

Załącznik 2
Annex 2

Autoreferat

**Procesy relaksacyjne w makrocząsteczkach o złożonej strukturze
– interpretacja molekularna i wpływ na właściwości fizyczne**

Lidia Okrasa



Łódź 2018

Spis treści

I.	Opis osiągnięcia naukowego	3
I.1.	Tytuł osiągnięcia naukowego	3
I.2.	Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	3
I.3.	Wprowadzenie	5
I.4.	Cel i zakres osiągnięcia naukowego	5
I.5.	Metody badań dynamiki molekularnej makrocząsteczek	6
I.6.	Procesy relaksacji molekularnych makrocząsteczek	9
I.6.1.	Wtórne procesy relaksacyjne	10
I.6.2.	Dynamiczne przejście szkliste – relaksacja α	17
I.6.3.	Relaksacje wysokotemperaturowe/niskoczęstotliwościowe	22
I.7.	Wnioski	23
I.8.	Literatura	24
II.	Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze	26
II.1.	Tematyka badawcza	26
II.2.	Dorobek naukowy	28
II.3.	Realizacja krajowych i międzynarodowych projektów badawczych	28
II.4.	Udział w sieciach badawczych	29
II.5.	Nagrody i wyróżnienia naukowe	29
III.	Działalność organizacyjna	29
IV.	Działalność dydaktyczna	29
V.	Popularyzacja nauki	30

I. Opis osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki

I.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Procesy relaksacyjne w makrocząsteczkach o złożonej strukturze
– interpretacja molekularna i wpływ na właściwości fizyczne

I.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (sumaryczny IF=21,915)

(IF - współczynnik oddziaływania zgodnie z bazą *Journal Citation Reports*, pkt. MNiSW - liczba punktów zgodnie z listą Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, WA - mój procentowy udział w autorstwie, LC – liczba cytowań zgodnie z bazą *Web of Science*)

- H1) *The “wet dog” effect in polymers as seen by thermoluminescence*; Ewa Dobruchowska, **Lidia Okrasa**, Ireneusz Glowacki, Jacek Ulanski, Gisele Boiteux; *Polymer*, **45** (2004) 6027-6035; IF = 2,433; WA = 30%; LC = 10.
- H2) *Molecular dynamics of linear and hyperbranched polyurethanes and their blends*; **Lidia Okrasa**, Majda Zigon, Ema Zagar, Przemysław Czech, Gisèle Boiteux; *Journal of Non-Crystalline Solid*, **351** (2005) 2753-2758; IF= 1,264; pkt. MNiSW= 24; WA= 70%, LC=30.
- H3) *Investigation of the polyurethane chain length influence on the molecular dynamics in networks crosslinked by hyperbranched polyester*; Przemysław Czech, **Lidia Okrasa**, Francoise Mechin, Gisele Boiteux, Jacek Ulanski; *Polymer* **47** (2006) 7207-7215; IF = 2,773; pkt. MNiSW = 24, WA = 30%, LC = 29.
- H4) *Studies of Molecular Dynamics in Polyurethane Networks with Hyperbranched Crosslinkers of Different Coordination Number*; Przemysław Czech, **Lidia Okrasa**, Jacek Ulanski, Gisele Boiteux, Francoise Mechin, Philippe Cassagnau; *Journal of Applied Polymer Science*. **105** (2007) 89-98; IF = 1,008; pkt. MNiSW = 20, WA = 30%, LC = 21.
- H5) *Studies of molecular dynamics in polyurethane networks with hyperbranched polyester Boltorn[®] H30 as a crosslinker*; **Lidia Okrasa**, Przemysław Czech, Gisèle Boiteux, Francoise Méchin, Jacek Ulanski; *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007) 4293-4297; IF = 1,319; pkt. MNiSW = 24, WA = 45%, LC = 11.

- H6) *Molecular dynamics in polyester- or polyether-urethane networks based on different diisocyanates*; **Lidia Okrasa**, Przemyslaw Czech, Gisèle Boiteux, Francoise Méchin, Jacek Ulanski; *Polymer* **49** (2008) 2662-2668; IF = 3,331; pkt. MNI_{SW} = 24, W_A = 45%, LC = 31.
- H7) *Molecular dynamics of perfluorinated oligo and polyethers*; **Lidia Okrasa**, Stefan Karolczak; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356** (2010) 556-559; IF = 1,492; pkt. MNI_{SW} = 32, W_A = 80%, LC = 1.
- H8) *Silicon-Containing Heterocyclic Polymers and Thin Films Made Therefrom*; Corneliu Hamciuc, Elena Hamciuc, Tadeusz Pakula, **Lidia Okrasa**; *Journal of Applied Polymer Science* **102** (2006) 3062-3068; IF = 1,306; pkt. MNI_{SW} = 20, W_A = 30%, LC = 8.
- H9) *Copoly(1,3,4-oxadiazole-ether)s containing phthalide groups and thin films made therefrom*; Corneliu Hamciuc, Elena Hamciuc, Alina Mirela Ipate, **Lidia Okrasa**; *Polymer* **49** (2008) 681-690; IF = 3,331; pkt. MNI_{SW} = 24, W_A = 35%, LC = 38.
- H10) *Thermal and Electrical Properties of Copoly(1,3,4-oxadiazole-ether)s Containing Fluorene Groups*; Corneliu Hamciuc, Elena Hamciuc, Alina Mirela Ipate, Mariana Cristea, **Lidia Okrasa**; *Journal of Applied Polymer Science*, **113** (2009) 383-391; IF = 1,203; pkt. MNI_{SW} = 20, W_A = 30%, LC = 10.
- H11) *Silica/Polyimide-Polydimethylsiloxane Hybrid Films. Thermal and Electrical Properties*; Corneliu Hamciuc, Elena Hamciuc, and **Lidia Okrasa**; *Macromolecular Research*, **19** (2011) 250-260; IF = 1,153; pkt. MNI_{SW} = 27, W_A = 35%, LC = 19.
- H12) *Polymer Hybrid Films Based on Silica and a Poly(ether imide) Containing Phthalide Groups*; Elena Hamciuc, Corneliu Hamciuc, Irina Bacosca, **Lidia Okrasa**; *Polymer Engineering & Science*, **51** (2011) 2304-2313; IF = 1,302; pkt. MNI_{SW} = 32, W_A = 30%, LC = 7.
- H13) *Electrical Properties of Polyimide Composite Films Containing TiO₂ Nanotubes*; Marius Olariu, Corneliu Hamciuc, **Lidia Okrasa**, Elena Hamciuc, Lubomir Dimitrov, Yuri Kalvachev; *Polymer Composites*, **38** (2017) 2584-2593; IF = 2,324; MNI_{SW} = 30, W_A = 30%, LC = 2.

I.3. Wprowadzenie

Zastosowanie nowoczesnych materiałów organicznych w zaawansowanych technologiach wymaga dobrego zrozumienia wpływu szeroko pojętej struktury materiału na jego właściwości. Dynamika molekularna (molekularne procesy relaksacyjne) odgrywa tutaj bardzo ważną rolę. Dynamika molekularna w przypadku polimerów, zwłaszcza tych o złożonej strukturze, np. super-rozgałęzionych polimerów, kopolimerów, sieci polimerowych itp., oraz ich kompozytów, może być bardzo złożona i trudna do analizy. Dynamika molekularna zależy od wielu czynników - z jednej strony od budowy chemicznej badanych układów, ich syntezy i metod przetwórstwa, a z drugiej od rodzaju i ilości różnych dodatków, a przede wszystkim od oddziaływań pomiędzy poszczególnymi elementami. W przypadku wielu funkcjonalnych polimerów o złożonej strukturze a także ich kompozytów kluczowym aspektem jest zrozumienie mechanizmów przemian fazowych oraz roli oddziaływań międzycząsteczkowych. Tę ważną informację o wpływie struktury nadcząsteczkowej badanych materiałów na ich właściwości fizyczne można otrzymać właśnie poprzez analizę procesów relaksacyjnych tych układów. Aby jednak można było poprawnie zidentyfikować procesy w układach bardziej skomplikowanych, konieczne jest poznanie mechanizmów relaksacji molekularnej układów o prostej strukturze. Doskonałym narzędziem do badania dynamiki molekularnej, zarówno materiałów o niskiej masie cząsteczkowej, jak i materiałów polimerowych, jest relaksacyjna spektroskopia dielektryczna (z ang. *Dielectric Relaxation Spectroscopy* - DRS) [1'-3']. Należy jednak podkreślić, że często należy użyć także komplementarnych technik, aby uwiarygodnić interpretację otrzymanych wyników [1',3'].

I.4. Cel i zakres osiągnięcia naukowego

Głównym celem prowadzonych przeze mnie prac było opisanie dynamiki molekularnej makrocząsteczek o złożonej strukturze, takich jak np. poliuretany usieciowane za pomocą super-rozgałęzionych poliestrów czy aromatyczne polietery. Aby analiza i przede wszystkim molekularna identyfikacja poszczególnych procesów relaksacyjnych obecnych w układach polimerowych była wiarygodna musiałam najpierw wzbogacić swój warsztat i zapoznać się z dynamiką molekularną układów o mniej złożonej budowie, można powiedzieć modelowych. Poznałam też różne komplementarne techniki pozwalające badać dynamikę molekularną takich układów, ich zalety i ograniczenia.

Choć wszystkie prace opisane w tej dysertacji są wieloautorskie należy podkreślić, że badania dotyczące dynamiki molekularnej, a przede wszystkim te wykonane za pomocą spektroskopii dielektrycznej były w całości zaplanowane przeze mnie i w większości także

przeze mnie wykonane, przeanalizowane i opisane w publikacjach, co jest odzwierciedlone w załączonych oświadczeniach współautorów.

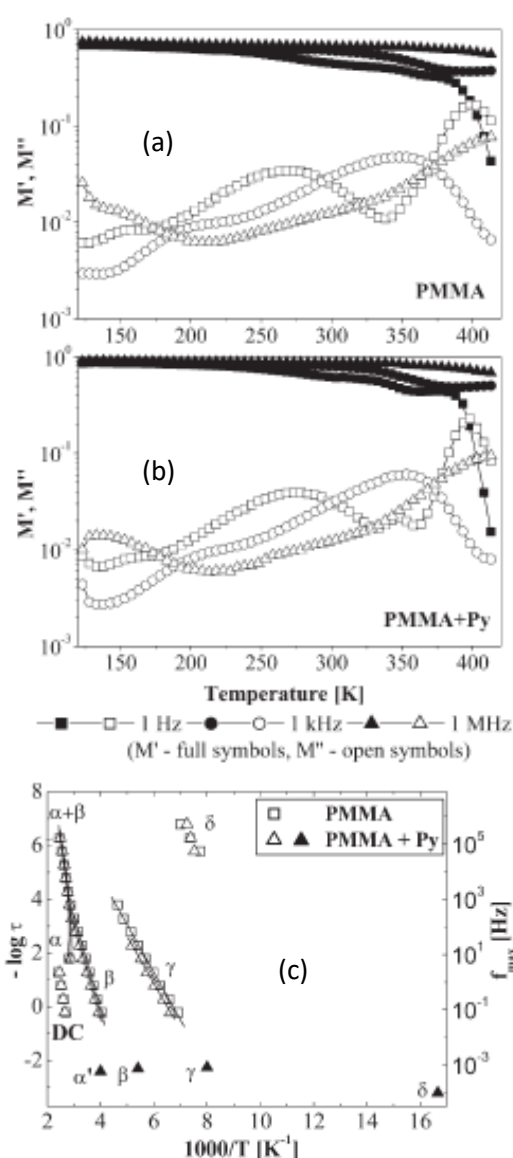
I.5. Metody badań dynamiki molekularnej makrocząsteczek

Jak już wspomniałam wcześniej doskonałym narzędziem do badania dynamiki molekularnej makrocząsteczek jest spektroskopia dielektryczna, która opiera się na oddziaływaniu zewnętrznego pola elektrycznego z elektrycznymi momentami dipolowymi i ładunkami badanego ośrodka [1']. Do układu przykładają się sinusoidalnie zmienne pole elektryczne (E) i dokonuje się pomiaru właściwości elektrycznych w funkcji częstotliwości (f lub ω) w danej temperaturze T . Wyniki można przedstawić w postaci zespolonych: pojemności $C^*(\omega)$ lub przenikalności $\epsilon^*(\omega)$ dielektrycznej, przewodnictwa $\sigma^*(\omega)$ oraz modułu elektrycznego $M^*(\omega)$. W wyniku procesów relaksacyjnych następuje przesunięcie fazowe D odpowiedzi. Przesunięcie fazowe jest miarą ilości energii zużytej na zmiany uporządkowania cząsteczek lub ich elementów w badanej próbce. Trzeba pamiętać, że wartość przesunięcia jest bardzo mała a największe wartości przyjmuje, gdy czas t zmiany kierunku przyłożonego pola elektrycznego jest równy czasowi reakcji τ elementu makrocząsteczki odpowiedzialnemu za daną relaksację. Czas charakterystyczny dla danej relaksacji molekularnej wyznaczony na podstawie wykresów $\epsilon^*(\omega)$ jest nazywany zwyczajowo czasem relaksacji, choć trzeba pamiętać, że tak naprawdę jest odpowiednikiem czasu retardacji (opóźnienia) wyznaczonego innymi technikami. Należy także zwrócić uwagę z jakich zależności czas relaksacji jest wyznaczony, gdyż mimo że analizuje się ten sam pomiar mogą być one przesunięte względem siebie w osi temperaturowej jeśli bierze się pod uwagę różne wielkości fizyczne [4'].

