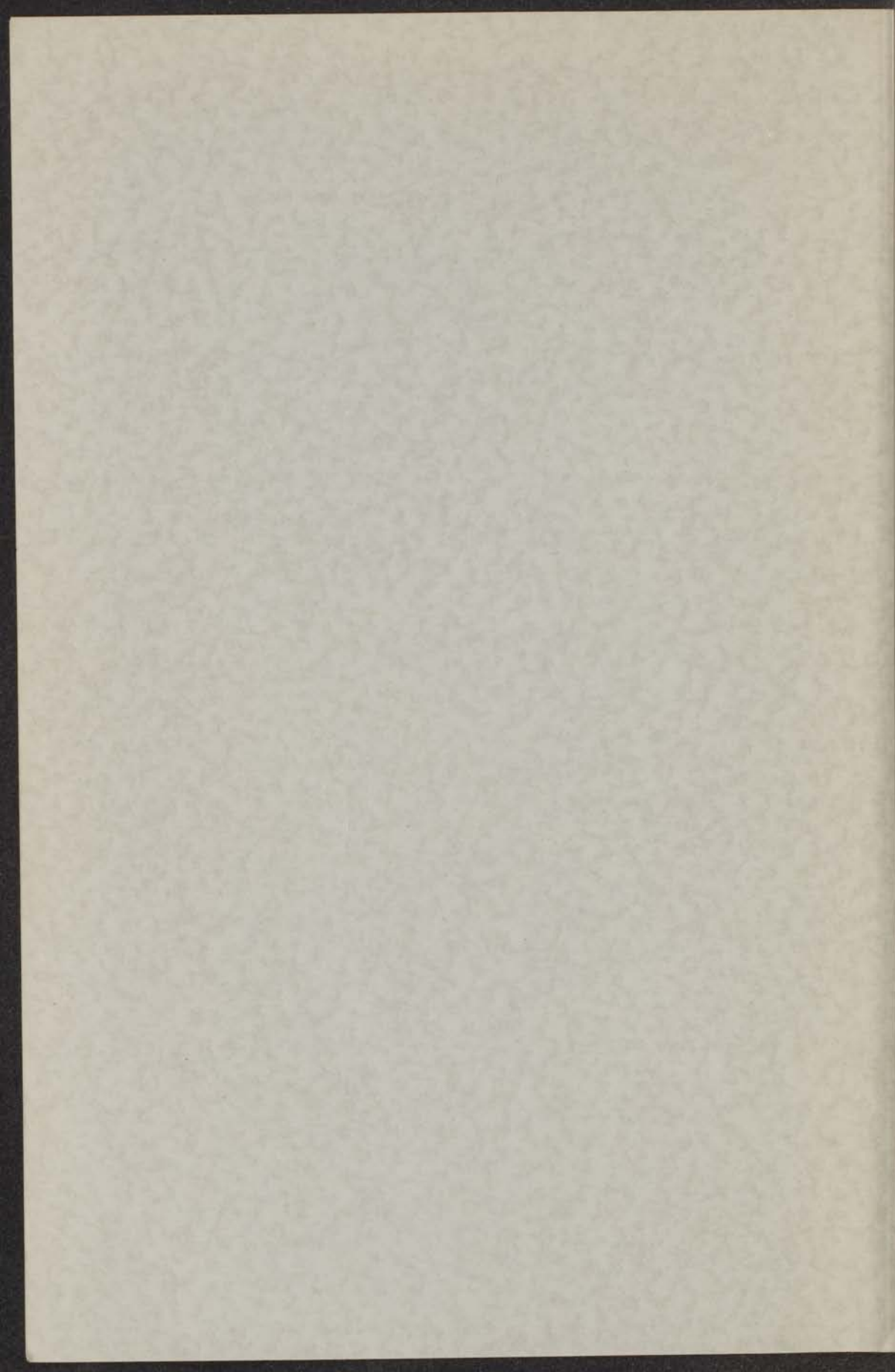


14 R
60

DIELECTRISCHE METINGEN AAN
POLYOXYETHYLEENGLYCOL
IN TOLUEEN

A. B. RUIGROK.



DIELECTRISCHE METINGEN AAN
POLYOXYETHYLEENGLYCOL
IN TOLUEEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR. S. E. DE JONGH, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG
6 NOVEMBER 1957 TE 15 UUR

DOOR

ADRIANUS BERNARDUS RUIGROK
GEBOREN TE RIJSWIJK (Z.H.) IN 1914

UITGEVERIJ EXCELSIOR - ORANJEPLEIN 96 - 'S-GRAVENHAGE

Promotor: Prof. Dr. J.J.Hermans

Proprietor, P.O. Box 1, New York

NEW YORK
NEW YORK

I N H O U D

Inleiding	7
I. Theoretisch gedeelte	
1. Algemene theorie	9
2. Diëlectrisch gedrag van polaire macromoleculen in oplossing	10
3. Theorie van Van Beek	13
4. Invloed van de inwendige weerstand	18
5. Lineaire polymeren met dipolen in de zijketens	20
II. Apparatuur en methodiek	
1. Frequentiebereik van 0.5-30 MHz.	23
a. gebruikte apparatuur	23
b. meetmethode	25
2. Frequentiebereik van 0.05-300 kHz	26
a. gebruikte apparatuur	26
b. meetmethode	29
III. Berekening van de diëlectrische constante, de verliesfactor en de dissipatiefactor	
1. Frequentiebereik van 0.5-30 MHz	30
a. Berekening van ϵ'	30
b. Berekening van ϵ''	34
2. Frequentiebereik van 0.05-300 kHz	36
a. Berekening van ϵ'	36
b. Berekening van de dissipatiefactor D	36
3. Foutenbeschouwing	37
IV. Fractionering en karakterisering van het polyoxyethyleenglycol	
1. Fractionering	38
2. Karakterisering van de fracties	40
V. Resultaten van de diëlectrische metingen	
1. Metingen in het gebied van 5-20 MHz	42
2. Metingen in het gebied van 0.5-300 kHz	43
VI. Discussie en Conclusie	57
Summary	61
Literatuuroverzicht	62

1. Inleiding 1

2. Beschrijving van de afdeeling 2

3. Beschrijving van de afdeeling 3

4. Beschrijving van de afdeeling 4

5. Beschrijving van de afdeeling 5

6. Beschrijving van de afdeeling 6

7. Beschrijving van de afdeeling 7

8. Beschrijving van de afdeeling 8

9. Beschrijving van de afdeeling 9

10. Beschrijving van de afdeeling 10

11. Beschrijving van de afdeeling 11

12. Beschrijving van de afdeeling 12

13. Beschrijving van de afdeeling 13

14. Beschrijving van de afdeeling 14

15. Beschrijving van de afdeeling 15

16. Beschrijving van de afdeeling 16

17. Beschrijving van de afdeeling 17

18. Beschrijving van de afdeeling 18

19. Beschrijving van de afdeeling 19

20. Beschrijving van de afdeeling 20

21. Beschrijving van de afdeeling 21

22. Beschrijving van de afdeeling 22

23. Beschrijving van de afdeeling 23

24. Beschrijving van de afdeeling 24

25. Beschrijving van de afdeeling 25

26. Beschrijving van de afdeeling 26

27. Beschrijving van de afdeeling 27

28. Beschrijving van de afdeeling 28

29. Beschrijving van de afdeeling 29

30. Beschrijving van de afdeeling 30

31. Beschrijving van de afdeeling 31

32. Beschrijving van de afdeeling 32

33. Beschrijving van de afdeeling 33

34. Beschrijving van de afdeeling 34

35. Beschrijving van de afdeeling 35

36. Beschrijving van de afdeeling 36

37. Beschrijving van de afdeeling 37

38. Beschrijving van de afdeeling 38

39. Beschrijving van de afdeeling 39

40. Beschrijving van de afdeeling 40

41. Beschrijving van de afdeeling 41

42. Beschrijving van de afdeeling 42

43. Beschrijving van de afdeeling 43

44. Beschrijving van de afdeeling 44

45. Beschrijving van de afdeeling 45

46. Beschrijving van de afdeeling 46

47. Beschrijving van de afdeeling 47

48. Beschrijving van de afdeeling 48

49. Beschrijving van de afdeeling 49

50. Beschrijving van de afdeeling 50

51. Beschrijving van de afdeeling 51

52. Beschrijving van de afdeeling 52

53. Beschrijving van de afdeeling 53

54. Beschrijving van de afdeeling 54

55. Beschrijving van de afdeeling 55

56. Beschrijving van de afdeeling 56

57. Beschrijving van de afdeeling 57

58. Beschrijving van de afdeeling 58

59. Beschrijving van de afdeeling 59

60. Beschrijving van de afdeeling 60

61. Beschrijving van de afdeeling 61

62. Beschrijving van de afdeeling 62

63. Beschrijving van de afdeeling 63

64. Beschrijving van de afdeeling 64

65. Beschrijving van de afdeeling 65

66. Beschrijving van de afdeeling 66

67. Beschrijving van de afdeeling 67

68. Beschrijving van de afdeeling 68

69. Beschrijving van de afdeeling 69

70. Beschrijving van de afdeeling 70

71. Beschrijving van de afdeeling 71

72. Beschrijving van de afdeeling 72

73. Beschrijving van de afdeeling 73

74. Beschrijving van de afdeeling 74

75. Beschrijving van de afdeeling 75

76. Beschrijving van de afdeeling 76

77. Beschrijving van de afdeeling 77

78. Beschrijving van de afdeeling 78

79. Beschrijving van de afdeeling 79

80. Beschrijving van de afdeeling 80

81. Beschrijving van de afdeeling 81

82. Beschrijving van de afdeeling 82

83. Beschrijving van de afdeeling 83

84. Beschrijving van de afdeeling 84

85. Beschrijving van de afdeeling 85

86. Beschrijving van de afdeeling 86

87. Beschrijving van de afdeeling 87

88. Beschrijving van de afdeeling 88

89. Beschrijving van de afdeeling 89

90. Beschrijving van de afdeeling 90

91. Beschrijving van de afdeeling 91

92. Beschrijving van de afdeeling 92

93. Beschrijving van de afdeeling 93

94. Beschrijving van de afdeeling 94

95. Beschrijving van de afdeeling 95

96. Beschrijving van de afdeeling 96

97. Beschrijving van de afdeeling 97

98. Beschrijving van de afdeeling 98

99. Beschrijving van de afdeeling 99

100. Beschrijving van de afdeeling 100

I N L E I D I N G

In zijn proefschrift over „Dielectric behaviour of polyvinylacetate in toluene” [1] heeft Van Beek een theorie ontwikkeld over het diëlectrisch gedrag van lineaire polymeermoleculen in oplossing, waarin hij speciaal het geval beschouwt, dat de dipoolmomenten van de monomere eenheden zich in de lengterichting van de keten bevinden.

Enkele jaren geleden hadden Rouse [2] en Bueche [3] reeds met succes het visco-elastisch gedrag van lineaire polymeermoleculen behandeld met behulp van een speciaal model, dat hierop neerkomt, dat zij het polymeermolecuul in submoleculen verdeeld denken, waarvan de lengte lang genoeg is om de afstand tussen de beide uiteinden aan een Gauss-verdeling te laten voldoen, maar anderzijds ook kort genoeg om de wisselingen van een of ander veld te kunnen volgen. Nu worden bij viskeuze en elastische deformaties de uitwendige krachten op het polymeermolecuul geleverd door het bewegende medium, terwijl in het diëlectrische geval de krachten van elektrische aard zijn. De mathematische behandeling van al deze verschijnselen komt echter neer op de oplossing van een diffusievergelijking in de multidimensionale configuratie-ruimte.

Van Beek nu gebruikt het model van Rouse en Bueche in een zeer vereenvoudigde vorm. Hij veronderstelt dat het elektrische moment van een submolecuul evenredig is met de afstand tussen de uiteinden, wat betekent dat de momenten van de monomere eenheden in de lengterichting van de keten worden gedacht. Nu is het natuurlijk ook mogelijk - en dit zijn de meest voorkomende gevallen - dat deze momenten zich in de zijgroepen bevinden. Volgens Kuhn [4] zou dit echter voor het diëlectrisch gedrag van een polymeermolecuul weinig verschil uitmaken.

Ter toetsing van de theorie heeft Van Beek metingen verricht aan polyvinylacetaat in toluen, welk polymeer eigenlijk niet voldoet aan het model dat aan de theorie ten grondslag ligt, omdat het polyvinylacetaat zijn moment dankt aan de acetaat-groepen. In dit proefschrift wordt de theorie getoetst aan polyoxyethyleenglycol, opgelost in toluen, welk polymeer naar onze mening hieraan waarschijnlijk beter voldoet.

Bovendien wordt een nieuwe afleiding gegeven van de door Van

Beek gevonden formule voor het gemiddelde totale dipoolmoment van het polymeermolecuul, thans met gebruikmaking van de matrixrekening. Tenslotte is een poging gedaan om met behulp van een zeer geschematiseerd model een theorie te geven voor het diëlectrisch gedrag van polymeermoleculen, waarbij de momenten zich in de zijketens bevinden.

INLEIDING

In mijn proefschrift over "Dielectric behavior of polymers" (1) wordt een model van een lineair polymeermolecuul met een dipoolmoment gegeven van lineaire polymeermoleculen. Het doel van dit artikel is het geven van een theoretische afleiding van de formule van de gemiddelde totale dipoolmoment van een polymeermolecuul. Het model van een polymeermolecuul wordt beschreven in de volgende paragrafen. In de volgende paragrafen wordt de afleiding van de formule van de gemiddelde totale dipoolmoment van een polymeermolecuul gegeven. In de laatste paragrafen wordt de afleiding van de formule van de gemiddelde totale dipoolmoment van een polymeermolecuul gegeven.

H o o f d s t u k I

T H E O R E T I S C H G E D E E L T E

1. Algemene theorie

Indien een niet-geleidend diëlectricum aan een hoogfrequent wisselveld wordt onderworpen neemt men in het algemeen een frequentie-afhankelijk phaseverschil waar tussen de elektrische veldsterkte en de diëlectrische verschuiving. Dit verschijnsel gaat altijd gepaard met frequentie-afhankelijkheid van de diëlectrische constante in die zin, dat de waarde hiervan over het algemeen daalt van ϵ_s , de waarde die hij heeft in een statisch veld (of ook in een wisselveld van lage frequentie), tot ϵ_∞ , een limietwaarde, die hij bereikt met toenemende frequentie. Deze verschijnselen staan bekend als diëlectrische relaxatie en kunnen worden beschreven met behulp van een complexe diëlectrische constante:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (1.1)$$

In het eenvoudigste geval kan de diëlectrische relaxatie gekarakteriseerd worden door een enkele relaxatietijd, in welk geval de complexe ϵ gegeven wordt door:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau) \quad (1.2)$$

waarin τ de relaxatietijd voorstelt, d.w.z. de tijd die nodig is om de polarisatie in een statisch veld, bij plotselinge verwijdering van het veld, tot op $(1/e)$ -de deel van zijn evenwichtswaarde te doen dalen.

Veelal echter kan men de verschijnselen niet met een enkele relaxatietijd beschrijven, maar is hiervoor een spectrum van relaxatietijden noodzakelijk, in welk geval formule (1.2) moet worden uitgebreid tot:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty G(\tau)/(1 + i\omega\tau) d\tau \quad (1.3)$$

waarin $G(\tau)$ een verdelingsfunctie van relaxatietijden voorstelt.

De klassieke theorie van het effect voor polaire vloeistoffen is te danken aan Debye [5]. Echter zij hier vermeld, dat de relaxatietijd, zoals die door Debye wordt berekend, niet dezelfde

is als de hierboven geïntroduceerde fenomenologische relaxatietijd τ , maar de z.g. intrinsieke relaxatietijd τ^* , waarmee men altijd te maken krijgt, als men ter verklaring van de waargenomen verschijnselen uitgaat van moleculaire modellen, zoals ook in dit proefschrift het geval is. De intrinsieke relaxatietijd hangt met de fenomenologische als volgt samen:

$$\tau = \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \tau^* \quad (1.4)$$

indien men tenminste voor het verband tussen de statische diëlectrische constante en moleculaire grootheden, zoals dipoolmoment en polariseerbaarheid, uitgaat van de theorieën van Debye en Onsager [6].

Tenslotte zij nog vermeld dat, als ϵ' wordt uitgezet tegen $\log \omega$, een curve wordt verkregen, dispersie-curve genaamd, die aangeeft hoe de diëlectrische constante met toenemende frequentie daalt van ϵ_s tot ϵ_∞ , en als ϵ'' tegen $\log \omega$ wordt uitgezet een curve wordt verkregen, verliescurve genaamd, die een maximum vertoont bij een frequentie $\omega = 1/\tau$.

Voor een nadere detaillering van bovengenoemde verschijnselen en theorieën zij hier verwezen naar de bekende handboeken [6,7].

2. Diëlectrisch gedrag van polaire macromoleculen in oplossing

Verschillende pogingen zijn ondernomen om het diëlectrisch gedrag van polaire macromoleculen in oplossing te verklaren. De kritische frequentie - hetgeen wil zeggen de frequentie waarbij het maximum verlies optreedt - ligt bij macromoleculen veelal meerdere decaden lager dan bij eenvoudige moleculen, en de beschrijving van de waargenomen verschijnselen vereist veelal een spectrum van relaxatietijden. Voor een uitgebreid overzicht van de verschillende theorieën zij verwezen naar het reeds genoemde proefschrift van Van Beek. Hieronder laten wij slechts een korte samenvatting volgen.

Men kan een lineair macromolecuul opgebouwd denken uit statistische ketenelementen (W.Kuhn [8]), elk bestaande uit een zeker aantal monomere eenheden met de eigenschap, dat hun oriëntatie in de ruimte als volkomen onafhankelijk van die van alle andere beschouwd kan worden. Bij afwezigheid van uitwendige krachten wordt dan de waarschijnlijkheid dat de afstand van begin- tot eindpunt van de keten gelijk is aan r gegeven door:

$$\psi(r) = c \exp(-\sigma^2 r^2) \quad (1.5)$$

$$\sigma^2 = 3/(2n l^2) , \quad (1.6)$$

waarin n het aantal ketenelementen en l de lengte van een ketenelement voorstelt.

