

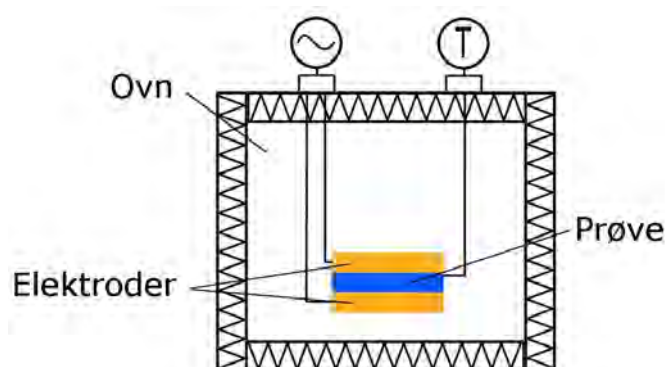
Dielektrisk spektroskopi til karakterisering af plastmaterialer

Dielektrisk spektroskopi er blevet et vigtigt redskab i arbejde med polymere materialer. Her gives en introduktion til metoden dielektrisk spektroskopi og hvilke fænomener teknikken er baseret på med fokus på analyse af polymere systemer.

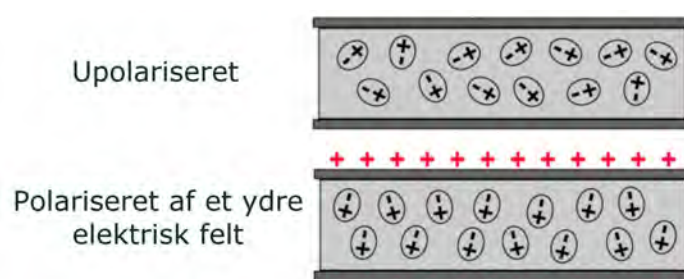
Af Jesper Pøder Bøgelund², Anne Ladegaard Skov¹, Anders Egede Dagaard¹
¹DTU, Institut for Kemiteknik, ²Teknologisk Institut

Mange egenskaber af polymere materialer afhænger af polymerkædernes bevægelighed i materialet og af fordelingen af fyldstoffer og forstærkningsmaterialer. Det kan f.eks. være de mekaniske egenskaber, såsom stivheden og styrken, men også langtidsegenskaber som kryberesistens og barriereegenskaber. Almindeligvis anvendes reometri og dynamisk mekanisk

analyse (DMA) til at få information om polymerkædernes bevægelighed. Dielektrisk spektroskopi/impedansspektroskopi er en komplementær teknik, der kan give information om mobiliteten af molekylerne i materialet, men også kan give konkrete værdier for egenskaber såsom den dielektriske konstant og materialets elektriske ledningsevne [1,2]. Dielektrisk spektroskopi kan også bruges til f.eks. at karakterisere, hvor godt et



Figur 1. Prøven i form af en tynd plade eller folie placeres mellem de to elektroder og anbringes i et prøvekammer med kontrolleret temperatur.



Figur 2. Orientering af dipoler i materialet som følge af det påtrykte elektriske felt [5].

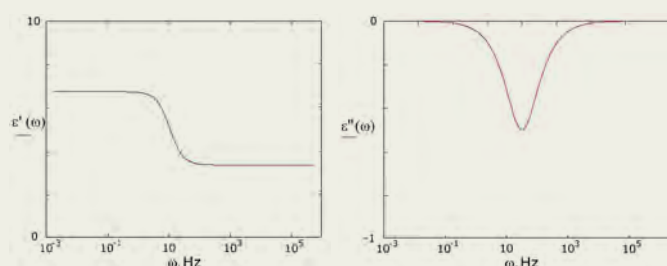
fyldstof er dispergeret i et plastmateriale [3] – også selvom fyldstoffet består af nanopartikler, der er for små til at kunne ses i optiske mikroskoper. Teknikken kan bruges til at karakterisere alle fænomener, hvor der sker en ændring i polariseringen af et materiale. Det kan f.eks. være som følge af en forbedret for-