Jak wynika z samej definicji spektroskopii dielektrycznej, aby jakaś relaksacja była aktywna w trakcie badań dielektrycznych, grupa odpowiadająca za nią musi mieć niezerowy moment dipolowy. Jest to główna zasada, ale i wada, spektroskopii dielektrycznej albowiem grupy nieobdarzone momentem dipolowym są nieaktywne/niewidoczne w tym badaniu, a więc badania widm dielektrycznych mogą dać niepełny obraz dynamiki makrocząsteczki. Dlatego często uzupełniamy te wyniki danymi otrzymanymi z innych technik. Czasami jednak wystarczy śladowa domieszka polarnego związku przyłączająca się do niepolarniej grupy siłami fizycznymi, aby w widmie dielektrycznym ujawnić dodatkowy proces relaksacyjny. Przykładem tego są polietery aromatyczne [H8-H13]. W publikacjach [H11,H12] opisałam dokładnie przykład relaksacji wtórnej widocznej wyłącznie w trakcie pierwszego skanu, gdy były obecne śladowe ilości wody wychwyconej z powietrza. Należy podkreślić, że są to ilości wody często niewykrywalne innymi technikami. W trakcie drugiego skanu (po dograniu próbki do 220°C i ponownym schłodzeniu w atmosferze azotu) relaksacja ta znika w wyniku

usunięcia z próbki całej wody. Co ciekawe, wystarczyło otworzyć komorę na kilka sekund aby próbka zdołała wchłonąć pojedyncze cząstki wody wystarczające do odtworzenia tej relaksacji.

Takie swoiste niskocząsteczkowe sondy, choć o innym charakterze, wykorzystano także w komplementarnej do spektroskopii dielektrycznej technice, tj. termoluminescencji (TL). W celu porównania pozycji maksimów TL i temperatur przejść wykrytych za pomocą innych technik, takich jak chociażby spektroskopia dielektryczna, należy wziąć pod uwagę, że temperatura ustalona dla danego procesu relaksacyjnego zależy od użytej częstotliwości. Wyniki TL odpowiadają częstotliwości z zakresu $10^{-4} - 10^{-3}$ Hz. Zakres taki nie jest osiągalny dla technik wibracyjnych (zbyt długie czasy pomiaru). Ponieważ dodatkowo możliwe jest wykonywanie pomiarów TL w bardzo niskich temperaturach (zakres ciekłego helu) pozwala to

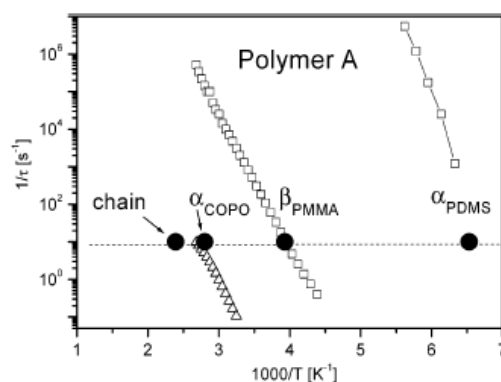


Rysunek 1. Część rzeczywista M' i urojona M'' modułu elektrycznego dla (a) PMMA i (b) PMMA z 8% domieszką Py. (c) Mapa aktywacyjna prezentująca wyniki zarówno ze spektroskopii dielektrycznej (puste punkty), jak i TL (pełne punkty). Wyniki zaczerpnięte z H1.

na zbadanie wszystkich wtórnych relaksacji, które obejmują różne ruchy małych segmentów szkieletu lub bocznych grup makrocząsteczek. Niestety tylko kilka polimerów wykazuje wykrywalną termoluminescencję po wzbudzeniu światłem widzialnym lub bliskiego ultrafioletu. Aby więc uwidocznić procesy w badaniach TL używa się sond molekularnych w postaci chromoforów o małej masie cząsteczkowej. W pracy H1 pokazano korelację widm spektroskopii dielektrycznej z widmem TL przy użyciu różnych chromoforów, przy czym należy pamiętać, że choć nie każdy chromofor "wykrywa" wszystkie relaksacje molekularne to na szczęście jego obecność nie wpływa na pozycję relaksacji w TL. Dobór właściwego chromoforu wydaje się więc kluczowy w tej technice. Rysunek 1 pokazuje widma dielektryczne dla poli(metakrylanu metylu) (PMMA) w postaci czystej, jak i z 8% domieszką pirenu (Py), który w tych badaniach okazał się najlepszą sondą. Rysunek 1(c) pokazuje mapę aktywacyjną porównującą wyniki spektroskopii dielektrycznej i TL. Mimo, że technika TL jest bardzo czułym narzędziem do wykrywania przejść molekularnych w polimerach, szczególnie w bardzo niskich temperaturach zwykle niedostępnych

dla innych technik, z powodu wysokiej czułości nośnika ładunku energie aktywacji określone z doświadczeń TL są znacznie niższe niż energie aktywacji odpowiednich procesów relaksacji mierzonych bezpośrednio za pomocą spektroskopii dielektrycznej. Należy to uwzględnić w analizie wyników otrzymanych za pomocą tej techniki. Na podkreślenie zasługuje zwłaszcza nowatorstwo i unikalność tej techniki.

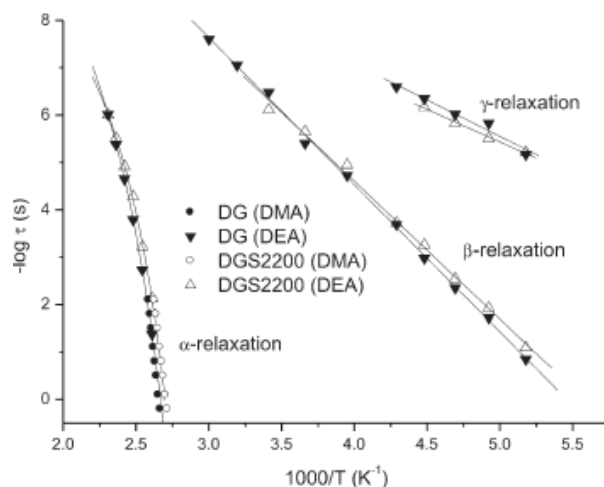
Inną techniką dającą komplementarne do spektroskopii dielektrycznej wyniki jest dynamiczna analiza mechaniczna (z ang. *Dynamic Mechanical Analysis* - DMA). W zależności od kierunku przyłożonej siły można badać tą techniką bądź zespolony moduł sprężystości E^* (deformacja rozciągająca) lub sztywności G^* (deformacja ścinająca). Jest to technika często wykorzystywana w badaniach dynamiki molekularnej. W technice tej nie ma ograniczeń właściwych spektroskopii dielektrycznej, a więc za jej pomocą możemy także zbadać relaksacje molekularne nieaktywne w badaniach dielektrycznych. W pracy [5'] dynamiczne właściwości mechaniczne PMMA oraz kopolimeru PMMA z poli(dimetylosiloksanem) (PDMS) były badane za pomocą reometru, a więc siła deformująca była przyłożona stycznie do próbki, a wyniki przedstawione jako zależność temperaturowa modułu sztywności (G') i stratności (G'') porównano z wynikami spektroskopii dielektrycznej (Rysunek 2). Obie metody pokazują doskonałą komplementarność i zgodność czasów relaksacji wszystkich obserwowanych relaksacji. Należy jednak zauważyć, że choć spektroskopia dielektryczna pokrywa szeroki zakres częstotliwości umożliwiając oszacowanie energii aktywacji procesu wtórnego związanego z ruchem grup bocznych, co nie jest możliwe wyłącznie na podstawie wyników DMA (dostępny wąski zakres częstotliwości), to DMA pokazało kolejną nieaktywną dla tych materiałów w spektroskopii



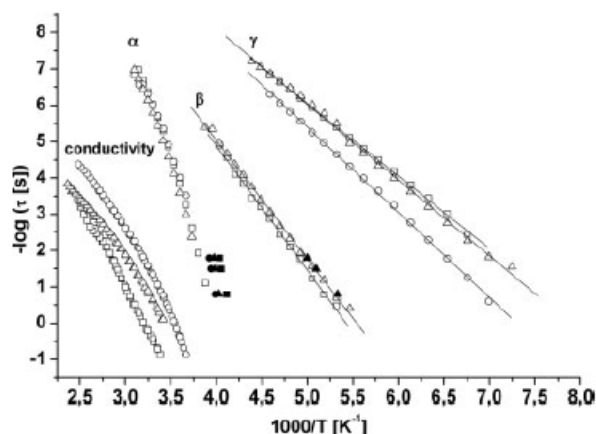
Rysunek 2. Mapa aktywacyjna dla kopolimeru PDMS/MMA prezentująca wyniki zarówno ze spektroskopii dielektrycznej (puste punkty), jak i DMA (pełne punkty). Wyniki zaczerpnięte z [5'].

dielektrycznej relaksację – relaksację całego łańcucha. Tak więc dopiero wykonanie badań obiema technikami dało pełny obraz dynamiki molekularnej badanych substancji. Dynamiczna analiza modułu sztywności ma jeszcze jedno, poza częstotliwościowym, ograniczenie. Otóż badanie w modzie ścinającym nie może odbywać się gdy próbka jest zbyt sztywna (ograniczenie aparaturowe), tzn. dużo poniżej temperatury zeszklenia, co uniemożliwia badanie relaksacji wtórnych. Także pomiary dynamicznego modułu sprężystości E^* ma temperaturowe ograniczenie, ale tutaj ograniczenie dotyczy górnej dostępnej temperatury. Gdy materiał staje się zbyt miękki wtedy łatwo ulega odkształceniu stałemu a próbka ulega mechanicznemu zniszczeniu. Z tego powodu ta opcja nadaje się do badania wyłącznie relaksacji α oraz relaksacji

mających miejsce w stanie szklistym. Jednak i tutaj możemy otrzymać wyniki całkowicie zgodne z tymi otrzymanymi przy użyciu spektroskopii dielektrycznej. Dobrym przykładem takiej zgodności są wyniki opisane w pracy [6'] dotyczące dwóch żywic na bazie bisfenolu A (Rysunek 3). Zgodność ta jednak nie zawsze jest aż tak dobra, co widać na rysunku 4 przedstawiającym wyniki dla trzech poliuretanów [H4]. Często wyniki z różnych technik, choć przedstawiają tę samą relaksację, mogą być względem siebie przesunięte na osi temperaturowej. Wykonanie badań kilkoma komplementarnymi technikami często jest konieczne także dla poprawnej identyfikacji procesów aktywnych w danym materiale. W pracy [7'] został opisany przypadek, gdy w materiałach na bazie poli(metakrylanu 2-(2-metoksyethoksy)etylu) DRS wykazała wysokotemperaturowy proces α' a jedną z hipotez było to, że pochodzi ona od polaryzacji ładunku na granicy faz. Dopiero obecność tej relaksacji także w badaniach DMA pozwoliło odrzucić tę hipotezę i upewnić się że jest to proces związany z relaksacją molekularną - przypisano ją relaksacji całego łańcucha polimerowego.



