Figur 7.1 På figuren ses plottet af realdelen af den dielektriske måling foretaget på 1,2 propandiol. Ved log(f) = 2 ses et knæk på kurven ved alle temperaturer.



Figur 7.2 Plot af realdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD.



Figur 7.3 Plot af imaginærdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD.



Figur 7.4 Cole-cole plot for dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD.



Figur 7.5 Plot af realdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD.



Figur 7.6 Plot af imaginærdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD.



Figur 7.7 Cole-cole plot for mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD.



Figur 7.8 Plot af realdelen af dielektriske målinger foretaget på MMT.



Figur 7.9 Plot af imaginærdelen af dielektriske målinger foretaget på MMT.



Figur 7.10 Cole-cole plot for dielektriske målinger foretaget på MMT.



Figur 7.11 Plot af realdelen af mekaniske målinger foretaget på MMT.



Figur 7.12 Plot af imaginærdelen af mekaniske målinger foretaget på MMT.



Figur 7.13 Cole-cole plot for mekaniske målinger foretaget på MMT.

8 Resultatbehandling

I dette afsnit undersøges vores måledata ud fra forskellige parametre, som gør det mulig at sammenligne mekaniske og dielektriske målinger. Til at starte med, beregnes væskernes relaksationstider, både ud fra mekaniske og dielektriske måleresultater. Derefter findes væskernes maksimale dielektriske tab ε''_{max} og shearmodulets maksimale tab G''_{max} . Minimum slope bestemmes og det undersøges om time-temperature superposition er opfyldt. Til sidst bestemmes glastemperaturen for de to væsker ved ekstrapolering af VTF-ligningen over relaksationstiderne.

I afsnittet gennemgås hvordan de forskellige parametre er beregnet ud fra ét eksempel, hvis det er muligt. Som eksempel benyttes den dielektriske måling foretaget på 1,2-PD ved temperaturen 186 K, som i afsnittet kaldes måling A. Resultater vil blive præsenteret og kommenteret i slutningen af hvert delafsnit. Resultaterne vil først blive diskuteret i det efterfølgende diskussionsafsnit.

Vores måledata suppleres gennem resultatbehandlingen af dielektriske målinger foretaget på MMT af [Nielsen m.fl., 2007] samt mekaniske målinger på 1,2-PD målt af [Maggi, 2007]. Formålet med dette er, at disse både skal fungere som et supplement til vores måledata, da nogle målinger måtte fravælges, jf. afsnit 7, og for at vurdere reproducerbarheden for vores, såvel som deres, måleresultater. Det vil tydeligt blive markeret gennem afsnittet, når måledata fra disse benyttes.

8.1 Relaksationstid

Relaksationstiden kan bestemmes ud fra frekvensen for α -toppens toppunkt i et plot af $-\varepsilon''$ som funktion af log(fr), da $\tau = \frac{1}{f_{max}}$. Denne frekvens kaldes loss peak frekvensen f_{max} og bestemmes ved at fitte et passende antal målepunkter i toppunktet til et andengradspolynomium. Maksimum af denne funktion findes, hvoraf loss peak frekvensen er dennes x-værdi. På figur 8.1 ses plottet af α -toppen for måling A. Stjernerne markerer målepunkter og den stiplede linje angiver andengradspolynomiet som fittes til målepunkterne. Toppunktet er markeret med den røde stjerne, og ligger ved en frekvens på $log(f_{max}) = 1.5198$ Hz. Det vil sige at relaksationstiden, ved denne temperatur, er 0.0302 sek.

På figur 8.2 ses relaksationstiderne for både de mekaniske og dielektriske måledata plottet som funktion af temperaturen. Vores måledata for 1,2-PD og MMT er plottet, suppleret med mekanisk måledata af 1,2-PD analyseret fra data udlånt af [Maggi, 2007] og dielektrisk måledata af MMT analyseret fra data udlånt af [Nielsen m.fl., 2007]. Al måledata ligger på aftagende kurver i log-plottet. Ved sammenligning mellem vores dielektriske målinger på MMT og måledata fra [Nielsen m.fl., 2007], ses det at for en given relaksationstid forekommer vores målepunkter systematisk ved temperaturer som er 2 K højere. Man skal være opmærksom på at målingerne ikke er foretaget på samme forsøgsopstilling men forskellen kan muligvis skyldes, at systemet ikke var kommet i ligevægt ved en given temperatur da målingen blev foretaget. En mere åbenlys forklaring på denne forskellen ligger måske i forskellige kalibreringer af nedkølingssystemet, hvilket



Figur 8.1 På figuren ses et plot af α -toppen for måling A, som er markeret med den optrukne linie. På kurven er målepunkterne markeret med stjerner. Den stiplede linje markerer andengradspolynomiet som er fittet til målepunkterne. Toppunktet af denne er angivet med den røde stjerne og ligger ved en frekvens på $log(f_{max}) = 1.5198Hz$.

vil resultere i en systematisk afvigelse ved sammenligning af to målinger foretaget på forskellige opstillinger.

Stort set samme forskel kan ses mellem vores mekaniske målinger på 1,2-PD og målingerne fra [Maggi, 2007]. Vi foretrækker at benytte målingerne foretaget af [Maggi, 2007], da vi har fejl i vores mekaniske målinger ved lave temperaturer, og dermed kun har to brugbare målepunkter. Dog vil vi ikke helt afskrive vores målinger, da afvigelsen mellem vores og andres målinger udviser tendens til at være systematisk.

Ud fra figuren ses det desuden generelt, at relaksationstiderne for de dielektriske målinger ligger højere end for de mekaniske målinger ved de målte temperaturer.

For de dielektriske målinger tyder det på, at 1,2-PD, ved høje temperaturer, har en længere relaksationstid end MMT, mens relaksationstiderne for disse nærmer sig hinanden ved lavere temperaturer.

For de mekaniske målinger ligger relaksationstider lidt højere for MMT end for 1,2-PD, dog ser de ud til at have samme temperaturafhængighed. Man skal også her være opmærksom på at der kan være en forskel i mekaniske målinger, hvis systemet ikke har været i ligevægt da målingen blev foretaget.

I appendix G ses en tabel over de beregnede relaksationstider for måledataen. I denne tabel er de benyttede størrelse beregnet ud fra [Maggi, 2007] og [Nielsen m.fl., 2007] også angivet.

Loss peak frekvensen for de mekaniske målinger plottes i forhold til loss peak frekvensen for de dielektriske $log\left(\frac{fr_{max,G''}}{fr_{max,\varepsilon''}}\right)$ som funktion af $T - T_g$. På figur 8.3 har vi plottet dette forhold for vores måledata for 1,2-PD og MMT. For MMT er grafen plottet ved at tage gennemsnittet af de



Figur 8.2 Plottet viser relaksationstiderne som funktion af temperaturen. Både de mekaniske (mek.) og dielektriske målinger (dielek.) foretaget på 1,2-PD og MMT er plottet. I angiver data analyseret fra [Maggi, 2007] og II angiver data analyseret fra [Nielsen m.fl., 2007].

to mekaniske målinger i forhold til vores dielektriske målinger. For 1,2-PD er plottet forholdet mellem VTF-fittene, som forklares i afsnit 8.5, for den mekaniske måling fra [Maggi, 2007] og vores dielektriske. Dette var nødvendigt da målingerne ikke er foretaget ved samme temperaturer. Det kan ses ud fra figuren, at forholdet mellem de mekaniske og dielektriske loss peak frekvenser for 1,2-PD for α -toppen er forholdsvis konstant, og ligger omkring værdien 1.7. Det vil sige at dette forhold er temperaturuafhængig, og at der er større afstand mellem de mekaniske α -toppe i forhold til afstanden mellem de dielektriske. For MMT ses en lineært aftagende sammenhæng. Dette betyder enten, at ved høje temperaturer ligger α -toppene tættere på hinanden i et log-plot for de dielektriske målinger eller også er der længere afstand mellem α -toppene i et log-plot for de mekaniske når temperaturen stiger. Denne tendens kunne allerede ses på figur 8.2, men er nu blevet tydeliggjort.

8.2 Det maksimale dielektriske tab

Væskernes dielektriske styrke $\Delta \varepsilon$, som er beskrevet i afsnit 5.4, kan beregnes som differensen mellem væskens permittivitet, når frekvensen går mod nul, ε_s og permittiviteten, når frekvensen går mod uendelig ε_{∞} . Da vi derimod ønsker at sammenligne vores data med data fra [Nielsen m.fl., 2007], vælger vi at benytte et andet udtryk for dielektricitetsstyrken i vores resultatbehandling, nemlig det maksimale dielektriske tab, ε''_{max} . Denne er ligeledes er et udtryk for dielektricitetsstyrken af væsken og ifølge Debye modellen er forholdet mellem disse 1:2 jf. afsnit 5.4. Denne størrelse er givet ved 2. koordinaten af α -toppens toppunkt, som vi fandt i det foregående afsnit 8.1.



Figur 8.3 På figuren er plottet $log\left(\frac{fr_{max,G''}}{f_{max,\epsilon''}}\right)$ som funktion af $T - T_g$ for 1,2-PD og MMT. Den optrukne linje angiver forholdet mellem VTF-fittene for den mekaniske måling for 1,2-PD, foretaget af [Maggi, 2007], og vores dielektriske måling for 1,2-PD.

I appendix F findes et skema, hvor de beregnede værdier for væskernes maksimale dielektriske tab ε''_{max} og shearmodulets maksimale tab G''_{max} ses. Væskernes G''_{max} har vi ikke før set omtalt i litteraturen, og denne er udelukkende et udtryk vi selv opfinder. Grunden hertil er ønsket om at sammenligne sammenhængen mellem ε''_{max} og minimum slope med G''_{max} og minimum slope. Vi vil i diskussionen komme ind på brugbarheden af denne størrelse. Men rent praktisk bestemmmer vi G''_{max} på lignende måde som ε''_{max} . Dog skal det nævnes, at G''_{max} relaterer til G_{∞} . Ifølge Maxwell modellen er der følgende sammenhæng: G''_{max} er ligesom G_{∞} et udtryk for hårdheden af væsken. En stor værdi af G''_{max} er derfor et udtryk for størrelsen af energitabet i væsken.

Der er ingen klar definition på, hvornår man skelner mellem en høj og en lav dielektricitetsstyrke. Til sammenligning har vand en dielektricitetsstyrke på ca 80, hvilket er meget højt og en lav dielektricitetsstyrke kan ligge ned til omkring 0.01. Hvis væskerne har en så lav dielektricitetsstyrke har mange måleopstillinger svært ved at fange et signal [Niss, 2007].

På figur 8.4 ses et plot af ε''_{max} for 1,2-PD og MMT som funktion af temperaturen. Det maksimale dielektriske tab for MMT er tilnærmelsesvis temperaturuafhængig og ligger for vores målinger mellem [1.517;1.872]. Dette stemmer forholdsvis godt overens med den, af [Nielsen m.fl., 2007], beregnede ε''_{max} for MMT mellem [2.408;2.481]. Denne afvigelsen kan skyldes, at de dielektriske celler, ved måling, ikke har været fyldt lige meget. Derudover kan en forskel i geometrien, af de to kapacitorer, spille en rolle for den målte dielektriske styrke i væsken. ε''_{max} for 1,2-PD ser ud til at være temperaturuafhængig. Knækket på kurven ved omkring 190 K skyldes sandsynligvis skiftet mellem multimeteret og LCR-meteret. ε''_{max} for 1,2-PD har vi dermed beregnet til at ligge mellem [14.99;19.01]. Dette spænd forventes dog at blive mindre, hvis knækket på det rå data



Figur 8.4 På figuren er plottet ε''_{max} , for 1,2-PD og MMT, som funktion af temperaturen. II angiver måledata analyseret fra [Nielsen m.fl., 2007].

kan korrigeres endnu mere præcist eller nye målinger kan foretages.

