

Danijela VOJTA, Zorica VEKSLI
 Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Slobodni volumen u polimernim sustavima

ISSN 0351-1871
 UDK 543.42:678.6
 620.1

Pregledni rad / Review article
 Primljeno / Received: 8. 5. 2007.
 Prihvaćeno / Accepted: 19. 9. 2007.

Sažetak

Slobodni volumen u polimerima ima važnu ulogu u razumijevanju mnogih svojstava kao što su, primjerice, mehanička i električna svojstva te difuzija malih molekula i plinova. Razvoj novih metoda posljednjih je godina poboljšao određivanje mikrostrukture slobodnog volumena, veličinu i oblik šupljina te njihovu raspodjelu. U radu su opisane najčešće primjenjivane teorije slobodnog volumena i dan je pregled novijih rezultata primjene metoda probe: elektronske spinske rezonancije, *ESR*, metoda spinske probe/oznake, metode fluorescencije te najnovije metode spektroskopije pozitronske anihilacije, *PALS*. Razmotrene su prednosti i ograničenja opisanih metoda u određivanju slobodnog volumena. Analiza slobodnog volumena povezana sa svojstvima polimernih materijala omogućuje da se tijekom pripreme polimera poboljšaju ili mijenjaju određena svojstva.

KLJUČNE RIJEČI:

elektronska spinska rezonancija
 fluorescencijska spektroskopija
 polimeri
 slobodni volumen
 spektroskopija pozitronske anihilacije
 teorije

KEY WORDS:

electron spin resonance
 fluorescence spectroscopy
 polymers
 free volume
 positron annihilation spectroscopy
 theories

Free volume in polymer systems

Summary

The free volume of polymers plays an important role in the understanding of many characteristic properties such as mechanical and electrical properties and transport of small molecules and gases. The development of new methods in recent years has improved polymer characterization of free volume: the size and the shape of holes and free volume distribution. The paper reviews some of the most frequently used free volume theories and recent results of the applications of probe methods: electron spin resonance, *ESR*, - spin probe/label method, fluorescence method and positron annihilation spectroscopy, *PALS*. The scope and limitations of the reviewed methods in the study of free volume are described. The analysis of free volume correlated with the polymer properties offers a possi-

bility to control and improve polymer characteristics during the polymer preparation and processing.

Uvod / Introduction

Pojam slobodnog volumena, odnosno intermolekulskog prostora, korišten je još početkom prošloga stoljeća da bi se objasnila difuzija u plinovima i kapljevinama. Prvim izvornim radom smatra se onaj Batchinskog iz 1913¹. Pedesetih godina razvijene su nove teorije^{2,3} i predložene empirijske jednadžbe^{4,5} koje se primjenjuju i u polimernim otopinama i amorfnim polimerima iznad staklišta. Većina teorijskih i empirijskih pristupa uzima u obzir međuodnos temperature i slobodnog volumena te njihov utjecaj na promjenu svojstava.^{3,5} Pokazalo se da mnoga makroskopska svojstva polimera ovise o strukturi subnanometarskog lokalnog slobodnog volumena (šupljina) koji je posljedica nepravilnog slaganja polimernih lanaca u amorfnim polimerima. To su, primjerice, viskoznost, segmentna dinamika, prijenos molekularnih vrsta i plinova, vremenski i frekvencijski ovisna električna, optička i mehanička svojstva te procesi starenja. Stoga je pojam slobodnog volumena, i korelacija s fizikalnim svojstvima, popularan već desetljećima u fizici i kemiji nesređenih sustava. Tijekom godina razvijene su nove teorije slobodnog volumena ili nadopunjavane već postojeće. U ovom pregledu detaljnije ćemo opisati samo najnovije pristupe u povezivanju svojstava polimera i slobodnog volumena.

Veoma je važno karakterizirati i odrediti strukturu slobodnog volumena te njegovu raspodjelu. Detaljna analiza slobodnog volumena i sprega sa svojstvima polimera ili polimernih materijala omogućuje pripremu i kontrolu materijala određenih svojstava. Jedna od prvih primjenjivanih metoda za određivanje slobodnog volumena je rendgenska difrakcija pod malim kutom.⁶ Već niz godina uspješno se primjenjuje i nuklearna magnetska rezonancija.^{7,8,9} Slijede metode probe: fluorescencija i elektronska spinska rezonancija (*ESR*) – metoda spinske probe/oznake. Te metode uspješno prate promjenu slobodnog volumena s temperaturom i molekularnu dinamiku, no daju samo procjenu veličine slobodnog volumena iznad 1 nm. U novije vrijeme primjenjuje se spektroskopija pozitronske anihilacije (e. *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*, *PALS*) koja direktno mjeri slobodni volumen na atomskoj razini. Temelji se na vremenu života pozitrona koje ovisi o nepravilnostima i nehomogenosti u matrici.¹⁰

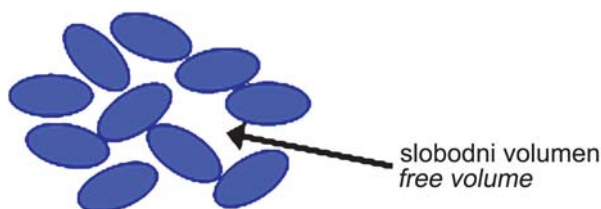
U pregledu ćemo navesti temeljne teorije slobodnog volumena i opisati rezultate objavljene u posljednjih desetak godina primjenom metode fluorescencije, *ESR* i *PALS*, domete i važnost metoda u određivanju slobodnog volumena te povezivanje sa svojstvima materijala.