Rysunek 3. Mapa aktywacyjna dla żywic: DG i DGS2200 wyznaczona na podstawie badań mechanicznych (DMA – E'') i dielektrycznych (DEA – ϵ''). Zaczepnięte z [6'].



Rysunek 4. Mapa aktywacyjna dla liniowego PU (kwadraty) oraz usieciowanych: PU-TMP (kółka) i PU-HB4 (trójkąty). Otwarte punkty pochodzą ze spektroskopii dielektrycznej a pełne z DMA. Zaczepnięte z H4.

I.6. Procesy molekularnych relaksacji makrocząsteczek

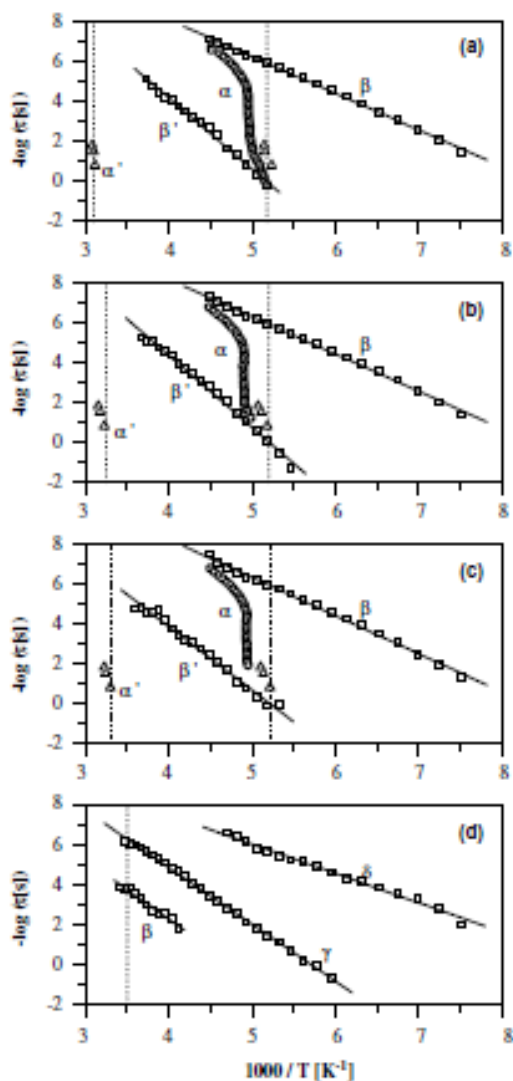
Procesy relaksacyjne można podzielić na kilka grup. W stanie szklistym zachodzą tzw. relaksacje wtórne, zwyczajowo oznaczane kolejnymi literami alfabetu greckiego: β , γ , δ . Powyżej temperatury zeszklenia zachodzi główna relaksacja makrocząsteczek tzw. relaksacja segmentalna oznaczana symbolem α . W temperaturach powyżej tej relaksacji lub w podobnym zakresie temperatur, ale o dłuższych czasach właściwych, występują relaksacje związane z przegrupowywaniem większych elementów układu polimerowego, takich jak cały łańcuch makrocząsteczki [H12], elementy sieci – segmenty z węzłami sieci [7',8'], czy ramiona gwiazd [9]. W układach częściowo krystalicznych mogą się ujawnić relaksacje związane bezpośrednio

ze stanem krystalicznym - krystalizacją na zimno [H3], wstępnym topnieniem (z ang. *premelting*) [10'] lub topnieniem fazy krystalicznej [10',H3], oraz przejściami fazowymi w układach ciekłokrystalicznych [11',12']. Dodatkowo w spektroskopii dielektrycznej można zaobserwować procesy związane z ruchem nośników ładunku (przewodnictwo jonowe), występujące praktycznie we wszystkich materiałach polimerowych w wysokich temperaturach/niskich częstotliwościach, oraz z separacją ładunków: na granicy próbka/elektroda - tzw. polaryzacja elektrod, lub na granicy faz w heterogenicznych materiałach - tzw. relaksacja Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [12',13'].

1.6.1. Wtórne procesy relaksacyjne

Relaksacje wtórne są termicznie aktywowanymi ruchami pomiędzy dwoma potencjalnymi studniami energetycznymi oddzielonymi barierą potencjalną. Związane są z ruchami grup obecnych w łańcuchu bocznym wokół łańcucha głównego lub wokół wiązania w łańcuchu bocznym, z ruchami grup w łańcuchu głównym lub z tzw. relaksacją typu Johari-Goldstein – kooperatywnym do relaksacji α ruchem mniejszych grup. Temperaturową zależność czasów relaksacji opisuje równanie Arrheniusa $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ pozwalające na obliczenie energii aktywacji E_a . Szerokie (4-6 dekad częstotliwości) symetryczne maksima stające się węższe ze wzrostem temperatury, co jest wynikiem homogenizacji otoczenia molekularnego, zależą od budowy chemicznej zaangażowanej grupy oraz lokalnego jej otoczenie molekularnego. Dlatego relaksacje będące wynikiem ruchów takich samych grup chemiczne występują w tym samym oknie czasowo-temperaturowym oraz mają zbliżone energie aktywacji nawet jeśli są częścią innych polimerów, o ile oczywiście nie zmieni się drastycznie ich otoczenia i oddziaływań międzycząsteczkowych. W wielu przypadkach jest to podstawą identyfikacji poszczególnych relaksacji.

Relaksacje wtórne występują praktycznie we wszystkich materiałach polimerowych dlatego opisywałam je niemal we wszystkich pracach dotyczących dynamiki molekularnej układów polimerowych [H1-H13,4'-6',8',10',11']. Dobrym przykładem relaksacji wtórnych mogą być relaksacje występujące w poli(metakrylanie metylu) (PMMA) opisywanym w pracy H1 (patrz Rysunek 1). PMMA charakteryzuje się trzema relaksacjami wtórnymi: β – związaną z obrotem całego ugrupowania estrowego ($-\text{COOCH}_3$) wokół wiązania łączącego go z łańcuchem głównym; γ – związaną z rotacją grupy α -metylowej przyłączonej do łańcucha głównego i δ – występującą w bardzo niskich temperaturach i związaną najprawdopodobniej z ruchem grupy $-\text{CH}_3$ w bocznych grupach $-\text{COOCH}_3$. Relaksacja β występująca w najwyższych temperaturach jest obserwowana także w innych materiałach na bazie PMMA, np. we wzmiankowanym wcześniej kopolimerze z PDMS (patrz Rysunek 2) [5']. Co ciekawe w



Rysunek 5. Mapa aktywacyjna dla układów poliuretanowych: (a) liniowy, (b) liniowy PU:HBPU (80:20), (c) liniowy PU:HBPU (65:35), (d) PU na bazie HB poliestru Boltorn® H40. Kropkowana linia wskazuje T_g badanych próbek. Zaczerpnięte z H2.

podobnym oknie czasowo-temperaturowym pojawia się relaksacja także w innych polimerach estrowych, chociażby w hiperrozgałęzionych (z ang. *hyperbranched* - HB) poliestrach o handlowej nazwie Boltorn® [14']. Także w poliuretanie (PU) zsyntetyzowanym na bazie Boltornu® czwartej pseudogeneracji można było zidentyfikować tę relaksację (Rysunek 5) [H2]. Potwierdza to tezę, że takie same grupy mają podobną dynamikę nawet jeśli występują w absolutnie innych polimerach. W HB poliuretanie poza relaksacją zidentyfikowaną, jako pochodzącą od grup estrowych, zaobserwowano jeszcze dwie wtórne relaksacje γ i δ aktywujące się w niższych temperaturach co pokazuje rysunek 5(d). Relaksacji tych nie udało się jednoznacznie przypisać konkretnemu ugrupowaniu ze względu na złożoność struktury badanego związku. Podejrzewaliśmy wtedy, że są one związane z ruchliwością jakiegoś elementu hiperrozgałęzionego centrum. Jednak podobne relaksacje odnaleźliśmy we wszystkich, badanych w późniejszym czasie, materiałach poliuretanowych opisanych w pracach H3-H6 (Rysunek 4). W tych pracach przypisaliśmy je konkretnym ugrupowaniom o czym szczegółowo opisałam w dalszej części dysertacji.

PU to wyjątkowe materiały polimerowe o szerokim zakresie właściwości fizycznych i chemicznych [15']. Ponieważ wiele różnych monomerów jest obecnie dostępnych na rynku, a dostosowane do indywidualnych potrzeb właściwości można uzyskać z dobrze zaprojektowanych kombinacji prekursorów, można dostosować syntezowane poliuretany do bardzo zróżnicowanych wymagań nowoczesnych technologii, takich jak powłoki, kleje, włókna, pianki i termoplastyczne elastomery. Zastosowanie hiperrozgałęzionych poliestrów do sieciowania PU pozwoliło zwiększyć ich wytrzymałość termiczną oraz mechaniczną. Architektura makromolekuł jest ważnym narzędziem do uzyskiwania polimerów o pożądanych właściwościach.

W badaniach prowadzonych wspólnie z P. Czechem (pełniłam rolę opiekuna naukowego jego pracy doktorskiej – patrz załącznik 5 pkt.III.1 oraz załącznik 1 pkt.III) badałam szereg usieciowanych poliuretanów bazujących na różnych prekursorach użytych w reakcji: diizocyjanianach, makrodiolach oraz środkach sieciujących. Zbadaliśmy i opisaliśmy w publikacjach [H3-H6] wpływ budowy chemicznej wszystkich tych trzech związków wyjściowych na dynamikę molekularną finalnego produktu. Rysunek 6 przedstawia strukturę chemiczną związków użytych do syntezy PU oraz schematyczne przedstawienie przykładowej reakcji.

Makrodiol	Diizocyjanian	Środek sieciujący
polioksytetrametylenodiol (Terathane®) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$ gdzie m = 9 (T₆₅₀), 14 (T₁₀₀₀), 28 (T₂₀₀₀) lub 40 (T₂₉₀₀)	4,4'-diizocyjanianodifenylometan (MDI) $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$	Trimetylolopropan TMP $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$
polikaprolaktonodiol (Capa®) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$ gdzie: p+k = 4 (C₅₅₀)	4,4'-diizocyjanianodwucykloheksylometan (H₁₂MDI) $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NCO}$	HB poliester 3-ej (Boltorn®H30, H3) i 4-tej (Boltorn®H40, H4) pseudogeneracji – struktury przedstawione w pracy H3. Oznaczenie H4-x oznacza Boltorn®H40 z zablokowanymi grupami -OH przez podstawienie x grup p-tolylizocyjanianem (PTI).
polyurethane chains		

Rysunek 6. Prekursory użyte do syntezy usieciowanych PU oraz schematyczne przedstawienie jednej z reakcji.