På figur 8.5 er plottet G''_{max} for de to stoffer som funktion af temperaturen. Det ses at denne udviser en tendens til svag temperaturafhængig for MMT og ligger mellem [0.5854;0.7310] GPa. Desuden ses det på figuren, at G''_{max} for 1,2-PD, beregnet ud fra målinger foretaget af [Maggi, 2007], udviser tendens til temperaturafhængighed og ligger mellem [1.319;1.824] GPa. Vi forventer dog at se en temperaturafhængighed, idet G''_{max} er et udtryk for energitabet i væsken og da viskositeten stiger med faldende temperatur, forventes det at G''_{max} udviser samme tendens. Det er dog bemærkelsesværdigt at G''_{max} , for målingerne af 1,2-PD foretaget af [Maggi, 2007], ligger ved så høje værdier.

8.3 Minimum slope

Minimum slope beskriver hældningen af kurven efter α -toppens toppunkt i det punkt, hvor kurven er stejlest. Med andre ord, der hvor hældningen af kurven har størst numerisk værdi. Dette gøres ved at udføre numerisk differentiation af $log(-\varepsilon'')$ som funktion af log(f). Herefter findes punktet for minimum slope, hvor denne graf har sit minimum. På figur 8.7 ses grafen for differentialet af imaginærdelen for måling A. Ved frekvensen log(f) = 2,85 Hz kan minimum slope aflæses til -0.6383. På figur 8.6 er plottet imaginærdelen af målingen, hvor punktet for minimum slope er markeret.

På figur 8.8 ses minimum slope plottet, som funktion af temperaturen, for de mekaniske og dielektriske målinger på 1,2-PD og MMT. Vi har undladt at plotte minimum slope for vores



Figur 8.5 På figuren er plottet G''_{max} , for 1,2-PD og MMT, som funktion af temperaturen. I angiver måledata analyseret fra [Maggi, 2007].



Figur 8.6 På figuren ses $log(-\varepsilon'')$ plottet som funktion af log(f). Punktet for minimum slope er markeret ved en frekvens på log(f) = 2,85 Hz



Figur 8.7 På figuren ses plottet af $\frac{dlog(-\varepsilon'')}{dlog(f)}$ som funktion af log(f) for måling A. Minimum slope er markeret ved en frekvens på log(f) = 2,85 Hz.

mekaniske måling på 1,2-PD. Dette skyldes, at vi ikke ser hele α -toppen som forklaret i afsnit 7. Det ses at vores dielektriske data for MMT stemmer overens med data fra [Nielsen m.fl., 2007] og at minimum slope for denne væske er målt til at ligge på en tilnærmelsesvis ret linje ved -0.5. Ligeledes ses en pæn ret linje for vores dielektriske måling på 1,2-PD ved en minimum slope på ca. -0.64. Minimum slope beregnet ud fra de mekaniske målinger på MMT ligger lidt mere tilfældigt, dog kan en svag voksende tendens observeres. Minimum slope for dette stof ligger mellem [-0.1;-0.35], hvilket stadig kan betegnes som værende numerisk lavt. De mekaniske målinger på 1,2-PD, foretaget af [Maggi, 2007], synes at ligge på en voksende linær linje, hvor minimum slope varierer mellem [-0.85;-0.6] i det målte temperaturinterval. Samlet set tegnes en tendens til, ud fra disse resultater, at minimum slope for de dielektriske målinger er forholdsvis temperaturuafhængige, mens minimum slope, for de mekaniske målinger, stiger med temperaturen.

I appendix E ses et skema indeholdende de beregnede værdier for minimum slope for 1,2-PD og MMT.

På figur 8.9 ses minimum slope plottet mod ε''_{max} . Det ses at ε''_{max} er forholdsvis uafhængig af minimum slope for begge stoffer. For 1,2-PD er ε''_{max} højere end for MMT og samtidig ses det, at minimum slope for 1,2-PD ligger ca. 0.1 lavere end minimum slope MMT ved en given temperatur.

En lignende tendens kan observeres på figur 8.10, hvor minimum slope er plottet mod G''_{max} . Her ses en forskel på minimum slope for 1,2-PD og MMT på ca. 0.5 ved en given temperatur. Derimod er der ikke samme klare lineære sammenhæng mellem minimum slope og G''_{max} som for de dielektriske målinger. Derimod ses en aftagende tendens når temperaturen stiger.

På figur 8.11 ses minimum slope plottet som funktion af loss peak frekvensen for både de dielektriske og mekaniske målinger. Denne figur indeholder samme information som figur 8.8, og vi kan også her se at minimum slope er frekvensafhængig på lignende måde som temperaturafhængig. Vi viser alligevel figuren idet den viser denne frekvensafhængighed.

8.4 Time-Temperature Superposition

Som tidligere nævnt, i afsnit 5.6, benyttes time-temperature superposition TTS til at beskrive ændringen af α -toppens form, når temperaturen ændres. Hvis væskerne opfylder TTS, vil α -toppen



Figur 8.8 På figuren ses minimum slope plottet som funktion af temperaturen for både de mekaniske (mek.) og de dielektriske målinger (dielek.). Der er markeret en linje hvor minimum slope er -0.5. I angiver måledata analyseret fra [Maggi, 2007] og II angiver måledata analyseret fra [Nielsen m.fl., 2007].



Figur 8.9 Figuren viser et plot af $log(\varepsilon''_{max})$ som funktion af minimum slope. Ved minimum slope lig -0.5 er indsat en stiplet linie. II angiver måledata analyseret fra [Nielsen m.fl., 2007].



Figur 8.10 På figuren ses et plot af $log(G''_{max})$ som funktion af minimum slope. Ved minimum slope lig -0.5 er indsat en stiplet linje. I angiver måledata analyseret fra [Maggi, 2007].



Figur 8.11 Figuren viser plottet af minimum slope som funktion af $log(f_{max})$ både for de mekaniske (mek.) og de dielektriske (dielek.) målinger. I angiver måledata analyseret fra [Maggi, 2007]. II angiver data analyseret fra [Nielsen m.fl., 2007]



Figur 8.12 På figuren ses et TTS-plot for de dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD, hvor $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon''_{max}}$ er plottet mod $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right)$. Hver kurve præsentere en måling ved en bestemt temperatur i intervallet mellem [172; 200] K.

ikke ændrer form, når temperaturen ændres. Vi vil undersøge om 1,2-PD og MMT opfylder kravet for TTS. Dette gøres for de dielektriske målinger ved, at plotte $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right)$ på førsteaksen og $log\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon''_{max}}\right)$ på andenaksen. Ved dette plot bliver α -toppe, målt ved forskellige temperaturer, forskudt således at toppunktet ligger i punktet hvor $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right) = 0$ og $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon''_{max}} = 1$. Hvis væsken opfylder TTS, vil kurverne for α -toppene ligge oven i hinanden, og dermed danne en masterkurve.

Det skal bemærkes at aflæsninger af kurvens største numeriske hældning efter toppunktet udfra TTS-kurverne, ikke stemmer overens med størrelserne af minimum slope, som vi fandt i afsnit 8.3. Dette skyldes komplikationerne ved at aflæse minimum slope udfra den differentierede kurve. Dog har vi valgt at benytte denne fremgangsmåde konsekvent gennem databehandlingen. Vi vil derfor blot gøre opmærksom på denne forskel, som vil resultere i lidt forskellige resultater.

På figur 8.12 ses et TTS-plot for de dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. Det ses, at målingerne omkring α -toppens toppunkt ligger pænt oven i hinanden. Ved en frekvens på $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right) = -2$ ses det dog, at kurverne ligger forholdsvis spredte og derefter, ved lavere frekvenser, danner en ensformig ret linje igen. Efter toppunktet følges kurverne ad et godt stykke til $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right) = 3$, herefter spredes de en smule igen. Samlet set ligger kurverne tilpas ens omkring toppunktet til, at TTS menes at være opfyldt for de dielektriske målinger for 1,2-PD. De små afvigelser kan skyldes måleusikkerheder.

Ligeledes kan TTS undersøges for de mekaniske målinger, hvor $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right)$ plottes på førsteaksen og $\left(\frac{G''}{G''_{max}}\right)$ på andenaksen.

På figur 8.13 ses TTS-plottet for de mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. Som tidligere nævnt er målingerne kun brugbare for to temperaturer, hvilket er plottet på figuren. Det ses på figuren at kurverne følges ad til efter toppunktet, hvorefter de splittes ad igen. Dette kan til dels skyldes at α-toppen lå ved så høje frekvenser ved målingen at de bliver påvirket af sheartransduceren resonans ved log(f) = 4.5. Dette medfører, at α-toppens hældning efter


Figur 8.13 På figuren ses et TTS-plot for de mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD, hvor $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon''_{max}}$ er plottet mod $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right)$. De 4 målinger der er plottet er målt for temperaturerne T=194 K og T=196 K, hvor der er foretaget 2 målinger ved hver temperatur.



Figur 8.14 På figuren ses et TTS-plot for de mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD, af [Maggi, 2007]. På akserne er plottet $\frac{G''}{G''_{max}}$ som funktion af $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right)$. Målingerne for foretaget ved temperaturerne [169; 190] K.

toppunktet mindskes og dette kan medfører et forvrænget billede af denne hældning. Da kurverne ligger pænt oven i hinanden, menes TTS ligeledes at være gældende for de mekaniske målinger. Det forringer dog argumentet for TTS, da kun var muligt at få 4 brugbare målinger til dette plot. På figur 8.14 ses et TTS for de mekaniske målinger foretaget af [Maggi, 2007] på 1,2-PD. Ligeledes ses det på denne figur at kurverne danner en masterkurve og dermed bekræftiger dette vores resultat om, at TTS er opfyldt for MMT.

På figur 8.15 ses TTS-plottet for de mekaniske målinger foretaget på MMT. Det ses det at kurverne ligger oven i hinanden for alle temperaturer. At kurverne ikke er helt sammenfaldende efter toppunktet mener vi, at kunne tilskrive usikkerheden ved målingerne, hvor α -toppen ligger tæt ved resonansen for sheartransduceren. Dermed vil TTS være opfyldt for de mekaniske målinger på MMT.

På figur 8.16 ses TTS-plottet for de dielektriske målinger foretaget på MMT ved alle tem-



Figur 8.15 På figuren ses et TTS-plot for de mekaniske målinger foretaget på MMT, hvor $\frac{G''}{G''_{max}}$ er plottet mod $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right)$. Hver kurve repræsentere en måling ved en bestemt temperatur i intervallet mellem [172; 200] K



Figur 8.16 På figuren ses et TTS-plot for de dielektriske målinger foretaget på MMT, hvor $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon''_{max}}$ er plottet mod $log\left(\frac{f}{f_{max}}\right)$. Hver kurve præsentere en måling ved en bestemt temperatur i intervallet mellem [170; 192] K

peraturer. Det ses at kurverne danner en masterkurve og kun afviger en smule ved høje og lave frekvenser, hvilket skyldes en systematisk fejl i opstillingen, jf. afsnit 7

Dielektrisk:	A $[s]$	$\mathbf{B}\;[K\cdot s]$	T_0 [K]	T_g [K]
1,2-PD MMT	$13.5 \\ 26$	$903 \\ 2531.5$	$\begin{array}{c} 110.8\\ 80.2 \end{array}$	$168.9 \\ 170.8$
Mekanisk:				
1,2-PD (I) MMT (1) MMT (2)	$ 14.8 \\ 14.9 \\ 15.8 $	848.9 927 1053	$112.7 \\ 109.0 \\ 104.4$	$ 163.19 \\ 163.89 \\ 163.72 $

Tabel 8.1 I skemaet ses de beregnede fitte-parametre; $A, B \text{ og } T_0$ til VTF-ligningen for de dielektriske og mekaniske målinger for MMT og 1,2-PD. MMT (1) og MMT (2) angiver første og anden måling ved samme temparaturer. T_g er beregnet udfra disse og er stoffets glastemperatur. (I) angiver at data for denne målinger er foretaget af [Maggi, 2007].

