

Wydział Fizyki
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu

Praca doktorska

**Badanie dynamiki molekularnej oraz struktury
kopolimerów metodą NMR oraz spektroskopii
dielektrycznej**

Jacek Jencyk

Promotor:

Prof. dr hab. Stefan Jurga
Zakład Fizyki Makromolekularnej
Wydział Fizyki UAM



Poznań 2011

Spis treści

Streszczenie	4
Abstract	6
Wstęp	8
1. Polimery	11
1.1 Podstawowe parametry.....	11
1.2 Metody otrzymywania polimerów.....	13
1.3 Przejście szkliste.....	15
1.4 Kopolimery blokowe.....	23
2. Spektroskopia NMR. Zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego	27
2.1 Moment magnetyczny jądra oraz precesja Larmora.....	27
2.2 Magnetyzacja.....	29
2.3 Przejście rezonansowe.....	30
2.4 Równania Blocha.....	33
2.5 Oddziaływanie dipolowe a relaksacja molekularna.....	36
2.6 Relaksacja spinowo-sieciowa w układzie wirującym.....	49
2.7 Metoda momentów.....	50
2.8 Dyfuzja spinowa.....	53
3. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna	62
3.1 Polaryzacja materiałów dielektrycznych.....	62
3.2 Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym.....	64
4. Modele dynamiki łańcucha polimerowego	77
4.1 Ruchy molekularne w polimerach.....	77
4.2 Koncepcja łańcucha idealnego.....	79
4.3 Model Rouse'a.....	82
4.4 Model tubowy.....	86
4.4.1 Reptacja na sieci.....	90
4.5 Teoria separacji faz.....	93
4.5.1 Układ typu polimer-polimer. Diagram fazowy.....	95
5. Charakterystyka badanych substancji	100
5.1 Poliizopren.....	100
5.2 Polistyren.....	101
5.3 Kopolimer dwublokowy poli(styren-b-izopren).....	103
6. Metodyka badań. Techniki pomiarowe	105
6.1 Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego.....	105

6.1.1	Metoda fali ciągłej.....	105
6.1.2	Metody impulsowe.....	107
6.2	Spektroskopia dielektryczna.....	111
6.3	Różnicowa kalorymetria skaningowa.....	112
6.4	Przygotowanie próbek.....	113
7.	Prezentacja oraz analiza wyników.....	115
7.1	Prezentacja wyników otrzymanych dzięki spektroskopii dielektrycznej.....	115
7.1.1	Poliizopren.....	115
7.1.2	Polistyren.....	116
7.1.3	Poli(styren-b-izopren) SI1.....	118
7.1.4	Poli(styren-b-izopren) SI2.....	120
7.2	Analiza wyników uzyskanych dzięki spektroskopii dielektrycznej.....	123
7.2.1	Poliizopren.....	123
7.2.2	Polistyren.....	128
7.2.3	Poli(styren-b-izopren) SI1.....	130
7.2.4	Poli(styren-b-izopren) SI2.....	137
7.2.5	Analiza porównawcza wyników spektroskopii dielektrycznej.....	143
7.3	Analiza wyników otrzymanych dzięki metodzie fali ciągłej.....	162
7.4	Analiza temperaturowych zależności czasów relaksacji spinowo sieciowej T_1 oraz $T_{1\rho}$	170
7.4.1	Poliizopren.....	170
7.4.2	Kopolimery.....	171
7.5	Analiza wyników otrzymanych w eksperymencie z dyfuzją spinową.....	179
	Wnioski.....	185
	Podsumowanie.....	187
	Bibliografia.....	192

STRESZCZENIE

Badanie dynamiki molekularnej oraz struktury kopolimerów metodą NMR oraz spektroskopii dielektrycznej

Jacek Jencyk

Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Umultowska 85, 61-614 Poznań

Kopolimery blokowe reprezentują ciekawą klasę materiałów polimerowych, ciesząc się coraz większym zainteresowaniem w środowiskach naukowych oraz technologicznych. Budowę makromolekuły kopolimeru stanowi kowalentne połączenie dwóch bądź większej ilości łańcuchów polimerowych (bloków) o odpowiednio dobranych pod względem aplikacyjnym własnościach. Cechy fizyczne kopolimeru zależą w efekcie zarówno od właściwości składników (architektura łańcucha, ciężar molekularny, własności termiczne) jak również od oddziaływań pomiędzy tymi składnikami. Ze względu na możliwość wystąpienia w układach kopolimerowych zjawiska samoorganizacji łańcuchów polimerowych, prowadzącego do powstania periodycznych struktur domenowych o wymiarach rzędu nanometrów, wiąże się z nimi duże nadzieje w rozwoju nanotechnologii.

Badania przedstawione w pracy skoncentrowane były przede wszystkim na określeniu wpływu architektury domenowej kopolimeru oraz zmiany ciężaru molekularnego kopolimeru na dynamikę molekularną poszczególnych bloków. Za cel dodatkowy postawiono sobie określenie rozmiarów domen w lamelarnych strukturach periodycznych badanych kopolimerów przy zastosowaniu alternatywnego, w stosunku do klasycznych metod rozproszeniowych, eksperymentu bazującego na zjawiskach jądrowego rezonansu magnetycznego oraz dyfuzji spinowej. Przebadano dwa symetryczne kopolimery poli(styrenu-b-izoprenu): PS(11500)-b-PI(10500), PS(45000)-b-PI(46000) oraz dodatkowo przeprowadzono badania homopolimerów polistyrenu oraz poliizoprenu jako próbek referencyjnych. Eksperymenty z wykorzystaniem spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego oraz spektroskopii dielektrycznej umożliwiły nam obserwację różnych mechanizmów relaksacyjnych w szerokim zakresie częstotliwości. Zaobserwowano między innymi: (i) relaksację strukturalną bloków polistyrenowych oraz poliizoprenowych, (ii) relaksację typu „normal mode” związaną z dynamiką globalną łańcuchów

poliizoprenowych, (iii) relaksację związaną z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w strukturach domenowych kopolimeru.

Ograniczenia przestrzenne związane z architekturą domenową oraz bezpośrednio połączenie dwóch, odmiennych pod względem mobilności, rodzajów bloków manifestuje się znacznymi zmianami w dynamice molekularnej poszczególnych składników kopolimeru. Zaobserwowano między innymi: (i) wzrost temperatury zeszklenia (T_g) bloków poliizoprenowych w stosunku do T_g charakterystycznego dla czystego poliizoprenu, (ii) znaczne poszerzenie rozkładu czasów korelacji w przypadku relaksacji typu „normal mode” w kopolimerze. Dzięki eksperymentowi wykorzystującemu zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego oraz dyfuzji spinowej, określono rozmiary domen polistyrenowych w kopolimerze. Uzyskane wyniki bardzo dobrze korelują z danymi literaturowymi, które otrzymano dzięki metodom rozproszeniowym. Tym samym pokazano, że spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego traktować możemy jako cenną metodę komplementarną służącą do określania struktury materiałów kopolimerowych.

ABSTRACT

Molecular dynamics and structure in copolymers studied by NMR and dielectric spectroscopy

Jacek Jenczyk

Department of Macromolecular Physics, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University,
Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland.

Block copolymers exemplify an interesting class of polymer materials which are increasingly drawing the attention of both researchers and engineers. Such materials find applications as surfactants, adhesives, and compatibilizers of polymer blends. Moreover, due to their ability to self-organize, they belong to a very promising material group which might be implemented in microelectronics and nanolithography. Properties of these systems depend on individual blocks characteristics and on the interaction between the components. Since, the first copolymer systems were synthesized, many research groups have attempted to explain how immiscible blocks of two different types influence one another in terms of chain mobility. In order to study that problem the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) were applied to trace molecular motions. An additional aim of the study was to determine the size of the polystyrene domains by NMR spin diffusion experiment.

We have investigated two nearly symmetric poly(styrene-*b*-isoprene) diblock copolymers: PS(11500)-*b*-PI(10500), PS(45000)-*b*-PI(46000). The experiments performed in a wide frequency range allowed us to observe various motions, namely: (i) segmental motions related to the glass transition processes for both polyisoprene and for polystyrene blocks of copolymer, (ii) normal mode relaxation of polyisoprene chains, which corresponds to the fluctuations of the end-to-end vector (global motions), (iii) interfacial relaxation which it is due to the motions of the conformal interfaces formed in the ordered lamellae state.

The structure of copolymer system, where the two different chains are linked together, significantly affects molecular mobility of the constituent polymer species. This effect becomes more pronounced if the glass transition temperatures (T_g) of both components are substantially different. In consequence one can observe the increase of the T_g temperature for polyisoprene blocks in comparison with pure polyisoprene. Moreover, there is a considerable broadening in the distribution of relaxation times connected with the normal

mode process in copolymers. It is assumed that these changes result from both type chains mutual interactions, since polystyrene blocks make spatial confinement for polyisoprene chains motion, whereas the moving polyisoprene chains act as plasticizer for polystyrene blocks. The size of PS domains, determined by NMR spin diffusion experiment, is in good agreement with this determined by other experimental techniques found in the literature.

Wstęp

Pod hasłem „polymer science” kryje się wielka różnorodność zagadnień, poczynając od fundamentalnych elementów teorii polimerów a kończąc na wyrafinowanych metodach implementacji polimerów w nanotechnologii. Obserwując ogromne i ponadto wciąż rosnące zapotrzebowanie rynku światowego na substancje polimerowe, trudno oprzeć się wrażeniu, że jedną z największych rewolucji XX wieku była niewątpliwie „rewolucja polimerowa”, która całkowicie odmieniła oblicze współczesnej cywilizacji. Nieustannie rozwijające się metody syntezy [1] pozwalają na efektywną produkcję coraz bardziej skomplikowanych układów, zwiększając tym samym ogromny potencjał technologii polimerowych. Dzięki niezwykłym właściwościom, tworzywa sztuczne znajdują dzisiaj zastosowanie, niemalże we wszystkich gałęziach przemysłu i towarzyszą nam na każdym kroku życia codziennego. Dziwić może zatem fakt, że z punktu widzenia badań podstawowych, fizykochemia polimerów wciąż kryje w sobie wiele tajemnic. Niewątpliwie jednym z najciekawszych problemów fizyki współczesnej jest natura przejścia szklistego, które stanowi nieodłączną cechę układów polimerowych. Cytując laureata nagrody Nobla, Philipa Warrena Andersona: “Noncrystalline materials such as glasses and polymers have become increasingly subject of interest in physics [...] Some of the deepest problems in theoretical physics still surround the dynamics of glasses”[2]. Jest zatem zrozumiałe, że w wielu placówkach badawczych na całym świecie wciąż prowadzone są eksperymenty dotyczące dynamiki molekularnej łańcuchów polimerowych przy użyciu zarówno technik spektroskopowych jak również metod symulacji komputerowych.

Kopolimery blokowe reprezentują nową, interesującą klasę materiałów polimerowych, które od wielu lat cieszą się dużym zainteresowaniem wśród badaczy [3, 4]. Budowę makromolekuły kopolimeru blokowego stanowi kowalentne połączenie dwóch bądź większej ilości łańcuchów polimerowych (bloków) o odpowiednio dobranych pod względem aplikacyjnym własnościach. Cechy fizyczne kopolimeru zależą w efekcie zarówno od właściwości składników (architektura łańcucha, ciężar molekularny, własności termiczne) jak również od oddziaływań pomiędzy tymi składnikami. Badane przez nas kopolimery

styrenowe, zaliczają się do najszerzej wykorzystywanych w przemyśle materiałów. Głównymi odbiorcami tej grupy kopolimerów są: przemysł motoryzacyjny i transportowy, przemysł elektroniczny i elektryczny a także informatyka [5]. Wyroby z kopolimerów styrenu cechuje doskonała jakość powierzchni, wysoka stabilność parametrów mechanicznych oraz wymiarów. Kopolimery styrenu są przetwarzane konwencjonalnymi metodami, takimi jak: wytłaczanie, wtryskiwanie. Są odporne na kwasy i zasady oraz mogą być wytwarzane w szerokim przedziale twardości. Często są stosowane do modyfikacji innych tworzyw termoplastycznych, szczególnie poliolefin. Elastomerowe kopolimery łatwo mieszają się z innymi polimerami, olejami, napełniaczami, co pozwala dostosować właściwości wyrobu do określonych wymagań. Charakterystyczna dla kopolimerów blokowych zdolność do samoorganizacji makromolekuł na poziomie mikroskopowym [6] czyni z nich niezwykle obiecujące układy z punktu widzenia rozwoju nanotechnologii. Zmieniając temperaturę bądź stosunek udziału bloków A do B na przykład w kopolimerach dwublokowych typu AB, możemy w stosunkowo precyzyjny sposób modyfikować morfologie powstałych nanostruktur. Poza konwencjonalnymi technikami rozproszeniowymi niezwykle efektywną metodą służącą do określania rozmiarów domen w układach kopolimerowych okazuje się być również technika jądrowego rezonansu magnetycznego z wykorzystaniem zjawiska dyfuzji spinowej [7].

W pracy tej podjęto badania dotyczące dynamiki molekularnej w układzie kopolimeru dwublokowego poli(styrenu-b-izoprenu). Głównym celem badań było określenie wpływu architektury domenowej kopolimeru oraz zmiany ciężaru molekularnego na dynamikę poszczególnych bloków makromolekuły. W tym celu wykonano również pomiary substancji referencyjnych polistyrenu oraz poliizoprenu będących elementami składowymi kopolimeru. Badany kopolimer jest układem składającym się z dwóch bloków charakteryzujących się zarówno odmienną budową chemiczną jak również różną architekturą merów. Przekłada się to w bezpośredni sposób na odmienną mobilność poszczególnych bloków oraz ich specyficzne własności termiczne. Poliizopren jest elastomerem, charakteryzującym się stosunkowo niską temperaturą zeszklenia (około 200 K) natomiast polistyren należy do tworzyw termoplastycznych, które w temperaturach pokojowych wykazują własności typowe dla ciał stałych. Obserwując dynamikę jednego z komponentów kopolimeru należy wobec tego brać pod uwagę kilka kluczowych czynników: i) wpływ bezpośredniego sąsiedztwa polimeru innego typu, ii) wpływ rodzaju morfologii domenowej, iii) wpływ ograniczeń geometrycznych wynikających z domenowej budowy kopolimerów, iv) efekty związane z obszarami międzyfazowymi. Analiza ruchów molekularnych w układach

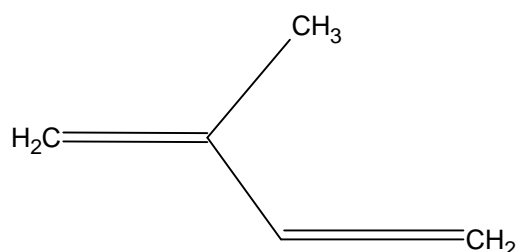
wielofazowych takich jak kopolimery staje się zatem bardziej skomplikowana i wymaga niejednokrotnie wykorzystania kilku metod eksperymentalnych. W pracy tej badania prowadzono przy zastosowaniu dwóch komplementarnych technik pomiarowych: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego oraz spektroskopii dielektrycznej.

Praca składa się z wprowadzenia teoretycznego oraz części doświadczalnej. W rozdziale pierwszym przedstawiono podstawowe własności polimerów a przede wszystkim omówiono zjawisko przejścia szklanego. Rozdział drugi dotyczy zjawiska jądrowego rezonansu magnetycznego. Szczególną uwagę poświęcono tutaj zjawisku relaksacji molekularnej w układach polimerowych. Rozdział trzeci poświęcony jest spektroskopii dielektrycznej. W rozdziale czwartym zaprezentowano obowiązujące obecnie modele dynamiki łańcucha polimerowego. W rozdziale piątym dokonano krótkiej charakterystyki badanych substancji. Rozdział szósty przedstawia elementy metodyki badań. Rozdział siódmy poświęcony jest przedstawieniu oraz analizom otrzymanych rezultatów badań.

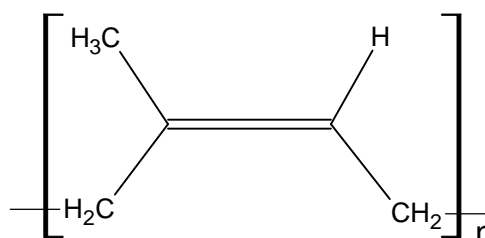
1. Polimery

1.1 Podstawowe parametry

Cząsteczka polimeru zbudowana jest z wielkiej liczby jednakowych elementów nazywanych merami. Łańcuch polimerowy (makrocząsteczka) powstaje w wyniku syntezy prostych związków chemicznych zwanych monomerami. Struktura chemiczna merów oraz monomerów jest zbliżona (rysunek poniżej).



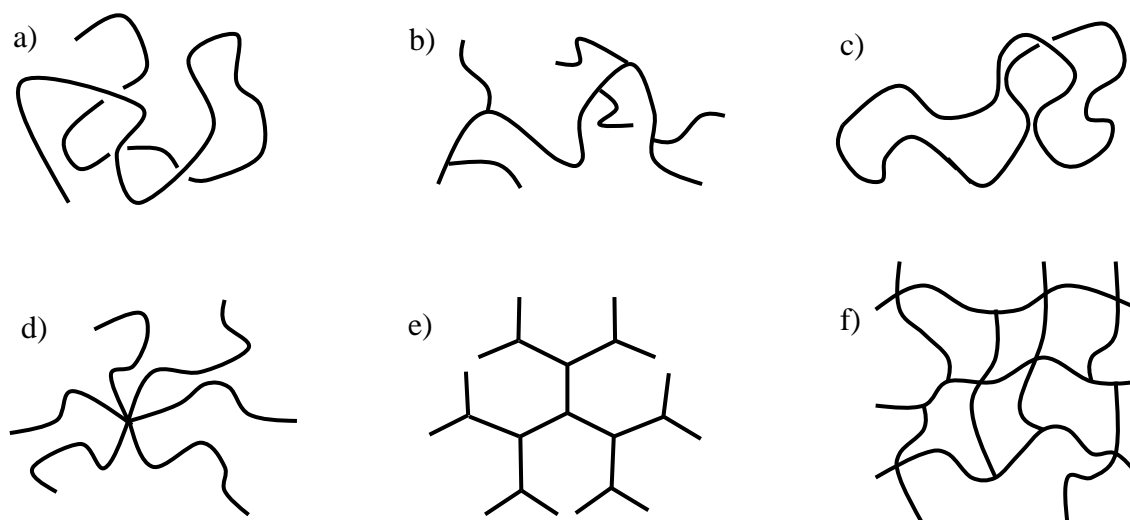
Izopren



cis-1,4 poliizopren

Rys. 1.1 cząsteczka izoprenu oraz mer łańcucha poliizoprenowego.

Architektura makromolekuły jest ściśle związana z funkcyjnością merów, która definiuje liczbę punktów aktywnych biorących udział w reakcji polimeryzacji. Wobec tego makrocząsteczka zbudowana z merów dwufunkcyjnych charakteryzuje się budową liniową (prosty łańcuch). Natomiast wprowadzenie meru o większej funkcyjności prowadzi do powstawania struktur rozgałęzionych. Niekiedy wprowadzenie takie jest celowe i wiąże się z wytwarzaniem polimerów usieciowanych. Odpowiednia manipulacja i dobór monomerów o zadanej funkcyjności pozwala chemikom wytwarzać szereg ciekawych struktur polimerowych zaprezentowanych na poniższym rysunku.



Rys. 1.2 Różne architektury polimerowe: a) liniowy, b) rozgałęziony, c) cykliczny, d) gwiazdzisty, e) dendrymer, f) usieciowany.

Podstawowym parametrem charakteryzującym makrocząsteczkę jest jej stopień polimeryzacji x , który oznacza liczbę merów składających się na łańcuch polimerowy, zatem ciężar molekularny pojedynczej makrocząsteczki wynosi $M=xM_0$, gdzie M_0 oznacza masę cząsteczkową jednego meru. W rzeczywistych układach mamy na ogół do czynienia ze zjawiskiem polidispersyjności. Innymi słowy polimer zbudowany jest z makromolekuł różniących się między sobą stopniem polimeryzacji (ciężarem molekularnym). Rozrzut ten określić można na podstawie współczynnika polidispersyjności [8] $I=M_w/M_n$

gdzie M_w jest masą cząsteczkową średnią wagowo a M_n jest masą cząsteczkową średnią liczbowo

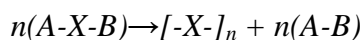
$$M_w = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n m_i M_i \quad (1.1)$$

$$M_n = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n N_i M_i \quad (1.2)$$

gdzie m_i jest łączną masą cząsteczek o masie cząsteczkowej M_i , m jest masą całej próbki, N_i jest liczbą cząsteczek o masie cząsteczkowej M_i , N jest całkowitą liczbą cząsteczek. Gdy $M_n=M_w$ mamy do czynienia z substancją monodispersyjną. Zazwyczaj jednak M_n jest nieco mniejsze od M_w i współczynnik polidispersyjności jest większy od jedności. W przypadku polimerów najmniejsze uzyskiwane rozkłady ciężaru molekularnego znajdują się na poziomie $I=1.05$.

1.2 Metody otrzymywania polimerów

Polimeryzacja stopniowa, często nazywana również sekwencyjną bądź polikondensacyjną, przebiega na skutek bezpośredniego reagowania grup funkcyjnych w monomerach. W trakcie trwania tej reakcji obserwuje się stopniowy wzrost stopnia polimeryzacji. Schematycznie proces ten przedstawić można, rozważając monomery obdarzone dwoma grupami funkcyjnymi A i B, w następujący sposób



gdzie element $n(A-B)$ oznacza w tym przypadku produkt uboczny reakcji. Reakcja taka nazywana jest wówczas polikondensacją. Gdy reakcja zachodzi bez wydzielenia produktu ubocznego nazywamy ją poliaddycją.

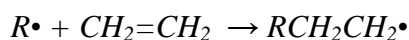
Polimeryzację stopniową cechuje swoboda reagowania elementów przejściowych. To znaczy, że w fazie początkowej powstają dimery, które następnie mogą reagować z kolejnym monomerem, ze sobą wzajemnie lub też z powstałymi wcześniej większymi fragmentami łańcucha np. trimerami czy też tetramerami. Proces wzrostu jest całkowicie przypadkowy bowiem reaktywność grup końcowych jest niezależna od stopnia polimeryzacji danego elementu. Mogło by się wydawać, że po upływie wystarczająco długiego czasu wszystkie elementy reakcji połączą się ze sobą tworząc jeden bardzo długi łańcuch polimerowy. W praktyce jest to jednak nieosiągalne ze względu na sukcesywnie malejące stężenie grup funkcyjnych w czasie trwania reakcji. W rezultacie prawdopodobieństwo spotkania się dwóch grup funkcyjnych gwałtownie maleje. Zgodnie z zależnością Crothersa [9, 10] stopień polimeryzacji I w reakcji polimeryzacji stopniowej jest związany ze stopniem przereagowania p grup funkcyjnych w następujący sposób

$$I = \frac{1}{1-p} \quad (1.3)$$

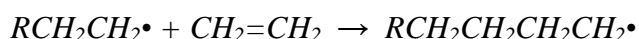
Równanie to wskazuje na znaczne ograniczenia tej metody polimeryzacji. Bowiem nawet w przypadku bardzo wysokiego stopnia przereagowania p uzyskujemy stosunkowo niewielki stopień polimeryzacji (niskie ciężary molekularne).

Reakcją umożliwiającą syntetyzowanie polimerów o zdecydowanie większych ciężarach molekularnych jest tak zwana polimeryzacja łańcuchowa. Ze względu na rodzaj stosowanego inicjatora oraz naturę centrum aktywnego wyróżnia się kilka rodzajów polimeryzacji łańcuchowej, między innymi polimeryzację rodnikową, kationową oraz anionową. Każda z nich przebiega trój etapowo. Pierwszym etapem jest proces inicjowania, polegający na rozpadzie inicjatora (np. nadtlenu) na rodniki $R\cdot$ (np. pod wpływem bodźców

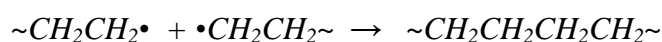
zewnątrznych takich jak światło czy też temperatura), które przyłączają się następnie do monomeru M dając w efekcie nowy rodnik $M\cdot$. Poniżej przedstawiono omawiany proces na przykładzie inicjowania polimeryzacji etylenu.



Kolejnym etapem jest proces wzrostu (propagacji) polegający na przyłączeniu do powstałego rodnika $M_1\cdot$ następnego monomeru (np. etylenu) tworząc tym samym rodnik o większych rozmiarach $M_2\cdot$.



Proces ten przebiega w sposób łańcuchowy aż do momentu reakcji zakończenia (terminacji) np. poprzez rekombinację

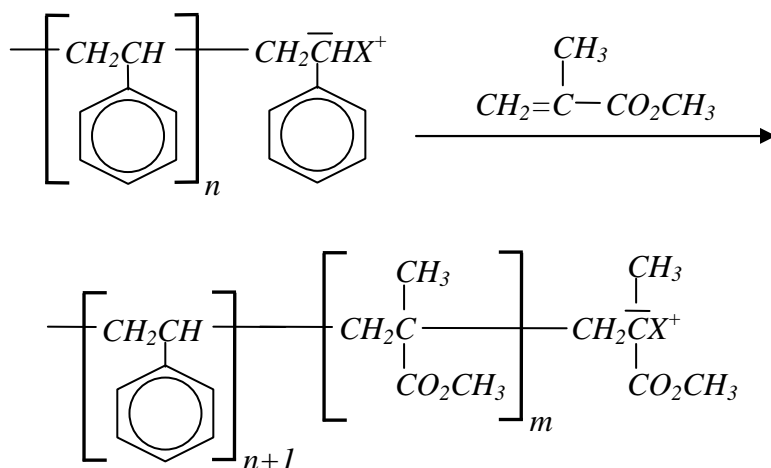


Ewolucja procesu polimeryzacji łańcuchowej umożliwia, w przeciwieństwie do metody polimeryzacji stopniowej, wytwarzanie długich łańcuchów polimerowych przy jednoczesnym, stosunkowo niewielkim stopniu przereagowania.

Kolejną metodą syntezy polimerów, posiadającą szereg unikalnych zalet, jest tak zwana polimeryzacja żyjąca, dzięki której wytwarzane są między innymi kopolimery blokowe. Do zalet metody należą:

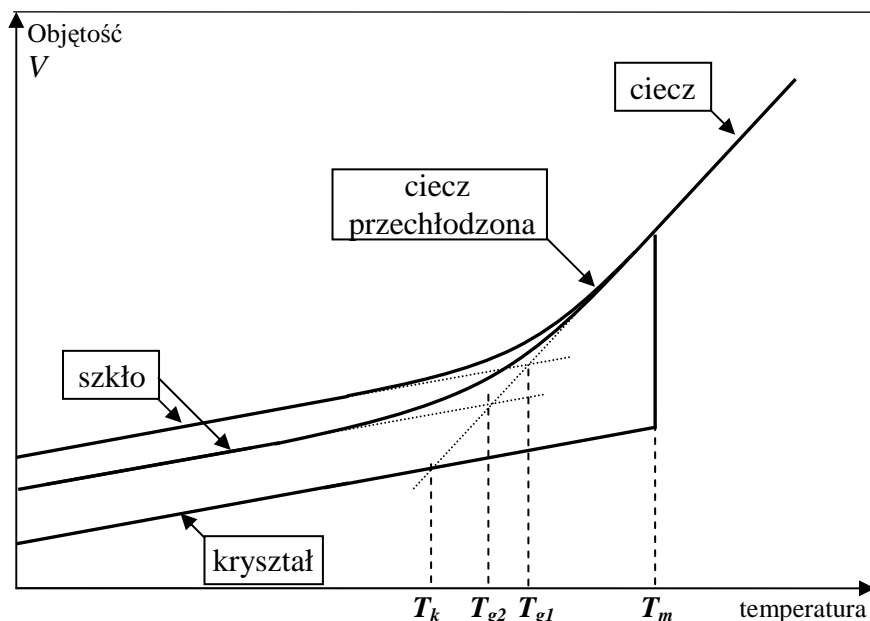
- kontrola proporcji inicjatora oraz monomeru pozwala w precyzyjny sposób zdeterminować stopień polimeryzacji otrzymywanych związków.
- wzrost stopnia polimeryzacji jest liniowy w czasie.
- otrzymane substancje charakteryzują się bardzo małą polidispersyjnością jako że szybkość inicjowania jest znacznie większa od szybkości procesu propagacji. Zatem można z pewnym przybliżeniem powiedzieć, że wszystkie łańcuchy zaczynają wzrost jednocześnie.
- daje duże możliwości w konstruowaniu kopolimerów blokowych.

W przeciwieństwie do klasycznej metody polimeryzacji łańcuchowej, wyeliminowano w reakcji żyjącej etap związany z terminacją. Oznacza to, że wytworzone przy pomocy inicjatora, centra aktywne istnieją nawet wówczas gdy dojdzie do przereagowania wszystkich wprowadzonych do reakcji monomerów. Mówi się wtedy o tak zwanym „żyjącym polimerze”. Chcąc wyprodukować kopolimer blokowy wystarczy zatem dostarczyć do już istniejącego „polimeru żyjącego” kolejną porcję monomerów innego typu. Zaobserwuje się wówczas proces narastania kolejnego bloku (np. metakrylanu metylu) na przygotowanym wcześniej elemencie bazowym (np. polistyrenie) [10] tak jak przedstawiono poniżej.



1.3 Przejście szkliste

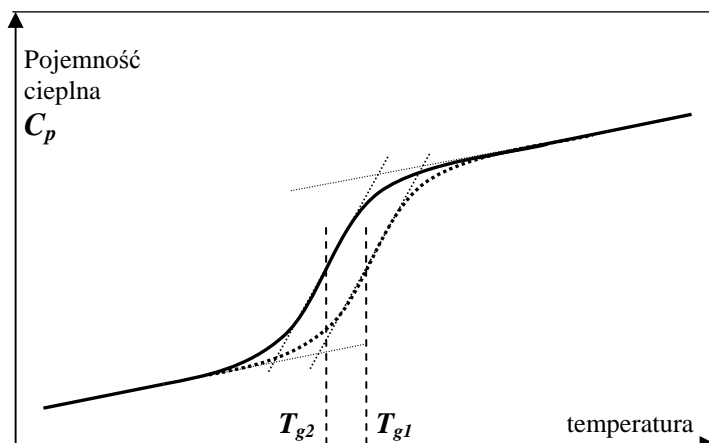
Rysunek 1.3 przedstawia temperaturową zależność objętości (lub entalpii) cieczy mierzoną przy stałym ciśnieniu. Okazuje się, że schładzając ciecz wystarczająco szybko można uniknąć procesu krystalizacji. Dobierając odpowiednią szybkość $\frac{dT}{dt}$ zaobserwować można, że w pewnym zakresie temperatur (poniżej temperatury krystalizacji T_m) reorientacje molekularne stają się na tyle wolne, że w krótkim, narzuconym przez szybkość chłodzenia czasie, molekuly nie są w stanie przyjmować wszystkich potencjalnych konfiguracji. Innymi słowy szybkie zmiany temperatury nie pozwalają układowi osiągnąć stanu równowagowego charakterystycznego dla danej temperatury. W rezultacie, z punktu widzenia dostępnych dla eksperymentatora skal czasowych, ciecz osiąga swego rodzaju stan „kinetycznego zamrożenia” bez udziału krystalizacji. Mówi się wówczas o tak zwanym stanie szklistym, który wykazuje wiele cech charakterystycznych dla kryształu choć wcale nim nie jest. Nie wykazuje on bowiem charakterystycznego dla kryształów uporządkowania dalekiego zasięgu.



Rys. 1.3 Zależność objętości (lub entalpii) od temperatury przy stałym ciśnieniu. Przedstawiono różnicę pomiędzy przejściem fazowym I rodzaju (ciecz → kryształ) a przejściem szklistym (ciecz → ciecz przechłodzona → szkło).

W stosunkowo wąskim zakresie temperatur, w którym obserwuje się zjawisko witrifikacji, czasy charakteryzujące szybkość ruchów molekularnych (czasy korelacji) drastycznie wydłużają się osiągając wartość około 100 sekund co odpowiada wartości lepkości dynamicznej $\eta \sim 10^{13}$ P (pois → [Pa*s]) [11]. Dodatkowo zarejestrować można wówczas nagły, jednakże ciągły spadek szybkości, temperaturowych zmian objętości oraz entalpii (patrz rys. 1.3). Szybkość ta osiąga wartość porównywalną z szybkością zmian objętości charakterystyczną dla stanu krystalicznego. Zmienia się również wartość pojemności cieplnej [12] $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ tak jak przedstawiono to na poniższym rysunku

(rys. 1.4). Dlatego jedną z najpopularniejszych metod wyznaczania temperatury zeszklenia jest różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (Differential Scanning Calorimetry).



Rys. 1.4 Zależność pojemności cieplnej przy stałym ciśnieniu od temperatury dla materiału, w którym obserwujemy przejście szkliste.

Wartość temperatury zeszklenia nie może być określona w sposób ścisły, jako że przejście szkliste nie należy do typowych przejść fazowych pierwszego oraz drugiego rodzaju. Bardziej adekwatnym wydawałoby się raczej w tym przypadku określanie pewnego zakresu temperatur przejścia szklistego, ponieważ na wartość T_g mogą mieć wpływ takie czynniki jak historia termiczna próbki oraz warunki przeprowadzania eksperymentu (szybkość grzania/chłodzenia). Co więcej okazuje się, że również wybór metody pomiaru T_g może mieć wpływ na jej wartość, nawet przy zachowaniu takich samych szybkości zmian temperatur [13]. Badając proces witrifikacji mamy bowiem do czynienia z przemianą kinetyczną układu, który w dostępnych eksperymentalnie skalach czasowych nie osiąga stanu równowagi termodynamicznej.

Zjawiskiem przemawiającym za dynamiczną naturą przejścia szklistego jest między innymi wzrost temperatury T_g wraz ze zwiększeniem szybkości chłodzenia. Na rysunkach 1.3 oraz 1.4 przedstawiono dwie temperatury T_{g1} oraz T_{g2} . Druga z nich odpowiada niższym wartościom $\frac{dT}{dt}$. Im wolniej schładza się próbkę tym dłużej pozwala jej się dochodzić do stanu równowagowego w danej temperaturze. Wobec tego temperatura, w której załamana zostanie równowaga termodynamiczna charakterystyczna dla układu cieczowego przesunie się wówczas w kierunku niższych wartości (T_{g2}). W praktyce wartość temperatury zeszklenia zmienia się o około 3-5 °C przy zmianie $\frac{dT}{dt}$ o 10°C/min. W badaniach polimerów zazwyczaj wyznacza się temperaturę T_g przy szybkości grzania/chłodzenia równej 10°C/min i traktuje się ją wówczas często jako jedną ze stałych materiałowych.

Temperatura T_k zaznaczona na rysunku 1.3 nazywana jest temperaturą Kauzmann'a. Jest to temperatura, poniżej której entropia cieczy przechłodzonej byłaby mniejsza aniżeli entropia kryształu. W konsekwencji dalsze schładzanie cieczy przechłodzonej doprowadziłoby wówczas do sytuacji, w której entropia układu osiągnęłaby wartość zerową w temperaturze powyżej zera bezwzględnego (entropia crisis), co przeczyłoby trzeciej zasadzie termodynamiki. Wartość temperatury T_k wyznaczyć można tylko teoretycznie poprzez ekstrapolowanie wyników uzyskanych dla wielu różnych szybkości chłodzenia. Aby uniknąć paradoksu entropii (entropia crisis) ciecz przechłodzona w temperaturze T_k przyjmować powinna niespotykany dotąd stan skupienia, tzw. szkła idealnego. Zawsze na przeszkodzie staje jednak proces zeszklenia w $T_g > T_k$. Niektórzy [14, 15] interpretują zatem obserwowane przejście szkliste jako maskowaną poprzez efekty kinetyczne, manifestację przejścia fazowego drugiego rodzaju, które zachodzić powinno w temperaturze Kauzmann'a. Formuła wprowadzona przez Adama oraz Gibbsa [14, 15] w sposób bezpośredni łączy ze sobą parametry termodynamiczne (s – entropia konfiguracyjna) oraz dynamiczne (czas korelacji τ lub lepkość η) układu. Parametry A oraz B występują w równaniu 1.4 jako stałe.

$$\tau = A \exp\left(\frac{B}{Ts}\right) \quad (1.4)$$

gdzie entropia konfiguracyjna s związana jest z liczbą dostępnych minimów w wielowymiarowej przestrzeni „krajobrazu” potencjału (potential landscape) [16]. Według autorów nagłe zamrożenie dynamiki w okolicach temperatury zeszklenia związane jest ze znacznym zmniejszeniem liczby dostępnych konfiguracji (minimów). Wprowadzony powyżej termin krajobrazu potencjału zarezerwowany jest w tym przypadku dla funkcji energii potencjalnej opisującej zespół N ciał $\Phi(r_1, \dots, r_N)$, gdzie wektory r_i zawierają w sobie informację na temat wzajemnych położeń, orientacji w przestrzeni oraz współrzędnych wibracyjnych [11]. Wychodząc od równania Adama i Gibbsa otrzymać można zależność Vogel'a-Fulcher'a-Tammann'a [11, 17, 18], która odzwierciedla temperaturowe zależności czasów korelacji oraz lepkości dla cieczy oraz substancji lepkością (polimery).

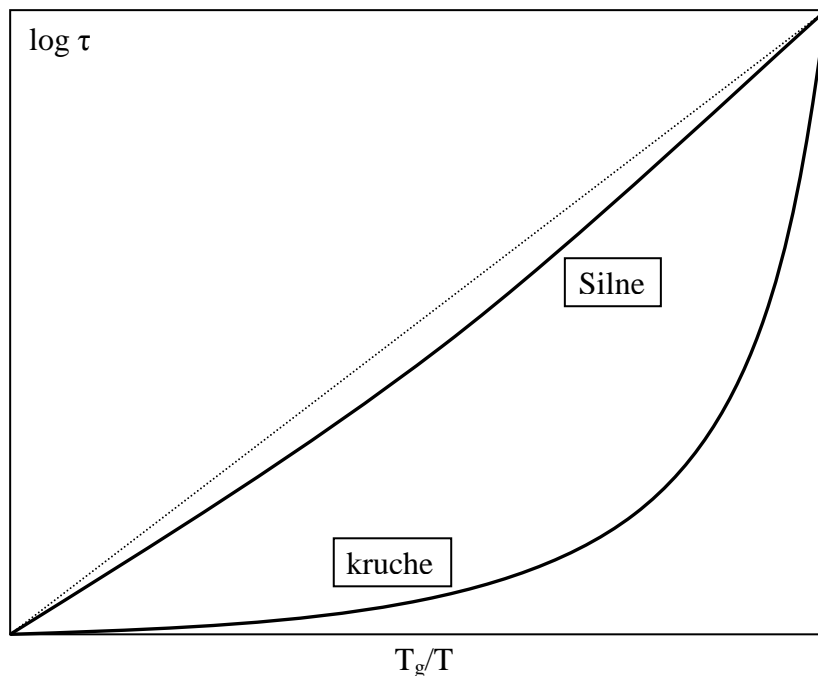
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (1.5)$$

gdzie D jest często nazywany parametrem kruchości natomiast T_0 jest temperaturą, w której nastąpić powinien zanik entropii konfiguracyjnej. Wyniki eksperymentalne dowodzą, że temperatura T_0 jest rzeczywiście zbliżona do temperatury Kauzmann'a. Na podstawie znacznych różnic w wartościach parametru D obserwowanych dla różnych układów, Angell [18] zaproponował podział na tak zwane ciecze „silne” oraz „kruche”. Ciecze „kruche”,

charakteryzujące się małymi wartościami parametru D , wykazują znaczne odstępstwo od Arrhenius'owskiej zależności czasów korelacji typu $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$, w której energia aktywacji ruchów E_a jest niezależna od temperatury. Im mniejsza jest zatem wartość parametru D tym drastyczej przejście szkliste wpływa na dynamikę układu. Energia aktywacji ruchu wzrasta silnie gdy zbliżamy się do temperatury zeszklenia (patrz rysunek 1.5). Zachowanie takie wskazuje na bardzo niejednorodny „krajobraz” potencjału cechujący ciecze „kruche”. Duże wartości energii aktywacji w temperaturach $T \sim T_g$ mogą mieć związek z kooperatywnymi reorientacjami większej ilości molekuł.

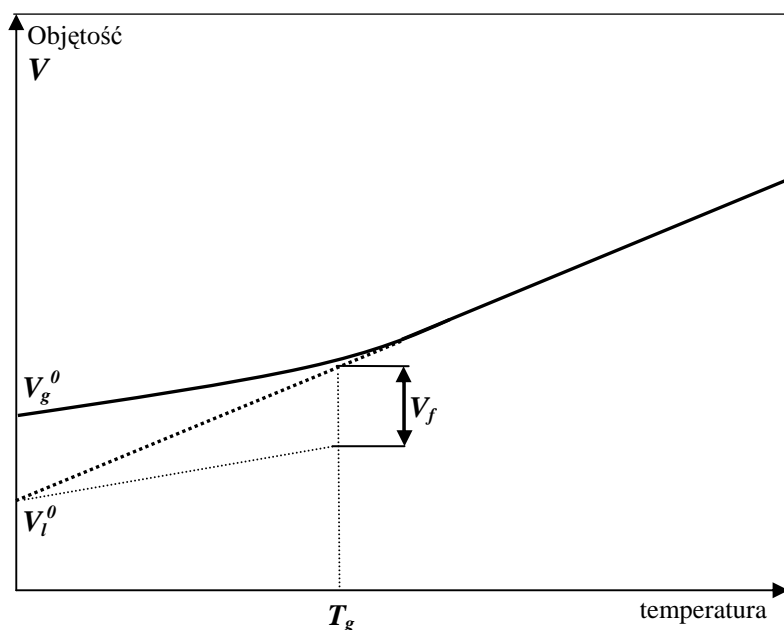
Niejednorodność „krajobrazu” potencjałów (potential landscape) wpływa również na poszerzenie spektrum obserwowanych czasów korelacji, które manifestuje się nieeksponencjalnym zanikiem funkcji autokorelacji [patrz rozdział 2.5] reprezentującej zjawiska relaksacyjne (np. w eksperymencie NMR, BDS czy też w reologii). Najczęściej stosowana jest wówczas tak zwana funkcja KWW (Kohlrausch'a-Williams'a-Watts'a) z „rozciągniętą” eksponentą (stretched exponential).

$$K(t) = K(0)e^{-\left(\frac{|t|}{\tau_c}\right)^\beta} \quad (1.6)$$



Rys. 1.5 zależność czasów korelacji (lepkości) od odwrotności temperatury wyskalowana względem temperatury T_g . W ten sposób Angell przedstawił różnicę pomiędzy cieczami „silnymi” oraz „kruchymi”.

Podjęto również próby interpretacji zjawiska przejścia szklistego wykorzystując pojęcie objętości wyłączonej. Według tej koncepcji zamrożenie ruchów molekularnych poniżej temperatury zeszklenia związane jest bezpośrednio ze zmniejszeniem się przestrzeni, w których molekula wykonywać może ruchy bez ograniczeń wynikających z obecności sąsiednich molekuł.



Rys. 1.6 Zależność objętości polimeru amorficznego od temperatury [9][H. Galina].

Na powyższym rysunku przedstawiono zależność objętości polimeru amorficznego od temperatury. Wartość V_g^0 oznacza objętość substancji w stanie szklistym w temperaturze zera bezwzględnego. Natomiast wielkość V_l^0 oznacza objętość jaką miałby polimer, w temperaturze zera stopni, gdyby można było przechłodzić go bez przejścia szklistego. Obie wartości obliczyć można na podstawie następujących równań prostych [9]:

Dla temperatur $T > T_g$ obowiązuje

$$V_l = V_0(1 + \alpha_l(T - T_g)) \quad (1.7)$$

Dla temperatur $T < T_g$ obowiązuje

$$V_g = V_0(1 - \alpha_g(T_g - T)) \quad (1.8)$$

gdzie indeks g odnosi się do stanu szklistego a indeks l do stanu lepkosprężystego. V_0 oznacza objętość w temperaturze T_g . Parametry α_g oraz α_l są tutaj współczynnikami rozszerzalności objętościowej w stanie szklistym oraz lepkosprężystym (przy stałym ciśnieniu).

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.9)$$

Zakłada się, że w objętości V_l^0 mieli byśmy do czynienia z zerowym wkładem objętości swobodnej V_f . Zatem wartość objętości swobodnej V_f można zdefiniować jako różnicę pomiędzy objętością V_g^0 (w której objętość swobodna jest zamrożona na skutek zaniku segmentalnych ruchów molekularnych) a ekstrapolowaną objętością V_l^0 .

$$V_f = V_g^0 - V_l^0 = V_0(\alpha_l - \alpha_g)T_g \quad (1.10)$$

W związku z czym udział objętości swobodnej wynosi:

- w temperaturze zeszklenia oraz poniżej $T \leq T_g$,

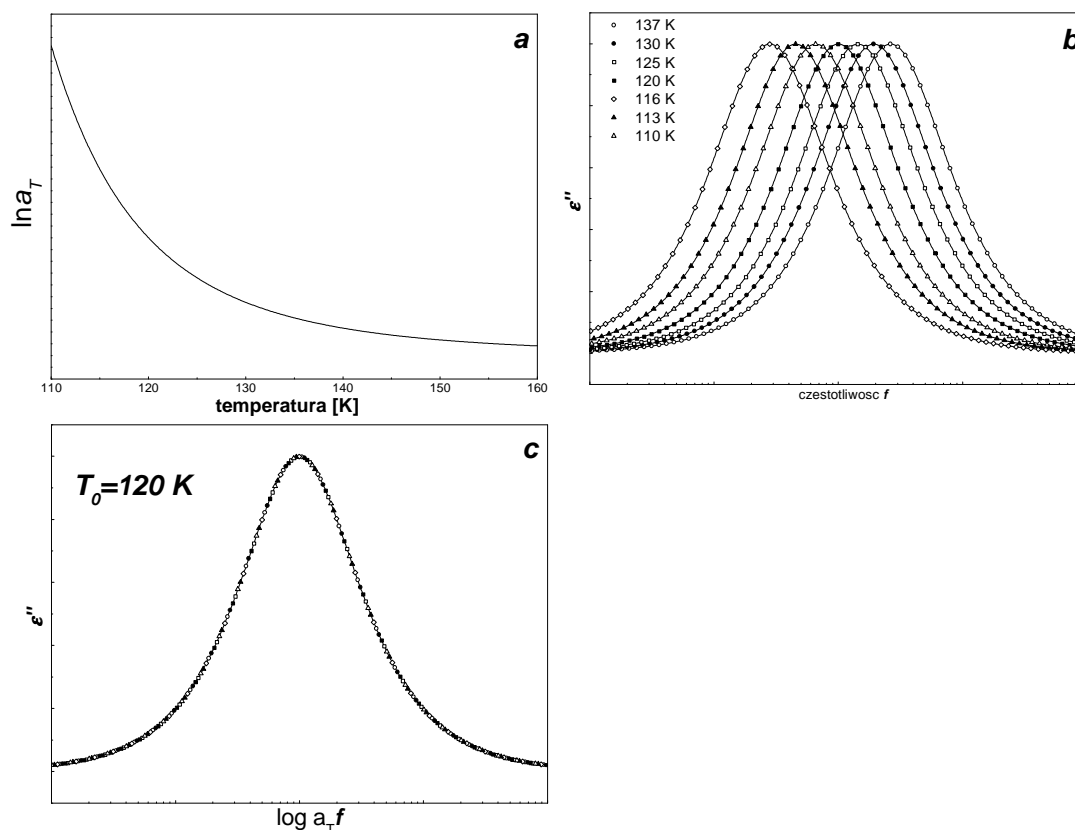
$$f_s = \frac{V_f}{V_0} = f_{sg} = (\alpha_l - \alpha_g)T_g \quad (1.11)$$

- powyżej temperatury zeszklenia $T > T_g$

$$f_s = f_{sg} + (\alpha_l - \alpha_g)(T - T_g) \quad (1.12)$$

Zarówno eksperymenty wykorzystujące spektroskopię NMR [19], spektroskopię dielektryczną [20-24] jak również reologię [9, 25, 26] pokazują charakterystyczną dla polimerów równoważność czasowo-temperaturową. Substancje lepkosprężyste, jak sama nazwa wskazuje, mogą wykazywać zarówno właściwości charakterystyczne dla ciał stałych (sprężystość) jak również właściwości cechujące układy cieczowe (lepkość). Najlepiej obrazuje to metoda dynamiczna w eksperymencie reologicznym. Pod wpływem krótkotrwałych bodźców polimer zachowuje się jak sprężyste ciało stałe. Natomiast przyłożenie długotrwałego obciążenia do tej samej próbki prowadzi do płynięcia polimeru. Można również zaobserwować bezpośredni związek pomiędzy czasem trwania bodźca (reologia \rightarrow obciążenie) a temperaturą w jakiej wykonywany jest pomiar. Odkształcając próbkę z tą samą częstotliwością w niskich temperaturach (np. poniżej temperatury zeszklenia) otrzymamy odpowiedź ciała stałego (duża wartość modułu magazynowania G'), natomiast w temperaturze przekraczającej T_g reakcja materiału będzie bardziej zbliżona do cieczy (duża wartość modułu strat G''). Podobne współzależności występują również dla objętości oraz ciśnienia. Równoważność czasowo-temperaturowa jest konsekwencją temperaturowej niezmienniczości postaci funkcji gęstości spektralnej $J(\omega)$ (patrz równanie 2.45, rozdział 2.5). Oznacza to, że zmiana temperatury prowadzi do przesunięcia spektrum częstości reorientacji molekularnych w skali czasów o pewien czynnik a_T , nie zmieniając przy tym jego kształtu. Własność tą przedstawiono poniżej na przykładzie eksperymentu z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej (patrz rozdział 3). Na rysunku 1.7b zaprezentowano zależności częstotliwościowe części stratnej przenikalności elektrycznej $\epsilon''(\omega)$ zaobserwowane w siedmiu różnych temperaturach. Widma te odzwierciedlają zakres

częstotliwości pola elektrycznego, w którym dochodzi do absorpcji energii na skutek obecności pewnych ruchów molekularnych (np. ruchy segmentalne łańcucha \rightarrow α relaksacja). Widać, że wraz ze wzrostem temperatury zakres ten przesuwają się w kierunku wyższych częstotliwości. Okazuje się, że temperaturowa zależność czynnika przesunięcia (horizontal shift factor) a_T dla reorientacji segmentalnych spełnia relację Williams'a-Landel'a-Ferreg'o (WLF) [27, 28], która przedstawiona jest na rys. 1.7 a. Znając zależność WLF, (która jest tożsama relacji VFT) można wykonać, względem temperatury odniesienia T_0 , tak zwaną krzywą złożoną „master curve” nazywaną również superpozycją temperaturowo-częstotliwościową. Zaprezentowano ją na rysunku 1.7c.



Rys. 1.7 a) zależność temperaturowa czynnika przesunięcia a_T (WLF), b) częstotliwościowe zależności ϵ'' zaobserwowane w różnych temperaturach, c) superpozycja częstotliwościowo-temperaturowa wykonana względem temperatury odniesienia T_0 .

Wykorzystując równanie Dolittle'a (równanie 1.13) [9], które wiąże ze sobą lepkość η cieczy oraz objętość swobodną V_f można wyprowadzić temperaturową zależność parametru a_T .

$$\ln \eta \sim \frac{V_0}{V_f} = \frac{1}{f_s} \quad (1.13)$$

W temperaturze zeszklenia natomiast $\ln \eta_g \sim \frac{1}{f_{sg}}$

$$\text{Zatem} \quad \ln \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{1}{f_s} - \frac{1}{f_{sg}} = \frac{-(\alpha_l - \alpha_g)(T - T_g)}{f_{sg}^2 + f_{sg}(\alpha_l - \alpha_g)(T - T_g)} \quad (1.14)$$

Jako, że lepkość materiału jest wprost proporcjonalna do czasu korelacji $\eta \sim \tau$ powyższą relację możemy traktować jako równoważność czasowo-temperaturową

$$\ln \frac{\tau}{\tau_g} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (1.15)$$

gdzie $C_1 = 1/f_{sg}$ oraz $C_2 = f_{sg}/(\alpha_l - \alpha_g)$

Powyższy wzór przedstawiony jest z temperaturą zeszklenia T_g , jednakże zamiast tej temperatury możemy dobrać również inną temperaturę odniesienia. Wzór ten sprawdza się najlepiej w temperaturach powyżej T_g . Dla większości polimerów amorficznych temperaturę odniesienia określa się jako $T_0 = T_g + 50^\circ$ a równanie 1.15 przyjmuje postać tak zwanej relacji Williams'a-Landel'a-Ferreg'o (WLF) [27]

$$\ln a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (1.16)$$

1.4 Kopolimery blokowe

Makrocząsteczka kopolimeru blokowego składa się z przynajmniej dwóch różnych łańcuchów polimerowych, połączonych ze sobą wiązaniem kowalencyjnym. Zazwyczaj łańcuchy te nazywamy wówczas blokami typu A oraz B. Klasyczny kopolimer dwublokowy można przedstawić zatem w następujący sposób

-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-

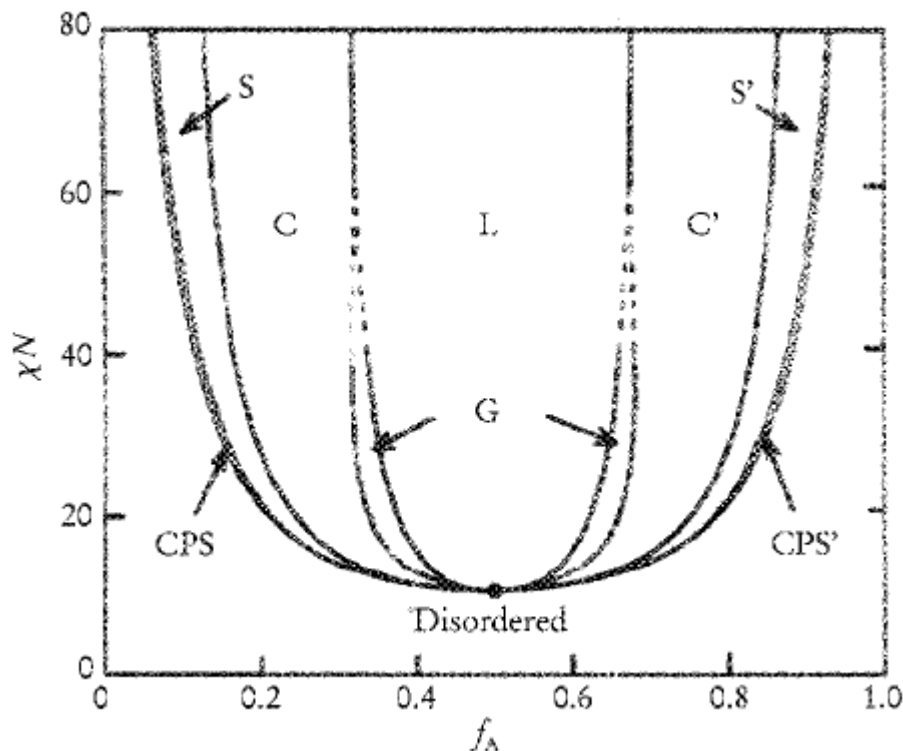
Z punktu widzenia przemysłu, kopolimeryzacja otwiera przed nami ogromne obszary możliwości aplikacyjnych, jako że daje chemikom niewyobrażalną wręcz dowolność w konstruowaniu nowych układów o bardzo ciekawych właściwościach. Łączyć można bowiem ze sobą polimery o zupełnie odmiennych własnościach, manipulując przy tym ich wzajemnymi udziałami w cząsteczce kopolimeru. W efekcie produkt wypadkowy może charakteryzować się parametrami pośrednimi w stosunku do tych, które cechowały poszczególne składniki A oraz B. Ponadto kopolimery blokowe należą do tak zwanych układów samoorganizujących się [29]. Oznacza to, że w przeciwieństwie do zwykłych mieszanin polimerowych, obserwuje się w ich przypadku separację fazową [patrz rozdział 4.5] na poziomie mikroskopowym, która prowadzi do powstania periodycznych struktur

domenowych o wymiarach rzędu nanometrów [6, 30-32]. Tak jak przedstawiono to na poniższym diagramie fazowym [6], zarówno kompatybilność (parametr $\chi \rightarrow$ patrz rozdział 4.5), stopień polimeryzacji N jak również udział merów jednego bloku w stosunku do drugiego f_A (patrz poniższe równanie [33]), ma silny wpływ na architekturę obserwowanych domen.

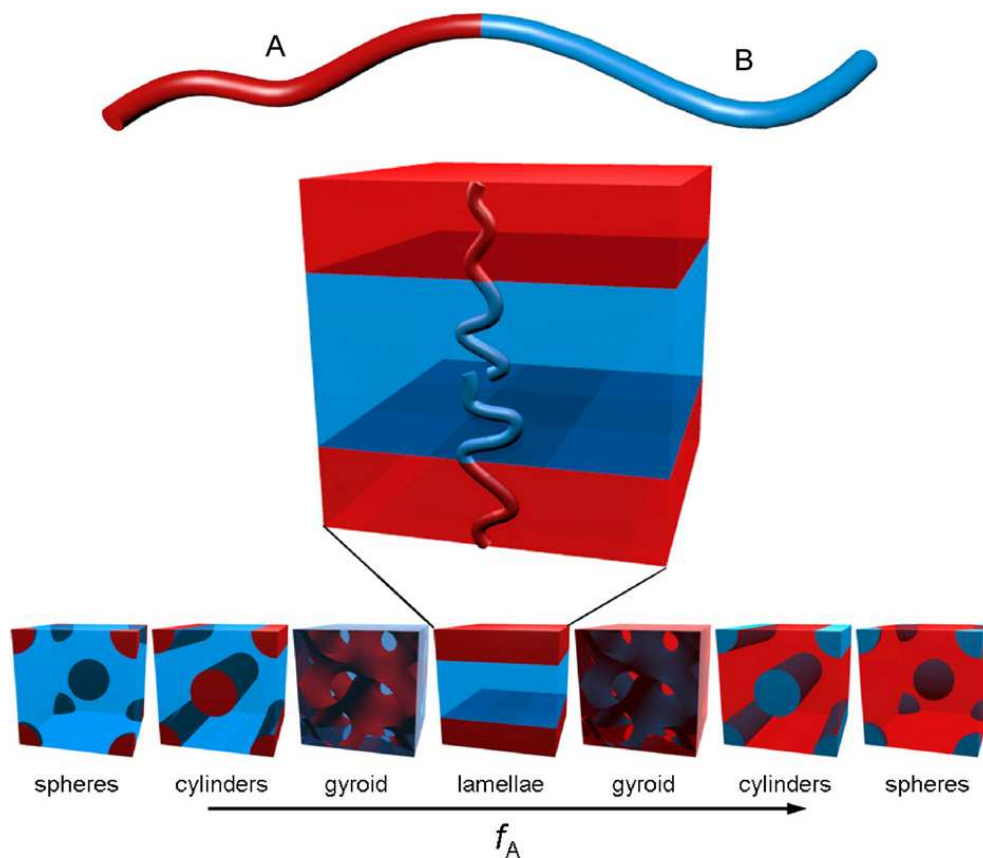
$$f_A = \frac{N_A / \rho_A}{N_A / \rho_A + N_B / \rho_B} \quad (1.17)$$

gdzie N_A oraz N_B są średnimi stopniami polimeryzacji bloku A i bloku B, natomiast ρ_A i ρ_B są tak zwanymi gęstościami segmentalnymi poszczególnych składników i oznaczają ilość merów danego rodzaju w jednostce objętości.

W układach dwublokowych przewidziano teoretycznie [34], otrzymano za pomocą symulacji komputerowych [35-38] oraz zarejestrowano eksperymentalnie [39] następujące rodzaje morfologii: fazę lamelarną L (warstwową), fazę cylindryczną C (w układzie heksagonalnym), fazę dwuciągłą G (żyroidalną) oraz fazę sferoidalną S (w układzie kubicznym).

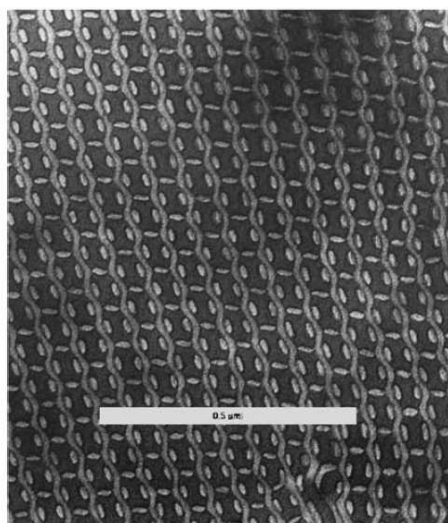


Rys. 1.8 Diagram fazowy dla kopolimeru dwublokowego przedstawiony w pracy Bates'a [6].



Rys. 1.9 Zaobserwowane rodzaje struktur domenowych w przypadku kopolimerów dwublokowych [39].

Powyższy diagram staje się jeszcze bardziej skomplikowany dla układów bardziej złożonych np. kopolimerów trójblokowych typu A-B-C, w których obserwuje się między innymi bardzo ciekawą fazę zwaną „knitting pattern” przedstawioną poniżej na zdjęciu z transmisyjnego mikroskopu elektronowego [40].



Rys. 1.10 Struktura „knitting pattern” zaobserwowana w kopolimerach trójblokowych przez U. Beiner [40].

Ponieważ parametr kompatybilności χ jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury separacja fazowa zachodzi tylko w pewnym określonym zakresie temperatur. Każdy z kopolimerów charakteryzuje się tak zwaną temperaturą przejścia z fazy uporządkowanej do fazy nieuporządkowanej T_{ODT} (order-disorder temperature) zwanej również T_{MST} (microphase separation transition). Przejście to obserwowano za pomocą różnych technik pomiarowych: badanie propagacji dźwięku [41], niskokątowe rozpraszanie promieniowania X [42-44], spektroskopia reologiczna [26, 43, 45, 46], spektroskopia NMR [47]. Faza nieuporządkowana wykazuje cechy charakterystyczne dla jednorodnych mieszanin polimerowych i obserwowana jest na ogół powyżej temperatury zeszklenia T_g składnika (bloku) kopolimeru o bardziej ciała stałowym charakterze. W przypadku układów uporządkowanych o określonej budowie domenowej obserwuje się bowiem dwie różne temperatury zeszklenia, charakterystyczne dla poszczególnych bloków kopolimeru.

Powstałe na skutek mikroseparacji fazowej nanostruktury stanowią niezwykle obiecujące układy z punktu widzenia technologii, medycyny, elektroniki oraz wielu innych dziedzin przemysłu. Poniżej przedstawiono zaledwie kilka potencjalnych zastosowań kopolimerów:

- nanolitografia [39, 48-51]
- rusztowania do syntezy nanocząstek [52-54]
- matryce organizujące nanocząstki [55-57]
- membrany jonowe [58, 59]
- transport leków [60-62]

Niezwykle interesującym zagadnieniem fizyki polimerów jest niewątpliwie dynamika molekularna układów kopolimerowych. Mamy tutaj bowiem do czynienia z makromolekułą składającą się z dwóch bloków charakteryzujących się zarówno inną budową chemiczną jak również różną architekturą merów. Przekłada się to w bezpośredni sposób na odmienną mobilność poszczególnych bloków. Obserwując dynamikę jednego z komponentów kopolimeru należy wobec tego brać pod uwagę kilka kluczowych elementów: i) wpływ bezpośredniego sąsiedztwa polimeru innego typu, ii) wpływ przejścia typu porządek-nieporządek w temperaturze T_{ODT} na dynamikę łańcuchów, iii) typ morfologii domenowej, iv) wpływ ograniczeń geometrycznych wynikających z domenowej budowy kopolimerów, v) efekty związane z obszarami międzyfazowymi. Analiza ruchów molekularnych w układach wielofazowych staje się zatem bardziej skomplikowana i wymaga niejednokrotnie wykorzystania kilku komplementarnych technik eksperymentalnych.

2. Spektroskopia NMR. Zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego

2.1 Moment magnetyczny jądra oraz precesja Larmora

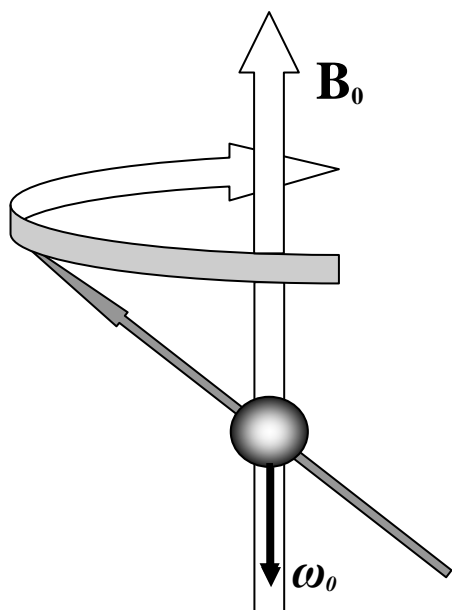
Jądro atomowe o niezerowym spinie I posiada moment magnetyczny μ , który jest wprost proporcjonalny do wartości spinu.

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

gdzie γ jest tak zwanym współczynnikiem giromagnetycznym a \hbar jest stałą Planck'a. Ponieważ źródłem momentu magnetycznego jądra atomowego są zarówno momenty magnetyczne poszczególnych nukleonów (ściślej mówiąc kwarków budujących nukleony) jak również prądy wygenerowane na skutek ruchu nukleonów, różne jądra charakteryzować się będą różnymi wartościami współczynnika γ . Dla większości z nich $\gamma > 0$ co oznacza, że zwroty spinu oraz momentu magnetycznego są ze sobą zgodne.

Gdy zespół spinów znajduje się w stanie równowagi i nie odczuwa obecności żadnego zewnętrznego potencjału magnetycznego mamy wówczas do czynienia z całkowicie izotropowym rozkładem kierunków momentów magnetycznych w próbce. Wraz z pojawieniem się zewnętrznego pola magnetycznego \mathbf{B}_0 zdeteminowany jest pewien wyróżniony kierunek wokół którego spiny wykonują precesję z charakterystyczną częstością kołową ω_0 zwaną częstością Larmora [63].

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (2.2)$$



Rys. 2.1 Precesja spinu wokół wyróżnionego kierunku zewnętrznego pola magnetycznego B_0 dla jądra, którego $\gamma > 0$.

Rozważając oddziaływanie zewnętrznego pola B_0 z momentem magnetycznym przyjęło się tak dobierać laboratoryjny układ współrzędnych by jego oś Z -owa była równoległa do wektora indukcji magnetycznej B_0 . Energię oddziaływania możemy wówczas przedstawić w następującej postaci [63]

$$E = -\vec{\mu}\vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -B_0 \gamma \hbar I_z \quad (2.3)$$

Hamiltonian zeemanowski związany z rozszczepieniem poziomów energetycznych zapisać możemy jako

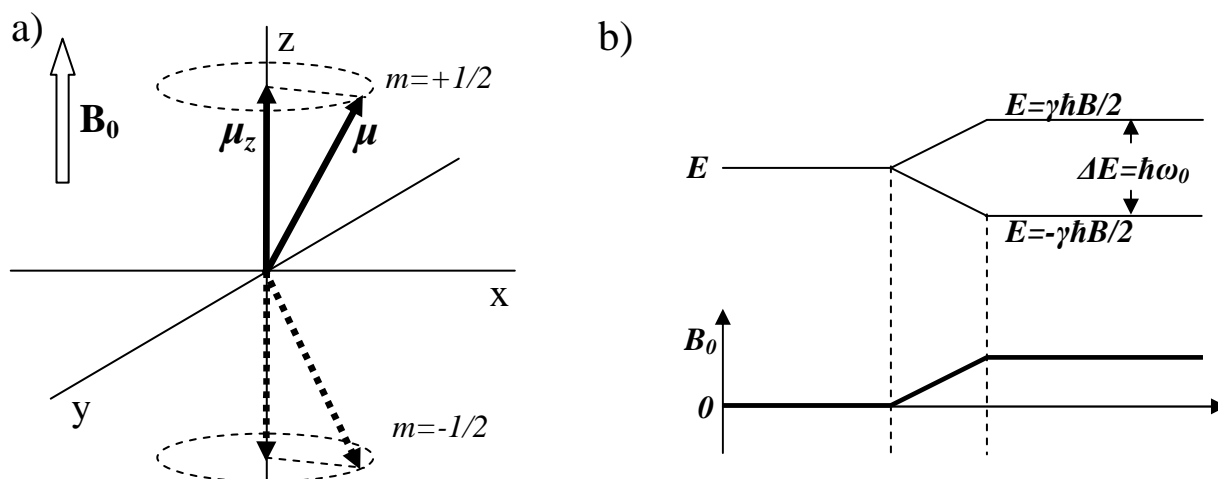
$$H_z = \hbar \omega_0 I_z \quad (2.4)$$

Wartości własne operatora H_z mogą przybierać następujące wartości

$$E(m) = -B_0 \gamma \hbar m \quad (2.5)$$

gdzie m jest magnetyczną liczbą kwantową mogącą przyjmować $2(I+1)$ wartości $-I, -I+1, \dots, 0, \dots, I-1, I$. Różnica energetyczna pomiędzy dwoma najbliższymi poziomami zeemanowskimi wynosi

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0 \quad (2.6)$$



Rys. 2.2 a) Kwantowanie przestrzenne momentu magnetycznego w polu B_0 dla spinu $1/2$. b) rozszczepienie zeemanowskie poziomów energetycznych dla spinu $1/2$.

2.2 Magnetyzacja

Układ spinów wytrącony ze stanu równowagi na skutek przyłożonego zewnętrznego, stabilnego pola magnetycznego B_0 przechodzi do innego stanu z charakterystyczną stałą czasową T_1 zwaną również czasem relaksacji spinowo-sieciowej. Proces taki nazywamy zjawiskiem relaksacji. Mechanizm ten tylko w sposób pośredni związany jest z ruchami molekularnymi. Wszelkiego rodzaju ruchy oscylacyjne, rotacyjne czy też translacyjne molekuly same w sobie wywierają żadnego wpływu na kierunek precesji spinu. Należy jednak pamiętać, że wszystkie te poruszające się cząsteczki zbudowane są z elektronów oraz nukleonów, które jako elementy posiadające moment magnetyczny same są źródłem pól magnetycznych. W rezultacie ruchów termicznych te niewielkie pola podlegają lokalnym fluktuacjom. Dlatego w każdej konkretnej chwili spin precesuje wokół pewnego wypadkowego pola będącego złożeniem silnego zewnętrznego pola B_0 oraz bardzo małej fluktuującej w czasie składowej lokalnej. W konsekwencji każde jądro atomowe znajduje się pod wpływem nieco innego pola magnetycznego, którego zarówno amplituda jak również kierunek zmieniają się w czasie [64]. Choć fluktuacje te są niezmiernie małe, stanowią one źródło relaksacji spinowo-sieciowej, która w efekcie prowadzi do zbudowania się niezerowej makroskopowej magnetyzacji próbki

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.7)$$

Układ dążąc do równowagi termodynamicznej z otoczeniem w skończonej temperaturze wykazywać będzie pewne uprzywilejowanie orientacji spinów. Prowadzić to będzie do niewielkiej nadwyżki spinów, które zwrócone są w ten sposób by zminimalizować energię oddziaływania z polem \mathbf{B}_0 . Układ jako całość osiąga stan równowagi gdy ustali się konkretny rozkład w orientacji spinów (tym niemniej makroskopowa równowaga nie wyklucza oczywiście lokalnych fluktuacji). Obsadzenie poszczególnych poziomów energetycznych opisane jest wówczas zgodnie z prawem Boltzmana

$$N(m_i) = c \exp\left(\frac{-E(m_i)}{kT}\right) \quad (2.8)$$

gdzie i może przyjmować $2I+1$ wartości ze względu na rozszczepienie zeemanowskie. $E(m_i)$ jest energią odpowiadającą stanowi o magnetycznej liczbie kwantowej m_i . Musi być również spełniony warunek $\sum_i N(m_i) = N$ gdzie N oznacza całkowitą liczbę jąder jednego rodzaju w badanej próbce. We wzorze 2.8 występują również, stała proporcjonalności c oraz stała Boltzmana k . Fakt, że spiny znajdujące się w zewnętrznym polu magnetycznym podlegają w stanie równowagowym powyższemu rozkładowi odpowiada za powstanie wypadkowego wektora magnetyzacji próbki opisanego wzorem Langevina-Curie [63]

$$M = \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0 N_0}{3kT} I(I+1) \quad (2.9)$$

gdzie $N_0 = N/V$ oznacza liczbę jąder przypadającą na objętość 1 m^3 . Warto dodać, że w temperaturze pokojowej $kT \sim 4 \cdot 10^{-21} \text{ J} \sim 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$, natomiast przykładowa różnica pomiędzy zeemanowskimi poziomami energetycznymi dla spinu $\frac{1}{2}$ w polu $B_0 \sim 11.7 \text{ T}$ wynosi zaledwie $\hbar\omega \sim 3 \cdot 10^{-25} \text{ J} \sim 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$! Zatem różnica w obsadzeniach poszczególnych poziomów zeemanowskich jest niezmiernie mała.

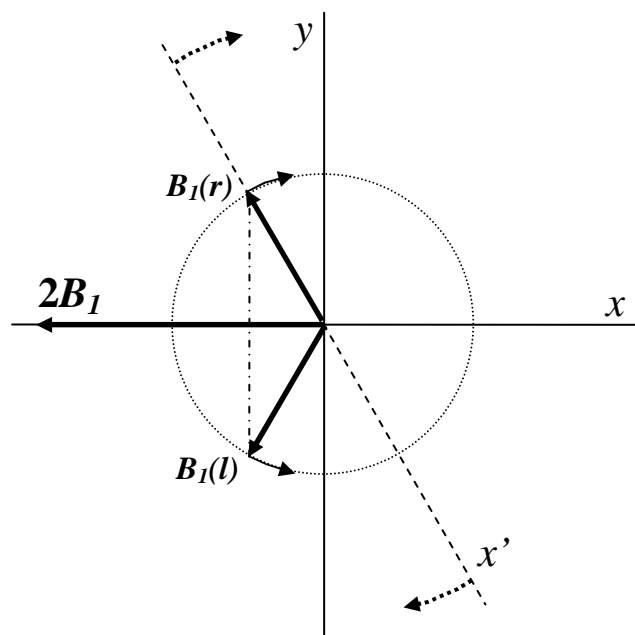
2.3 Przejście rezonansowe

Okazuje się, że zmienne pole elektromagnetyczne o stosunkowo niewielkiej amplitudzie $B_1 \ll B_0$ może w pewnych określonych warunkach zaburzyć opisany powyżej układ w stanie równowagowym. W wyniku tak zwanego zjawiska rezonansu jądrowego następuje wówczas absorpcja energii promieniowania elektromagnetycznego, która prowadzi do zmiany obsadzeń poziomów energetycznych. Oznacza to w praktyce zmianę położenia wektora magnetyzacji.