Teorije slobodnog volumena / Free volume theories

Za bilo koji kondenzirani medij slobodni volumen dio je volumena koji se može preraspodijeliti bez izmjene energije (slika 1).

Radi objašnjenja ove temeljne pojave^{3,11} razmatra se kapljevina podijeljena na rešetke/čelije, a svaku rešetku/čeliju zauzima jedan seg-

ment molekule. Segmentom molekule smatra se dio molekule koji zauzima isti volumen kao molekula otapala. Svaka molekula zauzima više-manje definiranu ćeliju u odnosu na susjedne molekule, a broj susjednih ćelija koje okružuju promatranu ćeliju je koordinacijski broj z . Gibanje centra mase molekule može se zbivati na razne načine. Neka je jedna od susjednih ćelija iz nekog razloga slobodna (šupljina). Pretpostavimo da molekula ima dovoljno toplinske energije da se u nekom vremenskom intervalu pomakne u odgovarajućem smjeru u susjednu praznu ćeliju i zauzme ravnotežni položaj u toj novoj ćeliji. Ako se na njezino prvobitno mjesto pomakne molekula iz druge susjedne popunjene ćelije prije nego što se promatranu molekula vrati u originalnu ćeliju, nastaje difuzijsko gibanje. Energijska barijera koju difundirajuća molekula mora prevladati da bi izašla iz ravnotežnog položaja obično je mala u usporedbi s energijom koja se ulaže za stvaranje šupljine.



SLIKA 1. Slobodni volumen u kapljevinama
FIGURE 1. Free volume in liquids

Razmotrimo N malih molekula u kapljevinu ukupnog volumena V ; srednji volumen koji zauzima svaka molekula je

$$\langle V_{occ} \rangle = \frac{V}{N} \quad (1)$$

Zbog geometrijskih ograničenja i nasumičnih toplinskih gibanja sav volumen nije zauzet, što upućuje na postojanje slobodnog volumena, tj. šupljina čije dimenzije i oblici nisu nužno identični. Ako su šupljine neovisne i ako je energija potrebna za stvaranje šupljine E_h povezana sa šupljinom veličine v_h , vjerojatnost da će se naći šupljina veličine V_h je $\sim e^{\left(\frac{-E_h}{RT}\right)}$ skladu s Boltzmannovom raspodjelom. Srednja veličina šupljine u kapljevinu je

$$\langle V_h \rangle = \frac{\int_0^\infty V_h e^{\left(\frac{-E_h}{RT}\right)} dV_h}{\int_0^\infty e^{\left(\frac{-E_h}{RT}\right)} dV_h} \quad (2)$$

Ako pojedina šupljina nije dovoljno velika da se u nju smjesti difundirajuća molekula, postoji kooperativno gibanje nekoliko susjednih molekula koje mogu dopustiti povezivanje dviju ili više šupljina u jednu veću u koju će molekula moći uskočiti. Upravo je ovakav pojam kooperativnog gibanja slobodnog volumena veoma važan u razumijevanju gibanja polimernih segmenata, tj. u difuziji polimernih otopina.

Prilikom objašnjavanja termodinamičkih svojstava kapljevine postoje dva temeljna pristupa,¹² u prvome se kapljevine tretira kao idealni plin, a u drugome kao krutina.

U posljednjem se modelu¹¹ kapljevinu pristupa kao mediju čiji se volumen može podijeliti na rešetke/ćelije, i to tako da svaki segment zauzima jednu rešetku/ćeliju. U krutom modelu kapljevine postoje dva pristupa, teorija slobodnog volumena i teorija rešetke. U teoriji slobodnog volumena¹² moguće je uvesti pojam praznih ćelija, koje mogu biti prisutne (teorija šupljina) ili ne mogu biti prisutne (teorija

ćelije). U teoriji ćelije se promjena volumena s temperaturom i tlakom objašnjava promjenom veličine ćelije, a u teoriji šupljina se promjena volumena s temperaturom i tlakom objašnjava promjenom broja šupljina. Teorija rešetke pretpostavlja stalnu veličinu rešetke, a promjena volumena događa se zbog promjene broja praznih mjesta.

Postoje mnogobrojne teorije koje objašnjavaju slobodni volumen i dijele se u dvije skupine: teorije temeljene na različitim statističkim pristupima³ i teorije temeljene na jednadžbama stanja.¹³ U daljnjem će se tekstu pojam slobodnog volumena objašnjavati s pomoću najčešće primjenjivanih Simha-Somcynskyjevih jednadžbi stanja (SS-EOS). Budući da postoje razne modifikacije SS-EOS, koje ovise o ispitivanim sustavima, u ovom će radu biti predstavljen model koji su predložili Park i Kim.¹²

Da bi se s pomoću teorije šupljina odredio slobodni volumen, potrebno je odrediti^{14,15,16,17,18} srednji volumen šupljine i njegovu raspodjelu te udjel zauzetih mjesta i broj šupljina. Srednji volumen i raspodjela šupljina određuje se PALS metodom,^{15,18} a broj šupljina moguće je odrediti iz makroskopskog volumena u eksperimentima mjerenja tlaka, temperature i volumena, tzv. PVT (e. *Pressure-Volume-Temperature*) eksperimentima.