8.5 Glastemperatur T_g

Glastemperaturen er defineret som den temperatur hvor $\tau = 100$ s, jf. afsnit 5.1, hvilket svarer til en loss peak frekvens på 10^{-2} Hz. Da vores temperaturer ikke kommer langt nok ned til, at α -toppen ligger ved denne frekvens, er vi nødt til at ekstrapolere ved hjælp af VTF-ligningen, jf. afsnit 5.6 for at bestemme væskens glastemperatur. Sideløbende kan det undersøges om VTF-ligninger er en god beskrivelse af sammenhængen mellem τ og temperaturen. Vi fitter derfor både vores dielektriske og mekaniske data til ligning 5.66 og får fittekonstanterne angivet i skema 8.5. Vores mekaniske måling for 1,2-PD er ikke angivet i skemaet, da det ikke er muligt at fitte VTF-ligningen til vores to brugbare relaksationstider. Istedet fittes der til det mekaniske data på 1,2-PD fra [Maggi, 2007].

Ved hjælp af VTF-fittet ekstrapoleres til $log(\tau) = 2$ s, som indsættes i ligning 5.66 hvilket giver:

$$T_g = \frac{B}{(2 \text{ s}) - A} + T_0$$

Herefter beregnes T_g ud fra de dielektriske målinger på 1,2-PD til 168.9 K og på MMT til 170.8 K, hvilket også er angivet i skema 8.5. På figur 8.17 ses VTF plottet for 1,2-PD, hvor der er ekstrapoleret ned til log(f) = -2 Hz. På figur 8.18 ses tilsvarende VTF-fittet for den dielektriske måling på MMT.

For at kunne udtale os om reproducerbarheden af vores mekaniske målinger, har vi fittet VTF-ligningen til hver af de mekaniske målinger for MMT, henholdsvis måling (1) og måling (2). Det ses at glastemperaturen beregnes til at være henholdsvis 163.89 K og 163.72 K. Disse temperaturer er stort set ens og dette er dermed et udtryk for, at vores mekaniske målinger på MMT er reproducerbare. VTF-fittene for disse to målinger ses på figur 8.19 og figur 8.20, hvor der ligeledes er ekstrapoleret ned til log(f) = -2 Hz, som angiver T_g .

På figur 8.21 ses VTF-fittet til den mekaniske måling på 1,2-PD foretaget af [Maggi, 2007]. Det ses at denne måling er foretaget ned til en temperatur på 163 K og dermed er det kun nødvendigt at intrapolere VTF-fittet for at kunne bestemme glastemperaturen til 163.19 K. Ved sammenligning med vores dielektriske måling på 1,2-PD ses en forskel på 5.71 K i de beregnede glastemperaturer. Dette vil blive diskuteret i det efterfølgende diskussionsafsnit.



Figur 8.17 Figuren viser $log(f_{max})$ som funktion af temperaturen for 1,2-PD ud fra de dielektriske målinger. VTF-ligningen er fittet til målepunkterne og ved ekstrapolering til $log(f_{max}) = -2$ Hz fås glastemperaturen T_g for 1,2-PD.



Figur 8.18 Figuren viser $log(f_{max})$ som funktion af temperaturen for MMT ud fra de dielektriske målinger. VTF-ligningen er fittet til målepunkterne og ved ekstrapolering til $log(f_{max}) = -2$ Hz fås glastemperaturen T_g for MMT.



Figur 8.19 Figuren viser $log(f_{max})$ som funktion af temperaturen for MMT ud fra de mekaniske målinger, måling 1. VTF-ligningen er fittet til målepunkterne og ved ekstrapolering til $log(f_{max}) = -2$ Hz fås glastemperaturen T_g for MMT.



Figur 8.20 Figuren viser $log(f_{max})$ som funktion af temperaturen for MMT ud fra de mekaniske målinger, måling 2. VTF-ligningen er fittet til målepunkterne og ved ekstrapolering til $log(f_{max}) = -2$ Hz fås glastemperaturen T_g for MMT.



Figur 8.21 Figuren viser $log(f_{max})$ som funktion af temperaturen for 1,2-PD ud fra de mekaniske målinger foretaget af [Maggi, 2007]. VTF-ligningen er fittet til målepunkterne og ved intrapolering til $log(f_{max}) = -2$ Hz fås glastemperaturen T_g for 1,2-PD.

9 Diskussion

Vi vil i dette afsnit diskutere de resultater som vi har præsenteret i afsnit 8. Vi starter med en vurdering af, om vores måleresultater kan benyttes til sammenligning med resultater i litteraturen. Derefter sammenligner vi vores rå måledata med de grundlæggende idealiserede modeller; Maxwell og Debye, som vi har præsenteret i teorien. Dette gøres for at vurdere, hvorvidt modellerne kan beskrive væskernes opførsel.

Stoffernes glastemperatur og målte relaksationstider, samt disses sammenhæng med VTF-ligningen, vil blive diskuteret. Ligeledes diskuteres det, om der er en sammenhæng mellem TTS, ε''_{max} , G''_{max} og minimum slope for 1,2-PD og MMT. Til sidst i afsnittet diskuterer vi den generelle sammenhæng mellem de dielektriske og mekaniske resultater.

9.1 Brugbarheden for vores måleresultater.

Vi vil her kort kommentere på vores måledata og om hvorvidt vores databehandling, af disse, er brugbare til sammenligning med andre resultater.

Der kan stilles spørgsmåltegn ved kvaliteteten af vores mekaniske måledata, da den mekaniske målemetode indebærer en stor risiko for fejl. Som beskrevet i afsnit 6.8.3 er sheartransduceren ekstra følsom overfor temperaturændringer hvilket medfører, at for kort ventetid mellem målingerne kan medføre usikkerheder, da systemet herved endnu ikke har opnået en konstant temperatur, hvilket var begrundelsen for at foretage to målinger ved hver temperatur.

På figur 7.12 kan denne fejlkilde observeres ud fra forskellen mellem de to målinger ved en given temperatur. Dette bliver udtrykt ved, at α -toppene ikke ligger oven i hinanden. Fejlkilden gør sig gældende ved de fleste temperaturer og betyder dermed, at en lille forskel mellem de to målinger kan forventes i resultatbehandlingen.

En større fejlkilde ved de mekaniske målinger ses, hvis sheartransduceren ikke har været optimalt fyldt med væske. Som det blev skrevet i afsnit 6.8.3 kan en forskel på 0.5%, mellem skivernes radius og væskens radius, resulterer i en ændring af shearmodulet på 5%. Denne fejl kan vi dog ikke observere i vores data, men den kan dog stadig medvirke til en forskel mellem vores data og resultater i litteraturen. Forskellen kan gøre sig gældende med hensyn til væskens G''_{max} og dermed også påvirke minimum slope for stofferne. Vi stoler dog på, at vi har opfyldt sheartransduceren således at denne fejlkilde er forholdsvis lille og dermed kan vores mekaniske måledata benyttes til sammenligning med resultater i litteraturen.

Da vi kun har to brugbare mekaniske målinger for 1,2-PD, suppleres disse med mekaniske data fra [Maggi, 2007] gennem resultatbehandlingen. gennem resultatbehandlingen har vi dog set en væsentlig forskel mellem disse. Som tidliger nævnt foretrækker vi målingerne foretaget af [Maggi, 2007] da vores målinger måtte frasorters ved lave temperaturer. De dielektriske målinger er uden større usikkerheder og derfor vurderer vi, at vores dielektriske data kan benyttes til sammenligning med lignende i litteraturen.

9.2 Sammenligning med Maxwell og Debye modellerne

I afsnit 5.6 forklarede vi, hvordan de idealiserede Maxwell og Debye modeller ikke fuldt ud kan benyttes til beskrivelse af væskers viskoelastiske opførsel. Vi vil i dette afsnit kigge på vores målingers afvigelse fra modellerne. Vi har, ud fra resultatbehandlingen, vurderet MMT til at være vores mest optimale måling, både mekanisk og dielektrisk, og vil derfor benytte denne til sammenligning med modellerne.

På figur 9.1 ses imaginærdelen af vores dielektriske måling for MMT, ved en temperatur på 186 K, samt et plot af Debye modellen. Debye modellen er plottet ved at aflæse ε_s og ε_{∞} på realdelen samt relaksationstiden for vores måling ved denne temperatur, hvorefter disse størrelser er indsat i modellen. Som forventet er vores α -top asymmetrisk. Det ses, at toppunktet for Debye modellen ligger en smule over α -toppens toppunkt for vores dielektriske måling. Ellers forekommer afvigelsen hovedsageligt efter α -toppens toppunkt, som forventet, hvor hældningen af vores kurve er mindre stejl i forhold til Debye modellens hældning på -1. Dette stemmer også overens med generelle observationer af målinger, jf. [Richert og Blumen, 1994, s. 25-27]. Derfor kan vi også ud fra vores måling verificere, at Debye modellen alene ikke kan benyttes til at beskrive viskoelastiske væskers opførsel.

På figur 9.2 ses ligeledes, at α -toppen for vores mekaniske måling på MMT er asymmetrisk i et log-log-plot af G'' som funktion af frekvensen. Maxwell modellen er plottet ved at aflæse G_{∞} og relaksationstiden for målingen ved denne temperatur, som derefter indsættes i modellen. Det ses, at både før og efter er kurven, for den mekaniske måling, bredere end for Maxwell modellen. Dog er kurven for den mekaniske måling, som forventet, mindre stejl efter toppunktet end før. Dog har den mekaniske måling ikke en hældning på 1 før toppunktet som forventet. Det vil dog kunne forventes, hvis målingen blev foretaget til endnu lavere frekvenser, at dennes hældning vil blive 1. På samme måde kan vi ligeledes slutte at Maxwell modellen ikke alene kan beskrive de mekaniske egenskaber i væsker, hvilket dog heller ikke var forventet ud fra teorien.

På figur 9.3 er vist et cole-cole-plot for to dielektriske målinger på MMT ved 176 K og 186 K. Debye modellen for de tilhørende temperaturer er også plottet og en tydelig forskel mellem modellen og målingerne ses. Ligeledes ses det, at når temperaturen, hvor den dielektriske måling er foretaget, sænkes, nærmer væsken sig Debye opførsel. Men ligesom det er vist på figur 9.3, passer målingerne bedre med Debye ved størrelsen ε_s , altså ved lave frekvenser. På figuren er vist en temperaturforskel på 10 K mellem de to dielektriske målinger.

Lignende tendens ses på figur 9.4, hvor to mekaniske målinger er plottet i et cole-cole-plot med Maxwell modellen. Temperaturforskellen mellem disse to mekaniske målinger er her ligeldes 10 K. Forskellen på de to Maxwell modeller skyldes, som nævnt i afsnit 7, skyldes at G_{∞} er forskellig for de målte temperaturer.

Man kunne forestille sig, at hvis temperaturen bliver yderligere sænket i begge tilfælde vil væskerne, på et givet tidspunkt, kunne beskrives som værende opfyldt af idealmodellerne. Dette stemmer dog ikke overens med generelle observationer, jf. [Niss, 2007], hvor idealmodellerne er en bedre beskrivelse af stofferne ved høje temperaturer.

Modellerne kan, som tidligere nævnt, mest benyttes til forståelse af basale begreber og nogle



Figur 9.1 På figuren er plottet imaginærdelen for den dielektriske måling på MMT foretaget ved en temperatur på 184 K, som funktion af frekvensen. Debye modellen er plottet og tilpasset denne måling.



Figur 9.2 På figuren er plottet imaginærdelen for den mekaniske måling på MMT foretaget ved en temperatur på 172 K, som funktion af frekvensen. Maxwell modellen er plottet og tilpasset denne måling.



Figur 9.3 Figuren viser et cole-cole-plot for to dielektriske målinger på MMT foretaget ved temperaturer på 176 K og 186 K. Debye modellen er plottet således at afvigelsen mellem måling og model er tydeliggjort.



Figur 9.4 Figuren viser et cole-cole-plot for to mekaniske målinger på MMT foretaget ved temperaturer på 172 K og 182 K. Maxwell modellen er plottet således at afvigelsen mellem måling og model er tydeliggjort.