Żeby w sposób klasyczny wyobrazić sobie to zjawisko należy wprowadzić dodatkowy wirujący układ współrzędnych $x'y'z'$, który wiruje z prędkością kątową ω wokół osi $z=z'$. W takim przypadku na moment magnetyczny μ działa pole magnetyczne $\mathbf{B}'=\mathbf{B}_0+\omega/\gamma$. Gdy dodatkowo naświetlimy próbkę zmiennym polem \mathbf{B}_1 , którego kierunek wyznaczała będzie oś x' , wówczas pole efektywne przyjmie następującą postać

$$B_{eff} = B' + B_1 = B_0 \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0} \right) + B_1 \quad (2.10)$$

Zauważmy, że w wirującym układzie współrzędnych w momencie gdy $\omega=\omega_0$ wektor μ będzie odczuwał jedynie obecność pola B_1 . Zatem będzie on precesował z częstością kątową ω_1 wokół tego pola. W rzeczywistym eksperymencie powyższy warunek spełnia się przy zastosowaniu cewki nadawczo-odbiorczej, która generuje spolaryzowane liniowo (w kierunku osi x laboratoryjnego układu współrzędnych) pole magnetyczne \mathbf{B}_x o częstotliwości ω oraz amplitudzie $2B_1$. Takie pole można rozłożyć na dwa składowe wektory magnetyczne $\mathbf{B}_1(\mathbf{r})$ oraz $\mathbf{B}_1(\mathbf{l})$, każdy wirujący w przeciwnym kierunku [65] (rys. 2.3). Jeden z nich będzie zawsze równoległy do osi x' .



Rys. 2.3 Liniowo spolaryzowane pole \mathbf{B}_x rozłożone na dwa wektory składowe wirujące w przeciwnych kierunkach.

Na skutek oddziaływania pola \mathbf{B}_x z poszczególnymi momentami magnetycznymi zaobserwujemy odchylenie się wektora magnetyzacji \mathbf{M} z położenia równowagi ($\mathbf{M}||z$). Pojawi się zatem y' -kowa oraz z' -owa składowa poprzeczna \mathbf{M}' w układzie wirującym. Natomiast w układzie laboratoryjnym będziemy mieli wówczas do czynienia ze zmienną

w czasie składową poprzeczną, która zgodnie z prawem Faradaya wyindukuje napięcie w cewce nadawczo-odbiorczej. Napięcie to będzie proporcjonalne do dM_x/dt i jest odpowiedzialne za powstanie sygnału indukcji swobodnej, tak zwanego FID'u (Free Induction Decay).

W momencie włączenia pola B_I magnetyzacja rozpoczyna precesję wokół tego pola z prędkością $-\gamma B_I$. Współczesne metody spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego wykorzystują impulsy pola B_I . Czas trwania impulsu oraz natężenie pola B_I determinują kąt α określony przez wektor magnetyzacji

$$\alpha = -\gamma B_I \tau \quad (2.11)$$

Najczęściej wykorzystywanymi są impulsy, dla których kąt $\alpha = \pi/2$ oraz $\alpha = \pi$. W przypadku impulsu $\pi/2$ wektor magnetyzacji „przewracany” jest na płaszczyznę detekcji XY, na której znajduje się cewka nadawczo odbiorcza o powierzchni przekroju S i n zwojach. Pod wpływem zmiany indukcji magnetycznej w cewce indukowane jest napięcie

$$U = -Sn \frac{dB_{\perp}}{dt} \quad (2.12)$$

gdzie indukcja B_{\perp} związana jest ze składową poprzeczną magnetyzacji M_{\perp} , która precesuje z częstością kołową Larmora w zewnętrznym polu B_0 . Dodatkowo w wyniku procesów relaksacyjnych amplituda składowej poprzecznej magnetyzacji zanika ze stałą czasową T_2 (czas relaksacji spinowo-spinowej) zgodnie z wyrażeniem $\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$. Wobec tego wartość

indukcji B_{\perp} przedstawić można w następujący sposób

$$B_{\perp}(t) = \mu_0 M_{\perp}(t) = i\mu_0 M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp(i\omega_0 t + \varphi) \quad (2.13)$$

gdzie μ_0 oznacza względną przenikalność magnetyczną próżni, M_0 jest wartością magnetyzacji w stanie równowagowym w polu B_0 , φ jest fazą. Po podstawieniu równania (2.13) do równania (2.12) otrzymamy równanie opisujące ewolucję sygnału swobodnej precesji (FID) [63]

$$U_{FID} \cong Sn \xi \mu_0 M_0 \omega_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (2.14)$$

gdzie ξ jest współczynnikiem wypełnienia (nie uwzględnionym w równaniu 2.12).

W przypadku badań rzeczywistych układów sygnał swobodnej precesji FID jest na ogół o wiele bardziej złożony ze względu na różne wartości przesunięć chemicznych odpowiadających różnym jądrom badanego materiału. Obserwowany FID zbudowany może

być wówczas z wielu składowych charakteryzujących się różnymi częstościami ω_i . W konsekwencji widmo jądrowego rezonansu magnetycznego, które jest transformatą Fouriera z sygnału FID'u wykazywać może złożoną strukturę.

2.4 Równania Blocha

Ruch wektora magnetyzacji znajdującego się pod wpływem:

a) zewnętrznego silnego pola magnetycznego \mathbf{B}_0

b) naświetlania spolaryzowanym liniowo polem o indukcji \mathbf{B}_1

możemy opisać przy pomocy tak zwanych równań Blocha [66], które w postaci wektorowej przyjmują następującą postać

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_x}{T_2} \vec{i} - \frac{M_y}{T_2} \vec{j} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad (2.15)$$

gdzie T_1 jest stałą czasową z jaką składowa z-owa magnetyzacji osiąga wartość równowagową M_0 . Stała ta nazywana jest czasem relaksacji spinowo-sieciowej. Składowe magnetyzacji prostopadłe do pola kwantującego \mathbf{B}_0 zanikają z inną stałą czasową, oznaczaną poprzez T_2 , zwaną czasem relaksacji spinowo-spinowej. Wspomniane stałe są z punktu widzenia eksperymentatora niezmiernie ważnymi parametrami, jako że niosą ze sobą wiele informacji na temat badanego układu. Dzieje się tak dlatego, że są one zależne nie tylko od wartości przyłożonego pola \mathbf{B} , ale również od struktury związków oraz ruchów molekularnych obserwowanych w próbce. W układzie wirującym $x'y'z'$, całkowite pole magnetyczne \mathbf{B}_{eff} odczuwane przez układ spinów możemy rozpisać w następujący sposób [67]

$$\mathbf{B}_{eff} = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k} + B_1 \vec{i}' = \frac{(\omega - \omega_0) \vec{k} - \omega_1 \vec{i}'}{\gamma} = \frac{\Delta \omega \vec{k} - \omega_1 \vec{i}'}{\gamma} \quad (2.16)$$

gdzie $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k} = \vec{k}'$ są wektorami jednostkowymi w układzie $x'y'z'$, natomiast $\omega_1 = -\gamma B_1$. Otrzymuje się wówczas następujący układ równań opisujących dynamikę wektora magnetyzacji w wirującym układzie współrzędnych [67].

$$\begin{aligned}
\frac{dM_x'}{dt} &= -\frac{M_x'}{T_2} + \Delta\omega M_y' \\
\frac{dM_y'}{dt} &= -\frac{M_y'}{T_2} - \Delta\omega M_x' - \omega_1 M_z \\
\frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} + \omega_1 M_y'
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Układ w procesie relaksacji osiąga stan równowagowy w polu efektywnym B_{eff} , w którym po odczekaniu odpowiednio długiego czasu spełnione są następujące równości

$$\frac{dM_x'}{dt} = \frac{dM_y'}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0 \tag{2.18}$$

Wówczas rozwiązaniami układu równań 2.17 są następujące wartości składowych magnetyzacji [67]

$$\begin{aligned}
M_x' &= \frac{\Delta\omega\gamma B_1 T_2^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\
M_y' &= \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\
M_z &= \frac{1 + (\Delta\omega T_2)^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Składowe magnetyzacji M_x oraz M_y w układzie laboratoryjnym można przedstawić korzystając z powyższych wyników w następujący sposób

$$\begin{aligned}
M_x &= M_x' \cos(\omega t) - M_y' \sin(\omega t) \\
M_y &= M_x' \sin(\omega t) + M_y' \cos(\omega t)
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Jak widać powyższe składowe są zależne od czasu i wobec tego mogą wyidukować one w cewce nadawczo-odbiorczej pewne mierzalne napięcie o częstotliwości ω . Bloch wprowadził następującą notację związaną z poszczególnymi składowymi w układzie wirującym

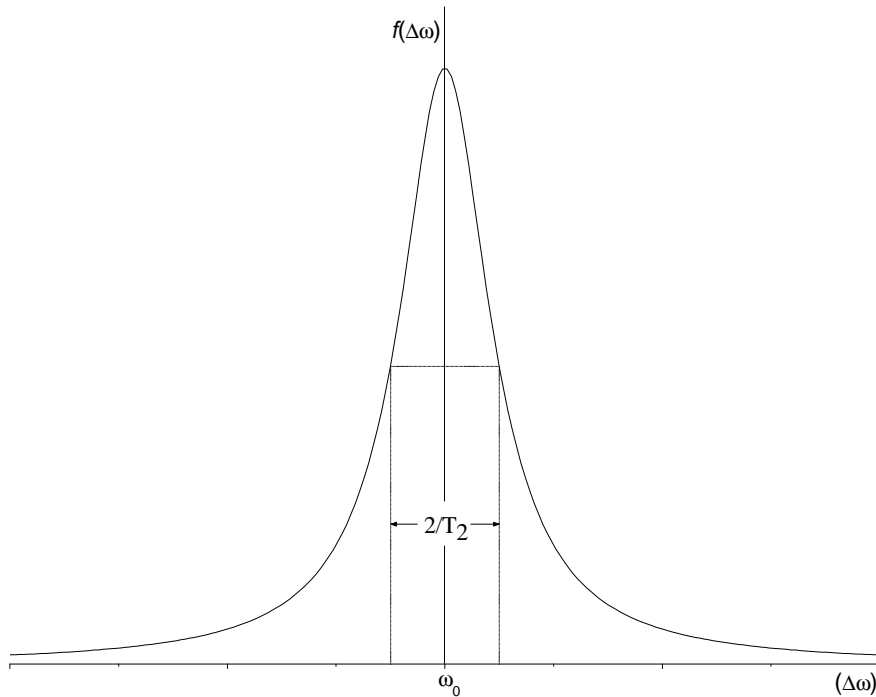
$$\begin{aligned}
u &= M_x' \\
v &= \frac{-\gamma}{|\gamma|} M_y' = \pm M_y'
\end{aligned} \tag{2.21}$$

W przypadku gdy efekty nasyceniowe są zanedbywalne $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, v (nazywane parametrem absorpcji) można zapisać w następującej postaci [67]

$$v = -\pi |\gamma| B_1 M_0 f(\Delta\omega) \tag{2.22}$$

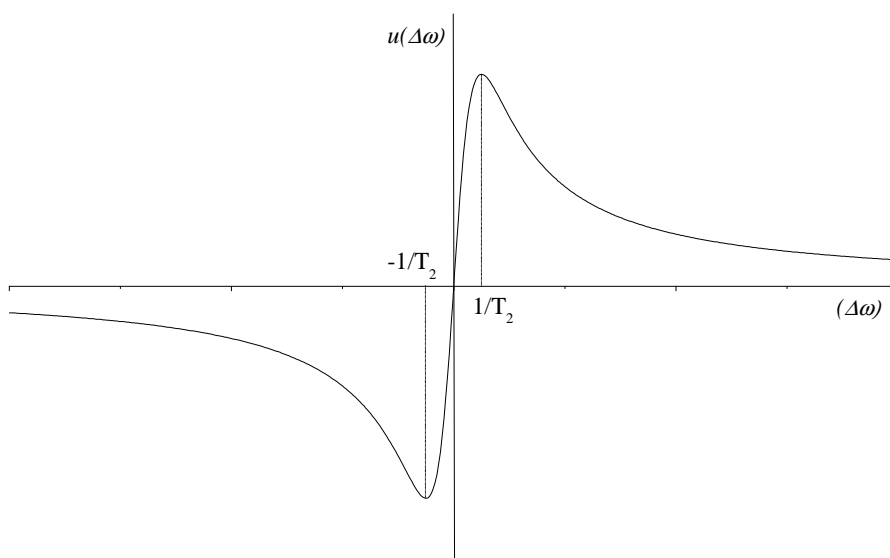
gdzie $f(\Delta\omega)$ jest znormalizowaną funkcją Lorentza o szerokości połówkowej równej $1/T_2$.

$$f(\Delta\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (2.23)$$



Rys. 2.4 Krzywa Lorentza.

Przebieg funkcji u jest odmienny. Jest to funkcja nieparzysta, która osiąga wartość zero w rezonansie $\Delta\omega=0$ oraz posiada maksimum oraz minimum po obu stronach ω_0 dla $\Delta\omega = \pm \frac{1}{T_2}$ (przy założeniu $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$).



Rys. 2.5 Zależność funkcji $u(\Delta\omega)$.

2.5 Oddziaływanie dipolowe a relaksacja molekularna

Oddziaływanie pomiędzy parą spinów jądrowych zależy zarówno od wielkości oraz orientacji ich momentów magnetycznych jak również od długości oraz orientacji wektora opisującego ich wzajemne położenie. Eksperyment NMR pokazuje, że efekt tego oddziaływania jest bardzo silnie zależny od tego czy położenie wektora łączącego oba jądra jest stałe w czasie względem pewnego układu odniesienia czy też nie. Okazuje się, że w przypadku substancji ciekłych i gazowych, gdzie mamy nieprzerwanie do czynienia ze zmianami względnych położenia jąder atomowych, oddziaływania dipolowe w sposób znaczący uśredniają się a w niektórych przypadkach (np. ciecze izotropowe) możemy uznać, że ich wpływ jest wręcz zaniedbywalny. Zupełnie inaczej rzecz ma się w badaniach ciał stałych, w których wzajemne położenia spinów są na ogół jasno określone a sprzężenie dipolowe odgrywa kluczową rolę.

Energię oddziaływania pomiędzy dwoma momentami magnetycznymi $\vec{\mu}_1 = \gamma_1 \hbar \vec{I}_1$ oraz $\vec{\mu}_2 = \gamma_2 \hbar \vec{I}_2$ przedstawia wzór na sprzężenie dipol-dipol [63]

$$W_{12} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left\{ \vec{I}_1 \vec{I}_2 - 3 \frac{(\vec{I}_1 \vec{r}_{12})(\vec{I}_2 \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\} \quad (2.24)$$

Energia ta może być również przedstawiona jako oddziaływanie spinu 2 z lokalnym polem B_{12} wytworzonym przez spin 1 w punkcie, w którym znajduje się spin 2.

$$W_{12} = -\vec{\mu}_2 \vec{B}_{12} = -\gamma_2 \hbar \vec{I}_2 \vec{B}_{12} \quad (2.25)$$

(ponieważ moment magnetyczny jądra jest rzędu 10^{-3} magnetonu Bohra $\mu_B = (eh/2m_e) \sim 9.2 \cdot 10^{-24}$ J/T a odległości międzyjądrowe są rzędu dziesiątych części nm, wytworzone pola lokalne wynoszą kilka Gs (10^{-4} T) czyli są większe aniżeli pole magnetyczne Ziemi ($5 \cdot 10^{-5}$ T)).

Uwzględnienie sprzężenia dipolowego wyklucza traktowanie układu spinów jako zespołu niezależnych obiektów znajdujących się pod wpływem tylko i wyłącznie sił będących rezultatem oddziaływania z zewnętrznymi polami magnetycznymi (wytworzonymi przez elektromagnes spektrometru oraz cewkę nadawczo-odbiorczą). W rzeczywistości badany układ jest o wiele bardziej skomplikowany. Adekwatny opis dynamiki spinu wymaga uwzględnienia efektów związanych z oddziaływaniami wewnętrznymi, między innymi z oddziaływaniem dipolowym. Sprzężenie tego typu gwarantuje obecność zmiennych pól lokalnych w położeniu obserwowanego spinu. Fluktuacje te mogą w pewnych określonych

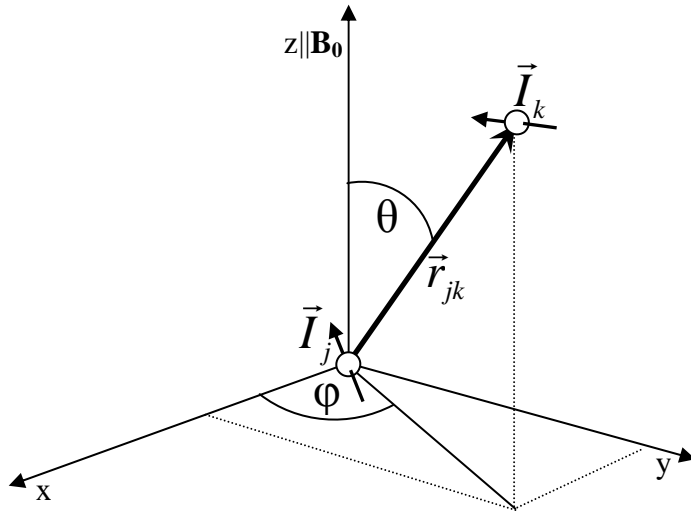
warunkach wpływać na zmianę orientacji momentu magnetycznego jądra. To właśnie dzięki tym efektom układ osiąga stan równowagi termodynamicznej z otoczeniem.

Postać hamiltonianu opisującego układ jednakowych, oddziałujących ze sobą spinów jest następująca [63]

$$\hbar H_1 = \sum_{j < k} W_{jk} = \sum_{j < k} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r_{jk}^3} \left\{ \vec{I}_j \vec{I}_k - 3 \frac{(\vec{I}_j \vec{r}_{jk})(\vec{I}_k \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right\} \quad (2.26)$$

Przechodząc do biegunowego układu współrzędnych (r, θ, φ) (Rys.2.6) możemy powyższy hamiltonian przedstawić w następującej postaci [63]

$$\hbar H_1 = \sum_{j < k} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r_{jk}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (2.27)$$



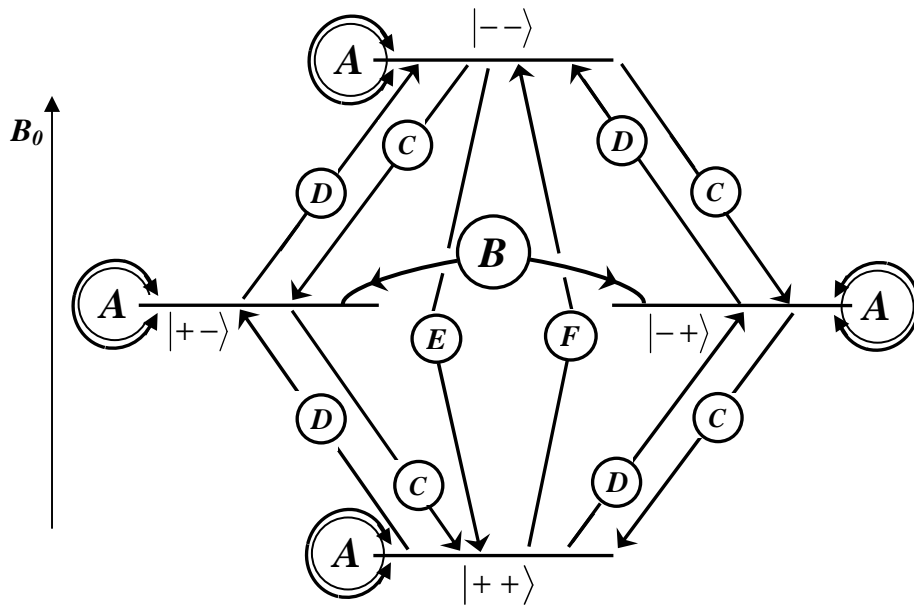
Rys. 2.6 wektor r_{jk} łączący dwa spiny I_j oraz I_k przedstawiony w biegunowym układzie współrzędnych.

gdzie poszczególne człony w nawiasie można zapisać jako

$$\begin{aligned} A &= I_{jz} I_{kz} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ B &= -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_{j+} I_{k-} + I_{j-} I_{k+}) = \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_{jz} I_{kz} + \vec{I}_j \vec{I}_k) \\ C &= -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \exp(-i\varphi) (I_{jz} I_{k+} + I_{kz} I_{j+}) \\ D &= -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \exp(i\varphi) (I_{jz} I_{k-} + I_{kz} I_{j-}) \\ E &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta \exp(-2i\varphi) I_{j+} I_{k+} \\ F &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta \exp(2i\varphi) I_{j-} I_{k-} \end{aligned} \quad (2.28)$$

wprowadzono tutaj operatory „podwyższający” i „obniżający” zdefiniowane poniżej

$$\begin{aligned} I_+ &= I_x + iI_y \\ I_- &= I_x - iI_y \end{aligned} \quad (2.29)$$

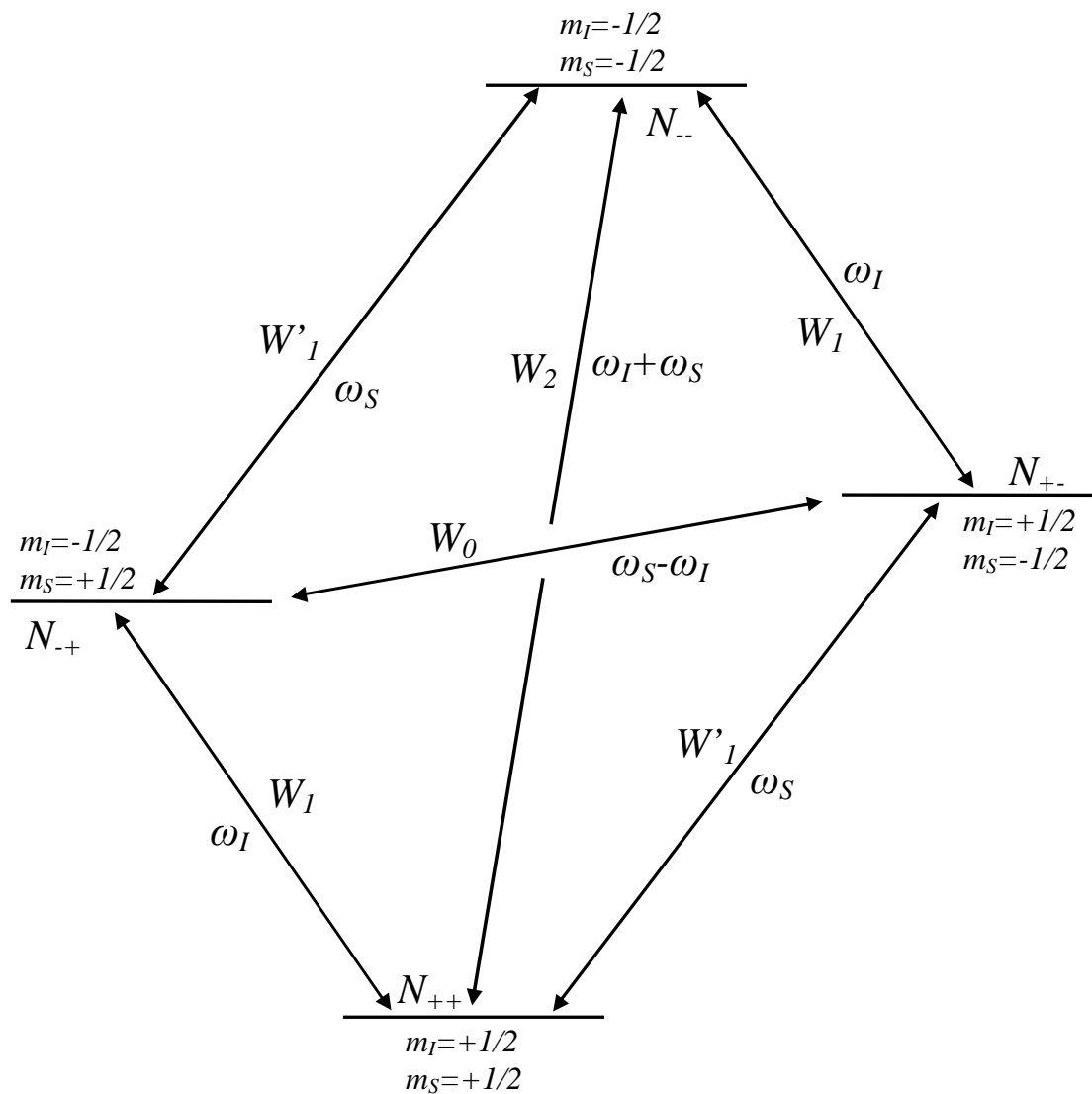


Rys 2.7 Poziomy energetyczne oraz odpowiadające im funkcje własne hamiltonianu zeemanowskiego $|--> = \left|-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, |+-> = \left|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, |--> = \left|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle, |++> = \left|+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle$ dla dwóch spinów $I=1/2$ (przypadek homojądrowy $\gamma_1=\gamma_2$, z podwójną degeneracją poziomu o wartości własnej energii równym zero). Diagram przedstawia znaczenie poszczególnych członów hamiltonianu dipolowego H_I .

Człon A hamiltonianu dipolowego nie zmienia wartości własnej operatora spinu ($\Delta m_j = 0$ oraz $\Delta m_k = 0$). Jest on związany z pewnym stałym polem wytworzonym przez spin I_j w miejscu spinu I_k . Wartość tego pola jest oczywiście nieporównywalnie mała w stosunku do wartości stałego zewnętrznego pola B_0 i zależy zarówno od wzajemnej orientacji spinów I_j oraz I_k jak również od orientacji wektora r_{jk} w stosunku do pola B_0 . Człon B natomiast, pozwala na jednoczesną zmianę orientacji sąsiadujących ze sobą spinów. Oznacza to, że suma energii Zemana związana z tym przejściem jest równa zero. Zjawisko to przyjęło się nazywać tak zwanym procesem „flip-flop”. Człony C, D, oraz E i F związane są odpowiednio z przejściami jedno- ($\Delta m_j = \pm 1$ gdy $\Delta m_k = 0$ oraz $\Delta m_j = 0$ gdy $\Delta m_k = \pm 1$) oraz dwukwantowymi

($\Delta m_j = 1$ gdy $\Delta m_k = 1$ oraz $\Delta m_j = -1$ gdy $\Delta m_k = -1$). Ich obecność umożliwia wytłumaczenie zjawisk relaksacyjnych.

Rozważmy parę oddziałujących ze sobą spinów I oraz S o liczbie spinowej równej $\frac{1}{2}$ (w ogólności możemy przyjąć, że $\gamma_I \neq \gamma_S$). Diagram poziomów energetycznych dla takiej pary [68] przedstawiono na rys. 2.8. Symbolem $N_{(\pm\pm)}$ oznaczono obsadzenie poszczególnych poziomów. Prawdopodobieństwa przejść pomiędzy poziomami oznaczono literą W_i ($i=0,1,2$).



Rys. 2.8 Czteropoziomowy diagram energetyczny dla oddziałujących dwóch spinów I oraz S. $\omega_I = -\gamma_I B_0$, $\omega_S = -\gamma_S B_0$.

Zmiana obsadzeń poziomów w czasie podlegać będzie następującym równaniom [68]

$$\begin{aligned}
\frac{dN_{++}}{dt} &= -(W_1 + W_1' + W_2)N_{++} + W_1' N_{+-} + W_1 N_{-+} + W_2 N_{--} + const. \\
\frac{dN_{--}}{dt} &= -(W_1 + W_1' + W_2)N_{--} + W_1' N_{-+} + W_1 N_{+-} + W_2 N_{++} + const. \\
\frac{dN_{+-}}{dt} &= -(W_1 + W_1' + W_0)N_{+-} + W_1' N_{++} + W_0 N_{-+} + W_1 N_{--} + const. \\
\frac{dN_{-+}}{dt} &= -(W_1 + W_1' + W_0)N_{-+} + W_1' N_{--} + W_0 N_{+-} + W_1 N_{++} + const.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Stałe pojawiające się w powyższych równaniach wprowadzono by zagwarantować rozkład typu Boltzmana w stanie równowagowym. Makroskopowy moment magnetyczny związany będzie z nadwyżką spinów skierowanych zgodnie z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego. Możemy zatem zapisać, że

$$\begin{aligned}
kI_z &= (N_{++} + N_{+-}) - (N_{-+} + N_{--}) \\
kS_z &= (N_{++} + N_{-+}) - (N_{+-} + N_{--})
\end{aligned} \tag{2.31}$$

gdzie k jest stałą proporcjonalności.

Korzystając z przedstawionych powyżej równań można pokazać, że zmiana w czasie wartości składowych z -owych I_z oraz S_z przyjmie następującą postać

$$\begin{aligned}
\frac{dI_z}{dt} &= -(W_0 + 2W_1 + W_2)(I_z - I_0) - (W_2 - W_0)(S_z - S_0) \\
\frac{dS_z}{dt} &= -(W_0 + 2W_1' + W_2)(S_z - S_0) - (W_2 - W_0)(I_z - I_0)
\end{aligned} \tag{2.32}$$

gdzie I_0 oraz S_0 odpowiadają wartościom składowych z -owych w stanie równowagi termodynamicznej ($\frac{dI_z}{dt} = \frac{dS_z}{dt} = 0$).

Założmy, że spiny I oraz S są jednakowe ($\gamma_I = \gamma_S$). Wówczas obserwujemy ewolucję czasową sumy $I_z + S_z$ zwracając uwagę na fakt, że $W_I = W_I'$. W ten sposób dochodzimy do równania [68]

$$\frac{d(I_z + S_z)}{dt} = 2(W_1 + W_2)[(I_0 + S_0) - (I_z + S_z)] = \frac{[(I_0 + S_0) - (I_z + S_z)]}{T_1} \tag{2.33}$$

gdzie

$$\frac{1}{T_1} = 2(W_1 + W_2) \tag{2.34}$$

W przypadku klasycznego eksperymentu NMR hamiltonian układu możemy zazwyczaj zapisać w następującej postaci

$$H = H_0 + H_1 \tag{2.35}$$

gdzie H_1 jest niewielkie w porównaniu z hamiltonianem zeemanowskim H_0 i może być rozpatrywane jako pewnego rodzaju zaburzenie. Stosując rachunek perturbacyjny możemy otrzymać przybliżone rozwiązania równania Schrödingera, w którym uwzględniona jest całkowita postać hamiltonianu pod warunkiem, że znane jest rozwiązanie równania Schrödingera bez zaburzenia ($H_1=0$). Gdy H_1 jest niezależne od czasu prowadzi ono wówczas do niewielkiego przesunięcia poziomów energetycznych otrzymanych na drodze rozwiązania przypadku bez zaburzenia. Przesunięcie n -tego poziomu jest wtedy wartością oczekiwaną hamiltonianu zaburzenia w stosunku do n -tego niezaburzonego stanu [68]

$$\Delta E_n = \int \phi_n^* H_1 \phi_n d\tau = \langle n | H_1 | n \rangle \quad (2.36)$$

gdzie Φ_n jest n -tą funkcją własną niezaburzonego hamiltonianu H_0 .

Gdy H_1 jest zależny od czasu, zaburzenie prowadzi może do przejść pomiędzy poziomami otrzymanymi dla przypadku niezaburzonego. Jeżeli Φ_n oraz Φ_m są dwiema różnymi funkcjami własnymi hamiltonianu H_0 to prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy stanami n oraz m wyniesie wówczas [68]

$$W_{ij} = \left(\frac{1}{\hbar^2 t} \right) \left| \int_0^t \langle m_i | H_1(t) | m_j \rangle \exp(-i\omega_{ij}t) dt \right|^2 \quad (2.37)$$

gdzie $\omega_{ij} = (E_j - E_i) / \hbar$

W rzeczywistym układzie pod postacią hamiltonianu zaburzenia H_1 kryć się może cały szereg oddziaływań „wewnętrznych”. W zależności od rodzaju układu jaki badamy pewne oddziaływania mogą dominować. Często te oddziaływania, które odgrywają kluczową rolę w jednym przypadku, w innym mają marginalny wpływ na kształt widma bądź nie obserwowane są wcale. Dlatego niezmiernie ważna jest znajomość mechanizmów rządzących poszczególnymi oddziaływaniami by w rezultacie móc trafnie zdiagnozować źródło relaksacji. Jako, że w pracy tej badane są substancje polimerowe, w których nie obserwujemy zarówno jąder kwadropolowych jak i jąder paramagnetycznych o nie sparowanych elektronach, możemy założyć, że podstawowym mechanizmem relaksacyjnym będą tutaj oddziaływania dipolowe.

Zdefiniujmy cztery funkcje własne nie zaburzonego hamiltonianu H_0 dla pary spinów I oraz S w następujący sposób

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |++\rangle \\ |2\rangle &= |+-\rangle \\ |3\rangle &= |-+\rangle \\ |4\rangle &= |--\rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

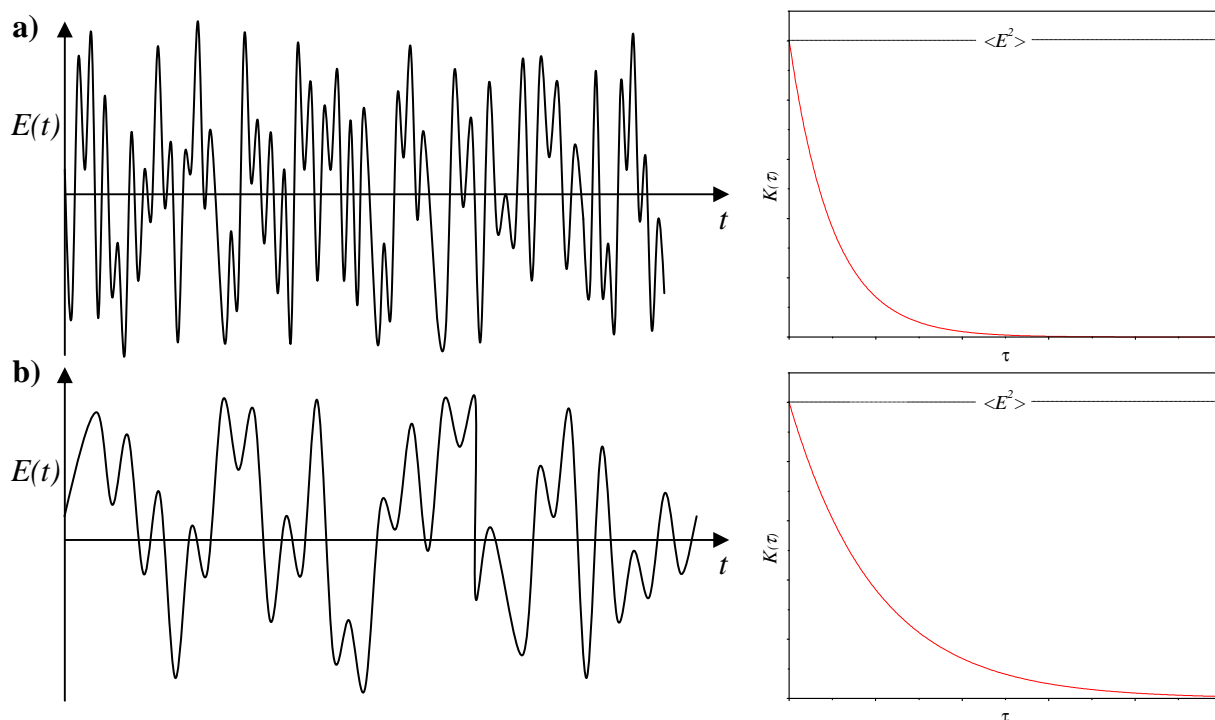
Chcąc przykładowo obliczyć prawdopodobieństwo W_{14} (rys.2.8) musimy najpierw na stan $|4\rangle$ podziałać hamiltonianem dipolowym. Okazuje się, że tylko człon E hamiltonianu odgrywa w tym przypadku istotną rolę ponieważ $\langle 1|I_+S_+|4\rangle=1$. Zgodnie z równaniem 2.37 dostaniemy wówczas [68]

$$\begin{aligned} W_{14} &= \frac{1}{\hbar^2 t} \left| \int_0^t \langle 1 | \frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} E | 4 \rangle e^{-i\omega_{14}t} dt \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2 t} \left| \int_0^t -\frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3(t)} \frac{3}{4} \sin^2 \theta(t) e^{-i2\varphi(t)} e^{-i(E_1 - E_4)t/\hbar} dt \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2 t} \left| \int_0^t E_2(t) e^{-i(\omega_l + \omega_s)t} dt \right|^2 \end{aligned} \quad (2.39)$$

Powyższe równanie pokazuje, że funkcja $E_2(t)$ jest zależna od czasu ponieważ zarówno kąty φ i θ jak również promień łączący dwa jądra r są przypadkowo zmiennymi funkcjami czasu. Tego typu funkcje scharakteryzować można przy pomocy funkcji korelacji,

$$K_2(\tau) = \langle E_2(t) E_2^*(t - \tau) \rangle \quad (2.40)$$

która niesie w rzeczywistości informację na temat szybkości zmian funkcji $E_2(t)$ co przedstawione jest na rysunku 2.9.



Rys. 2.9 Zależność przebiegu funkcji korelacji $K(\tau)$ od szybkości zmian funkcji $E(t)$.

Możemy zatem prawdopodobieństwo przejścia W_{14} przedstawić z wykorzystaniem funkcji korelacji w następujący sposób [68]

$$\langle W_{14} \rangle = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} K_2(\tau) e^{-i(\omega_i + \omega_s)\tau} d\tau \quad (2.41)$$

Najczęściej przyjmuje się, że funkcja $K(\tau)$ ma charakter eksponencjalny (funkcja Kohlraush'a) typu [69]

$$K(\tau) = K(0) e^{-\left(\frac{|\tau|}{\tau_c}\right)^\beta} \quad (2.42)$$

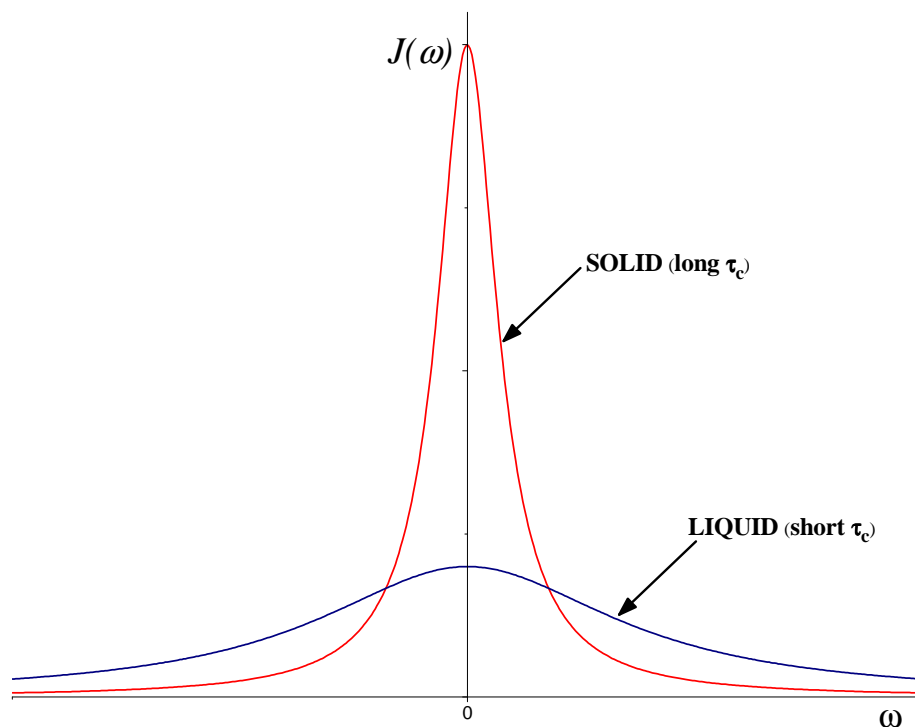
gdzie τ_c jest tak zwanym czasem korelacji.

W przypadku gdy $\beta=1$, transformata Fouriera z funkcji korelacji $K(\tau)$ prowadzi do wyznaczenia funkcji gęstości spektralnej typu (Rys. 2.10),

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K_2(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = K(0) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2.43)$$

która reprezentuje widmo częstotliwości fluktuującego pola magnetycznego w punkcie, w którym znajduje się jądro (spin). Tego typu postać $J(\omega)$ zaproponowali po raz pierwszy Bloembergen, Purcell i Pound w przedstawionej przez siebie teorii relaksacji dipolowej [70]. Z fizycznego punktu widzenia, im większa jest wartość $J(\omega)$ dla częstotliwości rezonansowej,

tym efektywniejszy staje się mechanizm relaksacyjny i w efekcie krótszy staje się czas relaksacji T_1 , który jest odwrotnie proporcjonalny do $J(\omega)$. Zjawisko to w sposób bezpośredni obserwować możemy za pomocą metody Fast Field Cycling, która umożliwia śledzenie dyspersji czasów relaksacji.



Rys. 2.10 Kształt funkcji gęstości spektralnej. Oba widma w sposób poglądowy pokazują wpływ dynamiki molekularnej na kształt linii $J(\omega)$. Próbkę „ciałostalową” charakteryzuje się smukłą krzywą dzwonową natomiast substancje ciekłe cechuje rozmyte widmo o szerokim zakresie częstotliwości.

W przypadku gdy $\gamma_I = \gamma_S$ ($\omega_I = \omega_S$) prawdopodobieństwo przejścia $\langle W_{14} \rangle$ możemy określić na podstawie wzoru,

$$\langle W_{14} \rangle = \langle W_2 \rangle = \frac{1}{\hbar^2} J(2\omega) \quad (2.44)$$

którego ostateczna postać (dla przypadku sztywnej molekuly o stałym promieniu r mogącej wykonywać ruchy izotropowe) przedstawiać się będzie następująco [68]

$$\langle W_2 \rangle = \frac{3\hbar^2 \gamma^4}{20r^6} \left(\frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (2.45)$$

W podobny sposób obliczyć możemy prawdopodobieństwa $\langle W_0 \rangle$ oraz $\langle W_1 \rangle$. Korzystając następnie z równania 2.34 dochodzimy wówczas do wyrażenia, które określa czas relaksacji spin-sieć T_1 .

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\hbar^2\gamma^4}{10r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \right) \quad (2.46)$$

powyższą relację wyrazić możemy również wprowadzając parametr ΔM_2 określający zmianę wartości drugiego momentu linii NMR (patrz rozdział 2.7) na skutek pojawienia się pewnego mechanizmu relaksacyjnego [71].

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^2}{3} \Delta M_2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \right) \quad (2.47)$$

Należy zwrócić tutaj szczególną uwagę na fakt, że powyższe rozważania opierały się na pewnym istotnym uproszczeniu, w którym założono istnienie tylko jednej stałej czasowej τ_c zaniku funkcji korelacji $K(\tau)$. Taka sytuacja może mieć miejsce tylko i wyłącznie w układach, w których molekuly poruszają się w przypadkowy sposób (brak kooperatywności ruchów) i każda z nich znajduje się w jednakowym otoczeniu (brak rozkładu głębokości barier energetycznych). W rzeczywistych badaniach ciał stałych, zwłaszcza złożonych układów do jakich niewątpliwie należą polimery, mamy najczęściej do czynienia z rozkładami czasów korelacji.

Nieodłączną cechą amorficznych substancji makromolekularnych są lokalne wahania gęstości, które przekładać się mogą w sposób bezpośredni na dynamikę kooperatywnych ruchów molekularnych, jako że różnicują one „krajobraz” barier potencjału. W efekcie częstotliwość fluktuacji lokalnych pól magnetycznych może zmieniać się wraz z położeniem. Dlatego analizując dane eksperymentalne musimy na ogół zakładać istnienie pewnego rozkładu czasów korelacji τ_c , który wpływa oczywiście na postać funkcji gęstości spektralnej $J(\omega)$.

W większości przypadków w spektroskopii NMR wykorzystuje się funkcje $J(\omega)$ stosowane oryginalnie w analizie danych spektroskopii dielektrycznej. Nie jest to przypadek, ponieważ obie wspomniane metody pozwalają faktycznie obserwować te same procesy relaksacyjne. Istnieje jednak pewna fundamentalna różnica, o której należy pamiętać. Spektroskopia dielektryczna w sposób bezpośredni śledzi dynamikę molekularną, jako że monitoruje modulacje czasowe elektrycznych momentów dipolowych. Natomiast w spektroskopii NMR ruchy molekularne badane są pośrednio, jako że obserwujemy wpływ modulacji czasowych wektorów r_{ij} łączących jądrowe momenty magnetyczne na stany kwantowe jąder (stan spinowy).

Jedną z najczęściej stosowanych postaci funkcji gęstości spektralnej w spektroskopii dielektrycznej jest funkcja typu Havriliak-Negami $H(\omega) = [1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}]^{-\beta_{HN}}$ [72].

W jądrowym rezonansie magnetycznym $J(\omega)$ jest równa $\frac{2}{\omega}$ razy część urojona dielektrycznej gęstości spektralnej $H(\omega)$ i przedstawia się następująco [73]

$$J(\omega) = \frac{2}{\omega} \sin \left\{ \beta_{HN} \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \sin(\alpha_{HN} \pi / 2)}{1 + (\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \cos(\alpha_{HN} \pi / 2)} \right] \right\} \times \left\{ 1 + 2(\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \cos(\alpha_{HN} \pi / 2) + (\omega\tau)^{2\alpha_{HN}} \right\}^{-\beta_{HN} / 2} \quad (1.48)$$

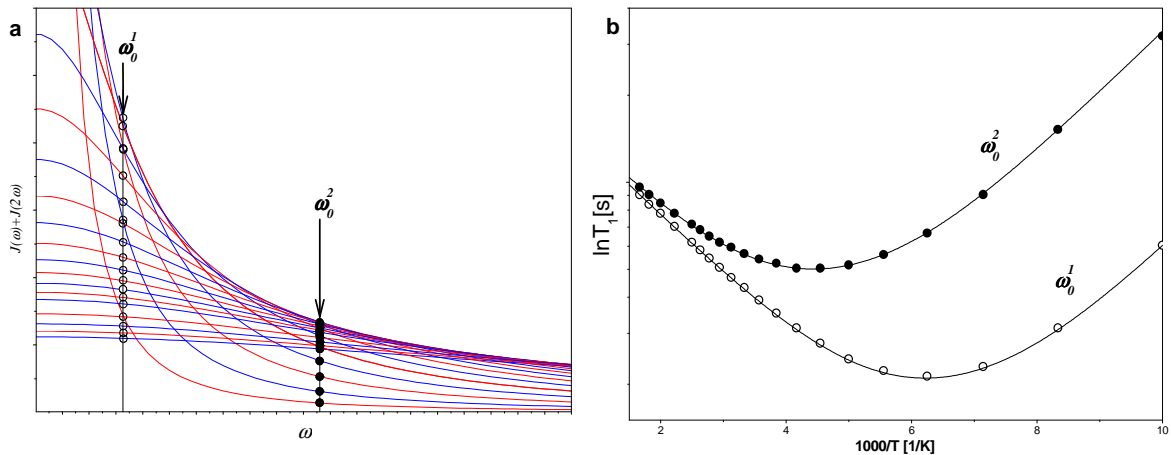
Z matematycznego punktu widzenia funkcja ta oferuje eksperymentatorowi dużą swobodę. Dodatkowe parametry α_{HN} oraz β_{HN} umożliwiają precyzyjne dopasowania do danych wykazujących zarówno znaczne rozkłady czasów korelacji jak również silną asymetrię. Z drugiej strony, z fizycznego punktu widzenia ta duża swoboda może łatwo prowadzić do błędów interpretacyjnych. Należy pamiętać, że równanie Havriliaka-Negami jest równaniem fenomenologicznym a zatem parametry w nim użyte nie muszą mieć ścisłego sensu fizycznego. Można jednak skorelować je z pewnymi własnościami układu na podstawie ścisłych teorii wyprowadzonych przez Dissado i Hilla [74]. Wyprowadzona przez nich funkcja $J(\omega)$ bazuje na modelu, w którym uwzględnia się zarówno rozkład głębokości barier energetycznych jak również istnienie kooperatywnych ruchów molekularnych. Dwa parametry n oraz m , o określonym przedziale zmienności ($0 < n < 1$ oraz $0 < m < 1$) charakteryzują badany układ. Gdy $n=0$, wówczas mamy do czynienia tylko z jedną określoną głębokością studni potencjału. Natomiast dla $n=1$ spodziewamy się najwyższego dozwolonego rozkładu głębokości barier energetycznych. W przypadku $m=1$ przyjmujemy, że ruchy są nie skorelowane. Dla $m=0$ układ wykazuje całkowitą kooperatywność ruchów.

Okazuje się, że dopasowując obie funkcje, Havriliaka-Negami i Dissado-Hilla do tej samej serii danych możemy uzyskać następujące relacje pomiędzy parametrami występującymi w obu funkcjach: $m = \alpha$, $n = 1 - \alpha\beta$. Zatem parametr α charakteryzuje poziom kooperatywności ruchów molekularnych natomiast iloczyn $\alpha\beta$ związany jest z rozkładem głębokości studni potencjału [73, 75]. Warto zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku gdy $\alpha = \beta = 1$ funkcja gęstości spektralnej typu Havriliak-Negami przyjmuje postać funkcji Bloembergena'a-Purcell'a-Pound'a.

Na rysunku rys. 2.11b przedstawiono temperaturową zależność czasów relaksacji T_1 przy założeniu Arrhenius'owskiej [64] relacji pomiędzy czasem korelacji τ_c , opisującym ruchy molekularne a temperaturą

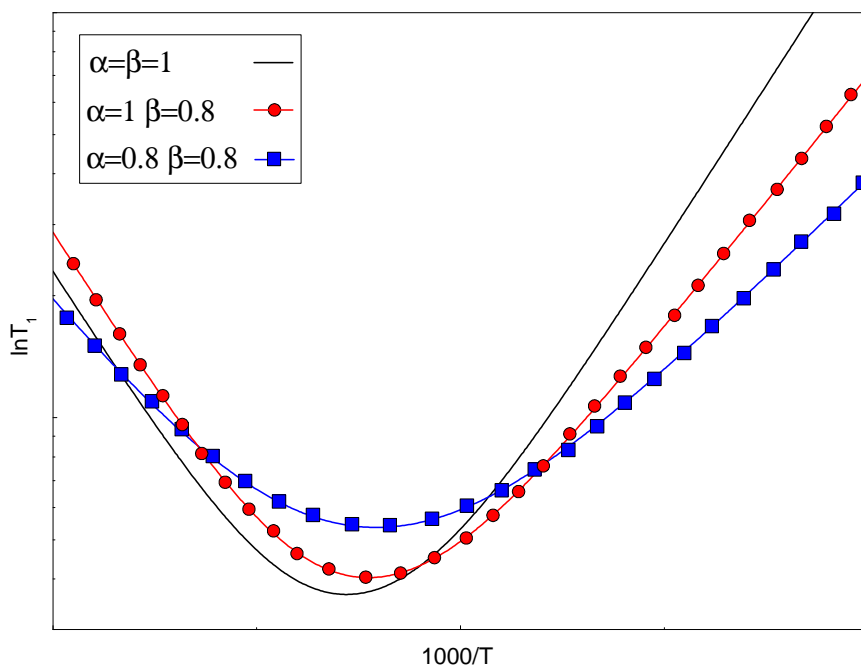
$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.49)$$

gdzie τ_0 jest współczynnikiem proporcjonalności (w niektórych źródłach τ_0^{-1} interpretowana jest jako częstotliwość drgania sieci w temperaturach $T \rightarrow \infty$) natomiast E_a jest tak zwaną energią aktywacji ruchu (równą wysokości bariery potencjału). Różniczkując równanie 2.46 względem τ_c możemy znaleźć, że minimum funkcji $T_1(\tau_c)$ występuje w punkcie, w którym spełniony jest warunek $\tau_c^{min} = 0.61579/\omega$. Jest to zatem punkt, w którym częstotliwości ruchów molekularnych są zbliżone do częstotliwości obserwacyjnej spektrometru.



Rys. 2.11 a) Wykreślono funkcje gęstości spektralnej dla różnych temperatur. b) wykreślono zależności czasu relaksacji T_1 od odwrotności temperatury dla dwóch różnych częstości ω_0^1 (\circ) oraz ω_0^2 (\bullet) zaznaczonych również na wykresie (a).

Na rysunku 2.12 przedstawiono zależność temperaturową czasów relaksacji T_1 przy zastosowaniu funkcji gęstości spektralnej typu Havriliak-Negami. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem kooperatywności ruchów molekularnych ($\alpha < 1$) „wypłaszcza” się funkcja $T_1(\tau_c)$. Obniżenie wartości parametru β prowadzi natomiast do powstania asymetrii funkcji $T_1(\tau_c)$.



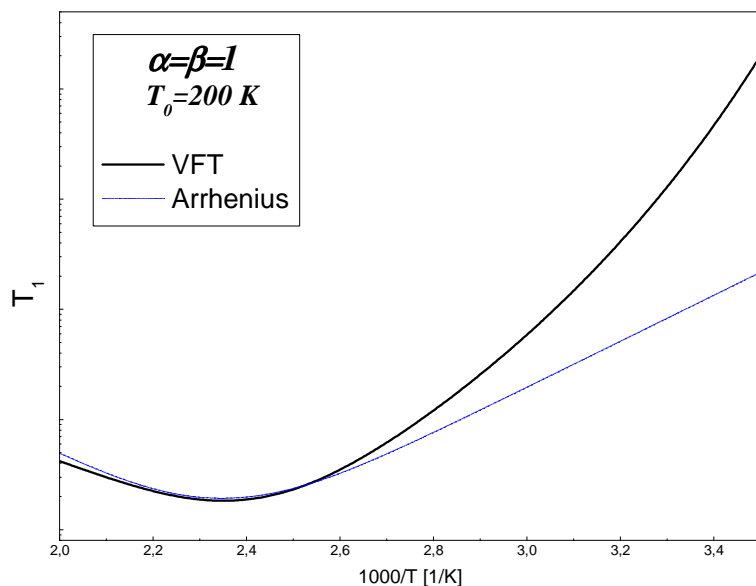
Rys. 2.12 Wysymulowane krzywe T_1 w funkcji odwrotności temperatury. Zastosowano tutaj funkcje gęstości spektralnej typu Havriliak-Negami o trzech różnych kombinacjach wartości parametrów α oraz β . Dla $\alpha=\beta=1$ przebieg funkcji jest równoważny z postacią BPP.

Przyjęta w powyższych rozważaniach Arrheniussowska zależność czasów korelacji (równanie 2.49) nie odzwierciedla faktycznych mechanizmów rządzących dynamiką molekularną badanych układów. Bazuje ona bowiem na nie fizykalnym założeniu występowania ruchów molekularnych w całkowitym zakresie temperatur. Potrzebny jest zatem inny model, tym bardziej, że mamy do czynienia z materiałami amorficznymi, których nieodłączną cechą jest zjawisko przejścia szklistego. Wobec tego temperaturowa zależność czasów korelacji musi uwzględniać fakt, że poniżej pewnej charakterystycznej temperatury T_g obserwowany jest zanik segmentalnych ruchów łańcucha polimerowego. Stosuje się wówczas empiryczne równanie Vogel'a-Fulcher'a-Tamman'a (VFT) [76, 77]

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (2.50)$$

gdzie D jest parametrem opisującym odchylenie zależności temperaturowej od liniowego przebiegu natomiast T_0 jest temperaturą, w której następuje zanik entropii konfiguracyjnej i znajduje się ona zazwyczaj kilkadziesiąt stopni poniżej temperatury zeszklenia T_g [patrz rozdział 1.3]. Na poniższym wykresie przedstawiono porównanie zależności temperaturowych czasów relaksacji T_1 przy uwzględnieniu w jednym przypadku zależności typu VFT a w drugim relacji Arrheniusa. Widzimy, że wprowadzenie równania VFT przewiduje zahamowanie relaksacji typu alfa wraz ze zbliżaniem się do temperatury T_0 .

Innymi słowy zamrożenie ruchów molekularnych manifestuje się gwałtownym wzrostem czasów relaksacji T_1 poniżej temperatury zeszklenia.



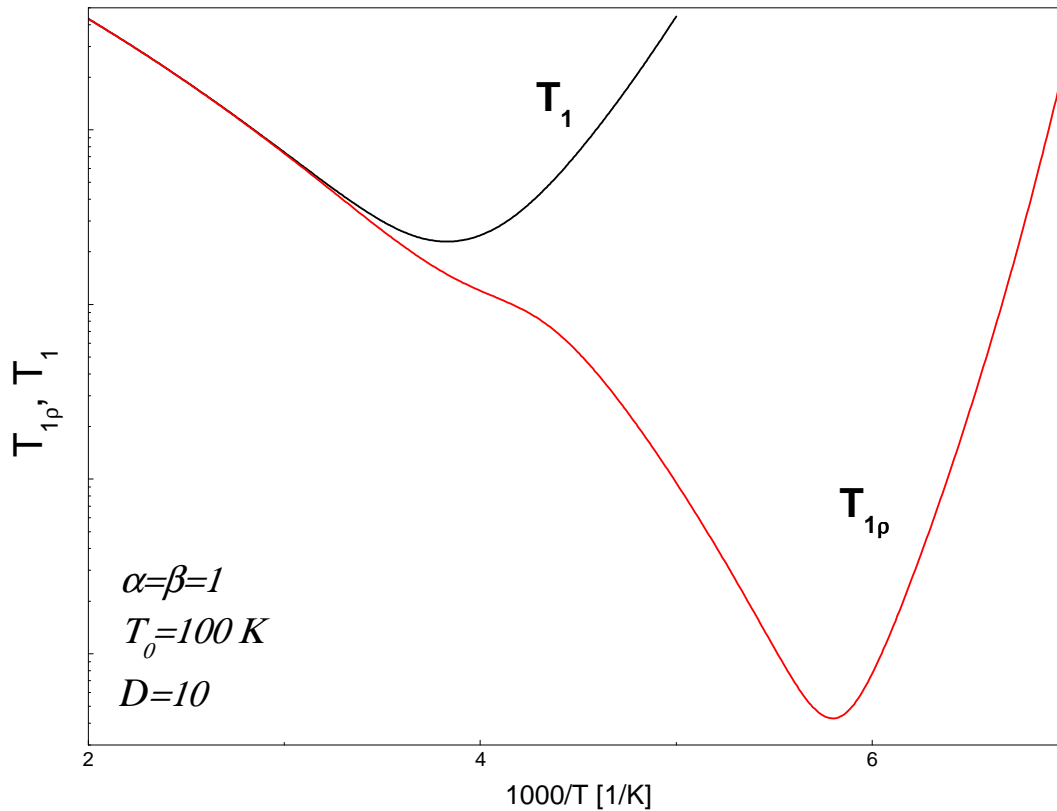
Rys. 2.13 Porównanie przebiegów funkcji $T_1(1/T)$ dla dwóch różnych modeli zależności temperaturowej czasów korelacji: Arrhenius (linia przerywana), VFT (linia ciągła).

2.6 Relaksacja spinowo-sieciowa w układzie wirującym

Wartość czasu relaksacji w polu wirującym B_1 nazywamy czasem $T_{1\rho}$. Wyrażenie opisujące temperaturową zależność $T_{1\rho}$ możemy otrzymać w analogiczny sposób jak przedstawioną powyżej relację dotyczącą czasu T_1 z tą tylko różnicą, że tym razem to pole B_1 traktowane jest jako pole kwantujące. Wykonanie odpowiedniego eksperymentu z tak zwanym polem „ujarzmiającym” umożliwia obserwację zaniku magnetyzacji w polu efektywnym. Jeżeli na układ spinów znajdujących się w równowadze termodynamicznej z zewnętrznym polem B_0 podziałamy impulsem $\pi/2$ a następnie wprowadzimy „jarzmo” w postaci wirującego pola B_1 wówczas zakłada się, że magnetyzacja zanika wzdłuż pola efektywnego (w tym przypadku pola B_1) ze stałą czasową $T_{1\rho}$. Dzieje się tak dlatego, ponieważ wartość magnetyzacji „przewróconej” na płaszczyznę xy jest o kilka rzędów wielkości większa aniżeli wartość równowagowa magnetyzacji w niewielkim polu efektywnym B_1 . Wzór przedstawiający zależność $T_{1\rho}$ od czasu korelacji przedstawia się następująco [78, 79].

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1\rho}} &= \frac{\gamma^4 \hbar^2}{10r^6} I(I+1) \{3J(2\omega_1) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)\} = \\ &= \frac{\gamma^4 \hbar^2}{10r^6} I(I+1) \left\{ \frac{3\tau_c}{1+4\omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1+\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Na rysunku 2.14 przedstawiono temperaturową zależność czasów relaksacji T_1 oraz $T_{1\rho}$ przy założeniu modelu VFT. Eksperyment $T_{1\rho}$ jest czuły na występowanie wolnych ruchów molekularnych. Wówczas człon $J(2\omega_1)$ we wzorze 2.51 staje się dominujący.



Rys. 2.14 Temperaturowe zależności czasów relaksacji T_1 oraz $T_{1\rho}$. Zastosowano tutaj funkcję gęstości spektralnej typu Havriliak-Negami ($\beta=\alpha=1$) oraz temperaturową zależność czasów korelacji typu VFT ($T_0=100K$, $D=10$).

2.7 Metoda momentów

Dla krzywej rezonansowej opisaną za pośrednictwem znormalizowanej funkcji kształtu $f(\omega)$, która przyjmuje wartość maksymalną w punkcie ω_0 , możemy zdefiniować n -ty moment w stosunku do punktu ω_0 w następującej postaci [63]

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega \quad (2.52)$$

Moment zerowy M_0 jest po prostu polem powierzchni pod krzywą. Drugi moment M_2 natomiast można rozpatrywać jako moment bezwładności obiektu o kształcie zdefiniowanym funkcją $f(\omega)$. W przypadku gdy $f(\omega)$ jest symetryczna względem prostej $x=\omega_0$ wówczas wszystkie nieparzyste momenty znikają, $M_i=0$ dla $i=1,3,5,\dots$

Zarówno kształt jak i szerokość połówkowa linii absorpcyjnej może ulec zmianie pod wpływem wahań temperatury. Jednakże to parametr drugiego momentu krzywej lepiej aniżeli szerokość połówkowa odzwierciedla temperaturową ewolucję funkcji $f(\omega)$, jako że jest on bardzo czuły na zmiany wartości funkcji dla ω znajdujących się daleko od ω_0 (skrzydła funkcji dzwonowej). Wraz ze wzrostem temperatury, w badanym materiale aktywowane są ruchy molekularne, które uśredniają oddziaływania dipolowe i w efekcie prowadzą do zwężenia linii NMR [rys. 2.15]. Wobec tego temperaturowe pomiary M_2 umożliwiają w sposób pośredni obserwację dynamiki molekularnej. Podstawową zaletą wprowadzonej przez Van Vlecka [80] metody momentów jest możliwość analizy widm eksperymentalnych, z pominięciem zaawansowanych obliczeń analitycznych, których celem jest znalezienie stanów własnych całkowitego hamiltonianu. Van Vleck obliczył wartość momentów dla układów ciałostalowych (sieć sztywne) zawierających pary sprzężonych oddziaływaniem dipolowym jąder j oraz k . Wyrażenie jakie otrzymał dla drugiego momentu przedstawia się następująco

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 + 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (2.53)$$

gdzie θ_{jk} oraz r_{jk} zdefiniowane są na rys. 2.6.

Dla próbek proszkowych, w których mamy do czynienia z przypadkową orientacją kryształów, wyrażenie $(1 + 3 \cos^2 \theta_{jk})^2$ przyjmuje wartość średnią równą 4/5. Powyższe równanie przybierze wówczas postać [63]

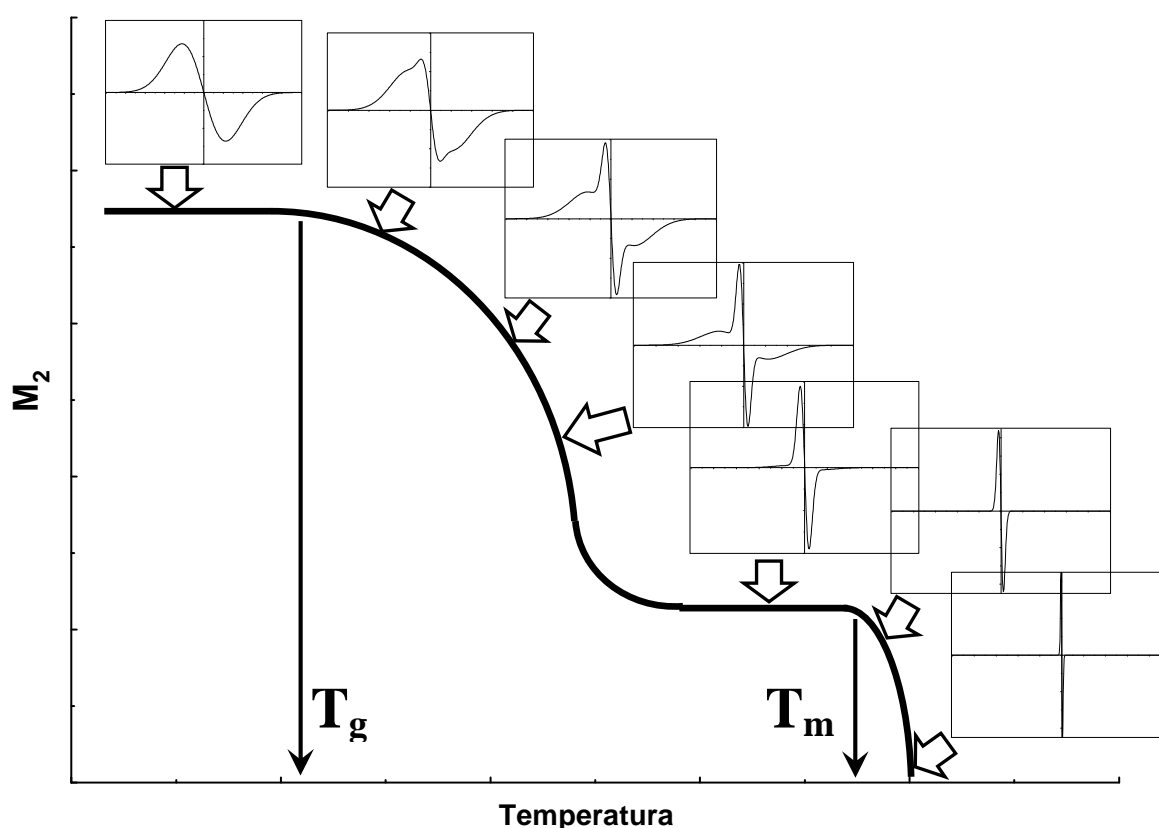
$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (2.54)$$

Ze względu na proporcjonalność typu $M_2 \sim 1/r^6$ parametr ten może posłużyć również jako narzędzie określania odległości między jądrowych w badanym układzie.

Na wykresie 2.15 przedstawiono temperaturową zależność drugiego momentu dla pewnej hipotetycznej, semikrystalicznej substancji polimerowej. W zakresie najniższych temperatur obserwuje się typowe plateau charakterystyczne dla sieci sztywnej. Wartość parametru M_2 dla tego zakresu określa się za pomocą wzoru Van Vlecka. Precyzyjne wyznaczenie wartości drugiego momentu wymaga założenia konkretnego modelu molekuly

(oddziaływania intra-molekularne) jak również znajomości architektury wzajemnego upakowania molekuł w przestrzeni (oddziaływanie inter-molekularne).

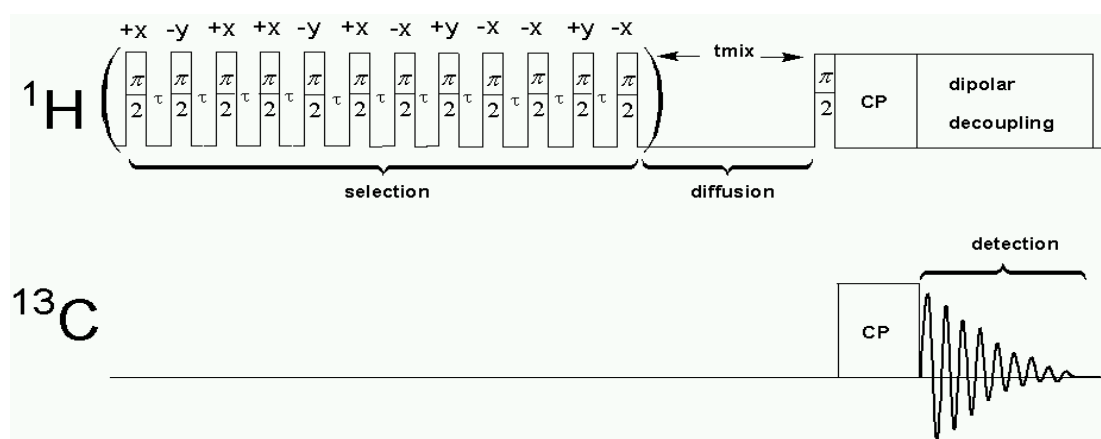
Po przekroczeniu charakterystycznej temperatury zeszklenia T_g polimeru obserwujemy spadek wartości M_2 . Jest on związany z wspomnianym wcześniej uśrednieniem oddziaływań dipolowych na skutek aktywacji segmentalnych ruchów molekularnych. Warto zwrócić również uwagę jak zmienia się wówczas charakter widma NMR. Dla sieci sztywnej rejestruje się zazwyczaj szerokie widmo, którego obwiednię stosunkowo wiernie odzwierciedla funkcja Gaussa. Natomiast powyżej T_g widmo przybiera często postać dwuskładnikową gdzie wąska składowa związana jest z mobilnymi fragmentami łańcuchów polimerowych a składowa szeroka odzwierciedla udział łańcuchów sztywnych. Powyżej temperatury topnienia T_m gdzie spodziewać się możemy całego spektrum ruchów molekularnych (oscylacje, ruchy rotacyjne oraz translacyjne) oddziaływania dipolowe ulegają niemal całkowitemu uśrednieniu. Widmo przyjmuje wówczas postać charakterystyczną dla cieczy (opisana jest zwykle krzywą typu Lorentza).



Rzs. 2.15 Typowa temperaturowa zależność drugiego momentu linii NMR dla próbki semikrystalicznej. Pokazano tutaj również siedem przykładowych widm NMR dla kilku wybranych temperatur. Zaobserwować można spadek wartości M_2 powyżej temperatury zeszklenia T_g oraz powyżej temperatury topnienia T_m .

2.8 Dyfuzja spinowa

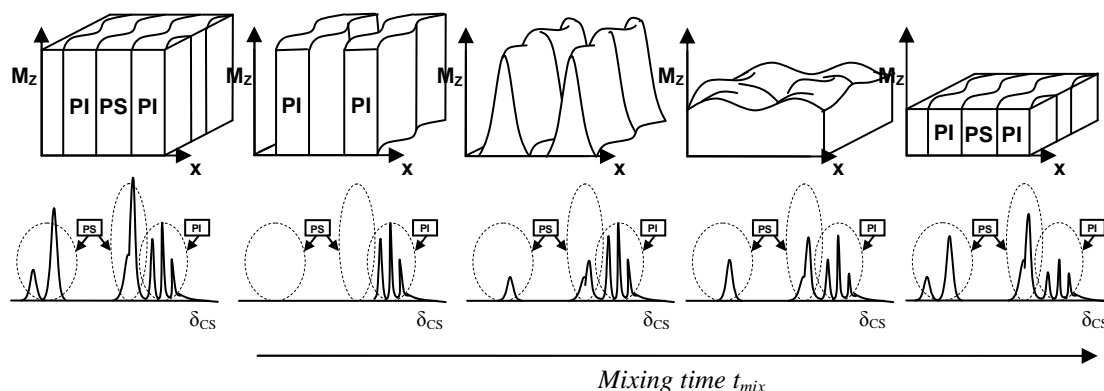
Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego może być wykorzystywana jako komplementarna metoda służąca do badania struktury szerokiej klasy materiałów: mieszanin polimerowych, kopolimerów, kompozytów czy też materiałów biologicznych [81-83]. Niewątpliwą zaletą tej metody jest jej nieinwazyjność, brak konieczności znakowania izotopami oraz nietypowy, z punktu widzenia klasycznych metod rozproszeniowych, czynnik kontrastujący. W przypadku konwencjonalnych technik określania struktury (elektronowa mikroskopia transmisyjna [84-86], rozpraszanie promieniowania X [87-90] lub neutronów [91]) czynnik kontrastujący jest ściśle związany z różnicą gęstości elektronowych. Mikroskopia sił atomowych [92] bazuje na różnicach w topografii powierzchni. Natomiast w eksperymencie NMR, elementem różnicującym poszczególne fazy mieszaniny (czy też domeny kopolimeru) jest charakterystyczna dla nich dynamika molekularna. Metoda ta polega na zastosowaniu odpowiedniej sekwencji filtrującej (rys. 2.16), przy pomocy której dokonuje się przestrzennego zróżnicowania orientacji spinów w obrębie próbki, by następnie móc obserwować powrót układu do stanu równowagi termodynamicznej. Stan równowagowy osiągany jest dzięki dwóm równoległym mechanizmom : relaksacji spinowo-sieciowej oraz dyfuzji spinowej. Oba te efekty można w bezpośredni sposób monitorować dysponując widmem jądrowego rezonansu magnetycznego (np. widmem ^{13}C), które umożliwia analizę sygnałów pochodzących od poszczególnych składników badanego związku (np. gdy sygnały te są rozdzielone na skutek różnicy przesunięć chemicznych) [93].



Rys. 2.16 Sekwencja z filtrem dipolowym.

Na powyższym rysunku przedstawiono sekwencję impulsów z tak zwanym „filtrem dipolowym” oznaczonym tutaj jako „selection” [7, 82, 94-99]. Okazuje się, że w wyniku przyłożenia ciągu odpowiednio dobranych impulsów, można pozbyć się magnetyzacji

związanej z domenami ciała stałymi (np. polistyrenowymi). Co więcej, zastosowany filtr praktycznie nie wpływa na wartość magnetyzacji w obszarach charakteryzujących się dużą mobilnością molekuł (np. domeny poliizoprenowe). Dzieje się tak na skutek znaczących różnic pomiędzy czasami relaksacji spinowo-spinowej T_2 , związanymi z obiema fazami. W domenach ciała stałego, w których mamy do czynienia z silnym wpływem pól lokalnych, zaobserwować można szybką dekoherencję fazową składowych poprzecznych jądrowych momentów magnetycznych (krótkie T_2) w czasie τ ($\sim 16\mu\text{s}$) pomiędzy przykładanymi impulsami $\pi/2$. Natomiast w polimerach amorficznych, znajdujących się w warunkach powyżej temperatury zeszklenia (np. poliizopren w temperaturze pokojowej), reorientacje molekularne prowadzą do uśrednienia pól lokalnych. W konsekwencji wydłużają się czasy T_2 i poliizopren staje się praktycznie „nieczuły” na zastosowany w sekwencji „filtr dipolowy”.