Simha-Somcynskyjeve jednadžbe stanja (SS-EOS) / Simha-Somcynsky Equations of State

Jednadžbe stanja (Equations of State-EOS)^{19,20} su termodinamičke jednadžbe koje opisuju stanje tvari pri danim fizičkim uvjetima, odnosno pokazuju kako promjene tlaka, volumena i temperature utječu na sustav. Primjenom Simha-Somcynskyjevih jednadžbi stanja moguće je odrediti udjel slobodnog volumena u kapljevinu i amorfim materijalima promjenom funkcija stanja.

Simha-Somcynskyjeve jednadžbe stanja^{11,12,19,20} pretpostavljaju heksagonsku rešetku kapljevine sa zauzetošću $y < 1$. Udjel slobodnog volumena dobiven iz postojanja šupljina,

$h = 1 - y = h\left(\frac{T}{T^*}, \frac{V}{V^*}, \frac{P}{P^*}\right)$, gdje su T^* , V^* i P^* karakteristični parametri, računa se prema jednadžbi

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (3)$$

gdje je F Helmholtzova energija $F = F(V, T, h)$. Veza Helmholtzove energije i entropije opisana je relacijom

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (4)$$

Budući da se entropija sustava može izraziti preko kanonske partiциjske funkcije Q koja kaže kolika je vjerojatnost da se sustav molekula nađe u točno određenom stanju

$$\Delta S = k \ln Q \quad (5)$$

iz (3), (4) i (5) dobiva se

$$P = kt \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \quad (6)$$

Ovo je jednadžba stanja jer je Q funkcija volumena, temperature i količine tvari razmatrane supstancije. h se, prema teoriji šupljina, može poistovjetiti s udjelom slobodnog volumena f ,

$$f = \frac{V_f}{V} \equiv h \quad (7)$$

gdje je V ukupni volumen koji se dobiva iz izraza

$$V = V_f + V_{occ} \quad (8)$$

gdje je V_{occ} zauzeti volumen. Zauzeti se volumen najčešće definira preko Van der Waalova volumena V_w , prostora koji zauzima neka molekula u koji ne mogu prodrijeti ostale molekule normalnih toplinskih energija. Sukladno teoriji šupljina, slobodni volumen je

$$V_f = N_h v_h \quad (9)$$

gdje su N_h i v_h broj, odnosno volumen šupljina.

Prema modelu ćelije¹² slobodni volumen V_f je

$$V_f = \omega - \lambda V_{occ} \quad (10)$$

gdje je ω volumen ćelije, a λ geometrijski faktor. Volumen ćelije dobiva se i iz jednadžbe

$$\omega = \frac{V}{N_s} \quad (11)$$

gdje je V ukupni volumen, a N_s broj ćelija.

Glavni problem teorije šupljine je kako izraziti porast slobodnog volumena uvođenjem šupljine. Standardno se V_f opisuje kao linearna kombinacija analognih izraza u plinu i u krutini, što znači da prema SS modelu slobodni volumen koji stvara šupljina ne ovisi o volumenu ćelije, nego o zauzetom volumenu.

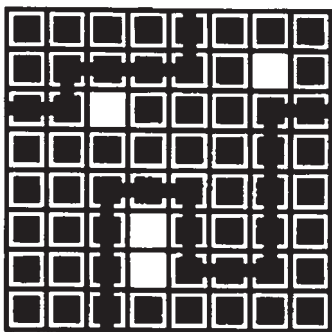
$$V_f = \left(\omega^{\frac{1}{3}} - 2^{\frac{-1}{6}} V_{occ}^{\frac{1}{3}} + 2^{\frac{-1}{6}} V_{occ}^{\frac{1}{3}} (1-y) \right)^3 \quad (12)$$

gdje je y volumni udjel koji je zauzima segment

$$y = \frac{sN}{sN + N_h} \quad (13)$$

N je broj molekula, N_h je broj šupljina, a s je broj segmenata u jednoj molekuli.

Takva pretpostavka daje dobre rezultate pri opisivanju materijala veoma sličnih krutini, odnosno fluida veoma sličnih plinu, ali ne objašnjava promjenu slobodnog volumena u intermedijernom području i kod promjene slobodnog volumena s tlakom (slika 2).

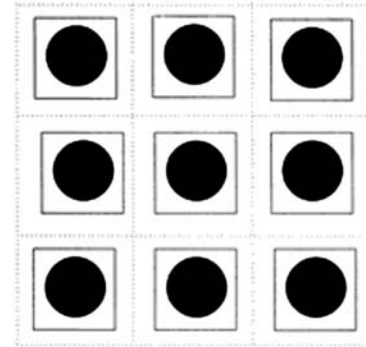


SLIKA 2. Symha-Somcynskyjev model slobodnog volumena¹⁸
FIGURE 2. Free volume model by Symha-Somcynsky¹⁸

Kim i Park modificirali su SS-EOS uz pretpostavku da se slobodni volumen može prikazati kao kombinacija dvaju doprinosa (slika 3): jednoga koji potječe od šupljina (prostor između pune i crtkane lini-

je) i drugoga koji proizlazi iz modela ćelije (prostor između krugova i crtkane linije), te se dobiva izraz

$$V_f = I_f^3 = \left(\omega^{\frac{1}{3}} - 2^{\frac{-1}{6}} V_{occ}^{\frac{1}{3}} + \frac{1-y}{y} \omega^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (14)$$



SLIKA 3. Slobodni volumen prema Kimu i Parku¹²
FIGURE 3. Free volume by Kim and Park¹²

Razlika između izraza (12) i (14) javlja se u posljednjem, trećem članu u zagradi, zbog kojega modificirane SS-EOS pokazuju bolje slaganje s eksperimentom pri nižim tlakovima.