1,2-PD:	T_g [K]	$T_{g,lit}$ [K]	$\Delta T \; [\mathrm{K}]$
Dielektrisk Mekanisk (I)	$168.9 \\ 163.19$	$\frac{167}{167}$	1.9 -3.81
MMT:			
Dielektrisk Mekanisk (1) Mekanisk (2)	$ \begin{array}{r} 170.8 \\ 163.89 \\ 163.72 \\ \end{array} $	$165 \\ 165 \\ 165$	5.8 -1.11 -1.28

Tabel 9.1 I skemaet ses de beregnede glastemperaturer for 1,2-PD og MMT, både ud fra de mekaniske og dielektriske målinger. $T_{g,lit}$ angiver tabelværdien for væskernes glastemperaturer som er angivet i afsnit 6.1 og ΔT angiver differensen mellem tabelværdien for vores beregnede glasteperatur T_g . MMT (1) og MMT (2) angiver første og anden måling ved samme temparaturer. T_g er beregnet udfra disse og er stoffets glastemperatur. (I) angiver at data for denne målinger er foretaget af [Maggi, 2007].

helt grundlæggende egenskaber i væskerne. Det ses, ud fra vores sammenligning, at Debye modellen er en bedre tilnærmelse til beskrivelse af væskers viskoelastiske opførsel, fremfor Maxwell modellen. Dette kan vi dog ikke endeligt konkludere, da vores mekaniske målinger er mere usikre end de dielektriske.

9.3 Relaksationstid

Ud fra figur 8.2 ses det, at relaksationstiderne for alle de mekaniske målinger er kortere end for de dielektriske målinger for begge væsker, dvs $\tau_{\varepsilon} > \tau_G$. Dette skyldes, at α -toppen ligger ved højere frekvenser for de mekaniske målinger end for de dielektriske. Lignende resultat er fundet i [Niss m.fl., 2005, s. 123], ud fra målinger foretaget på 7 andre viskoelastiske stoffer. Ud fra VTFligningen jf. ligning 5.66, kan man se, at der må være samme sammenhæng mellem relaksationstid og temperatur både for de mekaniske og dielektriske målinger [Jakabsen m.fl., 2005]. Derfor vil vi også forvente, at kunne se denne sammenhæng i et log-plot, hvilket vi også observerer på figur 8.2. Her kan det ligeledes se, at τ_{ε} og τ_G falder eksponentielt med temperaturstigningen, hvilket også stemmer overens med VTF-modellen. Lignende aftagende sammehæng er ligeledes fundet i [Cutroni m.fl., 2002].

9.4 Glastemperatur

I resultatbehandlingen beregnede vi glastemperaturen for 1,2-PD og MMT ved ekstrapolering ved hjælp af VFT-ligningen til $log(f_{max}) = -2$, jf. afsnit 5.1.

I skema 9.4 ses, de beregnede glastemperaturer for 1,2-PD og MMT, både ud fra de mekaniske og dielektriske målinger. For de dielektriske målingerne på 1,2-PD og MMT ses en temperaturafvigelse på henholdsvis 1.9 K og 5.8 K. I [Cutroni m.fl., 2002] benyttes VTF-ligningen ligeledes til at bestemme glastemperaturen ud fra dielektriske målinger på 1,2-PD og glycerol. I denne artikel er der fundet en temperaturafvigelse på henholdsvis -4,6 K og -6,6 K mellem tabelværdien og den beregnede glastemperatur for væskerne. Dermed er vores temperaturafvigelser mellem målingerne og VTF-ligningen rimelige i denne sammenhæng. At [Cutroni m.fl., 2002] måler en glastemperatur der er lavere end litteraturen, og at vi måler en der er højere, kan tilskrives

måleusikkerheder, hvis systemet ikke har været i ligevægt under måling. Den lille temperaturafvigelse taget i betragtning, vil vi mene, at VTF-ligningen kan benyttes til beskrivelse af sammenhængen mellem relaksationstiden og glastemperaturen for dielektriske målinger.

For de mekaniske målinger på 1,2-PD, foretaget af [Maggi, 2007], ses temperaturafvigelsen på -3.81 mellem målingerne og VTF-ligningen ligeledes i tabellen. Denne afvigelse er stadig så lille, at VTF-ligningen stadig kan benyttes. For vores to mekaniske måling på MMT ses en temperaturafvigelse på henholdsvis -1,11 K og -1,28 K, hvilket må siges at være rigtig pænt, fejlkilderne taget i betragtning. Samlet set vil vi mene at VTF-ligningen er en god beskrivelse af sammenhængen mellem relaksationstid og temperatur for både mekaniske og dielektriske målinger.

9.5 Det maksimale dielektriske tab

I resultatbehandlingen beregnede vi det maksimale dielektriske tab ε''_{max} for begge væsker. For både 1,2-PD og MMT kan der ses en tendens til, at ε''_{max} er temperaturuafhængig hvilket ses på figur 8.4. I [Nielsen m.fl., 2007, s. 3] er dette vist til at være gældende for, stort set, alle undersøgte væsker. For 1,2-PD er ε''_{max} forholdsvis høj omkring [14.99;19.01]. For målingerne foretaget på MMT fandt vi ε''_{max} til at være mindre og ligge omkring [1.517;1.872]. Selvom [Nielsen m.fl., 2007] fandt denne værdi til at være højere, mellem [2.408;2.481], synes ε''_{max} for MMT stadig at være lav, især ved sammenligning med 1,2-PD. Dog kunne det have været en fordel at vælge et andet stof med en endnu lavere dielektricitetsstyrke, da der stadig kan være tvivl om hvorvidt ε''_{max} på 1-2 kan vurderes som lav.

På figur 8.5 er plottet G''_{max} for de to stoffer som funktion af temperaturen. Tilsvarende ses det på dette plot, at G''_{max} for MMT er mindre temperaturafhængig end den er for 1,2-PD, hvilket dog kun gælder for dataen af 1,2-PD fra [Maggi, 2007]. For MMT kan den aflæses til at ligge mellem [0.5854;0.7310] GPa og for 1,2-PD, målt af [Maggi, 2007], ligger den mellem [1.319;1.824] GPa. Som det blev bemærket i resultatbehandlingen er denne værdi for 1,2-PD forholdsvis høj; i forhold til normalen, jf. [Niss, 2007]. Dette kan eventuelt skyldes, at sheartransduceren har været fyldt for meget. Dermed kan det tyde på, at de mekaniske målinger på 1,2-PD, foretaget af [Maggi, 2007] ikke er pålidelige, hvad angår denne størrelse. Vores beregnede værdi for G''_{max} ligger mere realistisk mellem [0.581;0.5922] GPa.

Vi vil forvente, at G''_{max} stiger når temperaturen sænkes, som tidligere nævnt, da væskens viskositet stiger når temperaturen falder. Dette er dog, i højere grad, gældende for målingen foretaget på 1,2-PD, af [Maggi, 2007] end for vores målinger for MMT og 1,2-PD.

Samlet set vil vi vurdere G''_{max} til at være en nyttig størrelse. Dog ser det ud til, at forskellen på væskernes G''_{max} ikke er markant ligesom forskellen på ε''_{max} . Dette er en ulempe ved G''_{max} hvilket man skal være opmærksom på. Denne kan dog skyldes fejlkilden, som tidligere nævnt, der reducerer væskens shearmodul væsentlig, hvis sheartransducerens plader ikke er fyldt optimalt med væske. Der skal foretages flere mekaniske målinger, hvis brugbarheden af G''_{max} skal blive yderligere klargjort.

Man kunne med samme fordel have benyttet den klassiske definition af væskers dielektricitetsstyrke $\Delta \varepsilon$ og dermed ville man have fået det samme resultat, da sammenhængen mellem de to størrelser er givet udfra: $\Delta \varepsilon = 2\varepsilon''_{max}$, jf. afsnit 5.4. Derfor vil vores resultater stadig være sammenlignelige med lignende resultater i litteraturen.

9.6 Time-Temperature Superposition

Grænsen for hvornår et stof opfylder kravet for TTS er ikke veldefineret og er dermed en vurderingssag. Ud fra vores dielektriske og mekaniske målinger vurderer vi, som bekrevet i resultatbehandlingen, at stofferne 1,2-PD og MMT opfylder TTS. Der kan ses små udsving før og efter α -toppen men selve α -toppen afviger kun fra en masterkurve pga. de systematiske fejl beskrevet tidligere.

Til sammemligning viser vi her to eksempler på stoffer som ikke opfylder kriterierne for TTS.

På figur 9.5, ses et TTS-plot af stoffet PB7 (polybutadiene), hvor afvigelsen fra TTS ses over hele kurven jf. [Zorn m.fl., 1997]. Afvigelserne ved de høje frekvenser skyldes forekomsten af β -relaksationen. Lignende β -relaksation ses på figur 9.6, hvor et TTS-plot af stoffet triphenyl fosfit er vist. Kurverne danner en pæn masterkurve indtil frekvensen $log(\frac{f}{f_{max}}) = 4$), hvor β -relaksationen indtræder.

Vi ser ikke denne β -relaksation i vores måleresultater, men den kunne forekomme, hvis det havde været muligt at foretage målinger ved højere frekvenser. I følge [Olsen m.fl., 2000, s. 1271] medfører afvigelser fra TTS, at en β -relaksation finder sted og dermed blander sig med α -toppen ved høje frekvenser¹, så generelt kan det siges, at hvis TTS er opfyldt, vil der ikke forekomme en β -relaksation. Da vi slutter at 1,2-PD og MMT opfylder kriterierne for TTS, finder vi dermed ikke forekomsten af en β -relaksation i stofferne sandsynlig.

Vi vil nu sammenligne formen på de mekaniske og dielektriske målinger. Da begge stoffer opfylder TTS, nøjes vi med at plotte én kurve for hver stof. På figur 9.7 er plottet en mekaniske TTS-kurve for 1,2-PD og en dielektrisk TTS-kurve for 1,2-PD. Som det ses, er α -toppen for den mekaniske måling bredere end for den dielektriske. I følge [Niss m.fl., 2005, s. 123] er dette en generel observation. Dette vil naturligvis også påvirke minimum slope ved sammenligning mellem de to stoffer, hvor minimum slope for de dielektriske målinger vil være numerisk større end for de mekaniske. Dette kommer vi nærmere ind på i det efterfølgende afsnit 9.7.

På figur 9.8 er ligeledes plottet en mekaniske og en dielektrisk TTS-kurve for MMT. Det kan ligeledes ses her, at kurven for den mekaniske α -top er bredere end for den dielektriske.

9.7 Minimum slope og β -stretch-parameteren

I resultatbehandlingen undersøgte vi minimum slope for 1,2-PD og MMT. På figur 8.8 ses det, at minimum slope for de dielektriske målinger på 1,2-PD og MMT er forholdsvis temperaturuafhængige. Dette var dog også forventet, da begge stoffer opfylder kriterierne for TTS. Minimum slope kan vi, ud fra vores dielektriske målinger, fastslå til at ligge på ca. -0.64 for 1,2-PD og på ca. -0.5 for MMT.