Rys. 2.17 W poglądowy sposób przedstawiono działanie sekwencji z filtrem dipolowym na przykładzie układu lamelnego (np. w symetrycznych kopolimerach blokowych poli(styrenu-b-izoprenu)). Poniżej zaprezentowano uproszczone widmo ^{13}C , na którym sygnały pochodzące od PI oraz PS są rozdzielone ze względu na różnicę przesunięć chemicznych δ_{CS} .

Jak przedstawiono to na powyższym rysunku, filtr dipolowy sprawia, że jedynym obszarem, w którym obserwuje się składową z-ową magnetyzacji, są domeny poliizoprenowe. Zaraz po wykonaniu selekcji, układ dąży do osiągnięcia stanu równowagowego, w którym mamy do czynienia z równomiernym rozkładem magnetyzacji w obrębie całej próbki. Równowaga ta osiągnięta jest dzięki zjawisku dyfuzji spinowej. Podczas tak zwanego czasu mieszania (mixing time) t_{mix} , zarejestrować można bowiem transport magnetyzacji z obszarów poliizoprenowych do obszarów polistyrenowych za pośrednictwem homonuklearnego sprzężenia dipolowego pomiędzy sąsiadującymi jądrami (wymiana spinowa). Zjawisko to manifestuje się stopniowym odrostem sygnałów pochodzących

od polistyrenu na widmie ^{13}C NMR tak jak schematycznie pokazuje to rysunek 2.17. Należy dodać, że przedstawiona sekwencja opiera się na obserwacji jąder węgla ^{13}C w warunkach odprężania protonów (decoupling) [65] przy wstępnym wykorzystaniu zjawiska kross-polaryzacji (CP) [79, 100]. Dodatkowo w celu poprawienia rozdzielczości widma (uśrednienia oddziaływań dipolowych) próbka poddana była rotacji pod kątem magicznym (MAS) [100]. Odprężanie protonów polega na naświetlaniu próbki promieniowaniem w pewnym zakresie częstotliwości w celu wyeliminowania wpływu sprzężenia dipolowego występującego pomiędzy obserwowanymi jądrami węgla ^{13}C a protonami. Sprzężenie takie zaciera obraz widma ^{13}C jako że prowadzi do rozszczepienia linii węglowych. Wykorzystanie zjawiska kross-polaryzacji (CP) ma na celu zwiększyć stosunek sygnału do szumu w przypadku badań jąder o niskiej abundancji (np. izotop węgla ^{13}C stanowi zaledwie 1% ogólnej populacji atomów węgla). Przy zachowaniu odpowiedniego warunku eksperymentu (tzw. Warunek Hartmann'a-Hahn'a) wymagającego następującej równości $\gamma_I B_1^I = \gamma_S B_1^S$ dochodzi do transferu magnetyzacji z rezerwuaru spinów I o większej abundancji (np. protonów) do jąder rzadszych S (np. węgiel ^{13}C) za pomocą hetero-nuklearnego sprzężenia dipolowego. Rotacja próbki pod kątem magicznym $\theta_m = 54.74^\circ$ prowadzi do zmniejszenia dipolowego poszerzenia widma tym samym poprawiając jego rozdzielczość. Dzieje się tak ponieważ teoretycznie sprzężenie dipolowe $D \sim 3\cos^2\theta - 1$ dla kąta magicznego powinno zniknąć. MAS redukuje wobec tego wpływ oddziaływania dipolowego na postać widma.

Wymiana spinowa polega na przeskokach typu flip-flop (z $|+-\rangle$ na $| - + \rangle$) [101] opisanych za pośrednictwem członu B (równanie 2.28) hamiltonianu dipolowego (równanie 2.27). Takiej zmianie stanów towarzyszy całkowite zachowanie energii Zemana. To znaczy, że zmiana magnetycznej liczby kwantowej układu dwóch spinów $\Delta m_{ij} = 0$. Niemniej konsekwencją tego procesu jest wędrówka w przestrzeni zmiany orientacji momentu magnetycznego. Bloembergen [102] pokazał, że zjawisko to opisać można przy pomocy równania dyfuzji.

$$\frac{\partial m(r,t)}{\partial t} = \nabla [D(r)\nabla m(r,t)] \quad (2.55)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji, r jest odległością (w przypadku jednowymiarowej dyfuzji $r=x$), t jest czasem dyfuzji.

$$m(r,t) \equiv \frac{M(r,t)}{m_H(r)} \quad (2.56)$$

Jest tak zwaną „wyróżnioną” magnetyzacją [7], zdefiniowaną jako magnetyzacja $M(r,t)$ przypadająca na całkowitą masę protonów $m_H = \rho_H V_{tot}$. V_{tot} jest objętością całkowitą próbki a $\rho_H = \phi_H \rho$ jest gęstością protonową (ρ jest tutaj gęstością badanej substancji a ϕ_H udziałem masowym protonów tej substancji).

W celu rozwiązania równania dyfuzji nałożyć należy pewne określone warunki brzegowe [7]:

a) całkowita magnetyzacja jest stała i równa się sumie magnetyzacji zgromadzonej w fazie A ($M_A \rightarrow$ np. domena poliizoprenowa) oraz w fazie B ($M_B \rightarrow$ np. domena polistyrenowa).

$$M_{tot} = M_A + M_B = const. , \quad \frac{\partial M_{tot}}{\partial t} = 0 \quad (2.57)$$

b) w chwili $t=0$ zakłada się, że całkowita magnetyzacja znajduje się w fazie A

$$M_{A,0} = M_{tot}, \quad M_{B,0} = 0 \quad (2.58)$$

c) warunek początkowy dotyczący wyróżnionej magnetyzacji $m_{A,0}$ zależy od gęstości protonowej charakterystycznej dla fazy A $\rightarrow \rho_{HA}$ oraz od jej udziału objętościowego $V_A = \phi_A V_{tot}$. Zakłada się dodatkowo, że w chwili początkowej mamy do czynienia z równomiernym rozkładem magnetyzacji w obrębie fazy A.

$$m_{A,0} = \frac{M_{tot}}{\rho_{HA} V_A} = \frac{M_{tot}}{\rho_{HA} \phi_A V_{tot}}, \quad m_{B,0} = 0 \quad (2.59)$$

d) założyć również należy, że wyróżniona magnetyzacja jest funkcją ciągłą na granicy faz ($r=r_0$)

$$m_A(r_0, t) = m_B(r_0, t) \quad (2.60)$$

e) zasada ciągłości narzuca, aby strumienie j_A oraz j_B na granicy faz były sobie równe

$$j_A(r_0, t) = j_B(r_0, t) = -D_A \rho_{HA} \nabla m_A(r_0, t) = -D_B \rho_{HB} \nabla m_B(r_0, t) \quad (2.61)$$

f) po upływie wystarczająco długiego czasu ($t \rightarrow \infty$), gdy osiągnięty jest już stan równowagi termodynamicznej, znikają wszelkie gradienty wyróżnionej magnetyzacji m

$$m_{A,\infty} = m_{B,\infty} = \frac{M_{tot}}{(\rho_{HA} \phi_A + \rho_{HB} \phi_B) V_{tot}} \quad (2.62)$$

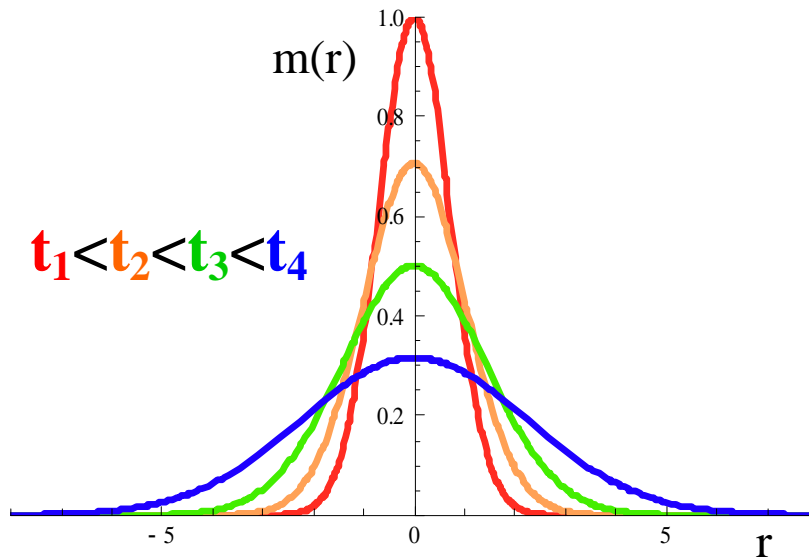
g) W stanie równowagi termodynamicznej ($t \rightarrow \infty$) osiągnięty jest następujący rozkład magnetyzacji

$$M_{B,\infty} = \frac{\rho_{HB}\phi_B}{\rho_{HA}\phi_A + \rho_{HB}\phi_B} M_{tot}$$

$$M_{A,\infty} = \frac{\rho_{HA}\phi_A}{\rho_{HA}\phi_A + \rho_{HB}\phi_B} M_{tot} \quad (2.63)$$

W przypadku gdy stała dyfuzji D jest niezależna od położenia i mamy do czynienia ze źródłem punktowym magnetyzacji, rozwiązaniem równania dyfuzji [równanie 2.55] jest funkcja Gaussa [103]

$$m(r,t) = \frac{m_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (2.64)$$



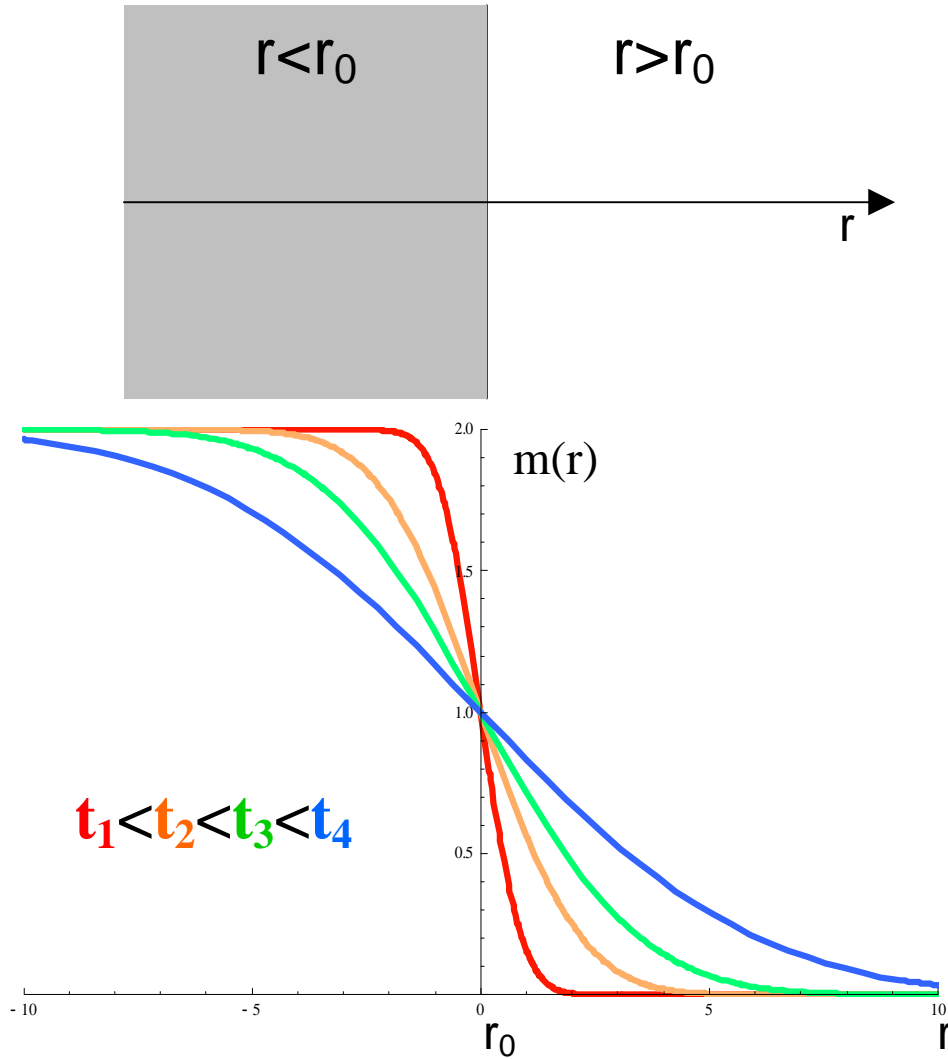
Rys. 2.18 Funkcja Gaussa przedstawiona dla czterech wybranych wartości czasu $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.

Gdy źródłem magnetyzacji jest półprzestrzeń ($r < r_0$) (rys. 2.19) wówczas rozwiązaniem równania dyfuzji jest tak zwana uzupełniająca funkcja błędu $erfc(x) = 1 - erf(x)$

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi \quad (2.65)$$

W przypadku gdy współczynnik dyfuzji charakterystyczny dla źródła oraz dla obszaru bez magnetyzacji jest jednakowy $D = D_A = D_B$ oraz gdy gęstości protonowe $\rho = \rho_{HA} = \rho_{HB}$, wówczas rozwiązanie równania dyfuzji przyjmie następującą postać [7, 82, 104]

$$m(r,t) = \frac{1}{2} m_{A,0} \operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_0}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (2.66)$$

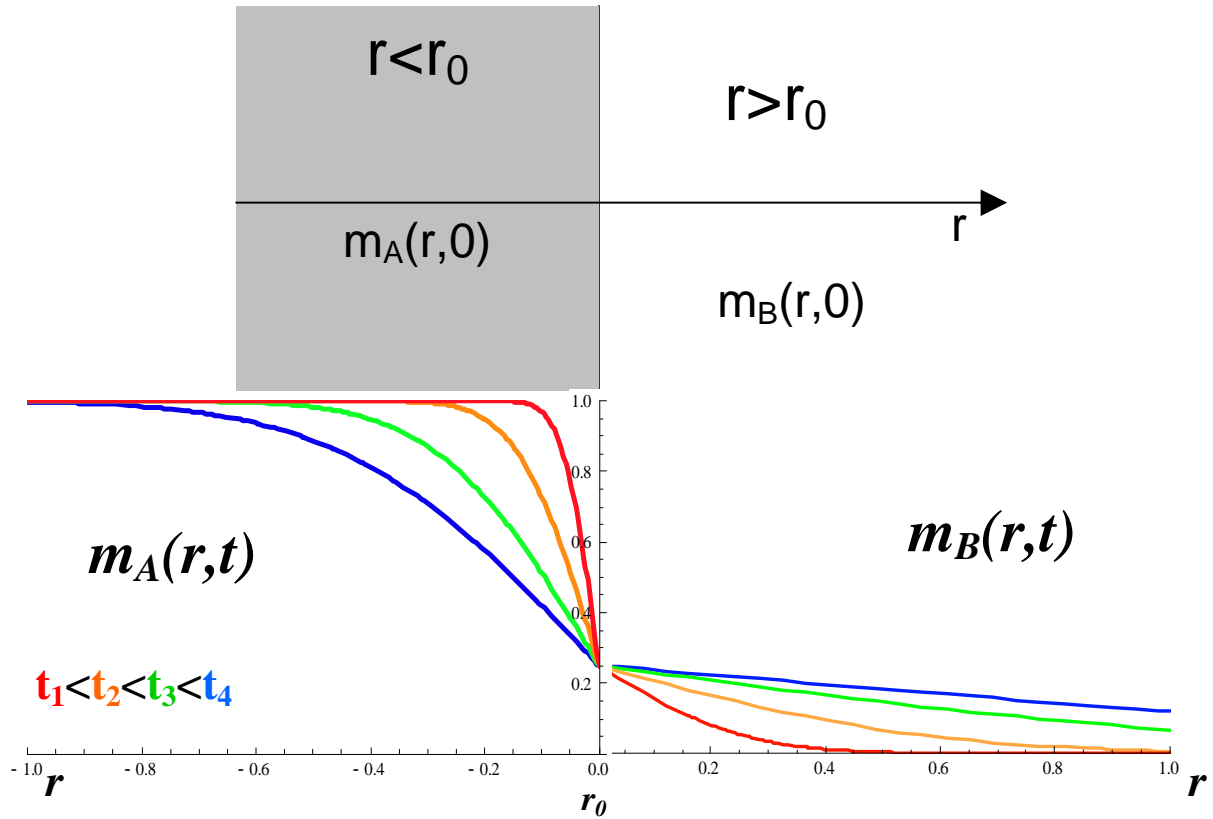


Rys. 2.19 Dla czterech przykładowych czasów dyfuzji $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ przedstawiono rozwiązanie równania dyfuzji dla przypadku gdy źródłem jest półprzestrzeń.

W rzeczywistych układach, takich jak np. kopolimery blokowe, poszczególne domeny charakteryzują się różnymi współczynnikami dyfuzji oraz różnymi gęstościami protonowymi. Uwzględniając ten fakt otrzymuje się następujące rozwiązania równania dyfuzji dla obu obszarów [7]

$$m_A(r,t) = \frac{m_{A,0}\sqrt{D_A\rho_{HA}}}{\sqrt{D_A\rho_{HA}} + \sqrt{D_B\rho_{HB}}} - \frac{m_{A,0}\sqrt{D_B\rho_{HB}}}{\sqrt{D_A\rho_{HA}} + \sqrt{D_B\rho_{HB}}} \operatorname{erf}\left(\frac{r-r_0}{\sqrt{4D_A t}}\right) \quad (2.67)$$

$$m_B(r,t) = \frac{m_{A,0}\sqrt{D_A\rho_{HA}}}{\sqrt{D_A\rho_{HA}} + \sqrt{D_B\rho_{HB}}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_0}{\sqrt{4D_A t}}\right) \quad (2.68)$$



Rys. 2.20 Profile dyfuzji dla dwóch półprzestrzeni o różnych współczynnikach dyfuzji oraz różnych gęstościach protonowych.

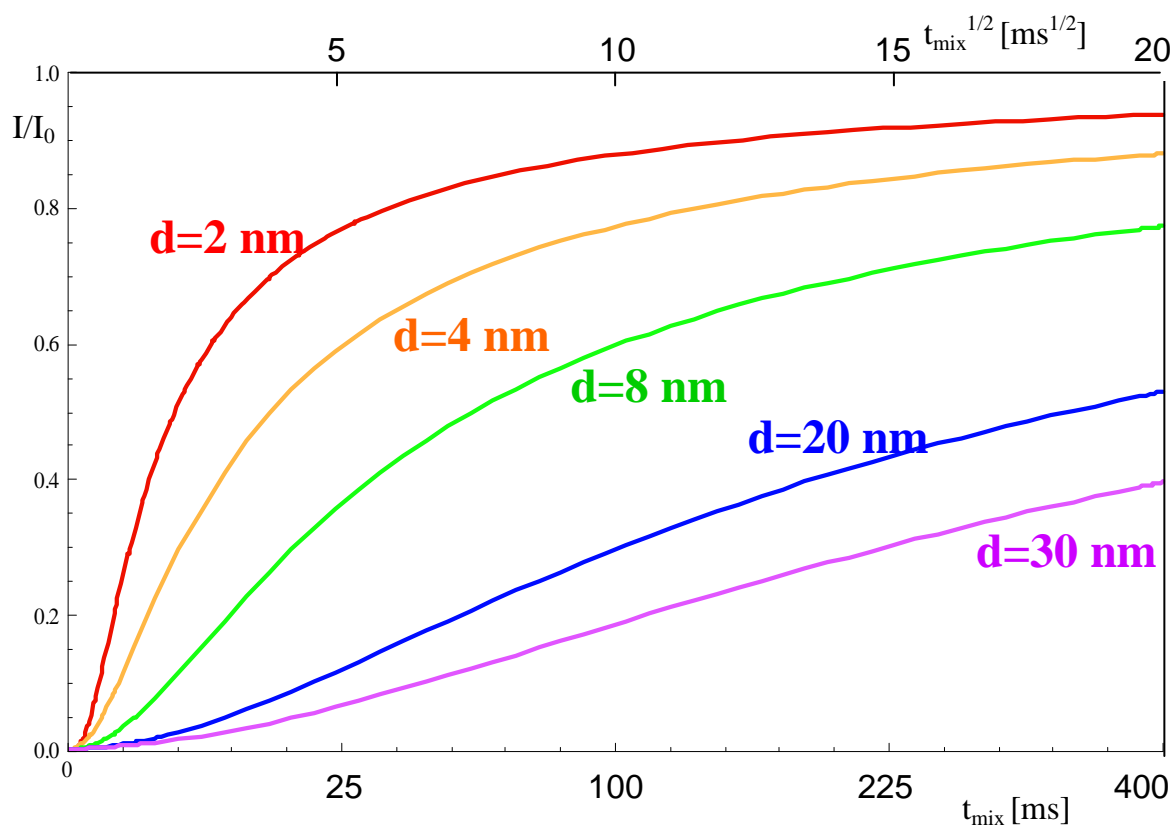
Dysponując powyższymi rozwiązaniami można analizować wyniki eksperymentu dyfuzji spinowej w dwojaki sposób, albo śledząc odrost sygnału związanego z obszarem, do którego następuje transport magnetyzacji (np. domeny polistyrenu), albo rejestrować zanik sygnału odnoszącego się do źródła magnetyzacji (np. domeny poliizoprenu). W przypadku kopolimeru poli(styrenu-b-izoprenu) korzystniejszy okazuje się pierwszy ze sposobów, ponieważ w przeprowadzonym przez nas eksperymencie obserwujemy nieznaczne zaledwie zmiany amplitudy sygnału poliizoprenowego, prawdopodobnie na skutek równoczesnego procesu odrostu magnetyzacji ze stałą czasową T_1 .

W przypadku dyfuzji jednowymiarowej (jaką jest dyfuzja w układzie lamelarnym) w kopolimerze poli(styrenu-b-izoprenu) można zatem wprowadzić następujące równanie odrostu sygnału polistyrenowego

$$m_B(r,t) = \frac{m_{I,0} \sqrt{D_I} \rho_{HI}}{\sqrt{D_I} \rho_{HI} + \sqrt{D_S} \rho_{HS}} \operatorname{erfc} \left(\frac{d}{\sqrt{4D_S t_{mix}}} \right) \quad (2.69)$$

gdzie jedynym parametrem dopasowania będzie wówczas rozmiar domeny polistyrenowej d . Zakłada się również, że wartość wyróżnionej magnetyzacji jest wprost proporcjonalna

do intensywności sygnału ^{13}C NMR $m_B \sim I_{\text{NMR}}$. Na poniższym wykresie przedstawiono pięć przebiegów funkcji $m_B(t)$ dla różnych wartości parametru d . Wprowadzono stałe charakterystyczne dla polistyrenu oraz poliizoprenu [97]: $D_{PI} = 0.05$ [nm^2/ms], $D_{PS} = 0.8$ [nm^2/ms], $\rho_{PI} = 0.081$ [g/cm^3], $\rho_{PS} = 0.107$ [g/cm^3].



Rys. 2.21 Odrost amplitudy sygnału na skutek zjawiska dyfuzji spinowej. Przedstawiono przebiegi $m_B(t)$ dla pięciu różnych rozmiarów domen d , do których „przelewa” się magnetyzacja.

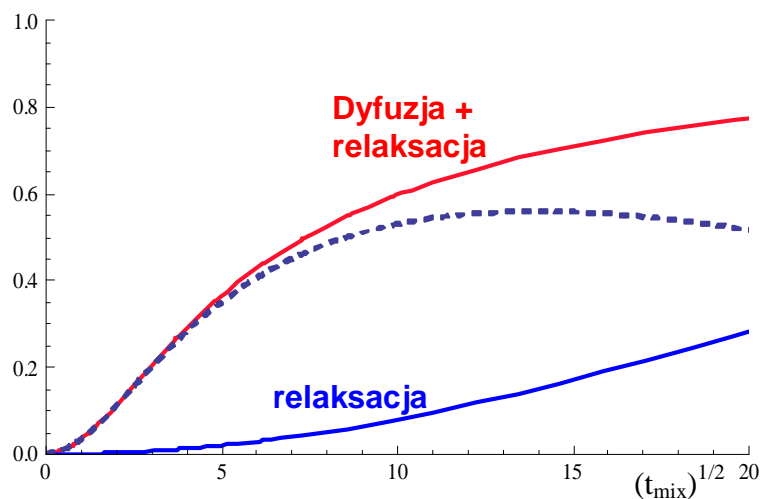
W realnym eksperymencie, w czasie mieszania t_{mix} , odrost sygnału (np. polistyrenowego) następuje na skutek działania dwóch równoległych mechanizmów. Dlatego analizując zjawisko dyfuzji spinowej nie można zapomnieć również o współistniejącej relaksacji spinowo-sieciowej. Uwzględnić należy zatem odrost magnetyzacji z charakterystyczną, dla domeny polistyrenowej, stałą czasową T_1 [97, 105].

W tym celu wprowadza się dodatkowy człon relaksacyjny $\exp\left(\frac{-t_{\text{mix}}}{T_1}\right)$ do równania 2.69,

dzięki któremu pozbyć się można efektów związanych z relaksacją spinowo-sieciową.

$$m_B(r,t) = \frac{m_{I,0} \sqrt{D_I} \rho_{HI}}{\sqrt{D_I} \rho_{HI} + \sqrt{D_S} \rho_{HS}} \operatorname{erfc} \left(\frac{d}{\sqrt{4D_S t_{mix}}} \right) \exp \left(\frac{-t_{mix}}{T_1} \right) \quad (2.70)$$

W rezultacie powyższe równanie umożliwia analizę efektów związanych wyłącznie ze zjawiskiem dyfuzji spinowej. Przedstawiony poniżej wykres pokazuje jak wraz z wydłużaniem się czasu mieszania, wzrasta wpływ relaksacji (np. $T_1=1s$) i zmniejsza się zarazem wpływ dyfuzji spinowej.

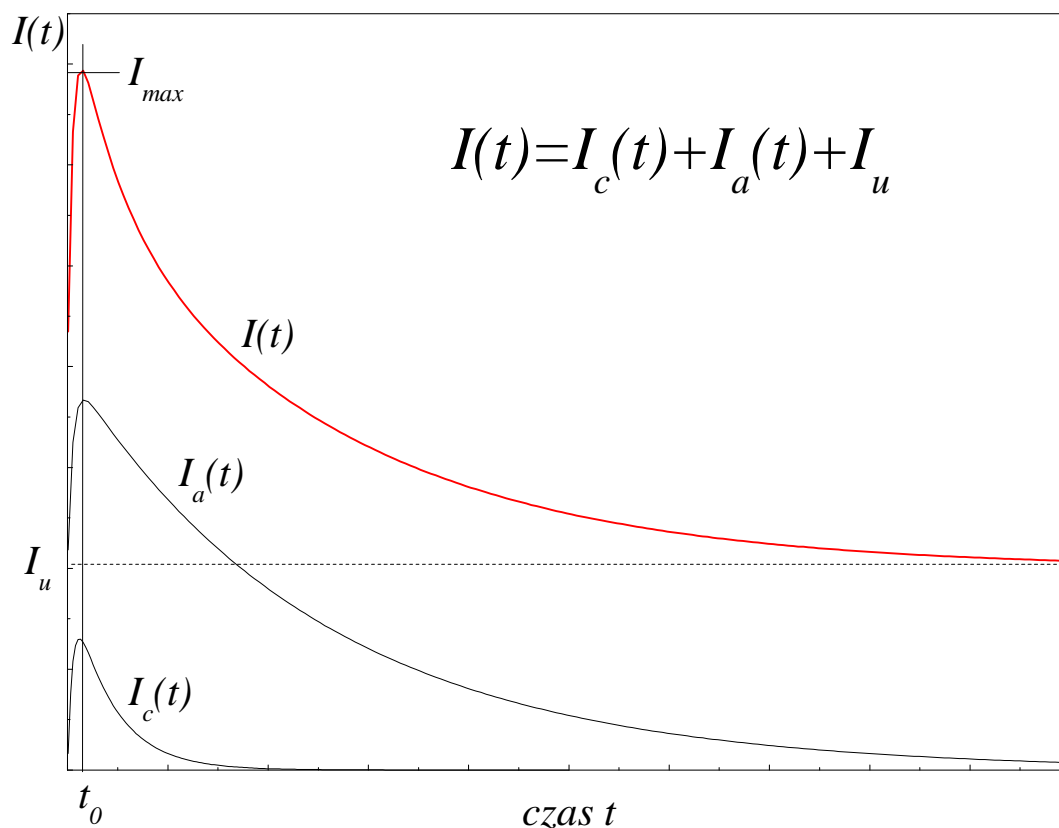


Rys. 2.22 Dla pewnej stałej T_1 (1s) przedstawiono wpływ relaksacji na eksperyment dyfuzyjny. Linia przerywana odzwierciedla faktyczny wpływ dyfuzji spinowej opisany równaniem 2.70.

3. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna

3.1 Polaryzacja materiałów dielektrycznych

Rozważmy substancję dielektryczną (np. polimer) osadzoną pomiędzy okładkami kondensatora, który podłączony jest do stałego źródła napięcia U . Analizując wartość natężenia prądu $I(t)$ płynącego w obwodzie, zaobserwujemy następujące zachowanie [106]:

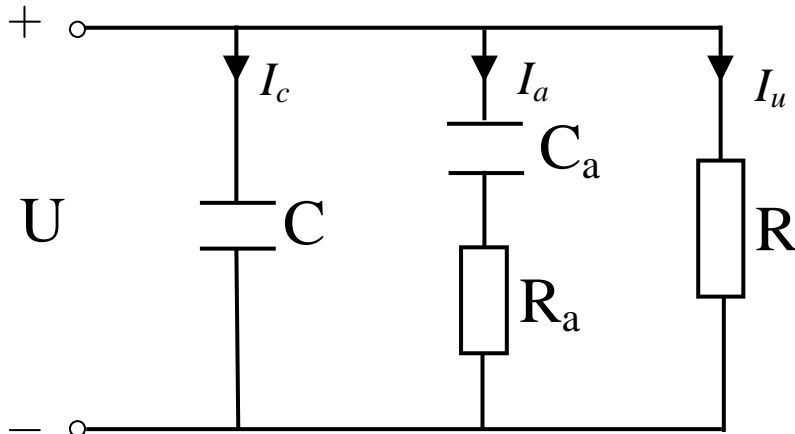


Rys. 3.1 Zależność natężenia prądu $I(t)$ od chwili zamknięcia obwodu elektrycznego zawierającego kondensator wypełniony dielektrykiem.

Na początku zarejestrujemy krótkotrwały, gwałtowny wzrost natężenia prądu aż do wartości maksymalnej I_{max} osiągniętej w chwili t_0 . Następnie obserwować będziemy sukcesywny zanik prądu aż do pewnej wartości stałej I_u . Zależność $I(t)$ jest wynikiem złożenia trzech następujących procesów:

- 1) prądu ładowania $I_c(t)$ będącego konsekwencją zjawiska polaryzacji sprężystej (jonowej i elektronowej). Proces ten jest niezwykle szybki. Po czasie rzędu 10^{-12} s prąd ładowania zanika osiągając wartość zero.
- 2) niezależnego od czasu prądu przewodzenia I_u wynikającego z ruchu ładunków swobodnych. Wartość tego prądu zależy od wielu czynników, (temperatura, rodzaj dielektryka, stopień zabrudzenia domieszkami, defekty krystaliczne itd.) i w przypadku polimerów jest na ogół bardzo mała.
- 3) prądu absorpcji $I_a(t)$ związanego z polaryzacją relaksacyjną. Proces ten jest następstwem reorientacji dipoli i jego czas trwania silnie zależy od rodzaju substancji (od milisekund do kilku godzin). Część energii prądu $I_a(t)$ zamieniana jest na energię potencjalną sprężystych odkształceń dipoli. Druga część natomiast wykorzystywana jest na pokonanie oporów jakie stawia ośrodek poruszającym się cząsteczkom (dyssypacja energii w postaci ciepła).

Zakładając, że badany dielektryk relaksuje tylko z jedną stałą czasową τ (mamy do czynienia tylko z jednym mechanizmem relaksacyjnym), możemy wprowadzić następujący model zastępczy układu kondensatora z dielektrykiem [107]:



Rys. 3.2 Układ zastępczy kondensatora z dielektrykiem dla przypadku, w którym obserwujemy tylko jedną stałą relaksacyjną τ zaniku natężenia prądu absorpcji.

Pojemność C opisuje w tym przypadku pojemność kondensatora próżniowego C_0 powiększoną o ładunek zgromadzony w wyniku polaryzacji sprężystej.

$$C = \varepsilon' C_0 \quad (3.1)$$

wielkość ε' nazywamy względną przenikalnością elektryczną dielektryka. Jest to wielkość bezwymiarowa stanowiąca stałą proporcjonalności pomiędzy bezwzględną przenikalnością elektryczną ε a przenikalnością elektryczną próżni $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} [F/m]$.

Rezystancja R odnosi się do strat mających miejsce w procesie przewodnictwa. Pojemność C_a wiąże się natomiast z polaryzacją relaksacyjną a rezystancja R_a z dyssypacją energii zachodzącą w procesie relaksacji. Zależność natężenia prądu $I_a(t)$ opisuje wówczas następująca relacja (od chwili t_0 na wykresie 3.1)

$$I_a(t) = I_a^{\max} \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.2)$$

W rzeczywistych układach niejednokrotnie mamy do czynienia z kilkoma mechanizmami relaksacyjnymi i w ogólności powyższe równanie przedstawić należałoby w postaci

$$I_a(t) = \sum_i I_i^{\max} \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (3.3)$$

3.2 Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym

Przeanalizujmy przedstawiony powyżej układ (rys. 3.2) przy założeniu, że do okładek kondensatora z dielektrykiem przyłożone zostało napięcie zmienne typu $U=U_0 \exp(i\omega t)$. Napięcie tego typu wywoła okresowe zmiany gęstości powierzchniowej ładunku σ na powierzchni okładek kondensatora. W rezultacie obserwować będziemy przemienne pole elektryczne $E=E_0 \exp(i\omega t)$ a przez kondensator przepłynie tak zwany prąd przesunięcia o gęstości [108]

$$j_p = i\omega \epsilon_0 \epsilon' E_0 \exp[i(\omega t + \pi/2)] \quad (3.4)$$

W przypadku kondensatora próżniowego gęstość prądu pomniejszona jest o współczynnik względnej przenikalności elektrycznej ϵ' i wynosi

$$j_0 = \frac{d\sigma_0}{dt} = i\omega \epsilon_0 E_0 \exp[i(\omega t + \pi/2)] \quad (3.5)$$

gdzie σ_0 jest gęstością powierzchniową ładunku swobodnego. Czynniki fazowy $\pi/2$ oznacza, że prąd jest przesunięty w fazie o 90° w stosunku do przyłożonego napięcia. Z tego względu moc wydzielona przez prąd przesunięcia powinna być równa zero. Rzeczywisty eksperyment pokazuje jednak, że przepływ prądu zmiennego przez kondensator z dielektrykiem nie jest do końca bezstratny. Na skutek pewnych procesów (np. przewodnictwo stałoprądowe, efekty związane z zależnością ϵ od częstotliwości) zachodzących w dielektryku część energii rozprasza się i ujawnia w postaci wydzielonego ciepła. W związku z tym należy wprowadzić

również składową prądu zgodną w fazie z przyłożonym napięciem. Nazywana jest ona prądem strat i na podstawie prawa Ohma przedstawić ją można w postaci [108]

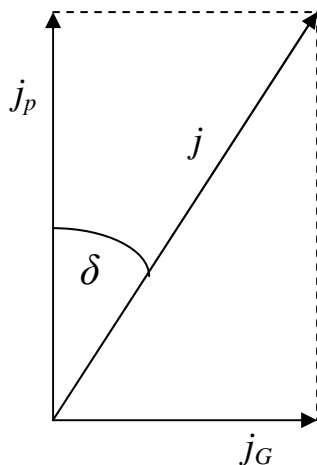
$$j_G = GE \quad (3.6)$$

gdzie G jest tak zwanym przewodnictwem właściwym dielektryka (jest odwrotnie proporcjonalne do oporu R , $G=1/SR$, l – odległość między okładkami, S –powierzchnia okładek).

Zatem całkowitą gęstość prądu płynącą przez układ kondensatora z dielektrykiem powinniśmy opisać jako sumę dwóch przesuniętych w stosunku do siebie o 90° w fazie składowych [108]

$$j = j_p + j_G = (i\omega\epsilon_0\epsilon' + G)E \quad (3.7)$$

Kąt δ , jaki tworzy prąd przesunięcia j_p z prądem całkowitym j nazywamy kątem strat [109] (rys.3.3).



Rys. 3.3 diagram fazowy pokazujący związek pomiędzy prądem przesunięcia oraz prądem strat.

W badaniach materiałowych często spotyka się wielkość tangensa kąta strat

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{j_G}{j_p} = \frac{1}{\omega RC} \quad (3.8)$$

który sygnalizuje, że im mniejsza jest częstość ω tym większą rolę zaczyna odgrywać przewodnictwo omowe.

Powyższy opis dielektryka umieszczonego pomiędzy okładkami kondensatora okazuje się jednak niewystarczający. Ze względu na występowanie procesów relaksacyjnych w realnych układach, przewodnictwo badanej substancji może w znacznym stopniu zależeć od częstości ω przyłożonego pola E . Wprowadza się dlatego pojęcie tak zwanej zespolonej względnej przenikalności elektrycznej ϵ^*

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.9)$$

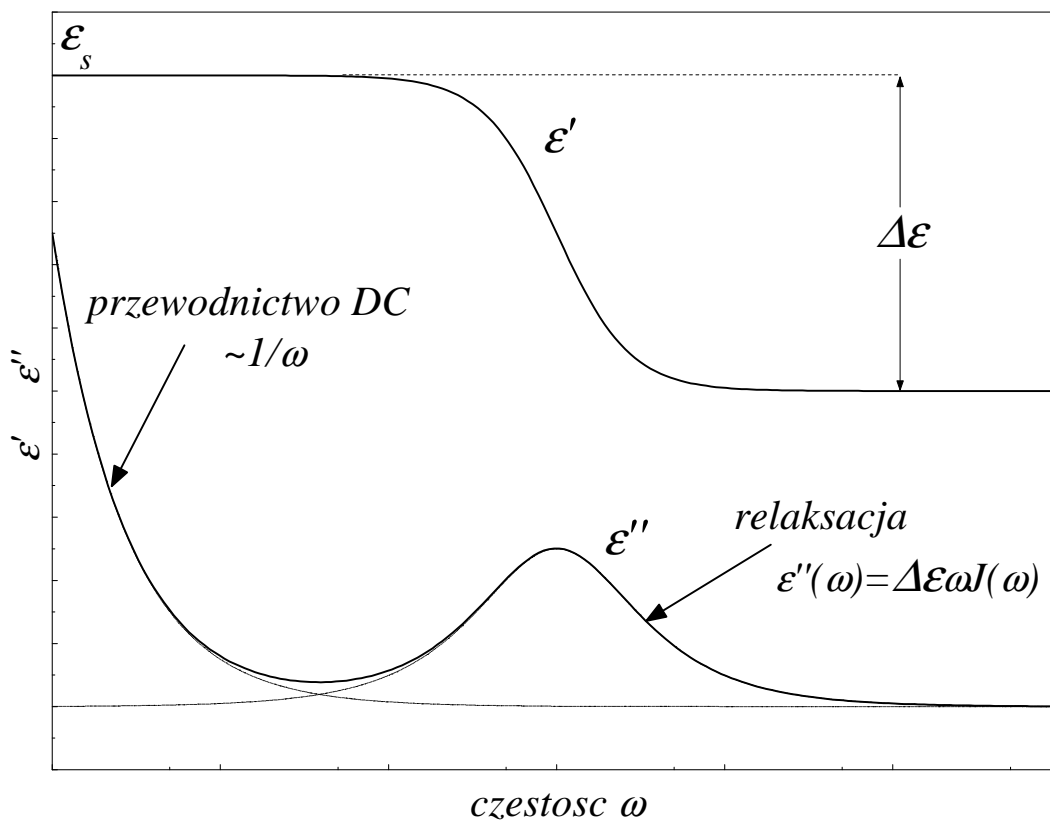
gdzie składowa urojona ε'' związana jest ze stratami energii i nazywa się ją często współczynnikiem strat. Wartość całkowitej gęstości prądu j płynącego przez dielektryk możemy wówczas zapisać w postaci [108]

$$j = (i\omega\varepsilon_0\varepsilon' + G)E = (i\omega\varepsilon_0\varepsilon' + \omega\varepsilon_0\varepsilon'')E = (i\varepsilon' + \varepsilon'')\varepsilon_0\omega E = \varepsilon^* \varepsilon_0 \frac{dE}{dt} \quad (3.10)$$

a tangens strat przedstawić jako

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.11)$$

Przy opisie zjawisk relaksacyjnych dobrym modelem zastępczym jest wprowadzony powyżej schemat przedstawiony na rysunku 3.2. Jediną różnicą jest w tym przypadku oczywiście zmienne napięcie U przyłożone do okładek kondensatora. Gałąź zawierająca kondensator C_a oraz opór R_a odzwierciedla proces relaksacyjny zachodzący w próbce i manifestować się będzie absorpcją energii (straty energii odczuwane w postaci wydzielonego ciepła) w pewnym zakresie częstotliwości. Poniższy rysunek przedstawia przykładową zależność częstotliwościową ε' oraz ε'' dla omawianego modelu.



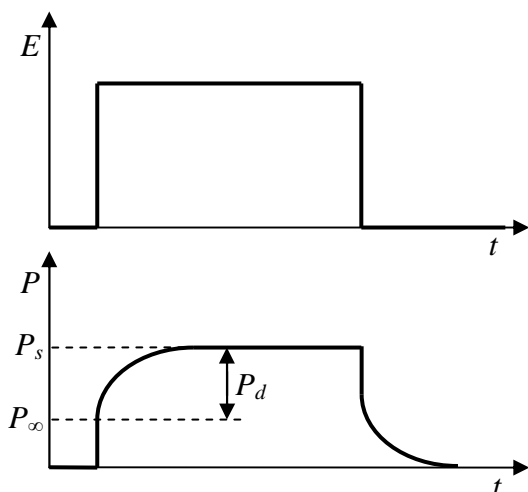
Rys. 3.4 Przykładowa zależność częstotliwościowa ε' oraz ε'' dla układu zastępczego przedstawionego na rysunku 3.2.

W celu otrzymania częstotliwościowych zależności składowych zespolonej przenikalności elektrycznej ϵ^* , przeanalizować należy wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na wartość polaryzacji $P = \sigma - \sigma_0$ [108]

$$P^* = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0 E = \chi^* \epsilon_0 E \quad (3.12)$$

gdzie χ^* jest podatnością elektryczną dielektryka.

Wyobraźmy sobie sytuację przedstawioną na poniższym rysunku :



Rys. 3.5 wartość polaryzacji przedstawia odpowiedź układu na włączenie/wyłączenie zewnętrznego pola elektrycznego.

W momencie przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego obserwujemy nagły wzrost polaryzacji do wartości P_∞ nazywanej polaryzacją indukowaną (sprężystą). Przedstawione powyżej wykresy (rys 3.5) mogły by sugerować, że proces ten jest natychmiastowy. Jednak doświadczenie pokazuje, że polaryzacja indukowana również charakteryzuje się pewną skończoną bezwładnością. Niemniej jest to proces na tyle szybki ($10^{-15} \div 10^{-13}$ s), że w interesującej nas skali czasowej możemy przyjąć, że polaryzacja osiąga wartość P_∞ wraz z przyłożeniem pola zewnętrznego. Następnie obserwować możemy wolniejszy wzrost polaryzacji aż do wartości równowagowej P_s . Polaryzację $P_s - P_\infty = P_d$ nazywamy polaryzacją dipolową (relaksacyjną). Nazwa ta wiąże się z mechanizmami relaksacyjnymi (reorientacje momentów dipolowych) odpowiedzialnymi za ten rodzaj polaryzacji. W najprostszym przypadku (relaksacja w grupie nie oddziałujących ze sobą momentów dipolowych) można założyć, że dynamika przyrostu polaryzacji dipolowej opisana jest przy pomocy jednej stałej czasowej τ , opisującej szybkość narastania lub zaniku P_d . Możemy wobec tego zapisać [108]

$$\frac{dP_d(t)}{dt} = \frac{P_s - P_\infty - P_d(t)}{\tau} \quad (3.13)$$

Jeśli wyobrazimy sobie, że badana próbka poddana jest działaniu zmiennego, zewnętrznego pola, możemy wówczas wyodrębnić dwa graniczne przypadki będące stanami równowagowymi. Pierwszym jest stan stacjonarny ($\omega \rightarrow 0$), w którym polaryzacja osiąga wartość $P_s = (\epsilon_s - 1)\epsilon_0 E$. Drugim jest zakres częstości optycznych ($\omega \rightarrow \omega_{opt}$), dla którego spełniony jest warunek $P_\infty = (\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0 E$. Korzystając z tych relacji możemy otrzymać następujące równanie opisujące zmiany polaryzacji dipolowej

$$\frac{dP_d}{dt} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\tau} \epsilon_0 E - \frac{P_d}{\tau} \quad (3.14)$$

Zakładając, że rozwiązanie tego równania ma charakter periodyczny typu $P_d = C \exp(i\omega t)$, otrzymujemy poniższą zależność

$$P_d = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \epsilon_0 E \quad (3.15)$$

Jako, że polaryzacja dipolowa jest przesunięta w fazie w stosunku do przyłożonego pola elektrycznego, całkowitą wartość polaryzacji również zapisać możemy w postaci zespolonej [108]

$$P^* = P' + iP'' = P_\infty + P_d = (\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0 E + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \epsilon_0 E \quad (3.16)$$

Wobec tego korzystając z równania 3.12 możemy napisać, że

$$\epsilon^* = 1 + \frac{P^*}{\epsilon_0 E} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (3.17)$$

W rezultacie otrzymujemy tak zwane równanie dyspersyjne Debye'a na ϵ^* [109]

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.18)$$

Gdzie składowa rzeczywista ϵ' oraz składowa urojona ϵ'' mają następującą postać

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.19)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.20)$$

Na podstawie powyższych równań można przeanalizować warunki brzegowe (równowagowe) oraz wykres 3.4. Straty dielektryczne ϵ'' stają się pomijalne w zakresie wysokich oraz niskich częstości. Natomiast część rzeczywista ϵ' przyjmuje w granicy wysokich

częstotliwości wartość ϵ_∞ a w granicy niskich częstotliwości osiąga wartość ϵ_s . Przy uwzględnieniu wpływu przewodnictwa (direct current DC) równanie 3.18 przyjmuje następującą postać [110]

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (3.21)$$

gdzie σ traktowana jest jako parametr dopasowania.

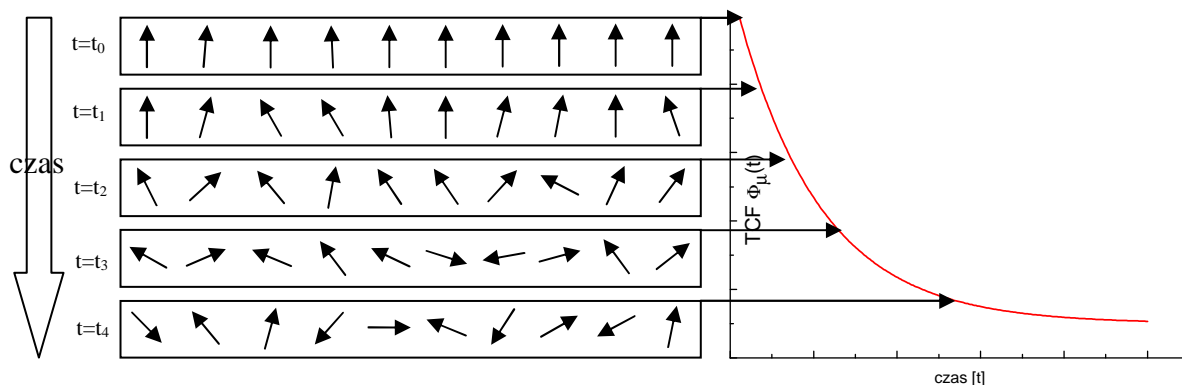
Należy pamiętać, że przedstawione powyżej relacje mogą w znacznym stopniu odbiegać od wyników eksperymentalnych, otrzymywanych zwłaszcza w przypadku amorficznych ciał stałych. Równanie Debye'a zakłada bowiem relaksację w układzie nie oddziałujących ze sobą dipoli o symetrii kulistej, których ruchy w najmniejszym stopniu nie są kooperatywne. Okazuje się, że zastosowana tutaj funkcja zaniku polaryzacji typu $\varphi(t) \sim \exp(-t/\tau)$ jest dużym uproszczeniem i nie odzwierciedla należycie zjawisk obserwowanych w rzeczywistych układach. Dlatego w ogólności równanie dyspersji korzystniej zapisać jest jako [111]

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \{1 - i\omega J(\omega)\} \quad (3.22)$$

gdzie $J(\omega)$ jest funkcją gęstości spektralnej będącą transformatą Fouriera z funkcji autokorelacji $\Phi(t)$ (*Time Correlation Function*), której charakter zaniku może być bardziej złożony. Dla układu momentów dipolowych μ_i funkcję autokorelacji zdefiniować możemy w następujący sposób

$$\Phi(t) = \frac{\langle \mu(0)\mu(t) \rangle}{\mu^2} \quad (3.23)$$

gdzie nawias oznacza uśrednianie po grupie momentów dipolowych. Na poniższym rysunku w sposób poglądowy przedstawiono ideę zaniku funkcji autokorelacji dla grupy momentów dipolowych [111]. Możemy wyobrazić sobie, że w chwili t_0 wyłączone zostaje pole zewnętrzne E i wraz upływem czasu poszczególne momenty dipolowe zaczynają orientować się w przypadkowy sposób pod wpływem ruchów termicznych. Po upływie wystarczająco długiego czasu ($t=t_4$) konfiguracja początkowa momentów dipolowych zostaje całkowicie zmieniona.



Rys. 3.6 W sposób poglądowy przedstawiono ideę funkcji autokorelacji dla układu momentów dipolowych.

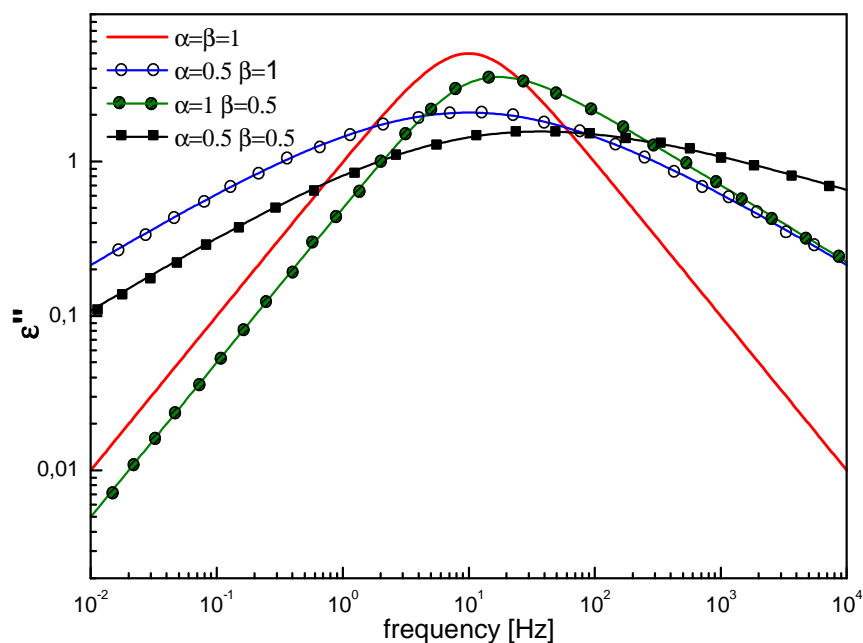
Na podstawie równania 3.22 otrzymać możemy bardzo ważną z punktu widzenia eksperymentatora relację,

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega J(\omega) \quad (3.24)$$

która w bezpośredni sposób wiąże postać częstotliwościowej reprezentacji części stratnej $\varepsilon''(\omega)$ z widmem częstości reorientacji momentów dipolowych $J(\omega)$. Dzięki temu spektroskopia dielektryczna jest nieocenioną metodą w badaniach ruchów molekularnych. Tak jak wspomniano powyżej, postać funkcji gęstości spektralnej może przybierać różne formy w zależności od rodzaju badanego układu. Jednakże w przypadku badań polimerowych, jedną z najczęściej stosowanych zależności dyspersyjnych zespolonej przenikalności elektrycznej jest

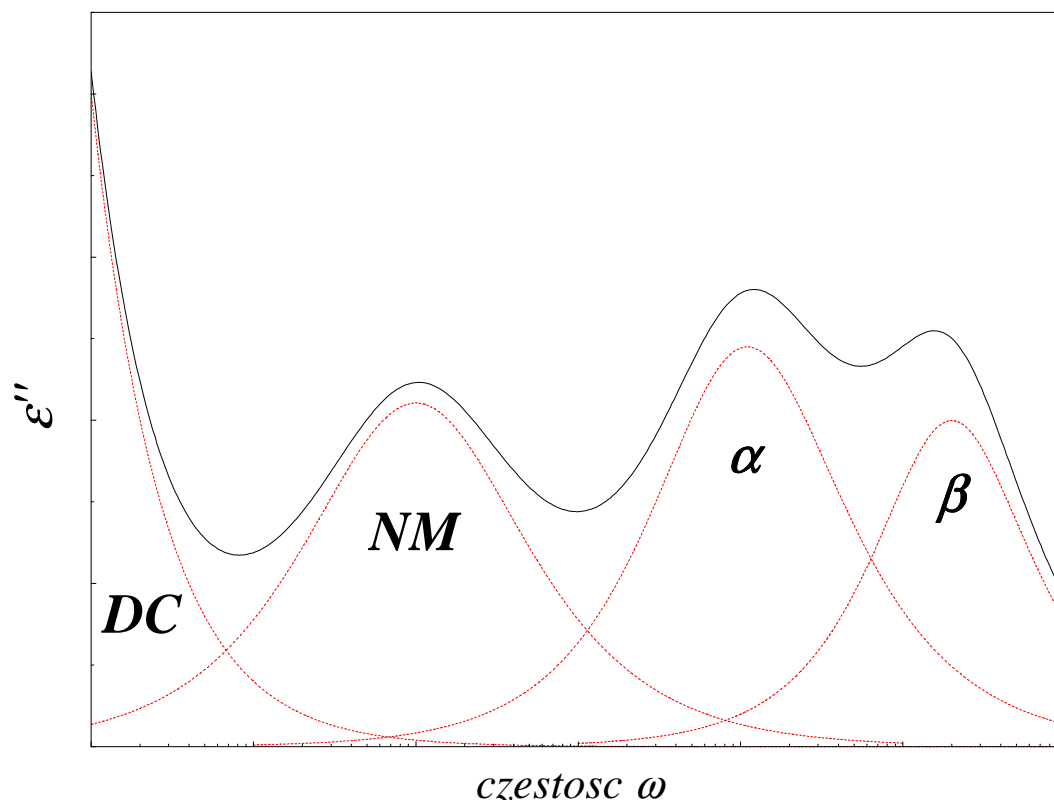
$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (3.25)$$

nazywane również równaniem Havrilaik'a-Negami [112]. Często spotkać się można również z równaniem Davidson'a-Cole'a [113] (dla którego parametr rozkładu $\alpha=1$) oraz z równaniem Cole'a-Cole'a [114] (dla którego parametr $\beta=1$). W poprzednim rozdziale [rozdział 2.5] przedstawiliśmy próbę interpretacji fizycznej wprowadzonych tutaj parametrów rozkładu α oraz β .



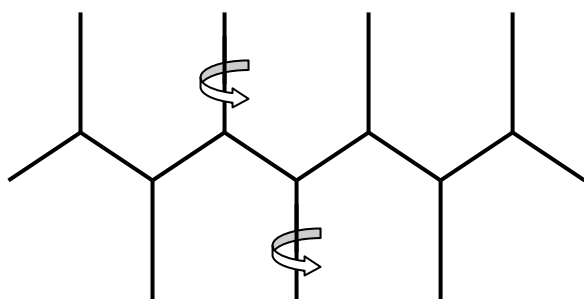
Rys. 3.7 Zależność części stratnej zespolonej przenikalności elektrycznej od częstotliwości. Przedstawiono tutaj cztery przebiegi różniące się wartościami parametrów α oraz β . Przypadek $\alpha=\beta=1$ jest równoważny zależności Debye'owskiej.

Na powyższym rysunku przedstawiono przykładowe zależności $\varepsilon''(\omega)$ dla różnych wartości parametrów rozkładu. W przypadku dynamiki niekooperatywnej ($\alpha=\beta=1$) wystarczająca jest zależność Debye'owska. Jednakże w rzeczywistych układach mamy na ogół do czynienia z rozkładami czasów korelacji wynikającymi po pierwsze z silnej kooperatywności ruchów i po drugie z niejednorodności układu co bezpośrednio przekłada się na rozkład głębokości barier energetycznych. W rezultacie widmo częstości reorientacji momentów dipolowych może ulec znacznemu zniekształceniu (poszerzenie oraz asymetria) co przedstawiono na rysunku 3.7.



Rys. 3.8 Przykładowa zależność* $\epsilon''(\omega)$ dla polimeru, który ma składową momentu dipolowego równoległą do konturu łańcucha oraz posiada polarne grupy boczne (*powyższy obraz jesteśmy w stanie uzyskać tylko za pomocą superpozycji temperaturowo częstotliwościowej).

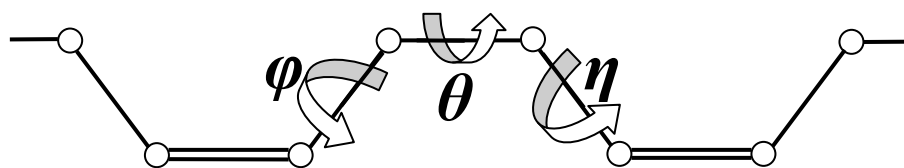
Na powyższym rysunku wysymulowano przykładową zależność $\epsilon''(\omega)$ w szerokim zakresie częstości (jest to superpozycja temperaturowo-częstotliwościowa \rightarrow ponieważ w rzeczywistym eksperymencie, w danej temperaturze, nie obserwujemy zazwyczaj wszystkich relaksacji ze względu na ograniczony zakres częstości) dla polimeru o następujących cechach:



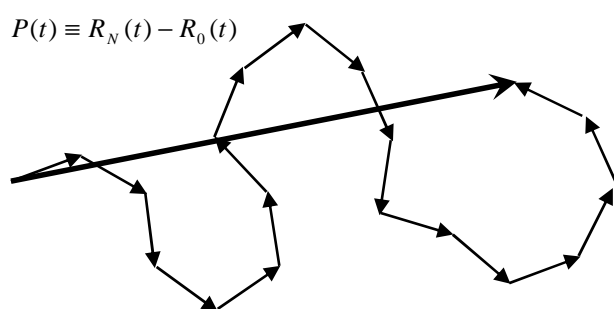
a) jest to polimer liniowy posiadający mobilne grupy boczne obdarzone niezerowym momentem dipolowym (np. polimetakrylan metylu). Ze względu na stosunkowo niskie energie aktywacji reorientacji grup bocznych ($E_a=20\div 50$ kJ/mol), ruchy te zaobserwować możemy już w zakresie niskich temperatur. Są to ruchy niekooperatywne, dla których

temperaturowa zależność czasów korelacji spełnia równanie Arrhenius'a. Proces ten nazywa się β -relaksacją [115].

b) jest to polimer amorficzny charakteryzujący się temperaturą zeszklenia, powyżej której zaobserwować można ruchy segmentów łańcucha. Proces ten nazywa się często relaksacją strukturalną, przejściem szklistym lub tak zwaną α -relaksacją. Zależność temperaturowa czasów korelacji dla α -relaksacji wykazuje silne odstępstwa od modelu Arrhenius'a i opisuje się ją najczęściej przy pomocy empirycznego równania VFT.

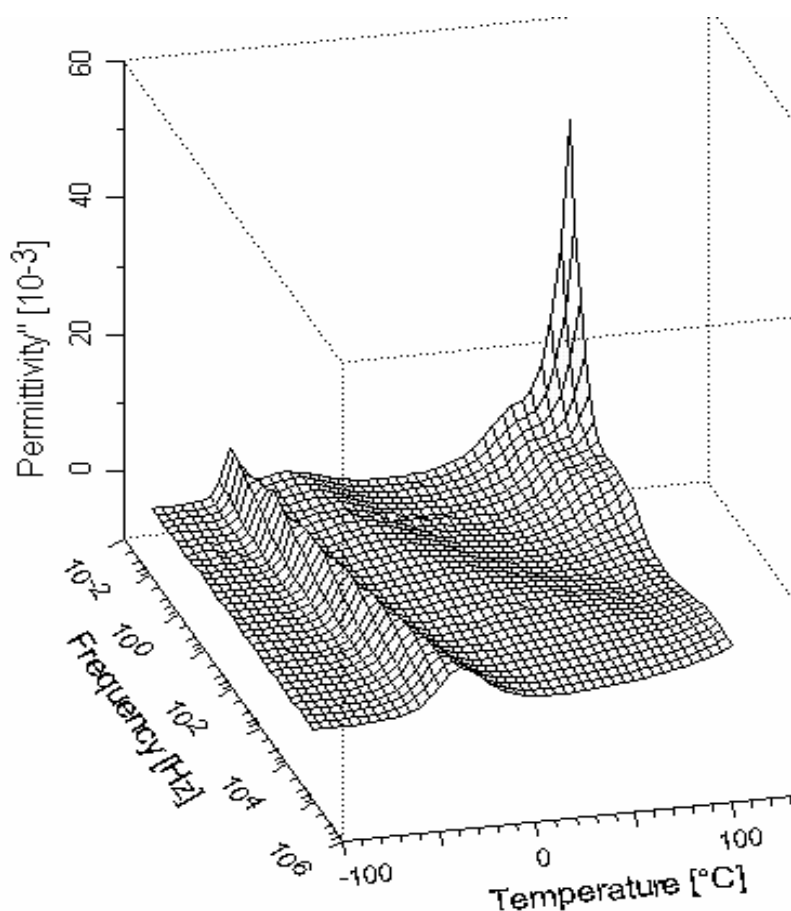


c) jest to polimer charakteryzujący się tym, że jego mery posiadają niezerową składową elektrycznego momentu dipolowego, równoległą do konturu łańcucha [116] (np. poliizopren) i zgodnie z klasyfikacją Stockmayer'a zaliczany jest do grupy polimerów typu A. W rezultacie spektroskopii dielektrycznej staje się czuła na reorientacje globalne łańcucha polimerowego. Obserwujemy wówczas dynamikę wektora łączącego oba końce łańcucha $P(t) \equiv R_N(t) - R_0(t)$ [równanie 4.38, rozdział 4.3]. Proces ten nazywamy relaksacją typu normal mode (NM). Nazwa ta nawiązuje do teorii Rouse'a [117], w której ruchy łańcucha polimerowego rozkłada się na mody podstawowe [rozdział 4.3].

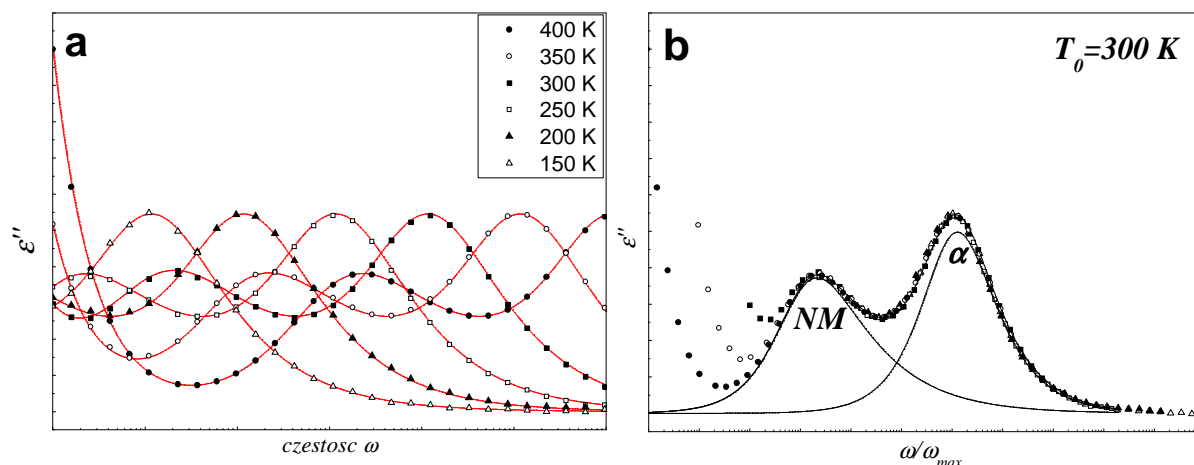


Po raz pierwszy relaksacja typu normal mode była obserwowana w latach sześćdziesiątych przez grupę profesora Stockmayer'a w politlenku propylenu [118].

W rzeczywistości pomimo tego, że dysponujemy szerokim zakresem częstotliwości pomiarowych, nie możemy na ogół zaobserwować wszystkich procesów relaksacyjnych w danej temperaturze. Dlatego bardzo istotną rolę w spektroskopii dielektrycznej pełnią pomiary temperaturowe. Dzięki nim eksperymentator może zarejestrować nawet bardzo wolne procesy, które ujawnić się mogą dopiero w zakresie wysokich temperatur. Z kolei bardzo szybkie reorientacje stają się widoczne dopiero gdy schłodzimy badaną substancję. Zobrazowane jest to na rysunku 3.9 (trójwymiarowej reprezentacji częstotliwościowo-temperaturowej ϵ'') oraz na rysunku 3.10a gdzie pokazana jest silna zależność częstotliwości ruchów molekularnych od temperatury.



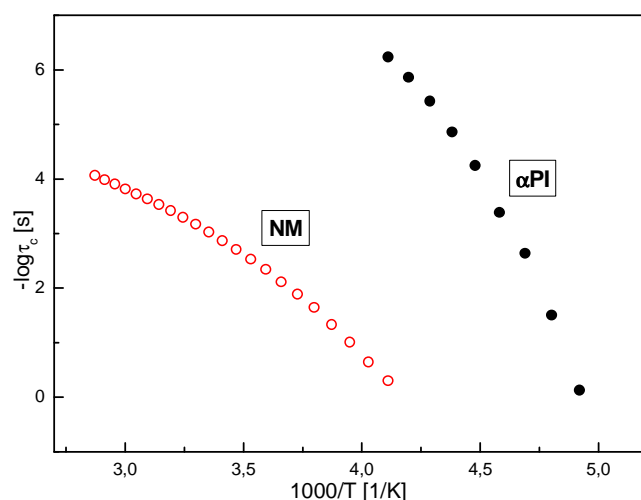
Rys. 3.9 trójwymiarowa reprezentacja temperaturowo-częstotliwościowa części stratnej ϵ'' zarejestrowana dla kopolimeru poli(styrenu-b-izoprenu).



Rys. 3.10 a) przykładowe zależności $\epsilon''(\omega)$ zarejestrowane w sześciu różnych temperaturach. b) superpozycja temperaturowo-częstotliwościowa tych samych danych.

Na powyższym rysunku przedstawiono pewną symulację wyników, które zaobserwować mogli byśmy w przypadku badań polimeru amorficznego, wykazującego również relaksację typu „normal mode”. Wykres 3.10a pokazuje, że wraz ze wzrostem temperatury obserwowane maksima relaksacyjne przesuwają się w kierunku wyższych częstotliwości (czyli zwiększa się częstość ruchów molekularnych) oraz, że w najwyższych temperaturach coraz większą rolę odgrywać zaczyna proces przewodnictwa. Wykres b) obrazuje, że w niektórych przypadkach skonstruować można tak zwaną krzywą „master curve”, która jest superpozycją temperaturowo-częstotliwościową zarejestrowanych wyników [20-24]. Realizuje się ją poprzez przesunięcie danych eksperymentalnych (wykres a) wzdłuż osi odciętych ($x=\omega$) w stosunku do punktów pomiarowych obserwowanych w pewnej temperaturze odniesienia T_0 tak by czynnik przesunięcia a_T spełniał równanie Williams’a-Landel’a-Ferry’ego omówione w rozdziale 1.3.

Temperaturowe zależności czasów korelacji najwygodniej przedstawić jest na tak zwanych mapach aktywacyjnych. Najczęściej prezentuje się je w następującej postaci.



Rys. 3.11 Mapa aktywacyjna poliizoprenu. Odzwierciedla zmianę położenia maksimów relaksacyjnych wraz ze wzrostem temperatury.

Każdy z widocznych na mapie punktów oznacza wartość czasu korelacji $\tau_c^{\max} = 1/\omega_{\max}$ odczytaną, w danej temperaturze, w położeniu maksimum $\varepsilon''_{\max}(\omega)$. W przypadku procesów Arrhenius'owskich obserwujemy liniową zależność czasów korelacji na mapie aktywacyjnej. Nachylenie linii świadczy wówczas o wysokości energii aktywacji ruchu. Na powyższym rysunku zaprezentowano wyniki związane z procesami kooperatywnymi w związku z czym zarejestrowane przebiegi zdecydowanie odbiegają od liniowości.

4. Modele dynamiki łańcucha polimerowego

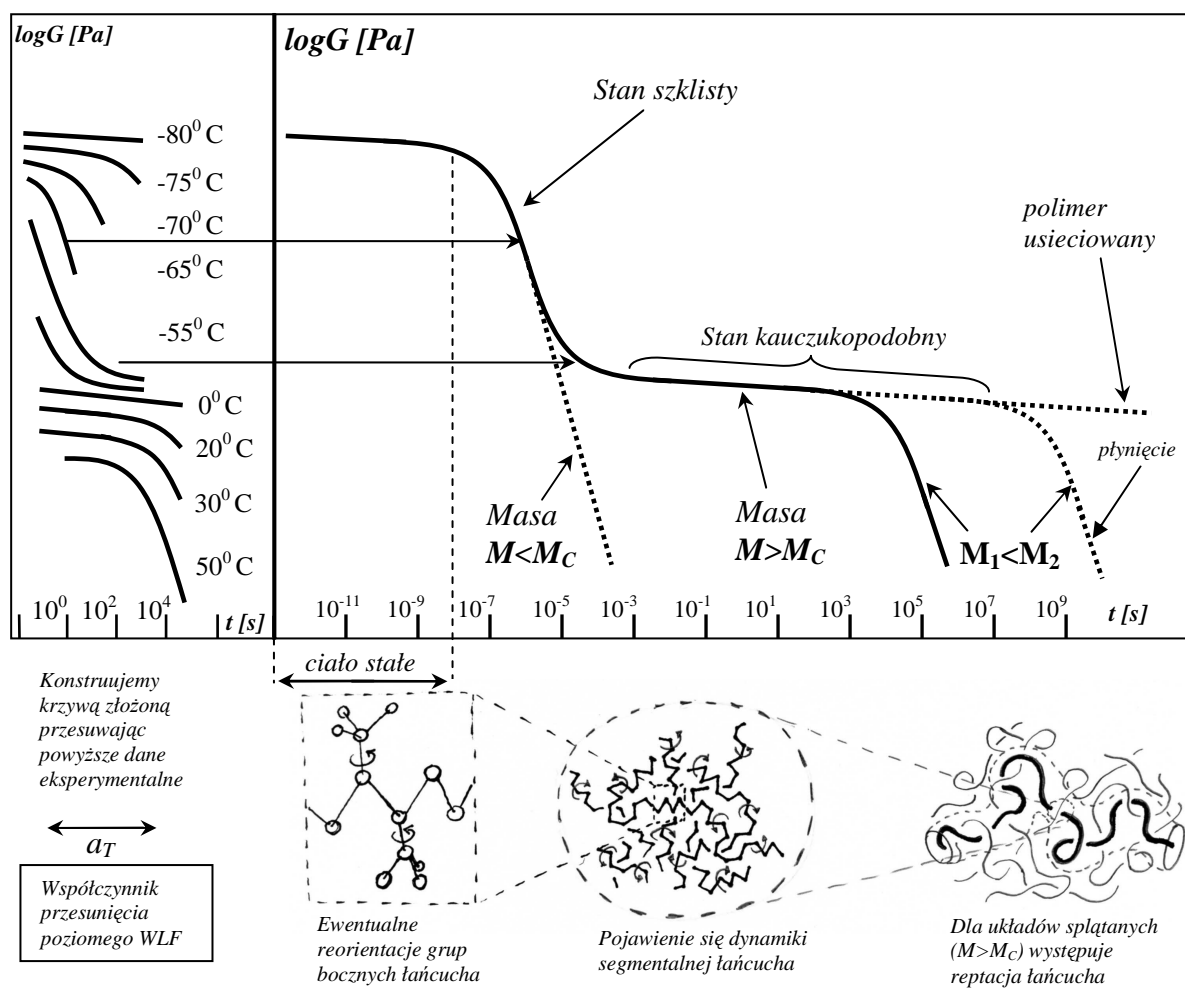
4.1 Ruchy molekularne w polimerach

Odkrycie kontrolowanej syntezy materiałów polimerowych [119] w bardzo szybkim tempie zrewolucjonizowało niemal wszystkie gałęzie przemysłu, naukę oraz medycynę. Ogromny sukces zawdzięczają polimery swoim unikatowym właściwościom. Należy podkreślić, że te niezwykle parametry związków wielkocząsteczkowych są w dużej mierze konsekwencją skomplikowanej dynamiki molekularnej obserwowanej w układach polimerowych.

Stopień skomplikowania układu polimerowego wyklucza podejście klasyczne w opisie dynamiki poszczególnych łańcuchów. Próba rozwiązania równania ruchu N atomów budujących makromolekułę, znajdującą się w oddziaływającym z nią otoczeniu, skazana jest na niepowodzenie nawet przy wykorzystaniu współczesnych superkomputerów. Konieczne jest zatem wprowadzenie pewnych teoretycznych modeli, bazujących na szeregu uproszczeń, których wyniki odzwierciedlać będą rzeczywiste relacje charakterystyczne dla polimerów. Ruch łańcucha polimerowego podzielić można modelowo na szereg modów poczynając od bardzo lokalnych, wysokoczęstotliwościowych ruchów wibracyjnych bądź rotacyjnych związanych z poszczególnymi atomami lub grupami molekularnymi, poprzez ruchy globalne łańcucha związane z kooperatywnymi reorientacjami znacznych fragmentów łańcucha i kończąc na dyfuzji rotacyjnej bądź translacyjnej całej makromolekuły. Istotny wpływ na właściwości materiału polimerowego wywierają w szczególności mody pośrednie, które związane są z reorientacjami segmentów łańcucha głównego. Pojawiają się one powyżej charakterystycznej dla danej substancji temperatury zeszklenia.