Budući da se partijska funkcija ne može riješiti egzaktno, potrebno je provesti njezinu faktorizaciju te uvesti dodatan član koji se naziva konfiguracijskim integralom Z ovisnim o intermolekulskom potencijalu. U teoriji šupljina konfiguracijska partijska¹⁹ funkcija za sistem od N s-mernih molekula, od kojih svaka može zauzeti određena mjesta, može se faktorizirati u tri izraza¹²: kombinacijski izraz, izraz slobodnog volumena i energijski izraz

$$Z = g V_f^{cN} e^{\left(\frac{-E_0}{kT} \right)} \quad (15)$$

g je kombinacijski faktor proizašao iz miješanja segmenata i šupljina, c je broj stupnjeva slobode po segmentu, a E_0 je interna energija kad su svi segmenti smješteni u centru ćelije, odnosno kad su svi segmenti u ravnotežnom položaju.

$$E_0 = \frac{1}{2} N q z y \varepsilon^* \left[1,011 \left(\frac{V_{occ}}{\omega} \right)^4 - 2,049 \left(\frac{V_{occ}}{\omega} \right)^2 \right] \quad (16)$$

ε^* je karakteristična energija međudjelovanja po segmentu, a qz je broj najbližih susjeda po lancu definiran s

$$qz = s(z-2) \quad (17)$$

gdje je z koordinacijski broj.

Kombinacijom jednadžbi (6) i (16) dobivaju se jednadžbe stanja

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{(y\tilde{V})^{\frac{1}{3}}}{(y\tilde{V})^{\frac{1}{3}} - 2^{\frac{-1}{6}} y} + \frac{2y}{T} \left(\frac{1}{y\tilde{V}} \right)^2 \left[1,011 \left(\frac{1}{y\tilde{V}} \right)^2 - 1,2045 \right] \quad (18)$$

Veličine \tilde{V} , \tilde{P} , \tilde{T} su reducirani volumen, tlak i temperatura, tj., $\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$, $\tilde{P} = \frac{P}{P^*}$, $\tilde{V} = \frac{V}{V^*}$, a karakteristične vrijednosti (*) definirane su kao

$$eT^* = \frac{qze^*}{ck} P^* = \frac{qze^*}{sV_{occ}} V^* = sNV_{occ} = \frac{V^* N_a}{M_0} \quad (19)$$

gdje je M_0 molekulska masa segmenta koji zauzima pojedinu ćeliju. Karakteristični parametri povezani su relacijama

$$\frac{P^* V^*}{T^*} = \frac{\left(\frac{c}{s}\right)R}{M_0} = \frac{R}{3} \quad (20)$$

gdje vrijedi omjer fleksibilnosti

$$\frac{s}{3c} = 1 \quad (21)$$

i parametri s i c odražavaju geometrijski i dinamički karakter lančane molekule.

Da bi se dobio udjel zauzetih mjesta y , gdje je $y = y(\tilde{T}, \tilde{V})$, potrebno je minimizirati Helmholtzovu energiju

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{T,y} = 0 \quad (22)$$

pa se dobiva

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \left[1 - y \left(2^{\frac{1}{2}} y \tilde{V}\right)^{-\frac{1}{3}}\right]^{-1} + \frac{y}{\tilde{T}} [2,002(y\tilde{V})^{-4} - 2,409(y\tilde{V})^{-2}] \quad (23)$$

U intervalu temperature¹⁸ $\tilde{T} = 0,016-0,017$ i tlaka $\tilde{P} = 0 - 0,35$ reducirani se volumen može izraziti univerzalnom ekstrapolacijom kao

$$\ln \tilde{V} = a_0 + a_1 \tilde{T}^3 + \tilde{P} [a_2 + (a_3 + a_4 \tilde{P} + a_5 \tilde{P}^2) \tilde{T}^2] \quad (24)$$

Udjel šupljina obično se računa iz specifičnog volumena ispod T_g pa se koristi aproksimacija

$$h = b_0 + b_1 / \tilde{V} + b_2 \tilde{T}^3 + b_3 / \tilde{V}^2 + b_4 \tilde{T}^3 \quad (25)$$

Primjena teorije slobodnog volumena / Application of the free volume theory

Vrlo važna primjena teorije slobodnog volumena je određivanje staklišta amorfnih polimera, odnosno definiranje temperature T_g . Staklišta polimera povezano je s nesređenim amorfnim lancima koji su iznad T_g podložni raznim konformacijskim promjenama, tako da iznad navedene temperature dolazi do koordiniranoga kooperativnoga gibanja dugačkih segmenata. Jedan od najvažnijih pristupa koji veoma dobro objašnjava viskoelastično/mehaničko ponašanje polimera upravo uvođenjem pojma slobodnog volumena jest Doolittleov semiempirijski pristup.⁴

Razmotren je odnos zauzetoga i slobodnoga volumena dobivenog prema SS-EOS teoriji i prema Doolittleovoj jednadžbi.¹³ Poznato je da se udjel slobodnog volumena može odrediti i iz PVT eksperimenta i iz Doolittleove jednadžbe koristeći se viskoznošću. Prilikom usporedbe rezultata iz tih dvaju eksperimenata potrebno je voditi računa o tome da se udjel slobodnog volumena prema Doolittleovoj teoriji računa s obzirom na zauzeti volumen pa je prije njihove usporedbe Doolittleov udjel slobodnog volumena potrebno preračunati preko ukupnog volumena.