I litteraturen findes det tætteste vi kan komme på en målt værdi af minimum slope for 1,2-PD i [Cutroni m.fl., 2002]. Her plottes en β -stretching-parameter for blandingsforhold mellem 1,2-PD og glycerol. β -stretch-parameter er, ligesom minimum slope, et udtryk for hældningen af kurven for α -toppen efter toppunktet. Forskellen ligger i, at minimum slope tager udgangspunkt i ét punkt, mens β -stretch skalerer over et par punkter omkring toppunket og den efterfølgende del af

¹ Eksperimenter har også vist at β-relaksationer også kan fremkomme ved lavere frekvenser, hvilket gør det svært at adskille α - og βrelaksationer for nogle stoffer [Nielsen m.fl., 2007, s. 4]



Figur 9.5 Figuren viser et TTS plot af PB7 (polybutadiene), som ikke opfylder TTS. Figuren er taget fra [Zorn m.fl., 1997]



Figur 9.6 Figuren viser et TTS-plot af triphenyl fosfit, som ikke opfylder TTS. Figuren er taget fra [Olsen m.fl., 2000]



Figur 9.7 På figuren er en TTS-kurve for de mekaniske (fuldt optrukket) og en TTS-kurve for de dielektriske (stiplet) målinger plottet på samme figur for 1,2-PD.

kurven ned til omrking minimum slope jf. [Cutroni m.fl., 2002, s. 451]. β -stretch-parameteren stammer fra Kohlrausch-Wiliams-Watts (KWW), som er en empirisk udvidelse af Debye modellen. I tidsbilledet ser ligningen ud som følgende:

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp^{(-t/\tau)^{\beta_{KWW}}}$$

Da minimum slope og β -stretch-parameteren er et udtryk for det samme, mener vi, at disse værdier er sammenlignelige. Da [Cutroni m.fl., 2002] beregner β_{KWW} , for en blandning af 75 % 1,2-PD og 25 % Glycerol, til at være ca. [0.65;0.8], finder vi vores målte minimum slope for 1,2-PD som værende rimelig. Den beregnede β -stretch-parameter i [Cutroni m.fl., 2002] er dog temperaturafhængig og stiger når temperaturen stiger. Derimod måler de ved højere temperaturer mellem 180 K og 300 K, det vil sige at stoffet befinder sig i væsketilstanden i dette temperaturinterval. Da β -stretch altid ligger mellem nul og en, vil denne, når temperaturen bliver lav nærme sig en numerisk lav værdi. Ligeledes vil den, som tidligere nævnt, nærme sig 1 ved høje temperaturer og dermed have Debyeopførsel, jf. [Wang og Richert, 2007].

Minimum slope for den dielektriske måling af MMT stemte overens med minimum slope fundet ud fra data målt af [Nielsen m.fl., 2007], og vi fandt denne til at være forholdsvis temperaturuafhængig.



Figur 9.8 På figuren er en TTS-kurve for de mekaniske (fuldt optrukket) og en TTS-kurve for de dielektriske (stiplet) målinger plottet på samme figur for MMT.

Derfor fastslår vi minimum slope for MMT til at være ca. -0.5. Ligeledes har vi også kun fundet denne beregnet i litteraturen ved β_{KWW} . I [Wang og Richert, 2007] finder de β_{KWW} for MMT til at være forholdsvis temperaturuafhængig ved en størrelse på -0.59. Dermed mener vi, at vores beregnede værdi af minimum slope for de dielektriske målinger af MMT er brugbare.

Det kan dog vurderes om β -stretch-parameteren er en mere præcis størrelse, idet den bestemmes ud fra flere målepunkter, dog omkring toppunktet, mens minimum slope hurtigt bliver upræcis, idet der er tale om diskrete målepunkter. Der er dermed ikke sikkerhed for, at det fundne punkt rent faktisk vil være det med den stejleste hældning, da vi ikke har mulighed for at intrapolere mellem målepunkterne. På den anden side kan β -stretch også give et forvrænget billede af hældningen, da denne størrelse vil blive lidt højere end et reelt minimum slope punkt. Dette ses også i vores sammenligning af vores minimum slope og β_{KWW} fra [Cutroni m.fl., 2002] og [Wang og Richert, 2007].

Minimum slope for de mekaniske målinger udviste en tendens til temperaturafhængighed, hvilket vi finder uforståeligt, da de opfylder TTS. Forklaringen må ligge i, at minimum slope er svær at aflæse ved høje temperaturer, da kurven afsluttes tidligt pga. sheartransducerens resonans. Derfor regner vi ikke disse værdier for minimum slope for at være helt pålidelige.

Vi har i litteraturen ikke fundet eksempler på minimum slope eller β -stretch-parameteren beregnet ud fra mekaniske målinger. Som følge heraf, ser vi det ikke muligt at sammenligne vores beregnede værdier for minimum slope for de dielektriske målinger med dem for de mekaniske.

9.8 Minimum slope og TTS

Vi har i ovenstående afsnit diskuteret, i hvilken grad TTS er opfyldt for 1,2-PD og MMT. Ud fra [Dyre, 2005] har væskerne en minimum slope på -0.5, hvis TTS er opfyldt. Dette ser ud til at gælde for vores dielektriske målinger. Det kan vurderes hvor stor variation fra en minimum slope på -0.5, der kan finde sted, før der kan stilles spørgsmålstegn ved om TTS er opfyldt for væskerne.

Ud fra vores dielektriske målinger på 1,2-PD er minimum slope -0.64. Denne forholdsvise høje numeriske værdi af minimum slope kan gøre, at man sættter spørgsmålstegn ved om TTS er opfyldt for dette stof.

I [Jakabsen m.fl., 2005] er minimum slope fundet ud fra mekaniske målinger på syv væsker. Resultatet heraf ses på figur 9.9, hvor minimum slope er plottet som funktion af loss peak frekvensen. Samme forfattere har, i den tidligere rapport [Niss og Jakobsen, 2003], fundet TTS til at være opfyldt for væskerne TPE (Triphenylethylene), DC704 (Tetramethyltetraphenyltrisiloxane) og PPE (Polyphenyl ether). På figur 9.9 ses det, at minimum slope for disse væsker ligger forholdsvis på rette linjer omkring -0.5. Dette stemmer overens med teorien fremsat af [Dyre, 2005]. Det ses dog at, en margin i variationen af minimum slope på +-0.1 skal inddrages, hvorved stofferne stadig opfylder kriterierne for TTS.

Hermed finder vi det forsvarligt at slutte, at 1,2-PD opfylder kravet for TTS og samtidig har en minimum slope omkring -0.5. Afvigelserne kan dog stadig skyldes usikkerheder under måling.

Det ses at minimum slope for de resterende fire stoffer; Squalane (Perhydrosqualene), PB20 (Polybutadiene), DHIQ (Decahydroisoquinoline) og TPG (Tripropylene glycol), er temperaturafhængige, således at minimum slope bliver størrere, når temperaturen stiger.

Som tidligere nævnt ses, på figur 8.8, en tendens til, at minimum slope, beregnet ud fra vores mekaniske målinger, ligeledes er temperaturafhængig. Dette kan være en indikation for, at vores væsker ikke opfylder kravet for TTS. Dog er det interresant, at minimum slope for de samme stoffer er temperaturuafhængige ud fra de dielektriske målinger.

De dielektriske målinger på MMT viser en minimum slope på -0.5, hvilket stemmer overens med teorien i [Dyre, 2005], da stoffet samtidig opfylder TTS. Som nævnt i det foregående afsnit 9.7 mener vi stadig at kunne stemple 1,2-PD og MMT til at opfylde TTS, da afvigelsen ud fra de mekaniske målinger kan tilskrives usikkerheden ved målemetoden.

9.9 Minimum slope og det maksimale dielektriske tab

I følge [Nielsen m.fl., 2007] er minimum slope numerisk højere end 0.5, hvis ε''_{max} er høj, og lavere hvis ε''_{max} er lav. Denne tendens menes, i artiklen, at kunne ses ud fra figur 9.10. Der kan dog stilles spørgsmålstegn ved, om dette er en rimelig påstand. Det ser generelt ud til, at ε''_{max} for væskerne, målt ved forskellige temperaturer, ikke ændres, selvom minimum slope varierer over et større interval. Dermed virker det umuligt at kunne slutte en generel sammenhæng, da det ser ud til, at alle stoffer kan få en minimum slope på -0.5, hvis temperaturenintervallet øges. Dog kan minimum slope ikke overskride en numerisk værdi mellem nul og 1. Så ligesom i [Wang og Richert, 2007] kan man forestille sig, at minimum slope nærmer sig en lav numerisk størrelse ved lave temperaturer og er ca. 1 ved høje og er dermed beskrevet af Debye modellen.

På figur 8.4, i resultatbehandlingen, har vi plottet væskernes ε''_{max} som funktion af minimum slope. Vi er kommet frem til, at 1,2-PD har en høj ε''_{max} og en minimum slope der ligger numerisk højere end 0.5. MMT ligger derimod omkring en minimum slope på 0.5. ε''_{max} for MMT fandt vi



Figur 9.9 Plot af minimum slope som funktion af frekvensen. Figuren er fra [Jakabsen m.fl., 2005]

til ca. 1 til 2. I følge [Nielsen m.fl., 2007] kan MMT ikke betegnes til at have en lav ε''_{max} men derimod ligger den i zonen mellem høj og lav. Overordnet kan vi slutte, at MMT har en lavere ε''_{max} end 1,2-PD og at minimum slope dermed ligger tættere på -0.5 end minimum slope for 1,2-PD.

På figur 8.5 er plottet væskernes G''_{max} som funktion af minimum slope. Tydeligere er det her at se, at minimum slope for 1,2-PD er numerisk højere end 0.5, mens minimum slope tilsvarende er numerisk lavere for MMT. Dog skal vi stadig være opmærksomme på, at vores værdier for minimum slope, for de to stoffer, er forholdsvis upræcise og dermed kan vi ikke konkludere endeligt på dette. Derimod har vi undersøgt sammenhængen mellem dielektricitetsstyrke $\Delta \varepsilon$ og minimum slope, beregnet ud fra mekaniske målinger, i [Jakabsen m.fl., 2005]. Disse størrelser er opgivet i artiklen, men sammenhængen, som vi er interesseret i, bliver dog ikke præsenteret. Som tidligere nævnt har de målt på syv forskelige stoffer. For at kunne sammenligne med vores resultater, og resultaterne i [Nielsen m.fl., 2007], omregner vi dielektricitetsstyrken $\Delta \varepsilon$ til vores benyttede størrelse; ε''_{max} , da denne er halvt så stor, jf. afsnit 9.5. De tre stoffer; TPE, DC704 og PPE har dermed alle lave værdier af ε''_{max} på henholdsvis 0.025, 0.1 og 0.75. Alligevel ligger deres minimum slope omkring -0.5, da de opfylder TTS. Stofferne; Squalane, PB20 og DHIQ har ligeledes lave værdier af ε''_{max} på henholdsvis 0.0075, 0.075 og 0.75. Som tidligere nævnt, er minimum slope for disse stoffer temperaturafhængig, men alligevel ligger minimum slope for disse stoffer numerisk lavere end 0.5 i det målte temperaturinterval, se figur 9.9. Det sidste stof, TPG, har den højeste værdi af ε''_{max} , af de undersøgte stoffer, på 10. Alligevel ligger dennes minimum slope numerisk lavere end 0.5.

Generelt kan vi observere samme tendens, som fremsat af [Nielsen m.fl., 2007] både for mekaniske og dielektriske målinger. Dog er der en smule afvigelse idet væsker, der opfylder TTS, har en minimum slope omkring -0.5 og dermed ikke afhænger af væskernes ε''_{max} . Derudover kan man forestille sig, at der skal sættes en begrænsning; Temperaturerne der måles ved, skal ligge



Figur 9.10 Figuren viser ε''_{max} plottet som funktion af minimum slope fra [Nielsen m.fl., 2007], der har undersøgt disse størrelser for flere forskellige stoffer.

forholdsvis tæt på stoffets glastemperatur.

9.10 Dielektrisk vs. mekanisk data

Ud fra Maxwell og Debye modellerne burde der være en forholdsvis klar lighed mellem målinger foretaget mekanisk og dielektrisk, men som vist og forventet, beskriver disse simple modeller ikke væskernes virkelige opførsel. Ligheden mellem de mekaniske og dielektriske målinger er ikke tydelig og simpel ud fra vores eksperimentelle data, hvor væskernes frekvensafhængige permittivitet er blevet sammenlignet med deres frekvensafhængige shearmodul. Man kan derimod også forestille sig, at en direkte sammenligning mellem disse to størrelser derfor ikke er optimal. Derfor ville de være naturligt at sammenligne disse to størrelse gennem modeller, der inddrager denne empiriske sammenhæng.