We wszystkich zbadanych materiałach PU można było wyodrębnić kilka relaksacji molekularnych. W najniższych temperaturach znajdowała się relaksacja γ . Była ona praktycznie niezmienna we wszystkich materiałach bazujących na tym samym makrodiolu [H3-H6]. Jest ona wynikiem ruchliwości grupy alkilowej będącej częścią makrodiolu. Ponieważ w poliuretanach na bazie polikaprolaktonodiolu Capa® grupa ta ma o jeden węgiel

więcej, to i relaksacja γ jest nieco zmodyfikowana w porównaniu z tą obserwowaną w poliuretanach na bazie polioksytetrametylenodiolu Terathane[®], choć różnice te nie są zbyt spektakularne. Występują w podobnym oknie czasowo-temperaturowym, jednak relaksacja γ w poliuretanach na bazie Capa[®] mają nieznacznie niższe energie aktywacji (35,0÷36,5 kJ/mol) w porównaniu z relaksacją występującą w poliuretanach na bazie Terathane[®] (37,0÷39,5 kJ/mol). Jest to oczywiście związane z faktem, że im dłuższa grupa alifatyczna tym jej ruch jest łatwiejszy - niższa jest energia aktywacji danej relaksacji [H6]. Zaskakujące jest to, że pewną różnicę można było zauważyć także w próbce sieciowanej nie środkiem HB, ale za pomocą trimetylopropanu (TMP). Relaksacja ta przesuwana się w wyższe temperatury i wzrasta jej energia aktywacji, co wiąże się z pewnością z modyfikacją otoczenia grup biorących udział w tej relaksacji [H4]. Liniowy polimer bazujący na podobnym, co poliuretany opisane w pracach H3-H6, makrodiolu zawierającym ugrupowanie (CH₂)₄ opisano także w pracy H2. Nic więc dziwnego, że także w tym materiale, jak i jego mieszaninach, występuje taka relaksacja – na rysunku 5a-c oznaczona jest jako relaksacja β . Uważam, że także relaksację δ występującą w HB poliuretanie (Rysunek 5d) opisanym w pracy H2 można przypisać dynamice grupy alkilowej, tym razem (CH₂)₆, będącej częścią elementu łączącego dwie hiperrozgałęzione struktury. Relaksacja ta ma niższą energię aktywacji (około 28 kJ/mol), co potwierdza tendencję do zwiększania ruchliwości wraz ze wzrostem długości grupy alifatycznej.

W zakresie wyższych temperatur ma miejsce w usieciowanych PU [H3-H6] relaksacja β , pochodząca od polarnych grup uretanowych. W tym samym oknie czasowo-temperaturowym w poliuretanach i ich mieszaninach, opisanych w H2 miała także miejsce relaksacja: γ w HB i β' w liniowym poliuretanie i mieszaninach (Rysunek 5). Najprawdopodobniej można jej przypisać to samo pochodzenie. W usieciowanych poliuretanach [H3-H6] relaksacja β nie jest zbyt czuła na zmianę otoczenia grupy biorącej w niej udział. Występuje poniżej temperatury zeszklenia (z ang. *glass transition temperature* – T_g) i ma energię aktywacji około 59 kJ/mol [H6]. Największą różnicę w tej relaksacji zaobserwowaliśmy przy zmianie środka sieciującego z HB czwartej na trzecią pseudogenerację [H4,H5] co z pewnością jest związane ogólnie ze zmianą rozkładu przestrzennego makrocząsteczki a co za tym idzie z molekularnym otoczeniem grup odpowiedzialnych za tę relaksację. Zablokowanie części grup –OH w Boltornie[®] nie zmieniło położenia tej relaksacji, ale zauważalnie zmniejszyło jej intensywność co oczywiście jest związane bezpośrednio z ilością grup biorących udział w procesie [H4]. W kilku przypadkach nie było możliwe wyodrębnienie relaksacji β w związku ze zbyt bliską pozycją innych relaksacji. W polimerach na bazie uwodornionego diizocyjanianu H₁₂MDI pojawia się jeszcze jedna relaksacja wtórna oznaczona przez nas symbolem β' . Jest ona

położona w wyższych temperaturach niż relaksacja β ale ma bardzo zbliżoną energię aktywacji 60-70 kJ/mol [H6]. Niestety wyznaczenie tej energii jest obarczone bardzo dużym błędem. Relaksację tę z oczywistych powodów przypisaliśmy dynamice pierścienia cykloheksylowego. Potwierdzenie naszych przypuszczeń znaleźliśmy także w literaturze [3’].

Kolejną interesującą i ważną grupą polimerów, których badaniem się zajmowałam, były polietera o różnej budowie chemicznej. Najprostszymi pod względem budowy chemicznej polieterami, jakie badałam, były perfluoropolietera opisane w pracy

(a)		(b)		
		Próbka	M_w [Da]	T_g [K]
$CF_3CF_2CF_2O-[CF_2CF_2CF_2O]_nCF_2CF_3$		Demnum®	2 700	184
$CF_3CF_2CF_2O-[CFCF_2O]_nCF_2CF_3$		Krytox®K6	968	159
$CF_3CF_2CF_2O-[CFCF_2O]_nCF_2CF_3$		Krytox®103	2 300	191
$CF_3CF_2CF_2O-[CFCF_2O]_nCF_2CF_2CH_2OH$		Krytox®1525	4 600	202
		Krytox®105	5 000	205
		Krytox®16256	11 000	214
		Krytox®OH	2000	194

Rysunek 7. Dane dla serii perfluoropolieterów: (a) budowa chemiczna, (b) tabela zawierająca ich ciężary cząsteczkowe (M_w) oraz temperatury zeszklenia (T_g) wyznaczone na podstawie badań dielektrycznych. Zaczepnięte z H7.

H7. Ich chemiczną strukturę, komercyjne nazwy oraz ciężary cząsteczkowe przedstawiłam na rysunku 7. Także w tych polimerach można wyodrębnić wtórną relaksację. Jest ona praktycznie identyczna we wszystkich opisanych tam materiałach, co nie jest niczym dziwnym biorąc pod uwagę podobieństwo budowy chemicznej tych związków. Najprawdopodobniej relaksacja ta jest wynikiem lokalnych ruchów skręcających głównego łańcucha, co było sugerowane już wcześniej dla poli(tlenku propylenu) [16’] posiadającego taki sam węglowy szkielet łańcucha głównego. Nie zawsze jednak identyfikacja wtórnej relaksacji molekularnej jest tak prosta. Często ze względu na złożoną strukturę chemiczną nie jest to w ogóle możliwe, a czasami można wyłącznie pokusić się na postawienie hipotezy bez możliwości jej dowiedzenia. Przykładem takich złożonych makrocząsteczek są polietera aromatyczne zawierające grupy funkcyjne takie, jak silikonowa [H8,H11], ftalidowa [H9,H10,H12], oksadiazolowa [H9,H10], imidowa [H8,H11,H12,H13], amidowa [H8] czy karboksylowa [H13], a często kilka z nich w jednej makrocząsteczce.

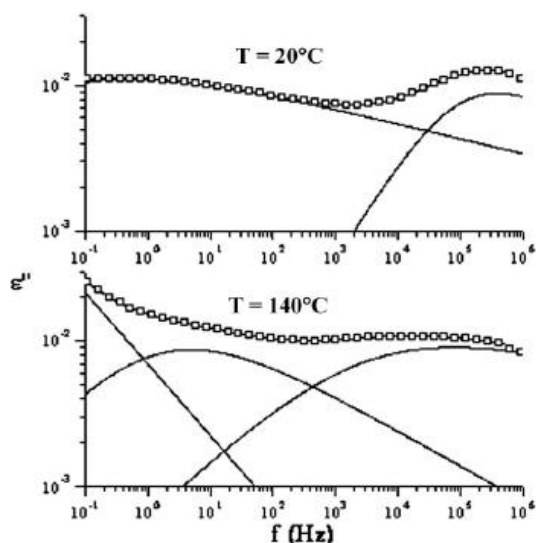
Aromatyczne polietera są powszechnie znane jako wysokowydajne termoplastyczne tworzywa konstrukcyjne o dobrej stabilności termooksydacyjnej, wysokiej temperaturze zeszklenia i doskonałej wytrzymałości mechanicznej [17’]. Rysunek 8 przedstawia wzory chemiczne polieterów opisanych w cyklu publikacji H8-H13. Najbardziej zadziwiające w badaniach dynamiki molekularnych tej grupy związków jest to, że niemal wszystkie mimo skomplikowanej budowy chemicznej oraz obecności różnych grup funkcyjnych posiadają tylko dwie, niemalże identyczne relaksacje wtórne γ i β . Rysunek 9 przedstawia mapy aktywacyjne dla polimerów opisanych w pracach H8-H10. Dla łatwiejszego porównania tych relaksacji zastosowałam tę samą skalę zarówno osi x jak i y.

IVa: Ar = <chem>c1ccc(cc1)-</chem> IVc: Ar = <chem>c1ccc(cc1)-O-c2ccc(cc2)-</chem> IVd: Ar = <chem>c1ccc(cc1)-C(=O)-c2ccc(cc2)-</chem>	H8
Vc: Ar = <chem>c1ccc(cc1)-O-c2ccc(cc2)-</chem>	H8
a + b = z; 4a: x = z = 1, y = 0 4c: x = y = 0.5, z = 1, Ar = <chem>c1ccc(cc1)-C(F)(F)F-c2ccc(cc2)-</chem> 4b: x = y = 0.5, z = 1, Ar = <chem>c1ccc(cc1)-C(C)(C)-c2ccc(cc2)-</chem>	H9
a + b = z; 4a: x = z, y = 0 4c: x = y = 0.5, z = 1, Ar = <chem>c1ccc(cc1)-C(C)(C)-c2ccc(cc2)-</chem> 4e: x = y = 0.5, z = 1, Ar = <chem>c1ccc(cc1)-C(C)(C)-c2ccc(cc2)-</chem>	H10
	H11
	H12
	H13

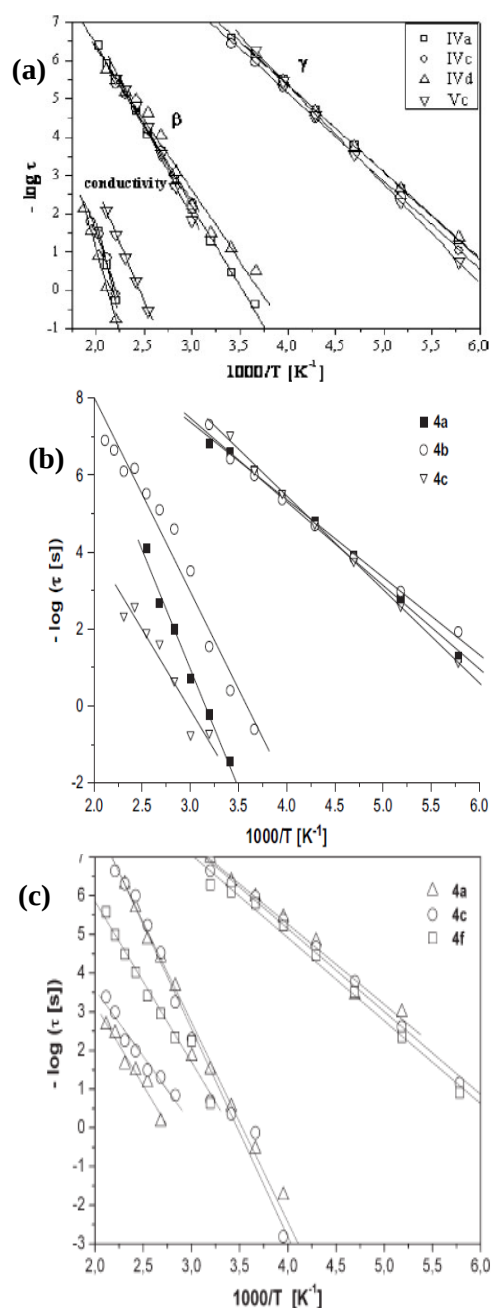
Rysunek 8. Struktura chemiczna polieterów opisanych w pracach **H8-H13**.