Doolittleovom empirijskom relacijom moguće je povezati viskoznost i udjel slobodnog volumena u polimerima $f_{Doolittle}$

$$\log \eta = A + \frac{B}{f_{Doolittle}} \quad (26)$$

gdje su A i B konstante, a $f_{Doolittle}$ definira se s obzirom na zauzeti volumen kao

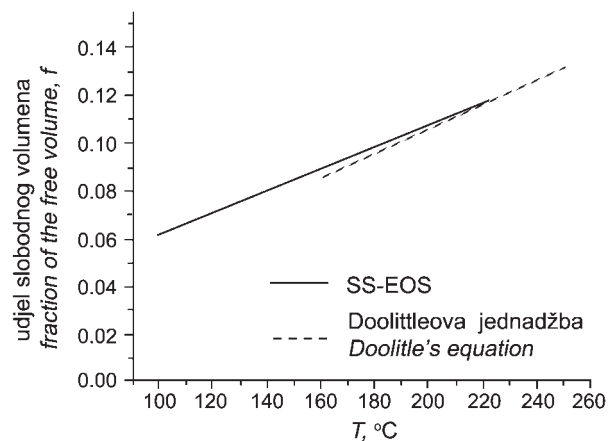
$$f_{Doolittle} = \frac{V_f}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (27)$$

V_f je slobodni volumen u polimeru, V_0 je zauzeti volumen u polimeru, a V je ukupni volumen. Doolittle je modelirao kapljevinu kao da se sastoji od dvije vrste prostora; jedan je zauzeti prostor (volumen), a drugi je slobodni prostor (volumen). Zauzetim volumenom smatra granični volumen realne kapljevine koja bi se na 0 K skupila zbog sniženja temperature, ali bez promjene faze. Takvo razmatranje uključuje i nešto praznog prostora koji je posljedica dimenzija molekule, ali on se ne uzima u obzir. Slobodni volumen je ukupan dostupni volumen po gramu molekula kapljevine, odnosno razlika specifičnog volumena kapljevine i graničnoga specifičnog volumena koji zauzima jedan gram molekula kapljevine. Pri danom tlaku zauzeti volumen je stalan bez obzira na temperaturu, ali se slobodni volumen mijenja s promjenom temperature.

Udjel slobodnog volumena prema Doolittleovoj relaciji (27) izračunan s obzirom na zauzeti volumen potrebno je ispraviti s obzirom na ukupni volumen (8):

$$f_{Doolittle \rightarrow V} = \frac{V - V_0}{V} = \frac{V - V_0}{\frac{V - V_0}{V_0} + \frac{V_0}{V_0}} = \frac{f_{Doolittle}}{f_{Doolittle} + 1} \quad (28)$$

Kao sustav za provjeru jednakosti udjela slobodnih volumena korišten je polistiren, PS, i nakon provedenih eksperimenata dobivene su veoma bliske vrijednosti rezultata iz Doolittleove jednadžbe i iz SS-EOS (slika 4).



SLIKA 4. Usporedba udjela slobodnog volumena u polistirenu prema Doolittleovoj jednadžbi i Simha-Somcynskyjevoj jednadžbi stanja¹³
 FIGURE 4. Comparison of the free volume fraction in polystyrene according to Doolittle equation and SS-EOS¹³

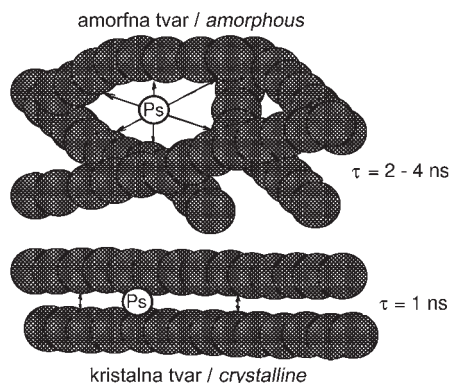
Metode određivanja slobodnog volumena / Methods for the free volume determination