Der er blevet udarbejdet nogle empiriske modeller der prøver at beskrive denne sammenhæng mellem mekaniske og dielektriske målinger. Et eksempel på dette er Gemant-DiMarzio-Bishop, som tager udgangspunkt i Debye modellen:

$$\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s-\varepsilon_{\infty}}=\frac{1}{1+(4\pi r^3/k_BT)((\varepsilon_s+2)/(\varepsilon_{\infty}+2))G(\omega)}$$

Dette er en mikroskopisk model, hvor størrelsen på molekylernes radius, r, bliver inddraget. Modellen beskriver en sammenhæng mellem væskens permittivitet og shearmodulet, og er blevet analyseret i [Niss m.fl., 2005].

10 Konklusion

Ved at foretage mekaniske og dielektriske målinger på 1,2-PD og MMT, har vi undersøgt glasegenskaberne for disse to stoffer. Fokus har været på sammenligning mellem disse to former for målemetode gennem undersøgelse af flere parametre: Væskernes mekaniske og dielektriske relaksationstid, glastemperaturen, ε''_{max} , G''_{max} , minimum slope og time-temperature superposition.

I rapporten er det vist, at VTF-ligningen er en god beskrivelse af sammenhængen mellem relaksationstider og temperatur, både for de mekaniske og dielektriske målinger. Ud fra denne, er stoffernes glastemperatur blevet bestemt forholdsvis præcist.

Derudover er det vist, at relaksationstiden for de dielektriske målinger er højere end for de mekaniske ligesom [Jakabsen m.fl., 2005] kommer frem til.

Ud fra vores dielektriske målinger på 1,2-PD og MMT mener vi, at kunne tilslutte os teorien fremsat af [Dyre, 2005] om, at hvis TTS er opfyldt har væskerne en minimum slope omkring -0.5, tilladt en margin på ± 0.1 . De mekaniske resultater er endnu for usikre til, at denne sammenhæng kan fastslås her. Dog ses en tendens til, at minimum slope for de mekaniske målinger er temperaturafhængig selvom stoffene opfylder TTS.

Det er vist at MMT har en forholdsvis lav ε''_{max} mens 1,2-PD har en forholdsvis høj værdi af denne. Samme markante forskel ses dog ikke ud fra væskernes G''_{max} .

En sammenhæng mellem ε''_{max} og minimum slope blev undersøgt. Overordnet kan vi slutte, ud fra vores dielektriske målinger, at MMT har en lavere ε''_{max} end 1,2-PD, og at minimum slope dermed ligger tættere på -0.5 end minimum slope for 1,2-PD. Ifølge de mekaniske målinger ligger minimum slope for 1,2-PD numerisk over 0.5, mens minimum slope for MMT ligger under. Dermed mener vi, at kunne se samme tendens, mellem væskers ε''_{max} og minimum slope, som angivet i [Nielsen m.fl., 2007].

11 Perspektivering

Arbejdet med dielektriske og mekaniske målinger er med til at kortlægge væskers opførsel tæt ved glastemperaturen. Forskningen indenfor dette emnet er, i en vis forstand, stadig på grundforskningsniveauet. Der findes dog flere eksempler på, at man er begyndt at benytte den opnåede viden.

Forskere er begyndt at nedfryse menneskehud i 1,2-PD, hvorved denne opbevares som en glas. Dette gøres for at undgå at huden tager skade jf. [Villalba m.fl., 1996].

Lignende forsøg laves med at nedkøle madvarer, så væsken bliver til en glas, således at madvarerne ikke tager skade. Fødevarerindustien er begyndt at undersøge glasovergangens betydning for holdbarheden af disses produkter [Schønau, 2006].

Så ved at opnå forståelse af glasovergangen, vil flere forskellige anvendelsesperspektiver blive relevante og mulige.

11.1 Naturlig udvidelse af projektet

Vi vil kort nævne nogle parametre, som vi selv ville have fundet interessante at undersøge, hvis projektet skulle fortsættes.

Det ville være oplagt at måle på flere forskellige stoffer, da det ville give et mere realistisk billede af generelle eller universale egenskaber, og medføre større chancer for at kunne konkludere på resultaterne. Derudover kunne det være relevant at undersøge væskernes dynamikker, da dette ville kunne forklare eventuelt usædvanlige fænomener i væskerne ved nedkøling.

Der kunne inddrages andre parametre til at foretage sammenligninger mellem de mekaniske og dielektriske målinger. Dette kunne f.eks være en sammenligning mellem det mekaniske respons og den elektriske susceptibilitet χ . Susceptibilitet er defineret ved $\chi(\omega) = \varepsilon(\omega) - n^2$.

Der kunne ligeledes drages fordel af at sammenligne det konventionelle dielektriske modul, som er defineret $M = \frac{1}{\varepsilon(\omega)}$ med shearmodulet, da der her er tale om to moduler. I [Niss m.fl., 2005] foreslås det, at man sammenligner det shearmekaniske respons med det rotationelle dielektriske modul, som er en kombination af de førnævnte størrelser og er defineret på følgende måde:

$$\frac{1}{\chi_r(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon(\omega) - n^2}$$

hvor n er brydningsindekset for den pågældende væske. På denne måde udtrykker $\chi_r(\omega)$ kun det rotationelle bidrag til den dielektriske konstant, da brydningsindekset, som beskriver elektronfordelingen, er blevet fratrukket. Derfor ville det være mere relevant at sammenligne denne størrelse med det shearmekaniske respons.

Figurer

5.1	Fasediagram 6
5.2	Stepfunktion
5.3	Deltafunktion
5.4	Skema over 6 forskellige responsfunktioner
5.5	Shearforskydelse af et stof
5.6	Mekanisk fjeder
5.7	Mekanisk støddæmper
5.8	Maxwell element; Serieforbindelse mellem fjeder og støddæmper
5.9	Voigt element; Parallelforbindelse mellem fjeder og støddæmper
5.10	Maxwell modellen; Stress efter et stepinput 16
5.11	Oscilleret input og faseforskudt output
5.12	Plot af komplekst shearmodul
5.13	Plot af kompleks viskositet for Maxwell modellen
5.14	Plot af kompleks krybefunktion
5.15	Plot af kompleks viskositet for Voigt modellen
5.16	Pladekapacitor 23
5.17	Real- og imaginærdelen af permittiviteten i Debye modellen er plottet
5.18	Plot af komplekst shearmodul og kompleks permittivitet
6.1	Den kemiske struktur af 1,2-PD
6.2	Den kemiske struktur af MMT
6.3	Grov skematisk oversigt over forsøgsopstillingens opbygning
6.4	Skitse af den dielektriske celle
6.5	Shearforskydning af væske mellem piezokeramiske plader i sheartransduceren 34
6.6	Kredsløb med sheartransducerens kapacitorplader
6.7	Skitsering af sheartransduceren
6.8	Skitsering af kredsløbet som multimeret måler på
6.9	Grafen for kalibreringsmåling
6.10	Grov skitse af kryostaten i forsøgsopstilling 38
71	Plot of systematicly fail und målingarna
7.2	- $ -$
	Plot af realdelen af dielektriske målinger forstaget på 1.2 PD
73	Plot af realdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD
7.3 7.4	Plot af realdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 43 Plot af imaginærdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 44 Cole cole plot for dielektriske målinger foretaget på 1,2 PD. 44
7.3 7.4 7.5	Plot af realdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 43 Plot af imaginærdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 44 Cole-cole plot for dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 44 Plot af realdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 44
 7.3 7.4 7.5 7.6 	Plot af realdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 43 Plot af imaginærdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 44 Cole-cole plot for dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 44 Plot af realdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 45 Plot af realdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 45 Plot af imaginærdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 45
7.3 7.4 7.5 7.6	Plot af realdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 43 Plot af imaginærdelen af dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 44 Cole-cole plot for dielektriske målinger foretaget på 1,2-PD. 44 Plot af realdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 44 Plot af realdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 45 Plot af imaginærdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 45 Plot af imaginærdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 45 Plot af imaginærdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 45 Plot af imaginærdelen af mekaniske målinger foretaget på 1,2-PD. 45

7.8	Plot af realdelen af dielektriske målinger foretaget på MMT.
7.9	Plot af imaginærdelen af dielektriske målinger foretaget på MMT.
7.10	Cole-cole plot for dielektriske målinger foretaget på MMT
7.11	Plot af realdelen af mekaniske målinger foretaget på MMT
7.12	Plot af imaginærdelen af mekaniske målinger foretaget på MMT
7.13	Cole-cole plot for mekaniske målinger foretaget på MMT.
8.1	Fit af polynomium til α -top
8.2	Plot af relaksationstider for 1,2-PD og MMT
8.3	Plot af $log\left(\frac{fr_{max.mek}}{f}\right)$ som funktion af $T - T_a$
8.4	Plot af den $\varepsilon''_{max.diel}$ for 1.2-PD og MMT.
8.5	Plot af G''_{max} for 1.2-PD og MMT.
8.6	Plot af $log(-\varepsilon'')$ med punkt for minimum slope
87	Plot at $\frac{dlog(-\varepsilon'')}{dlog(-\varepsilon'')}$ som funktion af $log(f)$ 5'
8.8	Plot af minimum slope som funktion af temperaturen 56
8.0	Plot af $log(s'')$ som funktion af minimum slope
8 10	Plot af $log(C''_{max})$ som funktion af minimum slope.
8 11	Plot af minimum slope som funktion af frakvans 50
8.12	TTS-plot af de dielektriske målinger for 1.2-PD
8 1 3	TTS plot af de mekaniske målinger for 1.2 PD
8.14	TTS-plot af the mekaniske målinger på 1 2-PD fra [Maggi 2007] 6
8 15	TTS plot af de mekaniske målinger for MMT
8.16	TTS-plot af de dielektriske målinger for MMT 6°
8.17	Plot of VTF fit for dialektrisk 1.2 PD
8.18	Plot of VTF fit for dialektrisk MMT
8 10	Plot of VTF fit for makapigk $MMT(1)$
8 20	Plot of VTF fit for moleonick $MMT(2)$
8.20	Plot of VTF fit for mekanisk 1.2 PD fra [Maggi 2007] 66
0.21	$1 \text{ for al V IT-Int for meranisk } 1,2-1 \text{ D fra [Maggi, 2007]} \dots \dots$
9.1	Sammenligning af imaginærdelen af vores målinger for MMT med Debye modellen . 69
9.2	Sammenligning af imaginærdelen af vores målinger for MMT med Maxwell modellen 69
9.3	Sammenligning af cole-cole-plot for vores målinger for MMT med Debye modellen . 70
9.4	Sammenligning af cole-cole-plot for vores målinger for MMT med Maxwell modellen 70
9.5	TTS-plot af PB7 (polybutadiene) som ikke opfylder TTS
9.6	TTS-plot af triphenvl fosfit som ikke opfvlder TTS.
9.7	TTS-plot for en kurve af de mekaniske og dielektriske målinger på 1.2-PD.
9.8	TTS-plot for en kurve af de mekaniske og dielektriske målinger på MMT.
9.9	Plot af minimum slope fra [Jakabsen m.fl., 2005]
9.10	Plot af ε''_{max} som funktion af minimum slope fra [Nielsen m.fl., 2007]
C.1	Plot af kapacitansen som funktion af $log(\omega)$
C.2	Realdelen af den teoretisk kapacitans og realdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ plottet som funktion af
	$log(\omega)$
C.3	Imaginærdelen af den teoretisk kapacitans og imaginærdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ plottet som
	function af $log(\omega)$

C.4	Plot af differensen mellem realdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ og realdelen af den teoretisk beregnede	
	kapacitans	95
C.5	Cole-cole plot til korrigering	96

Referencer

T. Christensen og N. B. Olsen. A rheometer for the measurement of a high shear modulus covering more than seven decades of frequency below 50 khz. *Rev. Sci. Instrum.*, 1995.

Tage Christensen. Description of a method of measuring the shear modulus of supercooled liquids and a comparison of their thermal and mechanical response functions, 1994.

Tage Christensen. Lineær response teori. Udleveret September, 2007.

M. Cutroni, A. Mandanici og L. De Francesco. Fragility, stretching parameters and decoupling effect on some supercooled liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002.