Relaksacja γ występowała tylko w czasie pierwszego pomiaru. W pracach **H8-H9** nie byłam w stanie przypisać tej relaksacji żadnej konkretnej grupie, w kolejnej pracy **H10** przypisałam ją grupie fenyłowej „silnie uzależnionej od zawartości wilgoci”, ale dopiero w pracach dotyczących hybrydowym układom na bazie krzemionki **H11-H12** pokusiłam się o dokładniejszą analizę tej relaksacji. W pracy **H13**, aby uniknąć wpływu wody na dynamikę badanych materiałów, analizowałam wyniki tylko dla kompletnie suchych materiałów. Relaksacja γ jest związana najprawdopodobniej z ruchliwością grup fenyłowych z zaadsorbowanymi cząsteczkami wody. Jak już pisałam w punkcie I.5, po dograniu próbki do

220°C i ponownym schłodzeniu w atmosferze azotu relaksacja ta znikła w wyniku usunięcia z próbki całej wody i nie odtwarzała się dopóki próbka nie zetknęła się ponownie z wilgotnym powietrzem zdolnym przekazać jej choćby pojedynczych cząsteczek wody. Jej intensywność była uzależniona od czasu przebywania próbki na powietrzu a ściślej mówiąc od ilości wody jaką zaadsorbowała. Druga relaksacja wtórna β także była widoczna we wszystkich badanych próbkach z tej rodziny, tak czystych [H8-H9], jak i w układach hybrydowych z krzemionką [H11-H12] czy z dwutlenkiem tytanu [H13]. Pochodzenie także tej relaksacji nie jest do końca pewne, choć przypisałam ją pierścieniom aromatycznym występującym we wszystkich badanych próbkach. Za tą hipotezą przemawia także fakt, że maksima relaksacyjne tego procesu są bardzo szerokie co świadczy o dużym rozkładzie czasów relaksacji wynikającym z niejednorodności grup biorących udział w tej relaksacji. Otoczenie chemiczne poszczególnych grup fenylowych jest różne a więc i oddziaływania wtórne mogą się różnić co wpływa na właśnie taki wynik. Należy podkreślić,



Rysunek 10. Rozkład widma dielektrycznego w wybranych T dla polimeru 4a z publikacji H10.



Rysunek 9. Mapy aktywacyjne dla serii polieterów zaczerpnięte z H8 (a), H9 (b) i H10 (c).

że różnice widoczne na mapach aktywacyjnych przedstawionych na rysunku 9 wynikają raczej z niepewności oszacowania czasów relaksacyjnych charakterystycznych dla tej relaksacji niż z rzeczywistych różnic.

Rysunek 10 przedstawia przykład dekonwolucji widma dielektrycznego. Widać z niego jasno jak wielkim błędem jest obarczone szacowanie czasów relaksacji procesu β z tak

słabych i rozmytych widm. W temperaturze 20°C widać wąską i ostrą relaksację γ oraz szeroki pik relaksacji β , natomiast w temperaturze 140°C oprócz szerokiego maksimum relaksacji β jest widoczna jeszcze jedna relaksacja, ale zbyt słabo zaznaczona, aby energie i pozycje z niej wyznaczone można uznać za wiarygodne, choć punkty otrzymane z dekonwolucji umieszczone są także na mapie aktywacyjnej. Niestety tej relaksacji nie udało się mi połączyć z żadnym konkretnym ugrupowaniem chemicznym. Oczywiście możliwe jest, że pochodzenie relaksacji β jest inne niż proponowane przeze mnie, ale nie jestem w stanie tego zweryfikować.

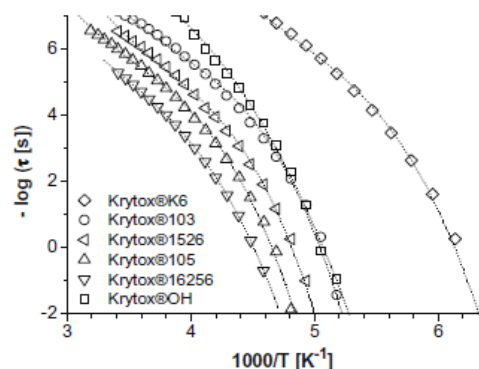
1.6.2. Dynamiczne przejście szkliste – relaksacja α

Najważniejszą przemianą fizyczną w polimerach amorficznych, obecną niemalże we wszystkich materiałach polimerowych z wyjątkiem bardzo gęsto usieciowanych żywic, jest proces zeszklenia. Powyżej temperatury zeszklenia, w stanie elastycznym, możliwe są kooperatywne ruchy segmentalne łańcucha głównego i z nimi związana jest główna relaksacja obserwowana w polimerach, tzw. relaksacja α [**H1-H7,H11-H13,5',11'**], zwana także dynamicznym przejściem szklistym. Ruchy segmentalne są sprzężone ze zmianami konformacyjnymi mającymi miejsce w obrębie wiązań łańcucha głównego, a czas relaksacji odzwierciedla czas wymagany do segmentalnego przegrupowania cząsteczki i zmienia się w obrębie wielu rzędów wielkości. Jednak ekstrapolując dane do czasu relaksacji równemu 100s można otrzymać temperaturę zeszklenia T_g zgodną z wynikami różnicowej kalorymetrii skaningowej (z ang. *Differential Scanning Calorimetry* - DSC), powszechnie używanej do wyznaczania temperatur przejść fazowych, a także z pomiarami statycznymi takimi, jak np. dylatometria. Relaksacja α , tak jak i proces zeszklenia, zależy silnie od budowy chemicznej makrocząsteczki [**H1-H7,H11-H13,5'**] oraz jej ciężaru cząsteczkowego [**H7**], ale także od otoczenia segmentów biorących udział w tym ruchu, czyli ilości i rodzaju dodatków [**H6,H11-H13**] modyfikujących oddziaływania fizyczne pomiędzy łańcuchami.

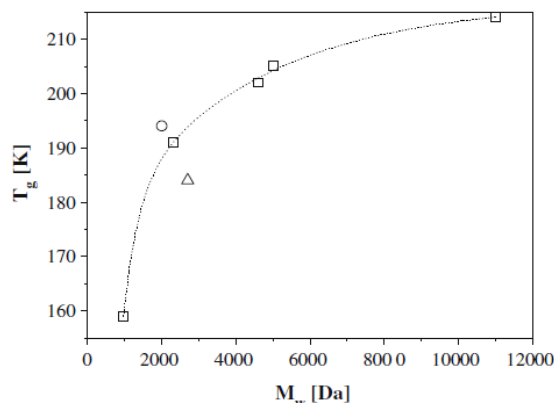
W pracy **H7** opisałam wyniki dotyczące badania dynamiki molekularnej serii wspomnianych już wcześniej perfluoropolieterów o różnej masie cząsteczkowej oraz zmodyfikowanej lekko budowie chemicznej. Aby zbadać dokładnie wpływ masy cząsteczkowej na relaksację α badałam polimery o niskiej i średniej masie cząsteczkowej, gdyż dla dłuższych łańcuchów wpływ ten jest znacznie mniej intensywny. Przedstawione na rysunkach 7 i 12 wartości T_g dla badanych próbek oszacowałam na podstawie wyników spektroskopii dielektrycznej jako temperaturę, dla której czas relaksacji τ równy jest 100s, a $\tau = 1/(2\pi f_{max})$, gdzie f_{max} jest częstotliwością maksimum relaksacyjnego w danej temperaturze T . Mapa aktywacyjna pokazująca zależność czasów relaksacji od odwrotności temperatury dla serii perfluoropolieterów przedstawiona jest na rysunku 11. Zaobserwowano prostą regułę, tj.

wykładniczy wzrost temperatury zeszklenia wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej/długości łańcucha, co przedstawia rysunek 12 - T_g zależy liniowo od odwrotności masy cząsteczkowej zgodnie z równaniem Fox'a-Flory'ego [18']. Jest to de facto związane nie tyle z samym ciężarem cząsteczkowym co z długością łańcuchów a co za tym idzie z ilością końców łańcucha, które przez swoją zwiększoną ruchliwość, w porównaniu do reszty makrocząsteczki, powodują zwiększenie objętości swobodnej i w efekcie przesunięcie procesu zeszklenia w zakres niższej temperatury. Wzrost masy cząsteczkowej był także wynikiem dołączenia bocznych grup CF_3 lub CH_2OH . To jednak zaowocowało usztywnieniem łańcucha w wyniku zawady sterycznej, oraz w drugim przypadku dodatkowo także z powodu oddziaływań polarnych.

Także w usieciowanych poliuretanach [H3-H6] mamy widoczną relaksację α związaną z dynamiką segmentalną łańcucha poliuretanowego. Z tego też względu zmiana środka sieciującego nie ma znaczącego wpływu na tę relaksację [H4,H5], gdyż centra sieciujące nie biorą udziału w tym procesie. Jednak powinna mieć na nią wpływ długość łańcucha poliuretanowego pomiędzy centrami sieciującymi, czyli gęstość sieciowania. Długość łańcucha zmienialiśmy na dwa sposoby: używając do reakcji makrodiolu o różnej masie (650, 1000, 2000 i 2900) lub zmieniając liczbę n powtarzanych segmentów twardych i giętkich. Największy wpływ na temperaturę zeszklenia, jak i na pozycję procesu α ma długość makrodiolu stosowanego w syntezie sieci PU [H4,H5]. Przy zwiększeniu długości makrodiolu można faktycznie zaobserwować przesunięcie w kierunku niższych temperatur tak pozycje pików, jak i T_g . Oczekiwano takiego efektu, ponieważ w przypadku dłuższych łańcuchów makrodiolu sztywność układu maleje i przejście szkliste powinno zachodzić w niższej temperaturze. Z drugiej strony zwiększenie długości łańcucha PU poprzez powtórzenie miętko-twardych segmentów łańcucha powinno również spowodować obniżenie temperatury zeszklenia, co w prawdzie ma miejsce, ale różnice są rzędu zaledwie kilku stopni [H4,H5,H6]. Takie zachowanie może być spowodowane wiązaniami wodorowymi, które powstają pomiędzy

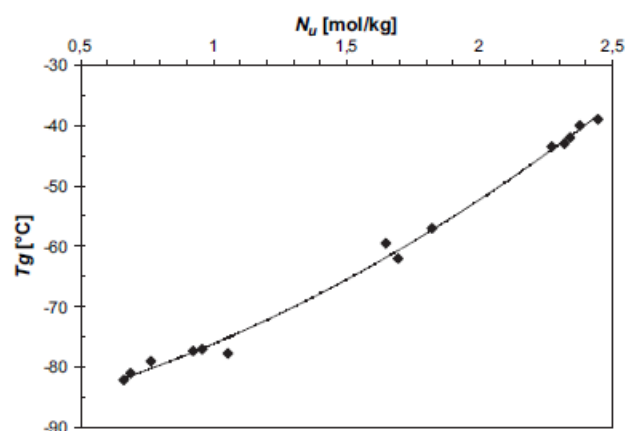


Rysunek 11. Mapa aktywacyjna dla serii perfluoropolieterów. Zaczepnięte z H7.

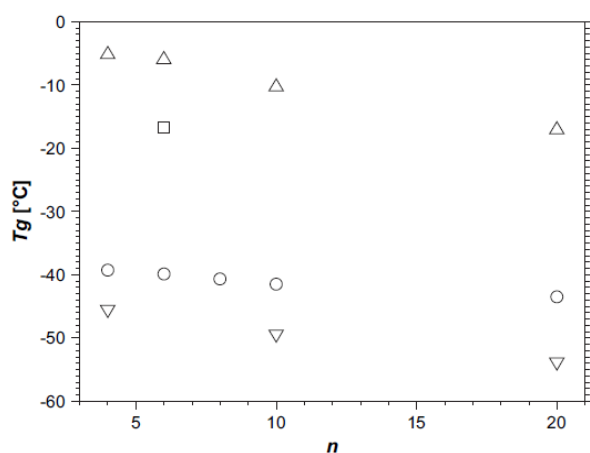


Rysunek 12. Zależność T_g od ciężaru cząsteczkowego dla próbek o nazwie handlowej Demnum® (trójkąty), Krytox® (kwadraty) i Krytox®OH (kółka). Zaczepnięte z H7.

grupami uretanowymi w łańcuchach głównych i które mogą nakładać dodatkową sieć fizyczną na istniejącą już sieć chemiczną. Średnia odległość między wiązaniami wodorowymi w łańcuchach PU jest określona głównie przez długość makrodiolu, i to dzięki temu wzrost masy molowej makrodiolu powoduje znaczące zmiany T_g , a wzrost liczby segmentów ma znacznie słabszy wpływ na stężenie wiązań wodorowych, a co za tym idzie także na dynamikę segmentalną makrocząsteczki. Zgodnie z procedurą podaną przez Nabeth i in. [19'], wykonaliśmy wykres zależności T_g od stężenia wagowego grup uretanowych N_u . Wartości N_u obliczono na podstawie mas molowych prekursorów i ich proporcji, przy założeniu, że wszystkie grupy OH i NCO przereagowały ze sobą. Uzyskane w ten sposób punkty doświadczalne pokazuje rysunek 13. Można zauważyć, że punkty te można opisać równaniem drugiego rzędu: $T_g = -89,5 + 8,22N_u + 5,20 N_u^2$. Ponieważ do wykonania tego wykresu wzięliśmy dane zarówno dla PU na bazie makrodioli o różnej długości [H4], jak i PU o różnej ilości powtarzanych segmentów miękkich-twardych [H4,20'], wartości T_g i N_u łączy uniwersalna zależność, co świadczy o jednorodnej strukturze sieci. Warto też zauważyć, że wartość T_g ekstrapolowana dla zerowej ilości grup uretanowych daje wartość -89°C . Jest to wartość zbliżona do temperatury zeszklenia podanej dla polioksytetrametyleny o dużej masie cząsteczkowej (-84°C) [21']. Wpływ rodzajów prekursorów na temperaturę zeszklenia prezentuje rysunek 14. Widać na nim jasno, że lekki



Rysunek 13. Zależność T_g od wagowego stężenia grup uretanowych N_u dla PU opisanych w pracach [H4,20']. Wykres zaczerpnięto z H4.