Różnorodność obserwowanych w polimerach ruchów molekularnych charakteryzuje bardzo szeroka skala częstotliwości reorientacji. Pokazano to na rysunku 4.1, który przedstawia zależność wartości modułu sprężystości G od czasu t działania odkształcenia dla polimeru nie usieciowanego. Należy podkreślić, że jest to krzywa zbiorcza (master curve), która skonstruowana została przy założeniu zasady równoważności czasowo-

temperaturowej. Zasada ta zakłada, że zmiana temperatury jest w przybliżeniu równoważna zmianie skali czasu (lub częstości oddziaływań). Tworzenie krzywej zbiorczej $G(t)$ realizuje się zatem poprzez pomiar modułu G w różnych temperaturach i w danym przedziale czasu (przy zachowaniu stałego w czasie odkształcenia). Otrzymany w ten sposób zestaw danych stanowi punkt wyjściowy do utworzenia krzywej zbiorczej. Dane $G(t)$ zebrane dla danej temperatury są przesuwane równoległe do osi czasu w stosunku do danych zebranych w temperaturze odniesienia, zwykle zdefiniowanej jako $T_0 = T_g + 50^\circ\text{C}$. Wielkość tego przesunięcia opisana jest przez współczynnik a_T , którego zależność temperaturową opisuje równanie Williams'a-Landel'a-Ferry'ego (WLF) (równanie 1.16, rozdział 1.3).



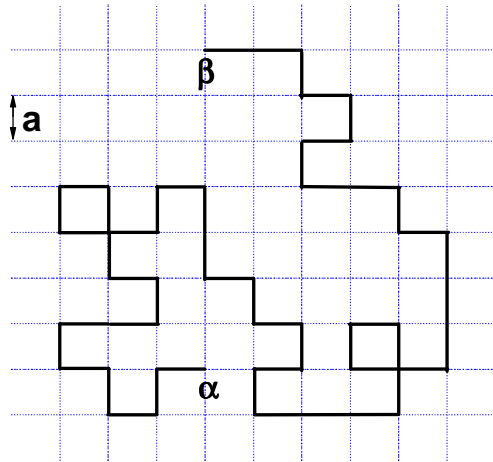
Rys. 4.1 Zależność wartości modułu sprężystości od czasu działania naprężenia.

Krzywa złożona na wykresie 4.1 pokazuje, że w zakresie krótkotrwałych bodźców polimery zachowują się jak ciała idealnie sprężyste. Wartości modułu G są wówczas bardzo duże, porównywalne do tych obserwowanych w przypadku metali bądź szkielek nieorganicznych ($\sim 10^{10}$ Pa). Dla odkształceń trwających dłużej aniżeli 10^{-7} sekundy obserwuje się zjawisko

zmniejszania się naprężenia niezbędnego do utrzymania określonego odkształcenia. W rezultacie wartość modułu sprężystości maleje. Na poziomie molekularnym zjawisko to jest ściśle związane z reorientacjami segmentów w łańcuchu głównym, których czasy korelacji ruchu są porównywalne z czasami odkształcenia. W tym zakresie polimer wykazuje cechy lepko-sprężyste. Dalszy przebieg zależności $G(t)$ jest uwarunkowany ciężarem molekularnym badanego polimeru. W przypadku polimerów, których ciężar molekularny znajduje się powyżej tak zwanej masy krytycznej M_C znaczący wpływ na dynamikę molekularną łańcucha wywierają efekty splątania. Innymi słowy translacja łańcucha zaczyna być wyraźnie utrudniona na skutek otaczających go sąsiadów. Dlatego na wykresie $G(t)$ pojawia się wówczas charakterystyczne plateau, które sygnalizuje, że przemieszczenie centrum środka masy łańcucha polimerowego wymaga dłuższych skal czasowych. Proces wyplątywania się łańcucha ze złożonej sieci otaczających go sąsiadów nazywany jest ruchem reptacyjnym. Im dłuższe są łańcuchy polimerowe (im większa jest masa polimeru) tym dłużej trwa reptacja. W efekcie wydłuża się również obserwowane plateau. Obszar plateau nazywany jest często stanem kauczukopodobnym ponieważ polimer wykazuje wówczas cechy charakterystyczne dla układów usieciowanych. W przypadku polimerów o masie cząsteczkowej poniżej M_C płynięciu przeciwstawiają się jedynie siły tarcia wewnętrznego o charakterze lokalnym [13]. Dlatego nie obserwuje się w ich przypadku plateau na zależności $G(t)$. Dla czasów dłuższych aniżeli czas reptacji (czas wyplątywania się łańcucha z sieci otaczających go sąsiadów) obserwuje się wzajemną translację łańcuchów polimerowych, która prowadzi do płynięcia polimeru.

4.2. Koncepcja łańcucha idealnego

Wyidealizowany model łańcucha polimerowego można przedstawić jako wynik błędzenia przypadkowego na pewnej periodycznej sieci (rys. 4.2). Innymi słowy obserwowany kontur wyidealizowanego łańcucha jest konsekwencją wykonania N kroków rozpoczynając od punktu (α) i kończąc w określonym punkcie (β) przy czym należy pamiętać, że każdy kolejny krok wykonywany jest z tym samym prawdopodobieństwem w dowolnym dostępnym kierunku na sieci. Długość kroku charakteryzuje stała sieciowa a .



Rys. 4.2 błądzenie przypadkowe na sieci.

W modelu sieciowym w stosunkowo łatwy sposób możemy określić wartość entropii $S(\mathbf{r})$. Związana jest ona z wszystkimi możliwymi konformacjami $\Pi_N(\mathbf{r})$ jakie może przybrać w N krokach łańcuch rozpoczynający się w $\mathbf{r}=0$ i kończący się w pewnym punkcie sieci \mathbf{r} . [120]

$$S(r) \sim \ln[\Pi_N(r)] \quad (4.1)$$

Wektor łączący oba końce łańcucha (z ang. end-to-end vector) \mathbf{r} będzie sumą wszystkich wektorów \mathbf{a}_n związanych z wykonywanymi N skokami na sieci. Długość „wektora skoku” a jest równa stałej sieciowej a .

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N = \sum_n \mathbf{a}_n \quad (4.2)$$

Wartość średnia wektora koniec-koniec $\langle \mathbf{r} \rangle$ będzie równa zero ze względu na brak uprzywilejowania jakiegokolwiek z kierunków. Wielkością, która nie znika po uśrednieniu jest kwadrat wektora „end-to-end”, który jest wprost proporcjonalny do ilości wykonanych skoków.

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{nm} \langle \mathbf{a}_n \cdot \mathbf{a}_m \rangle = \sum_n \langle a_n^2 \rangle = Na^2 = R_0^2 \quad (4.3)$$

Jakościowo można zatem określić średnią odległość na jaką przemieszczamy się w rezultacie błądzenia przypadkowego $R_0 \sim a\sqrt{N}$.

Funkcję rozkładu prawdopodobieństwa dla wektora \mathbf{r} zdefiniowana jest jako [120]

$$p(\mathbf{r}) = \frac{\Pi_N(\mathbf{r})}{\sum_r \Pi_N(\mathbf{r})} \quad (4.4)$$

gdzie $\sum_r \Pi_N(\mathbf{r}) = k^N$. Tutaj k jest liczbą najbliższych sąsiadów na sieci. Wynik ten jest analogiczny do znalezienia liczby wszystkich N -wyrazowych wariacji z powtórzeniami na zbiorze k elementowym. Okazuje się, że dla dużej liczby niezależnych przeskoków $N \gg 1$ funkcja $p(\mathbf{r})$ jest funkcją gaussowską. Dla trzech wymiarów przybierze ona następującą postać [120]

$$p(x, y, z) = \text{const.} N^{-1/2} \exp\left(\frac{-x^2}{2 \langle x^2 \rangle}\right) N^{-1/2} \exp\left(\frac{-y^2}{2 \langle y^2 \rangle}\right) N^{-1/2} \exp\left(\frac{-z^2}{2 \langle z^2 \rangle}\right) \cong N^{-3/2} \exp\left(\frac{-3r^2}{2Na^2}\right) \quad (4.5)$$

Konsekwencją otrzymanego wyniku jest fakt, że dla dużych N , niezależnie od tego jaką wybierzemy wartość a , łańcuch będzie podlegał statystyce gaussowskiej. Z fizycznego punktu widzenia jest to podejście zdecydowanie „gruboziarniste”, w którym to każdy segment jest traktowany jako sekwencja merów (z ang. subchain), która jest na tyle długa by sama podlegać statystyce gaussowskiej (prawo skalowania).

Wartość entropii łańcucha dla tak określonego rozkładu $p(\mathbf{r})$ wyniesie wówczas.

$$S(r) = S(0) - \frac{3r^2}{2R_0^2} \quad (4.6)$$

Równanie to prowadzi do wniosku, że wydłużanie łańcucha wiąże się ze zmniejszeniem jego entropii. Energia swobodna układu będzie miała wówczas następującą postać

$$F(r) = E - TS = F(0) + \frac{3Tr^2}{2R_0^2} \quad (4.7)$$

De Gennes [120] interpretuje powyższy wynik w analogii do energii potencjalnej oscylatora gdzie łańcuch polimerowy stanowi swoistą „sprężynę entropową” o stałej sprężystości równej

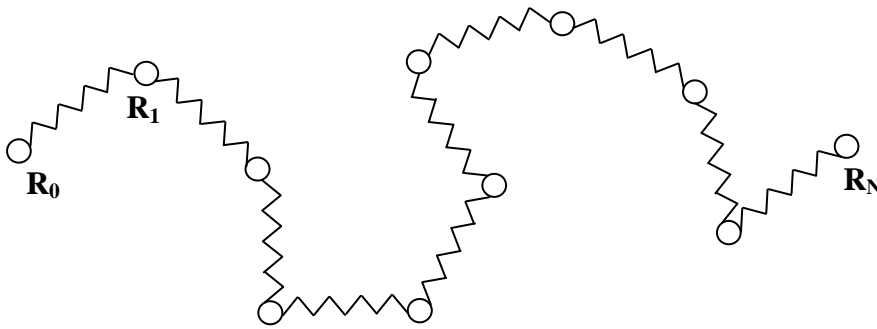
$$\frac{3T}{2R_0^2}.$$

4.3. Model Rouse'a

Model Rouse'a zakłada ruch wyidealizowanego łańcucha typu "bead-spring" (rys. 4.3) składającego się z N segmentów w pewnym środowisku (rozpuszczalniku) o lepkości η . W trakcie przemieszczania się, koraliki („beads”) doświadczają siły oporu proporcjonalnej do ich prędkości. Zdefiniujemy \mathbf{R}_n jako wektor położenia n -tego segmentu. Wówczas zmiana położenia koralików w czasie $\mathbf{R}_n(t)$ będzie opisywana równaniem Langevin'a [121]

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_n} + \mathbf{f}_n \quad (4.8)$$

gdzie ζ jest współczynnikiem tarcia koralika.



Rys. 4.3 model łańcucha „bead-spring”.

Zakładamy, że wektor wiązania $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}$ posiada pewną elastyczność i podlega statystyce Gaussowskiej

$$p(\mathbf{r}_n) = \text{const.} \exp\left(\frac{-3r_n^2}{2a^2}\right) \quad (4.9)$$

gdzie a w tym przypadku reprezentuje długość segmentu łańcucha składającego się z koralika „bead” oraz sprężynki „spring”. W rezultacie możemy przedstawić rozkład prawdopodobieństwa dla grupy wektorów położenia $\{\mathbf{R}_n\} \equiv (\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ w następującej postaci

$$P(\{R_n\}) = \text{const.} \exp\left(-\frac{3}{2a^2} \sum_{n=1}^N (R_n - R_{n-1})^2\right) \quad (4.10)$$

Energia łańcucha w przypadku modelu „bead-spring” może być traktowana jako suma wszystkich energii sprężystości związanych z kolejnymi segmentami zachowującymi się jak połączone oscylatory harmoniczne.

$$U = \frac{1}{2} k \sum_{n=1}^N (R_n - R_{n-1})^2 \quad (4.11)$$

gdzie $k = \frac{3k_B T}{a^2}$ jest stałą sprężystości.

Podstawiając powyższy potencjał do równania Langevina otrzymujemy następujące równanie ruchu opisujące przemieszczenie koralika w czasie dla $n=1,2,\dots,(N-1)$. Warto zwrócić tu uwagę na fakt, że model ten zakłada tylko i wyłącznie oddziaływania lokalne z najbliższymi sąsiadami.

$$\frac{dR_n}{dt} = \frac{k}{\zeta} (R_{n+1} + R_{n-1} - 2R_n) + f_n \quad (4.12)$$

dla $n=0$ oraz $n=N$ równania ruchu przybiorą postać

$$\frac{dR_0}{dt} = \frac{k}{\zeta} (R_1 - R_0) + f_0 \quad (4.13)$$

$$\frac{dR_N}{dt} = \frac{k}{\zeta} (R_{N-1} - R_N) + f_N \quad (4.14)$$

W celu rozwiązania powyższego zagadnienia dokonuje się „uciąglenia” zmiennej n zakładając tym samym, że „koraliki” są w sposób ciągły rozłożone wzdłuż konturu łańcucha. Tego typu przejście nie wpływa na rozwiązania dopóki dopóty rozważamy właściwości łańcucha w zakresie długich czasów. Równanie 4.12 przyjmuje wówczas postać [121]

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{k}{\zeta} \frac{\partial^2 R}{\partial n^2} + f(n,t) \quad (4.15)$$

i opisuje ruchy Browna sprzężonych oscylatorów.

Powyższe równanie rozwiązuje się wprowadzając tak zwane współrzędne normalne. Każda ze współrzędnych zdolna jest do niezależnych ruchów rozkładając tym samym ruch łańcucha na niezależne mody.

$$X_p \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) R_n(t) \quad (4.16)$$

gdzie $p=0,1,2,\dots$,

Równanie 4.15 dla współrzędnych normalnych przybierze postać

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t} X_p = -k_p X_p + g_p \quad (4.17)$$

gdzie $\zeta_p = 2N\zeta$ dla $p=1,2,\dots$,

$$k_p = \frac{6\pi^2 k_B T}{Na^2} p^2 \quad \text{dla } p=0,1,2,\dots,$$

g_p reprezentują siły o charakterze stochastycznym, które spełniają następujące relacje

$$\langle g_{p\alpha} \rangle = 0 \quad \langle g_{p\alpha}(t) g_{q\beta}(t') \rangle = 2\delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} k_B T \delta(t-t') \quad (4.18)$$

Ponieważ siły g_p są niezależne od siebie to również reorientacje składowych normalnych X_p są od siebie niezależne. W związku z czym możemy rozłożyć ruch łańcucha polimerowego na p niezależnych modów.

Funkcja korelacji dla współrzędnych normalnych przybiera następującą postać [121]

$$\langle X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0) \rangle = \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{k_p} \exp\left(\frac{-t}{\tau_p}\right) \quad \text{dla } p>0 \quad (4.19)$$

$$\text{gdzie } \tau_p = \frac{\tau_1}{p^2} \quad \tau_1 = \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{\zeta N^2 a^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (4.20)$$

Współrzędna X_0 reprezentuje położenie środka masy łańcucha polimerowego

$$R_G \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn R_n = X_0 \quad (4.21)$$

Średniokwadratowe przemieszczenie R_G związane jest z samodyfuzją łańcucha

$$\langle (R_G(t) - R_G(0))^2 \rangle = \sum_{\alpha=x,y,z} \langle (X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0))^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{N \zeta} t \quad (4.22)$$

gdzie stała samodyfuzji $D_G = \frac{k_B T}{N \zeta}$

Wprowadźmy wektor łączący oba końce łańcucha (z ang. „end-to-end” vector)

$$P(t) \equiv R_N(t) - R_0(t) \quad (4.23)$$

który można wyrazić poprzez współrzędne normalne jako

$$P(t) = -4 \sum_{p(\text{odd})} X_p(t) \quad (4.24)$$

Funkcja korelacja dla wektora $P(t)$ przyjmuje następującą postać

$$\langle P(t)P(0) \rangle = Na^2 \sum_{p(\text{odd})} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_1}\right) \quad (4.25)$$

Powyższe rozwiązanie pokazuje, że ruch wektora „koniec-koniec” jest w głównej mierze związany z pierwszym modem łańcucha X_1 . Rotacyjnym czasem relaksacji (zwanym również czasem Rouse’a) jest najdłuższy obserwowany czas relaksacji τ_r .

$$\tau_r = \tau_1 \quad (4.26)$$

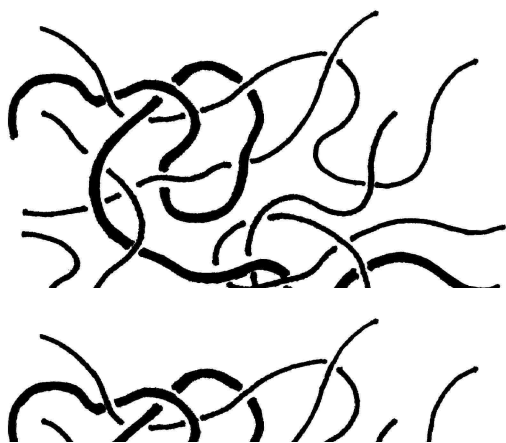
Stąd wypływają dwa podstawowe wnioski związane z rotacyjnym czasem korelacji oraz współczynnikiem samodyfuzji łańcucha Rouse'a

$$\tau_r \propto M^2 \quad \text{oraz} \quad D_G \propto M^{-1}$$

Ponieważ $\tau_r \cong \frac{Na^2}{D_G}$ możemy przyjąć, że rotacyjny czas relaksacji jest zbliżony do czasu potrzebnego na dyfuzję środka masy polimeru na odległość porównywalną z rozmiarem polimeru.

4.4. Model tubowy

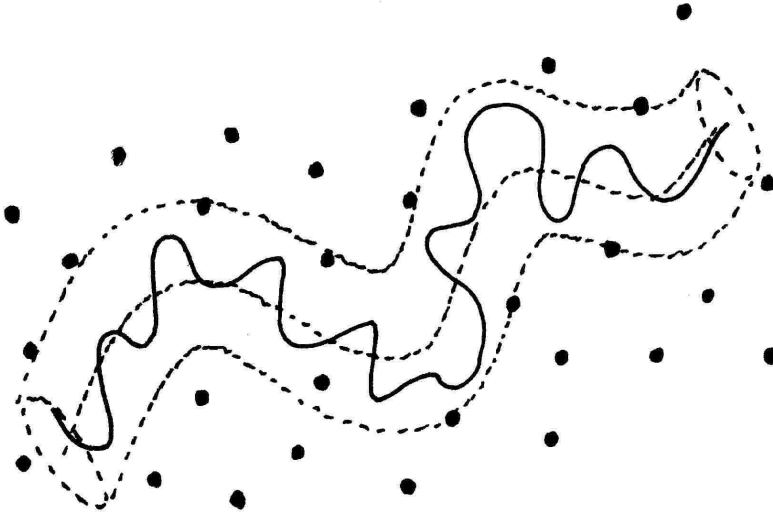
W przypadku układów polimerowych zbudowanych z makromolekuł o masie molekularnej przekraczającej tak zwaną masę krytyczną M_c coraz silniejszy wpływ na dynamikę molekularną wywierają zarówno efekty objętości wyłączonej jak również obecność splątania. Zmniejsza się wówczas drastycznie stała samodyfuzji. Natomiast architektura tego typu układów staje się niezwykle skomplikowana (rys. 4.4).



Rys. 4.4 Łańcuch uwięziony w splątanej sieci.

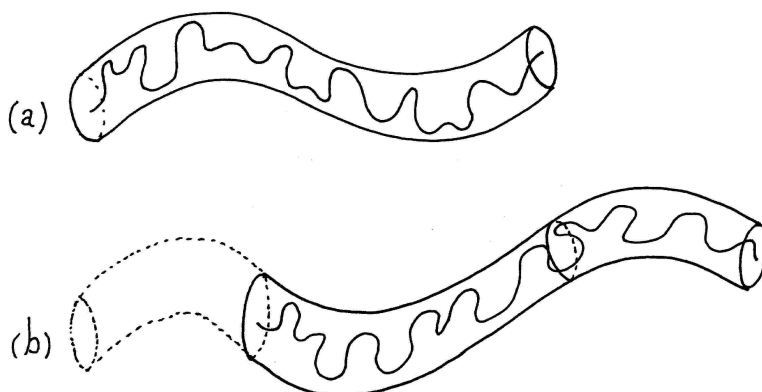
Jedną z teorii dotyczących dynamiki splątanych polimerów jest wprowadzony w 1971 przez De Gennesa model tubowy [120] inaczej nazywany reptacyjnym, w którym to proces samodyfuzji łańcucha odbywa się poprzez tak zwane „pełzanie” (z ang. „reptation”) łańcucha prymitywnego w hipotetycznej tubie odzwierciedlającej potencjał związany zarówno z sąsiednimi łańcuchami jak również z występującymi przeszkodami w postaci splątania.

De Gennes rozważał brownowskie ruchy łańcucha polimerowego w pewnej ustalonej sieci reprezentującej przeszkody (rys. 4.5). Następnie zauważył, że ruch takiego łańcucha powinien być ograniczony, ze względu na obecność przeszkód, właściwie tylko do obszaru pewnej hipotetycznej tuby.



Rys. 4.5 łańcuch polimerowy znajdujący się w pewnej ustalonej sieci (czarne punkty) reprezentującej przeszkody. De Gennes założył, że ruch takiego łańcucha ograniczony jest tylko do obszaru hipotetycznej przerywanej linii.

Wraz z upływem czasu w procesie samodyfuzji łańcuch stopniowo wypłataje się z pierwotnej tuby by znaleźć się w nowym otoczeniu czyli w nowej tubie tak jak ilustruje to poniższy rys. 4.6.



Rys. 4.6 a) w chwili $t=0$ łańcuch znajduje się w pierwotnej tubie. b) wraz z upływem czasu wypłataje się z tuby pierwotnej wchodząc w nową tubę.

W modelu sieciowym średnio kwadratowa odległość koniec – koniec polimeru wynosi Zb^2 . Z drugiej strony w modelu Rouse'a ta sama wartość określona jest jako Na^2 . W związku z czym możemy zapisać [121]

$$Z = \frac{Na^2}{b^2} \quad (4.28)$$

W modelu Rouse'a środek masy łańcucha polimerowego przemieszcza się ze stałą dyfuzji równą $D_G = \frac{k_B T}{N\zeta}$. Gdy założymy, że polimer przemieszczający się wzdłuż tuby w czasie t nie napotyka żadnych przeszkód wówczas średnio kwadratowe przemieszczenie łańcucha wzdłuż tuby wynosi

$$\langle s^2(t) \rangle = 2D_G t \quad (4.29)$$

W modelu sieciowym reptacji w przedziale czasowym t łańcuch doświadcza $t/\Delta t$ przypadkowych skoków i z każdym skokiem łańcuch przemieszcza się o dystans równy b . Dlatego określić możemy $\langle s^2(t) \rangle$ jako

$$\langle s^2(t) \rangle = \frac{t}{\Delta t} b^2 \quad (4.30)$$

W rezultacie otrzymujemy [121]

$$\Delta t = \frac{b^2}{2D_t} = \frac{b^2 N\zeta}{2k_B T} \quad (4.31)$$

Podstawowe równanie dla sieciowego modelu reptacji możemy zapisać przy pomocy wektorów położenia poszczególnych segmentów $\mathbf{R}_n (n = 0, 1, \dots, Z)$

$$\mathbf{R}_n(t + \Delta t) = \mathbf{R}_{n+\xi(t)}(t) \quad (4.32)$$

Tutaj $\mathbf{R}_{-1}(t + \Delta t)$ oraz $\mathbf{R}_{Z+1}(t + \Delta t)$ mogą być zdefiniowane przy użyciu jednostkowego wektora o przypadkowym kierunku $\mathbf{v}(t)$

$$\mathbf{R}_{-1}(t + \Delta t) = \mathbf{R}_0(t) - b\mathbf{v}(t) \quad (4.33)$$

$$\mathbf{R}_{Z+1}(t + \Delta t) = \mathbf{R}_Z(t) + b\mathbf{v}(t) \quad (4.34)$$

Środek ciężkości polimeru jest dany jako [121]

$$\mathbf{R}_G(t) = \frac{1}{Z+1} \sum_{n=0}^Z \mathbf{R}_n(t) \quad (4.35)$$

Jeżeli założymy, że $\xi(t) = 1$ wówczas

$$R_G(t + \Delta t) = \frac{1}{Z+1} \left[\sum_{n=1}^Z R_n(t) + R_Z(t) + b\nu(t) \right] = R_G(t) + \frac{1}{Z+1} (R_Z(t) - R_0(t) + b\nu(t)) \quad (4.36)$$

$$R_G(t + \Delta t) = R_G(t) + \frac{1}{Z+1} (P(t) + b\nu(t))$$

gdzie

$$P(t) = R_Z(t) - R_0(t) \quad (4.37)$$

jest wektorem koniec-koniec łańcucha.

W przypadku gdy $\xi(t) = -1$

$$R_G(t + \Delta t) = R_G(t) - \frac{1}{Z+1} (P(t) + b\nu(t)) \quad (4.38)$$

Powyższe równania możemy zapisać w następującej formie

$$R_G(t + \Delta t) = R_G(t) + \xi(t)f(t) \quad (4.39)$$

gdzie

$$f(t) = \frac{P(t) + b\nu(t)}{Z+1} \quad (4.40)$$

funkcja korelacji drugiego czynnika w równaniu (4.39) powyżej, zdefiniowana jest jako [121]

$$C_{ff} = \langle \xi(t)f(t)\xi(t')f(t') \rangle = \delta_{tt'} \langle f(t)^2 \rangle \quad (4.41)$$

dla czasów różnych od $t=t'$ $\xi(t)$ jest niezależne od innych wielkości i wówczas

$$C_{ff} = \langle \xi(t) \rangle \langle f(t)\xi(t')f(t') \rangle = 0 \quad (4.42)$$

$$\text{dlatego } \langle (R_G(t) - R_G(0))^2 \rangle = \frac{t}{\Delta t} \langle f(t)^2 \rangle \quad (4.43)$$

Z drugiej strony w stanie równowagi $\langle P(t)^2 \rangle = Zb^2$ i dlatego mamy

$$\langle f(t)^2 \rangle = \frac{\langle P^2 \rangle + b^2}{(Z+1)^2} = \frac{b^2}{Z+1} \quad (4.44)$$

w rezultacie otrzymamy [121]

$$\langle (R_G(t) - R_G(0))^2 \rangle = \frac{t}{\Delta t} \frac{b^2}{Z} = \frac{2D_G}{Z} t \quad \text{dla } Z \gg 1 \quad (4.45)$$

W związku z tym stała samodyfuzji D

$$D = \frac{D_G}{3Z} = \frac{k_B T}{3N^2 \zeta} \left(\frac{b^2}{a^2} \right) \quad (4.46)$$

Wynik $D \propto M^{-2}$ jest zgodny z wynikami eksperymentalnymi dla roztworów polimerowych.

Wraz ze wzrostem stężenia (zmniejsza się stała sieciowa b) stała dyfuzji maleje.

Funkcja korelacji $\langle P(t)P(0) \rangle$ wektora koniec-koniec może być przedstawiona jako funkcja korelacji wektorów wiązań $\mathbf{u}_n(t)$

$$\psi_{n,m}(t) \equiv \langle u_n(t)u_m(0) \rangle \quad (4.47)$$

Wówczas [121]

$$\langle P(t)P(0) \rangle = b^2 \sum_{n=1}^Z \sum_{m=1}^Z \psi_{n,m}(t) \quad (4.48)$$

Po czasie Δt , $\mathbf{u}_n(t)$ zmienia się na $\mathbf{u}_{n+1}(t)$ lub $\mathbf{u}_{n-1}(t)$ i w związku z tym $\psi_{n,m}(t)$ będzie spełniał następujące równanie

$$\psi_{n,m}(t + \Delta t) = \frac{1}{2} [\psi_{n+1,m}(t) + \psi_{n-1,m}(t)] \quad (4.49)$$

Ponieważ \mathbf{u}_0 oraz \mathbf{u}_{Z+1} związane są z wektorem przypadkowym $v(t)$

$$\begin{aligned} \psi_{0,m}(t) &= \langle u_0(t)u_m(0) \rangle = \langle u_0(t) \rangle \langle u_m(0) \rangle = 0 \\ \psi_{Z+1,m}(t) &= 0 \end{aligned} \quad (4.50)$$

dla $t=0$ mamy

$$\psi_{n,m}(0) = \delta_{nm}$$

Przy założeniu ,że dla $Z \gg 1$ funkcja $\psi_{n,m}(t)$ staje się wolno zmienną funkcją t oraz n , powyższe równania możemy (uciąglić) wówczas zapisać jako [121]

$$\psi_{n,m}(t + \Delta t) = \psi_{n,m}(t) + \frac{\partial \psi_{n,m}}{\partial t} \Delta t = \psi_{n,m} + \frac{\partial \psi_{n,m}}{\partial t} \frac{b^2}{2D_G} \quad (4.51)$$

$$\frac{1}{2} [\psi_{n+1,m}(t) + \psi_{n-1,m}(t)] = \psi_{n,m} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_{n,m}}{\partial n^2} \quad (4.52)$$

Wówczas otrzymamy równanie różniczkowe

$$\frac{\partial \psi_{n,m}}{\partial t} = \frac{D_G}{b^2} \frac{\partial^2 \psi_{n,m}}{\partial n^2} \quad (4.53)$$

z warunkami początkowymi

$$\begin{aligned} \psi_{0,m}(t) &= \psi_{Z,m}(t) = 0 \\ \psi_{n,m}(t) &= \delta(n-m) \end{aligned} \quad (4.54)$$

Rozwiązując to równanie otrzymujemy odpowiedź postaci [121]

$$\psi_{n,m}(t) = \frac{2}{Z} \sum_{p=1}^{\infty} \sin\left(\frac{np\pi}{Z}\right) \sin\left(\frac{mp\pi}{Z}\right) \exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_d}\right) \quad (4.55)$$

gdzie τ_d jest czasem reptacji zdefiniowanym jako

$$\tau_d = \frac{Z^2 b^2}{\pi^2 D_G} \quad (4.56)$$

Zatem funkcja korelacji

$$\langle P(t)P(0) \rangle = Zb^2 \psi(t) \quad (4.57)$$

gdzie

$$\psi(t) = \sum_p \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_d}\right) \quad (4.58)$$

gdzie p jest nieparzystą liczbą dodatnią.

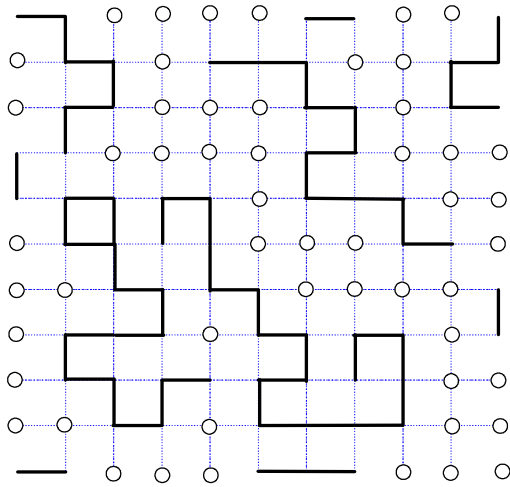
Czas reptacji τ_d możemy zapisać w postaci

$$\tau_d = \frac{\zeta N^3 a^4}{\pi^2 k_B T b^2} \quad (4.59)$$

Zatem stosunek czasu relaksacji Rouse'a do czasu reptacji

$$\frac{\tau_R}{\tau_d} = \frac{b^2}{3Na^2} = \frac{1}{3Z} \quad (4.60)$$

4.5 Teoria separacji faz



Rys. 4.8 modelowa reprezentacja roztworu polimerowego na sieci. Każdy węzeł sieci może być obsadzony bądź przez segment łańcucha polimerowego (linia ciągła), bądź przez cząsteczkę rozpuszczalnika (kółko).

Rozpatrzmy podobnie jak w rozdziale dotyczącym zagadnienia łańcucha idealnego (rozdział 4.2) model sieciowy [120]. Łańcuchy polimerowe zaznaczone są tutaj ciągłą linią czarną i poruszają się zgodnie z regułami błędzenia przypadkowego, natomiast cząsteczki rozpuszczalnika reprezentowane są przez białe kropki znajdujące się we wszystkich pozostałych węzłach sieci, w których nie znajdują się segmenty łańcucha polimerowego. Symbol Φ oznacza udział węzłów sieci zajętych przez polimer.

W przybliżeniu pola średniego [122] entropia powyższego układu przybierze postać[120]

$$S_w = -\frac{\Phi}{N} \ln \frac{\Phi}{N} - (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) \quad (4.61)$$

gdzie S_w oznacza entropię na węzeł sieci. Ułamek Φ/N reprezentuje koncentrację łańcuchów polimerowych. Pierwszy człon związany jest z entropią translacyjną łańcuchów, natomiast drugi człon odnosi się do entropii wynikającej z przemieszczeń molekuł rozpuszczalnika (którego koncentracja wynosi $1 - \Phi$).

Wprowadźmy nową wielkość zwaną entropią mieszania S_{mix} zdefiniowaną w następujący sposób

$$S_{mix}(\Phi) = S(\Phi) - \Phi S(1) - (1 - \Phi)S(0) \quad (4.62)$$

Jak wynika z powyższego równania, entropia mieszania jest różnicą pomiędzy entropią układu przedstawionego na rys. 4.8 a entropią czystego polimeru oraz czystego rozpuszczalnika przy uwzględnieniu odpowiednich udziałów Φ oraz $(1-\Phi)$. Po podstawieniu równania 4.61 do równania 4.62 otrzymujemy następujące wyrażenie [120]

$$S_{mix}(\Phi) = -\frac{\Phi}{N} \ln \Phi - (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) \quad (4.63)$$

które różni się od równania (4.61) wyeliminowaniem członu $\frac{\Phi}{N} \ln \frac{1}{N}$.

W przypadku gdy rozpatrujemy energię swobodną F badanego roztworu, oprócz członu entropowego musimy uwzględniać również człon związany z energią oddziaływań pomiędzy sąsiednimi molekułami. Tak zwana energia wymiany [13] E składa się z trzech charakterystycznych członów

$$E = -\frac{1}{2} \Omega z (2T\varepsilon_{MS} \Phi(1 - \Phi) + T\varepsilon_{MM} \Phi^2 + T\varepsilon_{SS} (1 - \Phi)^2) \quad (4.64)$$

opisujących kolejno oddziaływania typu: polimer-rozpuszczalnik, polimer-polimer, rozpuszczalnik-rozpuszczalnik. Wielkość Ω oznacza tutaj całkowitą liczbę węzłów na sieci natomiast z związane jest z liczbą sąsiadów na sieci. Wobec tego możemy zdefiniować Φ jako ilość węzłów sieci zajętych przez polimer w następujący sposób

$$\Phi = \frac{nN}{\Omega} \quad (4.65)$$

gdzie n jest ilością łańcuchów polimerowych.

Ostateczny wzór na energię mieszania przedstawić można jako

$$E_{mix} = T\chi\Phi(1 - \Phi) + const. \quad (4.66)$$

gdzie [121]

$$\chi = \left(\frac{z}{k_B T} \right) \left(-\varepsilon_{MS} + \frac{1}{2} (\varepsilon_{MM} + \varepsilon_{MS}) \right) \quad (4.67)$$

jest tak zwanym parametrem oddziaływania Flory'ego-Huggins'a nazywanym również współczynnikiem kompatybilności. W większości przypadków parametr ten ma wartość dodatnią, jako że głównym źródłem interakcji międzymolekularnych są oddziaływania przyciągające typu van der Waals'a. W przypadku gdy χ jest stosunkowo małe mówimy o tak zwanych „dobrych” rozpuszczalnikach. W przeciwnym wypadku, gdy χ przyjmuje duże wartości, układ wykazuje silne tendencje do separacji faz, mówimy o tak zwanych „złych” rozpuszczalnikach. Spotyka się również pojęcie rozpuszczalników „atermicznych” [120], które związane jest z sytuacją, w której $\chi = 0$ i w konsekwencji wartość energii swobodnej (równanie 4.68) zdeterminowana jest wyłącznie poprzez element entropowy. Mając zdefiniowaną zarówno wartość entropii mieszania jak i energii E_{mix} możemy zapisać wyrażenie na energię swobodną mieszania F_{mix} dla roztworu polimerowego

$$F_{mix} = T \left(\frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi(1 - \Phi) \right) \quad (4.68)$$

4.5.1 Układy typu polimer-polimer. Diagram fazowy

W przypadku wielu układów składających się z dwóch rodzajów łańcuchów polimerowych (o udziałach objętościowych: $\Phi_A = \Phi$, $\Phi_B = 1 - \Phi$) takich jak na przykład mieszaniny czy też kopolimery blokowe, często obserwowane jest tak zwane zjawisko samoorganizacji, w rezultacie którego formują się struktury domenowe, często o charakterze periodycznym.

$$E_{mix} = T \chi \Phi_A \Phi_B \quad (4.69)$$

Dzieje się tak ponieważ parametr χ w powyższym równaniu przyjmuje zwykle dodatnie wartości i aby zminimalizować wartość energii swobodnej F , układ składający się z dwóch rodzajów polimerów wykazuje tendencję do separacji faz, minimalizując w ten sposób

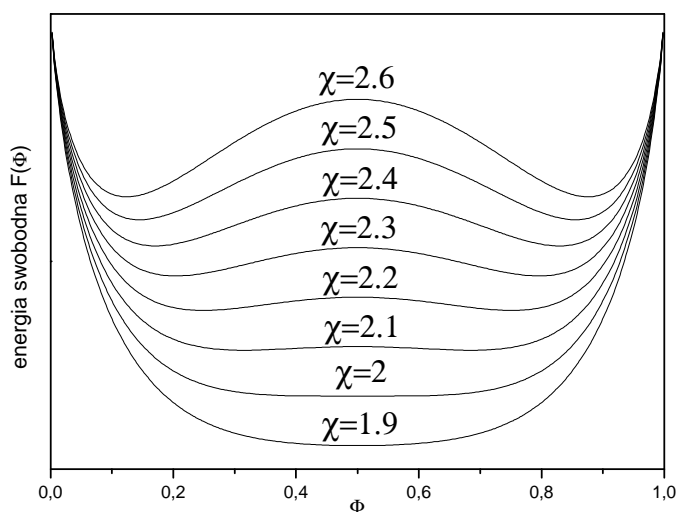
powierzchnię kontaktu pomiędzy domenami „bogatymi” w polimery typu A oraz typu B.

Poprzez analogię do układów typu polimer-rozpuszczalnik (równanie 4.68) wartość energii swobodnej w przypadku mieszanin polimerowych możemy zapisać w następującej postaci [12]

$$F = T \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \right) \quad (4.70)$$

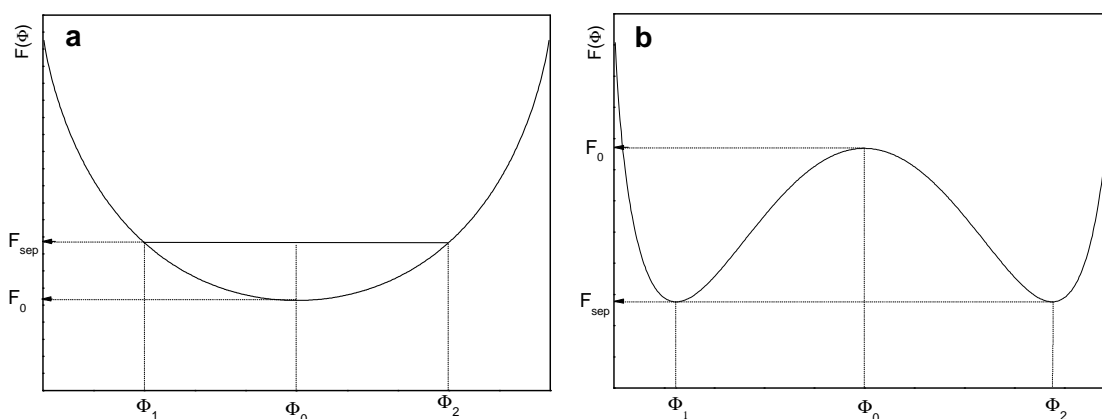
gdzie N_A oraz N_B są stopniami polimeryzacji (proporcjonalnymi do ciężaru molekularnego) łańcuchów typu A oraz typu B.

Na wykresie rys. 4.9 przeanalizować można zależność energii swobodnej F od udziału objętościowego Φ dla kilku wybranych wartości parametru Flory’ego-Huggins’a χ (przy założeniu $N_A=N_B=N$). Gdy $\chi < 2$ obserwujemy wówczas jedno minimum w $\Phi_A=\Phi_B=0.5$. Powyżej wartości $\chi=2$ pojawiają się dwa minima oraz jedno maksimum w punkcie $\Phi_A=\Phi_B=0.5$.



Rys. 4.9 Zależność $F(\Phi)$ dla kilku wybranych wartości χ .

Wynika z tego, że dopóki dopóty parametr Flory’ego-Huggins’a jest mniejszy od 2, to czynnik entropowy odgrywa kluczową rolę i powstałe mieszaniny polimerowe pozostają wówczas stabilne. W przeciwnym wypadku układ wykazuje tendencję do separacji fazowej (poniżej tak zwanej temperatury krytycznej T_C). Mechanizm ten stosunkowo łatwo wytłumaczyć można porównując wartości energii swobodnych dla dwóch klasycznych przypadków: a) $\chi < 2$, b) $\chi > 2$ przedstawionych na poniższym rysunku [12].



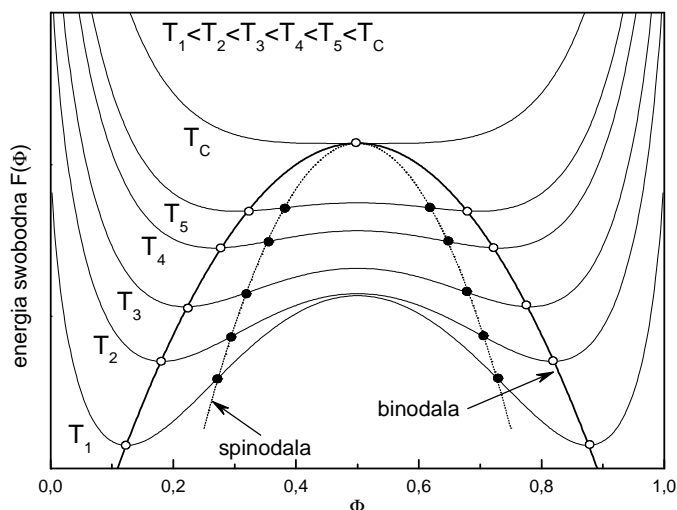
Rys. 4.10 Zależność $F(\Phi)$ dla: a) $\chi < 2$, b) $\chi > 2$. F_{sep} oznacza energię swobodną układu rozseparowanego natomiast F_0 jest energią swobodną jednorodnej mieszaniny.

W przypadku a) energia swobodna układu rozseparowanego F_{sep} będzie zawsze wyższa aniżeli energia F_0 co świadczy o stabilności mieszaniny. Rysunek b) z kolei reprezentuje przykład, w którym układ minimalizując wartość energii swobodnej przechodzi ze stanu F_0 do F_{sep} osiągając w ten sposób stan równowagi termodynamicznej drogą separacji fazowej. W powyższych rozważaniach spełnione muszą być następujące warunki:

$$V_0\Phi_0 = V_1\Phi_1 + V_2\Phi_2 \text{ oraz } F_{sep} = (V_1/V_0)F(\Phi_1) + (V_2/V_0)F(\Phi_2) \quad (4.71)$$

gdzie V_0 jest objętością mieszaniny, w której udział objętościowy polimeru A wynosi Φ_0 [12]

Rozważając wpływ temperatury na przebieg funkcji $F(\Phi)$ (przy stałym parametrze kompatybilności χ . Analizujemy najprostszemu przypadkowi symetrycznemu gdzie $N_A = N_B = N$) otrzymujemy następujący wynik.



Rys. 4.11 Zależność $F(\Phi)$ dla sześciu różnych temperatur $T_1 < \dots < T_C$ gdzie T_C jest tak zwaną temperaturą krytyczną. Przypadek symetryczny gdzie $N_A = N_B = N$.

Zaobserwować można, że wraz ze wzrostem temperatury układ wykazywać powinien coraz mniejsze tendencje do separacji fazowej by w końcu osiągając tak zwaną temperaturę krytyczną T_C przejść do stanu stabilnej mieszaniny. Oczywiście stan ten pozostanie również stabilny powyżej T_C . Na powyższym diagramie obszar stabilnej mieszaniny jest rozgraniczony od obszaru typowego dla układu rozseparowanego poprzez charakterystyczną krzywą „współistnienia” (z ang. coexistence curve) [9, 12, 13] zwaną również binodala. Powstaje ona na skutek połączenia minimów funkcji $F(\Phi)$ wykreślonej dla kilku różnych temperatur (białe punkty na rys. 4.11). W całym obszarze znajdującym się „pod” binodala obserwowane będzie zjawisko separacji fazowej. Okazuje się, że zjawisko to zachodzić może na dwa różne sposoby. Możemy mieć do czynienia bądź z mechanizmem zwanym dekompozycją spinodalną bądź z separacją w procesie zarodkowania. To który z przypadków będzie miał miejsce zależy od punktu na diagramie fazowym, w którym się dany układ znajduje. Dzieje się tak dlatego, ponieważ obszar znajdujący się pod binodala podzielony jest na dwa podobszary: metastabilny oraz niestabilny. Krzywą rozgraniczającą jest w tym przypadku tak zwana spinodala. Powstaje ona na skutek połączenia ze sobą punktów, w których znajduje się punkt przegięcia funkcji $F(\Phi)$ ($\frac{\partial^2 F}{\partial \Phi^2} = 0$, czarne punkty na rys. 4.11).

Gdy układ znajduje się w obszarze „pod” spinodala mówimy, że jego stan jest niestabilny. Mamy wówczas do czynienia z dekompozycją spinodalną polegającą

na zachodzącej w sposób ciągły zmianie kompozycji na skutek zwiększania nawet niewielkich lokalnych fluktuacji stężeń.

Gdy układ znajduje się w obszarze pomiędzy spinodą i binodą (stan metastabilny) podlega on wówczas procesowi separacji opartemu o nukleację i wzrost. Układ w stanie metastabilnym jest na tyle stabilny, że niewielkie lokalne fluktuacje nie są w stanie wyprowadzić go ze stanu równowagi. Pomimo niekorzystnej z energetycznego punktu widzenia sytuacji (wraz z powstaniem zarodka zwiększa się chwilowo energia swobodna układu) istnieje jednak pewne prawdopodobieństwo powstania większego zarodka o jednorodnej budowie, który następnie wzrasta wraz z upływem czasu.

5. Charakterystyka badanych substancji

5.1 Poliizopren

Polimer o dwóch różnych ciężarach molekularnych zakupiono od Polymer SourceTM :

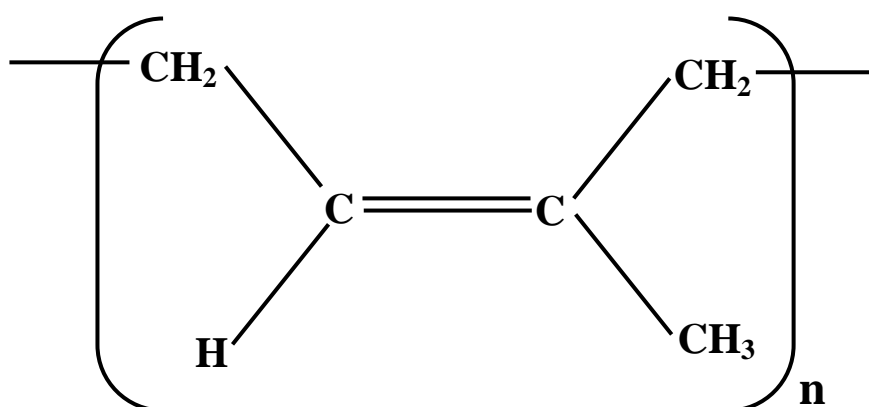
- poliizopren (cis-1,4 addition), $M_w=10100 \rightarrow$ **PI1**

współczynnik polidispersyjności $M_w/M_n= 1.04$

- poliizopren (cis-1,4 addition), $M_w= 30000 \rightarrow$ **PI2**

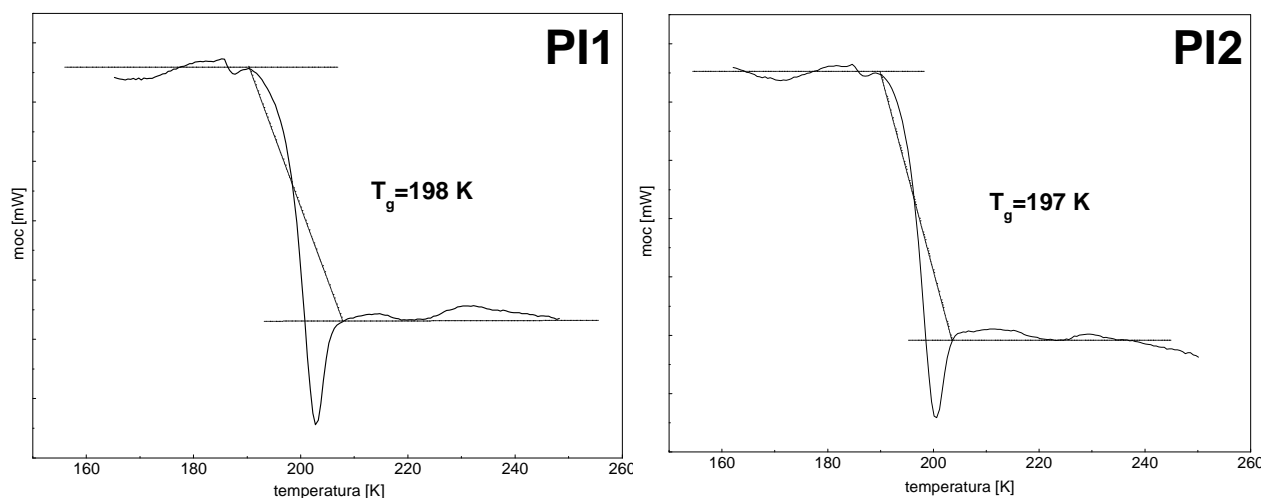
współczynnik polidispersyjności $M_w/M_n= 1.04$

Poniżej przedstawiono wzór strukturalny badanego poliizoprenu.



Poliizopren jest związkami poliolefinowym zaliczonym do grupy elastomerów. Jest polimerem izoprenu C_5H_8 i stanowi główny składnik tak zwanego naturalnego kauczuku, który znaleźć można w mlecznym koloidzie (lateksie) produkowanym przez niektóre gatunki drzew (np. kauczukowiec *hevea*). Poliizopren syntetyczny zaczęto wytwarzać w połowie lat pięćdziesiątych XX wieku wraz z wprowadzeniem przez Karla Zieglera związków metaloorganicznych jako katalizatorów w procesie polimeryzacji. Zastosowane w latach sześćdziesiątych XX wieku katalizatory typu Ziegler'a-Natt'y umożliwiły syntezę polimeru o zawartości izomerów geometrycznych typu cis-1,4 na poziomie 98%. Stereoizomer poliizoprenu w konformacji *cis* należy, w przeciwieństwie do izomeru typu *trans*, do polimerów całkowicie amorficznych. Wobec tego jedynymi efektami termicznymi,

które można zaobserwować w tego typu związkach są przejście szkliste oraz ewentualnie degradacja termiczna. Niemniej wszystkie przeprowadzone przez nas eksperymenty wykonano w temperaturach zdecydowanie poniżej zakresu, w którym zachodzić mogłaby dekompozycja polimeru. Temperaturę zeszklenia poliizoprenu określono na podstawie eksperymentu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Pomiar wykonano na aparaturze NETZSCH 204 znajdującej się w Zakładzie Fizyki Makromolekularnej. Dobrano standardową dla analiz termicznych polimerów szybkość grzania oraz chłodzenia równą 10 K/min. Temperaturę T_g ($T_g^{PI1}=198\text{ K}$, $T_g^{PI2}=197\text{ K}$) odczytano na podstawie termogramów przedstawionych poniżej.



Rys. 5.1 Termogramy otrzymane dla próbek poliizoprenowych PI1 oraz PI2.

5.2 Polistyren

Polimer o dwóch różnych ciężarach molekularnych zakupiono od Polymer SourceTM :

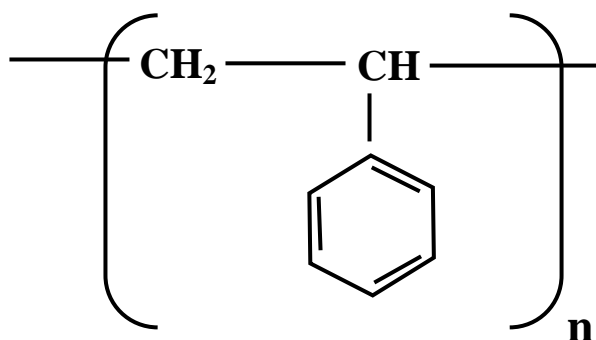
- polistyren, $M_w=10000 \rightarrow$ **PS1**

współczynnik polidispersyjności $M_w/M_n= 1.08$

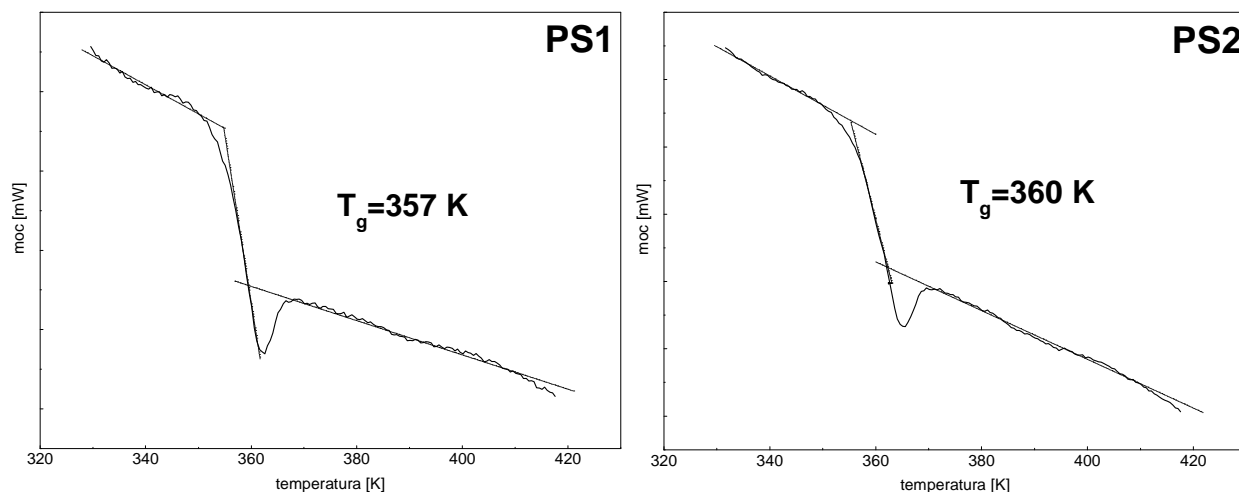
- polistyren, $M_w= 30000 \rightarrow$ **PS2**

współczynnik polidispersyjności $M_w/M_n= 1.06$

Poniżej przedstawiono wzór strukturalny polistyrenu.



Polistyren należy do grupy poliolefin termoplastycznych. Powstaje w wyniku polimeryzacji styrenu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. W temperaturze pokojowej PS jest kruchym i twardym polimerem amorficznym o ograniczonej elastyczności. Na skalę przemysłową zaczęto produkować go w latach pięćdziesiątych XX wieku. Temperaturę zeszklenia polistyrenu określono na podstawie eksperymentu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Pomiar wykonano na aparaturze NETZSCH 204 znajdującej się w Zakładzie Fizyki Makromolekularnej. Dobrano standardową dla analiz termicznych polimerów szybkość grzania oraz chłodzenia równą 10 K/min. Temperaturę T_g ($T_g^{\text{PS1}}=357 \text{ K}$, $T_g^{\text{PS2}}=360 \text{ K}$) odczytano na podstawie termogramów przedstawionych poniżej.



Rys. 5.2 Termogramy otrzymane dla próbek polistrenowych PS1 oraz PS2.

5.3 kopolimer dwublokowy poli(styren-b-izopren)

Kopolimer o dwóch różnych ciężarach molekularnych zakupiono od Polymer SourceTM :

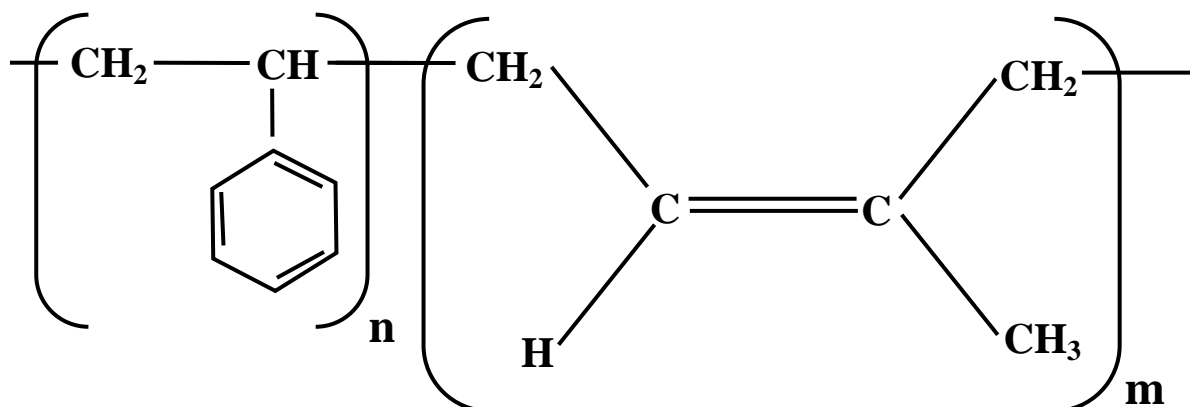
- poli(styren-b-izopren), M_w (11500-b-10500) → **SI1**

współczynnik polidispersyjności $M_w/M_n = 1.04$

- poli(styren-b-izopren), M_w (45000-b-46000) → **SI2**

współczynnik polidispersyjności $M_w/M_n = 1.07$

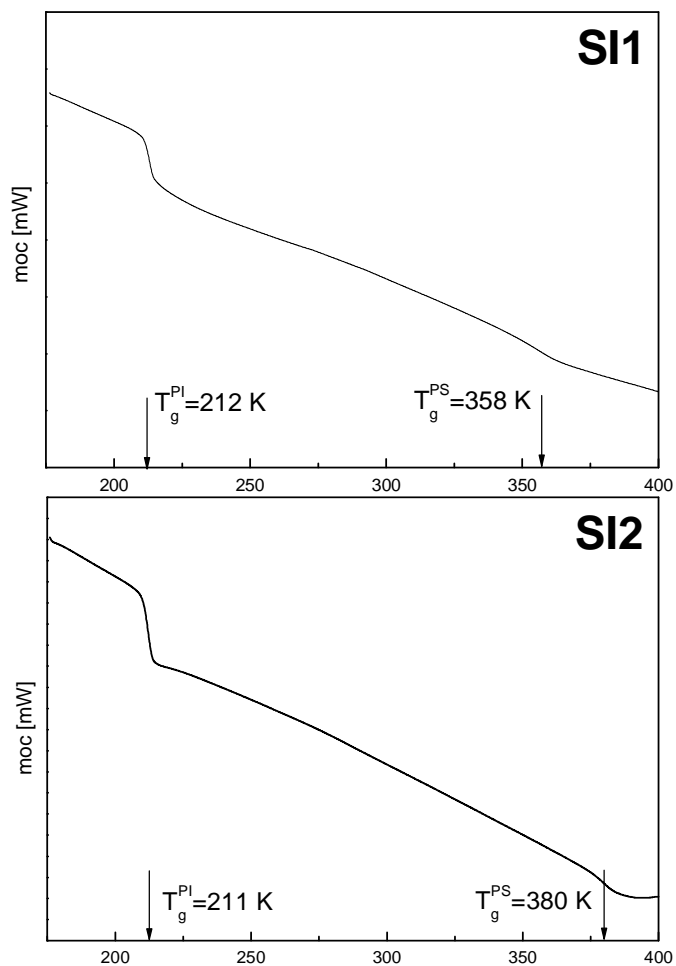
Poniżej przedstawiono wzór strukturalny badanego kopolimeru.



Badane kopolimery dwublokowe należą do kopolimerów symetrycznych, jako że ciężary molekularne poszczególnych bloków PS oraz PI są w obydwóch przypadkach do siebie zbliżone. Tak dobrane ciężary molekularne gwarantują, że znajdujemy się w zakresie udziałów f_{PI} [równanie 1.17] (udział monomerów jednego typu (PI) wobec monomerów drugiego typu (PS) w kopolimerze) charakterystycznych dla morfologii typu lamelarnego [6], pod warunkiem, że wykonujemy pomiary poniżej temperatury T_{ODT} . Wartość T_{ODT} według Han'a [123] określona na podstawie badań reologicznych dla symetrycznego kopolimeru PS(8950)-b-PI(8950) wynosi około 400 K. Biorąc pod uwagę fakt, że temperatura przejścia porządek-nieporządek staje się wyższa wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego możemy zakładać, że zakres temperatur, w którym wykonywaliśmy eksperymenty znajdował się poniżej temperatury przejścia z fazy uporządkowanej do fazy nieuporządkowanej.

Temperatury zeszklenia T_g dla kopolimerów określono na podstawie pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Eksperyment wykonano na kalorymetrze Q2000-TA Instruments należącym do Wydziałowego Laboratorium Badań Strukturalnych (WLBS) działającym pod kierownictwem Prof. dr hab. Marka Szafrąńskiego na Wydziale Fizyki

UAM. Dobrano standardową dla analiz termicznych polimerów szybkość grzania oraz chłodzenia równą 10 K/min. Temperatury T_g charakterystyczne dla poszczególnych domen kopolimeru ($T_g^{SI1}(PI)=212\text{ K}$, $T_g^{SI1}(PS)=358\text{ K}$, $T_g^{SI2}(PI)=211\text{ K}$, $T_g^{SI2}(PS)=380\text{ K}$) odczytano na podstawie termogramów przedstawionych poniżej.



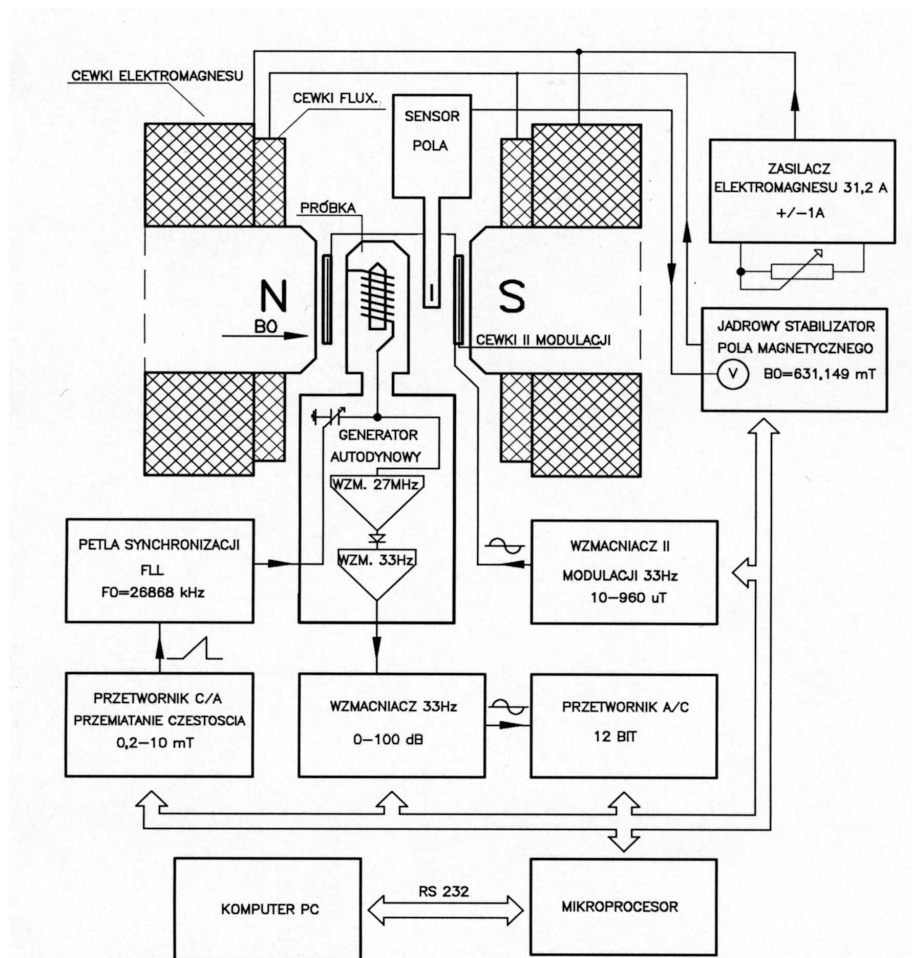
Rys. 5.3 Termogramy uzyskane dla kopolimerów (drugie grzanie).

6. Metodyka badań. Techniki pomiarowe

6.1 Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego

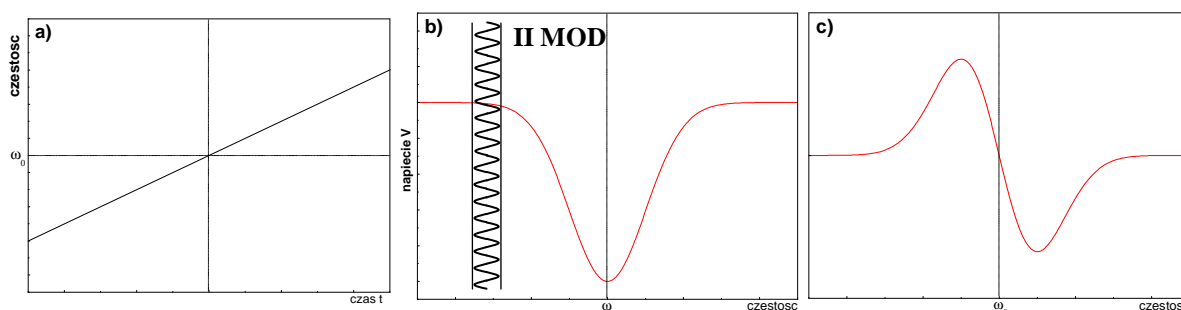
6.1.1 Metoda fali ciągłej

Poniższy schemat blokowy przedstawia spektrometr fali ciągłej pracujący przy częstotliwości Larmora, dla jąder wodoru ^1H , równej 27 MHz. Pole magnetyczne B_0 o indukcji 0.634 T wytwarzane jest przez elektromagnes zasilany prądem o natężeniu 31 A. Głowica pomiarowa wraz z badaną próbką, umieszczoną w cewce nadawczo-odbiorczej, usytuowana jest pomiędzy nabiegownikami elektromagnesu.



Rys. 6.1 Blokowy schemat spektrometru fali ciągłej znajdującego się w Zakładzie Fizyki Makromolekularnej.

W eksperymencie fali ciągłej częstość pola \vec{B}_1 zmieniana jest w sposób liniowy w pobliżu częstotliwości rezonansowej (rys. 6.2a). Jest to tzw. eksperyment z przemiataaniem częstości. Do odpowiedniego wykonania tego eksperymentu wymagane jest źródło fali elektromagnetycznej przestrajalne w szerokim zakresie częstości z zachowaniem liniowości. Sygnał NMR obserwuje się w postaci zmian potencjału autodyny, zachodzących na skutek zmniejszania się amplitudy jej drgań w warunkach rezonansu (rys. 6.2b). Zastosowanie dodatkowego, szybkozmiennego pola (tzw. II modulacji) prowadzi w konsekwencji do obserwacji pochodnej krzywej absorpcji (rys. 6.2c). Następnie sygnał podawany jest na wzmacniacz wysokiej częstotliwości. Odpowiednio wzmocniona amplituda sygnału przetwarzana jest poprzez 12 bitowy przetwornik A/C (analog – cyfra) na postać cyfrową i przesłana jest do mikroprocesora.

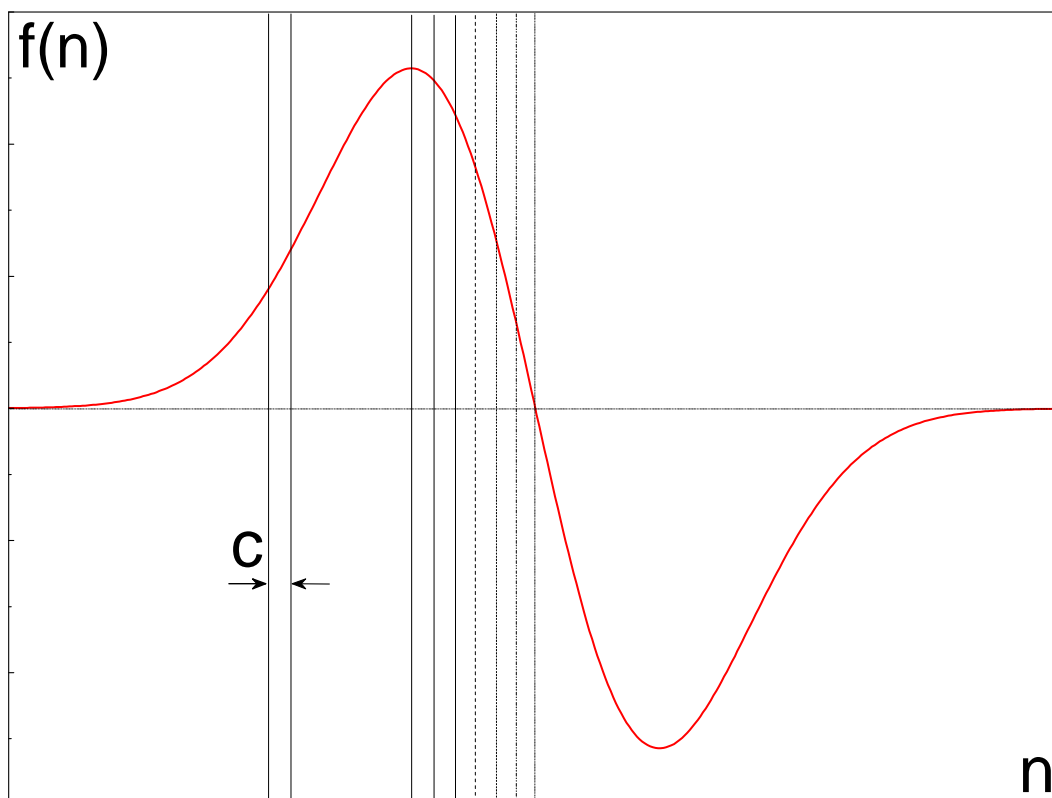


Rys. 6.2 a) Liniowy przebieg częstości w czasie, b) absorpcja wyrażona przez zmianę napięcia autodyny, c) pochodna linii absorpcji.

W rezultacie wartość parametru drugiego momentu M_2 krzywej rezonansowej obliczamy ze wzoru 5.1, który obowiązuje dla widma NMR podzielonego na k pasków o jednakowej grubości c tak jak przedstawiono to na rysunku 6.3.

$$M_2 = \frac{c^2}{3} \frac{\sum_{n=1}^k n^3 f(n)}{\sum_{n=1}^k n f(n)} \quad (5.1)$$

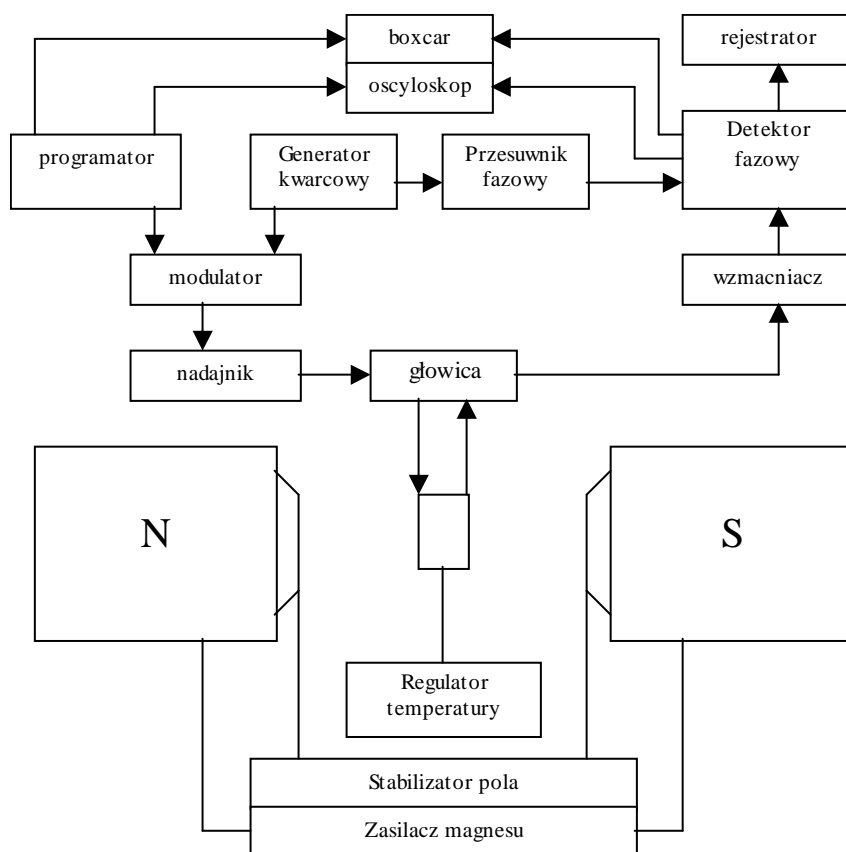
gdzie $f(n)$ jest wartością funkcji odczytaną dla n -tego paska, natomiast c opisać możemy jako parametr gęstości próbkowania widma.



Rys. 6.3 Sposób w jaki dzielimy widmo NMR do obliczeń parametru M_2 .

6.1.2 Metody impulsowe

Temperaturowe pomiary czasów relaksacji T_1 oraz $T_{1\rho}$ wykonano na spektrometrze impulsowym 60 MHz. Spektrometr ten wyposażony jest w elektromagnes, który wytwarza pole o indukcji 1.4 T. Część pomiarów wykonano na spektrometrze impulsowym BRUKER CXP 200 MHz wyposażonym w nadprzewodzący elektromagnes wytwarzający pole o indukcji 4.7 T. Poniżej przedstawiono schemat blokowy spektrometru impulsowego.