Pablo G. Debenedetti. *Metastable Liquids*. Princeton Academic Press, 1996. ISBN 0-691-08595-1. Jeppe C. Dyre. Solidity of viscous liquids. iii. alpha relaxation. *Physical Review*, 2005.

- Joanna Karolina Eriksen, Louise Schnegell, Christian Bierlich, Sune Tougaard-Andersen og Esben Kramer. Dielektriske relaksationer i 1,3-propandiol og glycerol, 2007.
- J.W. Goodwin og R.W. Hughes. *Rheology for Chemists*. The Royal Society of Chemistry, 2000. ISBN 0-85404-616-X.
- David Halliday, Robert Resnick og Jearl Walker. Fundamentals of Physics. John Wiley and Sons, Inc., 7 udgave, 2005. ISBN 0-471-23231-9.
- Gilroy Harrison. The Dynamic Properties of Supercooled Liquids. Whitstable Litho., Straker Brothers Ltd., 1976. ISBN 0-12-328150-4.
- Bo Jakabsen, Kristine Niss og Niels Boye Olsen. Dielectric and shear mechanical alpha and beta relaxations in seven glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 2005.
- A. K. Jonscher. Dielectric Relaxation in Solids. Page Bros., 1983. ISBN 0-9508711-0-9.
- Friedrich Kremer og Andreas Schöonhals. Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer, 2003. ISBN 3-540-43407-0.
- Claudio Maggi, december 2007. Data udlånt af Claudio Maggi.
- Albena I. Nielsen, Tage Christensen, Bo Jakobsen, Kristine Niss, Niels Boye Olsen, Ranko Richert og Jeppe C. Dyre1. \sqrt{t} relaxation in glass-forming liquids. Udleveret 2007, 2007.
- Kristine Niss, 2007. Personlig samtale med vejleder Kristine Niss.
- Kristine Niss og Bo Jakobsen. Dielectric and Shear Mechanical Relaxation in Glass Forming Liquids, 2003.
- Kristine Niss, Bo Jakobsen og Niels Boye Olsen. Dielectric and shear mechanical relaxations in glass-forming liquids: A test of the gemant-dimarzio-bishop model. *The Journal of Chemical Physics*, 2005.

Niels Boye Olsen. Lineær response. Udleveret September, 2007.

- Niels Boye Olsen, Tage Christensen og Jeppe C. Dyre. Time-temperature superposition in viscous liquids. *Physical Review Letters*, 2000.
- Bjarke Skipper Petersen og Thomas Frommelt. En undersøgelse af Einstein-Debye-ligningen og Tids-Temperatur-Skaleringspricippet for to underafkølede væsker: squalane og dipropylen glykol, 1999.

- Pernille Postgaard. Undersøgelse af den dielektriske og shearmekaniske relaxation i tynde opløsninger, 1996.
- R. Richert og A. Blumen. Disorder Effects on Relaxational Processes. Springer, 1994. ISBN 3-540-57326-5.
- Lisbeth Schønau. Glas den fjerde tilstandsform. Aktuel naturvidenskab, 2006.
- Daniel V. Schroeder. An introduction to thermal physics. Addison Wesley Longman, 2000. ISBN 0-321-27779-1.
- Sigma-Aldrich. Sigma-Aldrich, 10. december 2007. URL http://www.sigmaaldrich.com.
- Studienævnet for Fysik. Studieordning for Fysik, 2006.
- Paul A. Tipler og Gene Mosca. Physics for scientists and engineers. Susan Finnemore Brennan, 5 udgave, 2004. ISBN 0-7167-4389-2.
- Refael Villalba, Joan Benitez, Enrique de No-Lowis, Luis F. Rioja og J. Luis Gómez-Villagrán. Cryopreservation of human skin with propane-1,2-diol. *Cryobiology*, 1996.
- Li-Min Wang og Ranko Richert. Primary and secondary relaxation time dispersions in fragile supercooled liquids. *Physical Review*, 2007.
- Reiner Zorn, Frederick I. Mopsik, Gregory B. McKenna, Lutz Willner og Dieter Richter. Dynamics of polybutadienes with different microstructures. 2. dielectric response and comparisons with rheological behavior. *The Journal Chemical of Physics*, 1997.

A Appendix - Multimeterets databehandling

Vi vil nu gennemgå den teoretiske del af kredsløbet som multimeteret måler på. Dette gøres ved at gennemgå hvorledes måleprogrammet i MATLAB omdanner de infomationer det har til rådighed fra multimeteret til kapacitancen af prøven indeholdende det stof vi ønsker at måle på. Måleapparatet måler inputspændingen \hat{V}_{in} og outputspændingen \hat{V}_{out} i vores kredsløb. Disse data sendes til et MATLAB-program der omdanner dem til kapacitorens kapacitans \hat{C}_x . Inputspændingen og outputspændingen hænger sammen på følgende måde, da de sidder i serieforbindelse:

$$\hat{V}_{in} = \hat{V}_x + \hat{V}_{out}$$

Hvor \hat{V}_{out} er spændingsfaldet over den elektriske komponent bestående af C_i og R_0 i parallelforbindelse. Vi opstiller nu forholdet mellem outputspændingen og inputspændingen og bruger den generelle Ohms lov. Ligeledes bruges, at kapacitorerne er serieforbundet:

$$\frac{\hat{V}_{out}}{\hat{V}_{in}} = \frac{\hat{Z}_0 \hat{I}}{(\hat{Z}_0 + \hat{Z}_x)\hat{I}} = \frac{\hat{Z}_0}{\hat{Z}_0 + \hat{Z}_x} \Leftrightarrow$$

Vi udnytter nu sammenhængen mellem impedans og kapacitans, således at $\hat{Z}_x = \frac{1}{i\omega\hat{C}_x}$ og $\hat{Z}_0 = \frac{1}{i\omega\hat{C}_i}$:

$$\frac{\hat{V}_{out}}{\hat{V}_{in}} = \frac{(i\omega\hat{C}_i)^{-1}}{(i\omega\hat{C}_i)^{-1} + (i\omega\hat{C}_x)^{-1}} = \frac{1}{i\omega\hat{C}_i}\frac{i\omega\hat{C}_i\hat{C}_x}{\hat{C}_x + \hat{C}_i} = \frac{\hat{C}_x}{\hat{C}_x + \hat{C}_i} \Leftrightarrow$$

Hvor \hat{C}_i er kapacitancen af den kendte komponent bestående af en kapacitor med kapacitancen $C_0 = 10nF$ parallelkoblet med en modstand med resistansen $R_0 = 100M\Omega$. Størrelserne C_0 og R_0 er reelle parametre, og det er kun når de udtrykkes samlet som én parameter (kapacitansen \hat{C}_i), at det bliver en kompleks størrelse, så fasedrejningen mellem de to komponenter bliver medregnet. Kapacitansen \hat{C}_i kan udtrykkes således:

$$\hat{C}_i = C_0 + \frac{1}{i\omega R_0}$$

 \hat{C}_x isoleres:

$$\frac{\hat{V}_{in}}{\hat{V}_{out}} = 1 + \frac{\hat{C}_i}{\hat{C}_x} \Leftrightarrow \hat{C}_x = \frac{\hat{V}_{out}}{\hat{V}_{in} - \hat{V}_{out}} \hat{C}_i \tag{A.1}$$

Således beregner MATLAB det ønskede output. For at regne kapacitansen \hat{C}_x om til den ønskede relative permittivitet ε af prøven, dividerer vi med den geometriske kapacitans af den tomme celle som forklaret i afsnittet som permittivitet.

Appendix - Resultatbehandlingsprogram til Β mekaniske målinger

```
Indlæs data
```

- Plot måledata og referencemåling for væsken sammen %%% TEC/NBO tilnærmelsen foretages i det efterfølgende %%% Fit af referencemåling ved brug af TEC/NBO tilnærmelsen Beregning af shearmodul ved brug af TEC/NBO tilnærmelsen Plot af shearmodul Gem analyseret data

- Gem analyseret data

```
p=genpath('E:\ShearToolsNov07');
addpath(p)
```

Indlæs data

```
s=LoadShear('TestData/sheardata281107methyl.mat', 'TestData/sheardata191107dioltom.mat', ...
    'methyl-3-benzoate ');
```

```
Error using ==> evalin
Undefined function or method 'LoadShear' for input arguments of type 'char'.
```

Plot måledata og referencemåling for væsken sammen

PlotRawData(s,[],1)

%%% TEC/NBO tilnærmelsen foretages i det efterfølgende %%%

```
Fit af referencemåling ved brug af TEC/NBO tilnærmelsen
```

[s]=ApproxRefFit(s,[],[-1.0 2.5],[1.08e5 500 0.37]);

Beregning af shearmodul ved brug af TEC/NBO tilnærmelsen

refscale=1.0165; % is found as the vallue that makes the fr=0 point close to 0

```
%do the calculation
xl=1-0.5*70E-5*(300-s.l.T);
[s]=ApproxShear(s,[],xl,refscale);
```

% plot a cole/cole plot zoomed arround the fr=0 point GColeColePlot(s,[],'AppShear',[-0.5 0.5]*0.1,[0 5]*0.01)

```
% plot the raw data using the current scaling factor
PlotRawData(s,[],refscale)
```

Plot af shearmodul

GPlot(s,[],'AppShear',[],[]); GColeColePlot(s,[],'AppShear',[],[])

Gem analyseret data

save('TestData/methyl_analyzed.mat','s')

C Appendix - Forklaring af resultatbehandlingsprogram til mekaniske målinger

For at behandle vores shear måledata har vi benyttet et MATLAB-program, som er udviklet af grundforskningscenteret "Glas og tid" på RUC. I dette afsnit vil det brugte MATLAB-program blive forklaret. Programmet kan findes i appendix B. Vi har valgt at dele forklaringen op efter figurer, hver figur som programmet plotter har sit eget punkt i det efterfølgende. Vi vil ikke vise eksempler på figurene fra punkt 7, 8 og 9 under denne forklaring, da det er disse grafer, som vi bruger i resultatbehandlingen (se afsnit 8).

1. Først plottes de rå data for væsken med realdelen af kapacitansen som funktion af $log(\omega)$. På grafen repræsenterer stregerne vores referencemåling af den tomme sheartransducer. Der er som tidligere nævnt foretaget 2 målinger ved hver temperatur og derfor markeres den første måling med en hård streg og den anden måling med en stiplet streg. Målepunkterne fra vores eksperiment



Figur C.1 Figuren viser rå data for MMT plottet med realdelen af kapacitansen som funktion af $log(\omega)$. Stregerne repræsenterer vores referencemåling. Første måling er markeret med en hård streg og den anden måling med en stiplet streg. Målepunkterne fra vores eksperiment er repræsenteret med cirkler og stjerner. Cirklerne repræsenterer den første måling og stjernerne den anden måling ved hver temperatur.



Figur C.2 Figuren viser realdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ plottet som funktion af $log(\omega)$ markeret med prikker og realdelen af den teoretiske kapacitans plottet som funktion af $log(\omega)$ markeret med streger.

er repræsenteret med cirkler og stjerner¹. Cirklerne repræsenterer den første måling og stjernerne den anden måling ved hver temperatur. Dette plot ses på figur C.1.

2. Herefter plottes realdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ som funktion af $log(\omega)$, hvor rk er referencekapacitansen og rk_{middel} er middelværdien af referencekapacitansen. På den samme figur plottes realdelen af den teoretiske kapacitans som funktion af $log(\omega)$. Den teoretiske kapacitans er beregnet ved hjælp af et underprogram. Stregerne er den teoretiske kapacitans og prikkerne er $\frac{rk}{rk_{middel}}$. Dette plot ses på figur C.2.

3. Herefter plottes, på en ny figur, imaginærdelen af samme størrelser. Det vil sige imaginærdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ som funktion af $log(\omega)$ og imaginærdelen af den teoretiske kapacitans som funktion af $log(\omega)$. Dette plot ses på figur C.3.

4. Så plottes forskellen mellem realdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ og realdelen af den teoretisk beregnede kapacitans, som blev plottet i punkt 2. Dette plot ses på figur C.4.