Volgens Hermans [9] kan de verdeling ψ als een diffusie-evenwicht beschouwd worden, indien men aanneemt dat de diffusie van het ene eindpunt t.o.v. het andere gehinderd wordt door een kracht:

$$K = - 2 kT \sigma^2 r . \quad (1.7)$$

Indien men verder aanneemt dat het totale dipoolmoment $\vec{\mu}$ van het molecuul dezelfde richting als r heeft, - wat dus betekent dat de momenten van de monomere eenheden in de lengterichting van de keten liggen -, en men bovendien veronderstelt dat zijn waarde volkomen door r wordt bepaald [4], kan men bij het onderwerpen van het polymeer aan een elektrisch wisselveld van de vorm $\hat{E} = E_0 \exp(i\omega t)$ de diffusie-vergelijking opstellen en met behulp hiervan de gemiddelde waarde $\langle \vec{\mu} \rangle$ van het totale dipoolmoment bepalen. Het resultaat is:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = (\beta^2 \hat{E}_r / 2 kT \sigma^2) (1 + i\omega / 2 \sigma^2 D)^{-1} \quad (1.8)$$

waarin β een constante is, bepaald door $\vec{\mu} = \beta r$, D de diffusie-coëfficiënt en \hat{E}_r het richtende veld voorstelt. Uit deze formule volgt, dat de relaxatietijd wordt gegeven door $\tau = (2 \sigma^2 D)^{-1}$, wat bij z.g. vrij doorspoelde moleculen leidt tot een relaxatietijd die evenredig is met n^2 . Dit model is zeer ruw en negeert het bestaan van een spectrum van relaxatietijden.

Een ingewikkelde theorie is door Kuhn [4] gegeven. Door gebruikmaking van statistische ketenelementen bleek een statistische berekening mogelijk, zowel voor het geval dat de dipolen in de richting van de monomere eenheden liggen, als waarbij zij zich in zijgroepen bevinden, in dit laatste geval nog nader gespecificeerd door de aanname van een loodrechte stand op de ketenelementen. Hij komt hierdoor tot een verdeling van relaxatietijden waarvan het maximum een zeer gecompliceerd gedrag vertoont. Voor een lage polymerisatiegraad is het evenredig met n^2 . Wanneer de polymerisatiegraad toeneemt wordt een punt bereikt waarbij τ_m weinig meer verandert met n en waarbij het spectrum zich aanzienlijk verbreedt. Tenslotte voor hoge waarden van n wordt τ_m ongeveer evenredig met $n^{1/3}$.

Kirkwood en Fuoss [10] beschouwden moleculen van het type $(CH_2-CHX)_n$, introduceerden coördinaten ter beschrijving van de moleculaire configuratie en berekenden tenslotte uit de diffusie-vergelijking in de multidimensionale ruimte die door deze coördi-

naten wordt omspannen een verdeling van relaxatietijden. Zij vonden een verliescurve met een maximum bij de kritische frequentie $f_{cr} = \omega_{cr}/2\pi$, die voldeed aan de relatie:

$$\omega_{cr}\tau = 1; \quad \tau = 3\pi\eta a^2 b n/kT = n\tau_1, \quad (1.9)$$

waarin a de lengte van een C-C band is, η de viscositeit van het oplosmiddel en $b = (3\Delta/8\pi)^{1/3}$, als Δ het volume van een monomere eenheid voorstelt. Volgens deze theorie zou de kritische frequentie dus omgekeerd evenredig moeten zijn met de polymerisatiegraad n . Aangezien Kirkwood en Fuoss bij hun berekeningen de hydrodynamische wisselwerking tussen de monomere eenheden hebben verwaarloosd, berekenden Hammerle en Kirkwood [11] onlangs het effect van deze wisselwerking. Het bleek dat hij weinig effect had op de algemene vorm van de verliescurve, maar dat de kritische frequentie in dit geval werd weergegeven door:

$$f_{cr} = 0.044 kT/a^3 \eta n^{1/2}, \quad (1.10)$$

indien het z.g. uitgesloten volume van de polymeerketens werd verwaarloosd en door:

$$f_{cr} = 0.044 kT a^3 \eta n^p, \quad (1.11)$$

met p iets groter dan $1/2$ maar kleiner dan 1, indien met dit uitgesloten volume wel rekening werd gehouden.

Zimm [12] heeft een theorie gegeven door gebruik te maken van het model van Rouse en Bueche, wat zoals reeds in de inleiding vermeld is hierop neerkomt, dat het molecuul verdeeld wordt in submoleculen, waardoor het voorgesteld kan worden door een aantal bolletjes die met Hooke-veren verbonden zijn. Indien aan zo'n veer een krachtsconstante

$$\gamma = 3 kT/l^2 \quad (1.12)$$

wordt toegekend, wordt aan de Gauss-statistiek voldaan indien l^2 het gemiddelde kwadraat van de lengte van een veer voorstelt. Van het molecuul wordt verder verondersteld dat het slechts via de bolletjes wisselwerking met de omringende vloeistof heeft. Aan elk bolletje wordt daarom een wrijvingsconstante ζ toegekend, hetgeen de kracht voorstelt die door de omringende vloeistof wordt uitgeoefend op een bolletje wanneer dit met de eenheids-snelheid door de vloeistof wordt voortbewogen. Door dit model toe te passen op polaire polymeermoleculen, onderworpen aan een elektrisch wisselveld $E_0 \exp(i\omega t)$, komt Zimm tot de conclusie, dat het complexe dipoolmoment vrijwel onafhankelijk is van de hydrodynamische wisselwerking tussen de bolletjes en gegeven wordt door:

$$\mathbf{p} = (\mu^2 \hat{\mathbf{E}}/3 kT) \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ oneven}}}^{N-1} (8 N/\pi^2 n^2) (1 + i\omega\tau_n)^{-1}, \quad (1.13)$$

waarin μ^2 het gemiddelde kwadraat van het elektrisch moment per submolecuul is en

$$\tau_n = \zeta l^2 N^2/3 kT \pi^2 n^2. \quad (1.14)$$

3. Theorie van Van Beek

Ook Van Beek heeft gebruik gemaakt van het model van Rouse en Bueche [1]. Hij beschouwt een keten van N bolletjes, $1, 2, \dots, N$, waarin N even is, die afwisselend positief en negatief geladen zijn door het toekennen van een lading $(-1)^k e$ aan het k^e bolletje. Wanneer dit model onderworpen wordt aan een elektrisch veld van de vorm $\hat{\mathbf{E}} = E_0 \exp(i\omega t)$ worden de bewegingsvergelijkingen indien 1) de plaats van het k^e bolletje door de positievector \mathbf{r}_k wordt vastgelegd, 2) traagheidseffecten verwaarloosbaar zijn en 3) geen hydrodynamische wisselwerking tussen de bolletjes plaatsvindt, weergegeven door:

$$\begin{aligned} \zeta \dot{\mathbf{r}}_k &= \gamma (\mathbf{r}_{k+1} - 2 \mathbf{r}_k + \mathbf{r}_{k-1}) + (-1)^k e \hat{\mathbf{E}}_r \quad (k = 2, 3, \dots, N-1) \\ \zeta \dot{\mathbf{r}}_1 &= \gamma (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) - e \hat{\mathbf{E}}_r; \quad \zeta \dot{\mathbf{r}}_N = \gamma (\mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_N) + e \hat{\mathbf{E}}_r \end{aligned} \quad (1.15)$$

Hierin hebben ζ en γ de betekenis in de vorige paragraaf vermeld en stelt $\hat{\mathbf{E}}_r$ het richtend veld voor.

Door de invoering van twee extra (imaginaire) bolletjes 0 en $N+1$, die niet onderworpen zijn aan uitwendige krachten en waarvan het 0^e samenvalt met het 1^e en het $(N+1)^e$ met het N^e kunnen de vergelijkingen (1.15) samengevat worden in één vergelijking:

$$\zeta \dot{\mathbf{r}}_k = \gamma (\mathbf{r}_{k+1} - 2 \mathbf{r}_k + \mathbf{r}_{k-1}) + (-1)^k e \hat{\mathbf{E}}_r \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (1.16)$$

Na het opstellen van de diffusievergelijking in de multidimensionale configuratie-ruimte, vermenigvuldiging hiervan met \mathbf{r}_k en integratie over de gehele configuratie-ruimte komt Van Beek tot een differentiaalvergelijking voor de gemiddelde waarde van \mathbf{r}_k , welke vergelijking opgelost wordt met behulp van een Fourier-somtransformatie. Voor het gemiddelde dipoolmoment van het molecuul vindt hij dan tenslotte:

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{\hat{\mathbf{E}}_r}{2 N} \frac{\mu^2}{3 kT} \sum_{n \text{ oneven}} \cos^{-2}(n\pi/2N) \{ \sin^2(n\pi/2N) + i\omega\zeta/4\gamma \}^{-1} \quad (1.17)$$

waarin μ^2 het gemiddelde kwadraat $e^2 l^2$ van het moment van een submolecuul voorstelt.

Hieronder zal een nieuwe afleiding van formule (1.17) worden gegeven met behulp van de matrixrekening, welke afleiding het voordeel heeft, dat hij meer rechtstreeks tot het doel leidt. Om de invoering van de twee extra bolletjes 0 en N+1 te vermijden wordt door ons allereerst de transformatie:

$$\mathbf{p}_k = \mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k \quad (1.18)$$

ingevoerd, waardoor de bewegingsvergelijkingen (1.15) samengevat kunnen worden in één vergelijking:

$$\zeta \dot{\mathbf{p}}_k = \gamma (\mathbf{p}_{k+1} - 2 \mathbf{p}_k + \mathbf{p}_{k-1}) + (-1)^{k-1} 2e \hat{\mathbf{E}}_r \quad (k = 1, 2, \dots, N-1) \quad (1.19)$$

Voeren we nu de volgende kolomvectoren in:

$$\dot{\mathbf{p}} = \begin{bmatrix} \dot{p}_1 \\ \dot{p}_2 \\ \dot{p}_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \dot{p}_{N-1} \end{bmatrix} \quad \mathbf{p} = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ p_{N-1} \end{bmatrix} \quad \mathbf{i} = \begin{bmatrix} +1 \\ -1 \\ +1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ +1 \end{bmatrix} \quad (1.20)$$

verder de matrix A van de orde N-1:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad (1.21)$$

en leggen we de richting van $\hat{\mathbf{E}}_r$ vast door hiervoor de x-richting te kiezen, dan kan vergelijking (1.19) uitgeschreven in zijn componenten, ook als volgt genoteerd worden:

$$\zeta \dot{\mathbf{p}}_x = -\gamma \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_x + 2e \hat{\mathbf{E}}_r \cdot \mathbf{i}$$

$$\begin{aligned}\zeta \dot{\mathbf{p}}_y &= -\gamma \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_y \\ \zeta \dot{\mathbf{p}}_z &= -\gamma \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_z.\end{aligned}\quad (1.22)$$

Wanneer we onder f de verdelingsfunctie van de coördinaten \mathbf{p}_k in de $3(N-1)$ dimensionale configuratie-ruimte verstaan, wordt de diffusievergelijking voor f weergegeven door:

$$\zeta \partial f / \partial t = \nabla \cdot (kT \nabla f - f \zeta \dot{\mathbf{p}}), \quad (1.23)$$

waarin $\dot{\mathbf{p}} = \sum_k \dot{\mathbf{p}}_k$ en de bewerkingen $\nabla \cdot$ en ∇ in de gehele configuratieruimte moeten worden uitgevoerd.

Ook vergelijking (1.23) kan in matrix notatie geschreven worden, immers de divergentie operator $\nabla \cdot$ luidt in matrix notatie:

$$\text{div} = \partial / \partial \mathbf{p}_x^T + \partial / \partial \mathbf{p}_y^T + \partial / \partial \mathbf{p}_z^T, \quad (1.24)$$

waarin T de transpositie van de vector:

$$\partial / \partial \mathbf{p} = \begin{bmatrix} \partial / \partial p_1 \\ \partial / \partial p_2 \\ \partial / \partial p_3 \\ \vdots \\ \partial / \partial p_{N-1} \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

voorstelt, waardoor vergelijking (1.23) wordt:

$$\begin{aligned}\zeta \partial f / \partial t &= -2e \hat{E}_r (\partial f / \partial \mathbf{p}_x)^T \cdot \mathbf{i} + \sum_{u=x,y,z} \{ \gamma (\partial f / \partial \mathbf{p}_u)^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_u + \\ &+ \gamma f (\partial / \partial \mathbf{p}_u)^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_u + kT (\partial / \partial \mathbf{p}_u)^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{p}_u) \} \quad (1.26)\end{aligned}$$

Deze vergelijking kan nu vereenvoudigd worden door het toepassen van een homogene lineaire transformatie met behulp van een transformatie-matrix \mathbf{Q} , zodanig bepaald, dat de matrix $\Lambda = \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Q}$ daarbij de diagonaalvorm:

$$\Lambda = [\lambda_k \delta_{k1}] \quad (1.27)$$

aanneemt, waarin λ_k de k^e eigenwaarde van \mathbf{A} is en δ_{k1} de Kronecker delta:

$$\delta_{k1} = \begin{cases} 0; & k \neq 1 \\ 1; & k = 1 \end{cases}$$

Om deze matrix \mathbf{Q} te vinden zullen de eigenwaarden en eigenvectoren van \mathbf{A} bepaald moeten worden. De eigenwaarden van \mathbf{A} zijn de wortels van de karakteristieke vergelijking:

$$\det (A - \lambda I) = 0, \quad (1.28)$$

waarin I de eenheidsmatrix voorstelt. De determinant van deze vergelijking blijkt aan de volgende recursieformule te voldoen:

$$|D_{k+1}| = (2 - \lambda) |D_k| - |D_{k-1}|. \quad (1.29)$$

Nu is $\cos(k+1)x + \cos(k-1)x = 2 \cos x \cos kx$. Nemen we $\cos x = \mu$ en stellen we $\cos kx$ voor als $T_k(\mu)$, dan blijkt ook hier een soortgelijke recursieformule te bestaan nl.:

$$T_{k+1} = 2\mu T_k - T_{k-1}. \quad (1.30)$$

Indien we in verg. (1.29) $(2 - \lambda)$ vervangen door 2μ zijn deze twee recursieformules zelfs identiek, met uitzondering echter van de beide eerste termen die verschillend zijn:

$$\begin{aligned} |D_1| &= 2\mu & \text{en} & & T_1 &= \mu \\ |D_2| &= (2\mu)^2 - 1 & & & T_2 &= 2\mu^2 - 1. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Houden we hiermede rekening dan is het niet moeilijk om als wortels van de karakteristieke vergelijking te vinden:

$$\lambda_k = 4 \sin^2(k\pi/2N) \quad \text{met} \quad k = 1, 2, \dots, N-1. \quad (1.32)$$

Het bepalen van de eigenvectoren bij de eigenwaarden gaat volgens bekende methoden en geeft als resultaat voor de k^e eigenvector:

$$\alpha_k = \left\{ (2/N)^{1/2} \sin k\pi/N, (2/N)^{1/2} \sin 2k\pi/N, \dots, (2/N)^{1/2} \sin (N-1)k\pi/N \right\}, \quad (1.33)$$

waarin $(2/N)^{1/2}$ een normeringsconstante voorstelt, die van iedere eigenvector een eenheidsvector maakt.

De matrix, waarvan de $N-1$ kolommen de eigenvectoren α_k ($k = 1, 2, \dots, N-1$) vormen, is nu de gezochte matrix Q . Deze matrix is een orthogonale matrix, daar A symmetrisch is en alle eigenwaarden verschillend zijn.

Noemen we de nieuwe coördinaten p_ξ , p_η en p_ζ dan vindt transformatie van b.v. p_x naar p_ξ en omgekeerd plaats volgens:

$$p_x = Q p_\xi \quad \text{en} \quad p_\xi = Q^{-1} p_x, \quad (1.34)$$

terwijl de partiële afgeleiden transformeren volgens:

$$\partial/\partial p_x = Q^{-1T} \cdot \partial/\partial p_\xi \quad \text{en} \quad \partial/\partial p_\xi = Q^T \cdot \partial/\partial p_x. \quad (1.35)$$

Vergelijking (1.26) in de nieuwe coördinaten wordt hierdoor:

$$\zeta(\partial f/\partial t) = -2e \hat{E}_r (\partial f/\partial \mathbf{p}_\xi)^T \cdot \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{i} + \sum_{v=\xi, \eta, \zeta} \{ \gamma (\partial f/\partial \mathbf{p}_v)^T \cdot \Delta \cdot \mathbf{p}_v + \gamma f (\partial/\partial \mathbf{p}_v)^T \cdot \Delta \cdot \mathbf{p}_v + kT \partial^2 f/\partial \mathbf{p}_v^2 \}. \quad (1.36)$$

of anders geschreven:

$$\zeta(\partial f/\partial t) = \sum_k [-2e \hat{E}_r (\partial f/\partial p_{k\xi}) \sum_j Q_{kj}^{-1} i_j] + \sum_{v=\xi, \eta, \zeta} \sum_k [\gamma \lambda_k (p_{kv} \partial f/\partial p_{kv} + f) + kT \partial^2 f/\partial p_{kv}^2]. \quad (1.37)$$

Vermenigvuldiging van deze vergelijking met $p_{k\xi}$ en integratie over de gehele configuratie-ruimte geeft:

$$\zeta \frac{\partial \langle p_{k\xi} \rangle}{\partial t} = -\gamma \lambda_k \langle p_{k\xi} \rangle + 2e \hat{E}_r \sum_j Q_{kj}^{-1} i_j. \quad (1.38)$$

Deze differentiaalvergelijking opgelost naar $p_{k\xi}$ geeft:

$$(i\omega\zeta + \gamma \lambda_k) \langle p_{k\xi} \rangle = 2e \hat{E}_r \sum_j Q_{kj}^{-1} i_j. \quad (1.39)$$

Nu is $\sum_j Q_{kj}^{-1} i_j = (2/N)^{1/2} \sin(k\pi/N)/2\cos^2(k\pi/2N)$ voor oneven k en 0 voor even k .

$$\therefore \langle p_{k\xi} \rangle = (2/N)^{1/2} \frac{e \hat{E}_r \sin(k\pi/N)}{\cos^2(k\pi/2N)} \cdot \frac{1}{i\omega\zeta + \gamma \lambda_k}. \quad (1.40)$$

Een zelfde berekening voor $\langle p_{k\eta} \rangle$ en $\langle p_{k\zeta} \rangle$ levert 0 op, waarna het gemiddelde totale dipoolmoment voor het polymeermolecuul klaarblijkelijk kan worden gevonden uit:

$$\langle \mathbf{p} \rangle = e \sum_{k \text{ oneven}} \langle p_{kx} \rangle. \quad (1.41)$$

Door gebruik te maken van (1.12), (1.32), (1.33) en (1.40) vinden we hieruit tenslotte:

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{\hat{E}_r \mu^2}{2N \cdot 3kT} \sum_{k \text{ oneven}} \cos^{-2}(k\pi/2N) \cdot \{\sin^2(k\pi/2N) + i\omega\zeta/4\gamma\}^{-1}, \quad (1.42)$$

hetgeen hetzelfde resultaat is als ook door Van Beek gevonden.