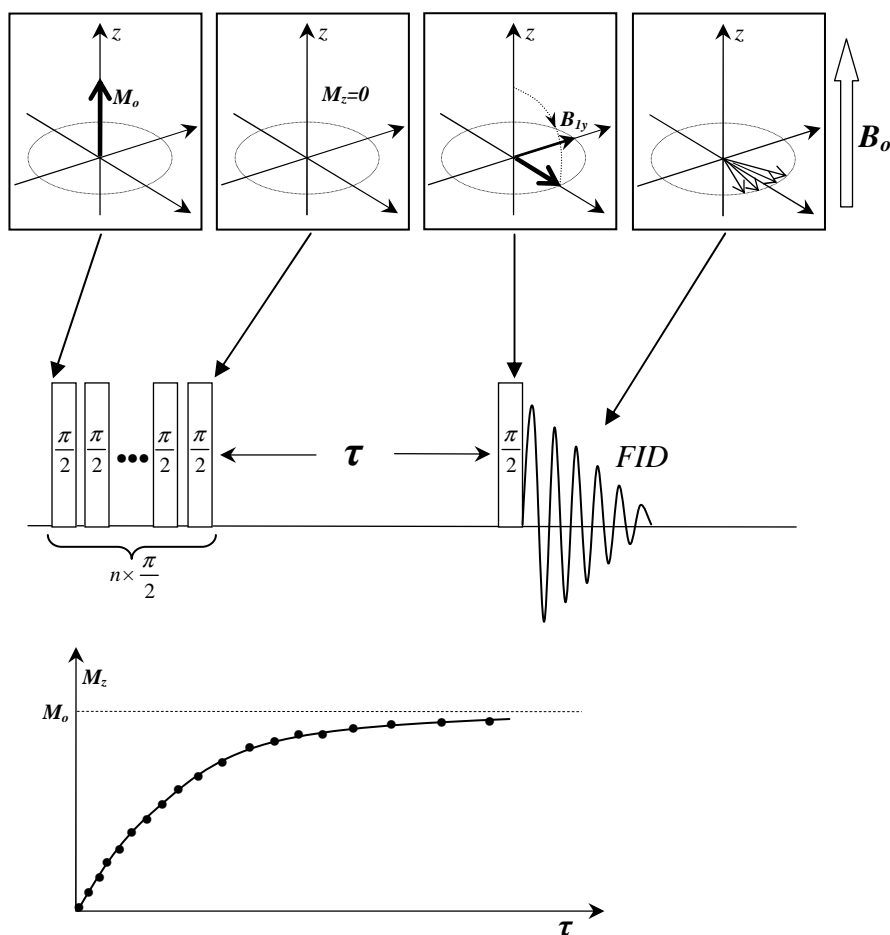
Rys. 6.4 Schemat blokowy budowy spektrometru impulsowego.

Spektrometr impulsowy zbudowany jest z czterech podstawowych bloków:

- element służący do wytwarzania pola magnetycznego B_0 (np. nadprzewodzący elektromagnes lub zasilacz z elektromagnesem) oraz do jego stabilizacji (stabilizator korygujący ewentualne fluktuacje pola B_0).
- blok nadawczy (generator kwarcowy, programator impulsów, nadajnik, część nadawcza głowicy).
- blok odbiorczy (część odbiorcza głowicy, odbiornik w skład, którego wchodzi: wzmacniacz wysokich częstotliwości, detektor fazowy, przesuwnik fazowy, oscyloskop, urządzenia rejestrujące).
- blok sterowania temperaturą (stabilizator, urządzenia grzejne lub chłodzące).

Pomiar czasów relaksacji T_1 wykonano stosując tak zwaną metodę „nasyceń”, którą zaprezentowano na rysunku 6.5. Sekwencja składa się z ciągu n ($n=16$) impulsów $\pi/2$ następujących po sobie w krótkich odstępach czasu (czasy rzędu μs). W rezultacie przyłożenia serii n radioimpulsów zanika całkowicie składowa z -owa magnetyzacji $M_z=0$. Ważnym elementem eksperymentu jest odpowiedni dobór tablicy czasów τ . Definiują one bowiem czasy, w których pozwala się układowi relaksować do stanu równowagowego.

Wraz z wydłużaniem się czasów τ rośnie zatem obserwowana amplituda FID'u. Na podstawie odrostu tej amplitudy można prześledzić charakter zmian $M_z(\tau)$ tak jak przedstawiono to na wykresie w dole rys. 6.5. Wartość stałej czasowej odrostu magnetyzacji T_1 obliczamy korzystając ze wzoru $M(\tau) = M_0(1 - \exp(\frac{-\tau}{T_1}))$.

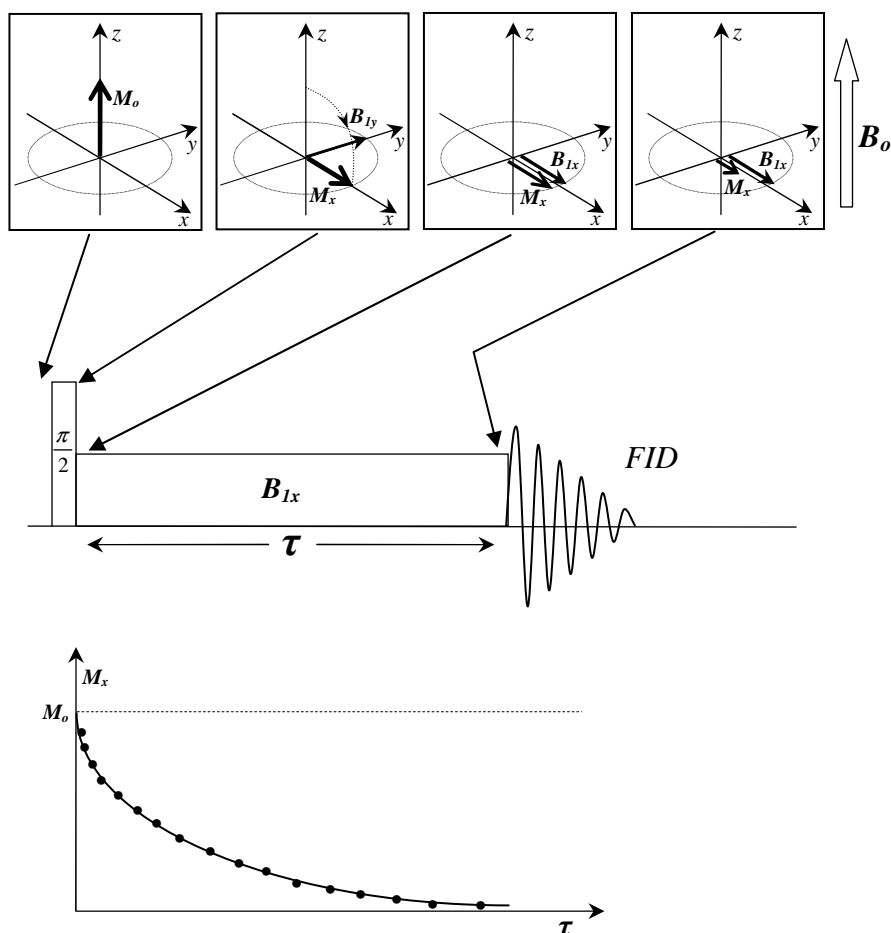


Rys. 6.5 Metoda nasyceniowa pomiaru czasu relaksacji T_1 .

Pomiar czasów relaksacji $T_{1\rho}$ wykonano przy zastosowaniu metody impulsowej z tak zwanym „ujarzmianiem” (ang. spin-locking) magnetyzacji w polu B_1 [124]. Idea eksperymentu przedstawiona jest na rysunku 6.6. Przyłożenie impulsu $\pi/2$ obraca magnetyzację na płaszczyznę detekcji. Następnie na skutek przesunięcia fazy pola B_1 o 90° dochodzi do pokrycia się kierunków wektora magnetyzacji oraz wektora indukcji pola B_{1x} . W efekcie relaksacja jądrowa w zdefiniowanym czasie τ odbywa się w polu wirującym o stosunkowo niewielkiej wartości indukcji $B_1 \ll B_0$. Charakterystyczną stałą zaniku magnetyzacji w polu B_1 nazywamy czasem relaksacji $T_{1\rho}$. Wartość tą oblicza się dzięki analizie zaniku amplitudy FID'u wraz z wydłużaniem czasu „jarzma” τ (patrz wykres w dole

rys.6.6). Efekt ten opisuje równanie $M(\tau) = M_0 \exp\left(\frac{-\tau}{T_{1\rho}}\right)$. Należy pamiętać, że eksperyment

$T_{1\rho}$ ma sens tylko w układach, w których wartość pól lokalnych (~ kilka Gaussów) w zakresie niskich temperatur jest zdecydowanie mniejsza aniżeli wartość pola B_1 ($\sim 19 \cdot 10^{-4}$ T).

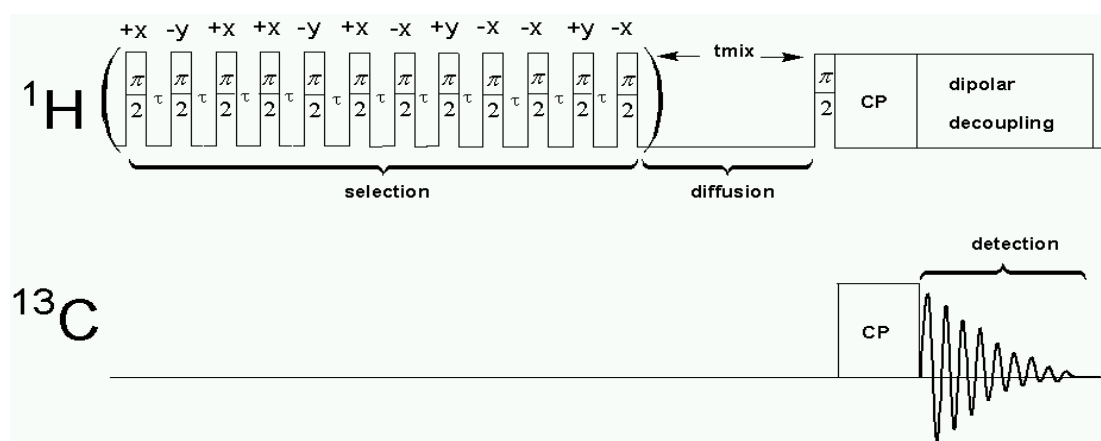


Rys. 6.6 Metoda pomiaru czasów relaksacji $T_{1\rho}$.

Dopasowania funkcji odrostu oraz zaniku magnetyzacji wykonano dzięki oprogramowaniu ORIGIN[®]. Względna niepewność pomiarowa czasów relaksacji T_1 oraz $T_{1\rho}$ nie przekraczała 5%.

Eksperyment z wykorzystaniem zjawiska dyfuzji spinowej przeprowadzono na spektrometrze BRUKER DSX 400 wyposażonym w głowicę do pomiarów jąder węgla ^{13}C . Spektrometr ten posiada elektromagnes nadprzewodzący wytwarzający pole o indukcji 9.4 T. Eksperyment wykonano przy zastosowaniu sekwencji z tak zwanym filtrem dipolowym (patrz poniższy rysunek 6.7). Sekwencja opiera się na obserwacji jąder węgla ^{13}C w warunkach odprężania protonów (decoupling) przy wstępnym wykorzystaniu zjawiska

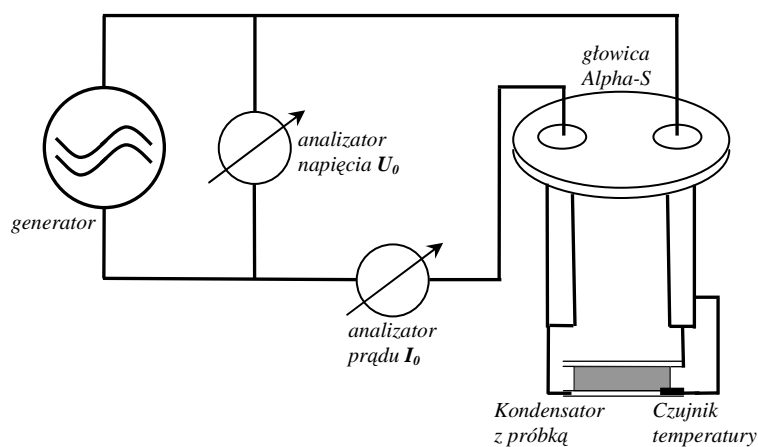
kross-polaryzacji (CP). Dodatkowo w celu poprawienia rozdzielczości widma (uśrednienia oddziaływań dipolowych) próbka poddana była rotacji pod kątem magicznym (MAS) z częstotliwością 6.5 kHz. W celu poprawienia stosunku sygnału do szumu wykonano akumulację 512 widm dla każdego zdefiniowanego czasu mieszania t_{mix} . Szczegółowy opis działania tej sekwencji przedstawiono w rozdziale 1.8.



Rys. 6.7 Sekwencja z filtrem dipolowym do pomiaru dyfuzji spinowej.

6.2 Spektroskopia dielektryczna

Pomiary z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej wykonano na spektrometrze Novocontrol wyposażonym w głowicę typu Alpha-S, która dostosowana jest do pomiarów w szerokim zakresie częstotliwości (od mHz do $\sim 6\text{MHz}$) oraz temperatur (od 120 K do 670 K). Niskie temperatury osiągnąć można za pomocą kriostatu. Poniżej przedstawiono poglądowy schemat budowy spektrometru dielektrycznego.



Rys. 6.8 Schematyczny rysunek budowy spektrometru dielektrycznego.

Próbkę umieszcza się pomiędzy okładkami kondensatora w postaci cieniutkiego filmu a następnie przykłada się do kondensatora zmienne napięcie o amplitudzie U_0 . Prowadzi to do przepływu zmiennego prądu o amplitudzie I_0 , który przesunięty jest w fazie w stosunku do napięcia o czynnik fazowy φ . Stosunek U_0 oraz I_0 jak również wartość φ są ściśle zależne od własności dielektrycznych oraz geometrii badanej próbki. Pomiar przenikalności elektrycznej materiału $\varepsilon^*(\omega)$ polega na obserwacji zmian impedancji układu $Z^*=U^*/I^*$ ponieważ

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{-i}{\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (5.2)$$

Ze względu na bardzo zróżnicowane wartości przewodnictwa badanych układów (początkowo bardzo małe w zakresie niskich temperatur może gwałtownie wzrosnąć w wyższych temperaturach na skutek występowania przewodnictwa wynikającego z przemieszczania się ładunków swobodnych) niezbędny jest kanał prądowy pracujący w bardzo szerokim zakresie (od 10^{-14} A do 0.1 A).

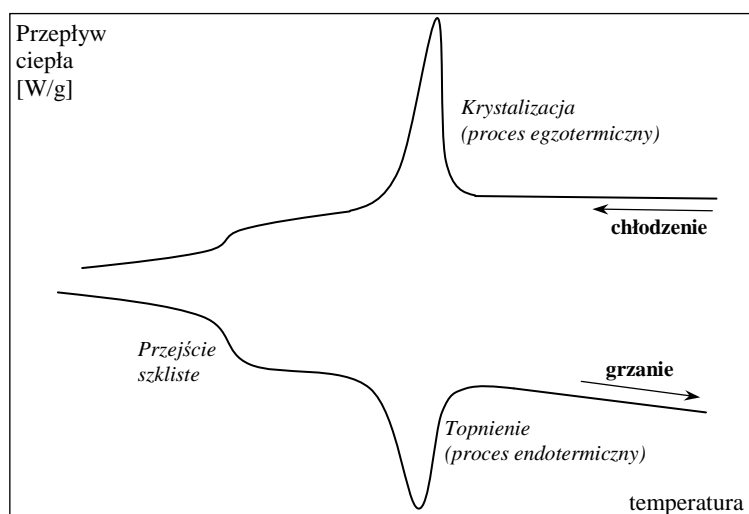
6.3 Różnicowa kalorymetria skaningowa

Metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (Differential Scanning Calorimetry) umożliwia badanie zjawisk cieplnych towarzyszących procesom chłodzenia bądź grzania badanej substancji. Polega ona na bezpośrednim pomiarze ciepła pobranego lub oddanego przez próbkę na skutek wystąpienia np. reakcji chemicznych bądź przejść fazowych. Wyznaczenie ciepła przemiany pozwala określić takie wartości termodynamiczne jak np. entalpia lub entropia.

Badaną substancję wkładamy do specjalnej kapsułki pomiarowej. Eksperyment polega na umieszczeniu w piecu aparatu zarówno próbki badanej jak również próbki referencyjnej (która zazwyczaj jest pustą kapsułką). Obie położone są na specjalnych czujnikach, które mierzą różnicę temperatur pomiędzy obiema próbkami. Przy założeniu, że obie kapsułki znajdują się w jednakowych warunkach ustala się odpowiedni program temperaturowy analizy termicznej. Jeżeli w badanym układzie nie obserwujemy żadnych przemian fazowych, wówczas temperatury próbki badanej oraz referencyjnej zmieniają się w jednakowy sposób w trakcie eksperymentu. Jeżeli natomiast mamy do czynienia np. z przemianą egzotermiczną, wówczas temperatura badanej substancji będzie wyższa aniżeli temperatura próbki referencyjnej. Aparat wyposażony jest w elementy grzewcze, które mają na celu utrzymanie jednakowej temperatury w obu kapsułkach. Ilość ciepła potrzebna do dogrzania próbki

odniesienia jest wówczas zmierzona i pojawia się na termogramie w postaci piku, który jest manifestacją zachodzącej przemiany. W przypadku krystalizacji pole powierzchni pod tym pikiem będzie równe entalpii tej przemiany.

Metoda DSC jest standardowo używana do pomiarów przejścia szklanego w układach polimerowych. Przejście to manifestuje się wówczas charakterystycznym „schodkiem” obserwowanym na termogramach zarówno w procesie grzania jak również chłodzenia. Poniższy rysunek przedstawia typowy termogram, który zarejestrować można dla polimerów semikrystalicznych.



Rys. 6.9 typowy termogram DSC zarejestrowany dla polimeru semikrystalicznego.

6.4 Przygotowanie próbek

- do pomiarów czasów relaksacji T_1 , $T_{1\rho}$ oraz drugiego momentu M_2 badaną substancję umieszczano w szklanych probówkach o średnicy 8mm (oraz 5 mm do spektrometru BRUKER 200). Po odpompowaniu próbki były zatapiane pod próżnią. Odpompowywanie trwające około 4 godziny miało na celu pozbycie się paramagnetycznego tlenu ^{17}O .

- do pomiarów dyfuzji spinowej badane związki umieszczano w próbkach wykonanych z tlenku cyrkonu (ZrO), o średnicy 4 mm. Próbki te zamykane są specjalnym korkiem („rotorkiem”) wyposażonym w układ szczelinek, które pełnią funkcję śmigła w momencie gdy skierowane jest nań strumień powietrza. Regulowany przepływ powietrza umożliwia wirowanie próbki wokół jej osi.

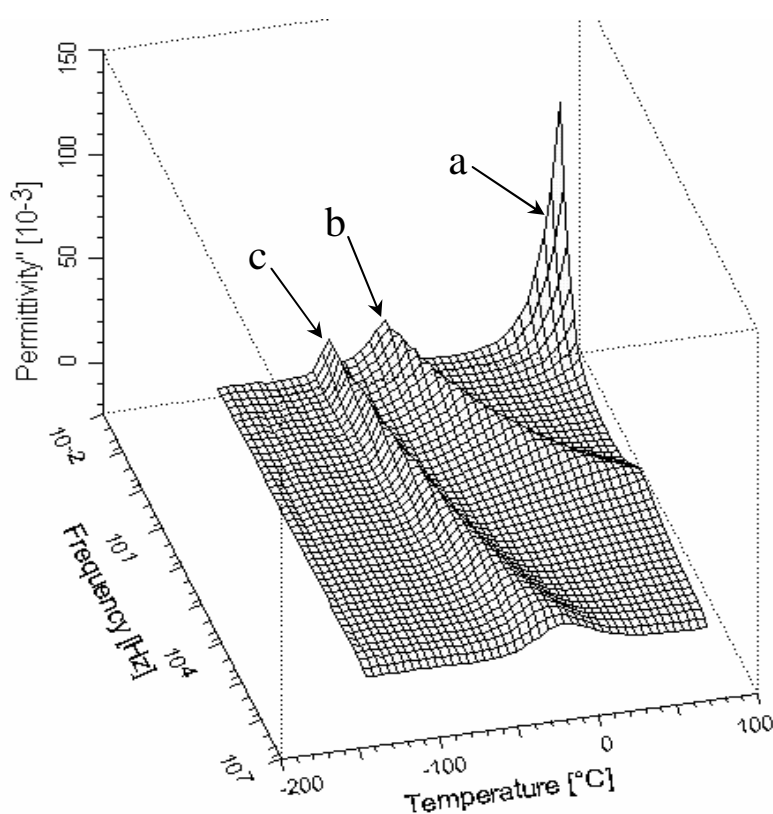
- w przypadku pomiarów dielektrycznych przygotowano cienkie filmy polimerowe o grubości 0.1 mm i średnicy około 20 mm. Filmy te wykonano na prasie (obciążenie 4 tony) w temperaturze, w której polimer staje się plastyczny (powyżej temperatury zeszklenia). W przypadku poliizoprenu, ze względu na jego niską temperaturę zeszklenia, osadzenie substancji na elektrodzie wymagało dodatkowego zastosowania teflonowych ograniczników tzw. „spacer’ów”. Zapobiegały one wypłynięciu substancji z kondensatora w trakcie trwania eksperymentu. Wszystkie pomiary wykonano w zakresie częstotliwości od 50 mHz do 3 MHz.

7. Prezentacja oraz analiza wyników

7.1 Prezentacja wyników otrzymanych dzięki spektroskopii dielektrycznej

7.1.1 Poliizopren ($M_n=30\ 000$) – PI2

Pomiary względnej przenikalności elektrycznej ϵ , dla poliizoprenu, zmierzono w zakresie temperatur od 133 K do 348 K. Poliizopren umieszczono pomiędzy elektrodami w specjalnym pierścieniu teflonowym, który zapobiegał wypłynięciu substancji w wysokich temperaturach w trakcie trwania eksperymentu.

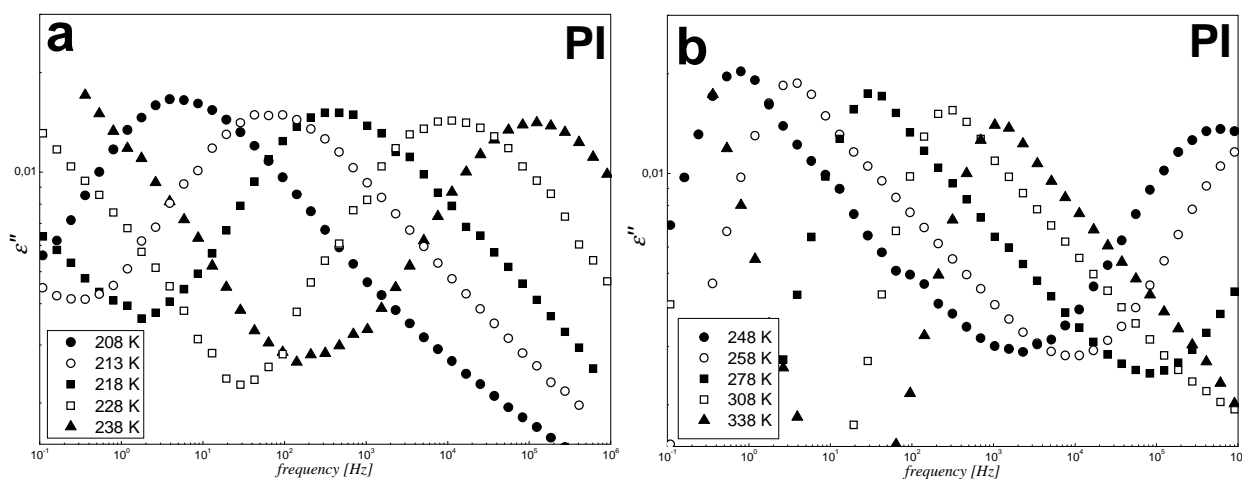


Rys. 7.1 częstotliwościowo-temperaturowa zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' zmierzona dla poliizoprenu.

Częstotliwościowo-temperaturową zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' , zmierzoną dla poliizoprenu PI2, przedstawiono na rysunku numer 7.1. Trójwymiarowa

prezentacja wyników pozwala zaobserwować trzy następujące efekty zaznaczone na rysunku strzałkami:

- gwałtowny wzrost ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości oraz wysokich temperatur.
- pojawienie się pewnej relaksacji o nieliniowej zależności względem temperatury powyżej 220 K (-53 °C).
- pojawienie się kolejnej relaksacji o nieliniowej zależności względem temperatury powyżej 200 K (-73 °C).



Rys. 7.2 Częstotliwościowe zależności $\epsilon''(\omega)$ zarejestrowane dla poliizoprenu, zaprezentowane dla dwóch różnych zakresów temperatur a) 208 K ÷ 238 K, b) 248 K ÷ 338 K.

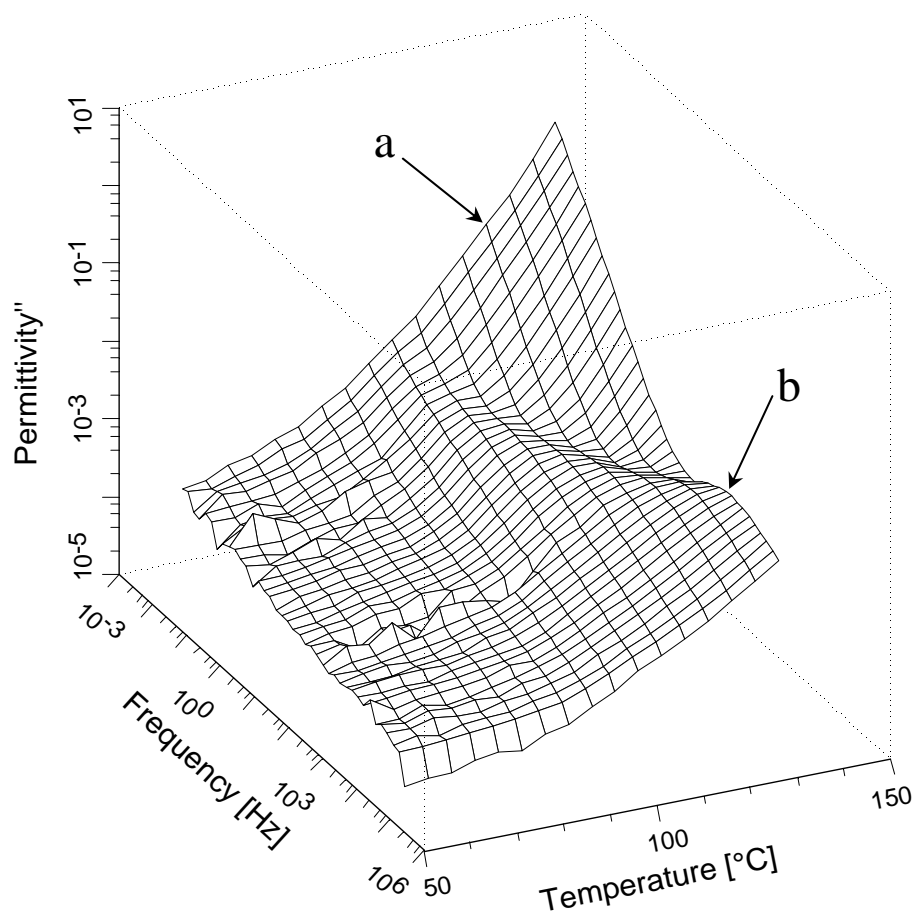
Częstotliwościowe zależności $\epsilon''(\omega)$ zarejestrowane dla poliizoprenu przedstawiono na rysunku 7.2. W zakresie niższych temperatur (rysunek 7.2 a) zaobserwować można maksimum ϵ'' , które wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości. Maksimum to odpowiada efektowi c) zaobserwowanemu na rysunku 7.1. Rysunek 7.2 b ujawnia obecność kolejnego, nieco ostrzejszego, maksimum ϵ'' , którego położenie jest również zależne od temperatury. Maksimum to odpowiada efektowi b) zaobserwowanemu na rysunku 7.1. Zaobserwować można również gwałtowny wzrost wartości ϵ'' w zakresie wysokich temperatur oraz niskich częstotliwości na rysunku 7.2b. Związany jest on z efektem a) widocznym na rysunku 7.1.

7.1.2. Polistyren ($M_n=30\ 000$) PS2

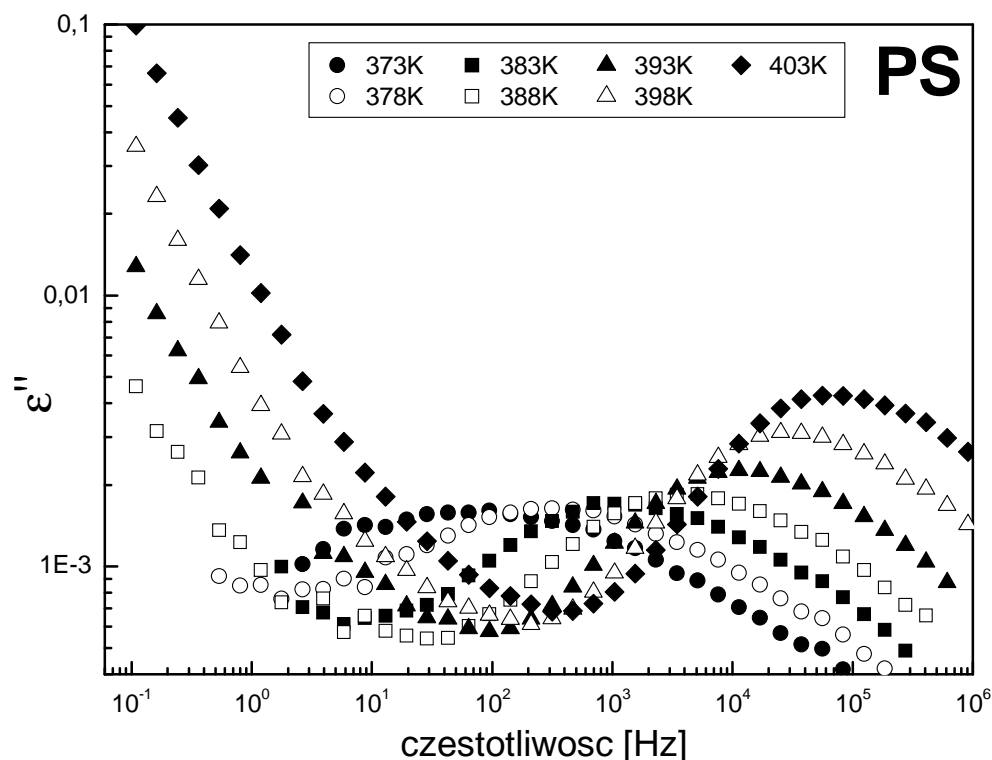
Pomiary względnej przenikalności elektrycznej ϵ , dla polistyrenu, zmierzono w zakresie temperatur od 323 K do 403 K. Częstotliwościowo-temperaturową zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' , zmierzoną dla polistyrenu PS2, przedstawiono na rysunku

numer 7.3. Trójwymiarowa prezentacja wyników pozwala zaobserwować dwa następujące efekty zaznaczone na rysunku strzałkami:

- a) gwałtowny wzrost ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości oraz wysokich temperatur.
- b) pojawienie się pewnej relaksacji powyżej 373 K (100 °C).



Rys. 7.3 częstotliwościowo-temperaturowa zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' zmierzona dla polistyrenu.



Rys. 7.4 Zależność $\epsilon''(\omega)$ zarejestrowana dla polistyrenu PS2

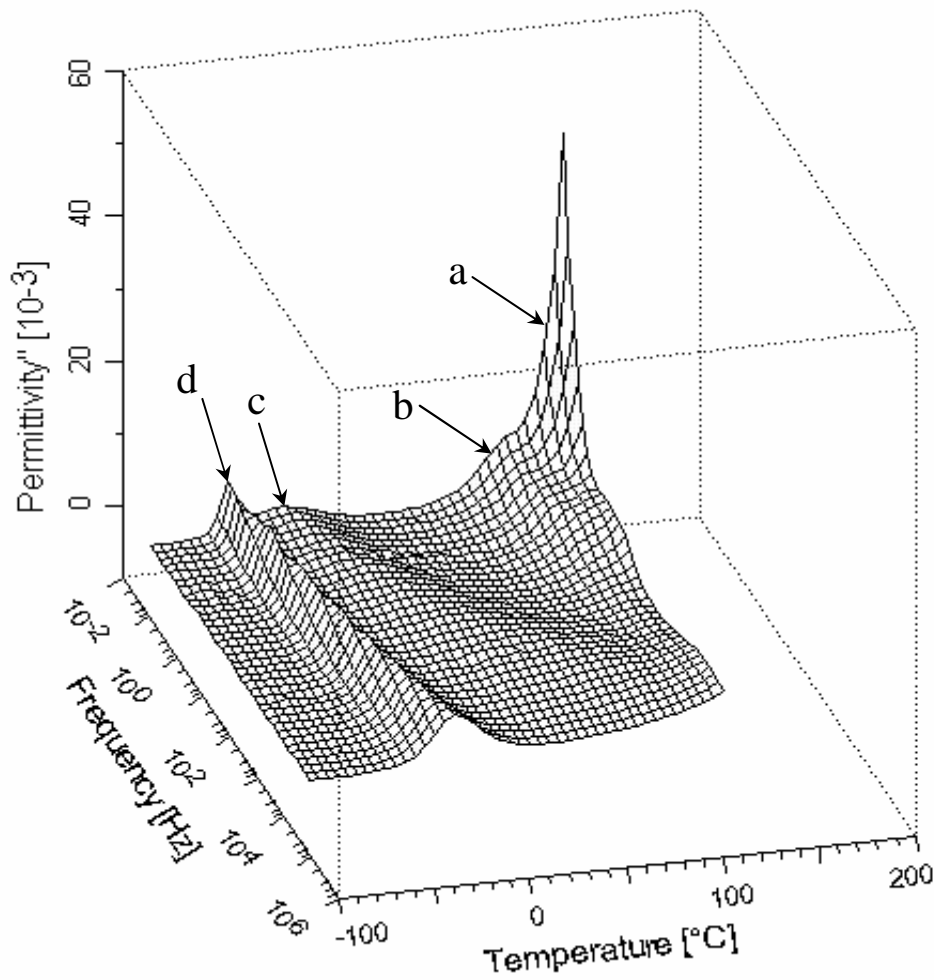
Zależność części stratnej ϵ'' od częstotliwości, dla polistyrenu, zaprezentowano na rysunku 7.4. Pomiar wykonano w zakresie temperatur od 293 K do 423 K. Zaobserwowano wzrost wartości ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości oraz wysokich temperatur. Wzrost ten odpowiada efektowi a) zaznaczonemu na rysunku 7.3. Ponadto, powyżej temperatury 373 K zarejestrowano maksimum relaksacyjne, które przemieszczało się w kierunku wysokich częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększała się również amplituda tego maksimum. Maksimum to związane jest z efektem b) zaznaczonym na rysunku 7.3.

7.1.3. Poli(styren-b-izopren) – SI1

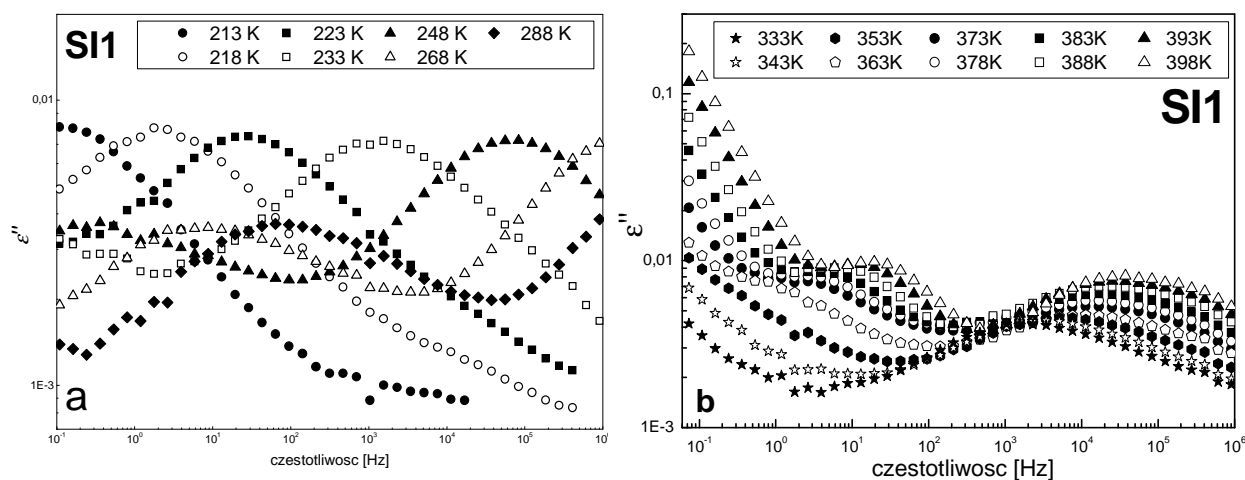
Pomiary względnej przenikalności elektrycznej ϵ dla kopolimeru SI1 zmierzono w zakresie temperatur od 133 K do 423 K. Częstotliwościowo-temperaturową zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' , zmierzoną dla poliizoprenu SI1, przedstawiono na rysunku numer 7.5. Trójwymiarowa prezentacja wyników pozwala zaobserwować cztery następujące efekty zaznaczone na rysunku strzałkami:

- gwałtowny wzrost ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości oraz wysokich temperatur.
- pojawienie się pewnego „wybrzuszenia” w zakresie wysokich temperatur oraz niskich częstotliwości.

- c) Pojawienie się relaksacji o nieliniowej zależności względem temperatury powyżej 243K (-30 °C).
- d) Pojawienie się kolejnej relaksacji o nieliniowej zależności względem temperatury powyżej 200 K (-70 °C).



Rys. 7.5 częstotliwościowo-temperaturowa zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' zmierzona dla poli(styrenu-b-izoprenu) S11.



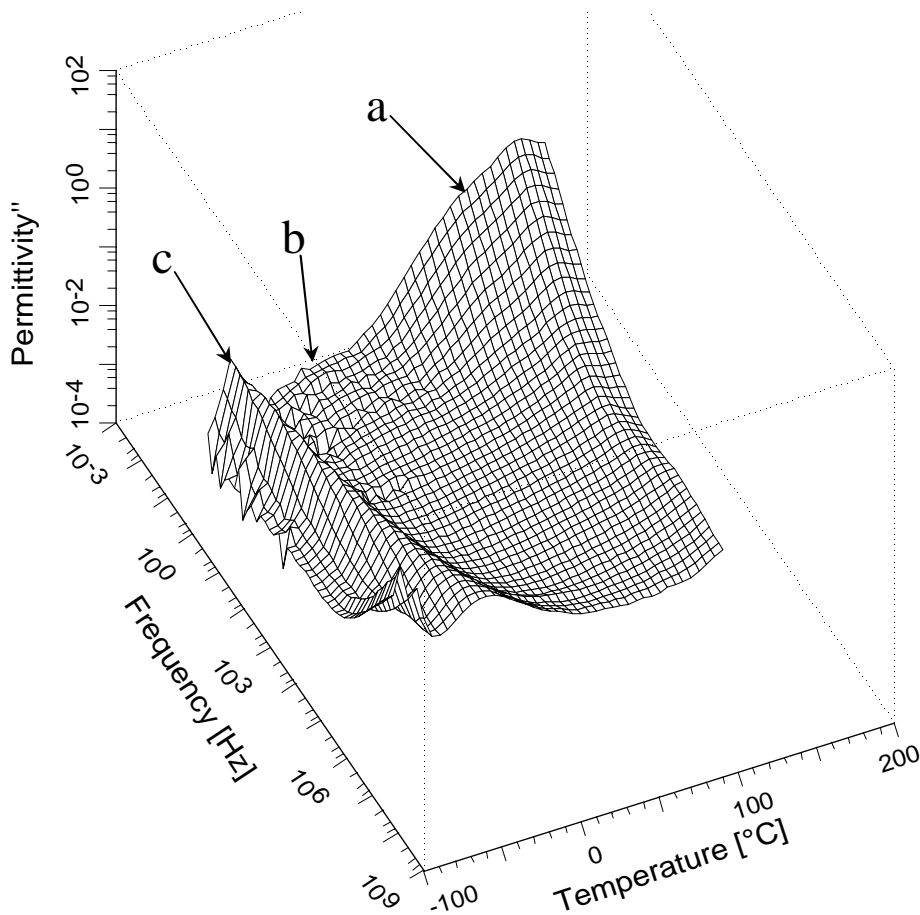
Rys. 7.6 Częstotliwościowe zależności $\epsilon''(\omega)$ zarejestrowane dla poli(styrenu-b-izoprenu) SI1, zaprezentowane dla dwóch różnych zakresów temperatur a) 213 K ÷ 288 K, b) 333 K ÷ 398 K.

Częstotliwościowe zależności $\epsilon''(\omega)$ zarejestrowane dla poli(styrenu-b-izoprenu) przedstawiono na rysunku 7.6. W zakresie niższych temperatur (rysunek 7.6 a) zaobserwować można maksimum ϵ'' , które pojawia się w temperaturze 213 K i wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości. Maksimum to odpowiada efektowi d) zaobserwowanemu na rysunku 7.5. W temperaturze 248 K (rysunek 7.6 a) pokazuje się kolejne maksimum ϵ'' o niższej amplitudzie, które również zmienia swoje położenie wraz ze wzrostem temperatury. Maksimum to odpowiada efektowi c) zaobserwowanemu na rysunku 7.5 i widoczne jest również na rysunku 7.6 b w zakresie wyższych częstotliwości. Rysunek 7.6 b ujawnia obecność kolejnego maksimum ϵ'' pojawiającego się w zakresie niskich częstotliwości, którego położenie zależne jest od temperatury. Maksimum to widoczne jest wyraźnie zwłaszcza w temperaturze 398 K i odpowiada ono efektowi b) zaznaczonemu na rysunku 7.5. Zaobserwować można również gwałtowny wzrost wartości ϵ'' w zakresie wysokich temperatur oraz niskich częstotliwości (efekt a z rysunku 7.5).

7.1.4. Poli(styren-b-izopren) - SI2

Pomiary względnej przenikalności elektrycznej ϵ dla kopolimeru SI2 zmierzono w zakresie temperatur od 133 K do 423 K. Częstotliwościowo-temperaturową zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' , zmierzoną dla poliizoprenu SI2, przedstawiono na rysunku numer 7.7. Trójwymiarowa prezentacja wyników pozwala zaobserwować trzy następujące efekty zaznaczone na rysunku strzałkami:

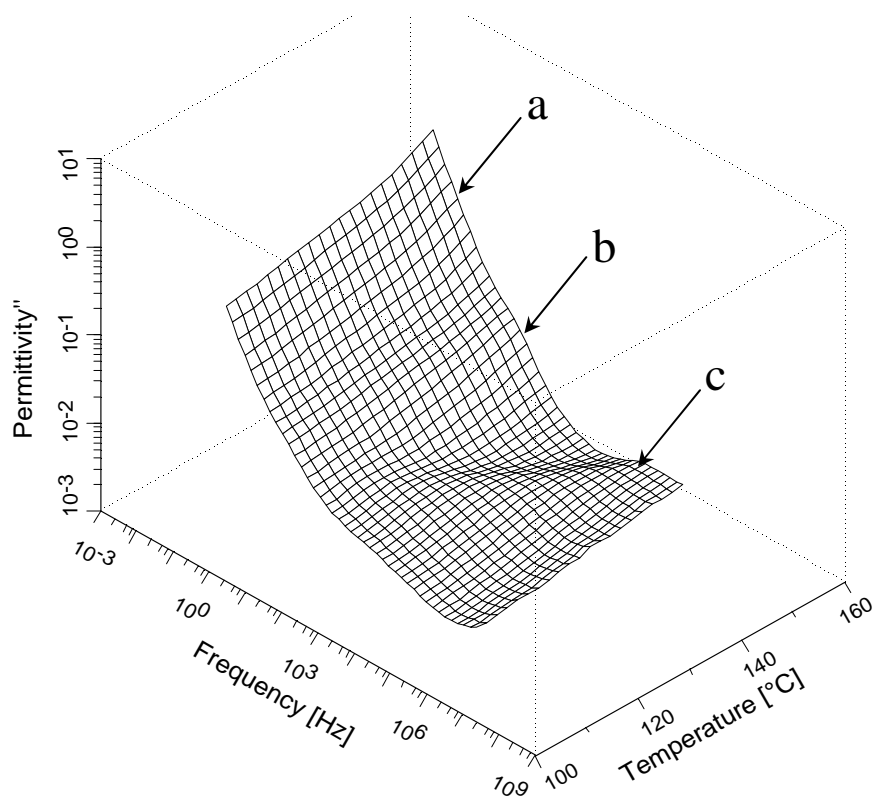
- a) gwałtowny wzrost ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości oraz wysokich temperatur. Dodatkowo w tym samym zakresie częstotliwości oraz temperatur zaobserwować można zarysowujące się „wybrzuszenia”.
- b) pojawienie się pewnego „wybrzuszenia” w zakresie temperatur pośrednich.
- c) Pojawienie się relaksacji o nieliniowej zależności względem temperatury powyżej temperatury 200 K (-70 °C).



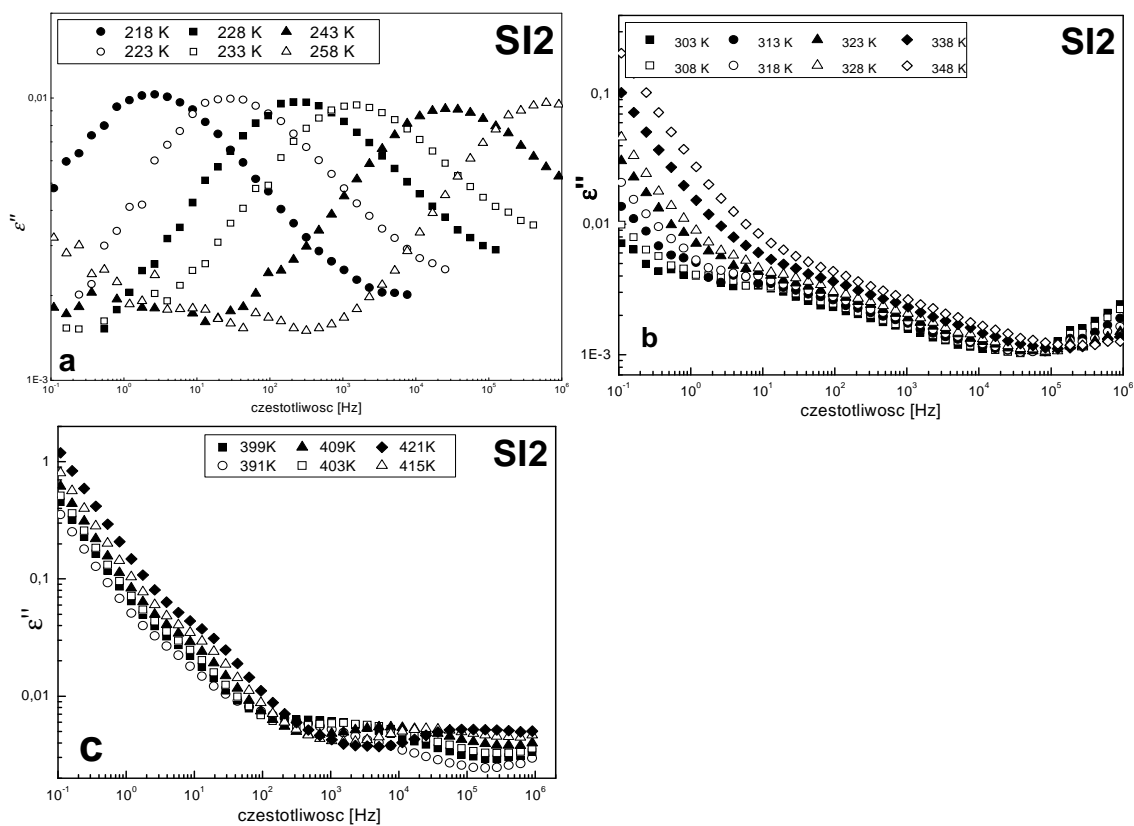
Rys. 7.7 częstotliwościowo-temperaturowa zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' zmierzona dla poli(styrenu-b-izoprenu) SI2.

Na rysunku 7.8 zaprezentowano wyniki dodatkowego pomiaru SI2, wykonanego w zakresie wysokich temperatur (373 K ÷ 423 K), mającego na celu rozstrzygnięcie pochodzenia zarysowujących się „wybrzuszeń” (efekt a) widocznych na rysunku 7.7. W eksperymencie tym bardziej precyzyjnie próbkowano skalę temperaturową (pomiar wykonywano co 2 stopnie). Otrzymane wyniki pokazują trzy następujące efekty:

- a) gwałtowny wzrost ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości.
- b) Pojawienie się pewnego „wybrzuszenia” w zakresie najwyższych temperatur.
- c) Pojawienie się pewnej relaksacji powyżej temperatury 390 K.



Rys. 7.8 częstotliwościowo-temperaturowa zależność części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' zmierzona dla poli(styrenu-b-izoprenu) SI2.



Rys. 7.9 Częstotliwościowe zależności $\epsilon''(\omega)$ zarejestrowane dla poli(styrenu-b-izoprenu) SI2, zaprezentowane dla trzech różnych zakresów temperatur a) 218 K ÷ 258 K, b) 303 K ÷ 348 K c) 399 K ÷ 415 K.

Częstotliwościowe zależności $\epsilon''(\omega)$ zarejestrowane dla poli(styrenu-b-izoprenu) SI2 przedstawiono na rysunku 7.9. W zakresie niższych temperatur (rysunek 7.9 a) zaobserwować można maksimum ϵ'' , które pojawia się powyżej temperatury 200 K i wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości. Maksimum to odpowiada efektowi c) zaobserwowanemu na rysunku 7.7. Powyżej temperatury 300 K (rysunek 7.9 b) na wykresie $\epsilon''(\omega)$ zaobserwować można dwustopniowy wzrost wartości ϵ'' , który odpowiada efektowi a oraz b zaprezentowanym na rysunku 7.7. Rysunek 7.9 c ujawnia: i) występowanie pewnego maksimum relaksacyjnego o małej amplitudzie w zakresie wyższych częstotliwości → efekt c na rysunku 7.8 ii) pojawienie się pewnego „wybrzuszenia”, które zmienia swoje położenie wraz ze wzrostem temperatury → efekt b na rysunku 7.8, iii) silny wzrost wartości ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości → efekt a na rysunku 7.8.

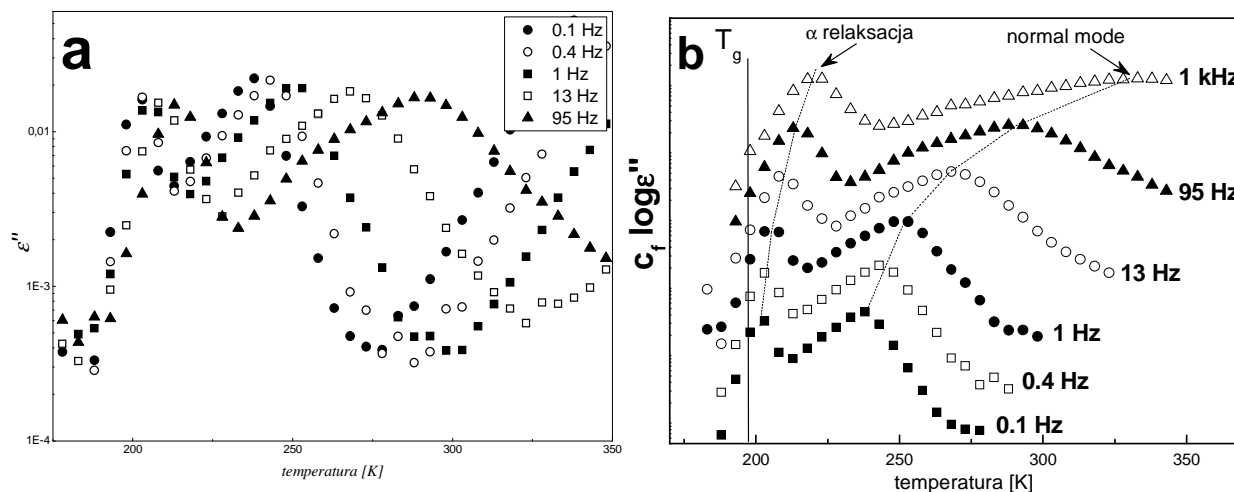
7.2 Analiza wyników uzyskanych dzięki spektroskopii dielektrycznej

7.2.1. poliizopren ($M_n=30\ 000$) – PI2

Częstotliwościowo-temperaturowe zależności części stratnej ϵ'' przenikalności elektrycznej ϵ , zaprezentowane w rozdziale 7.1.1, ujawniają występowanie dwóch niezależnych procesów relaksacyjnych: i) relaksację alfa, ściśle związaną z temperaturą zeszklenia ($T_g^{(PI)} = 197\text{ K}$), powyżej której aktywowane są ruchy segmentalne w obrębie łańcuchów poliizoprenowych, ii) relaksację typu „normal mode”, odnoszącą się do ruchów globalnych łańcucha, związanych z reorientacjami wektora łączącego oba końce łańcucha polimerowego [20, 22-24, 125]. Poliizopren należy do grupy polimerów, które obdarzone są składową momentu dipolowego równoległą do konturu łańcucha głównego. Dzięki temu możliwa jest obserwacja dynamiki globalnej łańcucha polimerowego za pomocą spektroskopii dielektrycznej.

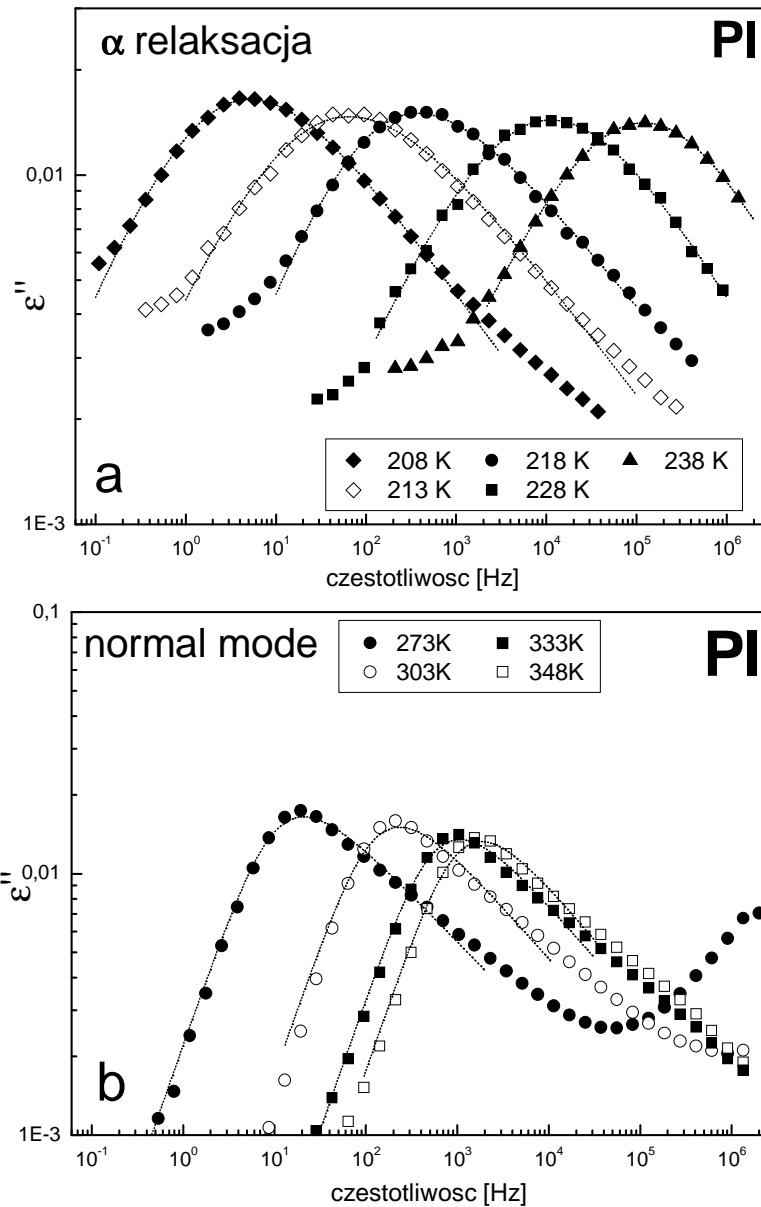
Na rysunku 7.10a zaprezentowane zostały zależności temperaturowe części stratnej przenikalności elektrycznej $\epsilon''(T)$ dla kilku wybranych częstotliwości. Chcąc uczynić wykres bardziej czytelnym, dokonano przemnożenia wartości $\log \epsilon''$ o pewną stałą c_f mającą różne wartości dla różnych częstotliwości f , tym samym separując wyniki otrzymane przy różnych częstotliwościach (patrz rys.7.10 b). Maksima obserwowane na poniższych zależnościach (rys.7.10) odnoszą się do wspomnianych wcześniej dwóch mechanizmów relaksacyjnych: i) maksimum niskotemperaturowe → alfa relaksacja, ii) maksimum wysokotemperaturowe →

relaksacja globalna łańcucha tzw. „normal mode”. Wykres 7.10 b pokazuje, że ruchy segmentów łańcucha poliizoprenowego pojawiają się w okolicach temperatury zeszklenia T_g wyznaczonej na podstawie DSC. Zaobserwować można również, że położenie maksimum relaksacyjnego silnie zależy od częstotliwości pomiarowej, zwłaszcza w przypadku relaksacji „normal mode” NM.



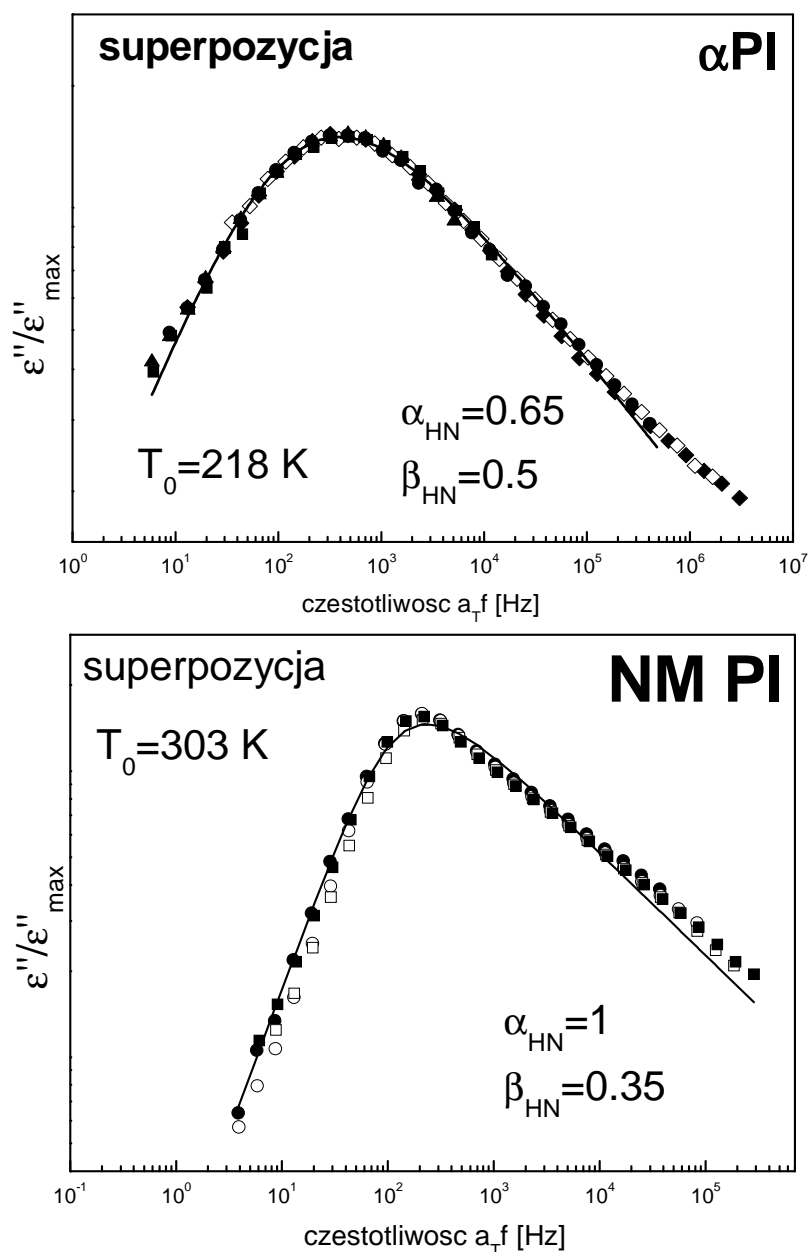
Rys. 7.10 Obserwowana dla poliizoprenu zależność temperaturowa współczynnika stratności elektrycznej ϵ'' przedstawiona dla kilku wybranych częstotliwości. Linią ciągłą na rysunku b) zaznaczono temperaturę zeszklenia PI ($T_g^{(PI)} = 197$ K) wyznaczoną na podstawie eksperymentu DSC. Linie przerywane mają na celu nakreślenie położenia maksimum relaksacyjnych.

Analiza maksimum relaksacyjnych na podstawie częstotliwościowych zależności części stratnej przenikalności elektrycznej $\epsilon''(\omega)$ pozwala określić widmo częstości reorientacji momentów dipolowych, charakterystyczne dla danego ruchu molekularnego (równanie 3.24). Dzięki temu spektroskopia dielektryczna jest doskonałą metodą obserwacji ruchów molekularnych w polimerach. Umożliwia ona bowiem monitorowanie dynamiki momentów dipolowych związanych zarówno z grupami bocznymi polimeru jak również tych związanych z łańcuchem głównym. Na rysunku 7.11 przedstawiono zależność $\epsilon''(\omega)$ dla kilku wybranych temperatur, w których obserwuje się maksima relaksacyjne dla poliizoprenu.



Rys. 7.11 Częstotliwościowe zależności części stratnej przenikalności elektrycznej $\epsilon''(\omega)$ zaprezentowane dla kilku wybranych temperatur, zarejestrowane dla czystego poliizoprenu PI2: a) relaksacja alfa, b) relaksacja typu „normal mode”. Linia przerywaną zaznaczono dopasowania funkcji typu Havriliak-Negami.

Powyższe wyniki przeanalizowano na podstawie równania empirycznego typu Havriliak-Negami (równanie 3.25) wykorzystując oprogramowanie WinFit znajdujące się w pakiecie obsługującym spektrometr dielektryczny Novocontrol oraz oprogramowanie ORIGIN.



Rys. 7.12. Superpozycja temperaturowo-częstotliwościowa danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 7.11. Linią ciągłą przedstawiono dopasowania funkcji Havriliaka-Negami.

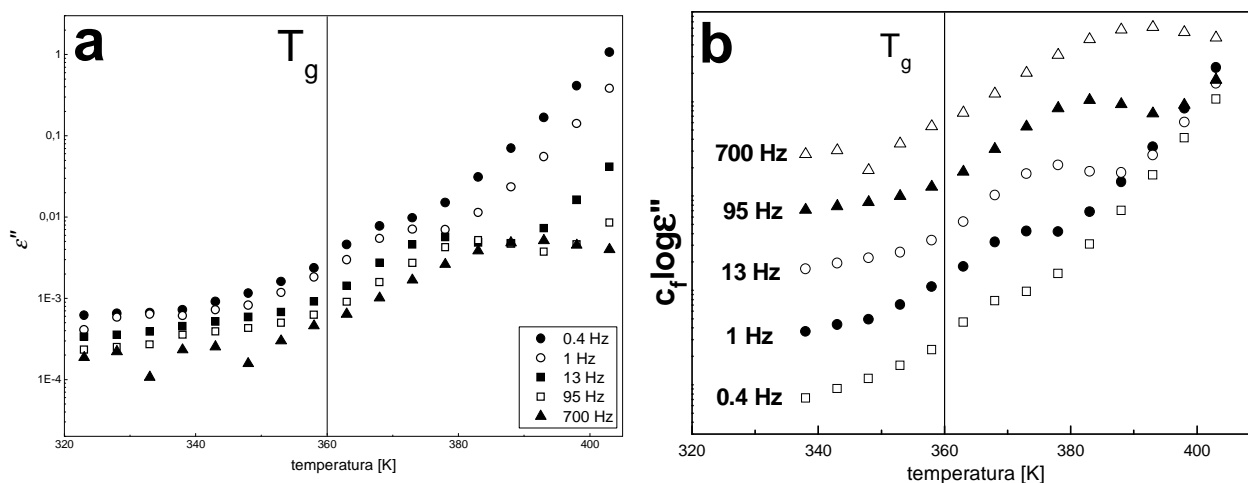
Przy założeniu ścisłej zależności pomiędzy temperaturą a częstością ruchów molekularnych [9, 27], skonstruować można krzywą złożoną „master curve”. Powstaje ona na skutek przesunięcia zarejestrowanych punktów eksperymentalnych wzdłuż osi odciętych (częstotliwość), w stosunku do punktów pomiarowych obserwowanych w pewnej temperaturze odniesienia T_0 . Realizuje się to poprzez przemnożenie wartości doświadczalnych przez czynnik skalujący a_T , którego zależność temperaturowa spełniać powinna równanie Williams’a-Landel’a-Ferry’ego [równanie 1.16] omówione w rozdziale

1.3. W rezultacie na wykresie częstotliwościowym części stratnej ϵ'' otrzymać można pojedyncze widmo relaksacyjne w szerokim zakresie częstotliwości. Na rysunku 7.12 przedstawiono superpozycje danych zarejestrowanych dla poliizoprenu PI2 oraz krzywe teoretyczne otrzymane na podstawie dopasowania w programie ORIGIN. Na wykresach przedstawiono również wartości parametrów rozkładu α_{HN} oraz β_{HN} funkcji typu Havriliak-Negami, które uzyskano na podstawie dopasowania funkcji do danych złożonych w wyniku superpozycji. Dane są znormalizowane w stosunku do wartości stratności odczytanej w maksimum ϵ''_{max}

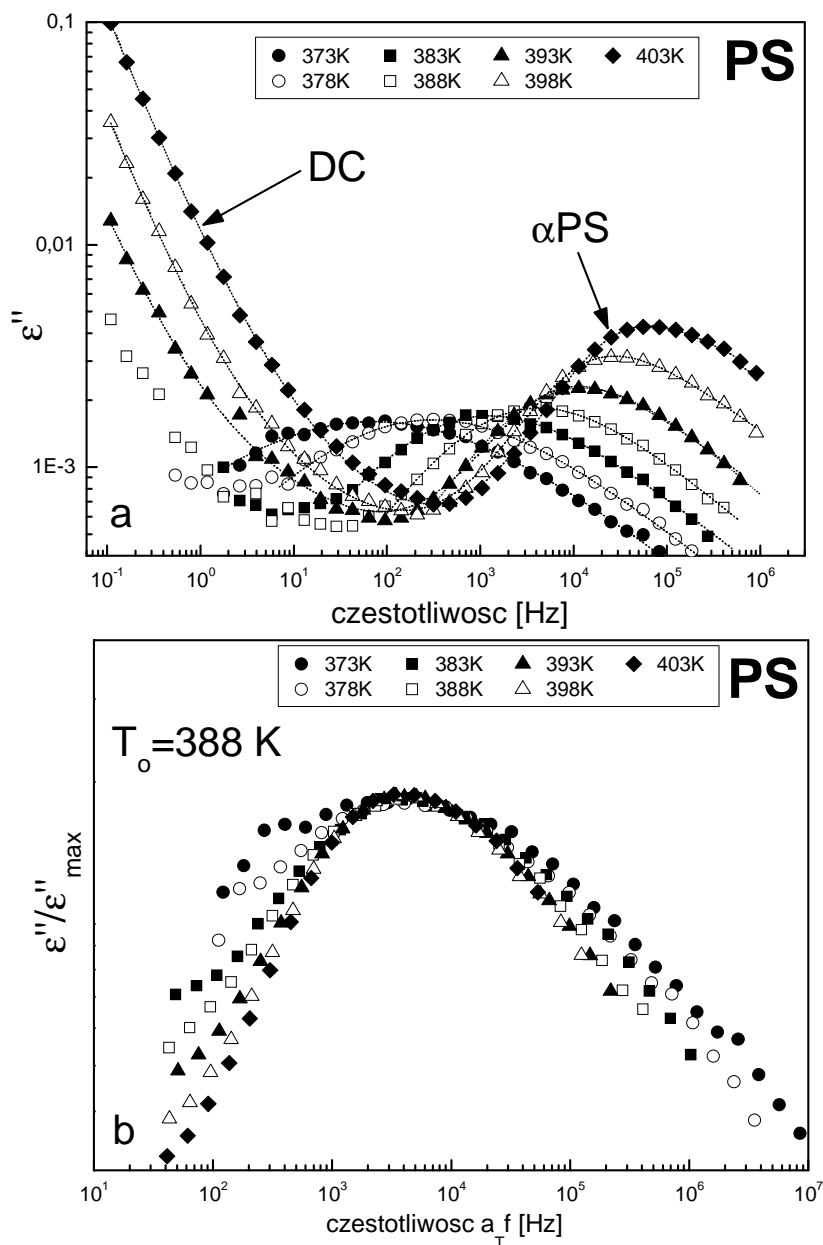
7.2.2. polistyren ($M_n=30\ 000$) - PS

Pomiary względnej przenikalności elektrycznej dla polistyrenu wykonano w zakresie temperatur od 293 K do 303 K.

Częstotliwościowo-temperaturowe pomiary części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' , wykonane dla czystego polistyrenu, wskazują na występowanie jednego procesu relaksacyjnego, związanego z przejściem szklistym w temperaturze $T_g^{(PS)} = 360$ K. Na poniższym wykresie (rysunek 7.13a) przedstawiono temperaturowe zależności ϵ'' dla kilku wybranych częstotliwości. Powyżej temperatury zeszklenia T_g zaobserwować można maksimum relaksacji alfa, które związane jest z pojawieniem się ruchów segmentów łańcucha polistyrenowego. Podobnie jak w przypadku rysunku 7.10b również na rysunku 7.13b dokonano przesunięcia punktów doświadczalnych, wykonanych przy różnych częstotliwościach, wzdłuż osi rzędnych aby uczynić wykres bardziej czytelnym.



Rys. 7.13 Obserwowana dla polistyrenu zależność temperaturowa współczynnika stratności elektrycznej ϵ'' przedstawiona dla kilku wybranych częstotliwości. Linia ciągłą zaznaczono temperaturę zeszklenia PS ($T_g^{(PS)} = 360$ K).



Rys. 7.14 a) reprezentacja częstotliwościowa stratności ϵ'' obserwowana dla czystego polistyrenu. Linia przerywaną zaznaczono dopasowania funkcji Havriliaka-Negami z uwzględnieniem przewodnictwa b) superpozycja wykonana względem temperatury odniesienia T_0 .

Na powyższym rysunku (rysunek 7.14a) przedstawiono zależność częstotliwościową części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' , dla czystego polistyrenu, dla kilku wybranych temperatur. Obserwowane maksima związane są z relaksacją alfa (ruchy segmentalne łańcucha), natomiast silny wzrost wartości ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości wynika z obecności w próbce swobodnych nośników ładunku, które wraz ze wzrostem temperatury prowadzą do silnego wpływu przewodnictwa. Przewodnictwo (DC- direct current)

charakteryzuje się liniowym wzrostem wartości ϵ'' na wykresie $\epsilon''(\omega)$ w reprezentacji $\log \epsilon''$ vs $\log \omega$ (równanie 3.21).

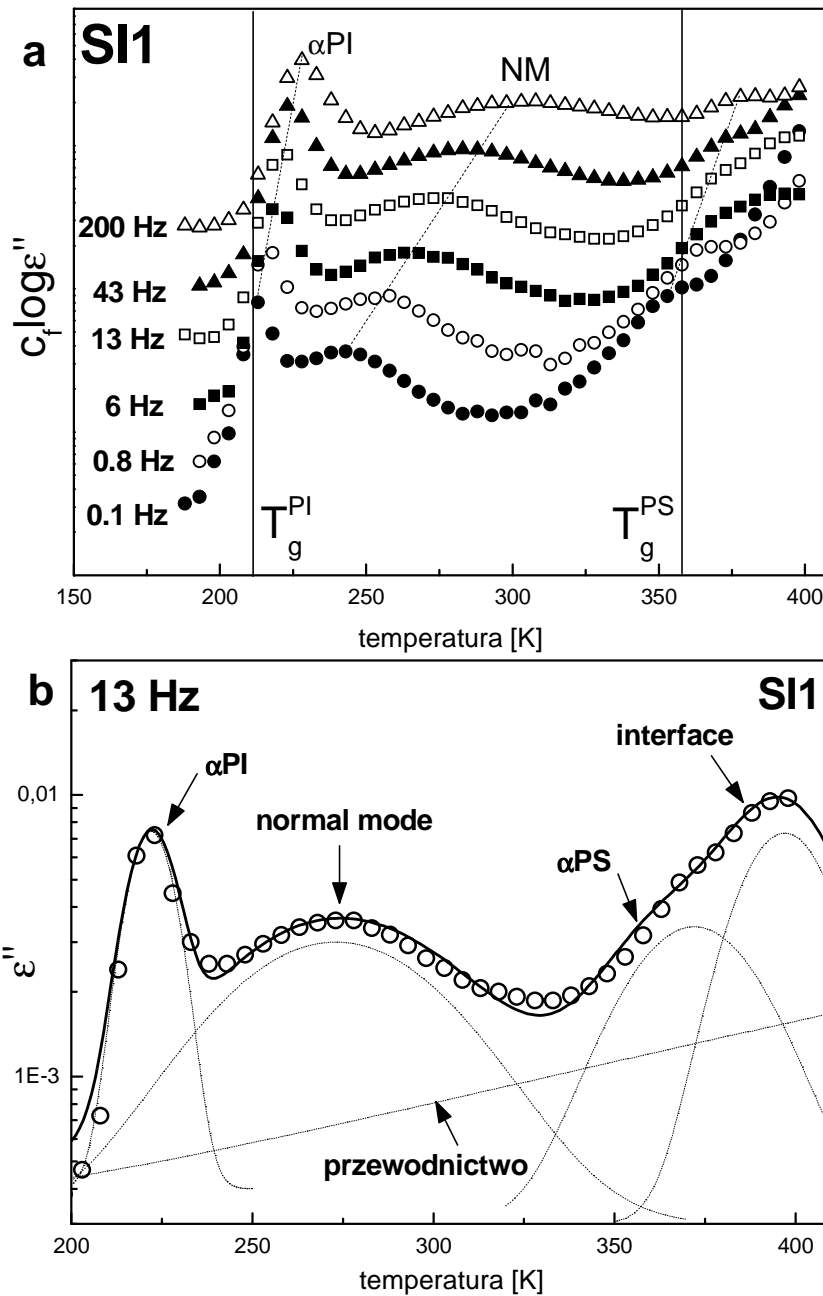
Na rysunku 7.14b przedstawiono tak zwaną krzywą złożoną „master curve” dla polistyrenu. Dane eksperymentalne zarejestrowane w różnych temperaturach nie pokrywają się jednak tak dobrze jak miało to miejsce w przypadku poliizoprenu (rysunek 7.12). Wynika to z faktu, że wraz ze wzrostem temperatury obserwowane maksimum relaksacyjne staje się coraz bardziej smukłe – zwiększa się wartość parametru rozkładu α_{HN} . Świadczyło by to o coraz mniejszym stopniu kooperatywności ruchów molekularnych wraz ze wzrostem temperatury i przeczyłoby równoważności temperaturowo-częstotliwościowej obserwowanej w polimerach [9]. Podobne zjawisko zaobserwował Miura [126] badając mieszaniny polistyrenu. Zinterpretowano je wówczas jako wpływ niejednorodności gęstości, która pod wpływem temperatury stopniowo zanikała w mieszaninie. W przypadku badanego homopolimeru efekt znaczących fluktuacji gęstości można wykluczyć. Należy wobec tego związać otrzymane wyniki z: a) wpływem przewodnictwa w zakresie niskich częstości, b) małą amplitudą $\Delta\epsilon$ procesu α w niskich temperaturach wynikającą najprawdopodobniej z gorszego kontaktu na granicy film-elektroda. Potwierdza to również fakt, że w zakresie wyższych temperatur (od 388 K (\square) do 403 K (\blacklozenge)) punkty pomiarowe na wykresie 7.14b zaczynają pokrywać się stosunkowo dobrze.