Rysunek 14. T_g wyznaczone z DSC dla próbek bazujących na różnych prekursorach różniące się liczbą n powtarzanych segmentów makrodiol-diiizocyjanian: ($\square$) $n\text{-C}_{550}\text{-H}_{12}\text{MDI-HB4-0}$, ($\triangle$) $n\text{-C}_{550}\text{-MDI-HB4-0}$, (∇) $n\text{-T}_{650}\text{-H}_{12}\text{MDI-HB4-0}$ ($\circ$) $n\text{-T}_{650}\text{-MDI-HB4-0}$. Wyniki zaczerpnięte z H6.

spadek T_g ze wzrostem liczby powtarzanych segmentów jest obserwowany nie tylko dla PU bazujących na Terathane® ale także na drugim z makrodioli Capa®, choć te mają generalnie wyższe wartości o ponad 30° . Także zmiana diizocyjanianu wpływa na przejście szkliste, choć nie tak spektakularnie. Użycie aromatycznego związku usztywnia łańcuch i przesuwają T_g w stronę wyższych temperatur o ponad 10° . Ma to oczywiście odzwierciedlenie także w dynamicznym przejściu szklistym, tzn. relaksacji α .

Aby zweryfikować hipotezę, że gęste wiązania wodorowe obecne w badanych układach PU mogą determinować właściwości materiału w niskich temperaturach, przeprowadzono reologiczne pomiary w wysokiej temperaturze [H3,H4]. W temperaturach powyżej 150°C wiązania wodorowe powinny być zniszczone termicznie i powinien się ujawnić wpływ sieci chemicznej na właściwości fizyczne materiału. Jako parametr charakterystyczny przyjęto punkt płynięcia (gdy $\tan \delta = 1$). Wykazaliśmy w tych pracach, że właściwości lepkością próbek o różnej gęstości usieciowania chemicznego znacznie się różnią. Punkty płynięcia dla próbek bazujących na dłuższych makrodiolach pojawiają się w znacznie niższych temperaturach (lub przy wyższych częstotliwościach). Również wzrost liczby powtarzających się jednostek n powoduje przesunięcie punktów płynięcia do niższych temperatur/wyższych częstotliwości. Natomiast sieci różniące się wyłącznie środkiem sieciującym wykazują podobne właściwości płynięcia w badaniach reologicznych. Jest to spowodowane tym, że gęstość sieciowania chemicznego tych sieci jest taka sama (ta sama długość liniowych łańcuchów pomiędzy punktami sieciowania chemicznego).

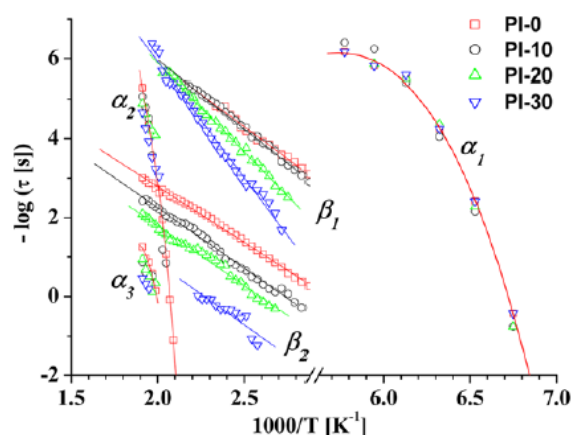
Z powyższych badań wynika, że w sieciowanych chemicznie polimerach ważną rolę odgrywa nie tylko sieć chemiczna, ale także tworzenie się sieci fizycznej przez wiązania wodorowe między grupami uretanowymi, które kontrolują mobilność cząsteczkową. Dlatego właściwości sieci poliuretanowych można dostosować nie tylko przez modyfikację architektury sieci chemicznej, ale także poprzez zmianę stężenia grup uretanowych, co skutkuje zmianą gęstości wiązań wodorowych. Możliwe jest wytwarzanie układów poliuretanowych wykazujących podobne właściwości w temperaturze pokojowej lub niższej, np. podobne T_g i podobne relaksacje molekularne, ale bardzo różne zachowanie w wysokich temperaturach, gdy zostaje zniszczona sieć fizyczna i pozostaje tylko chemiczna.

Poliuretany to bardzo duża rodzina polimerów i sterować ich właściwościami użytkowymi można na różny sposób, nie tylko obecnością i sposobem sieciowania, ale także na poziomie samego kreowania łańcucha poliuretanowego. Praca H2 pokazuje wyniki dla dwóch nieusieciowanych chemicznie poliuretanów. Opisany tam liniowy PU bazował na takim samym makrodiolu - polioksytetrametylenodiolu, jak poprzednio opisane, ale na zupełnie innym diizocyjanianie, tworzącym znacznie bardziej rozbudowane ugrupowanie zawierające wiązanie uretanowe $(-\text{OOCHN}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2\text{NCOOCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}-\text{CH}_2\text{OOCHN}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_4)\text{CHN}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2\text{NHCO}-)$. Zaowocowało to separacją faz. W jednej fazie znajdują się miękkie segmenty z makrodiolu a w drugiej twarde segmenty zawierające ugrupowanie uretanowe. Rysunek 5a pokazuje mapę aktywacyjną takiego materiału. Dynamika pierwszej fazy jest bardzo zbliżona do dynamiki molekularnej poliuretanów opisanych wcześniej – relaksacja α i T_g są niemalże takie same. Także relaksacja

wtórna (oznaczona tutaj jako β) jest identyczna z relaksacją γ opisaną wcześniej, gdyż pochodzi od takiego samego ugrupowania $(CH_2)_4$. Oprócz tych relaksacji widzimy jednak drugi zestaw relaksacji pierwotnej i wtórnej (α' i β') pochodzących od fazy sztywnej. W pracy tej pokazane zostało także jak na dynamikę takiego poliuretanu wpływa domieszka innego poliuretanu otrzymanego na bazie hiper-rozgałęzionego Boltornu[®] 40. HB PU ma temperaturę zeszklenia o 40° niższą niż sztywna faza liniowego poliuretanu. Można zaobserwować, że relaksacja α' przesuwana sukcesywnie w stronę niższych temperatur wraz z udziałem tej domieszki co świadczy o mieszalności HB PU z twardymi segmentami liniowego PU. A więc analizując relaksację α można wyciągnąć wnioski nie tylko o samej dynamice segmentalnej, ale także w przypadku układów niejednorodnych o stopniu i sposobie mieszania składników.

Taką niejednorodność opisana była także w pracy [5']. Analizując dynamikę molekularną kopolimeru PMMA z PDMS (Rysunek 2) jasno wynika, że jest to układ niejednorodny, gdyż widać dwa procesy związane z relaksacją segmentalną, co jasno świadczy o separacji faz na aglomeraty zawierające PDMS oraz te wzbogacone w mery metakrylanowe.

Przykład jeszcze bardziej złożonej sytuacji przedstawiłam w pracy **H11** (Rysunek 15). Praca ta opisuje hybrydowe układy na bazie krzemionki oraz poliimidu-polidimetylosiloksanu. W najniższych temperaturach folie hybrydowe wykazywały relaksację α skorelowaną z ruchami segmentów PDMS. Relaksacja ta jest zgodna z relaksacją przedstawioną już wcześniej dla innych materiałów (Rysunek 2) [5']. W wyższych temperaturach znajduje się spodziewana przez nas druga relaksacja segmentalna związana ze sztywnymi segmentami poliimidowymi. Jednak mapa aktywacyjna pokazuje, że układ ten nie jest dwufazowy ale trójfazowy, a trzecia faza zawiera najprawdopodobniej również ugrupowania poliimidowe ale związane z krzemionką.



Rysunek 15. Mapa aktywacyjna dla układów hybrydowych z różną zawartością krzemionki. Zaczepnięto z **H11**.

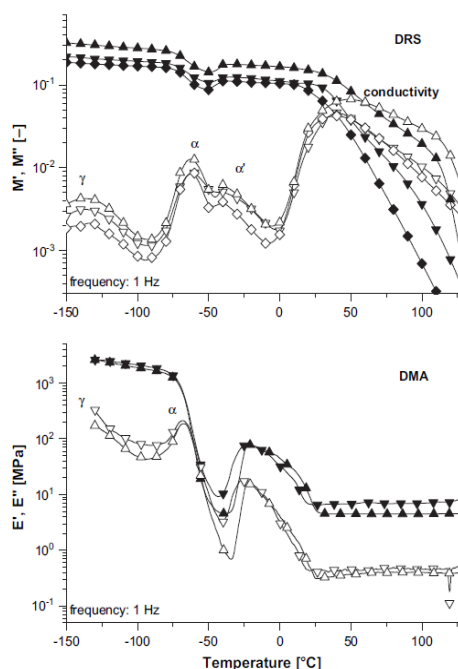
Czynników wpływających na relaksacje segmentalne jest oczywiście znacznie więcej niż te opisane przeze mnie do tej pory. Pozwolę sobie podać tutaj tylko jeszcze jeden czynnik jakim jest historia termiczna próbki. W pracy **H13** opisuję dwie próbki, które różnią się tym, że druga została dodatkowo wygrzana w 400°C, co mogło prowadzić do powstania dodatkowych wiązań pomiędzy łańcuchami i w efekcie chemicznego usieciowania przesunąć relaksację α w kierunku wyższych temperatur o około 40°.

I.6.3. Relaksacje wysokotemperaturowe/niskoczęstotliwościowe

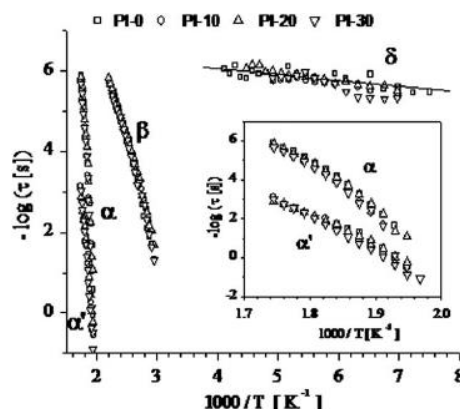
Dla zakresu temperatur powyżej temperatury zeszklenia (i związanej z tym przejściem relaksacji α) są charakterystyczne, jak już wcześniej wspomniałam, relaksacje związane bądź z fazą krystaliczną bądź z dynamiką większych elementów makrocząsteczki.