Zoals Van Beek en Hermans [13] vermeld hebben, heeft R.H.Cole (Brown University) hen erop attent gemaakt, dat dit resultaat twee dispersiegebieden voorspelt. Indien nl. de volgende afkortingen ingevoerd worden:

$$\tau_o = \zeta/4\gamma = \zeta l^2/12kT, \\ \tau_k = \tau_o \sin^{-2}(k\pi/2N) \quad \text{en} \quad a_k = (2/N) \sin^{-2}(k\pi/N), \quad (1.43)$$

kan (1.42) geschreven worden als:

$$\langle p \rangle = \frac{\mu^2 \hat{E}_r}{3 kT} \sum_{k \text{ oneven}} \frac{a_k}{1 + i \omega \tau_k} \quad (1.44)$$

Indien nu τ_k en a_k als functie van k/N worden uitgezet, blijkt dat er een dispersie-gebied moet voorkomen in de omgeving van de frequentie waarvoor geldt:

$$\omega \tau_0 = 1 \quad (1.45)$$

en een waarvoor geldt:

$$\omega \tau_0 \sin^{-2}(\pi/2N) = 1 \quad \text{of} \quad \omega \tau_0 = \pi^2/4N^2 \quad (1.46)$$

In dit laatste geval kan dus bij een of andere lage frequentie een maximum in de verliescurve verwacht worden die omgekeerd evenredig is met N^2 . Aangezien de relaxatietijden in dit gebied van de orde $N^2 \tau_0$ zijn, hetgeen dezelfde grootte-orde is als van de reciproke rotatie-diffusiecoëfficiënt van het gehele polymeermolecuul (indien volledig doorspoeld), kan men verwachten dat het laagfrequente maximum in de verliescurve moet worden toegeschreven aan rotaties van grote delen van het gehele molecuul.

In het hoogfrequente gebied kan het reële en imaginaire deel van het totale dipoolmoment afzonderlijk worden berekend [1,13]. Het resultaat is:

$$\frac{p'}{\hat{E}_r} = \frac{1}{4} \frac{\mu^2}{3 kT} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \{N + \frac{1}{2} (1 - \omega \tau_0) (2\omega \tau_0)^{-1/2}\},$$

$$\frac{p''}{\hat{E}_r} = \frac{1}{4} \frac{\mu^2}{3 kT} \frac{\omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \{N + (1 + \omega \tau_0) (2\omega \tau_0)^{-3/2}\}, \quad (1.47)$$

waaruit blijkt dat de dispersie in dit gebied met een goede benadering kan worden beschreven door een eenvoudige Debye formule met een enkele relaxatietijd, en de positie van het maximum onafhankelijk is van het moleculair gewicht.

4. Invloed van de inwendige weerstand

Kuhn [14] heeft erop gewezen dat de wrijvingsweerstand van de submoleculen in de omringende vloeistof niet de enige weerstand is die de verandering van de moleculaire vorm tegenwerkt. Er kunnen ook nog krachten zijn die hun oorzaak vinden in de potentiaalbergen, die de rotatie om een C-C band belemmeren. Hij voert nu het begrip inwendige weerstand in om dit effect te kunnen beschrijven. Behalve de wrijvingskracht die door de omringende

vloeistof wordt veroorzaakt, is er om de afstand h van begin- tot eindpunt van een polymere molecuul met een snelheid dh/dt te kunnen veranderen ook nog een kracht $B dh/dt$ nodig om de „vormweerstand” te kunnen overwinnen, waarbij B een constante is.

Om deze inwendige weerstand in rekening te kunnen brengen en zich een globale indruk van het effect te kunnen vormen heeft Van Beek aangenomen dat een verandering in de afstand van begin- tot eindpunt van een submolecuul vergezeld wordt door een wrijvingskracht die evenredig is met de snelheid van verandering, hetgeen betekent dat aan de bewegingsvergelijking (1.15) van het k^e bolletje nog een kracht toegevoegd moet worden, gelijk aan:

$$\delta (\dot{\mathbf{r}}_{k+1} - 2 \dot{\mathbf{r}}_k + \dot{\mathbf{r}}_{k-1}) , \quad (1.48)$$

waarin δ een constante voorstelt. Als wederom een transformatie $\mathbf{p}_k = \mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k$ wordt ingevoerd, worden de bewegingsvergelijkingen in dit geval:

$$\zeta \dot{\mathbf{p}}_k = \gamma (\mathbf{p}_{k+1} - 2\mathbf{p}_k + \mathbf{p}_{k-1}) + \delta (\dot{\mathbf{p}}_{k+1} - 2\dot{\mathbf{p}}_k + \dot{\mathbf{p}}_{k-1}) + (-1)^k 2e \hat{\mathbf{E}}_r . \quad (1.49)$$

Uitgeschreven in zijn componenten kan deze vergelijking, door gebruik te maken van (1.20) en (1.21) en voor de richting van $\hat{\mathbf{E}}_r$ de x -richting te kiezen, ook genoteerd worden als:

$$\begin{aligned} \zeta \dot{p}_x &= -\gamma \Lambda \cdot p_x - \delta \Lambda \cdot \dot{p}_x + 2e \hat{\mathbf{E}}_r \cdot \mathbf{i} , \\ \zeta \dot{p}_y &= -\gamma \Lambda \cdot p_y - \delta \Lambda \cdot \dot{p}_y , \\ \zeta \dot{p}_z &= -\gamma \Lambda \cdot p_z - \delta \Lambda \cdot \dot{p}_z . \end{aligned} \quad (1.50)$$

Toepassing van de transformatie (1.34) levert:

$$\begin{aligned} \zeta \dot{p}_\xi &= -\gamma \Lambda \cdot p_\xi - \delta \Lambda \cdot \dot{p}_\xi + 2e \hat{\mathbf{E}}_r \cdot \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{i} , \\ \zeta \dot{p}_\eta &= -\gamma \Lambda \cdot p_\eta - \delta \Lambda \cdot \dot{p}_\eta \\ \zeta \dot{p}_\zeta &= -\gamma \Lambda \cdot p_\zeta - \delta \Lambda \cdot \dot{p}_\zeta , \end{aligned} \quad (1.51)$$

waardoor het probleem is teruggebracht tot het vorige probleem met dit verschil alleen dat ζ nu is vervangen door $\zeta + \delta \lambda_k$. Het gemiddelde totale dipoolmoment wordt dus nu:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \frac{\hat{\mathbf{E}}_r}{2N} \frac{\mu^2}{3kT} \sum_{k \text{ oneven}} \cos^{-2}(k\pi/2N) \{ \sin^2(k\pi/2N) + \\ &\quad + i\omega (\zeta + \delta \lambda_k) / 4\gamma \}^{-1} \end{aligned} \quad (1.52)$$

of:

of:

$$\langle \mathbf{p} \rangle = (\mu^2 \hat{\mathbf{E}}_r / 3kT) \sum_{k \text{ oneven}} \frac{a_n}{1 + i\omega\tau_n^*} \quad (1.53)$$

waarin:

$$\tau_n^* = \delta/\gamma + \tau_n \quad (1.54)$$

Deze verandering in de relaxatietijden heeft geen grote invloed op de vorm van de verliescurve in het hoge frequentiegebied, want ook hier vindt men een resultaat als ware er slechts één relaxatietijd:

$$\tau = \tau_0 + \delta/\gamma \quad (1.55)$$

5. Lineaire polymeren met dipolen in de zijketens

Ook hier weer zullen wij het polymeermolecuul schematiseren door bolletjes die met Hooke-veren verbonden zijn. In de hoofdketen nemen we N positief geladen bolletjes aan (lading $+e$) en denken ons bij elk van die bolletjes een negatief geladen bolletje (lading $-e$). De krachtsconstanten van de Hooke-veren in de hoofdketen zullen we γ noemen en die in de zijketens γ' . Wij willen hierbij direct opmerken dat het voorstellen van de zijketens door Hooke-veren alleen dan geoorloofd is als deze voldoende lang zijn om de afstand van begin- tot eindpunt een Gauss-verdeling te doen hebben, hetgeen dus zeker niet van toepassing is op b.v. polyvinylchloride e.d.

Onderwerpen we dit model aan een electrisch wisselveld van de vorm $\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$ en leggen we de plaats van het k^e bolletje in de hoofdketen vast met de positievector \mathbf{r}_k en die van het bijbehorend bolletje in de zijketens met \mathbf{r}'_k , dan worden de bewegingsvergelijkingen voor deze bolletjes resp. weergegeven door:

$$\zeta \dot{\mathbf{r}}_k = \gamma (\mathbf{r}_{k+1} - 2\mathbf{r}_k + \mathbf{r}_{k-1}) + \gamma' (\mathbf{r}'_k - \mathbf{r}_k) + e \hat{\mathbf{E}}_r \quad (1.56)$$

$$\text{en} \quad \zeta' \dot{\mathbf{r}}'_k = -\gamma' (\mathbf{r}'_k - \mathbf{r}_k) - e \hat{\mathbf{E}}_r$$

waarin ζ de wrijvingsconstante is voor het k^e bolletje en ζ' die voor het k'^e bolletje. Voeren we nu als nieuwe variabele $\mathbf{p}_k = \mathbf{r}'_k - \mathbf{r}_k$ in, dan wordt het totale dipoolmoment weergegeven door:

$$\mathbf{p} = -e \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k \quad (1.57)$$

Vervanging van \mathbf{r}'_k in de 2e bewegingsvergelijking door $\mathbf{p}_k + \mathbf{r}_k$ en

invulling van de waarde van de 1e bewegingsvergelijking voor $\dot{\mathbf{r}}_k$ geeft:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_k &= (\gamma/\zeta) (\mathbf{r}_{k+1} - 2 \mathbf{r}_k + \mathbf{r}_{k-1}) + (\gamma'/\zeta) \mathbf{p}_k + e \hat{\mathbf{E}}_r/\zeta \\ \dot{\mathbf{p}}_k &= - (\gamma/\zeta) (\mathbf{r}_{k+1} - 2 \mathbf{r}_k + \mathbf{r}_{k-1}) - (1/\zeta + 1/\zeta') \gamma' \mathbf{p}_k - \\ &\quad - (1/\zeta + 1/\zeta') e \hat{\mathbf{E}}_r.\end{aligned}\quad (1.58)$$

De diffusievergelijking in de $(\mathbf{r}-\mathbf{p})$ ruimte is:

$$\partial f/\partial t = \nabla \cdot \{ \mathbf{D} \nabla f - f (\dot{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}}) \} \quad (1.59)$$

waarin \mathbf{D} de diffusietensor voorstelt. Indien men deze vergelijking vermenigvuldigt met p_{x_j} , d.i. de x -component van de vector \mathbf{p}_j , voor de richting van $\hat{\mathbf{E}}_r$ de x -richting kiest en integreert over de gehele configuratie-ruimte, vindt men:

$$\begin{aligned}-\frac{d}{dt} \langle p_{x_j} \rangle &= (\gamma/\zeta) \langle x_{j+1} - 2 x_j + x_{j-1} \rangle + (1/\zeta + 1/\zeta') \gamma' \langle p_{x_j} \rangle + \\ &\quad + (1/\zeta + 1/\zeta') e \hat{E}_r.\end{aligned}\quad (1.60)$$

Stelt men nu:

$$\hat{\mathbf{E}}_r = E_0 \exp(i\omega t);$$

$$\langle x_j \rangle = u_j \exp(i\omega t) \quad \text{en} \quad \langle p_{x_j} \rangle = v_j \exp(i\omega t) \quad (1.61)$$

dan wordt het gemiddelde dipoolmoment van het gehele molecuul:

$$\langle p \rangle = -e \exp(i\omega t) \sum_{k=1}^N v_k. \quad (1.62)$$

Invullen van (1.61) in (1.60) geeft:

$$v_j = -A (u_{j+1} - 2 u_j + u_{j-1}) - B e E_0 \quad (1.63)$$

met:

$$A = \frac{\gamma/\zeta}{\gamma'/\zeta + \gamma'/\zeta' + i\omega} \quad (1.64)$$

en:

$$B = \frac{1/\zeta + 1/\zeta'}{\gamma'/\zeta + \gamma'/\zeta' + i\omega}. \quad (1.65)$$

Door sommatie van (1.63) vinden we:

$$\sum_j v_j = -N B e E_0 \quad (1.66)$$

en dus voor het gemiddelde totale dipoolmoment:

$$\langle p \rangle = \frac{N \mu^2 \hat{E}_r}{3 kT} \frac{1}{1 + i\omega/\gamma' C}. \quad (1.67)$$

waarin $C = 1/\zeta + 1/\zeta'$, en μ^2 het gemiddelde kwadraat van het moment van een zijketen voorstelt. Dit betekent dat de relaxatietijd gelijk is aan:

$$\tau = \frac{l^2}{3 kT} \frac{\zeta \zeta'}{\zeta + \zeta'} \quad (1.68)$$

en dus onafhankelijk is van het moleculair gewicht.

H o o f d s t u k I I

A P P A R A T U U R E N M E T H O D I E K

1. Frequentiebereik van 0.5 - 30 MHz

a. Gebruikte apparatuur

Generator. Als generator werd gebruikt een „Leistungs-Meszsender”, type SMLR van het fabrikaat Rohde und Schwarz, München. Het frequentiebereik van deze generator is 0.1 - 30 MHz.

Detector. De detector was een Eddystone ontvanger, model 680 C, gecombineerd met hetzij een Philips oscilloscoop type GM 5656, een koptelefoon of een luidspreker. Frequentiebereik van de detector 0.5 - 30 MHz.

Brug. Hiervoor gebruikten we een door General Radio Company vervaardigde „Twin-T Impedance Measuring Circuit”, type 821-A, welke brug bijzonder geschikt is voor metingen tussen 0.5 en 40 MHz.

Voor het meten van een onbekende admittantie $Y_x = G_x + i B_x$ wordt de brug allereerst in balans gebracht, vervolgens de te meten admittantie aangesloten en de brug wederom in balans gebracht door bijregelen van de conductantie-condensator C_G en de susceptantie-condensator C_B . De onbekende admittantie componenten worden dan als volgt gevonden:

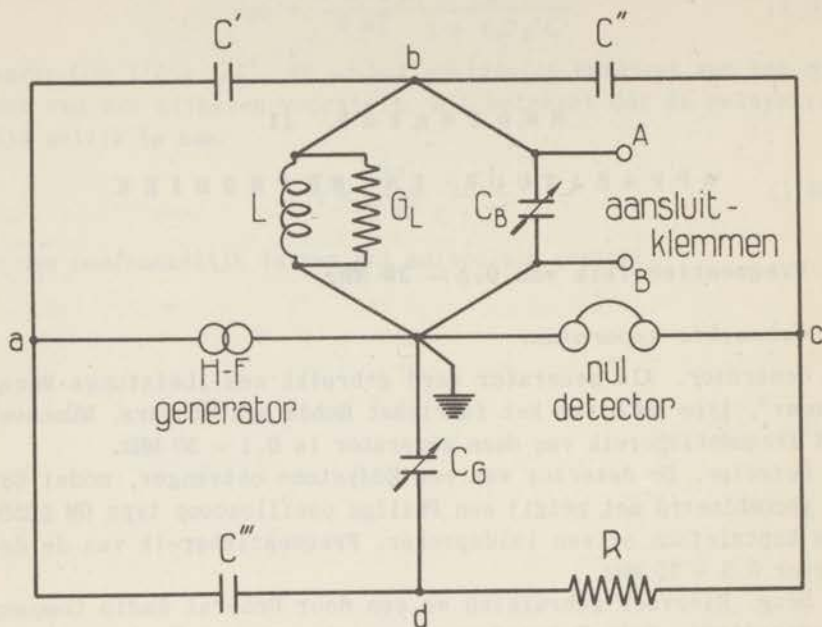
$$G_x = (R \omega^2 C' C'' / C''') (C_{G_2} - C_{G_1}) ,$$

$$B_x = \omega (C_{B_1} - C_{B_2}) ,$$

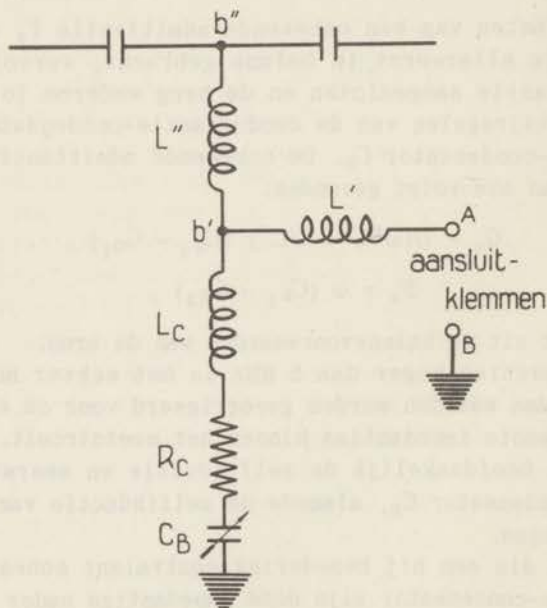
hetgeen volgt uit de balansvoorwaarden van de brug.

Bij frequenties hoger dan 5 MHz is het echter noodzakelijk dat de gevonden waarden worden gecorrigeerd voor de effecten van zekere ongewenste impedanties binnen het meetcircuit. Deze impedanties zijn hoofdzakelijk de zelfinductie en weerstand van de variabele condensator C_B , alsmede de zelfinductie van de interne brugverbindingen.

In fig. 2 die een bij benadering equivalent schema geeft van deze precisie-condensator zijn deze impedanties nader aangegeven. General Radio [15] geeft als gemiddelde waarden:



Figuur 1
Principeschema van de General Radio „Twin-T” brug.