7.2.3. poli(styren-b-izopren) - SII

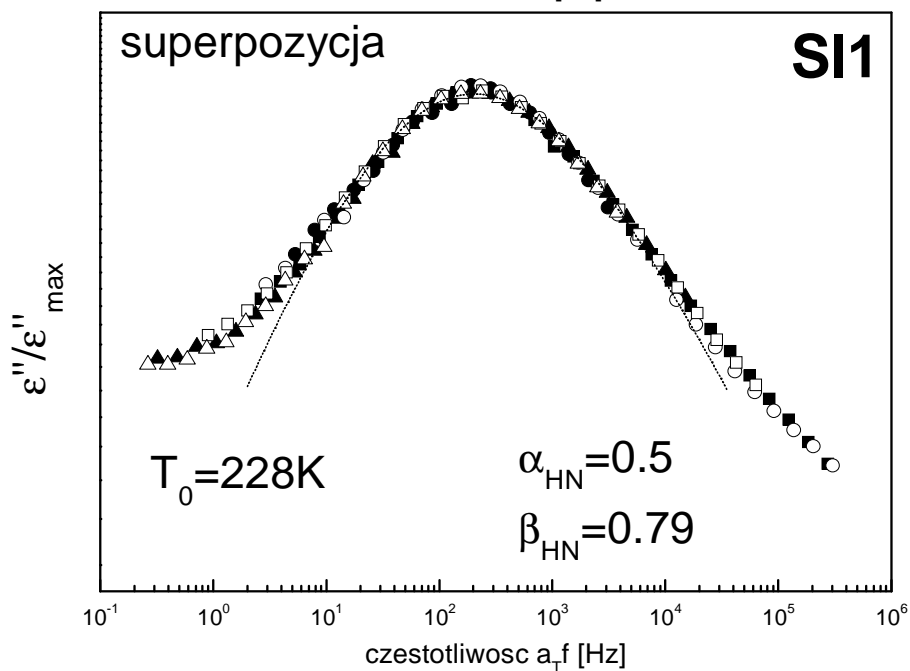
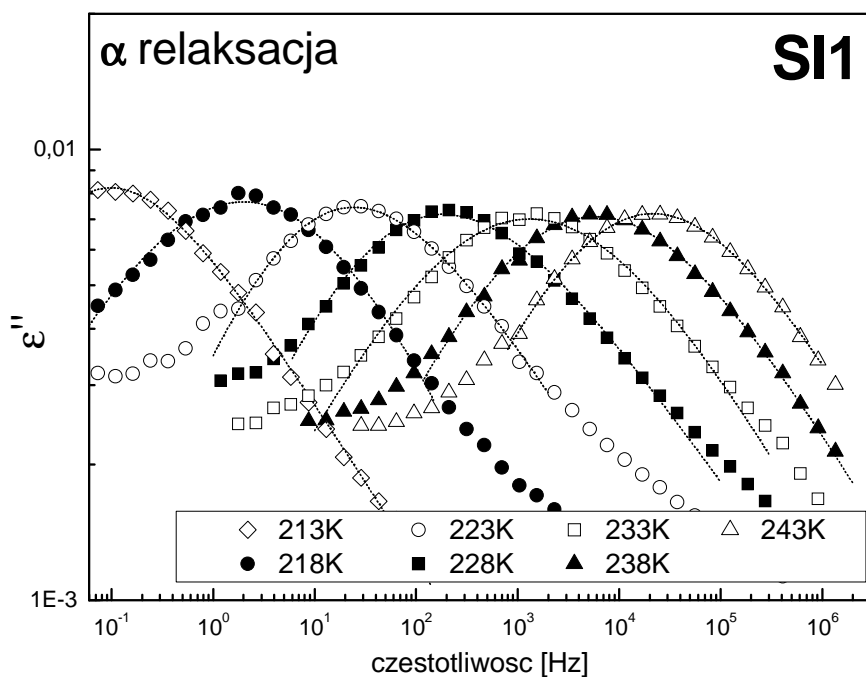
Pomiary względnej przenikalności elektrycznej dla kopolimeru poli(styrenu-b-izoprenu) SII wykonano w zakresie temperatur od 123 K do 418 K.

Na poniższym rysunku przedstawiono temperaturową zależność części stratnej przenikalności elektrycznej $\epsilon''(T)$ zmierzoną dla kopolimeru SII. Otrzymane wyniki pozwalają zaobserwować występowanie co najmniej trzech procesów relaksacyjnych: a) relaksacja alfa związana z ruchami segmentów łańcuchów PI powyżej temperatury zeszklenia charakterystycznej dla bloków poliizoprenowych, b) relaksacja „normal mode” NM związana z ruchami globalnymi łańcucha PI, c) asymetryczne maksimum relaksacyjne obserwowane powyżej temperatury zeszklenia bloków polistyrenowych, którego źródłem mogą być dwa różne mechanizmy relaksacyjne. Pierwszym z nich są niewątpliwie ruchy segmentów łańcuchów polistyrenu natomiast drugim jest tak zwana „conformal interface relaxation” która związana jest z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w układzie lamelarnym PS-PI [110, 127-129]. Na rysunku 7.15b dokonano próby odtworzenia przebiegu

$\epsilon''(T)$ posługując się funkcjami Gaussa, które reprezentować mają obserwowane procesy relaksacyjne. Funkcję potęgową zastosowano w celu uwzględnienia wpływu przewodnictwa. Wykres ten ma na celu zobrazować, że wysokotemperaturowe, asymetryczne maksimum ϵ'' może być manifestacją dwóch niezależnych typów ruchów molekularnych.



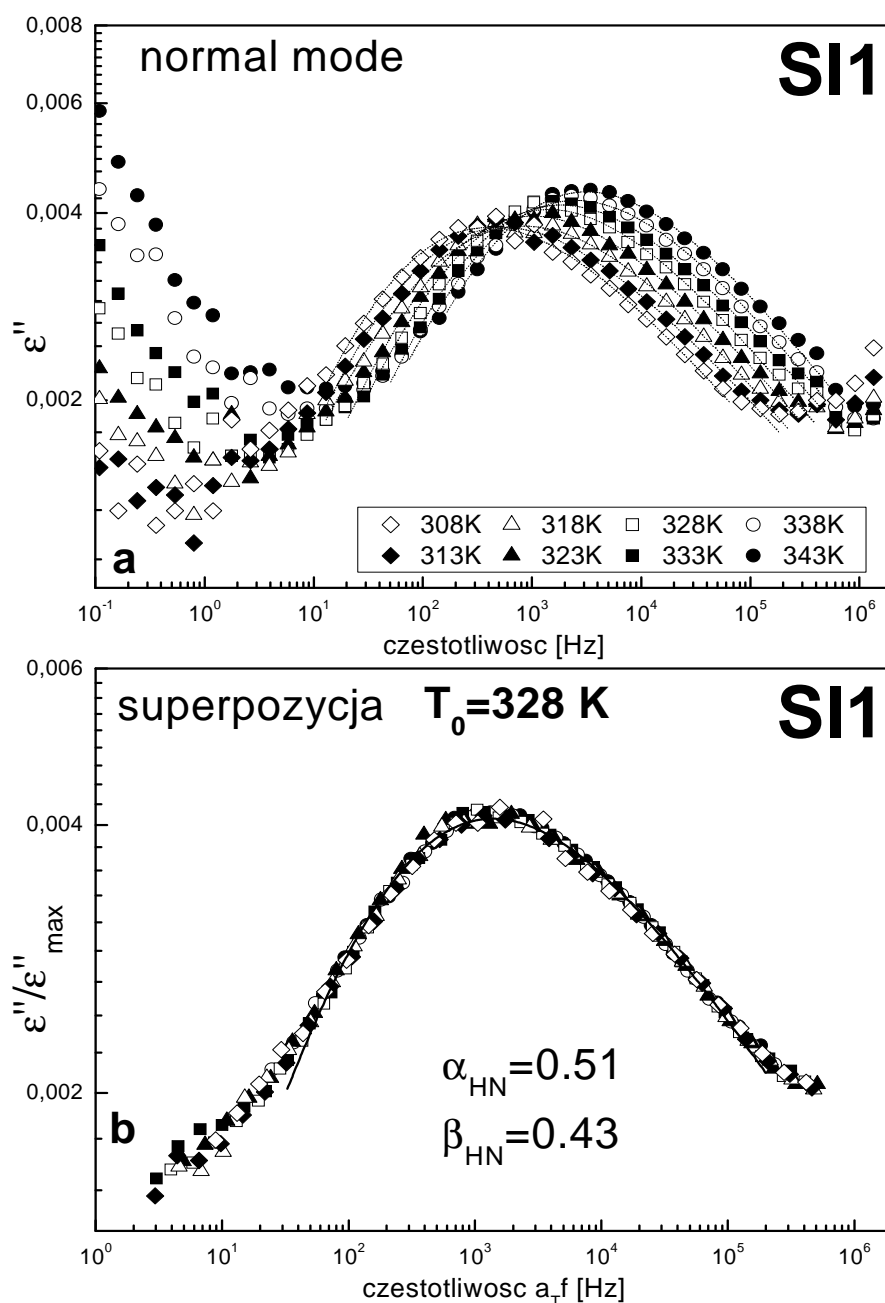
Rys. 7.15 a) Obserwowana dla kopolimeru SI1 zależność temperaturowa współczynnika stratności elektrycznej ϵ'' przedstawiona dla kilku wybranych częstotliwości. Liniami ciągłymi zaznaczono temperatury zeszklenia bloków PI ($T_g^{(PI)} = 212$ K) oraz bloków PS ($T_g^{(PS)} = 358$ K). Linie przerywane wskazują maksima relaksacyjne. b) Linie przerywane (krzywe gaussa) w sposób poglądowy reprezentują obserwowane procesy relaksacyjne: αPI , NM, αPS , „interface relaxation” oraz wpływ przewodnictwa. Linia ciągła stanowi sumę wszystkich wymienionych zjawisk.



Rys. 7.16 a) maksima relaksacyjne związane z procesem alfa bloków PI w kopolimerze SI1 w reprezentacji częstotliwościowej stratności ϵ'' . Linią przerywaną zaznaczono dopasowania funkcji Havriliaka-Negami b) superpozycja wykonana względem temperatury odniesienia T_0 . Linią przerywaną zaznaczono dopasowanie funkcji Havriliak-Negami.

Na rysunku 7.16a przedstawiono zależność $\epsilon''(\omega)$ w przedziale temperatur, w którym zaobserwować można maksima relaksacyjne związane z procesem alfa w obrębie bloków poliizoprenowych w kopolimerze SI1. Rysunek 7.16b odzwierciedla natomiast krzywą złożoną „master curve” dla relaksacji alfa łańcuchów PI w kopolimerze. Liniami

przerwanymi zaznaczono na wykresach zależności teoretyczne, dopasowane z wykorzystaniem funkcji z rozkładem czasów korelacji typu Havriliak-Negami. Na rysunku 7.16b znajdują się również wartości parametrów rozkładu α_{HN} oraz β_{HN} uzyskane na podstawie dopasowania funkcji Havriliaka-Negami do danych złożonych w wyniku superpozycji.

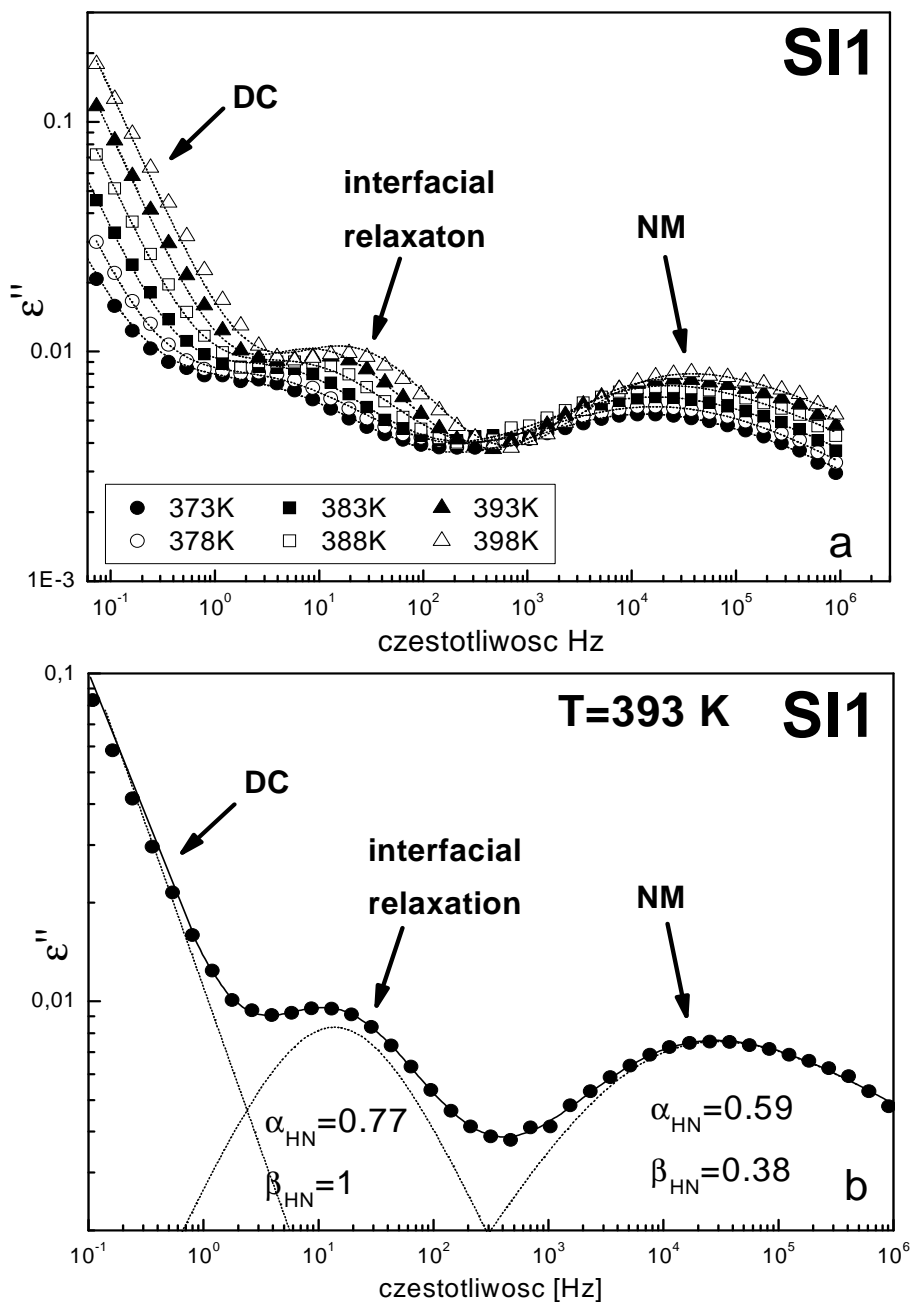


Rys. 7.17 a) Częstotliwościowa zależność stratności ϵ'' dla kopolimeru SI1 w przedziale temperatur, w którym widoczna jest relaksacja łańcucha typu „normal mode” bloków PI. Linia przerywaną zaznaczono dopasowania funkcji Havriliaka-Negami b) superpozycja wykonana względem temperatury odniesienia T_0 . Linia przerywaną zaznaczono dopasowanie funkcji Havriliak-Negami.

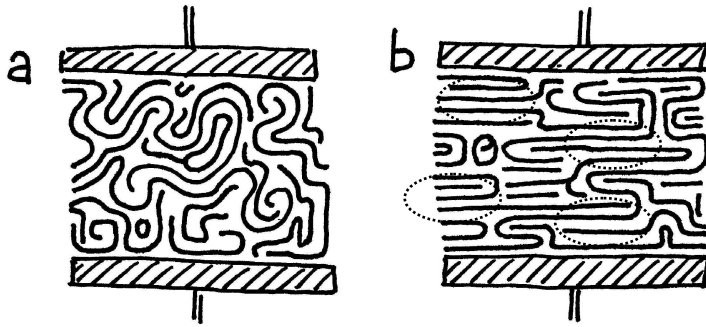
Na rysunku 7.17a przedstawiono zależność $\epsilon''(\omega)$ w przedziale temperatur, w którym zaobserwować można maksima relaksacyjne związane z procesem „normal mode” w obrębie bloków poliizoprenowych. Rysunek 7.17b odzwierciedla krzywą złożoną „master curve” dla tego procesu. Liniami przerywanymi zaznaczono na wykresach zależności teoretyczne, dopasowane z wykorzystaniem funkcji z rozkładem czasów korelacji typu Havriliak-Negami. Na rysunku 7.17b znajdują się również wartości parametrów rozkładu α_{HN} oraz β_{HN} uzyskane na podstawie dopasowania funkcji Havriliaka-Negami do danych złożonych w wyniku superpozycji

Rysunek 7.18a przedstawia zależność $\epsilon''(\omega)$ w zakresie temperatur, w którym ujawnia się niskoczęstotliwościowy proces relaksacyjny nie zaobserwowany ani w przypadku czystego poliizoprenu ani czystego polistyrenu. Proces ten związany jest z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w układach lamelarnych [110, 127-129]. Jak zauważył Karatasos [127], amplituda tego procesu jest ściśle zależna od preparatyki próbek. Próbki przygotowywane poprzez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu polimerowego bezpośrednio na elektrodzie charakteryzowały się wyższą amplitudą tego procesu aniżeli próbki przygotowywane poprzez podgrzanie i sprasowanie kopolimeru pomiędzy elektrodami. Wy tłumaczenia tego zjawiska należy szukać w większym stopniu uporządkowania lameli dla próbek otrzymanych z roztworu co w sposób poglądowy przedstawiono na rysunku 7.19b. W procesie stopniowego odparowywania rozpuszczalnika formują się znaczne obszary o jednorodnym ułożeniu lameli (zaznaczone liniami przerywanymi) a co najważniejsze, preferowanym położeniem płaszczyzn międzyfazowych jest wówczas orientacja równoległa do płaszczyzny elektrody. W przypadku próbek sprasowanych (rysunek 7.19a) mamy natomiast do czynienia z przypadkowym rozkładem orientacji płaszczyzn międzyfazowych jak również ze znacznie mniejszymi obszarami o architekturze jednorodnej.

Rysunek 7.18 pokazuje również silny wpływ przewodnictwa (DC - direct current) w zakresie niskich częstotliwości, które częściowo nakłada się na wspomnianą relaksację „interface relaxation” od strony niższych częstotliwości. Liniami przerywanymi zaznaczono krzywe teoretyczne dopasowane za pomocą oprogramowania WinFit. Na wykresie 7.18b zaprezentowano, dla jednej z wybranych temperatur, dopasowanie funkcji teoretycznej uwzględniającej zarówno przewodnictwo jak również dwie relaksacje: „normal mode” oraz „interface relaxation”. Przedstawiono również parametry rozkładu α_{HN} oraz β_{HN} otrzymane dla dwóch wspomnianych mechanizmów relaksacyjnych.



Rys. 7.18 a) Zależność $\epsilon''(\omega)$ dla kopolimeru SI1 dla kilku wybranych temperatur. Widoczny jest niskoczęstotliwościowy proces związany z ruchami płaszczyzn międzyfazowych („interface relaxation”) jak również relaksacja łańcucha PI (normal mode). b) Dla wybranej temperatury przedstawiono dopasowanie funkcji Havriliak-Negami dla dwóch niezależnych procesów relaksacyjnych z uwzględnieniem wpływu przewodnictwa.



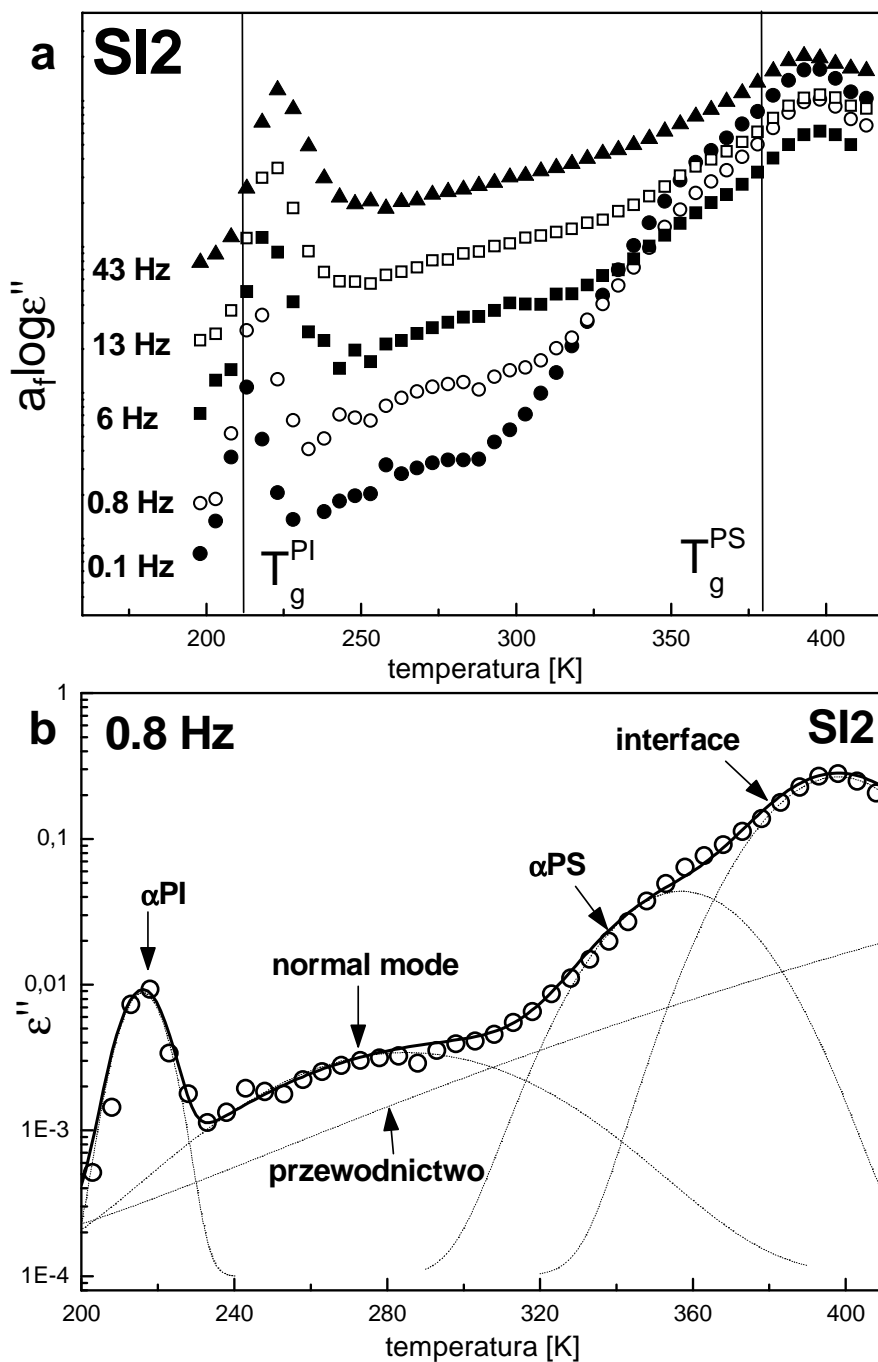
Rys. 7.19 W sposób poglądowy przedstawiono różnicę dotyczącą organizacji lameli w próbkach wykonanych a) przez podgrzanie i sprasowanie pomiędzy elektrodami b) przez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu polimerowego na powierzchni elektrody. Liniami przerywanymi zaznaczono obszary o jednorodnej architekturze lameli.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że na rysunku 7.18, w całym zakresie temperatur, nie zaobserwowano żadnego maksimum relaksacyjnego będącego świadectwem występowania ruchów segmentalnych bloków polistyrenowych (relaksacji alfa polistyrenu). Trzeba jednakże pamiętać o stosunkowo słabej polarności polistyrenu, co bezpośrednio przekłada się na trudności w pomiarach dielektrycznych tego typu układów [130]. Ponadto amplituda $\Delta\epsilon$ relaksacji α PS w przypadku kopolimeru będzie zawsze niższa w stosunku do sygnału rejestrowanego dla czystego PS ze względu na mniejszy udział polistyrenu w próbce. Po trzecie w zakresie częstotliwości i temperatur, w którym spodziewamy się występowania relaksacji α PS obserwujemy relaksację łańcucha normal mode o stosunkowo wysokiej amplitudzie. Nie wykluczone, że relaksacja α PS jest zamaskowana w tym przypadku przez wspomniany proces. Niemniej asymetryczne maksimum wysokotemperaturowe widoczne na temperaturowej zależności $\epsilon''(T)$, jak pokazano na rysunku 7.15b, może być świadectwem wpływu relaksacji α PS w kopolimerze SII.

7.2.4. poli(styren-b-izopren) – SI2

Pomiary względnej przenikalności elektrycznej ϵ dla kopolimeru poli(styrenu-b-izoprenu) SI2 wykonano w zakresie temperatur od 123 K do 418 K.

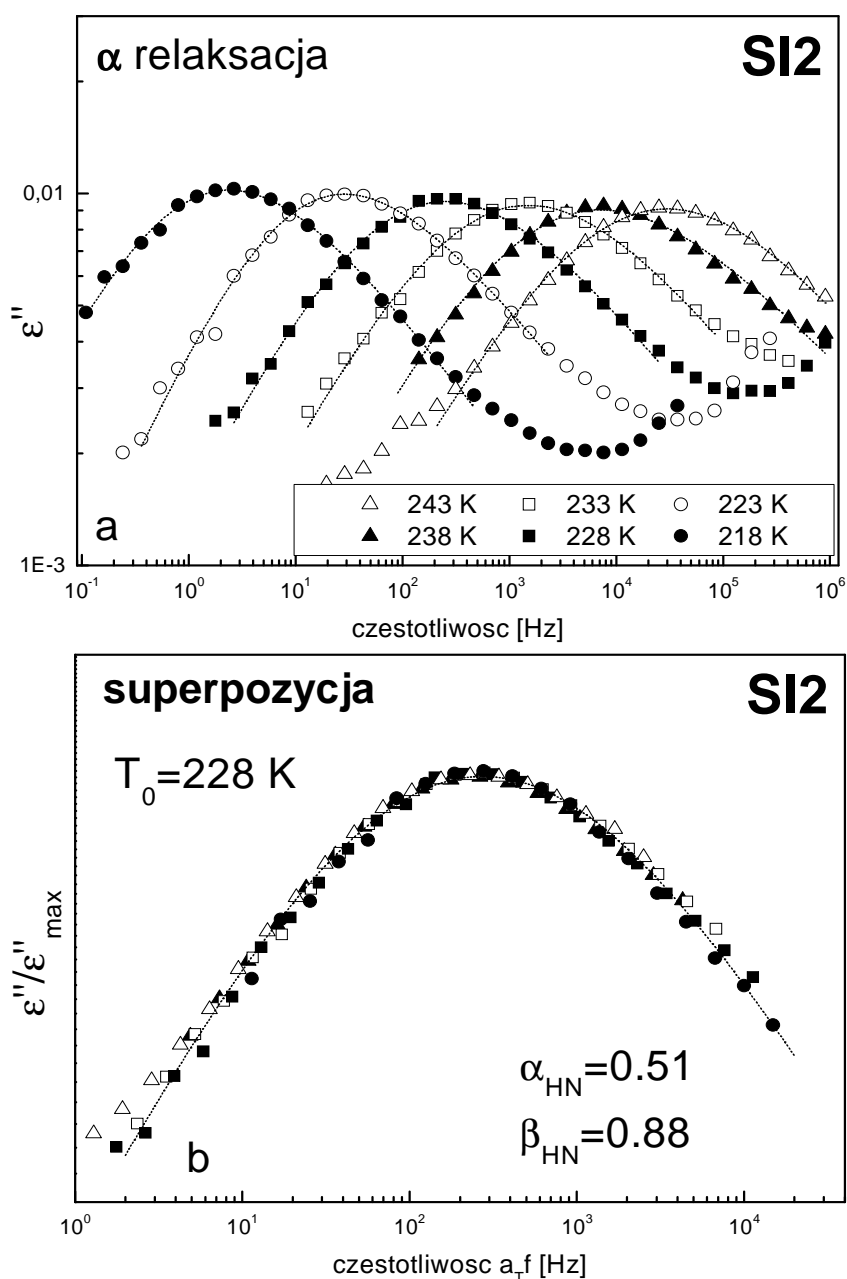
Na rysunku 7.20 przedstawiono temperaturową zależność części stratnej przenikalności elektrycznej $\epsilon''(T)$ zaobserwowaną dla kopolimeru SI2. Podobnie jak w przypadku SI1 zarejestrowane dla SI2 dane ujawniają występowanie co najmniej trzech procesów relaksacyjnych: a) relaksacji alfa związanej z ruchami segmentów łańcuchów PI, b) relaksacji „normal mode” związanej z ruchami globalnymi łańcucha PI, c) relaksacji odpowiedzialnej za pojawienie się asymetrycznego maksimum ϵ'' zaobserwowanego powyżej temperatury zeszklenia bloków polistyrenowych. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku kopolimeru o niższym ciężarze molekularnym, zaproponowano dwa różne mechanizmy relaksacyjne, które mogą stanowić źródło omawianego maksimum ϵ'' . Pierwszy z nich to ruchy segmentów łańcuchów polistyrenu natomiast drugi to tak zwana „conformal interface relaxation” która związana jest z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w układzie lamelarnym PS-PI. Na rysunku 7.20b dokonano próby odtworzenia przebiegu $\epsilon''(T)$ posługując się funkcjami Gaussa, które reprezentować mają obserwowane procesy relaksacyjne. Funkcję potęgową zastosowano w celu uwzględnienia wpływu przewodnictwa. Wykres ten ma na celu zobrazować, że wysokotemperaturowe, asymetryczne maksimum ϵ'' może być manifestacją dwóch różnych typów ruchów molekularnych.



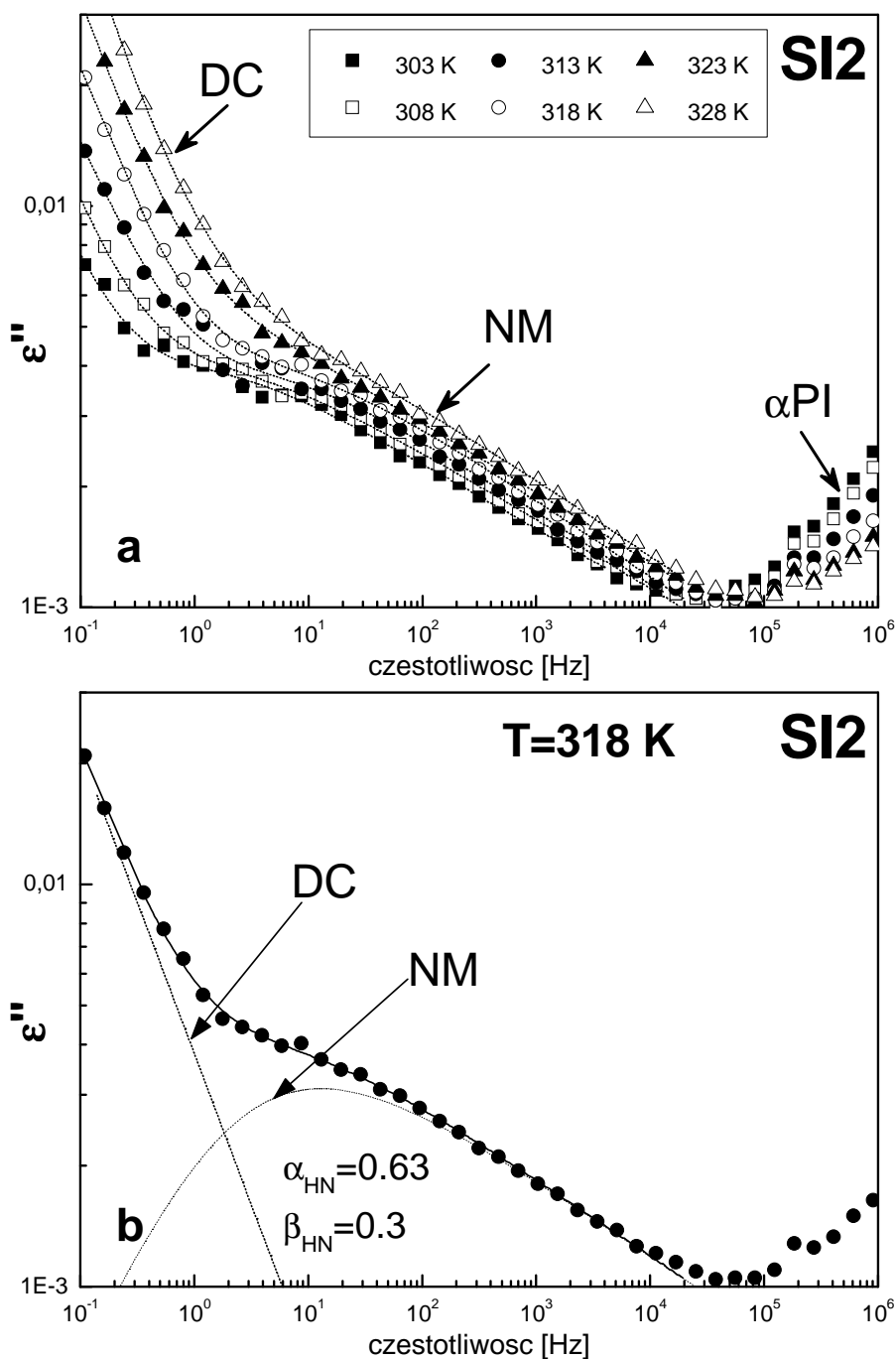
Rys. 7.20 a) Obserwowana dla kopolimeru SI2 zależność temperaturowa współczynnika stratności elektrycznej ϵ'' przedstawiona dla kilku wybranych częstotliwości. Liniami ciągłymi zaznaczono temperatury zeszklenia bloków PI ($T_g^{(PI)} = 211$ K) oraz bloków PS ($T_g^{(PS)} = 380$ K). b) Linie przerywane (krzywe gaussa) w sposób poglądowy reprezentują obserwowane procesy relaksacyjne: αPI , NM, αPS oraz ruch płaszczyzn międzyfazowych.

Na poniższym rysunku (rysunek 7.21a) przedstawiono zależność $\epsilon''(\omega)$ w przedziale temperatur, w którym zaobserwować można maksima relaksacyjne związane z procesem alfa w obrębie bloków poliizoprenowych w kopolimerze SI2. Rysunek 7.21b odzwierciedla

natomiast krzywą złożoną „master curve” dla relaksacji alfa łańcuchów PI w kopolimerze. Liniami przerywanymi zaznaczono na wykresach zależności teoretyczne, dopasowane z wykorzystaniem funkcji z rozkładem czasów korelacji typu Havriliak-Negami. Na rysunku 7.21b znajdują się również wartości parametrów rozkładu α_{HN} oraz β_{HN} uzyskane na podstawie dopasowania funkcji Havriliaka-Negami do danych złożonych w wyniku superpozycji.



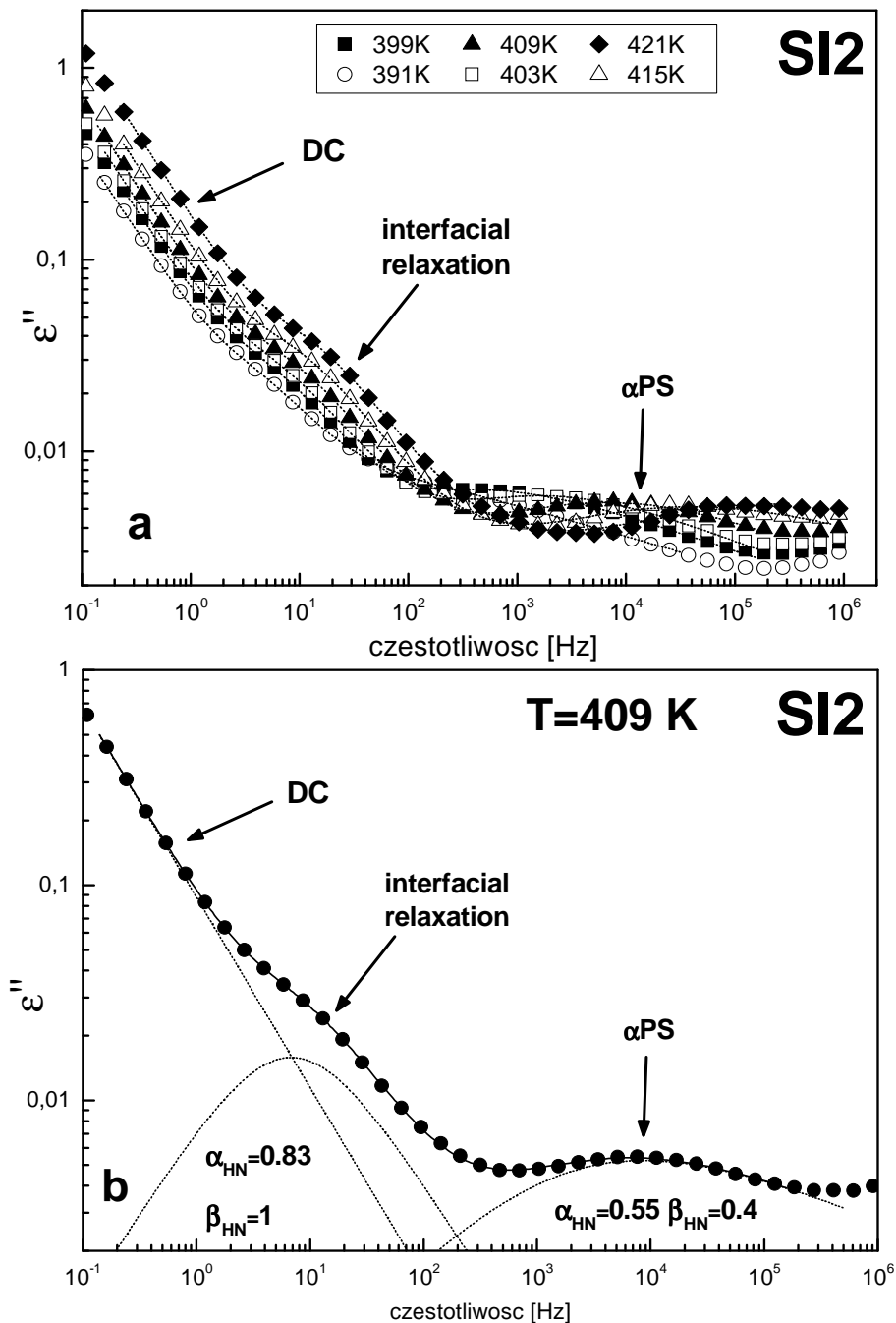
Rys. 7.21 a) alfa relaksacja bloków PI w kopolimerze SI2 w reprezentacji częstotliwościowej stratności ϵ'' . Linia przerywaną zaznaczono dopasowania funkcji Havriliaka-Negami b) superpozycja wykonana względem temperatury odniesienia T_0 . Linia przerywaną zaznaczono dopasowanie funkcji Havriliak-Negami.



Rys. 7.22 a) Reprezentacja częstotliwościowa stratności ε'' dla kopolimeru SI2. Widoczna jest relaksacja łańcucha typu „normal mode” bloków PI. Linią przerywaną zaznaczono dopasowania funkcji Havriliaka-Negami z uwzględnieniem przewodnictwa. b) dla wybranej temperatury przedstawiono wpływ procesu ‘normal mode’ oraz przewodnictwa.

Rysunek 7.22a przedstawia zależności $\varepsilon''(\omega)$ w zakresie temperatur, w których ujawnia się relaksacja łańcucha „normal mode”. Silny wpływ przewodnictwa w zakresie niskich częstotliwości maskuje w znacznym stopniu relaksację NM i jest ona w tym

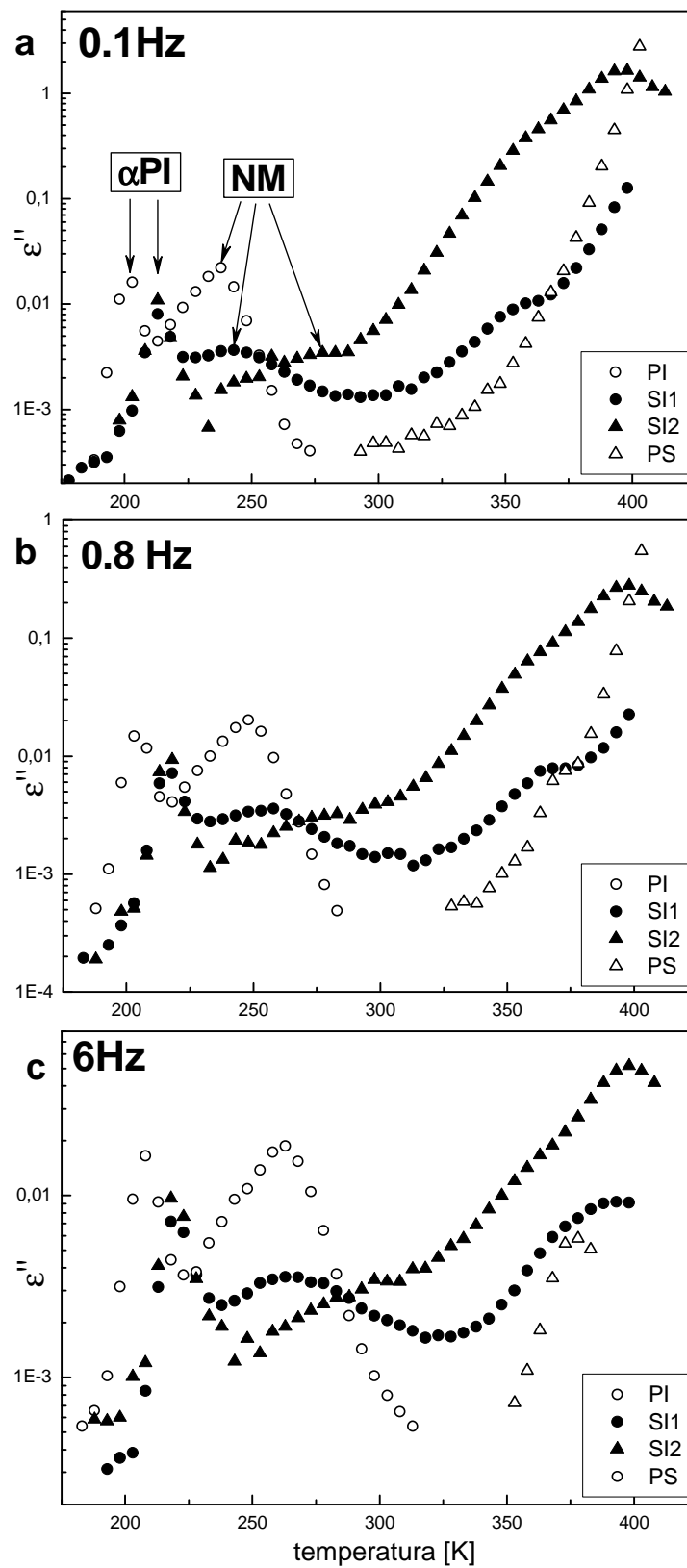
przypadku widoczna tylko w postaci „wybrzuszeń” na wykresie $\varepsilon''(\omega)$. Linie przerywane odzwierciedlają natomiast dopasowanie funkcji teoretycznej. Na wykresie 7.22b pokazano dopasowanie zależności $\varepsilon''(\omega)$ z uwzględnieniem przewodnictwa (DC) oraz mechanizmu relaksacyjnego opisanego funkcją z rozkładem czasów korelacji typu Havriliaka-Negami. Na wykresie przedstawiono również uzyskane wartości parametrów rozkładu α_{HN} oraz β_{HN} .



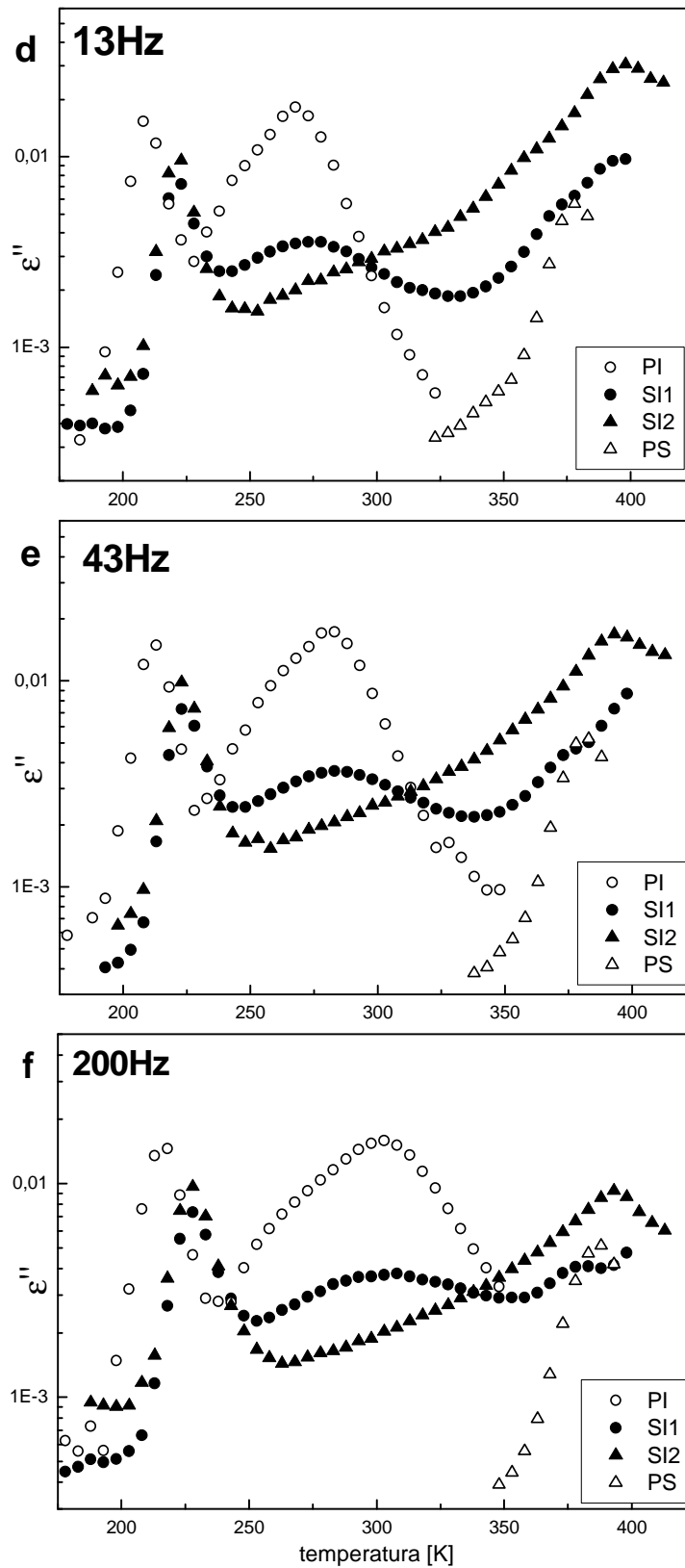
Rys. 7.23 a) Zależność $\varepsilon''(\omega)$ dla kopolimeru SI2 dla kilku wybranych temperatur. Widoczny jest niskoczęstotliwościowy proces związany z ruchami płaszczyzn międzyfazowych („interfacial relaxation”) jak również relaksacja alfa PS. b) Dla wybranej temperatury przedstawiono dopasowanie funkcji Havriliak-Negami dla dwóch niezależnych procesów relaksacyjnych z uwzględnieniem wpływu przewodnictwa.

Na rysunku 7.23a zaprezentowano zależności $\varepsilon''(\omega)$ dla kilku temperatur, w których zaobserwować możemy: i) silny wpływ przewodnictwa w zakresie niskich częstotliwości, ii) relaksację związaną z ruchami płaszczyzn międzyfazowych „interface relaxation” pojawiającą się w postaci „wybrzuszenia” w przedziale częstotliwości od 10Hz do 100Hz, iii) relaksację alfa w obrębie bloków polistyrenowych, której nie widać było w przypadku kopolimeru SII. Pomimo bardzo niskiej amplitudy tego procesu (małe $\Delta\varepsilon$ relaksacji segmentalnej PS) udało się jednak zaobserwować i przeanalizować maksima relaksacyjne. Liniami przerywanymi zaznaczono dopasowania funkcji uwzględniającej zarówno wpływ przewodnictwa jak również wpływ dwóch mechanizmów relaksacyjnych opisanych funkcjami typu Havriliaka-Negami. Na rysunku 7.23b zaprezentowano dla jednej z wybranych temperatur dopasowanie teoretyczne przedstawiające poszczególne procesy oraz wartości parametrów rozkładu czasów korelacji α_{HN} oraz β_{HN} .

7.2.5 Analiza porównawcza wyników spektroskopii dielektrycznej

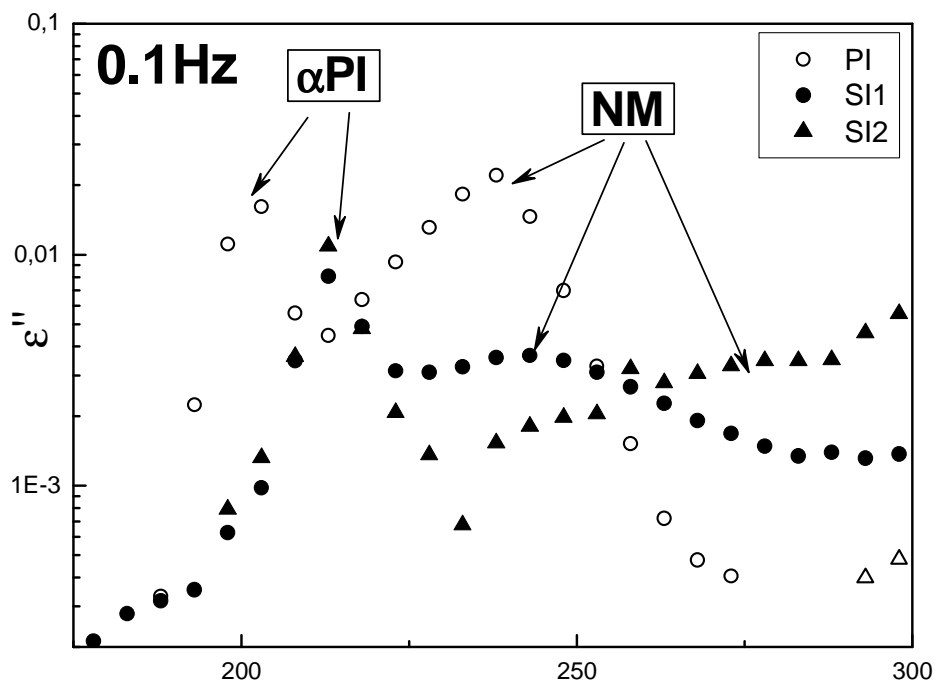


Rys. 7.24a Temperaturowe zależności części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' badanych homopolimerów oraz kopolimerów zaprezentowane dla kilku wybranych częstotliwości.



Rys. 7.24b Temperaturowe zależności części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'' badanych homopolimerów oraz kopolimerów zaprezentowane dla kilku wybranych częstotliwości.

Na wykresie 7.24 (a oraz b) zaprezentowano zależności $\varepsilon''(T)$ dla kilku wybranych częstotliwości w celu porównania przebiegów zarejestrowanych dla kopolimerów oraz dla czystych homopolimerów PI i PS. W przypadku kopolimeru SI2 w zakresie wysokich temperatur zaobserwować można wyraźny wzrost wartości ε'' co świadczy o znacznie większym niż w przypadku kopolimeru SI1 wpływie przewodnictwa. Dane otrzymane dla SI1 oraz SI2 ujawniają występowanie procesów relaksacyjnych zaobserwowanych w poliizoprenie oraz w polistyrenie. W temperaturze, w której pojawia się maksimum relaksacji α -polistyrenu (zaznaczone na rysunku 7.24 symbolami Δ) zaobserwowano „wybrzuszenie” na wykresach $\varepsilon''(T)$ otrzymanych dla kopolimerów (symbole \bullet oraz \blacktriangle) co świadczy o manifestacji ruchów segmentalnych bloków polistyrenowych w kopolimerach. Relaksacja alfa zachodząca w obrębie bloków PI w kopolimerach jest przesunięta o około 10 K w kierunku wyższych temperatur w stosunku do tego samego procesu obserwowanego w czystym poliizoprenie (patrz rys. 7.25) co znajduje również swoje odzwierciedlenie w badaniach kalorymetrycznych [131, 132], na podstawie których określono temperatury zeszklenia materiałów. Efekt ten był już obserwowany [24, 133] i bez wątplenia jest on rezultatem silnego wpływu sztywnego polistyrenu na dynamikę molekularną łańcuchów poliizoprenowych. Proces przejścia szklistego bloków PI jako mechanizm kooperatywny jest czuły na obecność: a) wiązań kowalencyjnych ze sztywnym PS w kopolimerach, b) obszarów międzyfazowych o niezerowej grubości gdzie reorientacje molekularne PI mogą być w znacznym stopniu hamowane ze względu na sąsiedztwo sztywnych łańcuchów polistyrenowych [134]. W przypadku kopolimerów zaobserwowano również zmniejszenie się amplitudy ($\Delta\varepsilon$) relaksacji alfa łańcuchów poliizoprenowych co jest odzwierciedleniem mniejszego udziału procentowego PI w kopolimerze.



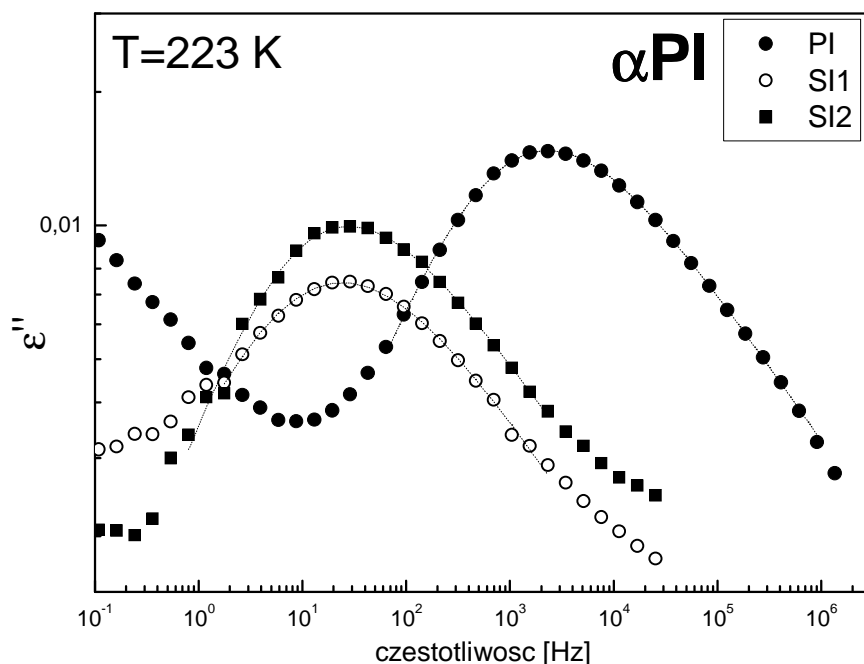
Rys. 7.25 porównanie zależności $\varepsilon''(T)$ obserwowanej dla czystego poliizoprenu oraz dla kopolimerów SI1 oraz SI2 w wybranej częstotliwości.

W przypadku obu kopolimerów widać również wpływ relaksacji „normal mode”, której amplituda jest zdecydowanie mniejsza aniżeli ta zaobserwowana dla czystego polistyrenu. Niestety zależność $\varepsilon''(T)$ zarejestrowana dla kopolimeru SI2 nie pozwoliła zaobserwować maksimum relaksacyjnego dla procesu NM. Ze względu na wpływ przewodnictwa oraz nakładającą się relaksację α PS, relaksacja „normal mode” manifestuje się tylko w postaci wyraźnego „wybrzuszenia” (rys. 7.25). Widać jednak dokładnie, że wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego maksimum relaksacyjne związane z ruchami globalnymi łańcucha poliizoprenowego przesuwa się w kierunku wyższych temperatur.

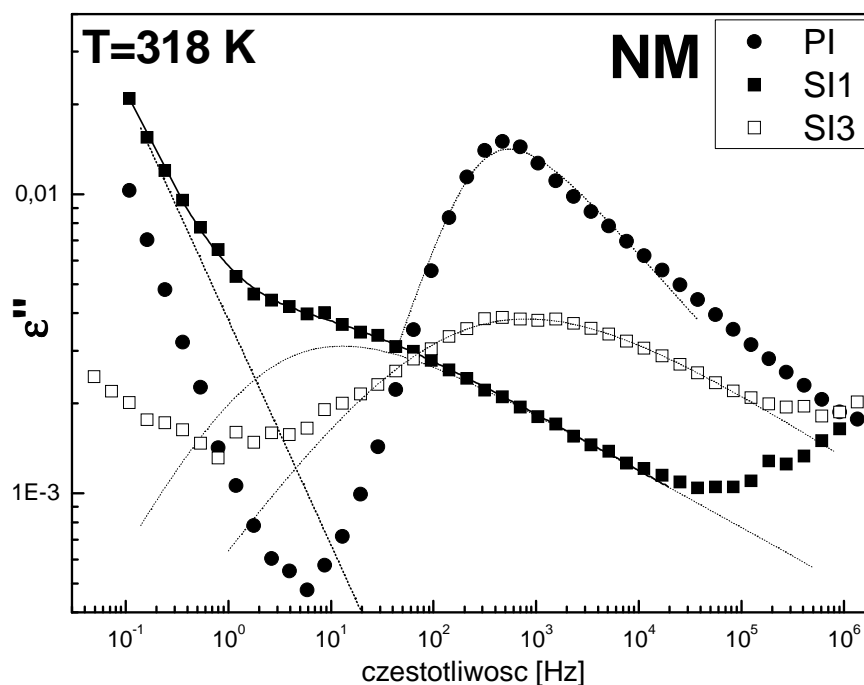
Reprezentacja częstotliwościowa części stratnej $\varepsilon''(\omega)$ przedstawiona na rysunkach 7.26 i 7.27 potwierdza obserwowane powyżej efekty. Mianowicie:

- a) w przypadku kopolimeru, maksimum relaksacyjne związane z przejściem szklistym łańcucha poliizoprenowego jest przesunięte o około dwie dekady w kierunku niższych częstotliwości w stosunku do czystego poliizoprenu (rysunek 7.26).
- b) Relaksacja „normal mode” NM obserwowana w kopolimerach charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą amplitudą aniżeli ta zarejestrowana w czystym poliizoprenie (rysunek 7.27).

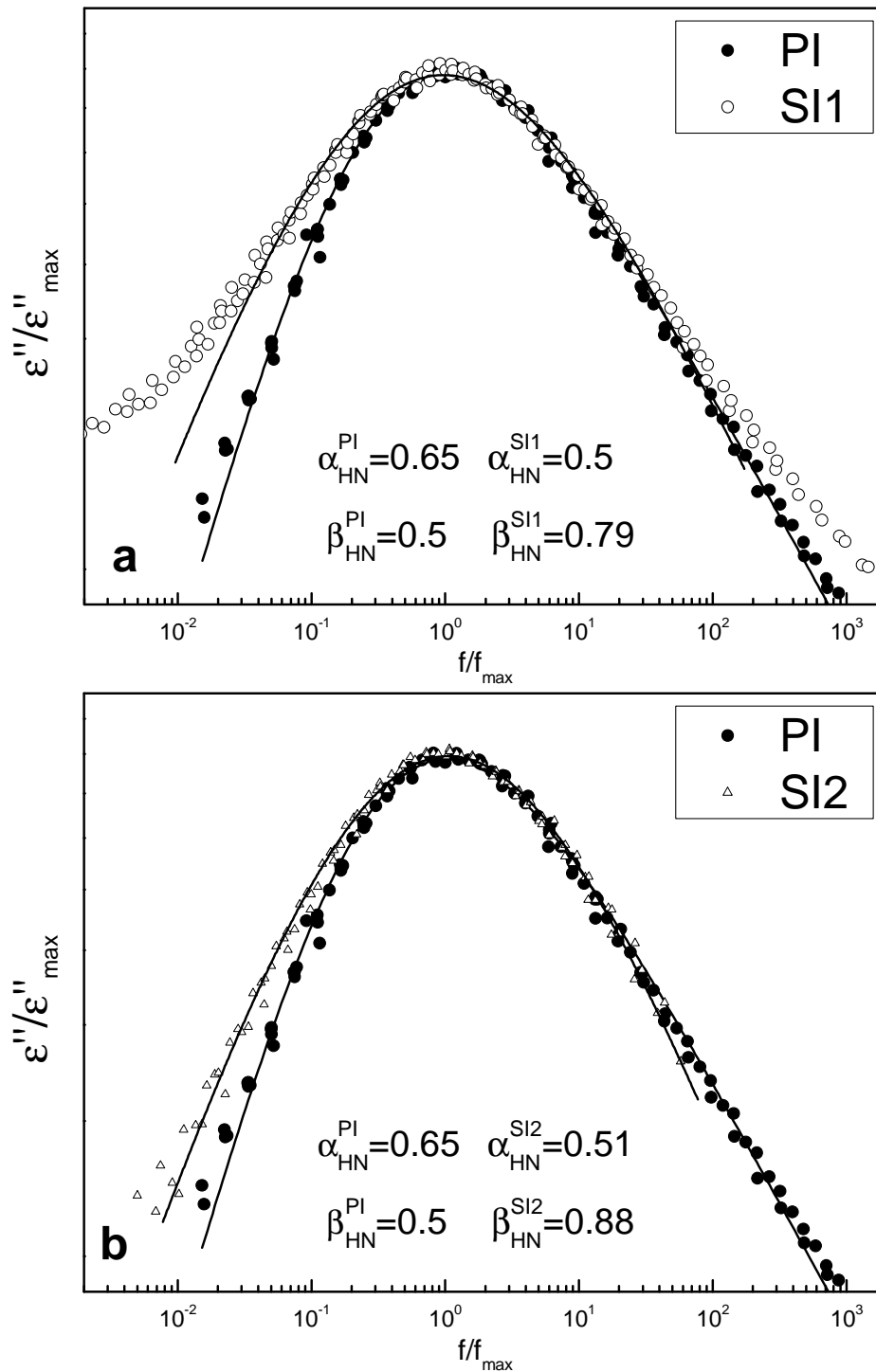
c) Wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego bloku poliizoprenowego w kopolimerze przesuwa się położenie maksimum relaksacyjnego „normal mode” NM w kierunku niższych częstotliwości (rysunek 7.27).



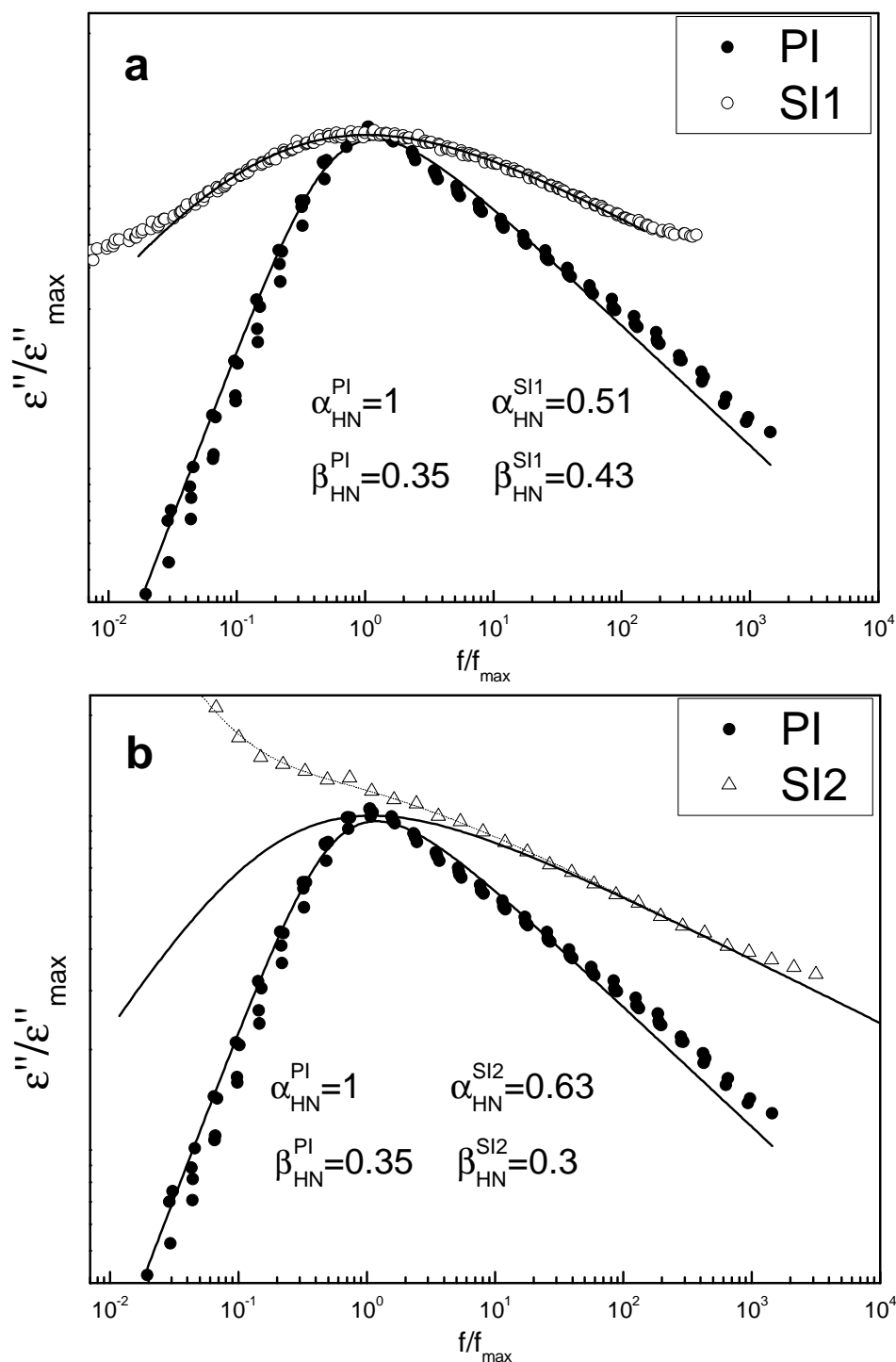
Rys. 7.26 zależności $\epsilon''(\omega)$ zaprezentowana dla pewnej wybranej temperatury, pokazuje przesunięcie maksimum α PI w kierunku niższych częstotliwości w kopolimerach.



Rys. 7.27 zależności $\epsilon''(\omega)$ zaprezentowana dla pewnej wybranej temperatury, pokazuje wpływ ciężaru molekularnego na położenie maksimum relaksacyjnego procesu „normal mode”.



Rys. 7.28 porównanie rozkładów czasów korelacji dla alfa relaksacji obserwowanych w przypadku czystego poliizoprenu oraz kopolimeru a) SI1 oraz b) SI2.



Rys. 7.29 porównanie rozkładów czasów korelacji dla relaksacji „normal mode” obserwowanych w przypadku czystego poliizoprenu oraz kopolimeru a) SI1 oraz b) SI2.

Przedstawione zależności (rysunek 7.28 i 7.29) pokazują silny wpływ architektury domenowej kopolimeru na dynamikę łańcuchów poliizoprenowych (szczególnie na dynamikę globalną). Manifestuje się on nie tylko poprzez zmniejszenie amplitudy procesu NM, ale przede wszystkim poprzez znaczne poszerzenie rozkładu czasów korelacji dla tego procesu (rysunek 7.29). Z kolei kształt spektrum częstości ruchów segmentów, bloków PI

w kopolimerze tylko w nieznacznym stopniu różni się od tego obserwowanego w czystym poliizoprenie. Rysunek 7.28 pokazuje niewielki wzrost rozkładu czasów korelacji w kopolimerach. Parametry rozkładu otrzymane na podstawie dopasowania funkcji Havriliak-Negami wynoszą odpowiednio:

- dla poliizoprenu: $\alpha_{HN}=0.65$ oraz $\beta_{HN}=0.5$
- dla kopolimeru SI1: $\alpha_{HN}=0.5$ oraz $\beta_{HN}=0.79$
- dla kopolimeru SI2: $\alpha_{HN}=0.51$ oraz $\beta_{HN}=0.88$

Niewielkie zmniejszenie wartości parametru α_{HN} w kopolimerach świadczy o nieznacznym wzroście kooperatywności ruchów segmentalnych w obrębie domen poliizoprenowych.

Stuhn [23] w swoich badaniach nad kopolimerami poli(styrenu-b-izoprenu) również nie zaobserwował żadnych znaczących różnic pomiędzy relaksacją segmentalną w czystym poliizoprenie oraz w kopolimerze. Według Stuhn'a na skutek separacji fazowej, lokalne otoczenie łańcucha poliizoprenowego w domenie kopolimeru nie różni się od tego z jakim mamy do czynienia w przypadku czystego poliizoprenu. Wobec tego dynamika segmentów łańcucha nie powinna ulec zmianie. Yao w swojej pracy[24] podsumowuje, że podobieństwo kształtu zależności $\varepsilon''(\omega)$ dla kopolimeru oraz dla czystego poliizoprenu jest świadectwem występowania tego samego rozkładu czasów korelacji w procesie relaksacji strukturalnej w obydwu przypadkach, jedyną zaś różnicą jest położenie maksimum relaksacyjnego w skali częstotliwościowej co znajduje również odzwierciedlenie w naszych badaniach. Ponadto według Adachi'ego [135] kształt $\varepsilon''(\omega)$ dla relaksacji alfa PI jest również w bardzo małym stopniu zależny od ciężaru molekularnego łańcucha poliizoprenu. W przypadku kopolimeru SI1 oraz SI2, pomimo znacznej różnicy mas, zaobserwowaliśmy niemalże jednakowe zależności $\varepsilon''(\omega)$ związane z przejściem szklistym (podobne parametry rozkładu $\alpha_{SI1}=0.5$, $\alpha_{SI2}=0.51$). Wynik ten potwierdzony został również w pracach Adachi'ego [22, 125] oraz Elfadl'a [20] poświęconych badaniu dynamiki molekularnej w poliizoprenie o różnym ciężarze molekularnym.

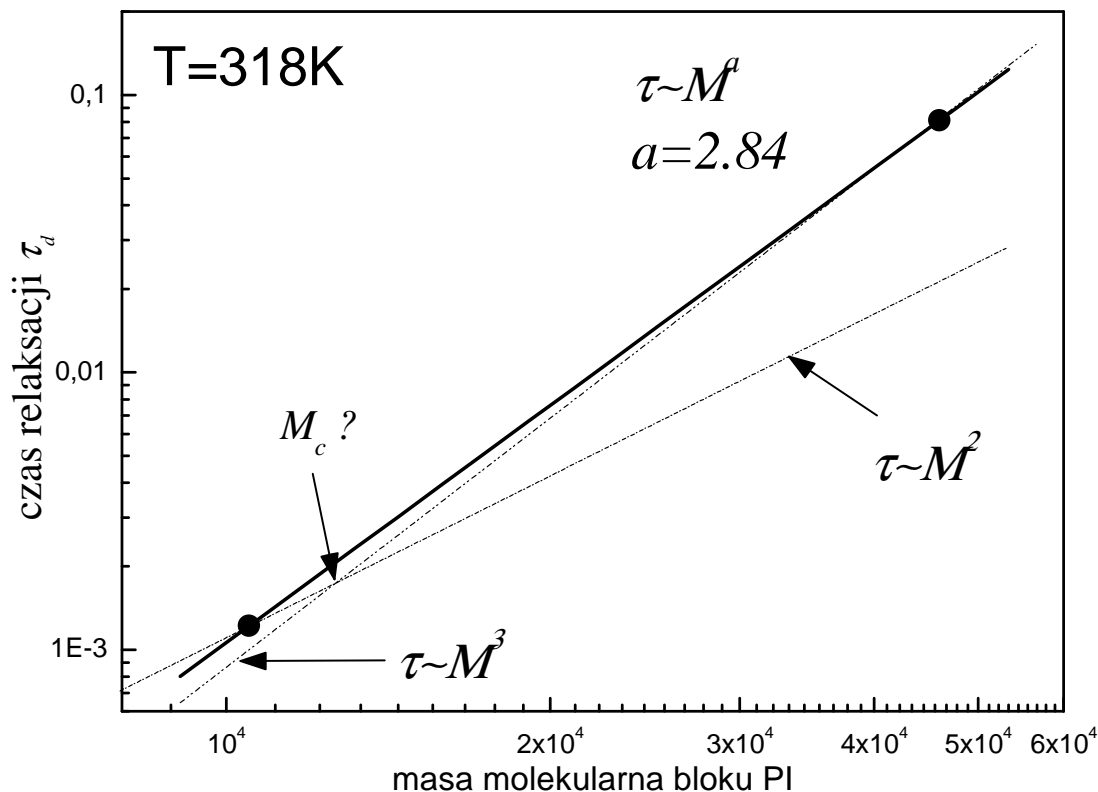
Można wobec tego stwierdzić, że kształt widma częstości reorientacji segmentów łańcucha poliizoprenu nie zmienia się znacząco w przypadku kopolimerów blokowych. Jedyną zaobserwowaną różnicą pomiędzy alfa relaksacją w czystym polimerze oraz w kopolimerze blokowym jest natomiast zmiana częstości segmentalnych ruchów molekularnych obserwowanych w tej samej temperaturze. Efekt ten jest odzwierciedleniem wpływu sztywnego polistyrenu na silnie kooperatywny proces jakim jest relaksacja strukturalna łańcuchów poliizoprenowych. Wynik ten potwierdzony jest zarówno w eksperymencie DSC (rozdział 5.1) jak również w eksperymentach NMR (temperaturowe

zależności drugiego momentu M_2 oraz czasów relaksacji T_1). Na podstawie zmian parametru rozkładu α_{HN} zaobserwowano również nieznaczny wzrost kooperatywności ruchów segmentalnych poliizoprenu w kopolimerze.