5. Nu beregner programmet shear modulet ud fra et underprogram ved navn "TEC/NBO tilnærmelsen" og herefter plottes realdelen af shear modulet på 1. aksen og imaginærdelen af shear modulet på 2. aksen i et såkaldt cole-cole plot. Dette plot ses på figur C.5. Minimum på grafen skal helst ligge ud for nul på 1. aksen. Dette skyldes en antagelse om at G' = 0 ved lave frekvenser og kan korrigeres ved at sætte en skaleringsfaktor i programmets variabel ved navn refscale.

 $^{^1}$ Stjernerne er svære at se på plottet, og der er begrænsning på hvor mange elementer der kan vises i symbolforklaringen til figuren.



Figur C.3 Figuren viser imaginærdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ plottet som funktion af $log(\omega)$ markeret med prikker og imaginærdelen af den teoretiske kapacitans plottet som funktion af $log(\omega)$ markeret med streger.



Figur C.4 Figuren viser differensen mellem realdelen af $\frac{rk}{rk_{middel}}$ og realdelen af den teoretisk beregnede kapacitans plottet som funktion af $log(\omega)$.



 ${\bf Figur}~{\bf C.5}$ Figuren viser realdelen af shearmodulet på 1.
aksen og imaginærdelen af shearmodulet på 2. aksen.

6. Herefter plottes rå data igen med den valgte skaleringsfaktor, som forskyder referencemålingerne på 2. aksen. Dette plot vil derfor ligne plottet på figuren fra punkt 1 bortset fra forskydningen.

7. Behandlingen af shear målingerne nærmer sig enden og det er disse 3 grafer, som bliver analyseret og diskuteret i rapporten. Den første figur er et plot af realdelen af shear modulet som funktion af $log(\omega)$.

8. Den anden figur er et plot af imaginærdelen af shear modulet som funktion af $log(\omega)$.

9. Og den sidste figur er et cole-cole plot med realdelen af shear modulet på 1. aksen og imaginærdelen af shear modulet på 2. aksen.
Appendix - Resultatbehandlingsprogrammer D til dielektriske målinger

Contents

- Numerisk differentiation
- Funktion til bestemmelse af loss peak frekvensen, samt ε''_{max} og G''_{max}
- Plot af måledata
- Sæt intervaller til korrigering af grafer
- Plotter data med en korrigering på 0.925 Gemmer korrigeret data i en variabel
- Plot gemte data

Numerisk differentiation

```
function [d] = numdiff(c, fr)
[d1,d2,d3]=size(c);
d=zeros(d1,d2,d3);
for k=1:d2
    for j=1:d3
        for l=1:d1 % d1 (frekvens-/måle- punkt)
            if (l==d1) % sidste punkt i målingen
                dx=fr((l-1):(l),k,j);
                dy=(c((l-1):(l),k,j));
            elseif (1==1) % første punkt i målingen
                dx=fr((l):(l+1),k,j);
                dy=c((1):(1+1),k,j);
            else
                dx=fr((l-1):(l+1),k,j);
                dy=c((l-1):(l+1),k,j);
            end
            p=polyfit(dx,dy,1); % fitter en linje på formen ax+b til punktet og dets to nabopunkter
            d(l,k,j)=p(1); % gemmer a i d
        end
    end
end
return
end
```

```
Function til bestemmelse af loss peak frekvensen, samt \varepsilon''_{max} og G''_{max}
```

```
function [frg,v] = losspunkt(c,fr,n)
[d1,d2,d3]=size(c);
```

```
frg=zeros(d2,d3);
v=zeros(d2,d3);
for k=1:d2
    for j=1:d3
        e=find(c(:,k,j)>0); % alt uden evt dc-ledning
        top=find(c(:,k,j)==max(c(e(1):d1,k,j)));
        dx=fr(top-n:top+n,k,j);
        dy=c(top-n:top+n,k,j);
        p=polyfit(dx,dy,2);
        D=(p(2)*p(2)-4*p(1)*p(3));
        if (p(1) == 0)
            tpx = 0; tpy = 0;
        else
        tpx=-p(2)./(2.*p(1));
        tpy=-D./(p(1).*4);
        end
        frg(k,j)=tpx; % frekvens
        v(k,j)=tpy; % værdi
        figure;plot(fr(:,k,j),c(:,k,j))
        hold on;plot(frg(k,j),v(k,j),'*r')
        plot(fr(top-n:top+n,k,j),c(top-n:top+n,k,j),'*k')
        hold off;
    end
end
c=result.C;
fr=result.fr;
[d1,d2,d3] = size(result.C);
n=1;
Error using ==> evalin
Undefined variable "result" or class "result.C".
Plot af måledata
```

```
figure;plot(log10(fr(:,:,n)),(real(c(:,:,n))))
```

```
xlim([1.5 2.5])
```

Sæt intervaller til korrigering af grafer

```
t= log10(result.fr(:,1,n)) <= (result.fr(64,1,n));
tt=log10(result.fr(:,1,n)) >= (result.fr(65,1,n));
```

Plotter data med en korrigering på 0.925

```
figure;plot(log10(fr(t,:,n)),0.925.*(real(c(t,:,n)./70E-12)))
hold on;plot(log10(fr(tt,:,n)),(real(c(tt,:,n)./70E-12)))
```

98

Gemmer korrigeret data i en variabel

```
cor=zeros(d1,d2,d3);
for k=1:d2
    for l=1:64
        cor(l,k,n) = 0.925.*(real(c(l,k,n)./70e-12));
    end
    for l=65:d1
        cor(l,k,n) = (real(c(l,k,n)./70e-12));
    end
end
clear c n t tt d1 d2 d3 l k;
```

Plot gemte data

figure;plot(log10(fr),cor)

T [K]	Dielektrisk:	Mekanisk:	Dielektrisk:	Mekanisk
	1,2-PD	1,2-PD	MMT	MMT
200	-0.6527	-	-	-
198	-0.6508	-	-	-
196	-0.6491	-	-	-
194	-0.6472	-	-	-
192	-0.6453	-	(-0.575)	-0.145
190	-0.6433	-	-0.543	-0.2225
189	-	-	(-0.555)	-
188	-0.6410	-	-0.5275	-0.26
187	-	(-0.595)	-	-
186	-0.6383	_	-0.5180(-0.534)	-0.2725
184	-0.6348	(-0.668)	-0.5130	-0.269
183	-	_	(-0.5168)	-
182	-0.6318	-	-0.5050	-0.285
181	-	(-0.675)	(-0.498)	-
180	-0.6310	-	-0.4900	-0.3075
179	-	-	(-0.493)	-
178	-0.6349	(-0.75)	-0.5080	-0.3325
177	-	_	(-0.5)	-
176	-0.6250	-	-0.5060	-0.335
175	-	-	(-0.505)	-
174	-0.6229	-	-0.506	-0.345
173	-	-	(-0.51)	-
172	-0.6214	(-0.81)	-0.5070	-0.335
170	-	-	-0.5100	
169	-	(-0.845)	-	-

E Appendix - Tabel over minimum slope

Tabel E.1 På tabellen ses de beregnede værdier af minimum slope for mekaniske og dielektriske målinger på 1,2-PD og MMT. Værdierne i parentes for minimum slope for MMT er aflæst ved analyse af data fra [Nielsen m.fl., 2007]. Værdierne i parentes for minimum slope for 1,2-PD er aflæst ved analyse af data fra [Maggi, 2007].

\mathbf{F}	Appendix -	- Tabel	\mathbf{over}	\det	maksimale	tab
--------------	------------	---------	-----------------	--------	-----------	-----

T $[K]$	ε_{max}''	$G_{max}^{\prime\prime}$ [GPa]	$\varepsilon_{max}^{\prime\prime}$	$G_{max}^{\prime\prime}$ [GPa]
	1,2-PD	1,2-PD	MMT	MMT
200	14.99	-	-	-
198	15.20	-	-	-
196	15.39	-	-	-
194	15.60	-	-	-
192	15.79	-	1.872(2.439)	0.6194
190	16.19	0.5922(1.319)	1.748	0.6161
189	-	-	(2.433)	-
188	17.67	0.581	1.633	0.6176
187	-	(1.359)	-	-
186	17.83	-	1.565(2.429)	0.5854
184	18.06	(1.407)	1.530	0.5933
183	-	-	(2.420)	-
182	18.31	-	1.517	0.6345
181	-	(1.458)	(2.408)	-
180	18.51	-	1.560	0.6678
179	-	-	(2.438)	-
178	18.76	(1.522)	1.521	0.6930
177	-	-	(2.452)	-
176	18.93	-	1.531	0.7112
175	-	(1.621)	(2.467)	-
174	18.94	-	-	0.7310
173	-	-	(2.481)	-
172	19.01	(1.710)	-	0.7263
169	-	(1.841)	-	-

Tabel F.1 I skemaet kan ε''_{max} fra målingerne foretaget på 1,2-PD og MMT aflæses. Værdierne i parentes for ε''_{max} MMT er aflæst ved analyse af data fra [Nielsen m.fl., 2007]. Værdierne i parentes for G''_{max} for 1,2-PD er aflæst ved analyse af data fra [Maggi, 2007].

\mathbf{G}	Appendix -	Tabel	over	relaksa	tionstider
--------------	------------	-------	------	---------	------------

T [K]	Dielektrisk:	Mekanisk:	Dielektrisk:	Mekanisk:
	1,2-PD	1,2-PD	MMT	MMT
200	$3.877 \cdot 10^{-4}$	-	-	_
198	$6.658\cdot10^{-4}$	-	-	-
196	$1.164\cdot10^{-3}$	-	-	-
194	$2.100\cdot10^{-3}$	-	-	-
192	$3.871 \cdot 10^{-3}$	$1.816 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4} (2.362 \cdot 10^{-4})$	$1.723\cdot 10^{-4}$
190	$9.387\cdot10^{-3}$	$3.734 \cdot 10^{-4} \ (1.437 \cdot 10^{-4})$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.547\cdot10^{-4}$
189	-	-	$(9.592 \cdot 10^{-4})$	-
188	$1.608 \cdot 10^{-2}$	-	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$7.041\cdot10^{-4}$
187	-	$(4.228 \cdot 10^{-4})$	-	-
186	$3.021\cdot10^{-2}$	-	$9.4 \cdot 10^{-3} (4.123 \cdot 10^{-3})$	$1.585 \cdot 10^{-3}$
184	$6.418 \cdot 10^{-2}$	$(1.276 \cdot 10^{-3})$	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$3.345 \cdot 10^{-3}$
183	-	-	$(1.934 \cdot 10^{-2})$	-
182	$1.425 \cdot 10^{-1}$	-	$8.24 \cdot 10^{-2}$	$6.643 \cdot 10^{-3}$
181	-	$(4.161 \cdot 10^{-3})$	$(5.660 \cdot 10^{-2})$	-
180	$3.318 \cdot 10^{-1}$	-	$2.587 \cdot 10^{-1}$	$1.367 \cdot 10^{-2}$
179	-	-	$(1.787 \cdot 10^{-1})$	-
178	$8.157 \cdot 10^{-1}$	$(1.617 \cdot 10^{-2})$	$8.514 \cdot 10^{-1}$	$3.311 \cdot 10^{-2}$
177	-	-	$(5.713 \cdot 10^{-1})$	-
176	2.063	-	2.96	$8.490 \cdot 10^{-2}$
175	-	$(6.476 \cdot 10^{-2})$	(1.889)	-
174	5.577	-	-	$2.288 \cdot 10^{-1}$
173	-	-	(6.556)	-
172	16.96	$(3.119 \cdot 10^{-1})$	-	$7.311 \cdot 10^{-1}$
169	-	(1.805)	-	-

Tabel G.1 I skemaet kan relaksationstiderne for målingerne foretaget på 1,2-PD og MMT aflæses (i sekunder). Værdierne i parentes for MMT er aflæst ved analyse af data fra [Nielsen m.fl., 2007]. Værdierne i parentes for 1,2-PD er aflæst ved analyse af data fra [Maggi, 2007].