Figuur 2
Vervangingschema voor de susceptantiecondensator C_B .

$$L_c = 6.1 \times 10^{-9} \text{ h ,}$$

$$R_c = 0.026 \Omega \text{ bij } 30 \text{ MHz ,}$$

$$L'' = 3.15 \times 10^{-9} \text{ h ,}$$

$$L' = 6.8 \times 10^{-9} \text{ h.}$$

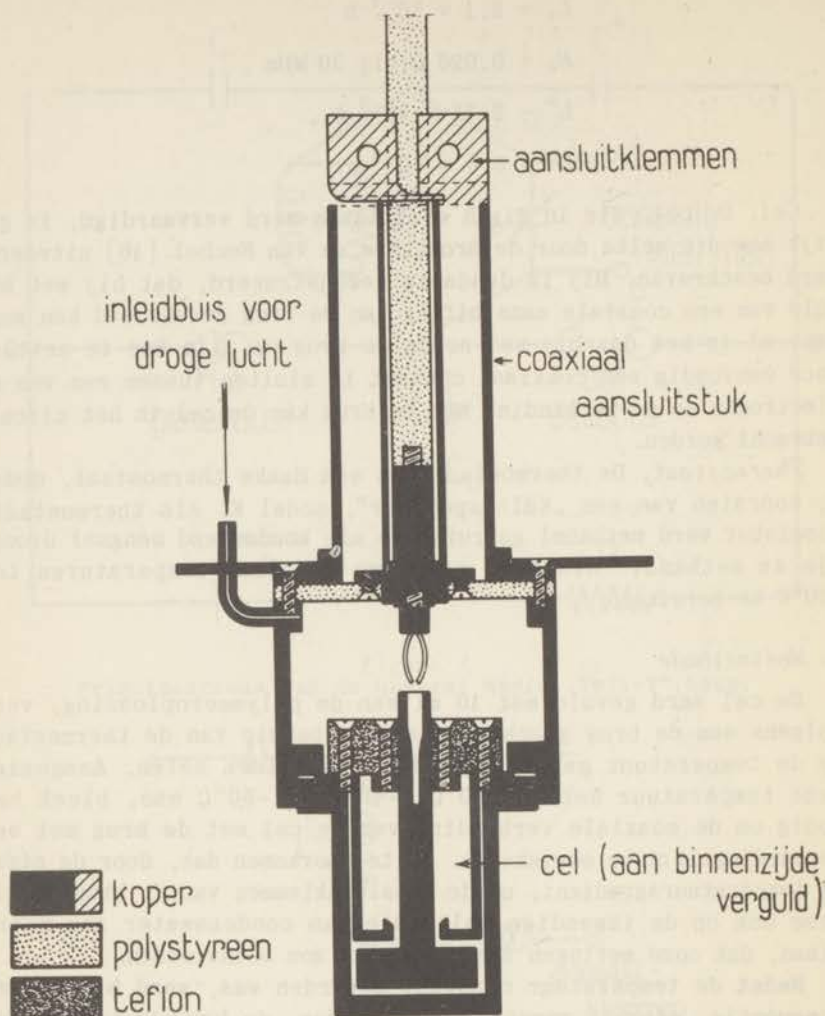
Cell. De cel, die in eigen werkplaats werd vervaardigd, is gelijk aan die welke door de Brouckère en van Nechel [16] uitvoerig werd beschreven. Hij is dusdanig geconstrueerd, dat hij met behulp van een coaxiale aansluiting aan de brug geschroefd kan worden, al is het daarbij wel nodig de brug op zijn kop te zetten. Door eenvoudig een coaxiaal contact te sluiten tussen een van de elektroden en de verbinding met de brug kan de cel in het circuit gebracht worden.

Thermostaat. De thermostaat was een Haake thermostaat, model F, voorzien van een „Kältespeicher“, model K. Als thermostaatvloeistof werd methanol gebruikt en als koudmakend mengsel droogijs en methanol. Hierdoor waren we in staat temperaturen tot -60°C te bereiken.

b. Meetmethode

De cel werd gevuld met 10 ml van de polymeeroplossing, vervolgens aan de brug geschroefd en met behulp van de thermostaat op de temperatuur gebracht waarbij we wilden meten. Aangezien deze temperatuur hetzij -30°C , -40°C of -50°C was, bleek het nodig om de coaxiale verbinding van de cel met de brug met een verwarmingslint te omwikkelen, om te voorkomen dat, door de sterke temperatuursgradient, op de aansluitklemmen van de brug en via deze ook op de inwendige delen hiervan condenswater zou neerslaan, dat onze metingen zeker nadelig zou beïnvloeden.

Nadat de temperatuur constant geworden was, werd bij iedere frequentie, waarbij gemeten moest worden, de brug in balans gebracht zonder dat de cel was aangesloten en wederom in balans gebracht nadat de cel was aangesloten. De beginwaarde van de condensator C_G was steeds 0. Voor de beginwaarde van C_B werd meestal 200 $\mu\mu\text{F}$ of 250 $\mu\mu\text{F}$ gekozen. Deze waarden alsmede de eindwaarden werden genoteerd.



Figuur 3
Schema van de cel gebruikt bij
de metingen van 5/20 MHz.

2. Frequentiebereik van 0.05 - 300 kHz

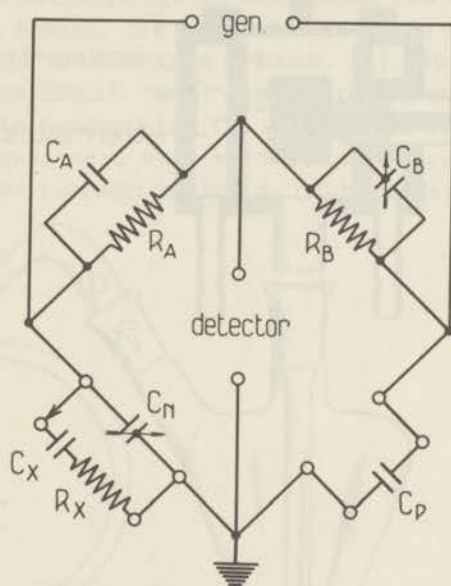
a. Gebruikte apparatuur

Generator. Hiervoor werd gebruikt een R.C. oscillator, type 330 A, van het fabriekaat Peekel, Rotterdam. Het frequentiebereik van deze generator is 22 - 400.000 Hz.

Detector. De detector was een „Abstimbarer Anzeigeverstärker“

type UBM, BN 12121, van het fabriikaat Rohde en Schwartz, München, met een frequentiebereik van 45 - 400.000 Hz.

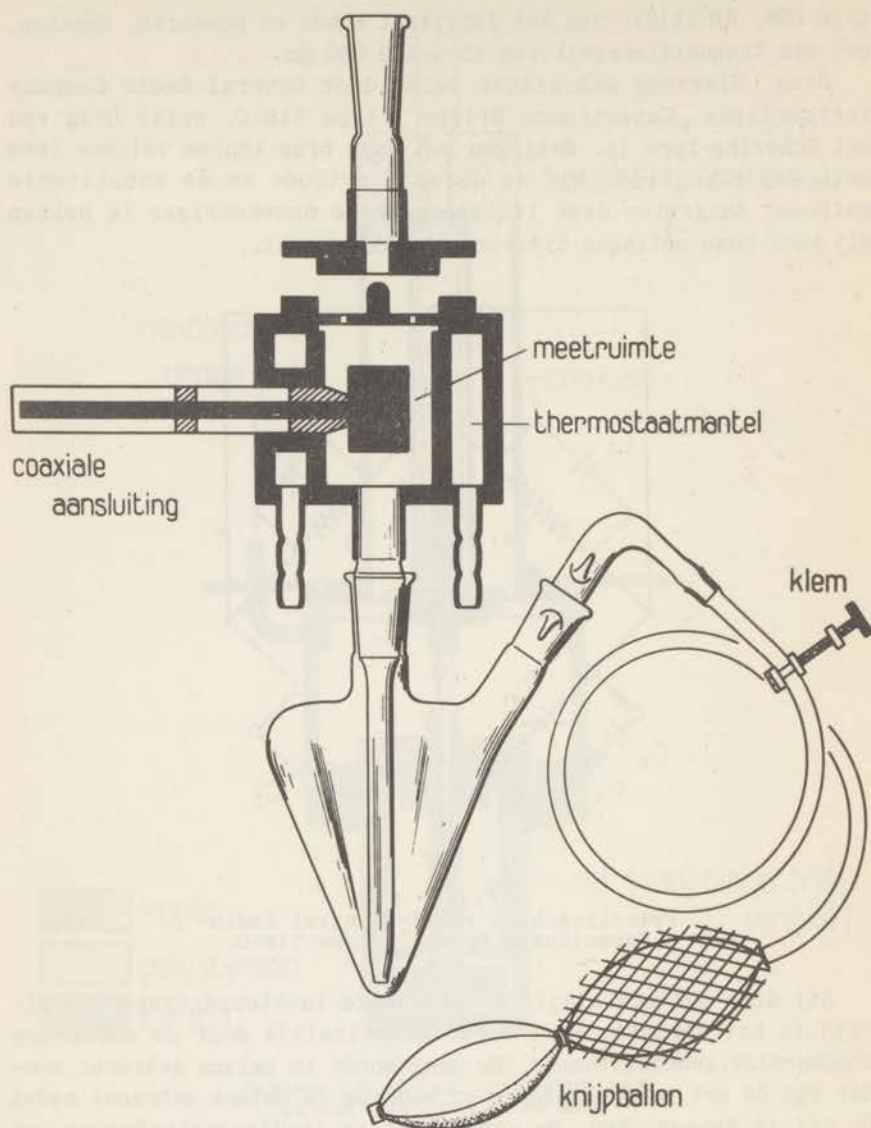
Brug. Hiervoor gebruikten we de door General Radio Company vervaardigde „Capacitance Bridge”, type 716-C, welke brug van het Schering-type is. Metingen met deze brug kunnen volgens twee methoden geschieden nl. de directe methode en de substitutie methode. Aangezien deze laatste methode nauwkeuriger is hebben wij voor onze metingen hiervan gebruik gemaakt.



Figuur 4
Principeschema van de General Radio
„Capacitance Bridge”, type 716-C.

Bij deze methode blijft de standaard-luchtcondensator C_N altijd in het circuit, maar wordt gedeeltelijk door de onbekende condensator gesubstitueerd. De brug wordt in balans gebracht zonder dat de cel is aangesloten en wederom in balans gebracht nadat de cel is aangesloten. De capaciteit en de dissipatiefactor van de onbekende condensator kunnen dan worden berekend uit de veranderingen in de afgelezen waarden van de capaciteits- en dissipatiefactor schaalverdelingen.

Cel. De cel was een meetcel type DFL 1, vervaardigd door de „Wissenschaftlich - Technische Werkstätten, Weilheim OBB (Dr. K. Slevogt)”. Deze cel is geschikt voor een ϵ bereik van 1.8-3, bezit een eigen $\text{tg } \delta$ van $2 \cdot 10^{-4}$ en heeft een werkzaam volume van 20 ml.



Figuur 5
 Schema van de cel gebruikt bij
 de metingen van 0.5 - 300 kHz.

Thermostaat. De thermostaat was dezelfde als ook voor de hoog-
 frequente metingen werd gebruikt.

b. Meetmethode

Zoals in fig. 5 te zien is, hebben we de cel voorzien van een peervormig voorraadvatje. Dit vaatje werd gevuld met de te meten oplossing, waarna deze door middel van een rubber knijpballon kon worden opgepompt, totdat de cel volledig was gevuld.

De brug werd in balans gebracht nog vóórdat de cel was aangesloten. Door het parallel schakelen van een variabele meetcondensator van het fabrikaat General Radio, type 722N, aan de condensator C_P was het mogelijk de beginstand van C_N steeds op een vaste waarde te houden, die om later aan te geven redenen liefst zo klein mogelijk moest worden gekozen. Wij gebruikten hiervoor meestal de waarde $250\mu\text{F}$. Nadat deze waarde en ook de beginwaarde van de variabele condensator C_B , die geijkt is in dissipatiefactor $\times 100$, genoteerd was, werd de cel aangesloten, de brug opnieuw in balans gebracht en ook de beide eindwaarden genoteerd.

H o o f d s t u k I I I

B E R E K E N I N G V A N D E D I E L E C T R I S C H E C O N S T A N T E, D E V E R L I E S F A C T O R E N D E D I S S I P A T I E F A C T O R

1. Frequentiebereik van 0.5 - 30 MHz

a. Berekening van ϵ'

Om uit de afgelezen beginwaarde C_1 en eindwaarde C_2 van de condensator C_B de capaciteit van de onbekende condensator te kunnen berekenen, moeten deze waarden eerst nog nader gecorrigeerd worden. Allereerst is een correctie noodzakelijk voor de invloed van de zelfinductie L_c van de condensator C_B (zie fig. 2). Aangezien deze correctie een belangrijk percentage van de gevonden waarden kan uitmaken is het noodzakelijk om de waarde van L_c nauwkeurig te kennen. Er bestonden nu aanwijzingen, dat de door General Radio opgegeven waarde [15] niet juist was. Daarom werd deze grootte door ons opnieuw bepaald. Wij volgden daarbij een methode door Sinclair [17] aangegeven.

Een kleine, vaste condensator van $\pm 85\mu\text{F}$ werd bij een bepaalde frequentie gemeten met telkens een andere beginstand C_1 van de condensator C_B . Zoals reeds vermeld moet, wanneer de condensator C_B een beginstand C_1 aanwijst, deze waarde nog nader gecorrigeerd worden voor de invloed van L_c , waardoor de effectieve capaciteit op de aansluitklemmen wordt:

$$C_1^* = C_1 / (1 - \omega^2 L_c C_1) . \quad (3.1)$$

Ook de eindstand C_2 moet voor L_c gecorrigeerd worden en wordt dus:

$$C_2^* = C_2 / (1 - \omega^2 L_c C_2) . \quad (3.2)$$

Het verschil:

$$C_x^* = C_1^* - C_2^* \quad (3.3)$$

moet nu voor de verschillende beginstanden constant zijn. (Dit is nog niet de ware capaciteit C_x van de vaste condensator, want ook C_x^* moet op zijn beurt weer gecorrigeerd worden en wel voor L'). Nu is:

$$C_x^* = C_1^* - C_2^* = C_1/(1 - \omega^2 L_c C_1) - C_2/(1 - \omega^2 L_c C_2) \cong (C_1 - C_2)/\{1 - \omega^2 L_c (C_1 + C_2)\} . \quad (3.4)$$

Wanneer nu $C_1 - C_2$ wordt uitgezet tegen $C_1 + C_2$ wordt een rechte lijn verkregen met een helling gelijk aan $-\omega^2 L_c C_x^*$ en een intercept met de ordinaat-as gelijk aan C_x^* . De zelfinductie L_c kan dus worden berekend uit:

$$L_c = - (1/\omega^2) (\text{helling/intercept}) . \quad (3.5)$$

Het bleek nu dat de door General Radió opgegeven waarde niet juist was, maar voor onze brug 5.3×10^{-9} henry bedroeg bij 30 MHz. Bovendien bleek dat L_c frequentie-afhankelijk was en bij afnemende frequentie lineair afnam tot 4.2×10^{-9} henry bij 1 MHz. Met behulp van deze voor L_c gevonden waarden werden nu de afgelezen begin- en eindwaarden C_1 en C_2 van de precisie condensator C_B , nadat eerst nog een schaalcorrectie was toegepast met behulp van een door General Radio bij de brug geleverde tabel, volgens (3.1) en (3.2) gecorrigeerd en vervolgens van elkaar afgetrokken (3.3). De zo gevonden waarde C_x^* moet op zijn beurt weer gecorrigeerd worden voor L' , zoals reeds werd vermeld. Nu bezit ook de cel een zelfinductie L_x , en aangezien deze in serie staat met L' kunnen deze beide zelfinducties samengevoegd worden tot:

$$L_x' = L' + L_x . \quad (3.6)$$

Om de waarde van deze L_x' te kunnen bepalen gebruikten we de relatie:

$$C_x = C_x^*/(1 + \omega^2 L_x' C_x^*) , \quad (3.7)$$

welke relatie tevens aangeeft op welke wijze C_x^* gecorrigeerd moet worden om de werkelijke waarde C_x te vinden. Uit (3.7) volgt dat als we $1/C_x^*$ uitzetten tegen ω^2 een rechte lijn moet worden verkregen waarvan de helling L_x' bepaalt. We hebben nu een aantal metingen uitgevoerd met benzeen, hexaan, broombenzeen en isopropylalcohol. Het merkwaardige resultaat was, dat bij ieder van deze stoffen een andere helling werd verkregen, die een functie was van C_x , welke functie we nader konden bepalen als:

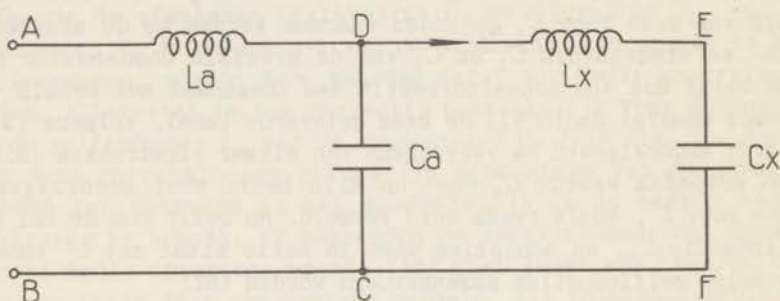
$$L_x' = 0.0545 + 0.700/C_x , \quad (3.8)$$

terwijl men toch verwachten zou, dat L_x' een constante waarde zou hebben. We hebben getracht hiervoor een theoretische verklaring te vinden en deze als volgt gevonden.

De cel wordt via een aansluitstuk aan de brug geschroefd. Dit

aansluitstuk heeft zowel een capaciteit C_a als een zelfinductie L_a . Ook de cel heeft behalve een capaciteit C_x een zelfinductie L_x . Bekijken we het schema van figuur 6, dan stelt het circuit ABCD het aansluitstuk voor en het circuit ABCFED het aansluitstuk plus cel. De cel kan door middel van een contact (bij D aangeduid door een pijl) in het circuit worden gebracht. Zoals reeds beschreven is, geschiedt de meting door de brug in balans te brengen vóórdat de cel is aangesloten en nádat de cel is aangesloten. Ook als de cel dus niet is aangesloten bevindt het aansluitstuk zich in het circuit. De effectieve capaciteit van het aansluitstuk op de aansluitklemmen A en B van de brug bedraagt:

$$C_a^* = C_a / (1 - \omega^2 L_a C_a) . \quad (3.9)$$



Figuur 6
Schema van de aansluiting van de cel
aan de „Twin-T” brug (fig. 1).

Na aansluiting van de cel bedraagt de effectieve capaciteit op de klemmen:

$$C_b^* = (C_a + C_x^*) / \{1 - \omega^2 L_a (C_a + C_x^*)\} , \quad (3.10)$$

waarin:

$$C_x^* = C_x / (1 - \omega^2 L_x C_x) . \quad (3.11)$$

Nu is:

$$C_x^* = C_b^* - C_a^* = C_x^* / \{1 - \omega^2 L_a (C_a + C_x^*)\} \{1 - \omega^2 L_a C_a\} \quad (3.12)$$

en dus:

$$1/C_x^* \cong \{1 - \omega^2 L_a (2 C_a + C_x^*)\} / C_x^* . \quad (3.13)$$

Na invullen van (3.11) krijgt men:

$$1/C_x^* \cong 1/C_x - \omega^2 (L_x + L_a + 2 C_a L_a / C_x) . \quad (3.14)$$

Indien dus $1/C_x^*$ wordt uitgezet tegen ω^2 , wordt een rechte lijn verkregen, waarvan de helling niet L_x' bepaalt maar:

$$L_x'' = L_x + L_a + 2C_a L_a / C_x . \quad (3.15)$$

Aangezien L_x , L_a en C_a constant zijn kan (3.15) ook geschreven worden als:

$$L_x'' = A + B/C_x , \quad (3.16)$$

hetgeen we ook experimenteel gevonden hadden.