Zdecydowanie wyraźniejszy okazuje się wpływ struktury domenowej kopolimeru na dynamikę globalną łańcuchów poliizoprenu. Na podstawie przedstawionych powyżej wyników potwierdzić możemy trzy następujące efekty:

- a) przesuwanie się maksimum procesu NM w kierunku niższych częstości wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego bloków PI.
- b) poszerzenie rozkładu czasów korelacji procesu NM w kopolimerze.
- c) znaczne zmniejszenie amplitudy procesu NM w kopolimerze

Efekt a) był już obserwowany [20, 136, 137] i jest on bezpośrednio związany ze ścisłą zależnością pomiędzy częstością reorientacji wektora łączącego dwa końce łańcucha ($P(t) \equiv R_N(t) - R_0(t)$) a ilością segmentów łańcucha N . Według modelu Rouse'a [121] w układach nie splątanych $\tau_R \sim N^2$ (wzór 4.35). Natomiast w przypadku polimerów przekraczających masę krytyczną, gdzie dynamika łańcuchów polimerowych staje się silnie ograniczona na skutek występowania splątań łańcuchów, najdłuższym obserwowanym czasem relaksacji jest tak zwany czas reptacji, który określono na podstawie modelu tubowego [121, 138] ($\tau_d \sim N^3$ wzór 4.74, czas potrzebny na wyplątanie się łańcucha z tuby, w której znajdował się on w chwili początkowej). Okazuje się jednak, że w rzeczywistych układach polimerowych przekraczających masę krytyczną obserwuje się zazwyczaj następującą relację pomiędzy czasem reptacji a liczbą segmentów $\tau_d \sim N^v$, gdzie $v = 3.2 \div 3.6$. Wykładnik ma zatem nieco wyższą wartość aniżeli przewiduje to klasyczny model tubowy. Różnicę tą wytłumaczyć można przy uwzględnieniu fluktuacji konturu łańcucha w modelu tubowym [138]. Wpływ ciężaru molekularnego na położenie maksimum procesu NM obserwuje się zarówno w czystych polimerach [20, 22, 125] jak również w kopolimerach blokowych [21, 23, 24, 135, 139, 140]. Na poniższym wykresie przedstawiono czasy korelacji odczytane z maksimum relaksacyjnego NM dla dwóch badanych kopolimerów SI1 oraz SI2 (w temperaturze $T = 318$ K).



Rys. 7.30 Wartości czasów relaksacji odczytane w maksimum relaksacyjnym NM dla dwóch badanych kopolimerów w temperaturze $T=318\text{ K}$.

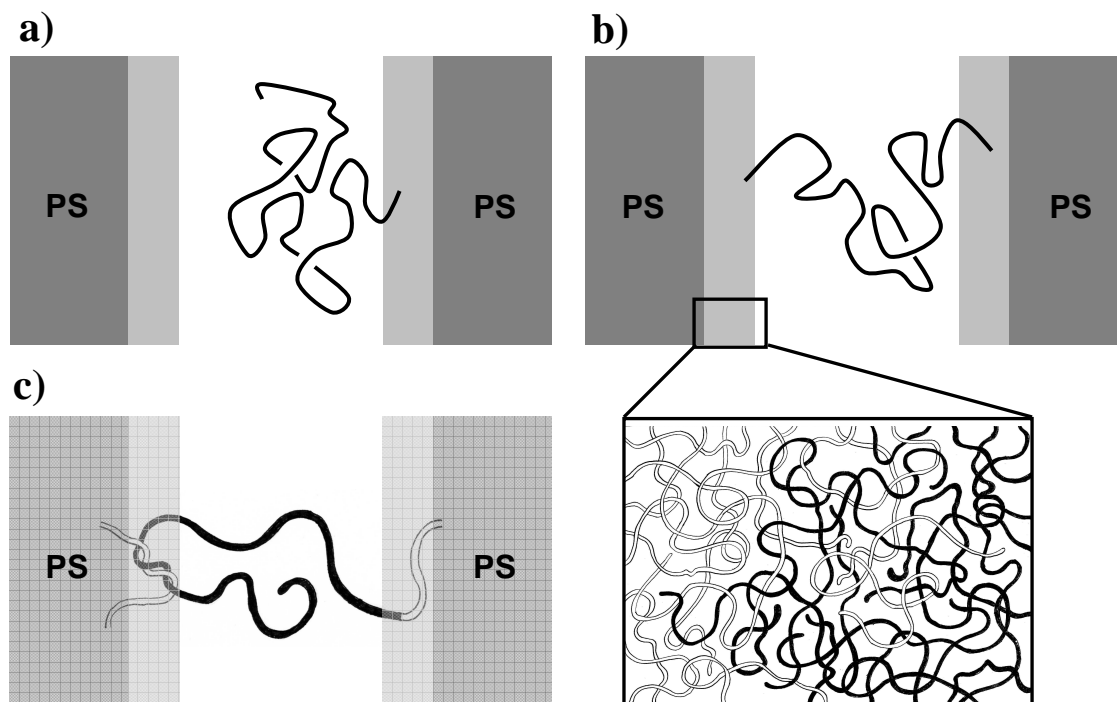
Otrzymany wykładnik $a=2.84$ (linia ciągła na wykresie 7.30) nie odzwierciedla jednakże żadnego z przedstawionych modeli. Najbardziej prawdopodobną tego przyczyną jest fakt, że badany kopolimer SII posiada blok poliizoprenowy o ciężarze molekularnym zbliżonym do masy krytycznej, która dla poliizoprenu wynosi około $M_c \sim 10000$ [20, 22]. W związku z tym dolny punkt z wykresu 7.30 znajduje się na pograniczu dwóch reżimów: Rouse'a opisującego dynamikę polimerów bez splątań oraz modelu tubowego, który uwzględnia wpływ splątań. Przerywanymi liniami zaznaczono na wykresie zależności liniowe charakterystyczne dla reżimu Rouse'a oraz reżimu spletonych łańcuchów. Niewykluczone, że masa bloku PI w kopolimerze SII jest nieznacznie mniejsza od masy krytycznej M_c co tłumaczyłoby nietypowy wykładnik a .

Odotowane efekty b) oraz c) dowodzą bezsprzecznie jak znacząco zmienia się charakter dynamiki globalnej łańcuchów poliizoprenowych w kopolimerach blokowych. Niewątpliwie kluczową rolę odgrywa tutaj wpływ architektury domenowej kopolimerów oraz oddziaływania na granicy faz. Niemniej interpretacja tak silnych efektów związanych między innymi z wyraźnym poszerzeniem się rozkładów czasów korelacji pozostaje nadal sprawą dyskusyjną. Stuhn [23] ogranicza się jedynie do stwierdzenia, że zjawisko to jest

konsekwencją przyłączenia jednego końca łańcucha PI do sztywnego bloku polistyrenowego. Z kolei Yao [24] dowodzi, że „zakotwiczenie” jednego z końców łańcucha nie powinno mieć żadnego wpływu na kształt relaksacji normal mode a jedynym obserwowanym efektem powinno być nieznaczne wydłużenie najdłuższego czasu relaksacji w stosunku do tego, który zaobserwowano dla nieograniczonego łańcucha o tej samej masie. Ponieważ zmianę dynamiki globalnej zaobserwowano również dla bardzo krótkich bloków PI (zdecydowanie poniżej masy krytycznej), odrzucono również interpretację jakoby to za poszerzenie rozkładu czasów relaksacji NM był odpowiedzialny sumaryczny efekt splątań łańcucha oraz jego sztywne połączenie z PS. Kolejnym czynnikiem, który mógłby mieć wpływ na poszerzenie maksimum relaksacyjnego NM jest rozkład orientacji lameli (płaszczyzn międzyfazowych) w próbce umieszczonej pomiędzy elektrodami. Yao [24] badał czy odpowiedź dielektryczna bloków zorientowanych prostopadle lub równoległe do elektrod jest jednakowa. Ponieważ badane przez niego cienkie warstwy polimerowe przygotowano poprzez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu polimerowego, bezpośrednio na elektrodzie zakłada on, że preferowaną orientacją było równoległe położenie płaszczyzn międzyfazowych w stosunku do elektrody. Ponieważ dla tak wykonanych próbek wciąż obserwowano silne rozkłady czasów korelacji, odrzucono wpływ rozkładu orientacji lameli na poszerzenie maksimum relaksacji NM. Zaproponowany przez Yao model, który mógłby tłumaczyć poszerzenie rozkładu czasów korelacji dla procesu relaksacji normal mode, zakłada po pierwsze silne ograniczenia ruchu łańcucha wynikające z małej przestrzeni (o szerokości równej grubości lameli), w której ten się znajduje. Po drugie podkreśla również nieunikniony wpływ oddziaływań termodynamicznych. Według niego ruchy każdego z łańcuchów są silnie sprzężone i prowadzą do osiągnięcia konfiguracji, która minimalizować będzie fluktuacje gęstości w celu podtrzymania ciągłego profilu gęstości na granicy faz. Podsumowuje, że te oba współzależne efekty prowadzą w rezultacie do drastycznych zmian dynamiki globalnej łańcuchów poliizoprenowych w kopolimerze. Przeprowadzone przez autora doświadczenia z rozpuszczalnikiem selektywnym (wyłącznie blok poliizoprenowy był czuły na zastosowany rozpuszczalnik) [141] zdają się potwierdzać zaproponowany model. Wraz ze wzrostem rozcieńczenia roztworu, zachowanie relaksacji normal mode w kopolimerze coraz bardziej przypominać zaczynało to zaobserwowane w czystym poliizoprenie. Kolejnym wynikiem przemawiającym za modelem Yao jest porównanie relaksacji normal mode w kopolimerach o odmiennej morfologii domenowej, wykonane przez Adachi’ego [135]. Badał on kopolimery o architekturze lamelarniej, cylindrycznej (cylindry polistyrenowe w matrycy poliizoprenowej) oraz sferoidalnej (sfery polistyrenowe w matrycy

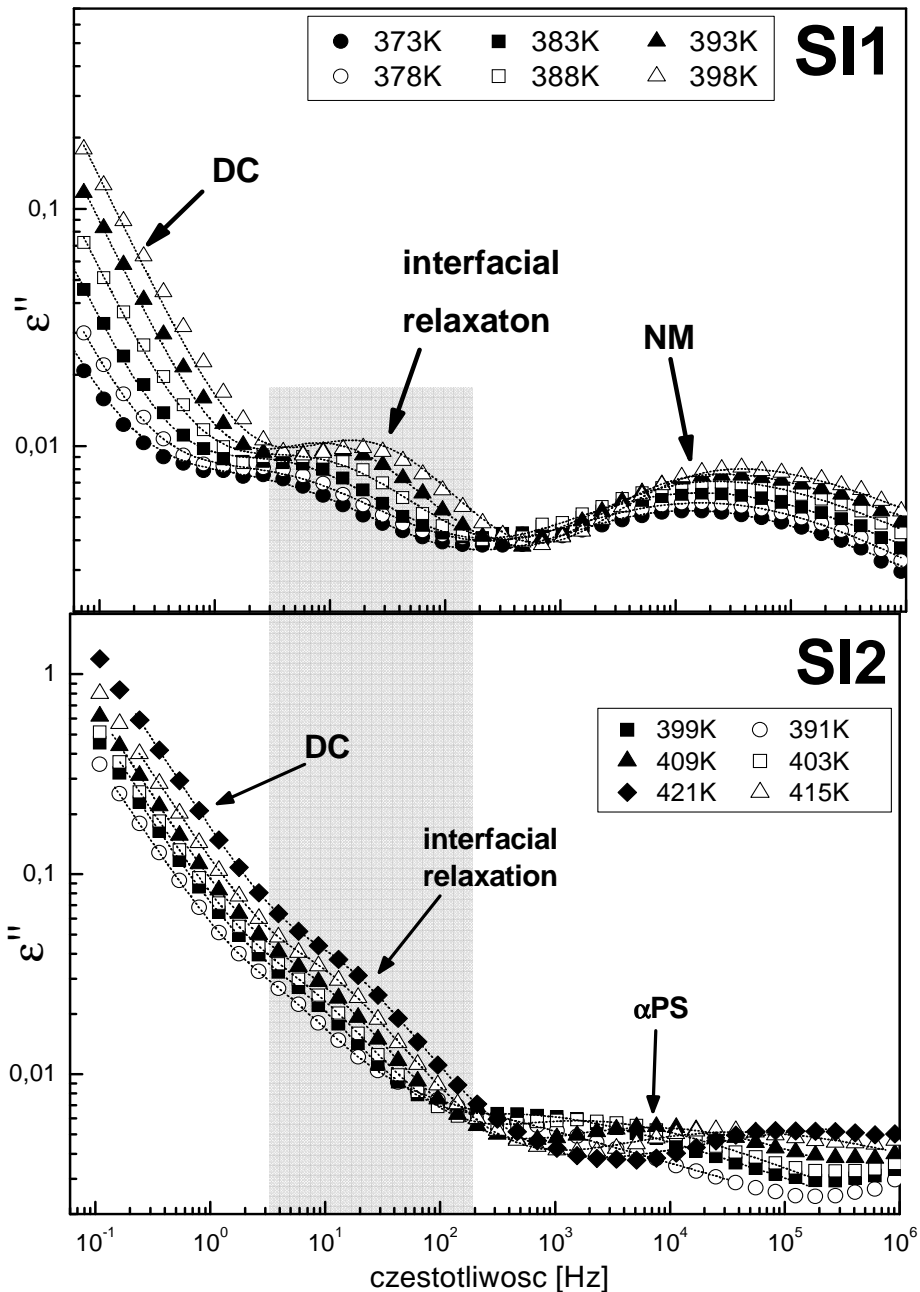
poliizoprenowej). Zaobserwował, że wraz ze wzrostem udziału bloku polistyrenowego (w kolejności układy: sferoidalny, cylindryczny, lamelarny) zwiększa się rozkład czasów korelacji w procesie „normal mode” PI. Wynik ten jest zdaniem Adachi’ego konsekwencją zachowania ciągłości profilu gęstości na granicy faz, który prowadzi do rozciągnięcia fragmentu łańcucha poliizoprenowego, znajdującego się w pobliżu wiązania kowalentnego z polistyrenem. Stopień tego rozciągnięcia jest ściśle zależny od typu morfologii domenowej. Według autora układ typu lamelarnego charakteryzuje się największym pofałdowaniem polimeru na granicy faz w związku z czym znaczna część łańcuchów PI znajduje się wówczas pod wpływem sztywnych bloków polistyrenowych.

Poniższy rysunek (rys. 7.31) ma na celu zobrazowanie alternatywnego modelu, który naszym zdaniem mógłby tłumaczyć silny wpływ architektury lamelarniej na dynamikę globalną poliizoprenu. Przedstawiono na nim trzy przykładowe konfiguracje łańcucha poliizoprenowego w przestrzeni międzylamelarnej: a) prawie cały łańcuch PI znajduje się w obrębie domeny poliizoprenowej. Możemy się zatem spodziewać, że w tym przypadku reorientacje wektora łączącego oba końce łańcucha („end-to-end”) powinny w pewnym stopniu odzwierciedlać dynamikę obserwowaną w czystym poliizoprenie. b) oba końce łańcucha znajdują się w przestrzeniach międzyfazowych. Dynamika wektora „end-to-end” może być wówczas znacznie zahamowana. Obserwujemy zatem poszerzenie rozkładu czasów korelacji reorientacji globalnych łańcucha w kierunku niższych częstości, c) środkowy fragment łańcucha został „zablokowany” w przestrzeni międzyfazowej. W takim przypadku ruch łańcucha powinniśmy rozważać dwustopniowo: połowa łańcucha podlega dynamice ograniczonej podobnie jak pokazuje to przypadek b), druga połowa zachowywać się będzie natomiast podobnie do łańcucha przedstawionego w przykładzie a) z tą jednak różnicą, że długość łańcucha będzie wtedy znacznie krótsza (mniejsza liczba segmentów). W konsekwencji obserwowalibyśmy poszerzenie rozkładu czasów korelacji w kierunku wyższych częstości.



Rys. 7.31 trzy scenariusze: a) prawie cały łańcuch znajduje się w otoczeniu poliizoprenu, b) oba końce łańcucha znajdują się pod wpływem sztywnego polistyrenu w przestrzeniach międzyfazowych, c) fragment łańcucha znajduje się w obszarze międzyfazowym.

Zakładając, że w obrębie próbki mamy do czynienia z pewną populacją łańcuchów spełniających trzy przedstawione powyżej scenariusze, możemy wytłumaczyć znaczne poszerzenie rozkładu czasów korelacji w procesie ‘normal mode’ w kopolimerach.

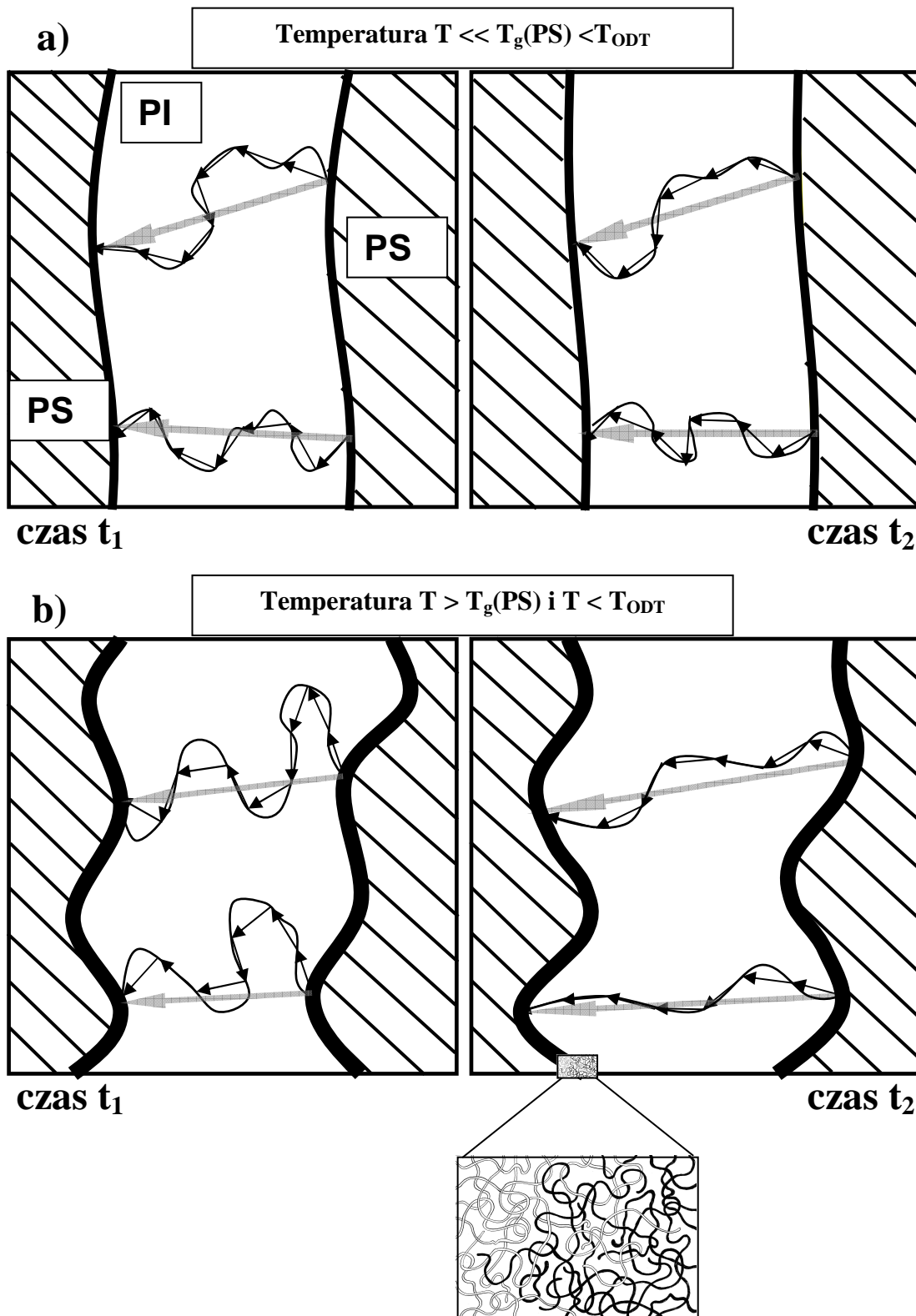


Rys. 7.32 W przypadku obu kopolimerów zaobserwowano relaksację płaszczyzn międzyfazowych w tym samym zakresie niskich częstotliwości.

Na powyższym rysunku przedstawiono bardzo ciekawy efekt związany z tak zwaną „conformal interfaces relaxation” [110, 127]. Zjawisko to według Karatasos’a [127] może być związane z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w kopolimerach blokowych. Dynamika tego procesu jest zdecydowanie wolniejsza aniżeli relaksacja strukturalna polistyrenu, natomiast amplituda tej relaksacji jest ściśle związana z metodą preparatyki filmów polimerowych. Zarówno badania spektroskopowe jak również wyniki symulacji komputerowych [128] pokazują, że intensywność tego wolnego procesu wzrasta wraz z pojawieniem się większych

obszarów o spójnej i jednorodnej architekturze lamelarniej, natomiast mechanizm tej relaksacji związany jest z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w kierunku prostopadłym do powierzchni tych płaszczyzn. Według autorów zjawisko to może być obserwowane za pomocą spektroskopii dielektrycznej, jako że wywołuje ruchy całych łańcuchów poliizoprenowych. W efekcie częstość tego procesu jest bezpośrednio związana z ciężarem molekularnym bloków PI (grubością lameli). Zaobserwowano, że proces ten jest wolniejszy dla kopolimerów o większym ciężarze molekularnym. Potwierdzają to również przedstawione na rysunku 7.32 wyniki, które pokazują, że relaksacja płaszczyzn międzyfazowych w przypadku cięższego kopolimeru zaobserwowana była w wyższych temperaturach. Należy również podkreślić, że dynamika tego procesu wykazuje całkiem silną zależność temperaturową co widoczne jest na mapach aktywacyjnych (rysunek 7.34).

Rysunek 7.33 podejmuje próbę interpretacji mechanizmu relaksacji międzyfazowej, która stanowić może zapowiedź etapu przejściowego pomiędzy fazą uporządkowaną o ściśle określonej architekturze domenowej a układem nieuporządkowanym charakterystycznym dla temperatur wyższych od T_{ODT} . W temperaturach zdecydowanie poniżej T_{ODT} płaszczyzna międzyfazowa powinna być stosunkowo łatwo definiowalna oraz stabilna w czasie. Innymi słowy obszar rozgraniczający dwie fazy jest wówczas niewielki (grubości rzędu 2 nm) i nie podlega on znacznym fluktuacjom ponieważ nie pozwala na to sztywna domena polistyrenowa (patrz rysunek 7.33a). Powyżej temperatury zeszklenia charakterystycznej dla domeny polistyrenowej ($T > T_g(PS)$) sytuacja ulega zmianie. Mobilność łańcuchów PS wzrasta i w związku z tym niewykluczone stają się zmiany geometrii domen polistyrenowych. Ponadto przylegająca faza poliizoprenowa odznacza się w tych temperaturach wyraźnie cieczowym charakterem. Warunki takie prowadzić mogą w efekcie do znacznych fluktuacji geometrii płaszczyzn międzyfazowych. Na rysunku 7.33b przedstawiono w sposób poglądowy jak ruch płaszczyzn międzyfazowych mógłby wpływać na konformację łańcucha PI oraz na jego dynamikę globalną (dla uproszczenia założono, że oba końce łańcucha PI są przyłączone do bloków PS tak jak miało by to miejsce w przypadku kopolimeru trójblokowego PS-PI-PS). Fluktuacje płaszczyzn międzyfazowych o określonej częstości prowadzić mogą zatem do zmian zarówno położenia jak również długości wektora łączącego oba końce łańcucha poliizoprenowego. Modulacje czasowe tego typu powinny być zatem obserwowalne dzięki spektroskopii dielektrycznej.



Rys. 7.33 Próba interpretacji mechanizmu relaksacji „conformal interfaces relaxation”.

Alternatywną interpretacją występowania niskoczęstotliwościowego maksimum $\epsilon''(\omega)$ przedstawionego na rysunku 7.32 może być również tak zwana relaksacja Maxwell'a-Wagner'a-Sillars'a (MWS) [142, 143], która jest charakterystyczna dla układów heterogenicznych. Poszczególne fazy takich układów charakteryzują się różnymi wartościami przenikalności elektrycznej. W związku z tym część nośników ładunku znajdujących się w obrębie próbki zatrzymuje się w obszarach płaszczyzn międzyfazowych podczas swojej wędrówki wywołanej na skutek przyłożonego zewnętrznego napięcia [144]. Prowadzi to do separacji ładunków podobnie jak ma to miejsce w przypadku złącza typu n-p. Wartość stałej czasowej opisującej relaksację MWS τ_{MWS} związana jest ze swobodą przepływu nośników ładunku. Im wyższe jest przewodnictwo tym krótsze staje się τ_{MWS} . Oznacza to, że za relaksację międzyfazową Maxwell'a-Wagner'a-Sillars'a odpowiadają te same ładunki, które przyczyniają się do zjawiska przewodnictwa omowego (direct current) w zakresie niskich częstotliwości.

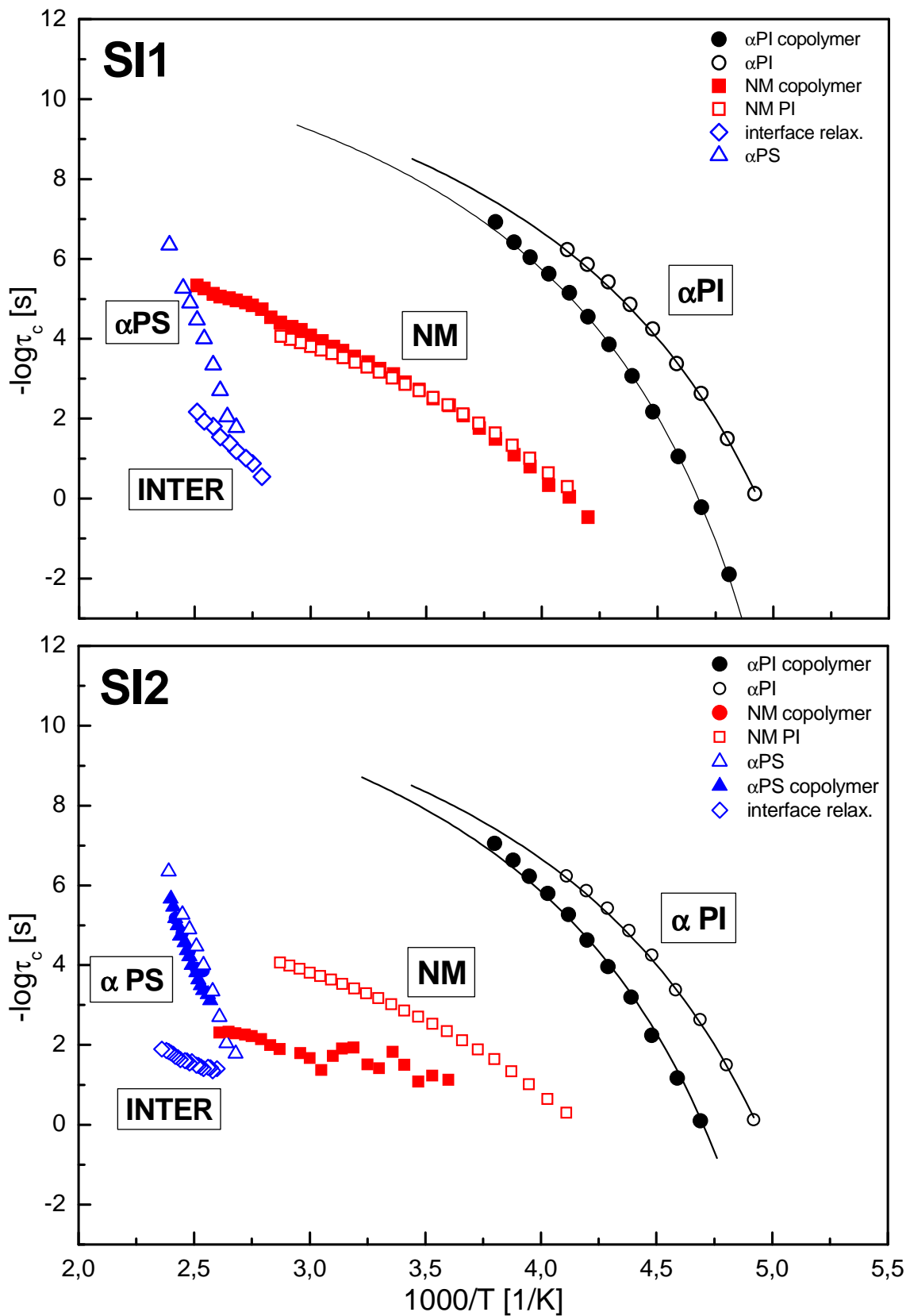
Na rysunku 7.34 przedstawiono zbiorcze mapy aktywacyjne, na których zaprezentowane są temperaturowe zależności czasów korelacji dla wszystkich procesów relaksacyjnych, które zaobserwowaliśmy w kopolimerach SI oraz w homopolimerach PI oraz PS. Reprezentacja ta w przejrzysty sposób pokazuje oraz potwierdza zaobserwowane wcześniej efekty:

- a) w przypadku kopolimerów relaksacja alfa poliizoprenu (zaznaczona symbolem ●) jest przesunięta w kierunku wyższych temperatur w stosunku do tego samego procesu obserwowanego dla czystego poliizoprenu (symbol ○). Zależność temperaturowa czasów korelacji wykazuje nieliniowy charakter i opisana jest zgodnie z równaniem VFT (patrz rys. 7.34 linia ciągła). Wartości parametrów B oraz T_0 przedstawiono w tabelce.

próbka	PI	SI1	SI2
τ_o [s]	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$
B [K]	1285	1417	1310
D	8	8.53	7.8
T_0 [K]	159	166	168

- b) Relaksacja „normal mode” poliizoprenu przesuwana się w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego.

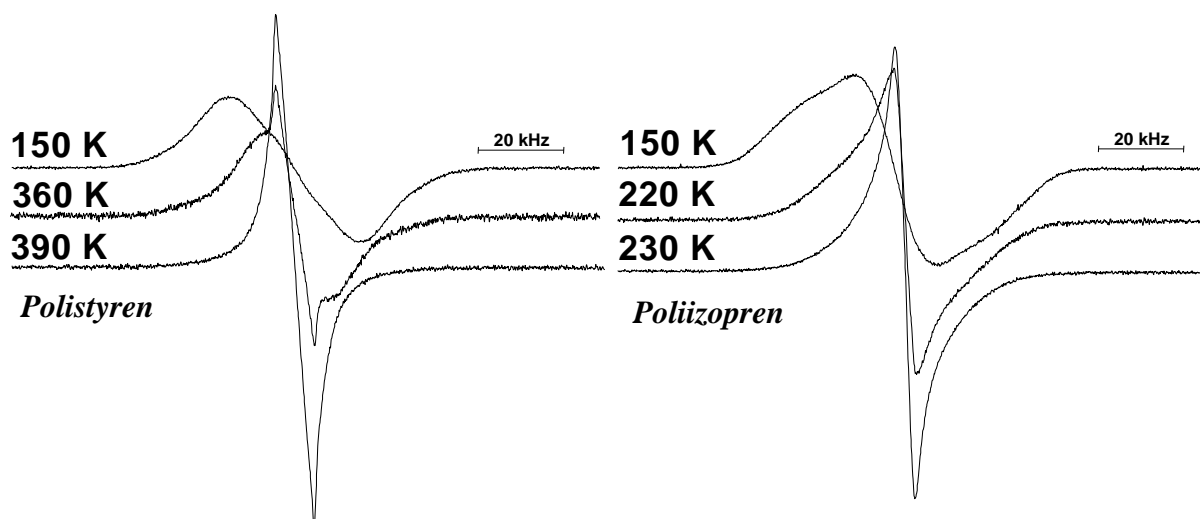
- c) Charakter temperaturowych zmian czasów korelacji związanych z relaksacją alfa obserwowaną w kopolimerze SI2 jest bardzo podobny do tego, który zarejestrowano w czystym polistyrenie. W przypadku kopolimeru pojawia się nieznaczne przesunięcie alfa relaksacji PS w kierunku wyższych temperatur. Związane jest to ze zjawiskiem wzrostu temperatury zeszklenia wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego w pewnym zakresie mas [145]. Temperatura przejścia szklistego określona dla PS ($M_n=30\ 000$, $T_g=360\ K$) jest o 20 stopni niższa aniżeli T_g charakterystyczne dla domeny polistyrenowej w kopolimerze SI2 ($T_g=380\ K$).
- d) Zaobserwowano dodatkową niskoczęstotliwościową relaksację, która ujawnia się w zakresie wysokich temperatur. Jest to tak zwana „conformal interfaces relaxation” związana z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w kopolimerze. Zależność temperaturowa tego procesu, choć wyraźna, jest zdecydowanie słabsza od silnej zależności temperaturowej czasów korelacji, charakterystycznej dla relaksacji alfa PS. Zauważono, że wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego proces ten przesuwa się w kierunku wyższych temperatur. Zależność od ciężaru molekularnego wskazuje, że mechanizm relaksacji płaszczyzn międzyfazowych może być związany z ruchami globalnymi łańcuchów poliizoprenowych.



Rys. 7.34 zależności czasu korelacji od odwrotności temperatury (mapy aktywacyjne) dla SI1, SI2, PI oraz PS. Linia ciągłą zaznaczono dopasowanie funkcji VFT.

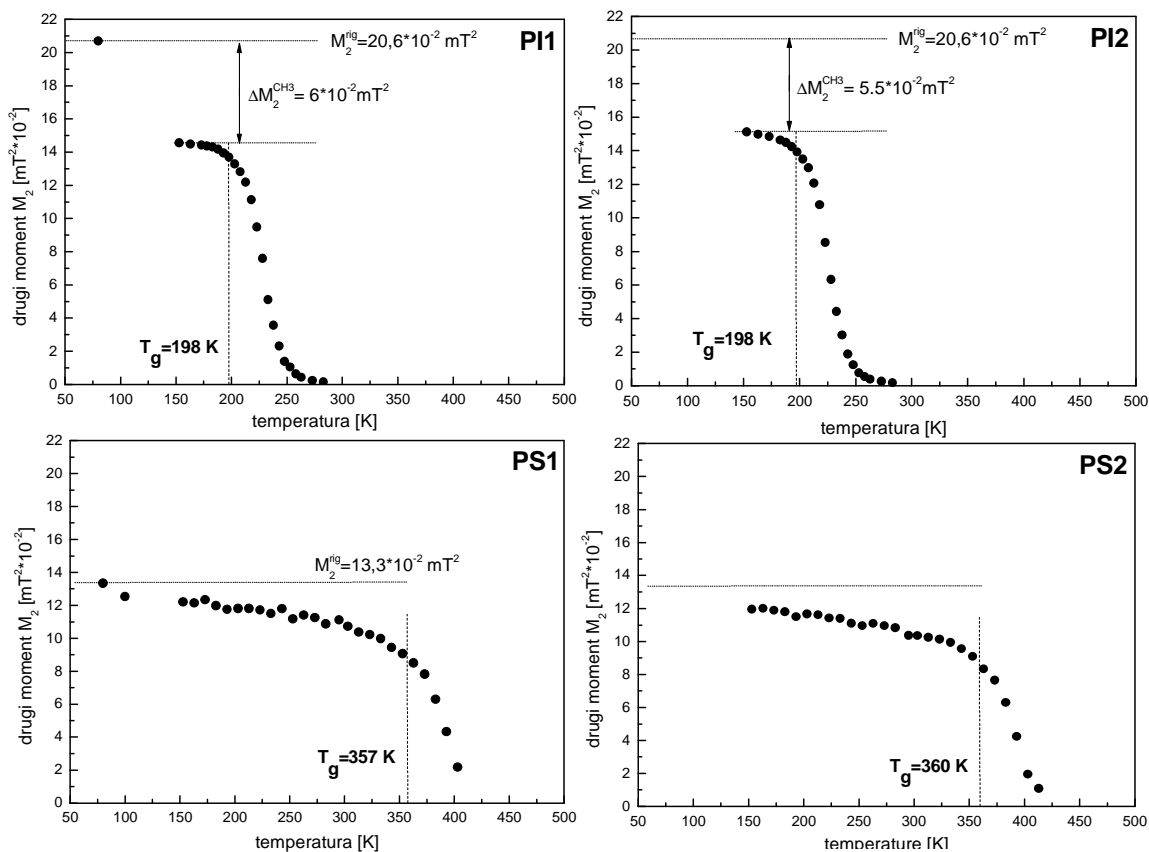
7.3 Analiza wyników otrzymanych dzięki metodzie fali ciągłej

Wykonano temperaturowe pomiary drugiego momentu M_2 linii ^1H NMR dla badanych próbek: PI, PS oraz SI. Zakresy temperaturowe dobrane w poszczególnych eksperymentach związane były ściśle z właściwościami termicznymi badanych substancji. Poliizopren charakteryzujący się stosunkowo niską temperaturą zeszklenia zmierzono w zakresie temperatur od 153 K do 283 K. W przypadku PI1 wykonano również pojedynczy pomiar w temperaturze ciekłego azotu ~ 80 K. Zakres temperatur wybrany w pomiarach polistyrenu wynosił od 153K do 413 K. W przypadku PS1 zarejestrowano również widmo ^1H NMR w temperaturach 80 K oraz 100K. Kopolimery zmierzono w następujących zakresach temperatur: SI1 od 80 K do 403 K, SI2 od 80 K do 428 K.



Rys. 7.35 Widma ^1H NMR dla polimerów PS1 oraz PI1.

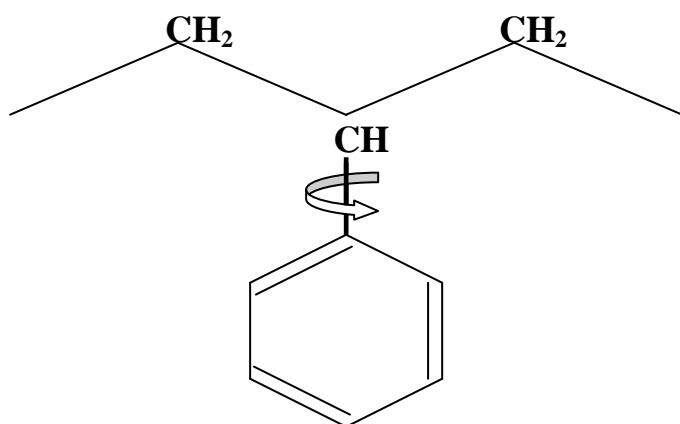
Na powyższym rysunku przedstawiono widma protonowe NMR zarejestrowane dla polistyrenu PS1 oraz poliizoprenu PI1 w trzech wybranych temperaturach. W temperaturze 150 K zarówno PS jak również PI charakteryzuje się szeroką linią NMR (kilkadziesiąt kHz) wskazującą na znaczący wpływ pól lokalnych na kształt widma. Oznacza to, że ruchy molekularne związane z łańcuchem głównym polimeru są w tej temperaturze zamrożone. Wraz ze wzrostem temperatury (w okolicach temperatury zeszklenia $T_g^{\text{PS1}}=357\text{K}$ oraz $T_g^{\text{PI1}}=198\text{K}$) zanikać zaczyna stopniowo składowa szeroka linii NMR na rzecz wąskiego sygnału cieczowego. Dzieje się tak na skutek uśredniania wpływu pól lokalnych w wyniku reorientacji segmentów łańcucha. Ponieważ zmiana kształtu widma przekłada się bezpośrednio na wartość parametru drugiego momentu, badania temperaturowych zależności M_2 stanowią cenną metodę detekcji ruchów molekularnych.



Rys. 7.36. Temperaturowe zależności drugiego momentu dla polimerów PI1, PI2, PS1, PS2.

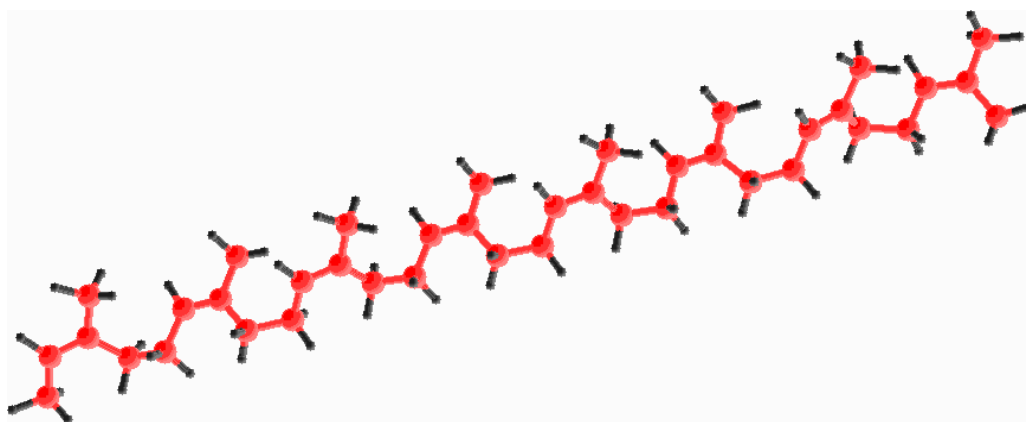
Rysunek 7.36 przedstawia temperaturowe zależności M_2 dla czterech polimerów: PI1, PI2, PS1, PS2. W każdym przypadku zaobserwować można znaczącą redukcję M_2 powyżej temperatury przejścia szklistego T_g . Pionową linią przerywaną zaznaczono na wykresach wartości temperatur przejścia szklistego otrzymanych na podstawie pomiarów kalorymetrycznych DSC. Biorąc pod uwagę fakt, że wartość temperatury T_g zależy od warunków przeprowadzenia eksperymentu [18] i zależy między innymi od szybkości grzania/chłodzenia, można uznać, że wyniki DSC oraz $M_2(T)$ wykazują dużą zgodność. W przypadku polistyrenu obserwuje się dodatkowo powolną, sukcesywną redukcję M_2 wraz ze wzrostem temperatury, poniżej T_g . Aby wytłumaczyć to zjawisko należy uwzględnić dynamikę grup bocznych polistyrenu, czyli ruchy oscylacyjne grup fenyłowych [146-148] (rys. 7.37). Ze względu na duży rozkład głębokości barier energetycznych, część pierścieni porusza się już w temperaturach około 100 K natomiast inne są w tych warunkach wciąż „zamrożone”. Podgrzanie próbki aktywuje reorientacje coraz większej populacji grup fenyłowych co prowadzi do coraz efektywniejszego uśredniania oddziaływania dipolowego. Również dynamika grup metylowych w łańcuchach poliizoprenowych prowadzi do znacznej redukcji drugiego momentu co zaobserwować można na rysunku 7.36 PI1 gdzie

różnica w wartościach M_2 zmierzonych w temperaturze 80K i temperaturze 150K wynosi około $6 \cdot 10^{-2} \text{ (mT)}^2$.



Rys. 7.37 Wiązanie, wokół którego wykonuje oscylacje pierścień w łańcuchu PS.

W celu oszacowania wartości drugiego momentu dla sieci sztywnej w poliizoprenie, skonstruowano przy pomocy programu ACD/ChemSketch Freeware[®] krótki fragment łańcucha (10 merów) cis-poliizoprenu (rys.7.38). Założono stałą odległość międzyprotonową w grupach metylowych oraz metylenowych wynoszącą $r_{ij}=0.179 \text{ nm}$. Na podstawie zbudowanego modelu określono odległości między jądrami wodoru w łańcuchu. Ze względu na to, że wartość drugiego momentu M_2 jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi r_{ij} , brano pod uwagę tylko jądra z najbliższego otoczenia (do $\sim 0.6 \text{ nm}$). W analizie nie uwzględniono występowania sąsiednich łańcuchów co oczywiście stanowi duże uproszczenie i nie jest zgodne z rzeczywistym układem gdzie na skutek oddziaływań INTER-molekularnych (międzyłańcuchowych) wartość drugiego momentu wzrasta.



Rys. 7.38 Skonstruowany za pomocą programu ACD/ChemSketch Freeware[®] fragment łańcucha cis-poliizoprenu.

Wartość drugiego momentu M_2 dla sztywnego modelu cis-poliizoprenu obliczono zgodnie ze wzorem Van Vlecka (równanie 2.50 .rozdział 2.7)

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{j \neq k}^N \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (7.1)$$

W rezultacie otrzymano następujący wynik $M_2(\text{intra})=0.1842 \text{ [mT}^2]$. gdzie nazwa (intra) odnosi się do oddziaływań w obrębie jednego tylko łańcucha.

Szybka rotacja grupy metylowej (częstotliwość obrotów wyższa aniżeli szerokość linii NMR wyrażona w Hz) wokół osi trzykrotnej prowadzi do zmniejszenia wartości $M_2(\text{CH}_3)$ do jednej czwartej jej wartości obserwowanej dla sieci sztywnej $M_2(\text{CH}_3)=(1/4)M_2^{\text{rig}}(\text{CH}_3)$ [149]. Wykorzystując ten fakt obliczono wartość $M_2(\text{PI})$ z uwzględnieniem ruchu grup metylowych. Wyniosła ona $M_2(\text{intra})=0.126 \text{ [mT}^2]$. Porównując dane eksperymentalne (rys.7.36) (przybliżona wartość M_2 dla plateau zaobserwowanego przed przejściem szklistym $M_2 \sim 0.148 \text{ mT}^2$) z otrzymanym wynikiem teoretycznym, oszacowano następnie wpływ oddziaływań INTER-molekularnych w poliizoprenie:

$$M_2(\text{inter}) \approx M_2(\text{eksperyment}) - M_2(\text{intra}) = 0.148 - 0.126 = \mathbf{0.022 \text{ [mT}^2]}$$

Szacowana wartość drugiego momentu dla sieci sztywnej w poliizoprenie wyniesie zatem $M_2^{\text{rig}}=M_2(\text{intra}) + M_2(\text{Inter}) = \mathbf{0.2064 \text{ [mT}^2]}$

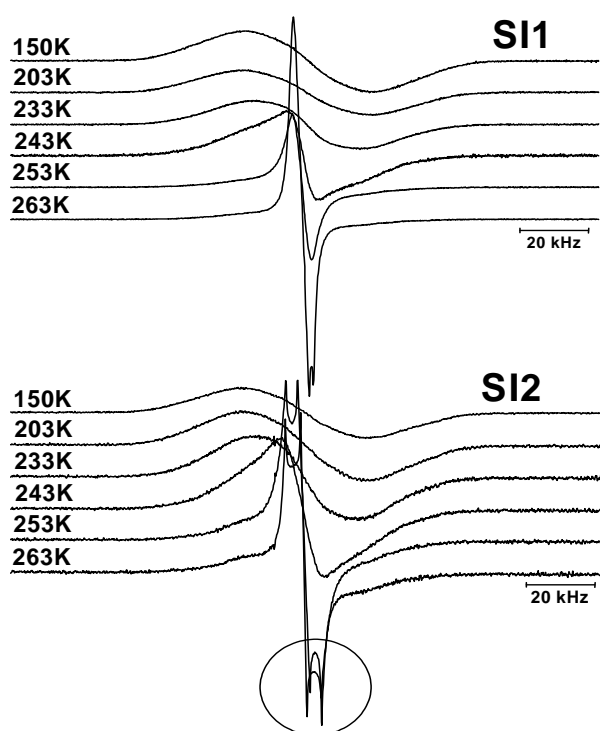
W analogiczny sposób wykonane zostały obliczenia dotyczące sieci sztywnej polistyrenu. Jednakże skonstruowanie adekwatnego modelu łańcucha jest w przypadku polistyrenu wysoce problematyczne. Przeszkodą jest tutaj izomeria konfiguracyjna, która nie pozwala na jednoznaczną charakterystykę architektury polimeru. Wzajemne położenia grup fenylowych względem łańcucha głównego mogą być określone tylko w przypadku, wykazującego własności krystaliczne, izomeru izotaktycznego, w którym wszystkie pierścienie znajdują się po tej samej stronie. W substancjach produkowanych na skalę przemysłową mamy do czynienia z amorficznym polistyrenem ataktycznym o przypadkowej konfiguracji. Wykonano w związku z tym obliczenia wartości drugiego momentu dla kilku możliwych konfiguracji i przyjęto ostatecznie wartość średnią z uzyskanych wyników $M_2(\text{intra})=0.09 \text{ mT}^2$. Porównując $M_2(\text{intra})$ do danych eksperymentalnych (w temperaturze 80 K) zauważyć można silny wpływ oddziaływań INTER-molekularnych w polistyrenie

$$M_2(\text{inter}) \approx M_2(\text{eksperyment}) - M_2(\text{intra}) = 0.133 - 0.09 = \mathbf{0.043 \text{ [mT}^2]}$$

Ze względu na złożoność układów polimerowych, powyższe rozważania powinny być traktowane w bardziej jakościowy aniżeli ilościowy sposób. Metoda Van Vlecka świetnie

sprawdza się w przypadku substancji krystalicznych gdzie eksperymentator wspierać się może precyzyjnymi położeniami atomów określonymi na podstawie badań strukturalnych. W przypadku substancji amorficznych nie wykazujących uporządkowania dalekiego zasięgu trudno w ogóle mówić o jakiegokolwiek strukturze. Dlatego traktując poliizopren jako prosty łańcuch polimerowy o konformacji typu cis niezwykle upraszamy rzeczywisty obraz. Nie bierzemy pod uwagę bardzo wielu czynników. Między innymi: frakcji konformerów innego typu (według producenta konformery typu trans mogą sięgać nawet 15 %), wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń (w tym pozostałości monomerów, które nie przereagowały w procesie polimeryzacji), stopni swobody związanych z obrotami makromolekuły względem wiązań pojedynczych.

Na rysunku 7.39 przedstawiono widma protonowe zarejestrowane dla dwóch badanych kopolimerów w kilku wybranych temperaturach. W zakresie wysokich temperatur sygnał „cieczowy” (wąska składowa) miał zbyt dużą intensywność by można ją było prawidłowo zarejestrować. Dlatego pojawiły się na widmie pewne artefakty (zaznaczone w kółku), które nie mają żadnego znaczenia fizycznego.



Rys. 7.39 Widma ^1H NMR zarejestrowane dla badanych kopolimerów w kilku wybranych temperaturach.

Dla zebranych w różnych temperaturach widm obliczono następnie wartości parametrów drugiego momentu przedstawione na rys. 7.40 w postaci czarnych punktów. Na obu wykresach $M_2(T)$ zaobserwować można dwustopniową redukcję wartości M_2 . Zakresy temperatur, w których dochodzi do gwałtownych zmian M_2 , bardzo dobrze korelują z temperaturami przejść szklistych zaobserwowanych w eksperymencie DSC. Temperatury te naniesiono na wykresy w postaci pionowych przerywanych linii.

Białe kropki na rys. 7.40 reprezentują natomiast pewien model referencyjny zbudowany na podstawie przedstawionych wcześniej wyników otrzymanych dla homopolimerów. Znając udziały protonowe w kopolimerze, pochodzące odpowiednio od bloków poliizoprenowych f_{PI} oraz od bloków polistyrenowych f_{PS} , skonstruowano zależność $M_2^{ref}(T)$ dla hipotetycznej mieszaniny tych polimerów. Niemniej należy pamiętać, że zależność ta w żadnym stopniu nie uwzględnia oddziaływań pomiędzy łańcuchami różnych typów. Stosujemy tutaj bowiem prostą addytywność momentów uzyskanych eksperymentalnie dla czystych polimerów wchodzących w skład kopolimeru

$$M_2^{ref} = f_{PI} M_2(PI) + f_{PS} M_2(PS) \quad (7.2)$$

W przypadku kopolimerów blokowych typu PS-b-PI znajdujących się poniżej temperatury T_{ODT} (temperatura, powyżej której nie obserwujemy separacji fazowej w kopolimerach) można z pewnym przybliżeniem zaniedbać oddziaływania pomiędzy łańcuchami obu typów. Kopolimery wykazujące własności samoorganizacji charakteryzują się bowiem budową domenową. W efekcie separacji fazowej powstają periodyczne struktury o wymiarach porównywalnych z rozmiarami makromolekuły (odległości rzędu dziesiątek nm) przy czym każda z domen zbudowana jest z łańcuchów jednego typu. Zatem oddziaływania pomiędzy łańcuchami PS oraz PI mogą mieć miejsce jedynie na granicy faz w obszarze tak zwanych płaszczyzn międzyfazowych. Prawdopodobnie dlatego w zakresie najniższych temperatur (150÷175 K) zaobserwowano całkiem dużą zgodność pomiędzy wynikami eksperymentalnymi (czarne punkty) a punktami reprezentującymi prosty model addytywny (białe punkty) opisany równaniem 7.2. Okazuje się jednak, że wraz ze wzrostem temperatury zgodność ta jest coraz mniejsza. W przypadku próbki SI1 oraz SI2 można odnotować dwa znaczące odstępstwa:

- Temperatura, w której obserwujemy redukcję drugiego momentu związaną z przejściem szklistym w obrębie bloków poliizoprenowych, wzrasta w stosunku do tej, którą obserwowaliśmy dla czystego PI. Różnica ta wynosi około 15 stopni Kelvina i bardzo dobrze koreluje z wynikami DSC ($T_g^{PI1}=198$ K, $T_g^{SI1}(PI)=212$ K, $T_g^{PI2}=197$ K, $T_g^{SI2}(PI)=211$ K) oraz wynikami spektroskopii dielektrycznej.

- W przypadku kopolimerów, wartość redukcji drugiego momentu powyżej $T_g(\text{PI})$ jest zdecydowanie mniejsza aniżeli ta przewidywana na podstawie modelu addytywnego.

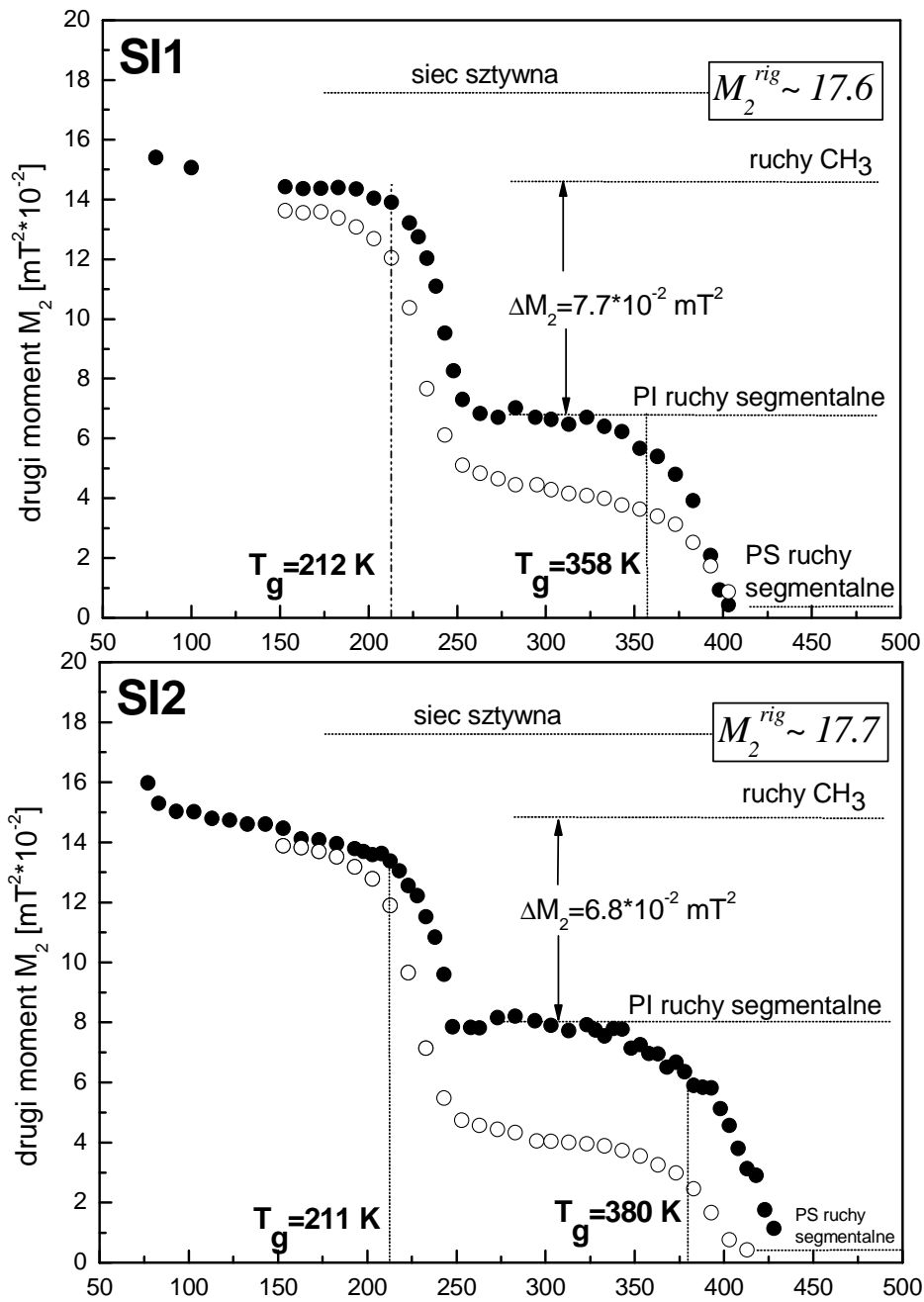
Oznaczało by to, że sztywne łańcuchy polistyrenowe wywierają znaczący wpływ na dynamikę molekularną poliizoprenu. Po pierwsze, odnotowujemy wzrost temperatury zeszklenia, który świadczyć może o usztywnieniu części łańcuchów poliizoprenowych w domenach kopolimeru. Innymi słowy zwiększa się bariera energetyczna dla ruchów segmentalnych (zmiany konformacyjne typu trans – gauche). Po drugie, zmniejszenie wartości redukcji M_2 w kopolimerach sygnalizuje, że część łańcuchów poliizoprenowych jest unieruchomiona pomimo przekroczenia charakterystycznej temperatury $T_g(\text{PI})$. Precyzyjniej rzecz ujmując, dotyczy to najprawdopodobniej tych elementów łańcucha poliizoprenowego, które znajdują się pod bezpośrednim wpływem sztywnych bloków polistyrenowych, w obszarze płaszczyzn międzyfazowych.

Biorąc pod uwagę redukcję M_2 związaną z przejściem szklistym w obrębie bloków polistyrenowych, w przypadku kopolimeru SI1, zaobserwować można dużą zgodność wyników eksperymentalnych z modelem addytywnym. Również wyniki DSC ($T_g^{(\text{PS1})}=357\text{ K}$, $T_g^{(\text{SI1})}(\text{PS})=358\text{ K}$) bardzo dobrze korelują ze sobą w tym przypadku. Zdecydowanie mniejszą zgodność wykazują natomiast dane otrzymane dla kopolimeru SI2. Powodem tego jest znaczna różnica ciężarów molekularnych homopolimeru PS2 (30 000) oraz bloku styrenowego SI2 (45 000). W pewnych granicach, wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego, wzrasta również T_g polistyrenu [145, 150, 151]. Różnica pomiędzy temperaturami $T_g^{\text{PS2}}=360\text{ K}$ a $T_g^{(\text{SI1})}(\text{PS})=380\text{ K}$ wynosi aż 20 stopni Kelvina. Dlatego temperatura, w której obserwujemy redukcję drugiego momentu związaną z przejściem szklistym w obrębie bloków polistyrenowych, wzrasta w stosunku do tej, którą obserwowaliśmy dla czystego PS (o około 20 stopni Kelvina).

W celu oszacowania wartości drugiego momentu linii NMR dla sieci sztywnej M_2^{rig} , w przypadku kopolimerów, skorzystano z modelu addytywnego.

$$M_2^{\text{rig}} \approx f_{\text{PI}} M_2^{\text{rig}}(\text{PI}) + f_{\text{PS}} M_2^{\text{rig}}(\text{PS}) \quad (7.3)$$

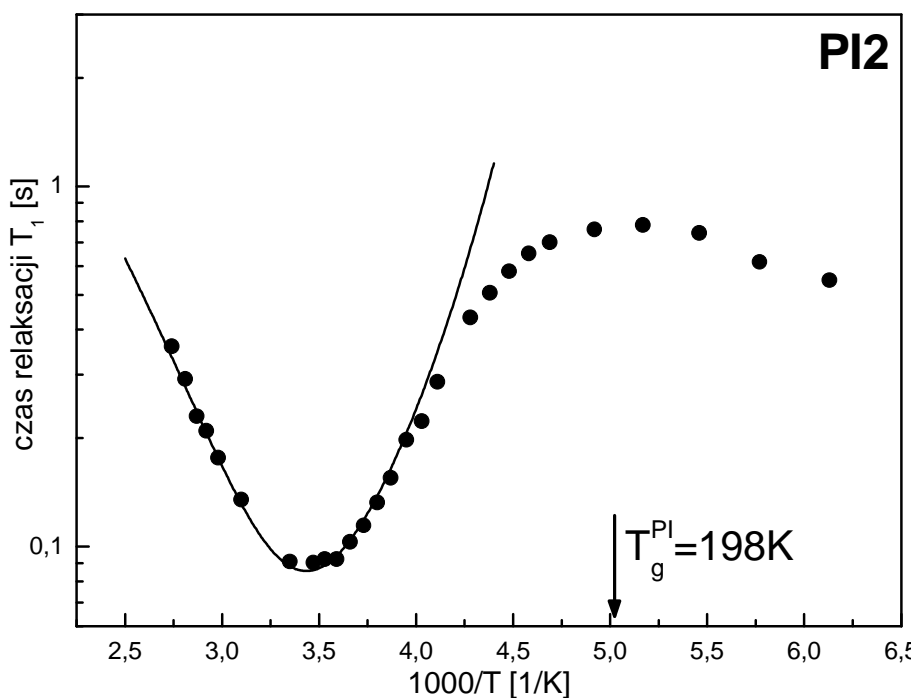
gdzie $M_2^{\text{rig}}(\text{PI})$ oraz $M_2^{\text{rig}}(\text{PS})$ są wartościami drugiego momentu dla sieci sztywnej uzyskanymi odpowiednio dla czystego poliizoprenu oraz polistyrenu. Natomiast f_{PI} oraz f_{PS} są udziałami protonowymi PI oraz PS w kopolimerze. Równanie to nie uwzględnia w pełni oddziaływań mających miejsce w badanym układzie, jednakże stanowi całkiem dobre przybliżenie. Uzyskane wartości przedstawione są na wykresie 7.40 w czarnych ramkach i zaznaczone są poziomą przerywaną linią.



Rys. 7.40 Temperaturowe zależności drugiego momentu zmierzone dla kopolimerów (●) oraz zależność $M_2^{ref}(T)$ (○).

7.4 Analiza temperaturowych zależności czasów relaksacji spinowo-sieciowej T_1 oraz $T_{1\rho}$

7.4.1 poliizopren



Rys. 7.41 Zależność czasów relaksacji T_1 od odwrotności temperatury dla poliizoprenu PI2.

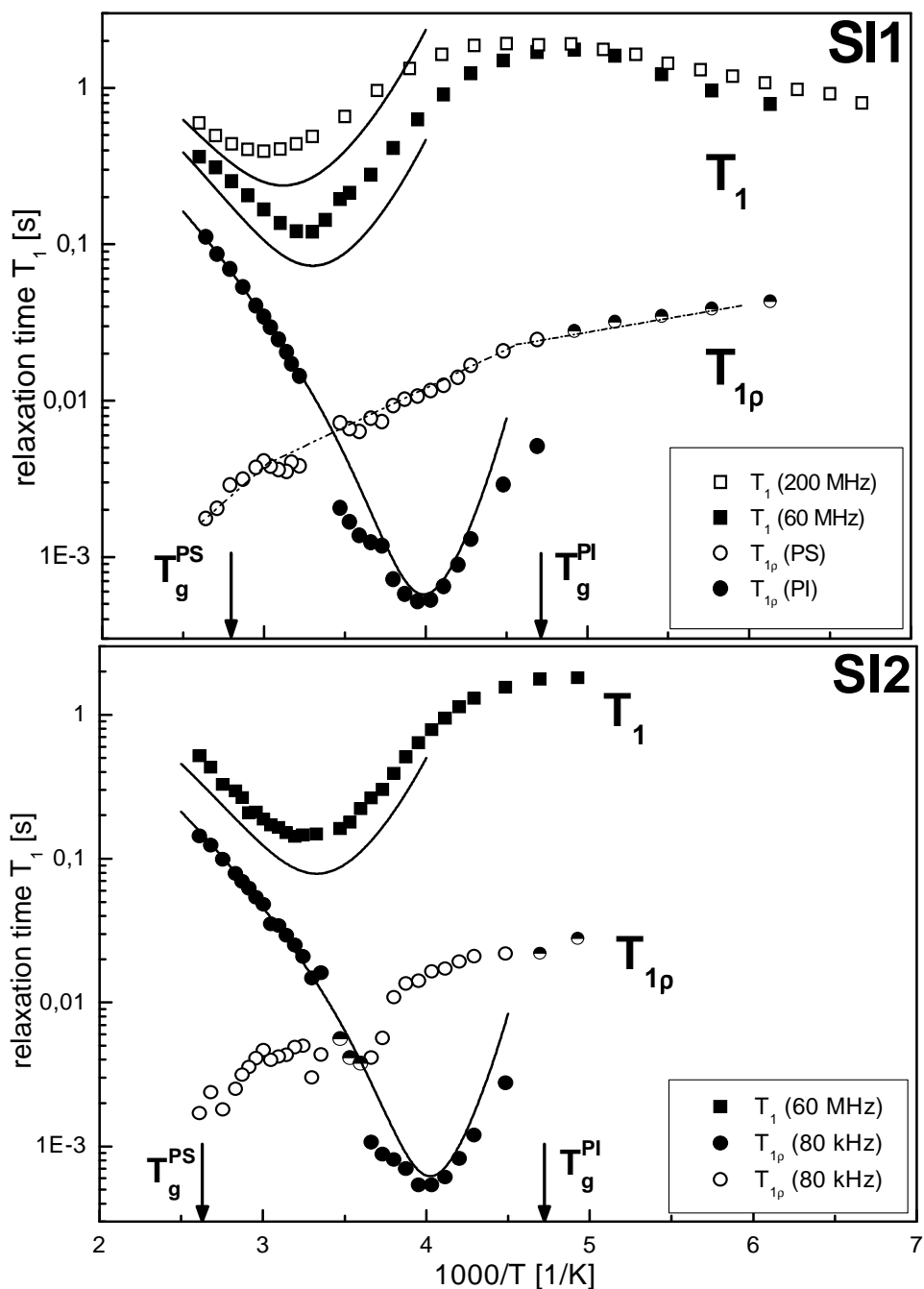
Na powyższym rysunku przedstawiono temperaturową zależność czasów relaksacji T_1 dla czystego poliizoprenu PI2 ($M_w=30000$). Pomiary wykonano na spektrometrze 60 MHz przy zastosowaniu metody nasyceniowej. W całym, badanym zakresie temperatur (163÷365 K) zaobserwowano jedno-eksponencjalny odrost magnetyzacji. Powyżej temperatury zeszklenia T_g (zaznaczonej strzałką) możemy zaobserwować stopniowe skracanie wartości czasów relaksacji T_1 aż do momentu osiągnięcia minimum. Zjawisko to związane jest z pojawieniem się segmentalnych ruchów łańcucha polimerowego [152-156], które są źródłem fluktuacji pól lokalnych o określonej częstotliwości. Gdy częstotliwość ta zbliżona jest co do wartości z częstotliwością Larmora, pojawia się wówczas charakterystyczne minimum czasów relaksacji. W celu znalezienia parametrów aktywacyjnych reorientacji segmentów łańcucha poliizoprenowego, zastosowano równanie 2.43 przy uwzględnieniu temperaturowej zależności czasów korelacji typu VFT [75] (równanie 2.46). Parametry T_0 (=159 K) oraz B (=1285) pojawiające się w równaniu 2.46 zostały ustalone na podstawie analizy wyników spektroskopii dielektrycznej (mapy aktywacyjne) [rozdział 7.2] i wprowadzone tutaj jako stałe. Uzyskane wartości parametrów

rozkładu czasów korelacji ($\alpha^{\text{NMR}}=0.75$, $\beta^{\text{NMR}}=0.45$) nieznacznie odbiegają od tych, które otrzymaliśmy dzięki badaniom dielektrycznym ($\alpha^{\text{BDS}}=0.65$, $\beta^{\text{BDS}}=0.5$) [rozdział 7.2]. Nieco niższa wartość parametru α^{BDS} , świadcząca o większym stopniu kooperatywności ruchów, jest najprawdopodobniej wynikiem dodatkowego ruchu molekularnego obserwowanego w badaniach dielektrycznych. Tak zwana relaksacja typu „normal mode”, nie widoczna w eksperymencie NMR, częściowo nakłada się na niskoczęstotliwościowe ramię alfa-relaksacji w reprezentacji $\epsilon''(\omega)$ [rozdział 7.2 rys.7.28] i może nieznacznie zaniżyć wartość parametru α^{BDS} . Pomimo wspomnianych powyżej różnic związanych z parametrami rozkładu, można zaobserwować dużą zgodność wyników BDS oraz NMR. Po pierwsze, zastosowany w obydwu przypadkach model stosunkowo dobrze pokrywa się z wynikami eksperymentalnymi. Po drugie, w analizie wyników BDS oraz NMR użyto dokładnie te same wartości parametrów T_0 , τ_0 oraz B występujących w równaniu VFT. Śledzenie tego samego procesu relaksacyjnego przy zastosowaniu dwóch komplementarnych technik spektroskopowych umożliwia eksperymentatorowi wgląd w szerszy zakres częstości reorientacji molekularnych. Poszerzamy w ten sposób tak zwane dostępne eksperymentalnie „okno czasowe”. Zaletą tą w sposób bezpośredni przedstawić można na mapie aktywacyjnej gdzie wykreślona jest zależność czasu korelacji od temperatury (rysunek 7.47).

Poniżej temperatury zeszklenia T_g zaznaczonej strzałką na rysunku 7.41, zauważyc możemy stopniowe skracanie czasów relaksacji T_1 . Związane jest ono z kolejnym procesem relaksacyjnym obserwowanym w zakresie niskich temperatur [157, 158], którego źródłem są reorientacje grup metylowych. Minimum czasów T_1 charakterystyczne dla tego ruchu molekularnego nie zarejestrowano ze względu na ograniczenia temperaturowe w przeprowadzonym eksperymencie.

7.4.2 Kopolimery

Na poniższym rysunku przedstawiono temperaturowe zależności czasów relaksacji T_1 oraz $T_{1\rho}$ dla kopolimerów SI1 oraz SI2. Pomiary T_1 wykonano na spektrometrze 60 MHz (dla SI1 dodatkowo na spektrometrze 200 MHz $\rightarrow \square$) przy zastosowaniu metody nasyceniowej. Natomiast pomiar czasów $T_{1\rho}$ wykonano wykorzystując sekwencję z ujarzmianiem spinów w polu B_1 . W przypadku pomiarów czasów relaksacji T_1 obserwowane odrosty magnetyzacji miały eksponentalny przebieg.

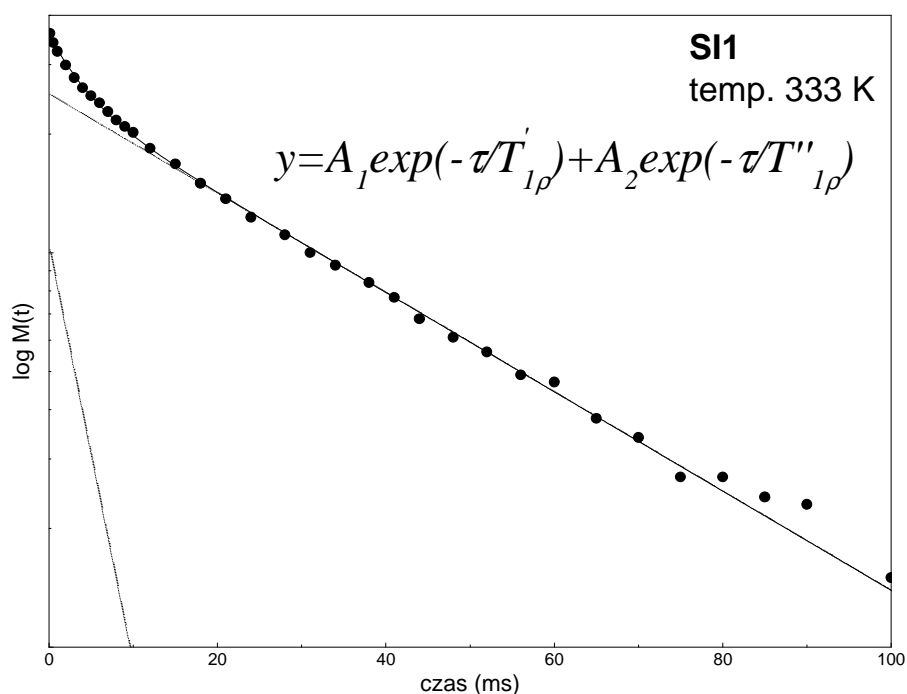


Rys. 7.42 Temperaturowe zależności czasów T_1 oraz $T_{1\rho}$ zaobserwowane dla kopolimerów SI1 oraz SI2.