Matematisk model for dipolers relaksation

Relaksationen af en ideel population af ikke-vekselvirkende dipoler i et materiale kan beskrives ved en Debye relaksation med nedenstående matematiske udtryk for den komplekse permittivitet ε^* som funktion af frekvensen ω :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D}$$

Hvor $\Delta\varepsilon$ er størrelsen af dipolernes samlede bidrag til permittiviteten, τ_D er tidskonstanten for relaksationen af dipolerne og i er den imaginære enhed. Realdelen af funktionen beskriver den elektriske permittivitet af materialet og den imaginære del beskriver det dielektriske tab (hvor meget af den elektriske energi der afsættes som varme i materialet).



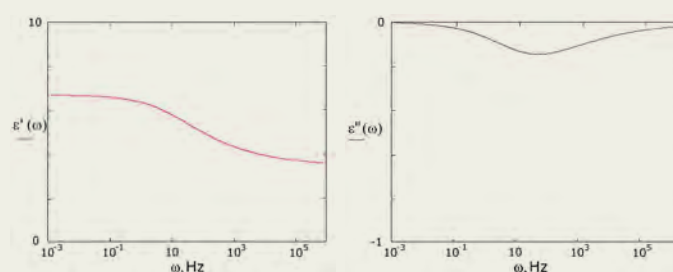
Figur 3. Realdel (ε') og imaginærdel (ε'') af den teoretiske funktion for en dipol relaksation.

Realdel og imaginærdel af ovenstående funktion er afbildet som funktion af frekvensen i graferne herunder.

Ved at tilnærme de eksperimentelle data til det matematiske udtryk kan $\Delta\varepsilon$ og τ_D bestemmes. $\Delta\varepsilon$ afhænger af antal og størrelse af de dipoler relaksationen berører, og tidskonstanten τ_D beskriver viskositeten af mediet omkring dipolerne.

I praksis vil funktionerne ofte være både asymmetriske og bredere end vist her for den teoretiske funktion. Derfor anvendes der oftest mere avancerede modeller til tilnærmelse af de to parametre som Havriliak-Negami-funktionen (der anvender parametrene β og γ for at tilnærme funktionen det reelle spektrum):

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_D)^\beta]^\gamma}$$



Figur 4. Realdel (ε') og imaginærdel (ε'') af den matematiske funktion for relaksationen af en population af dipoler, modificeret med de to parametre $\beta = \gamma = 0,5$.

deling af et fyldstof eller som følge af en kemisk reaktion, der ændrer mobiliteten i et materiale, som f.eks. en hærdning af et plastmateriale [4]. Mobiliteten af plastmaterialer er temperaturafhængig, og derfor kan teknikken også bruges til at beskrive faseovergange såsom glasovergange eller smeltepunkter.

Dielektrisk spektroskopi, metode og baggrund

Prøvematerialet anbringes som dielektrikum (en isolator) i en pladekapacitor som skitseret på figur 1.

Vha. elektroderne påtrykkes materialet en vekselspænding på typisk 1 V med variabel frekvens. Spændingen over prøven og strømmen gennem prøven måles, og systemets kapacitans og konduktivitet (prøve + elektroder) beregnes. Begge dele afbildes som funktion af frekvensen af den påtrykte spænding. Nogle gange anvendes vinkelfrekvensen ω ($\omega = 2\pi f$) af det elektriske felt i stedet for frekvensen f .

Det elektriske felt omkring prøven forårsager to fænomener i prøvematerialet:

Polarisering:

I materialet vil der opstå en orientering af dipolerne som illustreret på figur 2. Det betyder, at der oplagres elektrisk energi i materialet.

Polariseringen forårsager et elektrisk felt inde i prøven, modsatrettet det ydre felt. Det resulterende felt inde i prøven vil altså være reduceret i forhold til det ydre felt. Faktoren, hvormed det ydre felt reduceres, er netop permittiviteten ε . De fleste polymerer har en permittivitet omkring 2-10 ved stuetemperatur.