Uit (3.8) volgt dat:

$$L_x + L_a = 0.054^5 \quad \text{en} \quad 2C_a L_a = 0.700 . \quad (3.17)$$

De waarde van C_a kon uit metingen worden bepaald en bedroeg 16.75 pF waaruit volgt voor L_x : $33.5 \times 10^{-3} \mu$ henry en voor L_a : $21.0 \times 10^{-3} \mu$ henry.

Met behulp van (3.8) kon voor iedere stof zijn eigen specifieke L_x'' berekend worden, welke waarde werd gebruikt in formule (3.7) in plaats van L_x' om daarmee C_x te kunnen berekenen. De zo gevonden waarde C_x stelt nu de totale capaciteit van de cel voor. Hij kan gesplitst worden in een nuttige en een parasitaire capaciteit:

$$C_x = C_n + C_p = K \epsilon' + C_p , \quad (3.18)$$

waarin K een constante van de cel voorstelt, afhankelijk van de dimensies van de elektroden en de afstand daartussen, en ϵ' het reële deel van de diëlectrische constante van het diëlectricum.

De K en de C_p konden worden bepaald door een aantal metingen van C_x uit te voeren met vloeistoffen waarvan de ϵ en de $\Delta\epsilon/\Delta t$ nauwkeurig bekend waren [18]. We gebruikten hiervoor:

$$\text{benzeen} \quad \epsilon_{20^\circ} = 2.2821 \quad - \Delta\epsilon/\Delta t = 0.00199$$

$$\text{en hexaan} \quad \epsilon_{20^\circ} = 1.888 \quad - \Delta\epsilon/\Delta t = 0.0015$$

en vonden zo voor:

$$K = 30.55 \pm 0.03$$

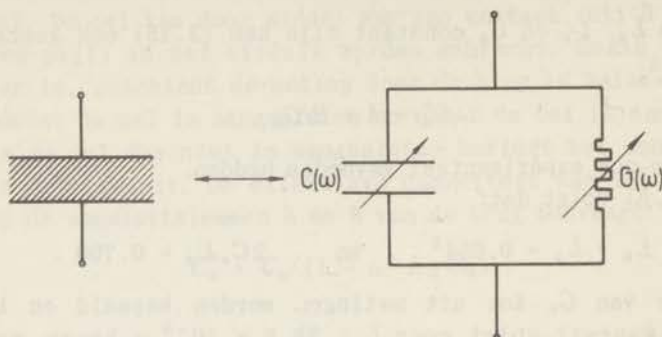
$$\text{en} \quad C_p = 5.45 \pm 0.02 .$$

Derhalve kan worden ϵ' worden berekend uit:

$$\epsilon' = (C_x - 5.45)/30.55 . \quad (3.19)$$

b. Berekening van ϵ'' .

Een condensator met verlies kan voorgesteld worden als de parallel combinatie van een frequentie-afhankelijke capacitantie



Figuur 7
Vervangingsschema voor een
condensator met verlies.

en een frequentie-afhankelijke conductantie, hetgeen leidt tot de betrekking:

$$\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon' = G/\omega C,$$

waaruit volgt:

$$\epsilon'' = G/\omega K. \quad (3.20)$$

Ook de gemeten conductantie moet voor de parasitaire impedanties gecorrigeerd worden. General Radio geeft hiervoor de volgende formule [15]:

$$G_x = \frac{G (1 - \omega^2 L'' C_1^*)^2 + R_c \omega B_x^* (C_1^* + C_2^*)}{(1 + \omega L_x' B_x^*)^2} \quad (3.21)$$

waarin G de gemeten conductantiewaarde voorstelt en B_x^* gelijk is aan $\omega (C_1^* - C_2^*)$.

Slechts voor de frequenties 1, 3, 10 en 30 MHz is de waarde van G direct op de brug afleesbaar. Bij andere frequenties moet de afgelezen waarde nog met $(f/f_0)^2$ worden vermenigvuldigd, waarin f de frequentie voorstelt waarbij gemeten wordt en f_0 diegene van de vier genoemde frequenties is die het dichtst hierbij ligt.

Aangezien, zoals uit fig. 6 blijkt, de cel niet direct, maar via een aansluitstuk op de brug wordt aangesloten bleek het nodig de formule voor G_x als volgt te wijzigen:

$$G_x = \frac{G \{1 - \omega^2 L'' (C_a^* + C_1^*)\}^2 + R_c \omega B_x^* (C_1^* + C_2^*)}{(1 + \omega L_x'' B_x^*)^2}, \quad (3.22)$$

waarin C_a^* en L_x'' dezelfde betekenis hebben als in de vorige paragraaf vermeld. Ook deze formule bleek tenslotte nog nadere correctie te behoeven. Bij de voorbereidende experimenten was ons nl. opgevallen, dat de curven verkregen door ε'' uit te zetten tegen $\log f$, waarbij ε'' berekend was uit G_x verkregen uit formule (3.22), voor onze polymeeroplossingen altijd het volgende beeld vertoonden. Na een aanvankelijke stijging trad er een lichte daling op en daarna bij toenemende frequentie een verdere sterke stijging.

Nu waren er twee mogelijkheden: óf het werkelijke maximum was nog niet bereikt en de lichte daling had geen reële betekenis, maar zou te wijten zijn aan een of andere onvolkomenheid in onze metingen, óf de daling betekende dat het maximum wel was bereikt, maar dan was de verdere stijging vooralsnog onbegrijpelijk. Nu heeft in formule (3.21) de term $R_c \omega B_x^* (C_1^* + C_2^*)$ het karakter van een correctieterm, die zijn oorzaak vindt in de aanwezigheid van R_c in de condensator C_B . Het ligt dus voor de hand om ook in de tak van het circuit waarin zich de meetcel bevindt een weerstand R_x aan te nemen opdat een goede balans mogelijk wordt. Een hernieuwde berekening van de betrekking voor G_x , met inachtneming van de weerstand R_x , leverde op:

$$G_x = \frac{G \{1 - \omega^2 L'' (C_a^* + C_1^*)\}^2 + R_c \omega B_x^* (C_1^* + C_2^*)}{(1 + \omega L_x'' B_x^*)^2} - R_x \omega^2 C_x^2. \quad (3.23)$$

Het probleem was nu de R_x te bepalen. Het was ons al opgevallen, dat ook de ε'' voor het zuivere oplosmiddel - waarbij ε'' weer verkregen was uit de G_x berekend met (3.22) - met de frequentie toenam, terwijl de ε' constant bleef. Aangezien er in dit geval geen sprake kon zijn van een verlies, lag het voor de hand te veronderstellen dat dit te wijten zou zijn aan het ontbreken van de correctieterm $R_x \omega^2 C_x^2$ zoals die voorkomt in (3.23), in tegenstelling tot een van andere zijde geopperde mogelijkheid van een aantasting van de (vergulde) elektroden door het oplosmiddel.

De eis dat ε'' voor het zuivere oplosmiddel niet met de frequentie verandert, verschaft ons nu de mogelijkheid R_x te berekenen. Het bleek dat R_x frequentie-afhankelijk was en met toenemende frequentie toenam, hetgeen duidt op een „skin“-effect. Een bevestiging van de juistheid van de gevonden waarden leverde een nauwkeurige meting van de lege cel op. Ook hier bleek de ε'' .

met toenemende frequentie toe te nemen. Een hernieuwde berekening van ϵ'' met behulp van (3.23) en met gebruik van de voor R_x gevonden waarden, deed echter ϵ'' voor iedere frequentie nul worden.

2. Frequentiegebied van 0.05 - 300 kHz

a. Berekening van ϵ'

Nadat in de afgelezen beginwaarde C_1 en eindwaarde C_2 van de condensator C_N een schaalcorrectie was aangebracht met behulp van een door General Radio bij de brug geleverde ijktabel, werden deze waarden van elkaar afgetrokken, hetgeen direct de capaciteit C_x van de onbekende condensator opleverde. Deze capaciteit kan weer gesplitst worden in een nuttige en een parasitaire capaciteit:

$$C_x = C_n + C_p = K \epsilon' + C_p ,$$

waarin K weer de constante van de cel voorstelt. Om deze constante te bepalen werd de cel geijkt met toluen en dioxaan.

$$\epsilon_{25^\circ} \text{ toluen is } 2.3661 \quad \text{ref. [19]}$$

$$\epsilon_{20^\circ} \text{ 1.4 dioxaan is } 2.314 ; \quad -\Delta\epsilon/\Delta t = 0.00338 \quad \text{ref. [18]}$$

Gevonden werd:

$$K = 34.44 \text{ pF} \pm 0.03 ,$$

$$C_p = 6.92 \text{ pF} \pm 0.02 ,$$

zodat ϵ' berekend kon worden uit:

$$\epsilon' = \frac{C_x - 6.92}{34.44} . \quad (3.24)$$

b. Berekening van de dissipatiefactor D

De dissipatiefactor $\times 100$ is slechts direct afleesbaar voor vier frequenties nl. 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz en 100 kHz. Bij andere frequenties f moet de afgelezen waarde nog vermenigvuldigd worden met f/f_0 , waarin f_0 diegene van de vier genoemde frequenties voorstelt, die het dichtste bij f ligt.

Bij gebruik van de substitutie-methode moet de aldus gevonden waarde ook nog vermenigvuldigd worden met C_1/C_x [20], zodat de onbekende dissipatiefactor D_x tenslotte kan worden berekend uit:

$$D_x = 0.01 (C_1/C_x) (D_2 - D_1) (f/f_0) . \quad (3.25)$$

Hierin stellen de indices 1 en 2 de begin- resp. eindwaarden voor en wordt onder C_x verstaan $C_1 - C_2$.

3. Foutenbeschouwing

Volgens General Radio bedraagt bij de Twin-T brug de maximale fout in de capacitantie $\pm 0.8 \mu\mu\text{F}$. De reproduceerbaarheid van de afgelezen waarden bleek echter steeds beter dan $0.1 \mu\mu\text{F}$, wat voor de door ons gemeten waarden neerkomt op beter dan 1%. Dit is dus de nauwkeurigheid van vergelijkende metingen.

De fout in de conductantie hangt van verschillende factoren af. General Radio geeft als maximale waarde \pm (2% van de afgelezen waarde + 0.1% van de volle schaal). Binnen het door ons gemeten gebied komt dit neer op een maximale fout van $\pm 7\%$. In de meerderheid der gevallen konden de afgelezen waarden volkomen gereproduceerd worden, in de overige gevallen werd over een aantal waarnemingen gemiddeld, waardoor de fout kon worden teruggebracht tot maximaal 3%.

De capacitantiemetingen met de „type 716-C Capacitance-Bridge” kunnen volgens General Radio [20] verricht worden met een maximale fout van $0.2 \mu\mu\text{F}$. In de praktijk bleek dit echter neer te komen op $\pm 1\%$.

De nauwkeurigheid van de berekende dissipatiefactor was $(0.00005 \times C_1/C_x)$ óf (2%), welk van de waarden het grootste is. Door de beginwaarde C_1 zo klein mogelijk te houden kon de nauwkeurigheid dus worden opgevoerd. In ons geval bedroeg de verhouding C_1/C_x meestal ongeveer 3, zodat de maximale fout voor kleine waarden van $\text{tg } \delta \pm 0.00015$ bedroeg en voor waarden van $\text{tg } \delta > 0.01$ ongeveer 2%.

H o o f d s t u k I V

F R A C T I O N E R I N G E N K A R A K T E R I S E R I N G
V A N H E T P O L Y O X Y E T H Y L E E N G L Y C O L

1. Fractionering

De ons ter beschikking staande monsters polyoxyethyleenglycol (PEG) waren afkomstig van „Carbide and Carbon Chemicals Company” (M.G. \approx 4000 en 20.000) en van „Anorgana G.M.B.H.”, München (M.G. \approx 10.000 en 20.000). Zij werden door oplossen in chloroform en afcentrifugeren van eventuele verontreinigingen bevrijd, daarna in benzeen opgelost en door uitgieten in de tienvoudige hoeveelheid cyclohexaan neergeslagen. Het resultaat was een tamelijk fijn wit poeder, dat zich gemakkelijk verder liet verwerken.

Als fractioneringsmethode werd gebruikt een methode door Schulz en Nordt in 1940 beschreven [21]. Deze methode komt hierop neer dat een fractionering van het PEG verkregen kan worden door dit zich te laten verdelen tussen twee vloeibare fasen en wel tussen water als de ene fase en een mengsel, bestaande uit chloroform en benzeen met verschillende benzeenconcentraties γ (γ in vol.% gemeten) als de andere fase. Hoewel de theoretische overwegingen die aan hun methode ten grondslag liggen niet geheel juist waren [22] - zij schreven een verdeling van de moleculen tussen twee vloeibare fasen toe aan een verschil in potentiële energie, hoewel de grootste bijdrage komt van de entropie - blijkt deze methode in de praktijk goed te voldoen.

Voor het gemak zullen we in het vervolg de monsters PEG afkomstig van „Carbide and Carbon” aanduiden met PEG A en die afkomstig van „Anorgana” met PEG D.

Aan 2 l. waterige oplossing, die 10 gram PEG A 20.000 bevatte, werd 50 ml van een chloroform-benzeen mengsel toegevoegd. Dit mengsel werd 2 à 3 uur rustig geroerd, waarbij zoveel mogelijk werd getracht deze emulsie vorming te vermijden. Na 4 uur staan werd het grootste deel van de waterlaag gedecanteerd en de rest met behulp van een scheidrecter verwijderd. De chloroform-benzeenlaag werd via een waterafstotend filter in een destilleerkolfje gebracht en onder verminderde druk afgedampt tot het oplosmiddel grotendeels was verdwenen. Het viskeuze residu werd in

weinig benzeen opgenomen en vervolgens met behulp van een druppeltrechter aan een krachtig geroerde tienvoudige hoeveelheid cyclohexaan toegedruppeld, waardoor de geëxtraheerde fractie als fijn wit poeder neersloeg. Het werd op een G 4 glasfilter afgezogen, in vacuo bij 35°C gedroogd en vervolgens gewogen.

Door herhaling van de gehele procedure kon telkens een volgende fractie worden verkregen, door de benzeenconcentratie in het chloroform-benzeemengsel geleidelijk af te laten nemen. Op geheel analoge wijze werd ook PEG A 4000 gefractioneerd.

Experimentele gegevens blijken uit de tabel:

PEG A 20.000, totaal 10 gr.				PEG A 4000, totaal 30 gr.			
fractie	γ	Δm	$m = \sum \Delta m$	fractie	γ	Δm	$m = \sum \Delta m$
1	0.55	0.4	0.4	0	0.46	-	-
2	0.53	0.6	1.0	1	0.42	0.3	0.3
3	0.51	1.0	2.0	2	0.38	0.6	0.9
4	0.49	1.4	3.4	3	0.34	1.1	2.0
5	0.47	2.9	6.3	4	0.30	4.6	6.6
6	0.45	2.1	8.4	5	0.26	4.1	10.7
7	0.40	1.1	9.5	6	0.22	2.3	13.0

Met behulp van deze gegevens was het mogelijk om een z.g. integrale verdelingscurve te verkrijgen door m uit te zetten tegen γ . Het blijkt dan dat de curve voor PEG A 20.000 een buigpunt bij $\gamma = 0.47$ bezat en PEG A 4000 een bij $\gamma = 0.30$. Op analoge wijze werd voor PEG D 10.000 een buigpunt verkregen bij $\gamma = 0.38$.

Na dit voorbereidende onderzoek werd PEG A 20.000 en PEG D 10.000 op grotere schaal gefractioneerd.

In 3 l H₂O werd 15 g PEG 20.000 opgelost en deze oplossing telkens met porties van 75 ml chloroform-benzeemengsel geëxtraheerd. Er werd met vier waterige oplossingen tegelijkertijd gewerkt, zodat in totaal dus 60 g PEG 20.000 aan fractionering werd onderworpen. Steeds werden overeenkomstige fracties samengevoegd. Tengevolge van sterke emulsievorming tijdens het roeren kon het decanteren soms pas na 1 à 2 dagen geschieden. Bij de fractionering van PEG D 10.000 werd daarom in plaats van roerders gebruik gemaakt van een schudmachine, waardoor emulsievorming in veel geringere mate optrad.

Het resultaat van de beide fractioneringen blijkt uit de volgende tabel:

PEG A 20.000, totaal 60 g.			PEG D 10.000, totaal 60 g.		
fractie	γ	opbrengst	fractie	γ	opbrengst
I	0.49	niet gewogen	I	0.40	niet gewogen
IIA	0.45	13 g	II	0.36	24 g
IIB	0.45	9 g			

Op analoge wijze werd ook PEG A 4000 (30 g) gefractioneerd met als resultaat:

fractie	γ	opbrengst
I	0.32	niet gewogen
II	0.28	8 g

De verkregen fracties werden na oplossen in benzeen en weer neerslaan door uitgieten in cyclohexaan, in vacuo bij 35°C gedroogd en in een exsiccator boven P₂O₅ bewaard. Voor de diëlectrische metingen werden gebruikt:

PEG A 4.000	Fractie II
PEG A 20.000	Fractie IIB
PEG D 10.000	Fractie II

2. Karakterisering van de fracties

Ter bepaling van het moleculair gewicht werd het grens-viscositeitsgeval $[\eta]$ van zuivere PEG monsters bepaald in benzeen, dioxaan of water. Deze grootte kan worden verkregen door de specifieke viscositeit $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ te meten als functie van de concentratie c . Bij kleine concentraties kan de specifieke viscositeit als functie van de concentratie in een reeks worden ontwikkeld:

$$\eta_{sp} = [\eta] c + B c^2 + C c^3 \dots \quad (4.1)$$

Het grens-viscositeitsgetal kan dan gevonden worden door η_{sp}/c te extrapoleren naar $c = 0$.

In overeenstemming met onderzoeken van Staudinger [23] mogen we aannemen dat er bij de viscositeitsmetingen van PEG oplossingen geen effect van de schuifspanningsgradiënt optreedt, hetgeen in een onlangs verschenen publicatie van Rempp wordt bevestigd [24]. Volgens deze auteur kan het verband tussen het grens-

viscositeitsgetal $[\eta]$ en het moleculair gewicht van PEG voorgesteld worden door de formule:

$$[\eta] - [\eta]_0 = K M^a \quad (4.2)$$

Voor een aantal oplosmiddelen w.o. benzeen, dioxaan en water heeft Rempp de constanten $[\eta]_0$, K en a bepaald:

	$[\eta]_0$	K	a
benzeen	0	0.048	0.68
dioxaan	0.75	0.035	0.71
water	2	0.016	0.76

Tabel 1 geeft een overzicht van de resultaten van de verschillende metingen. De hierin voorkomende waarden voor M werden met behulp van formule (4.2) berekend.