Spektroskopija pozitronske anihilacije / Positron annihilation spectroscopy

Kao izvor pozitrona visokih kinetičkih energija služi radioaktivan izvor²² Na.^{18,21,22} Ako se pozitroni ugrađuju u kruti uzorak, doći će do ionizacije i pobuđenja molekule. Profil koji opisuje ugrađivanje pozitrona u uzorku opisan je eksponencijalno opadajućom funkcijom $e^{-\alpha x}$, gdje je α apsorpcijski koeficijent pozitrona i u materijalima gustoće 1 cm^{-3} iznosi 42 cm^{-1} , a x je dubina na kojoj se pozitron zadržava. Vrijeme života pojedinog oblika pozitrona vrlo je osjetljivo na strukturne nehomogenosti medija u koji je ugrađen kao što su defekti, šupljine i sl., tako da se iz mjerenja života pozitrona može odrediti srednji volumen i raspodjela šupljina u nekom kondenziranom mediju kao što su npr. amorfni polimeri. Vrijeme života pojedinog pozitrona može se mijenjati između 0 i ∞ , dok se vrijeme života skupine pozitrona opisuje eksponencijalnom funkcijom $e^{-\left(\frac{x}{\tau}\right)}$, gdje je τ karakteristično srednje vrijeme života pozitrona. U amorfnim polimerima javljaju se tri karakteristična vremena života pozitrona, τ_1, τ_2 i τ_3 . Pozitron se može anihilirati kao slobodni pozitron s elektronom u materijalu ($\tau_1=300 - 400 \text{ ps}$) ili stvoriti metastabilno stanje s elektronom nazvano pozitronij (Ps). U takvom metastabilnom stanju pozitron i elektron mogu biti antiparalelno orijentirani i nastaje parapozitronij, $p - Ps$ ($\tau_2 = 125 - 200 \text{ Ps}$), odnosno mogu biti paralelno orijentirani te nastaje ortopozitronij, $o - Ps$ ($\tau_3 = 1 - 5 \text{ ns}$). Iz vremena života $o - Ps$ (τ_3) može se odrediti polumjer šupljine r_h prema jednostavnome kvantno-mehaničkome modelu koji pretpostavlja da se $o - Ps$ našao u sfernoj potencijalnoj jami polumjera r definiranog kao $r = r_h + \delta r$

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{r_h}{r_h + \delta r} \right) + \frac{1}{2\pi} (\sin(2\pi r_h)) / (r_h + \delta r) \right]^{-1} \quad (29)$$

δr je empirijski određen parametar usklađivanjem s eksperimentalnim vrijednostima materijala poznatih veličina šupljina poput zeolita i iznosi $0,166 \text{ nm}$. Prema tome, vrijeme života $o - Ps$ ovisi o polumjeru šupljine, tj. o sudarima s granicama šupljine; njegovo će vrijeme života biti manje što je šupljina manja. Na slici 5 prikazan je model šupljine za amorfni polimer i vrijeme života $o - Ps$ u njemu iznosi, $\tau_3 = 2 - 4 \text{ ns}$ dok u kristalu njegov život iznosi $\tau_3 = 1 - 5 \text{ ns}$.



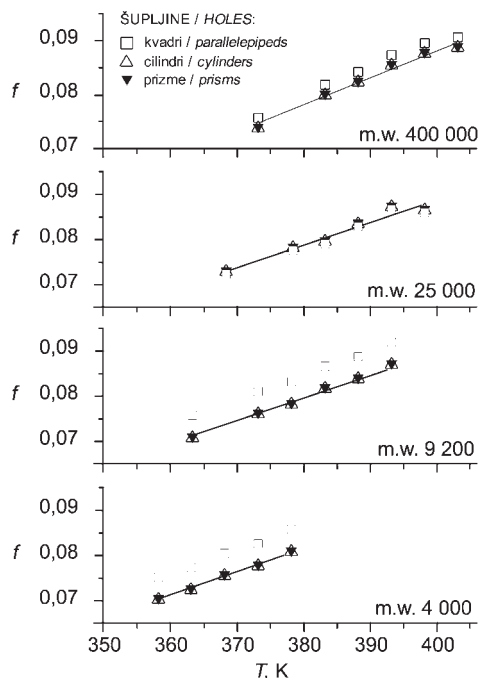
SLIKA 5. $o - Ps$ u kristalnoj i amorfnoj fazi¹⁸
 FIGURE 5. $o - Ps$ in crystal and amorphous phase¹⁸

Granica određivanja šupljina kreće se u intervalu $0,1 \text{ nm} \leq r_h \leq 2,0 \text{ nm}$, a vremenska skala mjerenja reda je veličine 10^{-9} s .

Slobodni volumen, volumen šupljina mikrostruktura polimera / Free volume, size of holes-microstructure of polymers

Odnos mikrostrukture polimernog lanca i slobodnog volumena može se pratiti na primjeru polistirena, PS^{15,23}. Usporedbom ekspe-

rimentalnih podataka dobivenih PALS metodom i teorijskih podataka dobivenih iz termodinamičkih funkcija stanja primijećeno je da dolazi do njihova odstupanja koje znatno ovisi o relativnoj molekularskoj masi pojedinog polimera. Objašnjenje takve razlike je moguće odstupanje šupljina od sferne simetrije. Budući da je jednačba (29) uvedena pod pretpostavkom da $o - Ps$ ulazi u sfernu šupljinu, provedene su korekcije s obzirom na oblik šupljine, i to na cilindričnu i prizmatičnu geometriju. Uz takve su korekcije dobivena drukčija vremena života $o - Ps$, a odnos udjela slobodnog volumena i oblika šupljina prikazan je na slici 6.