Vandring af ladninger:

Det indre elektriske felt vil få frie ladninger til at vandre gennem materialet. Det kan være elektroner eller ioner, alt efter materialet. Materialets ledningsevne beskrives ved konduktiviteten. ►



STØRRE EFFEKTIVITET LAVERE OMKOSTNINGER

Med Soxtec™ 8000 og Hydrotec™ 8000 kan du nu udføre Soxhlet analyse i en integreret proces ved anvendelse af et innovativt engangsfiltet, der forbinder ekstraktion og hydrolyse.

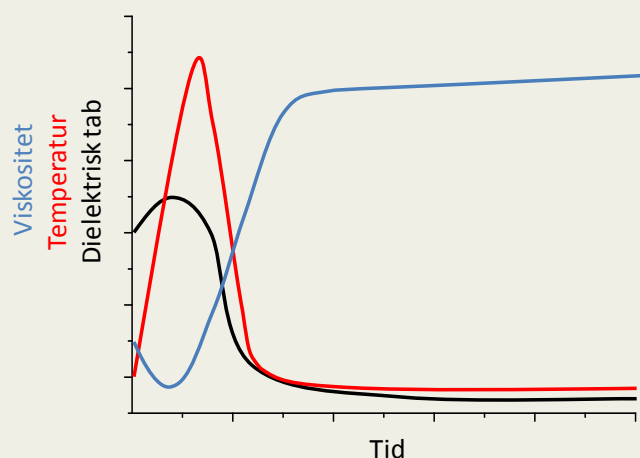
Fuldautomatiseret fedtanalyse øger sikkerheden, reducerer fejl og minimerer manuelle processer og sikrer dermed en større effektivitet til lavere omkostninger.

www.foss.dk

Dedicated Analytical Solutions

Klassisk anvendelse af dielektrisk spektroskopi er f.eks. til at følge hærdeprocessen i polymer systemer

DRS-teknikken er i vid udstrækning anvendelig til karakterisering af systemer, hvor der sker ændringer i mobiliteten som en funktion af tid. Et eksempel på sådant et system kunne være hærningen af en epoxy, en umættet polyester eller krydsbindingen af en blød elastomer. Ved denne type reaktion sker der en kraftig ændring i mobiliteten (viskositeten) af materialet som reaktionen forløber. Sådanne ændringer kan med fordel følges ved hjælp af dielektrisk spektroskopi som vist skematisk i figur 5.



Figur 5. Skematisk illustration af hærning af et epoxy-system som funktion af tiden.

Som det kan ses af figuren er der en tydelig ændring af systemet som krydsbindingsreaktionen forløber. Ved at måle det dielektriske tab ved en fast frekvens er det muligt at følge processen og dermed også at anvende teknikken til procesregulering.

Jo højere konduktivitet, jo mindre modstand yder materialet mod ladningernes vandring. Jo lavere konduktivitet, jo større modstand og jo (relativt) mere energi afsættes som varme i materialet. Hvis ladningerne kun kan vandre over begrænsede afstande, fører deres vandring til et stort bidrag til permittiviteten af materialet ved lave frekvenser (under 100-1000 Hz).

Samtidig med polarisering og evt. ladningsvandring, der betyder oplagring af energi i materialet, vil der også tabes noget af den tilførte energi i materialet. Tabet skyldes friktion ved bevægelserne af dipoler og ladingers vandring. Materialer besidder således både evnen til at oplagre ladning (kapacitans) og evnen til at omsætte elektrisk energi til varme og dermed et tab.

Fænomener der kan observeres for polymerer:

Det elektriske felt i prøven vil orientere alle elektriske dipoler i materialet. For polymerer vil det typisk være polære sidegrupper eller segmenter i hovedkæden, polære grupper i additiver og lignende. Afhængigt af hvor hurtigt de forskellige dipoler kan orienteres i matricen, vil de påvirke materialets permittivitet forskelligt. Dermed kan teknikken anvendes til beskrivelse af faseovergange som f.eks. en glasovergang eller et smeltepunkt, hvor der sker en tydelig ændring i systemets mobilitet. Tilsvarende kan teknikken også bruges til at undersøge reaktioner,

som resulterer i ændringer i mobiliteten som f.eks. en hærkning i en hærdeplast eller en krydsbinding af et polymernetværk.