Tabel 1

	$[\eta]$ cm ³ .g ⁻¹ in benzeen	$[\eta]$ cm ³ .g ⁻¹ in dioxaan	$[\eta]$ cm ³ .g ⁻¹ in water	M
PEG A 4.000, fractie II	9.8	9.75		2500
PEG A 20.000, fractie IIB			50.1	25000
PEG D 10.000, fractie II	21.4			8000
PEG D 20.000, ongefractioneerde	36.4			17000

H o o f d s t u k V

R E S U L T A T E N V A N D E D I Ë L E C T R I S C H E M E T I N G E N

1. Metingen in het gebied van 5 - 20 MHz

De metingen werden verricht aan 20 gew.% oplossingen van PEG in toluen * met MG 2500, resp. 25.000, bij temperaturen van -50°C, -40°C en -30°C. Er zij hier nadrukkelijk vermeld, dat bij deze temperaturen de oplossing niet meer vloeibaar was, maar in de geltoestand.

Wij zullen een overzicht van de verkregen resultaten geven in de vorm van een aantal tabellen en grafieken.

In de tabellen 2 en 3 is voor PEG A 4000, fractie II (M.G. 2500) resp. PEG A 20.000, fractie IIB (M.G. 25.000) bij iedere temperatuur en frequentie de waarde van ϵ' en ϵ'' : vermeld, zoals die werd berekend met de formules (3.19) en (3.20). In de figuren 8 en 9 zijn de waarden voor ϵ'' : uitgezet tegen $\log f$ en de curven getrokken die het beste bij de resultaten aansloten.

Een maat voor de afwijking van de experimentele curven van die voorspeld door de formule van Debye wordt gegeven door de factor α in de empirische relatie van Fuoss en Kirkwood [25]:

$$\epsilon'' = \epsilon_m'' \operatorname{sech} [\alpha \ln f/f_m] , \quad (5.1)$$

waarin ϵ_m'' de maximum waarde van ϵ'' : voorstelt en f_m de frequentie waarbij dit maximum optreedt. Hoe meer de waarde van α afwijkt van 1, des te meer wijkt de experimentele curve af van die van Debye met één relaxatietijd. De factor α kan worden bepaald door $\cosh^{-1} (\epsilon_m''/\epsilon'')$ uit te zetten tegen $\ln f$, waardoor een rechte lijn moet worden verkregen, waarvan de helling de waarde van α bepaalt. Voor de berekening van $\cosh^{-1} (\epsilon_m''/\epsilon'')$ werden niet de gevonden waarden van ϵ'' : gebruikt, maar de waarden ϵ'' : die behoren bij de curven van fig. 8 en 9. Ook deze waarden zijn in de tabellen vermeld.

* Hiervoor gebruikten we toluen p.a. van Merck. Het werd gefractioneerd gedestilleerd en vervolgens gedroogd met watervrij calciumchloride, gevolgd door een behandeling met Na. Voor iedere proef werd telkens een gedeelte opnieuw gedestilleerd.

In de figuren 10 en 11 is $\cosh^{-1} (\epsilon_m''/\epsilon'')$ uitgezet tegen $\ln f$, waaruit blijkt dat rechte lijnen werden verkregen met een helling gelijk aan 1.

Een alternatieve methode om de overeenstemming van de experimenteel gevonden curven met die volgende uit de formule van Debye aan te kunnen tonen geeft de relatie:

$$\epsilon' = \epsilon_s - \omega\tau\epsilon'', \quad (5.2)$$

welke relatie afgeleid kan worden uit (1.1).

Door $\omega\epsilon''$ uit te zetten tegen ϵ' moet dan een rechte lijn worden verkregen, waarvan de helling τ bepaalt en het intercept met de ϵ' -as ϵ_s [30].

Een voorbeeld hiervan wordt gegeven in figuur 12, die een beeld geeft van deze lijnen, verkregen uit metingen aan PEG A 4000, fractie II (M.G. 2500) bij $T = 222^\circ.9$ K en PEG A 20.000, fractie IIB (M.G. 25.000) bij $T = 223^\circ.2$ K. Uit deze figuur blijkt tevens, dat de lijnen een gelijke helling bezitten, waaruit volgt dat de relaxatietijd voor beide gevallen gelijk is.

In tabel 4 wordt tenslotte een overzicht gegeven van de verkregen resultaten. De hier vermelde waarden voor ϵ_s en ϵ_∞ werden berekend met de formules uit de fenomenologische theorie voor één relaxatietijd:

$$\epsilon_m' = (\epsilon_s + \epsilon_\infty)/2, \quad (5.3)$$

$$\epsilon_m'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2. \quad (5.4)$$

De waarden voor ϵ_∞ , de diëlectrische constanten van tolueen, werden bepaald door de waarden die in de literatuur voor verschillende temperaturen worden gegeven [19], tegen deze temperaturen uit te zetten en dan te interpoleren. De waarden voor de kritische frequenties werden bepaald uit het snijpunt van de rechte lijnen in de figuren 10 en 11 met de abscis en de relaxatietijden τ tenslotte berekend uit:

$$\tau = 1/2 \pi f_{cr}. \quad (5.5)$$

2. Metingen in het gebied van 0.5 - 300 kHz

In dit frequentiegebied werden metingen verricht aan de volgende oplossingen:

- a) 20 gew.% oplossing van PEG (M.G. 17.000) in tolueen bij $+ 40^\circ\text{C}$, $+ 24^\circ\text{C}$ en $- 51^\circ.4$ C. Bij $+ 40^\circ\text{C}$ was de oplossing vloeibaar, bij $+ 24^\circ\text{C}$ en $- 51^\circ.4$ C in gel-toestand.

- b) 20 gew.% oplossing van PEG (M.G. 8000) in toluen bij + 41°C, + 22°C en - 51°.4 C. Ook deze oplossing was bij + 41°C vloeibaar en bij + 22°C en - 51°.4 C in gel-toestand.
- c) 2 gew.% oplossing van PEG (M.G. 8000) in toluen bij + 41°C, + 22°C en - 51°.2 C. Deze oplossing was bij + 41°C en + 22°C vloeibaar en bij - 51°.2 C in gel-toestand.
- d) 2 gew.% oplossing van PEG (M.G. 8000) in 1,4-dioxaan * bij + 23°.5 C. De oplossing was vloeibaar.

Ook zuiver toluen (temp. + 41°C) en zuiver dioxaan (temp. + 21°C) werden gemeten.

De resultaten van deze metingen zijn neergelegd in de tabellen 5 t/m 8. De in deze tabellen vermelde waarden voor ϵ' werden berekend met formule (3.24), die voor $\tan \delta$ met formule (3.25). De figuren 13, 14, 15 en 16 geven de bijbehorende grafieken.

* Hiervoor gebruikten we dioxaan puriss. van Merck. Om eventuele peroxyden te verwijderen werd het eerst aan een terugvloei-coeler gekookt met watervrij stannochloride, waarna het ter verdere zuivering nog gekookt werd met Na, gevolgd door een gefractioneerde destillatie.

Tabel 2

Diëlectrische constanten en verliesfactoren van polyoxyethyleenglycol in toluëen.
Concentratie: 20 g/100 g.
Mol. gewicht: 2500.

Gebruikt monster: PEG A 4000, fractie II.

De onder kolom ϵ'' vermelde waarden zijn de waarden voor ϵ'' die volgen uit de curven die het beste bij de experimenteel gevonden waarden aansluiten.

f in MHz	T = 222°.9 K					T = 233°.3 K					T = 242°.8 K				
	ϵ'	ϵ''	ϵ''	ϵ''	$\cosh^{-1} \epsilon''/\epsilon''$	ϵ'	ϵ''	ϵ''	ϵ''	$\cosh^{-1} \epsilon''/\epsilon''$	ϵ'	ϵ''	ϵ''	ϵ''	$\cosh^{-1} \epsilon''/\epsilon''$
5	2.573	0.0122 ^s	0.0123	0.16	0.16	2.557	0.0148	0.0148	0.0148	0.28 ^s	2.538	0.0164	0.0159	0.0159	0.49 ^s
5.5	2.572	0.0119	0.0124 ^s	—	—	2.556	0.0155 ^s	0.0151 ^s	0.0151 ^s	0.18 ^s	—	—	—	—	—
6	2.571	0.0124 ^s	0.0124 ^s	—	—	2.554	0.0152 ^s	0.0153	0.0153	0.11	2.536	0.0172	0.0172	0.0172	0.28 ^s
6.5	2.570	0.0124	0.0124	0.09	0.09	2.553	0.0155	0.0154	0.0154	—	2.534	0.0176	0.0175 ^s	0.0175 ^s	0.20
7	2.569	0.0123	0.0122 ^s	0.18	0.18	2.552	0.0153	0.0153 ^s	0.0153 ^s	0.08	2.533	0.0176 ^s	0.0177	0.0177	0.15
7.5	2.568	0.0119 ^s	0.0121	0.24	0.24	—	—	—	—	—	2.532	0.0178 ^s	0.0178 ^s	0.0178 ^s	0.07
8	2.567	0.0119	0.0118 ^s	0.32	0.32	2.550	0.0151	0.0151 ^s	0.0151 ^s	0.19	2.530	0.0179	0.0179	0.0179	—
9	2.565	0.0105 ^s	0.0113	0.45	0.45	2.548	0.0144	0.0147	0.0147	0.31	2.528	0.0175 ^s	0.0177 ^s	0.0177 ^s	0.13
10	2.565	0.0108	0.0108	0.54 ^s	0.54 ^s	2.547	0.0138	0.0142	0.0142	0.41	—	—	—	—	—
11	2.564	0.0101	0.0103	0.63 ^s	0.63 ^s	2.546	0.0136 ^s	0.0136	0.0136	0.51	—	—	—	—	—
12	2.564	0.0096 ^s	0.0098	0.72	0.72	2.544	0.0132	0.0132	0.0132	0.57	2.524	0.0161	0.0164 ^s	0.0164 ^s	0.42
14	2.559	0.0093 ^s	0.0090	0.85	0.85	2.542	0.0120	0.0123 ^s	0.0123 ^s	0.69	2.513	0.0153 ^s	0.0153 ^s	0.0153 ^s	0.57
16	2.561	0.0089 ^s	0.0084 ^s	0.94	0.94	2.543	0.0123	0.0117	0.0117	0.77 ^s	2.519	0.0149	0.0145 ^s	0.0145 ^s	0.66 ^s
18	2.561	0.0092	0.0078 ^s	1.03 ^s	1.03 ^s	2.542	0.0116 ^s	0.0111	0.0111	0.85 ^s	2.518	0.0148 ^s	0.0138	0.0138	0.75 ^s

Tabel 3

Diëlectrische constanten en verliesfactoren van polyoxyethyleenglycol in toluëen.
Concentratie: 20 g/100 g.
Mol.gewicht: 25.000.

Gebruikt monster: PEG A 200000, fractie II B

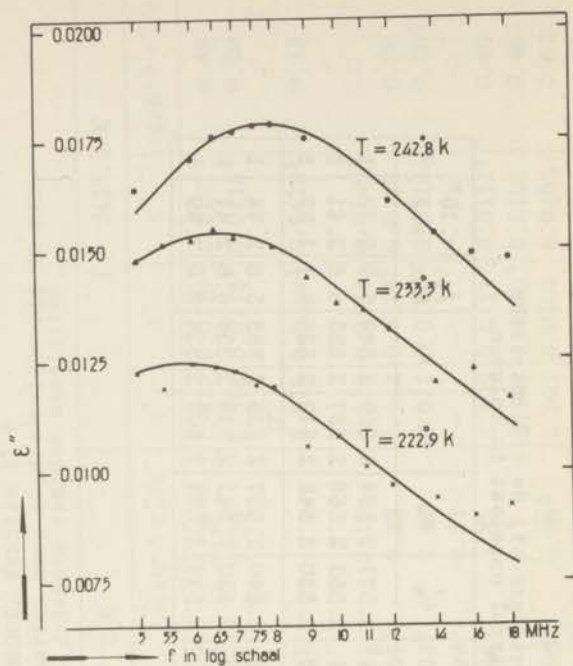
De onder kolom ϵ'' vermelde waarden zijn de waarden voor ϵ'' die volgen uit de curven die het beste bij de experimenteel gevonden waarden aansluiten.

	T = 223°.2 K				T = 233°.2 K				T = 242°.9 K						
	ϵ'	ϵ''	ϵ''	$\cosh^{-1} \epsilon''/\epsilon''$	ϵ'	ϵ''	ϵ''	$\cosh^{-1} \epsilon''/\epsilon''$	ϵ'	ϵ''	ϵ''	$\cosh^{-1} \epsilon''/\epsilon''$	ϵ'	ϵ''	$\cosh^{-1} \epsilon''/\epsilon''$
5	2.548	0.0106	0.0106 ^s	0.17	2.533	0.0107	0.0108 ^s	0.28 ^s	2.519	0.0110	0.0107 ^s	0.49	2.519	0.0110	0.0107 ^s
6	2.546	0.0108	0.0108	—	2.531	0.0112 ^s	0.0112 ^s	0.09 ^s	2.518	0.0115 ^s	0.0115 ^s	0.29	2.518	0.0115 ^s	0.0115 ^s
6.5	2.545	0.0109	0.0107 ^s	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	2.544	0.0105	0.0106 ^s	0.17	2.529	0.0114	0.0113	—	2.515	0.0119 ^s	0.0119 ^s	0.13	2.515	0.0119 ^s	0.0119 ^s
7.5	2.544	0.0104 ^s	0.0105	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	2.543	0.0103	0.0103	0.31	2.527	0.0111	0.0111	0.19	2.514	0.0121	0.0120 ^s	—	2.514	0.0121	0.0120 ^s
9	2.542	0.0094 ^s	0.0099	0.42 ^s	2.526	0.0105 ^s	0.0107 ^s	0.32	2.512	0.0119 ^s	0.0120	0.09	2.512	0.0119 ^s	0.0120
10	2.541	0.0093 ^s	0.0094 ^s	0.53	2.525	0.0103 ^s	0.0103 ^s	0.43	2.511	0.0116	0.0118	0.20 ^s	2.511	0.0116	0.0118
11	2.539	0.0090 ^s	0.0090 ^s	0.62 ^s	2.524	0.0101 ^s	0.0099 ^s	0.51	—	—	—	—	—	—	—
12	2.538	0.0085	0.0085 ^s	0.71	2.524	0.0097	0.0096 ^s	0.58	2.509	0.0111 ^s	0.0111 ^s	0.40	2.509	0.0111 ^s	0.0111 ^s
13	—	—	—	—	—	—	—	—	2.508	0.0109 ^s	0.0109	0.46	2.508	0.0109 ^s	0.0109
14	2.538	0.0080 ^s	0.0078 ^s	0.84	2.522	0.0090 ^s	0.0090 ^s	0.69 ^s	2.507	0.0107	0.0106	0.52	2.507	0.0107	0.0106
16	2.534	0.0099	0.0072 ^s	0.95 ^s	2.521	0.0086 ^s	0.0085 ^s	0.78	2.504	0.0101	0.0101	0.61	2.504	0.0101	0.0101
18	2.536	0.0068 ^s	0.0068 ^s	1.04	2.519	0.0080	0.0080 ^s	0.87	2.504	0.0100 ^s	0.0096 ^s	0.69	2.504	0.0100 ^s	0.0096 ^s

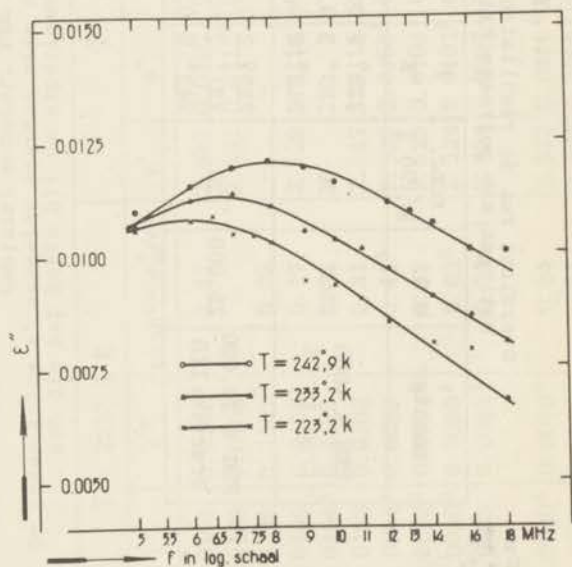
Tabel 4

Overzicht van de resultaten, verkregen bij de dielectrische metingen aan polyoxyethyleenglycol opgelost in toluen.

monster	M.G.	conc. g/100 g	T °K	ϵ_m''	ϵ_m'	ϵ_s	ϵ_∞	ϵ_0	f_{cr} MHZ	$\tau \cdot 10^8$ sec	α
PEG A 4000 fractie II	2500	20	222° 9	0.0124 ⁵	2.571	2.584	2.559	2.589	5.9	2.70	1
			233° 3	0.0154	2.553	2.568	2.537	2.555	6.6	2.41	1
			242° 8	0.0179	2.530	2.548	2.512	2.525	8.1	1.97	1
PEG A 20.000 fractie IIB	25.000	20	223° 2	0.0108	2.546	2.557	2.535	2.588	5.8	2.74	1
			233° 2	0.0113	2.530	2.541	2.518	2.556	6.6	2.41	1
			242° 9	0.0120 ⁵	2.514	2.526	2.502	2.524	8.0	1.99	1

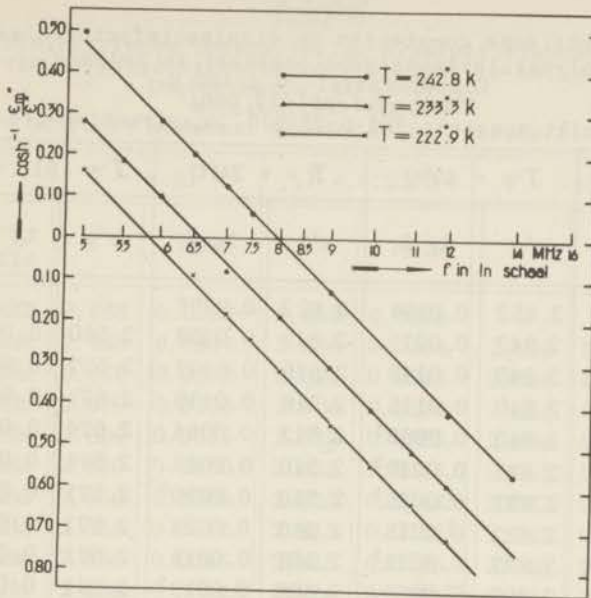


Figuur 8

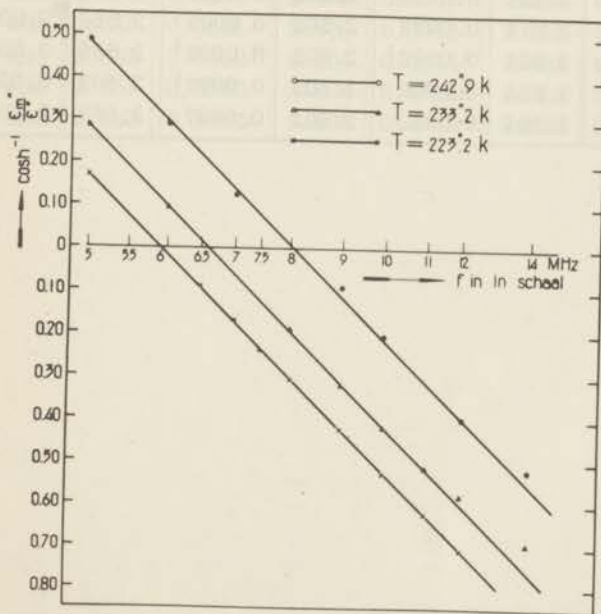


Figuur 9

Verliescurven voor PEG A 4000, fractie II, M.G. 2500 (fig. 8) en PEG A 20.000, fractie IIB, M.G. 25.000 (fig. 9), opgelost in toluen; concentratie: 20 g/100 g.