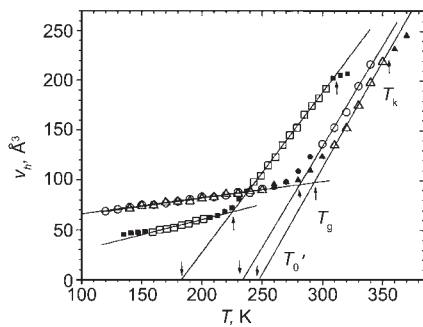
SLIKA 6. Promjena udjela slobodnog volumena u polistirenu različite relativne molekulske mase sa šupljinama različite geometrije: kvadri, cilindri, prizme²³

FIGURE 6. The change of free volume fraction of polystyrene with various relative molecular masses and different geometry of holes: parallelepipeds, cylinders, prisms²³

Veoma dobro slaganje teorije i eksperimenta za PS relativne molekulske mase od 25 000 i 400 000 moglo bi se povezati s porastom krutosti strukture.

Taktičnost vrlo rasprostranjenoga polimera, polipropilena, PP, može se odrediti mjerenjem volumena i udjela šupljina.¹⁸ Ako se eksperimentalno odredi volumen šupljine, uz pretpostavku da se usrednjavanje obavlja preko svih veličina i oblika šupljina, konfiguracija polimera utjecat će na T_g (slika 7).

Također je prikazano na primjeru poli(metil-metakrilata), PMMA, kako se mijenja slobodni volumen s molekularskom masom i disperznošću.²⁴ Vrijeme života $o - Ps$ može poslužiti za procjenu veličine šupljina i njihova udjela u poliakrilnoj kiselini dopiranoj čađom te kako se veličina šupljina mijenja s koncentracijom čađe.²⁵ Promjenom slobodnog volumena s temperaturom, odnosno srednjeg vremena života i relativnog intenziteta u tetrametilpolikarbonatu, TMPC, u usporedbi s polikarbonatom, PC, može se analizirati različita gustoća slaganja lanaca i različiti mehanizmi odgovorni za nastajanje slobodnog volumena u ta dva polimera. Razlika u mikrostrukтури slobodnog volumena objašnjava relaksacijske procese i mehaničko ponašanje.²² Slobodni volumen, odnosno gustoća slaganja, povezana je s krutošću niza epoksidnih smola s različitom molekularskom strukturom na temelju τ_3 vrijednosti i intenziteta $o - Ps$.²⁶



SLIKA 7. Promjene u srednjem volumenu šupljine, v_h , s konfiguracijom lanca polipropilena, PP, u ovisnosti o temperaturi: ataktičan PP - kružići, sindiotaktičan PP - trokutići i poli(etilen-co-propilen) - kvadrati¹⁶

FIGURE 7. Variations of mean free volume hole, v_h , with the change of chain configuration of polypropylene, PP, depending on the temperature: atactic PP- circles, syndiotactic PP-triangles and poly(ethylene-co-propylene)-squares¹⁶

Rezultati rendgenske difrakcije mogu se povezati sa slobodnim volumenom određenim iz vremena života $\sigma - Ps$ u poli(klorotrifluoretilenu). Utvrđena je veza između broja defekata u kristaliničnim domenama i porasta kristalnosti.²⁷

PALS metoda pokazala se vrlo uspješnom u određivanju promjene broja i volumena šupljina ispod i iznad staklišta u umreženom poliuretenu, PU. Utvrđeno je da je porast srednjega slobodnog volumena s porastom temperature određen uglavnom poremećajem broja manjih šupljina, a ne efektivnim porastom šupljina.²⁸ PALS može poslužiti i za studij mikrostrukture filmova, odnosno kako mikrostruktura ovisi o metodi nanošenja na površinu i kako se mijenja uz prisutnost otapala.²⁹

Posebno je zanimljivo proučavanje mješljivosti polimernog lanca i promjene na granici faza.³⁰ Promjena slobodnog volumena u određenom temperaturnom području omogućuje praćenje međudjelovanja polimera, odnosno kompatibilnost konstituenta.³¹ U slučaju kopolimera volumen i broj šupljina ovisi o udjelu polimernih komponenta.^{32,33}

Utjecaj vrste i koncentracije punila kao što su čađa i SiO_2 u stiren-butadienskoj gumi mogu se pratiti mjerenjem vremena života $\sigma - Ps$ i intenziteta I_3 . Deformacije kompozita određuju se s pomoću teorije slobodnog volumena.³⁴ Zahvaljujući osjetljivosti PALS metode, za veoma male šupljine i njihovu raspodjelu dobivaju se reprezentativni rezultati o morfologiji polimera, posebice o međufazi lamela i amorfne faze u semikristalnim polimerima³⁵, arhitekturi dendritnih struktura³⁶ te praćenja međufaze u polimernim filmovima.³⁷

Poznato je da starenjem polimera dolazi do promjene slobodnog volumena zbog degradacije ili umreživanja. Vrijeme života pozitrona omogućuje određivanje tih promjena u mikrostrukтури polimera, posebice u polimerima koji se primjenjuju u farmaceutskoj industriji u različitim uvjetima skladištenja,³⁸ u polimerima pod utjecajem γ -zračenja³⁹ ili polimerima pod utjecajem fotodegradacije.⁴⁰