I polymerer vil det typisk være polære sidegrupper eller segmenter i hovedkæden, polære grupper i additiver og lignende. Afhængigt af hvor hurtigt de forskellige dipoler kan orienteres i matricen, vil de påvirke permittiviteten for materialet forskelligt.

Dermed kan teknikken anvendes til beskrivelse af faseovergange som f.eks. en glasovergang eller et smeltepunkt. Tilsvarende kan teknikken også anvendes til undersøgelse af reaktioner som resulterer i ændringer i mobiliteten som f.eks. en hærkning i en hærdeplast eller en krydsbinding af et polymernetværk.

Perspektivering omkring anvendelser af dielektrisk spektroskopi

Udstyr til dielektrisk spektroskopi er igennem de seneste år blevet betragteligt billigere, hvilket i høj grad udvider de mulige anvendelsesområder. Teknikken har længe været anvendt med specialbygget udstyr, men det er først i de senere år, at det er blevet muligt at købe udstyr, der direkte kan anvendes til både forskning/produktudvikling og til produktion. Der er sket en kraftig udvikling af forskellige prober, bl.a. igennem pionerarbejdet foretaget af Mamishev *et al.* [6,7] fra University of Washington, Seattle. Et arbejde der har medvirket til fremstillingen af interdigiterede prober. Det har betydet, at det i dag er muligt at købe prober, der kan måle fra overfladen af et materiale og dermed anvendes direkte i processering til kvalitetssikring og kontrol af procesparametre. I kombination med en tilbundsående analyse foretaget på offline-udstyr er det nu muligt at indbygge metoden direkte i allerede eksisterende produktioner. I praksis kan det f.eks. gøres direkte i forbindelse med ekstrudering af plastmaterialer i en hærdeproces eller i andre processer, hvor der sker ændringer af mobiliteten eller polariteten i materialet.

I næste udgave af Dansk Kemi vil der blive givet nogle konkrete eksempler på udnyttelsen af teknikken til verificering og kontrol af processer til blanding og fremstilling af polymere emner.

E-mail

Anders Egede Daugaard: adt@kt.dtu.dk

Jesper Bøgelund: jpb@teknologisk.dk

Referencer

1. Daugaard AE, Jankova K, Bøgelund J, Nielsen JK, and Hvilsted S, Novel UV initiator for functionalization of multiwalled carbon nanotubes by atom transfer radical polymerization applied on two different grades of nanotubes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2010;48:4594–4601.
2. Skov AL, Bejenariu A, Bøgelund J, Benslimane M, and Egede AD, Influence of micro- and nanofillers on electro-mechanical performance of silicone EAPs, in: A. Lakhtakia, Y. Bar-Cohen, H.A. Sodano, N.C. Goulbourne, V.K. Varadan, M. Tomizuka, et al. (Eds.), *Proceedings of SPIE*, 2012: p. 83400M–83400M–10.
3. Daugaard AE, Jankova K, Marín JMR, Bøgelund J, and Hvilsted S, Poly(ethylene-co-butylene) functionalized multi walled carbon nanotubes applied in polypropylene nanocomposites. *European Polymer Journal* 2012;48:743–750.
4. Kremer F, and Schönhals A, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2003.
5. Wikipedia. Webside, Jan 2013 2013; <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Diel.gif>.
6. Mamishev a. V, Takahashi a. R, Du Y, Lesieutre BC, and Zahn M, Parameter estimation in dielectrometry measurements. *Journal of Electrostatics* 2002;56:465–492.
7. Mamishev a. V, Sundara-Rajan K, and Zahn M, Interdigital sensors and transducers. *Proceedings of the IEEE* 2004;92:808–845.