Figuur 10



Figuur 11

Rechte lijnen verkregen volgens de empirische Kirkwood-Fuoss relatie uit metingen aan PEG A.4000, fractie II, M.G. 2500 (fig.10) en PEG A 20.000, fractie IIB, M.G. 25.000 (fig.11). De helling van deze lijnen geeft de parameter α .

Tabel 5

Diëlectrische constanten en dissipatiefactoren van
 polyoxyethyleenglycol opgelost in toluëen.
 Concentratie: 20 g/100 g.
 Mol.gewicht: 17.000.
 Gebruikt monster: PEG D 20.000, ongefractioneerd.

fre- quentie	$T = + 40^{\circ}\text{C}$		$T = + 24^{\circ}\text{C}$		$T = -51^{\circ}.4 \text{ C}$	
	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$
0.3 kHz	2.852	0.0366	2.522	0.0376	-	-
0.5 kHz	2.843	0.0215	2.519	0.0228	2.580	0.0056
0.8 kHz	2.840	0.0145	2.516	0.0147	2.577	0.0040
1 kHz	2.840	0.0115	2.516	0.0116	2.577	0.0035
2 kHz	2.840	0.0060 ⁵	2.513	0.0064	2.574	0.0022 ⁵
3 kHz	2.837	0.0040 ⁵	2.510	0.0046	2.574	0.0018
5 kHz	2.837	0.0026 ⁵	2.510	0.0030 ⁵	2.571	0.0013 ⁵
8 kHz	2.837	0.0018	2.510	0.0022	2.571	0.0011 ⁵
10 kHz	2.837	0.0014 ⁵	2.508	0.0019	2.571	0.0010 ⁵
20 kHz	2.837	0.0008	2.508	0.0013 ⁵	2.571	0.0009 ⁵
30 kHz	2.834	0.0006	2.508	0.0011 ⁵	2.569	0.0009 ⁵
50 kHz	2.834	0.0004	2.508	0.0010	2.566	0.0010 ⁵
80 kHz	2.834	0.0003	2.505	0.0009	2.566	0.0012
100 kHz	2.834	0.0002 ⁵	2.505	0.0008 ⁵	2.566	0.0012 ⁵
200 khz	2.834	0.0002	2.505	0.0007 ⁵	2.563	0.0014 ⁵
300 kHz	2.834	0.0002	2.502	0.0007	2.563	0.0015 ⁵

Tabel 6

Diëlectrische constanten en dissipatiefactoren
van polyoxyethyleenglycol opgelost in toluëen.

Concentratie: 20 g/100 g.

Mol.gewicht: 8000.

Gebruikt monster: PEG D 10.000 fractie II.

fre- quentie	$T = + 41^{\circ}\text{C}$		$T = + 22^{\circ}\text{C}$		$T = -51^{\circ}.4\text{ C}$	
	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$
0.3 kHz	2.665	0.0338	2.650	0.0595	—	—
0.5 kHz	2.665	0.0207	2.638	0.0364	2.659	0.0111
0.8 kHz	2.662	0.0132	2.624	0.0241	2.656	0.0079
1 kHz	2.659	0.0107	2.624	0.0196	2.654	0.0067
2 kHz	2.659	0.0057	2.619	0.0105	2.654	0.0042
3 kHz	2.659	0.0040	2.618	0.0075	2.653	0.0035
5 kHz	2.656	0.0025	2.615	0.0048 ⁵	2.647	0.0029
8 kHz	2.656	0.0017	2.615	0.0035 ⁵	2.647	0.0025
10 kHz	2.656	0.0014	2.615	0.0030	2.644	0.0024
20 kHz	2.656	0.0007 ⁵	2.614	0.0021 ⁵	2.644	0.0023 ⁵
30 kHz	2.656	0.0005 ⁵	2.612	0.0019	2.639	0.0024 ⁵
50 kHz	2.656	0.0004	2.609	0.0016 ⁵	2.639	0.0027
80 kHz	2.653	0.0003	2.609	0.0015	2.636	0.0029
100 kHz	2.653	0.0002 ⁵	2.609	0.0014 ⁵	2.636	0.0030 ⁵
200 kHz	2.653	0.0002	2.606	0.0012 ⁵	2.633	0.0035
300 kHz	2.653	0.0002	2.606	0.0012	2.630	0.0038

Tabel 7

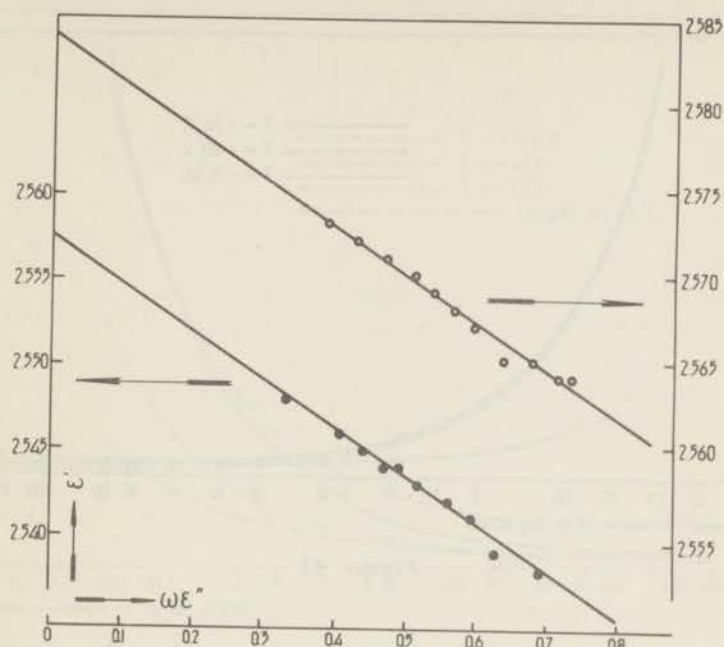
Diëlectrische constanten en dissipatiefactoren
van polyoxyethyleenglycol opgelost in toluëen.
Concentratie: 2 g/100 g.
Mol.gewicht: 8000.
Gebruikt monster: PEG D 10.000, fractie II.

fre- quentie	$T = + 41^{\circ}\text{C}$		$T = + 22^{\circ}\text{C}$		$T = -51^{\circ}.2\text{ C}$	
	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$
0.5 kHz	2.353	0.0046	2.391	0.0022	2.502	0.0043
0.8 kHz	—	—	2.391	0.0015	2.502	0.0029 ⁵
1 kHz	2.353	0.0025	2.391	0.0012	2.502	0.0025
2 kHz	2.353	0.0014	2.388	0.0006 ⁵	2.502	0.0015
3 kHz	—	—	—	—	2.499	0.0012
5 kHz	2.353	0.0007	2.388	0.0003 ⁵	2.499	0.0009
10 kHz	2.353	0.0004	2.388	0.0002 ⁵	2.496	0.0006 ⁵
20 kHz	—	—	2.388	0.0001 ⁵	2.496	0.0005
50 kHz	2.353	0.0002	2.388	0.0001	2.496	0.0004 ⁵
100 kHz	2.347	0.0001 ⁵	2.388	0.0001	2.496	0.0004
200 kHz	2.347	0.0001 ⁵	2.388	0.0001	2.496	0.0004 ⁵
300 kHz	2.347	0.0001	2.388	0.0001	2.496	0.0007

Tabel 8

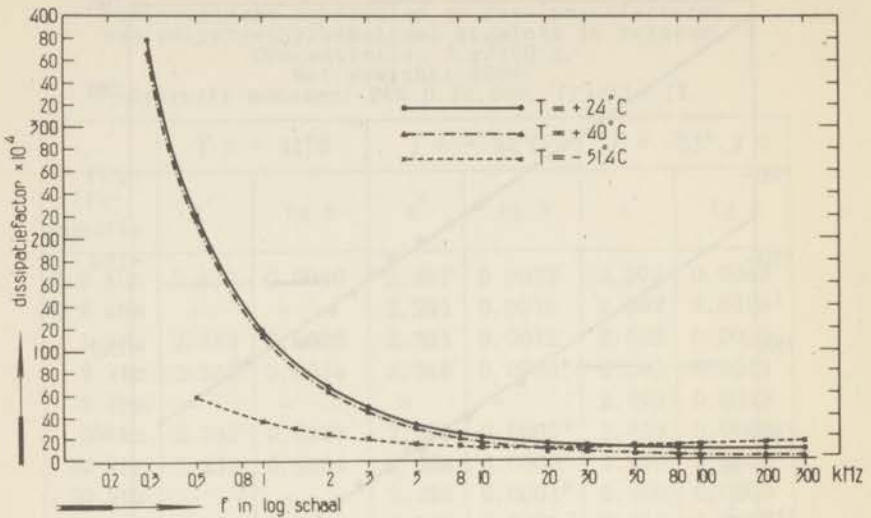
Diëlectrische constanten en dissipatiefactoren van:
1^o 2 gew.% oplossing van polyoxyethyleenglycol in
1,4-dioxaan, M.G. 8000, gebruikt monster PEG D
10.000, fractie II (Kolom I)
2^o zuiver dioxaan (kolom II)
3^o zuiver toluëen (kolom III).

fre- quentie	$T = + 23^{\circ}.5\text{ C}$		$T = + 21^{\circ}\text{C}$		$T = + 41^{\circ}\text{C}$	
	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$
0.5 kHz	2.368	0.0029 ⁵	2.312	0.0011 ⁵	2.306	0.0011
0.8 kHz	2.368	0.0018 ⁵	2.312	0.0008 ⁵	—	—
1 kHz	2.368	0.0015 ⁵	2.312	0.0007	2.306	0.0007
2 kHz	2.368	0.0008	2.312	0.0005	2.306	0.0004 ⁵
3 kHz	2.368	0.0006	2.312	0.0004	—	—
5 kHz	2.368	0.0004 ⁵	2.312	0.0003	2.306	0.0003
10 kHz	2.368	0.0003	2.309	0.0002	2.306	0.0002
20 kHz	2.368	0.0002	—	—	—	—
50 kHz	2.368	0.0001 ⁵	2.309	0.0001 ⁵	2.303	0.0001
100 kHz	2.368	0.0001	2.306	0.0001	2.303	0.0001
200 kHz	2.368	0.0001	2.306	0.0001	—	—
300 kHz	2.368	0.0001	2.306	0.0001	2.303	0.0001

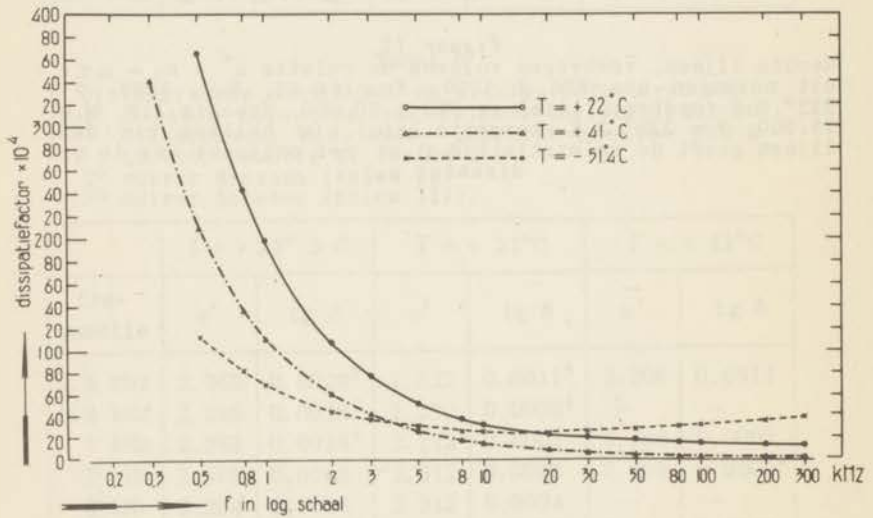


Figuur 12

Rechte lijnen, verkregen volgens de relatie $\epsilon'' = \epsilon_s - \omega\tau\epsilon''$. uit metingen aan PEG A 4000, fractie II, M.G. 2500, $T = 222.9$ K (onderste lijn) en PEG A 20.000, fractie IIB, M.G. 25.000, $T = 223.2$ K (bovenste lijn). De helling van deze lijnen geeft de relaxatietijd τ en het snijpunt met de ordinaatas ϵ_s .

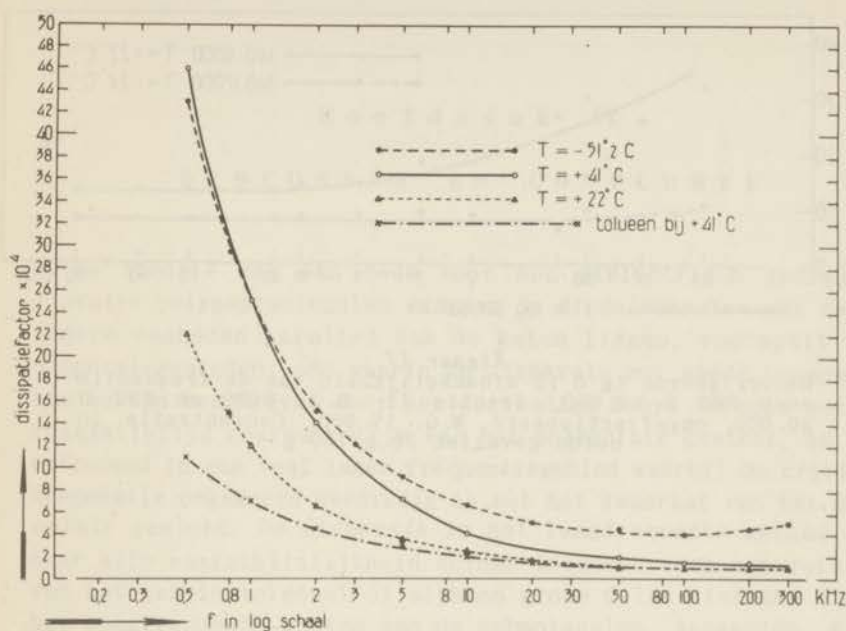


Figuur 13

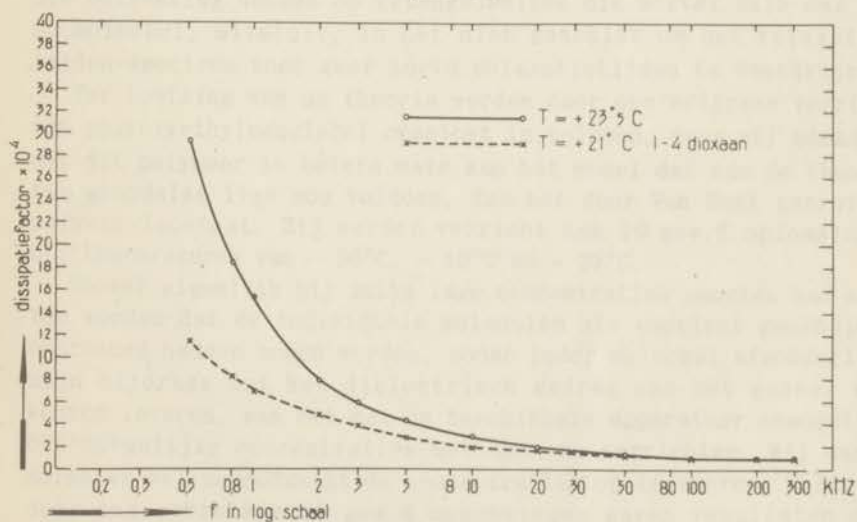


Figuur 14

Bovenstaande figuren geven $\text{tg } \delta$ in afhankelijkheid van de frequentie voor 20 gew.% oplossingen van PEG D 20.000, ongefractioneerde, M.G. 17.000 (fig. 13) en PEG D 10.000, fractie II, M.G. 8000 (fig. 14)

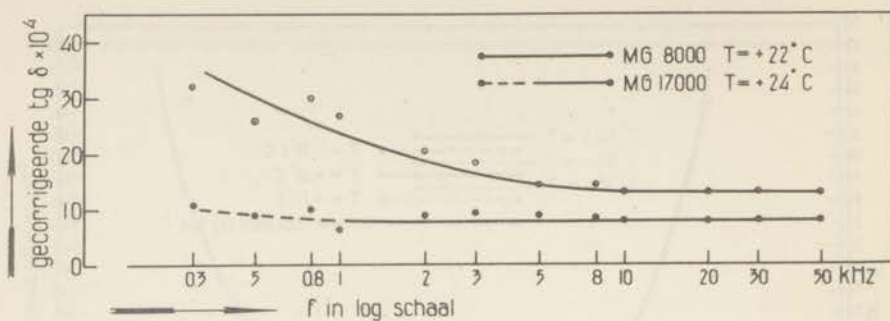


Figuur 15



Figuur 16

Bovenstaande figuren geven $\text{tg } \delta$ in afhankelijkheid van de frequentie voor 2 gew. % oplossingen van PEG D 10.000 in toluene, fractie II, M.G. 8000, alsmede voor zuiver toluene (fig. 15) en 2 gew. % oplossingen van PEG D 10.000 in dioxaan, fractie II, M.G. 8000, alsmede voor zuiver dioxaan (fig. 16).



Figuur 17
 Gecorrigeerde $\text{tg } \delta$ in afhankelijkheid van de frequentie voor PEG D 10.000, fractie II, M.G. 8000 en PEG D 20.000, ongefractioneerd, M.G. 17.000. Concentratie in beide gevallen 20 g/100 g.