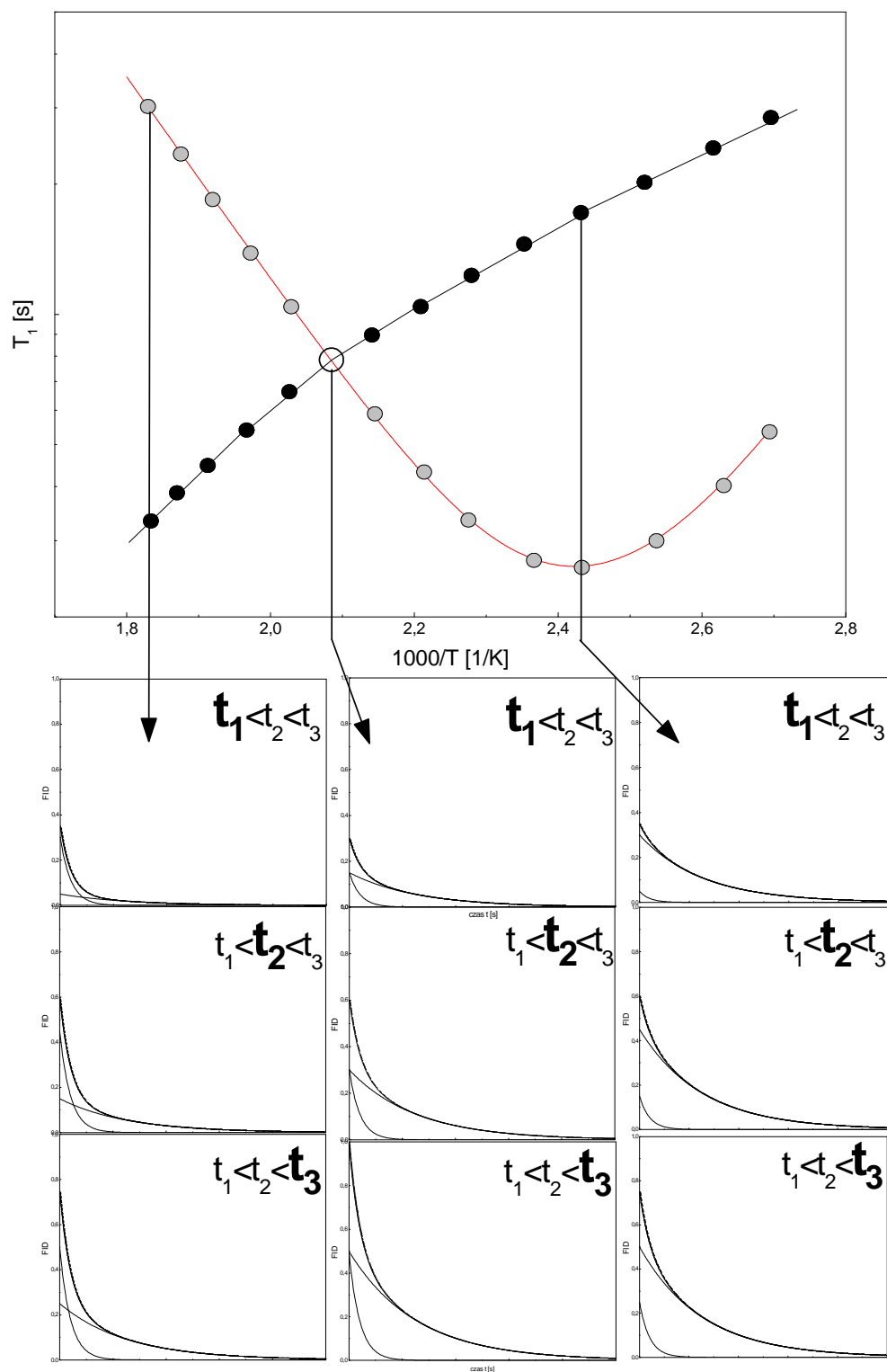
Analiza zaniku magnetyzacji w eksperymencie $T_{1\rho}$ ujawniła obecność dwóch stałych czasowych $T_{1\rho}$ (zaobserwowano nieeksponencjalny zanik magnetyzacji). Uzyskano zadowalające dopasowania (rysunek 7.43) przy zastosowaniu następującej zależności czasowej magnetyzacji $M(\tau)$

$$M(\tau) = A_1 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}'}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}''}\right) \quad (7.4)$$

Ponieważ badane kopolimery charakteryzują się budową domenową, naturalną konsekwencją było przyporządkowanie poszczególnych składowych zaniku $M(\tau)$ dwóm odrębnym fazom w układzie lamelarnym: polistyrenowej oraz poliizoprenowej. Ta pierwsza, charakteryzująca się stosunkowo wysoką temperaturą zeszklenia ($T_g \sim 358 \div 380$ K) wykazuje właściwości ciał stałych (krótkie $T_2 \rightarrow$ szybki zanik sygnału FID). Natomiast poliizopren w temperaturze pokojowej ($T_g \sim 211 \div 212$ K) zachowuje się jak typowe ciało lepko-sprężyste (dłuższe $T_2 \rightarrow$ wolniej zanikający FID). Ze względu na znaczne różnice pomiędzy czasami T_2^{PS} oraz T_2^{PI} , zaobserwowano wyraźnie dwuskładnikowy charakter sygnału FID'u (patrz rys.7.44). Obserwacja „dynamiki” poszczególnych składowych FID'u w czasie pomiaru może w znacznym stopniu ułatwić analizę przyporządkowywania odpowiedniej składowej $T_{1\rho}$ do właściwej domeny kopolimeru [159]. Analizę tą (dla przykładowego eksperymentu T_1 , w którym obserwujemy odrost magnetyzacji) w sposób poglądowy przedstawiono na rysunku 7.44. Czarne oraz jasne punkty opisują tutaj dwa czasy relaksacji T_1 (związane z dwoma składowymi odrostu magnetyzacji). Natomiast poniżej, zaprezentowano dla trzech wybranych temperatur (strzałki), zmianę kształtu FID'u dla trzech czasów $t_1 < t_2 < t_3$. W najniższej wybranej temperaturze składowa poliizoprenowa odrasta szybciej (krótsze T_1) aniżeli składowa polistyrenowa (dłuższe T_1). Odwrotna sytuacja ma miejsce w temperaturze najwyższej. W punkcie przecięcia obie składowe odrastają z jednakową stałą czasową.



Rys. 7.43 Zanik magnetyzacji (w skali logarytmicznej) obserwowany w eksperymencie z ujarzmianiem spinów w polu B_1 . Dane zarejestrowane w temperaturze 333K dla kopolimeru SI1. Linia przerywaną zaznaczono dwie składowe zaniku.

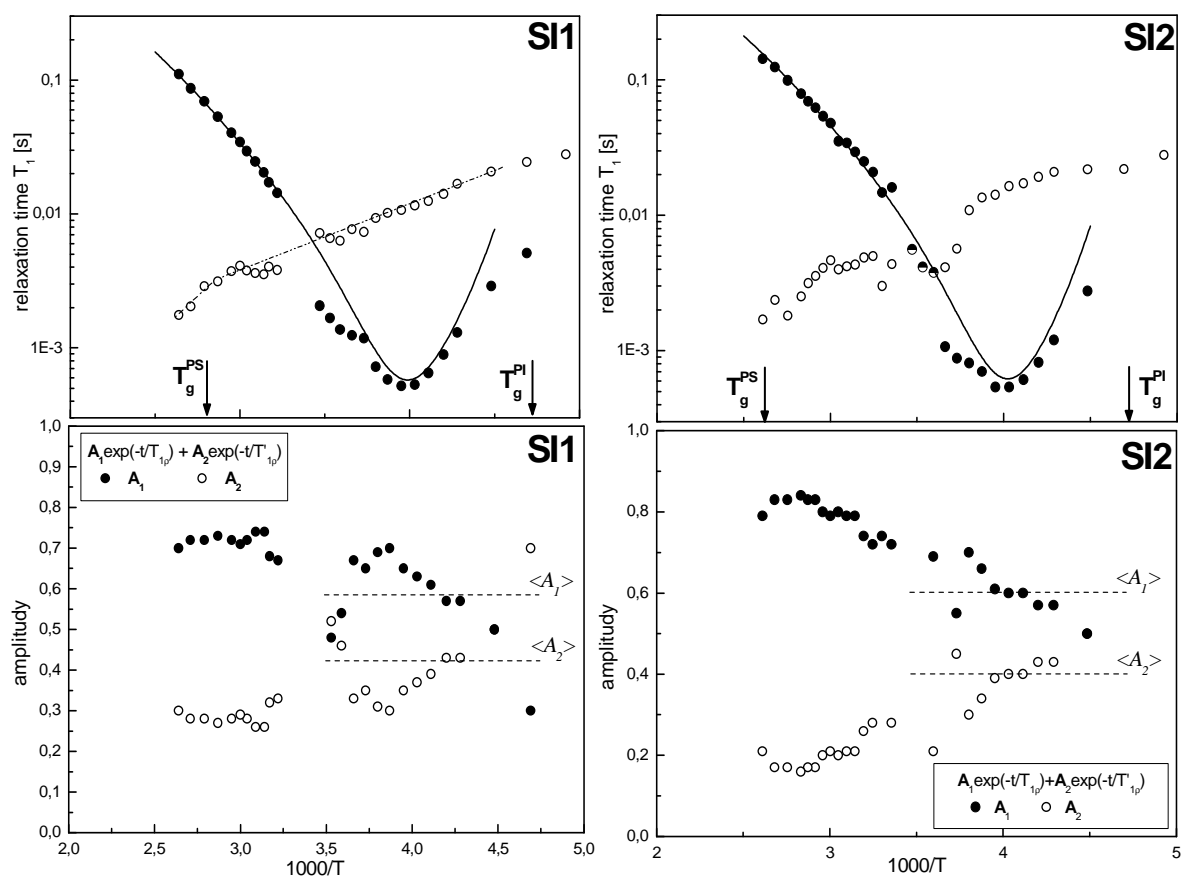


Rys. 7.44 W sposób poglądowy przedstawiono jak na podstawie analizy FID'ów możemy przypisać odpowiedni czas relaksacji do konkretnego składnika kopolimeru blokowego. Czarne punkty związane są ze składową ciała stałą FID'u (np. polistyren – krótki czas $T_2 \sim 11\mu\text{s}$) natomiast punkty jasne ze składową cieczą (np. poliizopren – długi czas T_2).

Amplitudy A_1 oraz A_2 w równaniu 7.4 powinny w teorii odzwierciedlać udziały protonowe związane z poszczególnymi składnikami kopolimeru (f_{PI} , f_{PS}), jako że wartość wektora magnetyzacji jest wprost proporcjonalna do ilości spinów (równanie 2.9). Formalnie w chwili $\tau=0$ całkowita magnetyzacja układu powinna równać się sumie magnetyzacji obserwowanych w każdej z osobnych domen $M(0)=A_1+A_2=M_{PI}+M_{PS}$. Jednakże w rzeczywistym eksperymencie sytuacja nieco się komplikuje ze względu na tak zwany czas martwy spektrometru, który praktycznie uniemożliwia detekcję magnetyzacji w chwili $\tau=0$. W rezultacie, im krótszy jest czas T_2 (składowa ciałostałowa), tym więcej sygnału stracimy w czasie pomiędzy przyłożonym impulsem wzbudzającym a początkiem detekcji FID'u w odbiorniku. Dlatego w przypadku układów dwufazowych takich jak kopolimer poli(styrenu-b-izoprenu) obserwowana amplituda A_2 , reprezentująca składową polistyrenową, może być w praktyce niższa aniżeli wartość udziału protonowego f_{PS} . Ponieważ wartość amplitud jest znormalizowana, automatycznie wzrośnie wówczas amplituda A_1 . Należy również dodać, że niezmiernie istotny jest punkt FID'u, w którym dokonujemy odczytu amplitudy sygnału. Na ogół zbieramy serię danych z początku FID'u tam gdzie ma on najwyższą amplitudę. Zakładamy bowiem, że zawiera on w sobie informację zarówno o składniku ciałostałowym jak i ciekłym. Niemniej w niektórych przypadkach warto zarejestrować wartość amplitudy FID'u w punkcie, w którym nie obserwujemy już żadnego wpływu składowej szybko zanikającej o krótkim T_2 (np. w połowie FID'u). W badanym kopolimerze obserwujemy wówczas w sposób selektywny tylko sygnał związany z poliizoprenem. Jest to dodatkowa metoda przypisywania składowych $T_{1\rho}$ do poszczególnych składników mieszaniny czy kopolimeru.

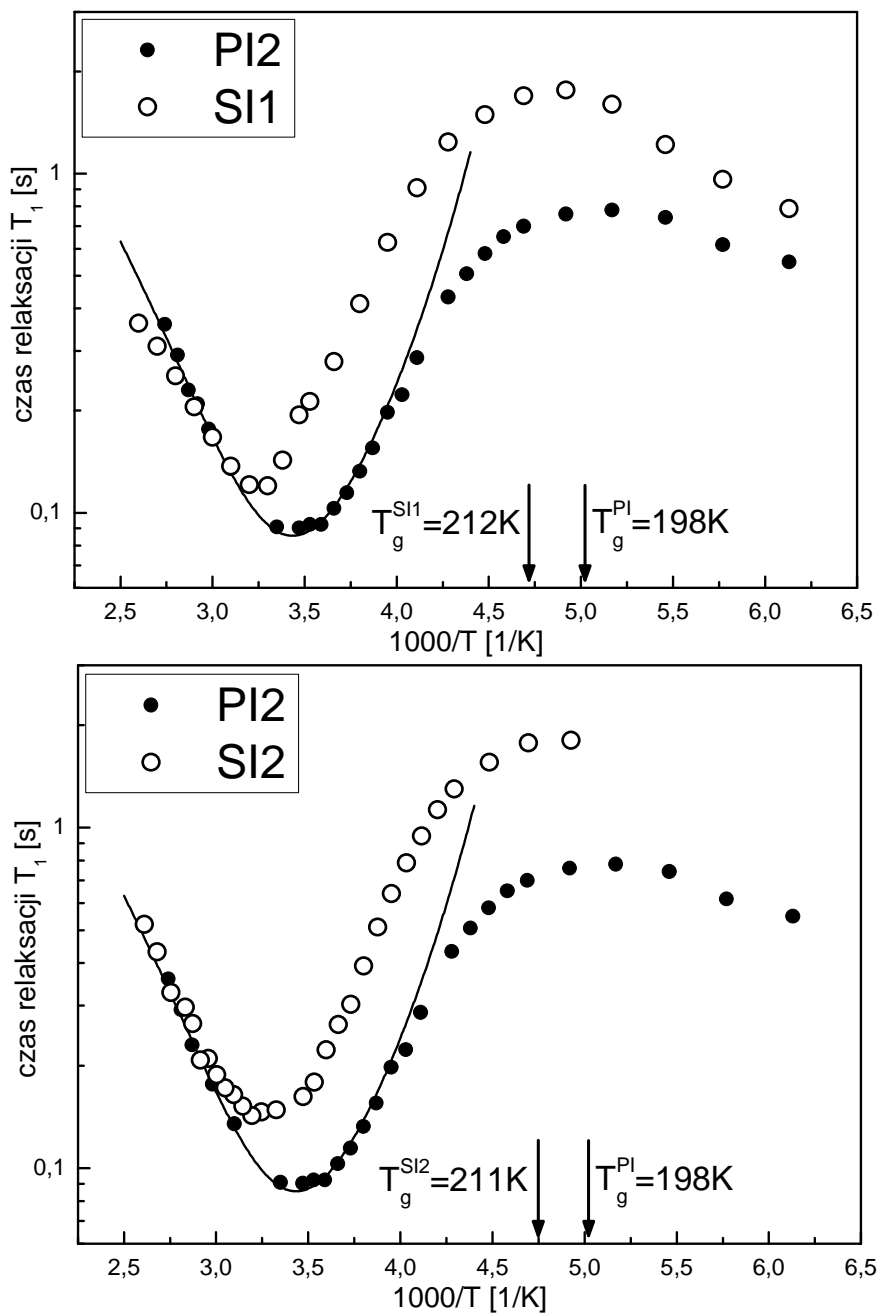
Na rysunku 7.45 przedstawiono jak zmieniają się wartości amplitud A_1 oraz A_2 w funkcji temperatury dla obu kopolimerów jak również przedstawiono temperaturowe zależności czasów relaksacji $T_{1\rho}$. Możemy zaobserwować, że wraz ze wzrostem temperatury wartość A_1 (składowa poliizoprenowa) stopniowo rośnie. Przebieg taki sugerowałby, że dominującym zbiornikiem relaksacji staje się w wysokich temperaturach poliizopren. Jeżeli weźmiemy pod uwagę obserwowane wartości czasów relaksacji $T_{1\rho}$, wydaje się to jednak mało prawdopodobne. Powyżej temperatury około 310 K czasy $T_{1\rho}^{PI}$ stają się znacznie dłuższe aniżeli $T_{1\rho}^{PS}$. Relacja taka sprzyja by część magnetyzacji z domen poliizoprenowych przekazywana została w procesie dyfuzji spinowej do fazy polistyrenowej. Zatem z punktu widzenia eksperymentatora możemy powiedzieć, że PI będzie częściowo relaksował poprzez PS. Zjawisko to w efekcie powinno prowadzić do sytuacji odwrotnej aniżeli ta, którą zaobserwowaliśmy. Spodziewalibyśmy się wówczas

wzrostu amplitudy A_2 wraz ze wzrostem temperatury. Z drugiej strony im wyższa była temperatura pomiaru tym bardziej zniekształcony rejestrowano kształt FID'u. Wydaje się zatem, że otrzymany wynik był najprawdopodobniej konsekwencją odstrojenia się sygnału cieczowego w zakresie wysokich temperatur. W efekcie amplitudy A_1 oraz A_2 przestały spełniać rolę miarodajnego parametru relaksacyjnego. Warto natomiast zauważyć, że wartości średnie $\langle A_1 \rangle$ oraz $\langle A_2 \rangle$ dla zakresu poniżej temperatury 300 K bardzo dobrze korelują z udziałami protonowymi charakterystycznymi dla badanych kopolimerów: **SI1** → udziały $f_{PI}=0.59$ $f_{PS}=0.41$, amplitudy $\langle A_1 \rangle=0.582$, $\langle A_2 \rangle=0.418$, **SI2** → udziały $f_{PI}=0.61$ $f_{PS}=0.39$, amplitudy $\langle A_1 \rangle=0.6$, $\langle A_2 \rangle=0.4$.



Rys. 7.45 Temperaturowe zależności udziałów A_1 oraz A_2 poszczególnych składowych zaniku wektora magnetyzacji w eksperymencie $T_{1\rho}$.

Analiza porównawcza wyników otrzymanych dla czystego poliizoprenu oraz dla kopolimerów potwierdza, że obserwowane w obu przypadkach minima czasów relaksacji T_1 i $T_{1\rho}$ dotyczą tego samego procesu relaksacyjnego (rys.7.46). Minima te związane są z aktywacją ruchów segmentalnych łańcucha PI powyżej temperatury zeszklenia T_g^{PI} → alfa relaksacja.



Rys. 7.46 Porównanie temperaturowych zależności T_1 dla czystego PI oraz dla kopolimerów SI. Dane zarejestrowano na spektrometrze 60 MHz.

Rysunek 7.46 ujawnia przesunięcie się relaksacji alfa bloków poliizoprenowych w kierunku wyższych temperatur w stosunku do tego samego procesu obserwowanego w czystym PI. Należy podkreślić, że wartość przesunięcia minimum relaksacyjnego bardzo dobrze koreluje z wynikami DSC przedstawionymi na wykresach za pomocą strzałek. Podobne rezultaty otrzymała grupa profesora M. D. Edigera w badaniach nad kopolimerami cztero-blokowymi poli(styrenu-b-izoprenu)[155]. Wynik ten interpretować należy jako zahamowanie dynamiki segmentalnej łańcuchów PI na skutek bezpośredniego sąsiedztwa

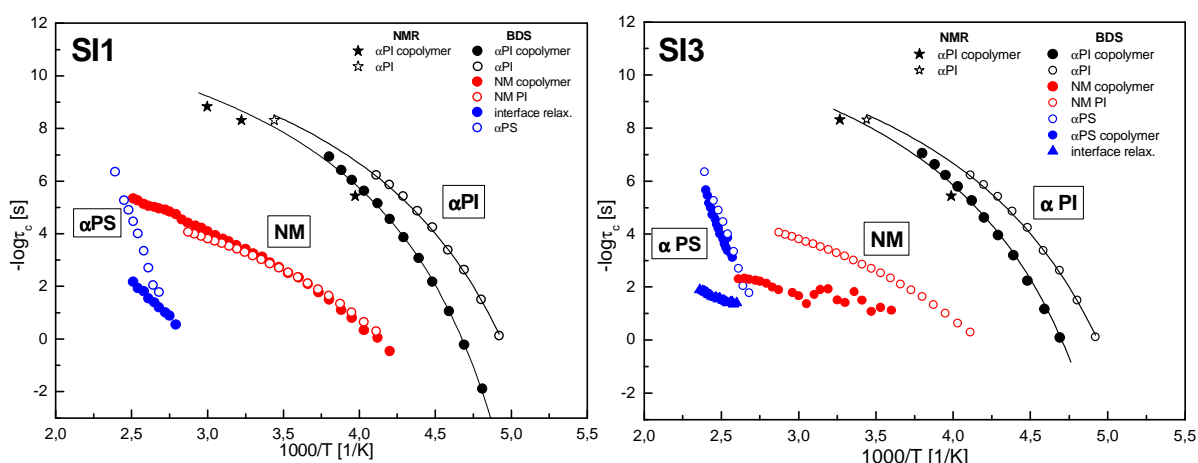
sztywnych domen polistyrenowych. Pojawiająca się na rysunku 7.46 różnica w głębokości minimum jest związana jest z mniejszym udziałem protonów należących do łańcuchów poliizoprenowych w kopolimerze.

Na rysunku 7.42 przedstawiającym temperaturowe zależności czasów T_1 oraz $T_{1\rho}$ naniesiono również dopasowanie funkcji $T_1(\tau_c)$ (linia ciągła) przy założeniu rozkładu czasów korelacji typu Havriliak'a-Negami (funkcja 2.30 oraz 2.44). Funkcję tą wybrano ze względu na niezadowalające analizy z wykorzystaniem funkcji Bloembergen'a-Purcell'a-Pound'a, Davidson'a-Cole'a oraz Cole'a-Cole'a. W zastosowanym modelu przyjęto zależność temperaturową czasów korelacji typu Vogela-Fulchera-Tammanna (funkcja 2.46). Parametry T_0 ($T_0^{SI1}=166$ K, $T_0^{SI2}=168$ K), B ($B^{SI1}=1417$, $B^{SI2}=1310$) oraz τ_0 w równaniu 2.46 zostały ustalone na podstawie wyników spektroskopii dielektrycznej (mapy aktywacyjne) [rozdział 7.2] i wprowadzone tutaj jako stałe. Przebieg funkcji stosunkowo dobrze pokrywa się z wynikami $T_{1\rho}$, jednakże zauważyć możemy wyraźne odstępstwo modelu względem danych T_1 . Funkcja teoretyczna przebiega poniżej punktów doświadczalnych. Niezgodność ta związana jest z procesem dyfuzji spinowej, który zaciera informacje o dynamice molekularnej charakterystycznej dla poszczególnych składników kopolimeru. Zamiast obserwować dwa odrębne czasy relaksacji odnoszące się do konkretnych faz konstytuujących kopolimer, obserwujemy jeden średni czas T_1 charakteryzujący dynamikę układu w sensie globalnym. Dzieje się tak ponieważ w trakcie trwania eksperymentu T_1 dochodzi do „transportu” magnetyzacji pomiędzy domenami różnego typu. Dlatego z punktu widzenia eksperymentatora minimum relaksacyjne związane z alfa relaksacją bloków PI nieznacznie „podnosi się” (wydłużają się obserwowane czasy relaksacji T_1). Innymi słowy w zakresie temperatur, w których obserwowane jest minimum T_1 polistyren częściowo relaksuje poprzez poliizopren.

Aby śledzić dynamikę układu w sposób bardziej selektywny korzystniejsze okazują się pomiary $T_{1\rho}$, w których skala czasowa eksperymentu jest na tyle krótka by w znacznym stopniu zredukować wpływ zjawiska dyfuzji spinowej. Eksperyment ten pokazuje, że w całym mierzonym zakresie temperatur obserwujemy stopniowe skracanie się czasów relaksacji $T_{1\rho}^{PS}$ związanych ze składową PS (linią przerywaną dla SI1 wprowadzono w celu pokazania pewnej tendencji). W temperaturze występowania minimum $T_{1\rho}$, czasy relaksacji charakterystyczne dla składowej polistyrenowej są dłuższe aniżeli $T_{1\rho}^{PI}$ przypisane do fazy poliizoprenowej. W przedziale od około 293 K do 306 K dochodzi do „skrzyżowania” (przecięcia) się obu składowych – obie fazy relaksują z podobnym czasem $T_{1\rho}$. W efekcie powyżej 306 K mamy do czynienia z sytuacją odwrotną: $T_{1\rho}^{PI} > T_{1\rho}^{PS}$. Dostępny aparaturowo

zakres temperatur (najwyższa zmierzona temperatura wynosiła 383 K) nie pozwalał niestety na zaobserwowanie minimum T_1 charakterystycznego dla fazy polistyrenowej [160-163]. Niemniej w przypadku SI1 możemy zauważyć, że powyżej zaznaczonej strzałką temperatury T_g^{PS} , zwiększa się nieznacznie stopień skracania czasów $T_{1\rho}^{PS}$ (nachylenie linii przerywanej) co jest najprawdopodobniej konsekwencją pojawienia się ruchów segmentalnych łańcucha polistyrenowego.

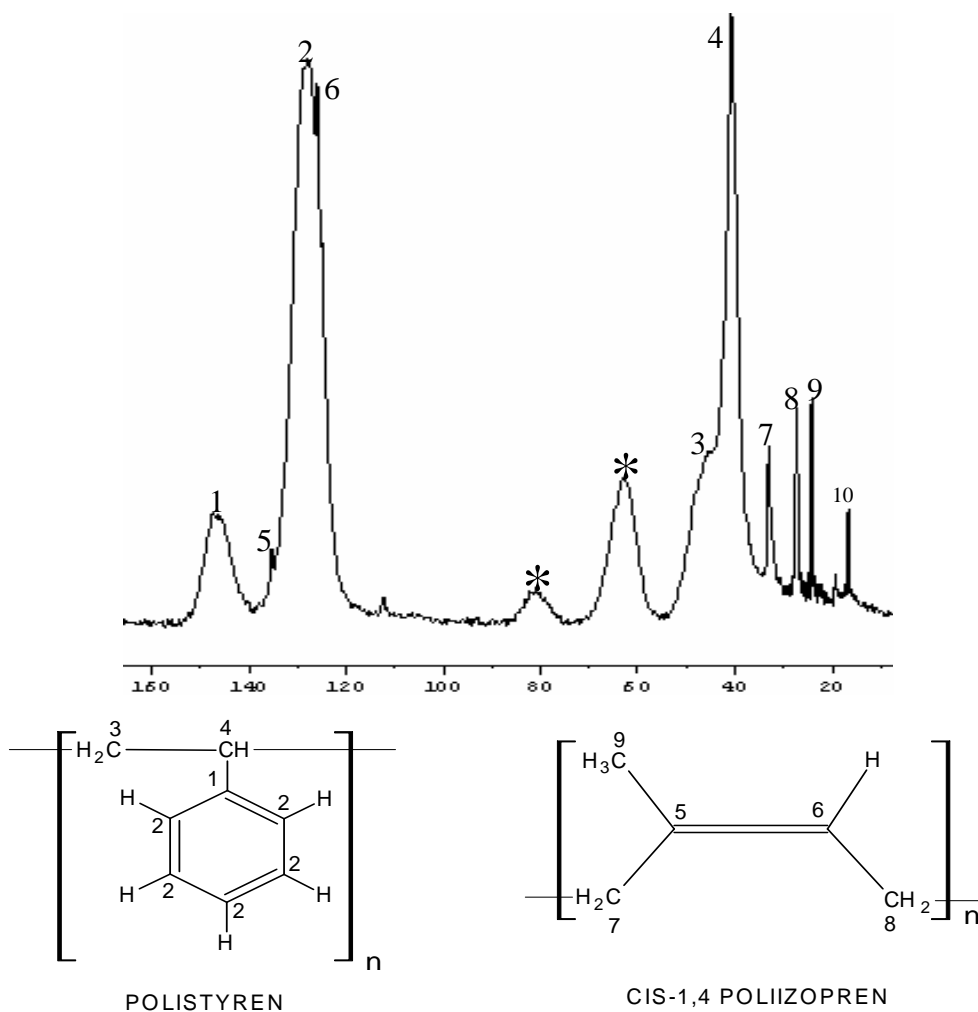
Na rysunku 7.47 przedstawiono mapy aktywacyjne uzyskane na podstawie spektroskopii dielektrycznej wraz z dodatkowymi punktami (oznaczonymi gwiazdkami), które otrzymano na podstawie wartości czasów korelacji wyznaczonych dla minimum T_1 oraz $T_{1\rho}$. Punkty te obliczono korzystając z relacji $\tau_c^{min}=0.61579/\omega$ obowiązującej w punkcie minimum czasów relaksacji. Rysunek 7.47 pokazuje, że stosunkowo dobrze wpisują się one w temperaturową zależność czasów korelacji VFT otrzymaną na podstawie danych dielektrycznych dla procesu α poliizoprenu.



Rys. 7.47 Mapy aktywacyjne z naniesionymi dodatkowymi punktami określonymi na podstawie eksperymentu NMR.

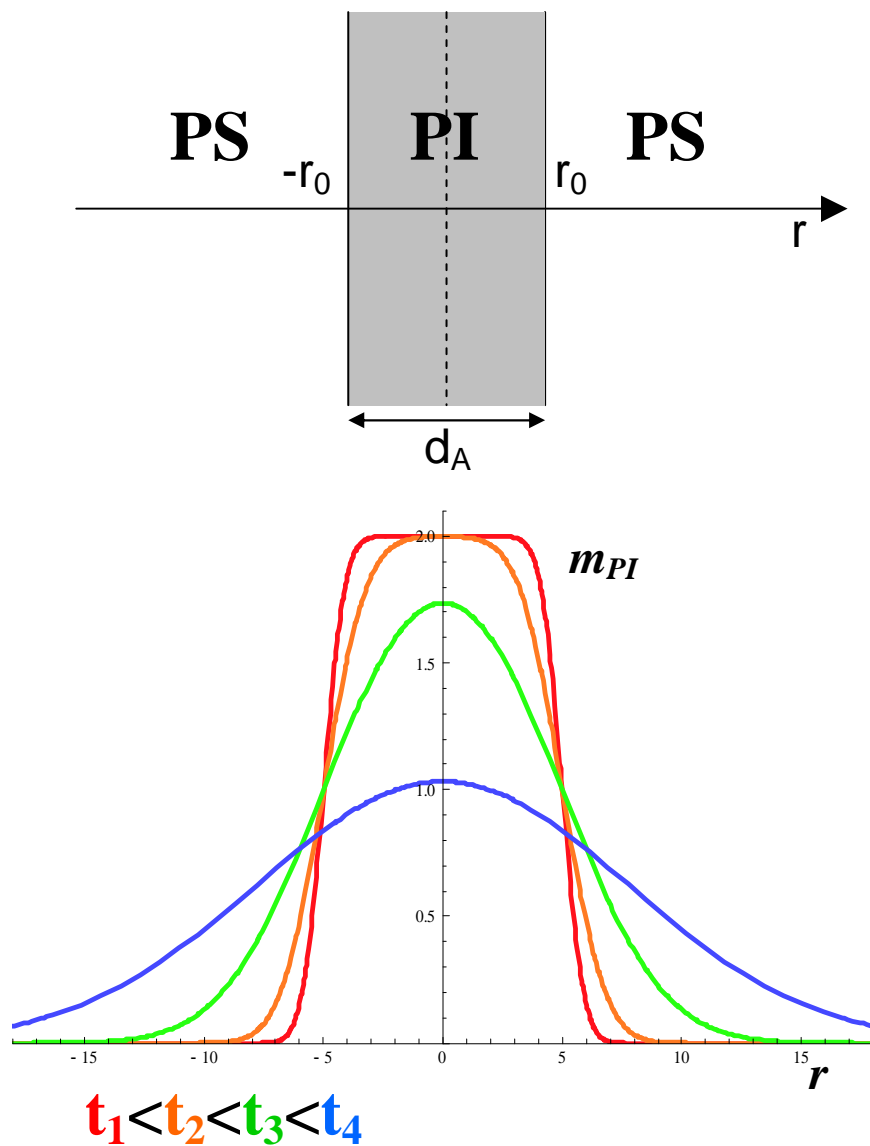
7.5 Analiza wyników otrzymanych w eksperymencie z dyfuzją spinową

W eksperymencie dyfuzyjnym wykorzystano sekwencję z filtrem dipolowym [97] opisaną w rozdziale 2.8. Monitorowano wzrost intensywności sygnału (zaznaczonego numerem 2 na rys 7.48.) pochodzącego od pierścieni fenyłowych [164] w łańcuchu polistyrenowym (128 ppm) wraz ze wzrostem czasu mieszania t_{mix} . Sygnał ten wybrano ze względu na jego stosunkowo dużą intensywność co przekładało się bezpośrednio na zdecydowanie lepszy stosunek sygnału do szumu.

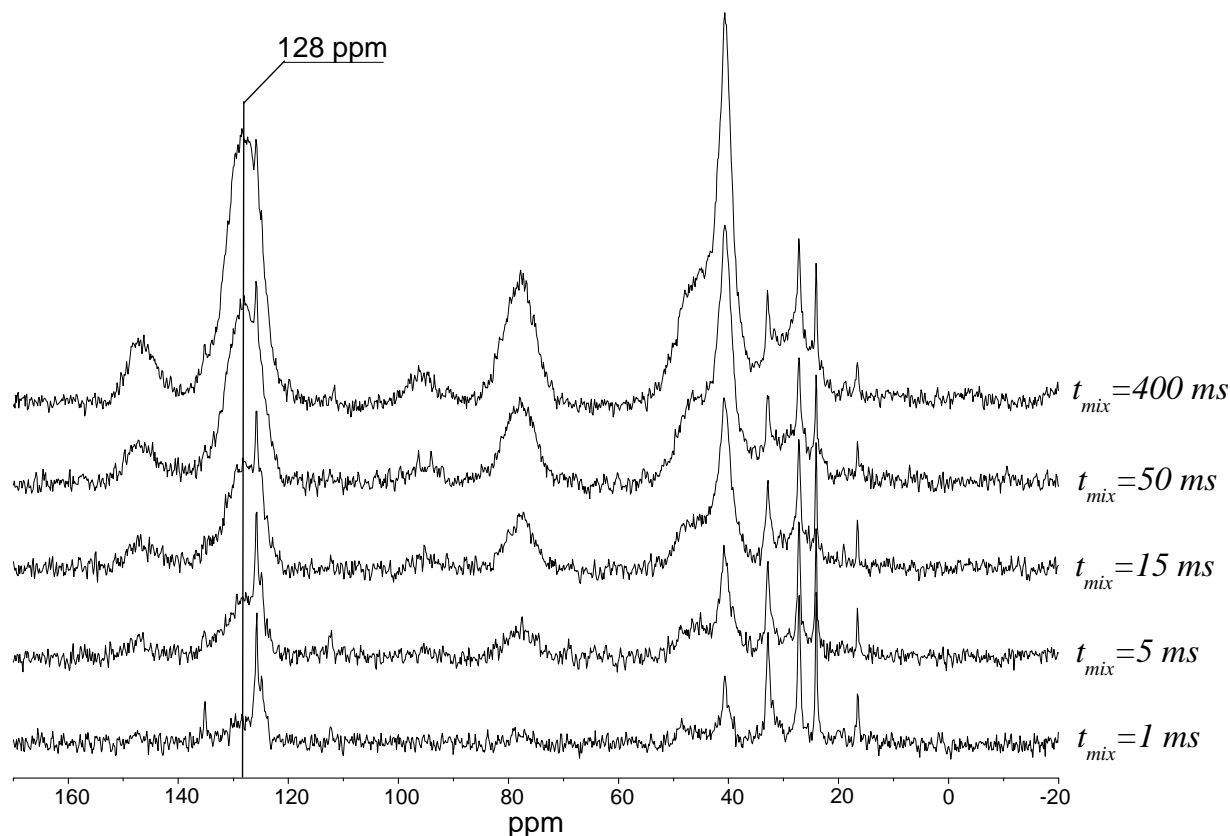


Rys. 7.48 Widmo ^{13}C NMR poli(styrenu-b-izoprenu) \rightarrow S11. Cyframi od 1 do 10 przyporządkowano poszczególne sygnały odpowiednim jądrom węgla w łańcuchach polimerowych. Sygnał nr 10 pochodzi od węgli z grup metylowych znajdujących się w poliizoprenie występujących w konformacji TRANS. Gwiazdkami zaznaczono sygnały satelitarne będące konsekwencją rotowania próbki pod kątem magicznym (MAS \sim 6.5 kHz).

Sekwencja z „filtrem dipolowym” prowadzi do pozbycia się magnetyzacji z domen polistyrenowych, pozostawiając jednocześnie magnetyzację w lamelach poliizoprenowych, tak jak pokazuje to schematycznie rysunek 7.49 dla czasu t_1 . Innymi słowy wytwarza się sytuacja nierównowagowa (gradient magnetyzacji), która wywołuje zjawisko dyfuzji spinowej manifestującej się transportem magnetyzacji z domen poliizoprenowych do obszarów polistyrenowych (rysunek 7.49 czasy $t_2 < t_3 < t_4$). Konsekwencją tego zjawiska będzie wzrost amplitudy obserwowanego sygnału polistyrenowego wraz z wydłużaniem się czasu mieszania t_{mix} . Efekt ten zobrazowano na rysunku 7.50 gdzie przedstawionych zostało pięć widm ^{13}C zarejestrowanych dla różnych czasów t_{mix} .



Rys. 7.49 Sekwencja z filtrem dipolowym umożliwia „wygaszenie” magnetyzacji w domenach polistyrenowych przy jednoczesnym zachowaniu magnetyzacji w lamelach poliizoprenowych o średnicy d_A . Wraz ze wzrostem czasu mieszania $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ obserwuje się zjawisko dyfuzji spinowej.

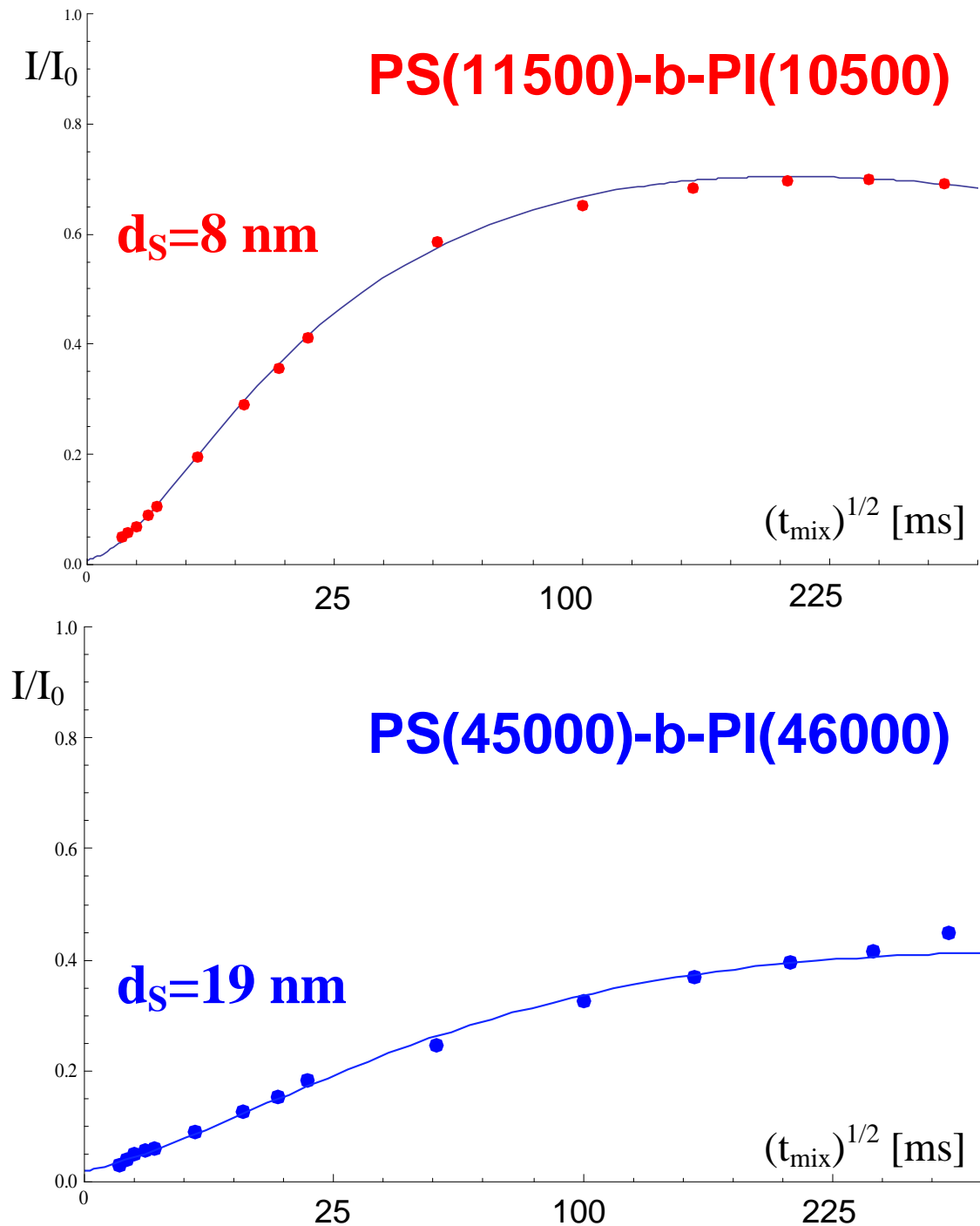


Rys. 7.50 Przedstawiono ewolucję widma ^{13}C poli(styrenu-b-izoprenu) wraz ze wzrostem czasu mieszania t_{mix} . Linia ciągłą zaznaczono analizowany sygnał pochodzący od pierścienia fenyłowego w łańcuchu polistyrenowym (128 ppm).

W celu wykluczenia wpływu zjawiska relaksacji spinowo-sieciowej na eksperyment, wszystkie uzyskane wartości intensywności I sygnału PS, zostały przemnożone przez czynnik

relaksacyjny $\exp\left(\frac{-t_{mix}}{T_1}\right)$ wprowadzony w równaniu 2.66. Czas relaksacji spinowo-sieciowej

T_1 charakterystyczny dla domeny polistyrenowej określono przy użyciu metody odwrócenia i odrostu magnetyzacji (inversion recovery) [124] i wyniósł on $T_1 \sim 950$ ms dla obu kopolimerów. Wszystkie uzyskane wyniki zostały znormalizowane w stosunku do amplitudy sygnału zaobserwowanej w stanie równowagowym I_0 , zmierzonej dla $t_{mix} \sim 5T_1$.



Rys. 7.51 Odrost sygnału polistyrenowego wraz z wydłużaniem się czasu mieszania t_{mix} . Linia ciągłą przedstawiono dopasowania funkcji 2.70.

Uzyskane wyniki dla badanych kopolimerów przedstawiono na rysunku 7.51. Linia ciągłą zaprezentowano dopasowania funkcji 2.66 wykonane w programie *Wolfram-Mathematica*. Do równania wprowadzone zostały stałe charakterystyczne dla polistyrenu oraz poliizoprenu[97]: współczynniki dyfuzji spinowej $D_{PI} = 0.05 \text{ [nm}^2/\text{ms]}$, $D_{PS} = 0.8 \text{ [nm}^2/\text{ms]}$,

gęstości protonowe $\rho_{PI} = 0.081 \text{ [g/cm}^3\text{]}$, $\rho_{PS} = 0.107 \text{ [g/cm}^3\text{]}$. Uzyskano następujące wartości parametru d charakteryzującego rozmiar domen polistyrenowych:

$$\text{SI1} \rightarrow d_S = 8 \text{ nm}$$

$$\text{SI2} \rightarrow d_S = 19 \text{ nm}$$

Uzyskane rezultaty bardzo dobrze korelują z wynikami eksperymentalnymi niskokątowego rozpraszania promieniowania X (SAXS), uzyskanymi dla kopolimerów blokowych PS-b-PI o zbliżonym ciężarze molekularnym. Pinheiro [165] badający między innymi kopolimer o ciężarze PS(11100)-b-PI(11000) określił jego okresowość na $d=d_S+d_I=17.7 \text{ nm}$. Przy założeniu, że grubości lameli poliizoprenowych oraz polistyrenowych są do siebie zbliżone otrzymano zatem wynik $d_S \sim 9 \text{ nm}$, który jest bliski otrzymanemu przez nas SI1 $\rightarrow d_S = 8 \text{ nm}$. Denault [133] wyznaczył grubość domen polistyrenowych $d_S=24 \text{ nm}$ dla kopolimeru o nieco większym ciężarze molekularnym PS(46000)-b-PI(49000). Biorąc pod uwagę, że ciężar molekularny bloku polistyrenowego w badanym przez nas układzie był o $M \sim 1000$ niższy, otrzymany przez nas wynik $d_S = 19 \text{ nm}$ wydaje się całkiem poprawny. Eksperyment ten potwierdza potencjał spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego jako metody komplementarnej w badaniach strukturalnych między innymi układów polimerowych.

Wnioski

Badania nad kopolimerami blokowymi poli(styrenu-b-izoprenu) wykazały:

- 1) Stwierdzono występowanie pięciu różnych procesów relaksacyjnych:
 - relaksacja związana z reorientacjami grup metylowych w łańcuchach poliizoprenowych
 - relaksacja strukturalna łańcuchów poliizoprenowych
 - relaksacja typu normal mode łańcucha poliizoprenowego
 - relaksacja strukturalna łańcuchów polistyrenowych
 - relaksacja związana z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w lamelarnych strukturach domenowych

- 2) zaobserwowano wzrost temperatury zeszklenia bloków poliizoprenowych w stosunku do temperatury T_g zarejestrowanej dla czystego poliizoprenu. Wynik uzyskany dzięki różnicowej kalorymetrii skaningowej został potwierdzony zarówno w badaniach z wykorzystaniem spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (temperaturowe zależności M_2 , oraz T_1) jak również spektroskopii dielektrycznej (temperaturowo-częstotliwościowe zależności części stratnej przenikalności elektrycznej ϵ'').

- 3) Na podstawie pomiarów temperaturowych zależności czasów relaksacji w wirującym układzie współrzędnych (obserwacja dwóch niezależnych składowych $T_{1\rho}$) oraz eksperymentu z wykorzystaniem dyfuzji spinowej, stwierdzono domenowy charakter budowy kopolimeru.

- 4) Zaobserwowano silny wpływ architektury domenowej kopolimeru na dynamikę globalną łańcuchów poliizoprenowych. Relaksacja „normal mode” charakteryzuje się znacznie szerszym rozkładem czasów korelacji aniżeli ma to miejsce w przypadku czystego poliizoprenu.

- 5) Zaobserwowano spowolnienie reorientacji globalnych łańcucha poliizoprenowego w kopolimerze wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego, zgodnie z przewidywaniami modelu tubowego.
- 6) Zaobserwowano dodatkowy niskoczęstotliwościowy proces relaksacyjny związany z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w układzie lamelarnym w kopolimerze. Zauważono zależność szybkości fluktuacji płaszczyzn międzyfazowych od ciężaru molekularnego łańcucha kopolimeru.
- 7) Wyznaczono rozmiar domen polistyrenowych w kopolimerze na podstawie eksperymentu jądrowego rezonansu magnetycznego z wykorzystaniem zjawiska dyfuzji spinowej. Otrzymane wyniki bardzo dobrze korelują z danymi uzyskanymi dzięki metodzie rozproszeniowej
- 8) Analiza relaksacji strukturalnej łańcuchów poliizoprenowych z wykorzystaniem modelu Havrila-Negami, potwierdziła bardzo dobrą zgodność wyników otrzymanych dzięki dwóm komplementarnym technikom pomiarowym: spektroskopii dielektrycznej oraz spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego.

Podsumowanie

W pracy pod tytułem „Badanie dynamiki molekularnej oraz struktury kopolimerów metodą NMR oraz spektroskopii dielektrycznej” przedstawiono wyniki oraz analizy badań poświęconych kopolimerom blokowym poli(styrenu-b-izoprenu). Układy tego typu, ze względu na swoje unikatowe właściwości, cieszą się dużym zainteresowaniem zarówno w środowiskach naukowych jak również środowiskach technicznych oraz przemysłowych. W procesie kopolimeryzacji łączyć można bowiem ze sobą polimery o zupełnie odmiennych własnościach, manipulując przy tym ich wzajemnymi udziałami w cząsteczce kopolimeru. W efekcie produkt wypadkowy może charakteryzować się parametrami pośrednimi w stosunku do tych, które cechowały poszczególne składniki (homopolimery). Zapotrzebowanie rynku światowego na substancje kopolimerowe nieustannie wzrasta, a powszechny rozwój w przemyśle polimerowym pozwala twierdzić, że tendencja ta zostanie z pewnością podtrzymana. Poza bardzo rozległym obszarem dotychczasowych zastosowań kopolimerów pojawiają się bowiem całkowicie nowe dziedziny, w których kopolimery odegrać mogą w przyszłości kluczową rolę. Ze względu na możliwość wystąpienia w układach kopolimerowych zjawiska samoorganizacji łańcuchów polimerowych, prowadzącego do powstania periodycznych struktur domenowych o wymiarach rzędu nanometrów, wiąże się z nimi duże nadzieje w rozwoju nanotechnologii. Na przestrzeni kilkunastu ostatnich lat udokumentowanych zostało szereg prac poświęconych potencjalnym zastosowaniom kopolimerów w nowoczesnych technologiach, takich jak: nanolitografia, rusztowania do syntezy nanocząstek, matryce organizujące nanocząstki, membrany jonowe, transport leków. Jest zatem zrozumiałe, że w wielu placówkach badawczych na całym świecie wciąż prowadzone są eksperymenty dotyczące zarówno określenia struktury jak również dynamiki molekularnej kopolimerów przy użyciu technik spektroskopowych oraz metod symulacji komputerowych.

Badania przedstawione w pracy skoncentrowane były przede wszystkim na określeniu wpływu architektury domenowej kopolimeru oraz zmiany ciężaru molekularnego kopolimeru na dynamikę molekularną poszczególnych bloków. Za cel dodatkowy postawiono sobie określenie rozmiarów domen w lamelarnych strukturach periodycznych badanych kopolimerów przy zastosowaniu alternatywnego, w stosunku do klasycznych metod

rozproszeniowych, eksperymentu bazującego na zjawiskach jądrowego rezonansu magnetycznego oraz dyfuzji spinowej.

Badany kopolimer jest układem składającym się z dwóch bloków charakteryzujących się zarówno odmienną budową chemiczną jak również różną architekturą merów. Przekłada się to w bezpośredni sposób na odmienną mobilność poszczególnych bloków oraz ich specyficzne własności termiczne. Poliizopren jest elastomerem, charakteryzującym się stosunkowo niską temperaturą zeszklenia (około 200 K) natomiast polistyren należy do tworzyw termoplastycznych, które w temperaturach pokojowych wykazują własności typowe dla ciał stałych. Obserwując dynamikę jednego z komponentów kopolimeru należy wobec tego brać pod uwagę kilka kluczowych czynników: i) wpływ bezpośredniego sąsiedztwa polimeru innego typu, ii) wpływ rodzaju morfologii domenowej, iii) wpływ ograniczeń geometrycznych wynikających z domenowej budowy kopolimerów, iv) efekty związane z obszarami międzyfazowymi. Analiza ruchów molekularnych w układach wielofazowych takich jak kopolimery staje się zatem bardziej skomplikowana i wymaga niejednokrotnie wykorzystania kilku metod eksperymentalnych. W pracy tej badania prowadzono przy zastosowaniu dwóch komplementarnych technik pomiarowych: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego oraz spektroskopii dielektrycznej. Postawione w niniejszej pracy cele wymagały również przeprowadzenia dodatkowych badań próbek referencyjnych poliizoprenu oraz polistyrenu, na podstawie których scharakteryzowano dynamikę molekularną łańcuchów homopolimerów. Wyniki te stanowiły punkt wyjścia w analizach porównawczych pomiędzy kopolimerem a czystym homopolimerem.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki eksperymentalne pozwoliły zaobserwować cztery różne procesy relaksacyjne związane z ruchami molekularnymi występującymi w obrębie łańcuchów poliizoprenu oraz polistyrenu. Stwierdzono występowanie: i) reorientacji grup metylowych w łańcuchu poliizoprenowym, ii) ruchów segmentalnych łańcucha poliizoprenowego, iii) ruchów globalnych łańcucha poliizoprenowego oraz iv) ruchów segmentalnych łańcucha polistyrenowego. W przypadku próbek kopolimeru stwierdzono ponadto występowanie dodatkowej relaksacji niskoczęstotliwościowej, która ujawnia się w zakresie wysokich temperatur. Proces ten związane z ruchami płaszczyzn międzyfazowych w strukturze uporządkowanej kopolimeru. Założono, że fluktuacje płaszczyzn międzyfazowych mogą mieć miejsce powyżej temperatury zeszklenia charakterystycznej dla bloku o charakterze ciałostalowym (w tym przypadku polistyrenu), natomiast poniżej temperatury przejścia typu porządek-nieporządek T_{ODT} , powyżej której

dochodzi do zaniku struktury domenowej kopolimeru. Spektroskopia dielektryczna umożliwia obserwację tego procesu najprawdopodobniej na skutek globalnych zmian konformacyjnych całego łańcucha poliizoprenowego powstałych w wyniku znaczących fluktuacji płaszczyzn międzyfazowych. Niewykluczone, że zjawisko to stanowi zapowiedź etapu przejściowego ze struktury uporządkowanej, o określonej architekturze domenowej, do struktury nieuporządkowanej, w której następuje jednorodne przemieszanie łańcuchów różnego typu w kopolimerze. Innymi słowy proces ten może być manifestacją nadchodzącego przejścia strukturalnego w temperaturze T_{ODT} .

Analiza porównawcza relaksacji segmentalnej (α -relaksacja) zaobserwowanej w przypadku poliizoprenu oraz w przypadku bloku poliizoprenowego w kopolimerze prowadzi do następujących wniosków: a) ruchy segmentów łańcucha głównego bloku poliizoprenowego pojawiają się w wyższej temperaturze aniżeli ma to miejsce w przypadku czystego poliizoprenu, b) kształt funkcji gęstości spektralnej, charakteryzującej widmo częstości obserwowanych reorientacji molekularnych, pozostaje podobny dla poliizoprenu oraz kopolimeru. Wynik ten potwierdzają zarówno badania kalorymetryczne (DSC), które wykazały przesunięcie temperatury przejścia szklanego bloku poliizoprenowego w kopolimerze o około 14 stopni Kelvina w kierunku wyższych temperatur w stosunku do temperatury T_g zaobserwowanej dla czystego poliizoprenu, jak również badania spektroskopowe NMR oraz BDS (Broadband Dielectric Spectroscopy). Zjawisko takie jest konsekwencją silnego wpływu sztywnego polistyrenu na dynamikę molekularną łańcuchów poliizoprenowych w kopolimerze. Relaksacja segmentalna łańcucha poliizoprenowego, jako mechanizm silnie kooperatywny, może być w znacznym stopniu zaburzona zarówno w wyniku bezpośredniego kontaktu ze sztywnym polistyrenem poprzez wiązanie kowalencyjne jak również w wyniku oddziaływania łańcuchów obu typów w obszarze międzyfazowym. Prowadzi to w konsekwencji do zahamowania relaksacji segmentalnej poliizoprenu, które manifestuje się zwiększeniem temperatury T_g . Należy ponadto podkreślić, że analiza relaksacji strukturalnej łańcuchów poliizoprenowych wykonana przy wykorzystaniu modelu Havriliak'a-Negami, potwierdziła bardzo dobrą zgodność wyników otrzymanych dzięki dwóm komplementarnym metodom: spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) oraz szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS). Potwierdzają to między innymi uzyskane zależności temperaturowe czasów korelacji ruchów segmentów łańcucha poliizoprenowego (rys. 7.47).

Zdecydowanie wyraźniejszy okazuje się wpływ struktury domenowej kopolimeru na dynamikę globalną łańcuchów poliizoprenu. Analiza porównawcza relaksacji „normal

mode” zaobserwowanej w przypadku poliizoprenu oraz w przypadku bloku poliizoprenowego w kopolimerze prowadzi do następujących wniosków: a) w przypadku kopolimerów zaobserwowano zdecydowany wzrost rozkładu czasów korelacji ruchów globalnych łańcucha, b) wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego bloku poliizoprenowego zaobserwowano przesuwanie się maksimum relaksacyjnego „normal mode” w kierunku niższych częstotliwości. Silny wzrost rozkładu czasów korelacji związany jest niewątpliwie z ograniczeniami przestrzennymi wynikającymi z domenowej budowy kopolimeru. Najprawdopodobniej efekt ten jest konsekwencją zróżnicowania konfiguracji jakie przyjąć może łańcuch poliizoprenowy w przestrzeniach międzylamelarnych, których naturalnymi ograniczeniami geometrycznymi są obszary międzyfazowe o niezerowej grubości. Przy założeniu, że część łańcuchów poliizoprenowych jest splątana w owych obszarach można spodziewać się znacznego poszerzenia rozkładu czasów korelacji dla dynamiki globalnej. W niniejszej pracy przedstawiono w sposób modelowy trzy konfiguracje łańcucha poliizoprenowego, w lamelarnym układzie domen (rys. 7.31), które nie mogą być naszym zdaniem traktowane równoważnie przy opisie dynamiki globalnej. Należy również podkreślić, że zaobserwowana zmiana położenia maksimum relaksacji „normal mode” wraz ze wzrostem ciężaru molekularnego kopolimeru, zachowuje się zgodnie z przewidywaniami modelu reptacyjnego. Mamy bowiem do czynienia z układem splątanych łańcuchów, których masa molekularna przekracza masę krytyczną.

Pokazano, że spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego może być wykorzystywana jako komplementarna metoda służąca do badania struktury materiałów kopolimerowych. Niewątpliwą zaletą tej metody jest jej nieinwazyjność, brak konieczności znakowania izotopami oraz nietypowy, z punktu widzenia klasycznych metod rozproszeniowych, czynnik kontrastujący. W przypadku konwencjonalnych technik określania struktury (elektronowa mikroskopia transmisyjna [84-86], rozpraszanie promieniowania X [87-90] lub neutronów [91]) czynnik kontrastujący jest ściśle związany z różnicą gęstości elektronowych. Mikroskopia sił atomowych [92] bazuje na różnicach w topografii powierzchni. Natomiast w eksperymencie NMR, elementem różnicującym poszczególne fazy mieszaniny (czy też domeny kopolimeru) jest charakterystyczna dla nich dynamika molekularna. Metoda ta polega na zastosowaniu odpowiedniej sekwencji impulsów, przy pomocy której dokonuje się przestrzennego zróżnicowania orientacji spinów w obrębie próbki, by następnie móc obserwować powrót układu do stanu równowagi termodynamicznej. Stan równowagowy osiągany jest dzięki dwóm równoległym mechanizmom : relaksacji spinowo-sieciowej oraz dyfuzji spinowej. Oba te efekty można

w bezpośredni sposób monitorować dysponując widmem jądrowego rezonansu magnetycznego (np. widmem ^{13}C), które umożliwia analizę sygnałów pochodzących od poszczególnych składników badanego związku (np. gdy sygnały te są rozdzielone na skutek różnicy przesunięć chemicznych). Wykorzystując rozwiązanie równania dyfuzji, uwzględniające efekty związane z procesami relaksacyjnymi otrzymać można wyrażenie, którego jednym z parametrów jest rozmiar domen w układzie kopolimeru. Dzięki analizie dopasowania tejże funkcji do wyników eksperymentalnych otrzymaliśmy wartości rozmiarów domen polistyrenowych dla obu badanych kopolimerów. Uzyskane wyniki bardzo dobrze korelują z danymi literaturowymi, które otrzymano dzięki metodom rozproszeniowym. Tak duża zgodność wyników pozwala nam traktować spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego jako cenną metodę komplementarną służącą do określania struktury materiałów kopolimerowych.

Bibliografia

1. Wang, J. and K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **20**: p. 5614–5615.
2. Anderson, P.W., *The Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 1995. **92**: p. 6653-6654.
3. Hamley, I.W., *Developments in Block Copolymer Science and Technology*. 2004: John Wiley&Sons, Ltd.
4. Anastasiadis, S.H., *Diblock copolymer dynamics*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000. **5**: p. 324-333.
5. Rymarz, G., *kopolimery styrenu - właściwości i kierunki stosowania*. tworzywa.com.pl.
6. Bates, F.S. and G.H. Fredrickson, *Physics Today*, 1999. **52**: p. 32-38.
7. Clauss, J., K. Schmidt-Rohr, and H.W. Spiess, *Acta Polymerica*, 1993. **44**: p. 1-17.
8. Koszkuł, J., *Materiały Polimerowe*, ed. W.P. Częstochowskiej. 1999.
9. Galina, H., *Fizykochemia polimerów*, ed. W.P. Rzeszowskiej. 1998.
10. Stevens, M.P., *Wprowadzenie do chemii polimerów*, ed. P.W.N. PWN. 1983, Warszawa.
11. Debenedetti, P.G. and F.H. Stillinger, *Nature*, 2001. **410**: p. 259-267.
12. Jones, R.A.L., *Soft Condensed Matter*, ed. O.U. Press. 2002.
13. Przygocki, W. and A. Włochowicz, *Fizyka polimerów*, ed. W.N. PWN. 2001.
14. Gibbs, J.H. and E.A. DiMarzio, *Journal of Chemical Physics*, 1958. **28**: p. 373-383.
15. Adam, G. and J.H. Gibbs, *Journal of Chemical Physics*, 1965. **43**: p. 139-146.
16. Goldstein, M., *Journal of Chemical Physics*, 1969. **51**: p. 3728-3739.
17. Patkowski, A., *Materiały XXXVI Zjazdu Fizyków Polskich*, 2001. **53**: p. 146-151.
18. Angell, C.A., et al., *Journal of Applied Physics*, 2000. **88**: p. 3113-3157.
19. Addad, J.P.C., L. Pellicoli, and J.J.H. Nusselder, *Polymer Gels and Networks*, 1997. **5**: p. 201-221.
20. Elfadl, A.A., et al., *Macromolecules*, 2010. **43**: p. 3340-3351.
21. Adachi, K., et al., *Macromolecules*, 1991. **24**: p. 5843-5850.
22. Adachi, K. and T. Kotaka, *Macromolecules*, 1985. **18**: p. 466-472.
23. Stuhn, B. and F. Stickel, *Macromolecules*, 1992. **25**: p. 5306-5312.
24. Yao, M., et al., *Macromolecules*, 1991. **24**: p. 2955-2962.
25. Encinar, M., et al., *Polymer*, 2008. **49**: p. 5650-5658.
26. Adams, J.L., W.W. Graessley, and R.A. Register, *Macromolecules*, 1994. **27**: p. 6026-6032.
27. Williams, M.L., R.F. Landel, and J.D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society*, 1955. **77**: p. 3701-3707.
28. Plazek, D.J. and K.L. Ngai, *Macromolecules*, 1991. **24**: p. 1222-1224.
29. Lodge, T.P., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003. **204**: p. 265-273.
30. Lai, C., et al., *Macromolecules*, 2000. **33**: p. 3461-3466.
31. Lodge, T.P. and M. Muthukumar, *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**: p. 13275-13292.

32. Adhikari, R. and G.H. Michler, *Progress in Polymer Science*, 2004. **29**: p. 949-986.
33. Mori, K., H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Polymer*, 2001. **42**: p. 3009-3021.
34. Leibler, L., *The theory of microphase separation in block copolymers*. Macromolecules, 1980. **13**: p. 1602-1617.
35. Soto-Figueroa, C., et al., *Macromolecules*, 2008. **41**: p. 3297-3304.
36. C.Soto-Figueroa, M.Rodriguez-Hidalgo, and J. Martinez-Magadan, *Molecular simulation of diblock copolymers; morphology and mechanical properties*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 7485-7493.
37. Wołoszczuk, S., et al., *Journal of Chemical Physics*, 2004. **121**: p. 12044-12049.
38. Knychala, P., et al., *Macromolecules*, 2009. **42**: p. 8925-8932.
39. Darling, S.B., *Progress in Polymer Science*, 2007. **32**: p. 1152-1204.
40. Breiner, U., U. Krappe, and R. Stadler, *Macromolecular Rapid Communications*, 1996. **17**: p. 567-576.
41. Floudas, G., W. Steffen, and N. Hadjichristidis, *Europhysics Letters*, 1998. **44**: p. 37-43.
42. Hashimoto, T., et al., *Polymer*, 1998. **39**: p. 1573-1581.
43. Winey, K.I., et al., *Macromolecules*, 1994. **27**: p. 2392-2397.
44. Ogawa, T., et al., *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 2113-2123.
45. Han, C.D., D.M. Baek, and J.K. Kim, *Macromolecules*, 1990. **23**: p. 561-570.
46. Han, C., et al., *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 5043-5062.
47. Prud'homme, J., M. Perrier, and J. Denault, *Macromolecules*, 1994. **27**: p. 1493-1499.
48. Hamley, I.W., *Angewandte Chemie International Edition*, 2003. **42**: p. 1692-1712.
49. Lazzari, M. and M.A. Lopez-Quintela, *Advanced Materials*, 2003. **15**: p. 1583-1594.
50. Park, C., J. Yoon, and E.L. Thomas, *Polymer*, 2003. **44**: p. 6725-6760.
51. Mansky, P., P.M. Chaikin, and E.L. Thomas, *Journal of the Materials Science*, 1995. **30**: p. 1987-1992.
52. Cohen, R.E., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1999. **4**: p. 587-590.
53. Hamley, I.W., *Nanotechnology*, 2003. **14**: p. 39-54.
54. Liu, T., C. Burger, and B. Chu, *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**: p. 5-26.
55. Balazs, A.C., T. Emrick, and T.P. Russell, *Science*, 2006. **314**: p. 1107-1110.
56. Krishnamoorthy, S., C. Hinderling, and H. Heinzelmann, *Materials Today*, 2006. **9**: p. 40-47.
57. Forster, S. and T. Plantenberg, *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. **41**: p. 688-714.
58. Hwang, G. and H. Ohya, *Journal of Membrane Science*, 1998. **149**: p. 163-169.
59. Ghosh, A., C. Wang, and P. Kofinas, *Journal of the Electrochemical Society*, 2010. **157**: p. 846-849.
60. Adams, M.L., A. Lavasanifar, and G.S. Kwon, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2003. **92**: p. 1343-1355.
61. Kabanov, A.V. and V.Y. Alakhov, *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 2002. **19**: p. 1-72.
62. Smart, T., et al., *Nano Today*, 2008. **3**: p. 38-46.
63. Hennel, J.W. and J. Klinowski, *Podstawy magnetycznego rezonansu jądrowego*, ed. W.N. UAM. 2000.
64. Levitt, M.H., *Spin dynamics*, ed. J.w. Sons. 2001.
65. Gunther, H., *Spektroskopia Magnetycznego rezonansu jądrowego*, ed. P.W. Naukowe. 1983.
66. Bloch, F., *Physical Review*, 1946. **70**: p. 460.
67. Abragam, A., *Principles of Nuclear Magnetism*, O.U. Press, Editor. 1961.

68. Stejskal, E.O. and J.D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*, ed. O.U. Press. 1994, New York.
69. Kahlau, R., et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010. **22**: p. 1-6.
70. Bloembergen, N., E.M. Purcell, and R.V. Pound, *Physical Review*, 1948. **74**: p. 679-712.
71. Solomon, I., *Physical Review*, 1955. **94**: p. 559.
72. Havriliak, S. and S. Negami, *Journal of Polymer Science C*, 1966. **14**: p. 99.
73. Beckmann, P.A., et al., *Physical Review B*, 1988. **38**: p. 11098-11111.
74. Dissado, L.A. and R.M. Hill, *Nature*, 1979. **279**: p. 685.
75. Forte, C., et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**: p. 10832-10837.
76. Angell, C.A., *Science*, 1995. **267**: p. 1924-1935.
77. Garcia-Colin, L.S., L.F. Castillo, and P. Goldstein, *Physical Review B*, 1989. **40**: p. 7040-7044.
78. Kelly, S.W. and C.A. Holl, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992. **4**: p. 3317.
79. Kimmich, R., *NMR Tomography Diffusometry Relaxometry*, ed. Springer-Verlag. 1997, Berlin.
80. Vleck, J.H.V., *Physical Review*, 1948. **74**: p. 1168.
81. VanderHart, D.L. and G.B. McFadden, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1996. **7**: p. 45-66.
82. Demco, D.E., A. Johansson, and J. Tegenfeldt, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1995. **4**: p. 13-38.
83. Werkhoven, T.M., et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003. **204**: p. 46-51.
84. Kane, L., et al., *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 8862-8870.
85. Sota, N. and T. Hashimoto, *Polymer*, 2005. **46**: p. 10392-10404.
86. Ehlich, D., et al., *Macromolecules*, 1993. **26**: p. 189-197.
87. Hamley, I.W. and V. Castelletto, *Progress in Polymer Science*, 2004. **29**: p. 909-948.
88. Ehlich, D., M. Takenaka, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 1993. **26**: p. 492-498.
89. Kim, J., W. Zin, and J. Ahn, *European Polymer Journal*, 2009. **45**: p. 2450-2454.
90. Chu, B. and B.S. Hsiao, *Chemical Review*, 2001. **101**: p. 1727-1761.
91. Richards, R.W. and J.L. Thomason, *Polymer*, 1981. **22**: p. 581-589.
92. Motomatsu, M., W. Mizutani, and H. Tokumoto, *Polymer*, 1997. **38**: p. 1779-1785.
93. Kęcki, Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, ed. W.N. PWN. 1998, Warszawa.
94. Yu, H., et al., *Macromolecules*, 1999. **32**: p. 4365-4374.
95. Marjanski, M., M. Srinivasarao, and P.A. Mirau, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1998. **12**: p. 113-118.
96. Kretschmer, A., et al., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2002. **22**: p. 204-217.
97. Jack, K.S., et al., *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 3282-3291.
98. Hang, L., et al., *Macromolecules*, 2007. **40**: p. 5411-5419.
99. Zhang, L., et al., *Macromolecules*, 2007. **40**: p. 5411-5419.
100. Marks, D. and S. Vega, *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 1996. **118**: p. 157-172.
101. Kozak, A., *Fizyka Dielektryków i Radiospektroskopia*, 1987. **15**: p. 119-143.
102. Bloembergen, N., *Physica*, 1949. **15**: p. 396.
103. Crank, J., *The Mathematics of diffusion*, ed. C. Press. 1986, Oxford.
104. Wang, J., *Journal of Chemical Physics*, 1996. **104**: p. 4850-4857.
105. Wang, J., K.S. Jack, and A.L. Natansohn, *Journal of Chemical Physics*, 1997. **107**: p. 1016-1020.
106. Celiński, Z., *Materiałoznawstwo elektrotechniczne*, ed. O.W.P. Warszawskiej. 1998.
107. Williams, G. and D.K. Thomas, *Novocontrol, Application Note Dielectrics No. 3*. 1998.

108. Hilczer, B. and J. Małecki, *Elektrety i piezopolimery*, ed. W. PWN. 1992, Warszawa.
109. Chełkowski, A., *Fizyka dielektryków*, ed. W. PWN. 1993, Warszawa.
110. Alig, I., et al., *Macromolecules*, 1997. **30**: p. 5004-5011.
111. Schonhals, A., *Novocontrol, Application Note Dielectrics No.1*. 1998.
112. Havriliak, S. and S. Negami, *Polymer*, 1967. **8**: p. 161.
113. Davidson, D.W. and R.H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, 1951. **19**: p. 1484.
114. Cole, K.S. and R.H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, 1941. **9**: p. 341.
115. Hoffmann, S.K., *Molecular Physics Reports*, 2005. **41**: p. 9-42.
116. Stockmayer, W.H., *Pure and Applied Chemistry*, 1967. **15**: p. 539-554.
117. Rouse, P.E., *Journal of Chemical Physics*, 1953. **21**: p. 1272.
118. Baur, M.E. and W.H. Stocmayer, *Journal of Chemical Physics*, 1965. **43**: p. 4319.
119. Natta, G. and F. Danusso, *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*, ed. P. Press. 1967.
120. Gennes, P.D., *Scaling Concepts In Polymer Physics*, ed. C.U. Press. 1979.
121. Doi, M., *Introduction to polimer physics*, ed. O.U. Press. 1996.
122. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, ed. C.U. Press. 1953, New York.
123. Han, C.D., et al., *Effect of Volume Fraction on the T_ODT of low molecular weight SI copolymers*. *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 5043-5062.
124. Stankowski, J. and W. Hilczer, eds. *Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*. ed. W.N. PWN. 2005.
125. Adachi, K. and T. Kotaka, *Macromolecules*, 1984. **17**: p. 120-122.
126. Miura, N., et al., *Polymer*, 2001. **42**: p. 6129.
127. Karatasos, K., et al., *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 1326-1336.
128. Pakula, T., et al., *Macromolecules*, 1997. **30**: p. 8463-8472.
129. Srinivas, G., W.C. Swope, and J.W. Pitera, *Journal of Physical Chemistry B*, 2007. **111**: p. 13734-13742.
130. Mohammady, S.Z., et al., *Polymer*, 2002. **43**: p. 2467-2478.
131. Jencyk, J., et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010. **356**: p. 585-588.
132. Morse-Seguella, B., et al., *Macromolecules*, 1980. **13**: p. 100-106.
133. Denault, J., et al., *Macromolecules*, 1990. **23**: p. 4658-4670.
134. Mohammady, S.Z., *Rheologica Acta*, 2007. **46**: p. 1109-1119.
135. Adachi, K. and T. Kotaka, *Pure and Applied Chemistry*, 1997. **69**: p. 125-130.
136. Patel, S.S. and K.M. Takahashi, *Macromolecules*, 1992. **25**: p. 4382-4391.
137. Roland, C.M. and C.A. Bero, *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 7521-7526.
138. Doi, M. and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, ed. O.U. Press. 1986.
139. Urakawa, O., M. Kido, and K. Adachi, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, 2004. **32**: p. 189-195.
140. Hayakawa, T. and K. Adachi, *Polymer*, 2001. **42**: p. 1725-1732.
141. Yao, M., et al., *Macromolecules*, 1992. **25**: p. 1699-1704.
142. Hayward, D., R.A. Pethrick, and T. Siritittayakorn, *Macromolecules*, 1992. **25**: p. 1480-1486.
143. Daly, J.H., et al., *Journal of Materials Science Letters*, 1992. **11**: p. 1271-1273.
144. Bailey, R.T., A.M. North, and R.A. Pethrick, ed. O. Clarendon Press. 1981.
145. Claudy, P., et al., *Polymer Bulletin*, 1983. **9**: p. 208-215.
146. Tonelli, A.E., *Macromolecules*, 1973. **6**: p. 682.
147. Tanabe, Y., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1985. **23**: p. 601.
148. Khare, R. and M.E. Paulaitis, *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 4495.
149. Gutowsky, H.S. and G.E. Pake, *Journal of Chemical Physics*, 1950. **18**: p. 162.
150. Santangelo, P.G. and C.M. Roland, *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 4581-4585.

151. Bliznyuk, V.N., H.E. Assender, and G.A.D. Briggs, *Macromolecules*, 2002. **35**: p. 6613-6622.
152. Charlesby, A. and B.J. Bridges, *European Polymer Journal*, 1981. **17**: p. 645-656.
153. Gisser, D.J., S. Głowinkowski, and M.D. Ediger, *Macromolecules*, 1991. **24**: p. 4270-4277.
154. Tomica, M., et al., *Talanta*, 2000. **53**: p. 247-252.
155. He, Y., T.R. Lutz, and M.D. Ediger, *Macromolecules*, 2003. **36**: p. 8040-8048.
156. Min, B., et al., *Macromolecules*, 2001. **34**: p. 4466-4475.
157. Frick, B. and L.J. Fetters, *Macromolecules*, 1994. **27**: p. 974-980.
158. Zorn, P., B. Frick, and L.J. Fetters, *Journal of Chemical Physics*, 2002. **116**: p. 845.
159. Ferrini, V., et al., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2005. **27**: p. 215-222.
160. Froix, M.F., D.J. Williams, and A.O. Goedde, *Macromolecules*, 1975. **9**: p. 354-358.
161. Kaplan, S. and J.J. O'Malley, *Polymer*, 1981. **22**: p. 221-225.
162. He, Y., et al., *Macromolecules*, 2004. **37**: p. 5032-5039.
163. Pschorn, U., et al., *Macromolecules*, 1991. **24**: p. 398-402.
164. Li, M., et al., *European Polymer Journal*, 1998. **34**: p. 515-521.
165. Pinheiro, B.C. and K.I. Winey, *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 4447-4456.