Dla poliuretanów na bazie Theratane®2000 [H4] w temperaturach powyżej relaksacji α występuje dodatkowy pik relaksacyjny oznaczony przez nas jako α' (Rysunek 16). Ponieważ położenie tego pików odpowiada egzotermicznemu pikowi obecnemu na krzywych DSC, jak również silnemu wzrostowi modułu mechanicznego, proces ten najprawdopodobniej jest związany z zimną krystalizacją domen bogatych w polioksytetrametylen. Wszystkie próbki uzyskane z dłuższych makrodioli (Terathane®2000 lub Terathane®2900) są częściowo krystaliczne. Im dłuższy makrodiol stosuje się w reakcji, tym wyższa temperatura topnienia jest obserwowana co pokazują wyniki pomiarów DSC. Proces topnienia nie jest wrażliwy na zmiany liczby powtarzających się jednostek n . W PU na bazie Terathane®2900 nie widać jednak procesu związanego z zimną krystalizacją. Najprawdopodobniej krystalizacja w tych próbkach zachodzi na tyle szybko, że stan równowagi jest osiągnięty przed obniżeniem temperatury poniżej T_g .

W pracy H12 przedstawiona jest natomiast relaksacja α' związana z ruchem całych makrocząsteczek, w spektroskopii dielektrycznej zwana modem normalnym (z ang. *Normal mode*). Rysunek 17 przedstawia mapę aktywacyjną dla serii hybrydowych układów na bazie krzemionki i polieteroimidów. Widać, że mod normalny występuje we wszystkich próbkach niezależnie od zawartości krzemionki w tym samym zakresie temperatur co relaksacja segmentalna, ale w znacznie niższych częstotliwościach (dłuższych czasach), co jest wynikiem właściwości lepkosprężystych polimerów.



Rysunek 16. Widma DRS i DMA dla PU bazujących na Terathane®2000 o różnej liczbie powtarzanych segmentów: 4 (▼, ▽), 10 (◆, ◇), 20 (▲, △). Pełne punkty – część rzeczywista, puste punkty – część urojona modułów. Wyniki zaczerpnięte z H4.



Rysunek 17. Mapa aktywacyjna dla układów hybrydowych z różną zawartością krzemionki. Zaczerpnięto z H12.

I.7. Wnioski

Powyżej opisane wyniki dla szerokiej klasy materiałów polimerowych pokazują, że spektroskopia dielektryczna makrocząsteczek jest nie tylko fascynującym tematem badawczym, ale przede wszystkim doskonałym narzędziem do poznania mechanizmów dynamiki molekularnej i struktury układów o złożonej budowie chemicznej. Mimo zgromadzonej w literaturze szerokiej wiedzy nie zawsze potrafimy przewidzieć jak zmiana budowy chemicznej wpłynie na ruchliwość (relaksacje molekularne) makrocząsteczki i jak to w konsekwencji odzwierciedli się we właściwościach materiału. W przedstawionych w dysertacji publikacjach starano się w pewnym zakresie uzupełnić tę wiedzę i dać choćby częściową odpowiedź na pytanie dlaczego czasami minimalne zmiany struktury chemicznej prowadzą do dużych zmian w dynamice molekularnej, a niekiedy ogromne zmiany w strukturze nie mają prawie żadnego wpływu na występujące w tych materiałach procesy relaksacji molekularnej.

Bardzo ważne jest wypracowanie i przestrzeganie procedur prowadzenia pomiarów, gdyż czasami zmiana z pozoru banalnego czynnika, jak szybkość grzania, czy czas i warunki przechowywania próbki, może wpłynąć na uzyskane wyniki. Wykazałam to na przykładzie polieterów aromatycznych, gdzie kilkusekundowy kontakt próbki z wilgotnym powietrzem powodował pojawienie się dodatkowej relaksacji molekularnej indukowanej obecnością polarnej wody zaabsorbowanej na grupach niepolarnych, a więc w stanie suchym nieaktywnych w spektroskopii dielektrycznej.

Pokazałam też na wielu przykładach, że identyfikacja poszczególnych relaksacji molekularnych nie jest prostym zadaniem, zwłaszcza w polimerach o złożonej budowie chemicznej, gdzie mamy do czynienia z różnymi grupami obdarzonymi momentami dipolowymi. W takim przypadku porównanie widm relaksacyjnych badanych materiałów i innych związków zawierających podobne grupy chemiczne może okazać się bardzo pomocne. W przedstawionych pracach pokazałam, że relaksacje molekularne grup chemicznych o podobnej budowie chemicznej zazwyczaj występują w podobnym zakresie czasowo-temperaturowym, nawet jeśli te grupy znajdują się w różnym otoczeniu chemicznym/różnych polimerach. To niezmiernie istotne ze względu na możliwość identyfikacji poszczególnych relaksacji poprzez porównanie ich do relaksacji występujących w innych, znanych materiałach.

Interpretacje molekularne widm relaksacyjnych bardzo często utrudnia nakładanie się na siebie w pewnym zakresie czasowo-temperaturowym relaksacji pochodzących od różnych grup. Jeśli jednak relaksacje te mają różne energie aktywacji, to badania widm relaksacyjnych w możliwie najszerszym zakresie temperatur i częstotliwości pozwoli te procesy odseparować

i zidentyfikować. Takie możliwości stwarza właśnie szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna. Tym niemniej do jednoznacznej identyfikacji molekularnej i pełnej charakterystyki procesów relaksacyjnych konieczne jest wykonanie dodatkowych badań innymi technikami komplementarnymi takimi jak DMA czy TL. Należy jednak zachować ostrożność przy bezpośrednim porównaniu czasów relaksacji molekularnych wyznaczonych różnymi technikami.

Obiektem moich badań były i są głównie materiały polimerowe. W pracach stanowiących podstawę tej dysertacji opisałem interesujące i ważne dwie duże grupy polimerów: poliuretany i polietery aromatyczne. Badania dynamiki molekularnej w tych materiałach dały raczej nieoczekiwane wyniki – stwierdziłam, że dość duże zmiany w strukturze nie miały swego odbicia w istotnych zmianach dynamiki molekularnej. Wynikało to z kilku czynników, które należy brać pod uwagę w interpretacji wyników badań tego typu materiałów. Jednym z nich jest tworzenie się sieci stosunkowo silnych oddziaływań fizycznych oraz wiązań wodorowych, które mogą zdominować właściwości badanych materiałów polimerowych. Pokazałam też, że analiza procesów segmentalnych jest szczególnie pomocna w badaniach kompozytów i kopolimerów, zwłaszcza heterogenicznych, gdyż pozwala niekiedy zrozumieć mechanizm mieszania się za sobą poszczególnych składników.

Dotychczas zrealizowane badania dynamiki molekularnej różnych klas polimerów i zdobyte dzięki temu doświadczenie, pozwalają mi na rozszerzenie obiektów badań o bardziej skomplikowane materiały. Obecnie kontynuuję badania dynamiki molekularnej hydrożeli polimerowych, a także badam wpływ różnych czynników na temperaturowe przejście objętościowe takich materiałów. Zamierzam rozszerzyć badania dynamiki molekularnej układów wodnych o zakres wysokich częstotliwości (krótkich czasów), co pozwoliłoby na szersze zbadanie relaksacji molekularnych pochodzących od cząsteczek wody. Natomiast dzięki kontynuacji współpracy z grupą syntetyków z “*Petru Poni*” *Institute of Macromolecular Chemistry* w Rumunii planuję rozszerzenie badań nanokompozytów hybrydowych, które mogą znaleźć zastosowanie w elektronice drukowanej.

I.8. Literatura

- 1'. F. Kremer, A. Schoenhals (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, 2003
- 2'. W. Haase, S. Wróbel (Eds.), *Relaxation Phenomena*, Springer, 2003
- 3'. N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams. *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. New York: Dover Publication, Inc.: 1967

- 4'. I. Sava, M.-D. Iosip, M. Bruma, C. Hamciuc, J. Robison, L. Okrasa, T. Pakula, *European Polymer Journal*, **39** (2003) 725
- 5'. Hosei Shinoda, Krzysztof Matyjaszewski, Lidia Okrasa, Michal Mierzwa, Tadeusz Pakula; *Macromolecules*, **36** (2003) 4772
- 6'. X. Fernández-Francos, A. Rybak, R. Sekula, X. Ramis, F. Ferrando, L. Okrasa, A. Serra, *Journal of Applied Polymer Science*, **128** (2013) 4001
- 7'. M. Kozanecki, M. Pastorczak, L. Okrasa, J. Ulanski, J. Ae Yoon, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, K. Koynov; *Colloid and Polymer Science*, **293** (2015) 1357
- 8'. J. Pietrasik, M. Gaca, M. Zaborski, L. Okrasa, G. Boiteux, O. Gain, *European Polymer Journal*, **45** (2009) 3317
- 9'. T. Pakula, D. Vlassopoulos, G. Fytas, J. Roovers.; *Macromolecules* **31** (1998) 8931
- 10'. M. Pastorczak, G. Dominguez-Espinosa, L. Okrasa, M. Pyda, M. Kozanecki, S. Kadlubowski, J.M. Rosiak, J. Ulanski, *Colloid and Polymer Science*, **292** (2014) 1775
- 11'. G. Dominguez-Espinosa, T. Halamus, P. Wojciechowski, L. Okrasa, A. Wypych, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357** (2011) 986
- 12'. M. Włodarska, B. Mossety-Leszczak, G.W. Bąk, M. Kisiel, M. Dłużniewski, L. Okrasa, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, **194** (2018) 102
- 13'. M. Pastorczak, L. Okrasa, J. Ae Yoon, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Polymer*, **110** (2017) 25
- 14'. E. Malmström, A. Hult, U.W. Gedde, F. Liu, R.H. Boyd, *Polymer* **38** (1997) 4873
- 15'. Oertel Gunter, Editor. *Polyurethane Handbook*. Munich: Hanser Publisher; 1994
- 16'. W.H. Stockmayer, J.J. Burke, *Macromolecules*, **2** (1969) 647
- 17'. F.D. Konstandakopoulou, K.G. Gravalos, J.K. Kallitsis, *Macromolecules* **31** (1998) 5264
- 18'. T.G.J. Fox, P.J. Flory, *Journal of Applied Polymer Science*, **21** (1950) 581
- 19'. B. Nabeth, I. Corniglion, J.P. Pascault, *J. Polym.. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **34** (1996) 401
- 20'. P. Czech, L. Okrasa, G. Boiteux, F. Mechin, J. Ulanski, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351** (2005) 2735
- 21'. P. Peyser. In: J. Bandrup, E.H. Immergut (Eds.), *Polymer Handbook*. 3rd ed. New York: John Wiley & Son, Inc.: 1989. P. VI-209.

II. Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze

II.1. Tematyka badawcza

Po uzyskaniu stopnia doktora realizowałam kilka tematów badawczych, które nie zostały ujęte w punkcie I tej dysertacji. Wykaz wszystkich moich publikacji znajduje się w załączniku 5 pkt.I.2. i do numeracji publikacji z tego wykazu będę się odnosić w tym podpunkcie.

W pierwszych latach po studiach doktoranckich kontynuowałam tematykę dotyczącą ciekłokrystalicznych pochodnych celulozy. Efekt tych prac jest opisany w publikacjach [10,18,38,57] z załącznika 5. Publikacje te dotyczyły właściwości dielektrycznych tak nowo zsyntetyzowanej pochodnej celulozy, cynamonianu (2-hydroksypropylo)celulozy [57], jak i pochodnej opisywanej już w mojej pracy doktorskiej, ale w układach o innych właściwościach. (Hydroksypropylo)celulozę (HPC) użyliśmy do przygotowania układu hybrydowego z użyciem nanokryształów dwutlenku tytanu [38] oraz hydrożelu, gdzie materiałem wyjściowym był liotropowy roztwór HPC w kwasie akrylowym [18]. Moim zadaniem w tych badaniach było scharakteryzowanie za pomocą spektroskopii dielektrycznej dynamiki molekularnej otrzymanych układów. Należy podkreślić, że obie te ścieżki badawcze były zaczątkiem tematów rozwiniętych w późniejszym czasie w Katedrze Fizyki Molekularnej PŁ i kontynuowanych do dnia dzisiejszego.