H o o f d s t u k VI

D I S C U S S I E E N C O N C L U S I E

De theorie van Van Beek voor het diëlectrisch gedrag van lineaire polymeermoleculen waarvan de dipoolmomenten van de monomere eenheden parallel aan de keten liggen, voorspelt twee dispersiegebieden: één waarin de dispersie met goede benadering kan worden beschreven door een eenvoudige Debye formule met één relaxatietijd onafhankelijk van het moleculair gewicht, en één, optredend in een veel lager frequentiegebied waarbij de kritische frequentie omgekeerd evenredig is met het kwadraat van het moleculair gewicht. De dispersie in het laagfrequente gebied moet naar alle waarschijnlijkheid worden toegeschreven aan rotaties van het gehele molecuul of althans grote delen hiervan, die in het hoogfrequente gebied aan de submoleculen. Aangezien, zoals Rouse [2] heeft opgemerkt, het gebruikte model alle processen, die betrekking hebben op ketengedeeltes die korter zijn dan het submolecuul, uitsluit, is het niet geschikt om het relaxatietijden-spectrum voor zeer korte relaxatietijden te beschrijven.

Ter toetsing van de theorie werden door ons metingen verricht aan polyoxyethyleenglycol opgelost in tolueen, daar wij meenden, dat dit polymeer in betere mate aan het model dat aan de theorie ten grondslag ligt zou voldoen, dan het door Van Beek gebruikte polyvinylacetaat. Zij werden verricht aan 20 gew.% oplossingen bij temperaturen van -50°C , -40°C en -30°C .

Hoewel eigenlijk bij zulke lage concentraties gemeten had moeten worden dat de individuele moleculen als compleet gescheiden beschouwd hadden mogen worden, zodat ieder molecuul afzonderlijk zijn bijdrage tot het diëlectrisch gedrag van het geheel zou kunnen leveren, was het met de beschikbare apparatuur onmogelijk bij dergelijke concentraties metingen te verrichten. Wij waren derhalve wel genoodzaakt de concentraties op te voeren. Zelfs de door ons gebruikte 20 gew.% oplossingen gaven resultaten die bijna aan de grens van het vermogen van onze apparatuur lagen.

De lage temperaturen waren nodig om de kritische frequenties zo te verlagen, dat ook deze binnen het bereik van onze brug zouden vallen, zelfs liefst beneden de 20 MHz, omdat daardoor de nauwkeurigheid kon worden opgevoerd.

Zoals uit de in het vorige hoofdstuk gepubliceerde resultaten blijkt, treedt er bij deze temperaturen binnen het door ons gemeten gebied van 5 tot 20 MHz dispersie op. De kritische frequenties blijken daarbij onafhankelijk te zijn van het moleculair gewicht. De parameter α uit de Fuoss-Kirkwood relatie (5.1) blijkt in alle gevallen gelijk te zijn aan 1, zodat de verliescurven zuivere Debye curven zijn.

Tot zoverre is dit resultaat dus in overeenstemming met de theorie.

Pogingen door ons ondernomen om ook het door de theorie voorspelde dispersiegebied bij lagere frequenties te vinden hebben niet tot een resultaat geleid. Dit is niet zo verwonderlijk, aangezien het maximum in de verliescurve in dit gebied sterk afhankelijk is van het moleculair gewicht, waardoor het aanzienlijk zal worden verbreed en verlaagd, tenzij uiterst scherpe polymeerfracties zouden worden gebruikt. Bovendien is dit maximum op zichzelf al laag, zoals blijkt uit de metingen in het hoogfrequente gebied.

Aangezien het bij deze lage frequenties gaat om rotaties van het gehele molecuul, zal ook de hoge concentratie zich hier ernstig gaan wreken. Deze zal o.a. tot effect hebben, dat de maxima in de verliescurven, als ze optreden, verschoven worden naar nóg lagere frequenties dan voorspeld wordt door de theorie. Tenslotte zal ook de omstandigheid, dat de oplossing niet meer vloeibaar is maar in de gel-toestand, ongetwijfeld zijn invloed doen gevoelen, waardoor de theorie eigenlijk niet meer mag worden toegepast. Al deze overwegingen gelden in veel mindere mate voor het hoogfrequente gebied, daar het hier alleen gaat om de relaxatie van de submoleculen.

Bezien we nu de resultaten zoals die neergelegd zijn in de grafieken van fig. 13-16, dan valt het op dat er een abnormale stijging van $\tan \delta$ plaatsvindt bij afnemende frequentie. Conner [26] vond een soortgelijk effect bij metingen aan methylnmethacrylaat opgelost in dioxaan en benzeen, en schrijft dit toe aan kleine sporen van anorganische zouten (tengevolge van de bereidings- en zuiveringsmethoden) die een electrolytische geleidbaarheid zouden geven. Ook in ons geval is de stijging ongetwijfeld aan een of ander constant geleidingsvermogen te wijten, al durven wij voor de oorzaak hiervan vooralsnog geen verklaring te geven. Immers, nemen we aan dat er een constant geleidingsvermogen σ_0 is, dan wordt het totale geleidingsvermogen gegeven door:

$$\sigma = \omega \varepsilon'' + \sigma_0 .$$

Gaan we nu uit σ de schijnbare ϵ'' berekenen dan vinden we:

$$\epsilon''_{\text{schijnb.}} = \epsilon'' + \frac{\sigma_0}{\omega},$$

waaruit volgt dat voor $\omega \rightarrow 0$, $\epsilon''_{\text{schijnb.}} \rightarrow \infty$ en dus ook $\text{tg } \delta \rightarrow \infty$.

We hebben een poging gedaan om voor de invloed van het constante geleidingsvermogen te corrigeren, door $\omega \text{tg } \delta$ uit te zetten tegen ω en dan te extrapoleren naar $\omega = 0$. Het resultaat is weer gegeven in fig. 17 die de gecorrigeerde $\text{tg } \delta$, in afhankelijkheid van de frequentie geeft voor 20 gew.% PEG oplossingen met M.G. 8000 en 17.000 bij kamertemperatuur.

Uit de grafieken blijkt dat voor PEG 8000 de gecorrigeerde $\text{tg } \delta$ bij afnemende frequentie blijft stijgen, wat gecombineerd met de gelijktijdige stijging van ϵ' er op zou kunnen wijzen, dat er toch dispersie plaatsvindt. Bij PEG 17.000 vindt vrijwel geen stijging plaats, wat o.a. zou kunnen betekenen dat deze eerst bij lagere frequentie op zal gaan treden, hetgeen in overeenstemming met de theorie zou zijn. Ook is het mogelijk, dat er geen uitgesproken maximum meer zal voorkomen, omdat hier ongefractioneerde PEG is gebruikt.

In ieder geval zal aan dit deel van het onderzoek een nadere studie moeten worden gewijd.

Vermelden we tenslotte, dat - voor zover ons bekend is - er geen metingen aan PEG in oplossing hebben plaatsgevonden, die vergelijkbaar zouden zijn met de onze. Wel hebben Koizuma en Hanai [27] diëlectrische metingen verricht aan PEG, maar alleen aan de laagpolymere homologen hiervan. Bovendien hebben ze deze niet in oplossing gemeten, maar in vloeibare, onderkoeld-vloeibare en vaste toestand. Zij vermelden hierbij een kleine dispersie gevonden te hebben bij -60° voor glycolen hoger dan tetraethyleenglycol in het gebied van 0.5 tot 50 kHz.

Marchall en Benoit [28] hebben metingen verricht aan PEG opgelost in benzeen, maar alleen bij één frequentie (1 MHz) en één temperatuur, 20°C . De maximumconcentratie die zij gebruikten was 5 %. Uit hun metingen konden zij de dipoolmomenten berekenen.

Resumerende kunnen we tot de volgende conclusie komen.

Metingen aan polyoxyethyleenglycol in toluen hebben aangetoond dat er bij temperaturen van -30°C , -40°C en -50°C dispersie optreedt in de omgeving van 6 MHz. De kritische frequentie blijkt hierbij onafhankelijk van het moleculairgewicht te zijn en de verliescurven blijken eenvoudige Debye curven met één relaxatietijd te zijn.

De enige theorie tot nu toe, die dit resultaat voorspelt is die van Van Beek en Hermans. Volgens deze theorie zou er echter

ook nog een tweede dispersiegebied moeten voorkomen bij lagere frequenties, in welk gebied de kritische frequentie omgekeerd evenredig zou moeten zijn met M^2 .

Pogingen, ondernomen om door metingen aan polyoxyethyleenglycol ook dit dispersiegebied te vinden, hebben niet tot een resultaat geleid, al bestaan er zwakke aanwijzingen dat er inderdaad nog zo'n gebied moet voorkomen.

Interessant is het in dit verband op te merken dat Scherer, Levi en Hawkins [29] in een publicatie over een onderzoek aan celluloseacetaat vermeld hebben, dat een oplossing hiervan in dioxaan dispersie vertoonde tussen 1 en 40 kHz met een kritische frequentie die omgekeerd evenredig is met $M^{3/2}$, en dat er bovendien aanwijzingen bestonden dat nog een tweede dispersiegebied boven 100 kHz zou voorkomen, dat zij echter niet nader hebben onderzocht. Het is denkbaar dat de theorie van Van Beek ook geldt voor cellulose-acetaat en dat Scherer c.s. dan juist het door deze theorie voorspelde dispersiegebied bij de lage frequenties zouden hebben gevonden.

Helaas zijn er nog niet voldoende diëlectrische metingen aan polymeren in oplossing verricht om de verschillende bestaande theoretische voorspellingen te kunnen toetsen, welke voorspellingen met name verschillen in de afhankelijkheid van de kritische frequentie van het moleculairgewicht, zoals de theorie van Kirkwood en Fuoss, die een afhankelijkheid voorspelt die evenredig is met M^{-1} , de theorie van Hammerle en Kirkwood, waarin deze afhankelijkheid evenredig is met $M^{-1/2}$ en de theorie van Kuhn, die een meer ingewikkelde afhankelijkheid voorspelt verband houdende met de polymerisatiegraad.

Voorlopig moet dan ook de conclusie luiden, dat de eenvoudige theorie van Van Beek de resultaten nog het beste weergeeft.

Summary

In this thesis the results are reported of the dielectric measurements on polyoxyethylene-glycol in toluene.

The polymer has been fractionated by a method described by Schulz and Nordt and the samples have been characterized by calculating the M.W. from viscosity data. The apparatus used for the measurements has been described and the necessary corrections in the observed results for the effects of certain undesired impedances that exist within the measuring circuit have been discussed in full detail.

A dispersion region was found in the neighbourhood of 6 Mc at temperatures between -50°C and -30°C . The critical frequency of this dispersion region is independent of the M.W. and the loss curves are simple Debye curves for a single relaxation time.

The only theory which predicts this result is that of Van Beek, however, according to this theory there should be two dispersion regions, one at low frequencies proportional to $1/N^2$ and one at high frequencies independent of N .

Attempts to find also the low frequency region have not met with success, although there are weak indications that one exists.

Furthermore, with the aid of matrix calculus, a new derivation has been given of the formula found by Van Beek for the total average dipole moment of the polymer molecule and a simple theory has been developed for the dielectric behaviour of linear polymer molecules which owe their electric moment to dipoles situated in side chains.

L I T E R A T U U R O V E R Z I C H T

1. L.K.H. van Beek, Proefschrift Leiden (1955)
2. P.E. Rouse Jr. - J.Chem.Phys., **21**, 1272 (1953)
3. F.Busche - J.Chem.Phys., **22**, 603 (1954)
4. W.Kuhn - Helv.Chim.Acta, **31**, 1092, 1259 (1948); **33**, 2057 (1950)
5. P.Debye - Polare Molekeln (Leipzig 1929)
6. C.J.F.Böttcher - Theory of dielectric polarisation (Amsterdam (1952)
7. H.Fröhlich - Theory of dielectrics (Oxford 1949)
8. W.Kuhn - Kolloid Z., **68**, 2 (1934)
9. J.J.Hermans - Physica **10**, 777 (1943)
10. J.G.Kirkwood en R.M.Fuoss, - J.Chem.Phys. **9**, 329 (1941)
11. W.G.Hammerle en J.G.Kirkwood, J.Chem.Phys. **23**, 1743 (1955)
12. B.H.Zimm - J.Chem.Phys. **24**, 269 (1956); B.H.Zimm, G.M.Roe en L.P.Epstein - J.Chem.Phys. **24**, 285 (1956)
13. L.K.H. van Beek en J.J.Hermans - J.Polymer.Sci., **23**, 211 (1957)
14. W.Kuhn en H.Kuhn - Helv.Chim.Acta, **28**, 1533 (1945)
15. W.Kuhn en H.Kuhn - Helv.Chim.Acta, **29**, 609 (1946)
15. Operating instructions for type 821-A Twin-T Impedance-Measuring Circuit, General Radio Company.
16. L. de Brouckère en R. van Nechel - Bull.Soc.chim.Belges, **61**, 261 (1952)
17. D.B.Sinclair - Proceedings of the I.R.E. 310 (1940)
18. E.Treiber, J.Schurz en H.Koren - Monatsh. **82**, 32 (1952)
19. J.Timmermans - Physicochemical constants (Amsterdam 1950)
20. Operating instructions for type 726-C Capacitance Bridge, General Radio-Company.
21. G.V.Schulz en E.Nordt - J.prakt.Chem. **155**, 115 (1940)
22. J.H.Hildebrand en R.L.Scott - The solubility of non electrolytes (New York 1948)
23. H.Štaudinger en O.Schweitzer - Hochmolekulare Org. Verbindungen (Berlin 1932)
24. P.Rempp - J.chim.phys. **54**, 432 (1957)
25. R.M.Fuoss en J.G.Kirkwood - J.Am.Chem.Soc. **63**, 385 (1941)
26. W.P.Conner - J.Chem.Phys. **9**, 591 (1941)
27. N.Koizumi en T.Hanai - J.Chem.Phys. **60**, 1496 (1956)
28. J.Marchal en H.Benoit - J.de Chim.Phys. **52**, 818 (1955), J.Polymer.Sci. **23**, 223 (1957)
29. Ph.C.Scherer, D.W.Levi en M.C.Hawkins - J.Polymer Sci. **24**, 19 (1957)
30. R.H.Colę - J.Chem.Phys. **23**, 493 (1955)

Veel dank zijn wij verschuldigd aan al degenen die bij de totstandkoming van dit proefschrift betrokken zijn geweest en - ieder op eigen terrein - hiertoe een grotere of kleinere bijdrage hebben geleverd.

Slechts met name willen wij hier noemen de heer J.H. Visser, chemisch kandidaat, die gedurende een groot deel van het onderzoek voortreffelijke assistentie heeft verleend, - in het bijzonder werden de moleculairgewichtsbepalingen uit viscositeitsmetingen (Hfdst. IV) door hem verricht -, en dr W.L. Groeneveld, die vele waardevolle adviezen heeft gegeven.

De werktekeningen van de cel, gebruikt bij de metingen van 5-30 MHz, werden ons welwillend ter beschikking gesteld door het Laboratoire de Chimie Générale de l'Université Libre Bruxelles, afdeling Prof. Dr Lucia de Brouckère.

- 1. ...
- 2. ...
- 3. ...
- 4. ...
- 5. ...
- 6. ...
- 7. ...
- 8. ...
- 9. ...
- 10. ...
- 11. ...
- 12. ...
- 13. ...
- 14. ...
- 15. ...
- 16. ...
- 17. ...
- 18. ...
- 19. ...
- 20. ...
- 21. ...
- 22. ...
- 23. ...
- 24. ...
- 25. ...
- 26. ...
- 27. ...
- 28. ...
- 29. ...
- 30. ...
- 31. ...
- 32. ...
- 33. ...
- 34. ...
- 35. ...
- 36. ...
- 37. ...
- 38. ...
- 39. ...
- 40. ...
- 41. ...
- 42. ...
- 43. ...
- 44. ...
- 45. ...
- 46. ...
- 47. ...
- 48. ...
- 49. ...
- 50. ...

Stellingen

- I. Hoewel van Tiggelen met zijn theorie een interessante methode geeft om de verbrandingssnelheid van een gasmengsel te berekenen, zijn tegen de uitwerking van de methode bedenkingen aan te voeren.

A. v. Tiggelen, Verhandelingen Kon. Belg. Akad., Klasse der Wetenschappen, nr. 27 (1952).

- II. De door Rhinesmith, Schroeder en Pauling verkregen resultaten bij de bepalingen van de eindstandige aminogroepen van haemoglobine, geven aanleiding om de in de literatuur opgegeven waarden voor het aantal eindgroepen van eiwitten in het algemeen, met voorzichtigheid te beschouwen.

H.R. Rhinesmith, W. A. Schroeder en L. Pauling,
J. Am. Chem. Soc. **79**, 609 (1957).

- III. Het is te verwachten dat in kwarts het silicium door een equivalent mengsel borium en zwavel vervangen kan worden.

- IV. De verklaring die Booth en Martin geven voor het niet bestaan van $\text{PF}_3 \cdot \text{BF}_3$ is aanvechtbaar en kan door een meer eenvoudige vervangen worden.

H.S. Booth en D.R. Martin, Boron trifluoride and its derivatives, New York 1949.

- V. Ten onrechte stelt Schrama, dat het berekenen van het relaxatie- of retardatie-spectrum volgens Schwarzl alleen mogelijk zou zijn door de hogere afgeleiden van experimentele krommen te bepalen.

J. Schrama, Dissertatie Leiden (1957) p. 102.

F. Schwarzl, Proc. 2nd. Internat. Congr. Rheology
197 (1954)

F. Schwarzl en A. J. Staverman, Physica **18**, 791 (1952).

- VI. De bekende colorimetrische methode van Schechter en Hornstein is van twijfelachtig nut voor de bepaling van hexachloorcyclohexaan in materialen van onbekende samenstelling.

M.S. Schechter en I. Hornstein, Anal. Chem. **24**, 544
(1952)

J.F. Reith, Chem. Weekblad **49**, 689 (1953).

- VII. Marchal en Benoit veronderstellen bij hun metingen van het dipoolmoment van polyoxyethyleenglycol in dioxaan bij 1 MHz, dat deze frequentie voldoende laag is om buiteneen diëlectrische absorptieband te vallen. Deze veronderstelling is niet verantwoord.

J. Marchal en H. Benoit, J. chim. phys. **52**, 818 (1955)

VIII. Voor de opvatting dat het CO_3 -ion twee coördinatieve plaatsen van eenzelfde centraal-ion kan bezetten is nog geen doorslaggevend bewijs geleverd.

A. A. Grimberg, Einführung in die Chemie der
Komplexverbindungen (Berlin 1955).

J. C. Bailar, The Chemistry of the coordination
compounds (New York 1956).

Martell en Calvin, The Chemistry of the metal
chelated compounds (New York
1953)

IX. De verklaring die Van Beek geeft voor de spreiding van zijn gevonden waarden rond het maximum van de verliescurve is onjuist.

L. K. H. van Beek, Dissertatie Leiden (1955).

X. De vraag of elektronische muziek al dan niet onder kunst gerangschikt kan worden is zinloos.