Szczególnie czynnie uczestniczę w rozwijaniu jednej z tych tematów - dotyczącej hydrożeli na bazie różnych sieci polimerowych. Moje wyniki badań strukturalnych i dielektrycznych tych materiałów zostały opublikowane w publikacjach [30,42,46,47,49]. Jeden z zakończonych już grantów badawczych MNiSW, realizowany pod moim kierownictwem, dotyczył właśnie tej tematyki. Celem tego projektu było określenie oddziaływań międzycząsteczkowych i dynamiki molekularnej w termoczułych hydrożelach polimerowych otrzymanych z użyciem metakrylanu 2-(2-metoksyetoksy)etylu (MEO_2MA). Zaletą tych układów jest fakt, że są to układy termoczułe wykazujące ostre objętościowe przejście fazowe (OPF) w temperaturze około 20°C . Temperatura ta odpowiada dolnej krytycznej temperaturze rozpuszczalności (LCST) poli(MEO_2MA) w wodzie. Poznanie kinetyki i mechanizmu OPF jest bardzo ważne ze względu na potencjalne zastosowanie takich hydrożeli. Spektroskopia dielektryczna była narzędziem wykorzystywanym bezpośrednio do badania kinetyki OPF [49], ale także do poznania dynamiki molekularnej suchych sieci polimerowych [48], gdyż niewątpliwie jest ona kluczowym aspektem przy poznaniu dynamiki układów uwodnionych. Głównym osiągnięciem w badaniu układów suchych jest z pewnością powiązanie relaksacji wysokotemperaturowej tych materiałów z ruchliwością całych łańcuchów polimerowych oraz pokazanie jak można skorelować wyniki otrzymane z wykorzystaniem spektroskopii

dielektrycznej z wynikami DMA. Głównym zaś wynikiem badań układów uwodnionych było znalezienie korelacji pomiędzy kinetyką OPF a topologią materiałów hydrożelowych. Należy podkreślić, że obecnie są realizowane w Katedrze Fizyki Molekularnej między innymi dwie prace doktorskie w tematyce hydrożeli oraz jeden projekt NCN.

Także druga tematyka, czyli układy hybrydowe, znajdują się ciągle w zakresie moich zainteresowań naukowych. Ma to swoje odzwierciedlenie w pracach [38,40,43,51,59] dotyczących polimerowych układów hybrydowych. Badając te układy skupiałam się głównie na poznaniu dynamiki molekularnej makrocząsteczek polimerowych jako takich, ale także wpływu na procesy relaksacyjne nieorganicznych dodatków, które poprzez modyfikację oddziaływań międzycząsteczkowych często wpływają znacząco na dynamikę molekularną badanego układu.

Pobocznymi tematami badawczymi będącymi wynikiem poszukiwań nowych ciekawych obiektów badawczych są badania właściwości dielektrycznych i relaksacyjnych polimerów ciekłokrystalicznych [45,52,56] oraz sieci polimerowych [35,44,48,60]. Badałam ich dynamikę molekularną, oraz wpływ budowy chemicznej na poszczególne relaksacje. Zainteresowanie układami ciekłokrystalicznymi zapewne wynika ze sentymentu jaki pozostał mi do tego typu materiałów jeszcze z czasów doktoranckich, kiedy to badałam głównie materiały ciekłokrystaliczne. Jeśli zaś chodzi o sieci polimerowe to pozostają one nieprzerwanie w zakresie moich zainteresowań. Wpływ sieciowania chemicznego na właściwości układów polimerowych jest pasjonującym tematem, co przedstawiłam już wcześniej na podstawie serii prac dotyczących usieciowanych poliuretanów.

W ostatnich dwóch latach rozszerzyłam moje zainteresowania także na układy niskocząsteczkowe. W pracach [50,53,54,55] opisałam wyniki spektroskopii dielektrycznej serii nanokrystalicznych ferrytów. Układy te są częściowo krystaliczne a za pomocą spektroskopii dielektrycznej można zaobserwować relaksację MWS na granicy domen słabo i dobrze przewodzących prąd elektryczny.

Zupełnie odrębną serię stanowiły badania jakie wykonywałam w trakcie moich staży postdoktorskich w *Max-Planck Institute for Polymer Research* w Moguncji w Niemczech (szczegóły w załączniku 5 pkt. I.6) gdzie realizowałam badania pod bezpośrednim kierownictwem prof. Tadeusza Pakuły w grupie prof. H.J. Butt'a. Poznałam tam między innymi dogłębnie dwie nowe dla mnie techniki: niskokątowe i szerokokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (z ang. *Small Angle X-ray Scattering* – SAXS i *Wide Angle X-ray Scattering* – WAXS). Owocem badań struktury układów polimerowych, głównie kopolimerów, tymi technikami są prace [13,14,15,16,22,23], a za najciekawszy wynik tych prac uważam znalezienie korelacji pomiędzy strukturą chemiczną badanych kopolimerów a

strukturą nanometryczną otrzymanych układów heterogenicznych. Wiedzę nabytą w trakcie tych staży wykorzystuję w moich aktualnych badaniach by skorelować dynamikę molekularną badanych układów nie tylko z budową chemiczną, ale także strukturalną.

Podsumowując moją dotychczasową działalność naukową mogę stwierdzić, że moje zainteresowania związane były zawsze z badaniem korelacji pomiędzy budową chemiczną i strukturalną badanych materiałów a ich dynamiką molekularną i właściwościami fizycznymi. W swojej pracy badawczej ciągle szukam nowych wyzwań pozwalających mi wykorzystywać nabyte umiejętności, ale także rozwijać je.

II.2. Dorobek naukowy

- 1) Jestem współautorem **60** artykułów, w tym **52** opublikowanych w czasopismach naukowych znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* (JCR). **9** prac (6 z listy JCR i 3 spoza) prezentuje wyniki zawarte w rozprawie doktorskiej. Pełna lista zamieszczona jest w załączniku 5 pkt. I.2.
- 2) Jestem autorem lub współautorem blisko **100** referatów, komunikatów i plakatów przedstawionych na konferencjach krajowych i międzynarodowych (pełna lista zamieszczona w załączniku 5 pkt. I.4.). Brałam udział w blisko **30** konferencjach krajowych i zagranicznych, podczas których wygłosiłam **5** referatów i komunikatów oraz zaprezentowałam **27** plakaty.
- 3) Byłam członkiem **3** komitetów organizujących międzynarodowe konferencje naukowe (szczegóły w załączniku 5 pkt. I.7) i współredaktorem (*guest editor*) dwóch numerów specjalnych czasopism: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* oraz *Journal of Non-Crystalline Solids* (szczegóły w załączniku 5 pkt. I.8) zawierających recenzowane artykuły pokonferencyjne.
- 4) Według bazy Web of Science (stan z dnia 07.11.2018), mój **indeks Hirscha** wynosi **17**, a sumaryczna **liczba cytowań** jest równa **811** (bez autocytowań **753**). Sumaryczny współczynnik oddziaływania (**IF**) publikacji ujętych w bazie Web of Science zgodnie z rokiem opublikowania wynosi **978,188** co daje średnio na publikację **1,888**.

II.3. Realizacja krajowych i międzynarodowych projektów badawczych

Uczestniczyłam jako główny wykonawca lub wykonawca w realizacji ponad **20 projektów** badawczych finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW), Komitet Badań Naukowych (KBN), Narodowe Centrum Nauki (NCN) i Komisję Europejską (EC), w tym między innymi realizowałam grant promotorski, byłam

koordynatorem dwóch grantów krajowych oraz liderem zadania w grantie europejskim. Pełna lista projektów znajduje się w załączniku 5 pkt. I.3.

II.4. Udział w sieciach badawczych

Uczestniczyłam w **2 sieciach** europejskich i nadal uczestniczę w jednej z nich (lista zamieszczona w załączniku 5 pkt. I.9).

II.5. Nagrody i wyróżnienia naukowe

Laureatka **nagrody Prezydium Oddziału PAN w Łodzi i Konferencji Rektorów Państwowych Wyższych Uczelni m. Łodzi** w dziedzinie nauk ścisłych za całokształt osiągnięć badawczych właściwości fizycznych i fizykochemicznych polimerów oraz **9 nagród JM Rektora** Politechniki Łódzkiej za osiągnięcia naukowe. Szczegółowa lista - załącznik 5 pkt.I.5.

III. Działalność organizacyjna

Byłam członkiem Komisji ds. Akredytacji przez jedną kadencję oraz członkiem Rady Wydziału Chemicznego PŁ także przez jedną kadencję. Przez wiele lat pracowałam w zespole przygotowującym plany nowego budynku Wydziału Chemicznego co w bieżącym roku przyniosło efekt w postaci akceptacji planu przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz skierowanie go do finansowania. Od wielu lat uczestniczę także w pracach kierunkowych Komisji Dydaktycznych a także w bieżących pracach organizacyjnych tak Katedry Fizyki Molekularnej, jak i Wydziału Chemicznego. Jestem także opiekunem naukowej pracowni Spektroskopii Dielektrycznej oraz studenckiej pracowni Fizyki Polimerów.

IV. Działalność dydaktyczna

Pod moim kierunkiem zostały zrealizowanych 2 prace magisterskie studentów Wydziału Chemicznego oraz sprawowałam pomocniczą opiekę naukową nad jedną pracą doktorską zrealizowaną w Katedrze Fizyki Molekularnej (szczegóły w załączniku 5 pkt.III.1.). Obecnie jestem pełnomocnikiem kierownika Katedry Fizyki Molekularnej d.s. doktorantów.

Jako członek kierunkowych **komisji dydaktycznych** Wydziału Chemicznego brałam czynny udział w modyfikacji programów kierunków Chemia oraz Technologia Chemiczna oraz w opracowywaniu programów nowych przedmiotów (wykładów, zajęć projektowych i laboratoriów) w ramach reformy programu tych studiów na Wydziale Chemicznym PŁ.

Jestem kierownikiem następujących przedmiotów: na I stopniu studiów **Fizyka Polimerów** na kierunku Nanotechnologia i **Fizyka i Reologia Polimerów** na kierunku Chemia, oraz na II stopniu studiów **Fizyka Polimerów** na kierunku Technologia Chemiczna.

Uczestniczyłam w opracowaniu wykładów, oraz organizacji laboratorium z tych przedmiotów, a aktualnie prowadzę wykłady i zajęcia laboratoryjne z tych przedmiotów. Staram się uaktualniać zajęcia o nowe treści, a także wdrażać nowe metody nauczania, takie jak analiza przypadku (*Case Study Teaching*) oraz nauczanie na bazie problemów (*Problem Based Learning*). Ponadto współuczestniczyłam w opracowaniu wykładów ze **Spektroskopii Wibracyjnej i Relaksacyjnej** na studiach doktoranckich, **Metod Badań Materiałów Polimerowych** oraz **Właściwości Fizykochemicznych Nanomateriałów** na drugim stopniu studiów, **Materiałów Funkcjonalnych** oraz **Polymers** na studiach I stopnia, a także przed reformą szkolnictwa wyższego na studiach jednolitych z **Nanotechnologii** oraz **Inżynierii Materialowej**. Uczestniczyłam w organizacji zajęć laboratoryjnych prowadzonych w ramach wielu przedmiotów realizowanych w Katedrze Fizyki Molekularnych, ale największy wkład miałam w powstanie laboratoriów z takich przedmiotów, jak: **Materiały Funkcjonalne**, **Metody Badań Materiałów Polimerowych** oraz w języku angielskim **Polymers**. Szczegółowa lista umieszczona jest w załączniku 5 w punktach III.2 i III.3.

W ostatnich latach brałam udział w szkoleniach podnoszących moje kwalifikacje dydaktyczne. Uczestniczyłam między innymi w kursach z nowoczesnych metod dydaktycznych takich jak: nauczanie metodą rozwiązywania problemów (z ang. *Problem Base learning – PBL*) i analizy przypadku (z ang. *Case Study Teaching*). Szczegółowa lista umieszczona jest w załączniku 5 w punkcie III.5.

V. Popularyzacja nauki

Działalność mająca na celu popularyzowanie nauki:

- opieka nad studentami i doktorantami przygotowującymi stanowiska i demonstracje na „Ścieżki Edukacyjne” na PŁ w latach 2013-2018,
- opracowywanie plakatów na zjazdy i szkoły studenckie,
- przygotowywanie pokazów w ramach wydziałowych „Otwartych drzwi”.

Łidia Oliva