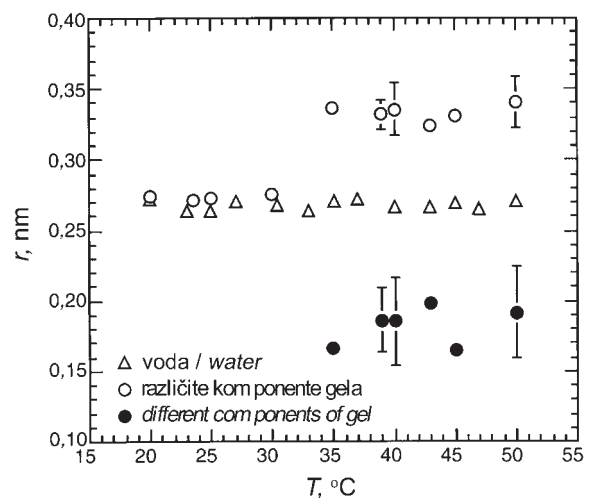
Nedavno je u istraživanju slobodnog volumena u poli(propilenglikolu), PPG, uspoređena metoda pozitronske anihilacije s metodom ESR uz TEMPO probu, tj. uspoređeni su T_{5mT} i τ_R sa životom $\sigma - Ps$ τ_3 .⁴¹ Predložena je nova empirijska relacija koja povezuje PALS, ESR i DS (dielektričnu spektroskopiju) u definiranju temperatura α -relaksacijskog procesa korištenjem slobodnog volumena i reorijentacijske dinamike pri višim temperaturama.

Slobodni volumen u gelovima / Free volume in gels

PALS metoda veoma je pogodna za izučavanje promjena slobodnog volumena u gelovima s promjenom različitih parametara kao

što su temperatura, pH, ionska jakost ili otapalo, odnosno smjesa otapala. Veličina, broj šupljina te raspodjela slobodnog volumena u odnosu na makroskopski volumen kao i sama nanostruktura gela određeni su međudjelovanjima umreženih molekula, odnosno polimernih lanaca i molekula otapala.

Na primjeru poli(N-izopropilakrilamida), PNIPA,⁴² otopljenoga u mješavini različitih otapala, metanolu i vodi, moguće je promatrati promjenu slobodnog volumena s promjenom volumnog udjela pojedinog otapala. Porast slobodnog volumena u prisutnosti metanola, odnosno njegovo smanjenje u prisutnosti vode, upućuje na bitno različita međudjelovanja polimernih lanaca i molekula metanola u odnosu prema molekulama vode. Smatra se da upravo vodikove veze, izraženije kod molekula vode nego kod metanola, utječu na bitno smanjenje slobodnog volumena i samim time na strukturu mreže gela. PNIPA gel, odnosno njegov makroskopski volumen, bubrenje i skupljanje praćeni su uz zagrijavanje te dodatak vode.⁴³ Takav volumni fazni prijelaz induciran promjenom temperature i otapala dovodi do dvije važne pojave: prva je da pri određenoj temperaturi molekule vode počinju ulaziti u mrežu gela (slika 8), a druga je da voda pokazuje bitno drukčiji slobodni volumen kada djeluje kao otapalo gela, a drukčiji kada je sama pri temperaturi iznad koje dolazi do volumnoga faznog prijelaza.

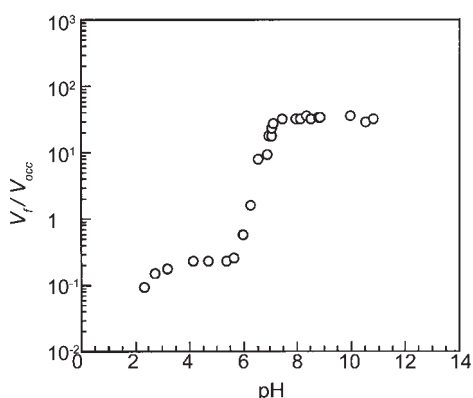


SLIKA 8. Promjena polumjera šupljina s promjenom temperature – ispod 33 °C međudjelovanje vode i molekula gela dovoljno je za uvlačenje molekula vode u mrežu gela, a iznad 33 °C dolazi do nanoskopskog razdvajanja i agregacije molekula gela i vode⁴³

FIGURE 8. The change of the hole radii as a function of temperature - below 33 °C interaction of water and gel molecules is sufficient for penetration of water molecules in the gel network, and above 33 °C nanoscopic separation and agregacije of gel and water molecules occurs⁴³

Kod poli(akrilamidnoga) gela, PAAm, odnos makroskopskog volumena te broja i veličine šupljina i raspodjele slobodnog volumena izučavan je uz promjenu pH otopine koju čine aceton i voda.⁴⁴ Ovisno o pH gela, karboksilne skupine mogu biti u neutralnom obliku ($-\text{COOH}$) ili negativno nabijene ($-\text{COO}^-$). Ustanovljeno je da se bubrenje gela, odnosno promjena slobodnog volumena, naglo mijenja pri $\text{pH} > 6,8$ (slika 9).

Povećanje slobodnog volumena objašnjava se elektrostatičkim međudjelovanjima COO^- skupine čiji je udjel povećan porastom pH, H^+ iona te vodikovim vezama prisutnima između amidnih i/ili karboksilnih skupina u PAAm gelu, što upućuje na porast odbojnih međudjelovanja karboksilnih skupina i polimernih lanaca koji tvore gel.



SLIKA 9. Bubrenje PAAm gela u mješavini acetona i vode s promjenom pH otopine⁴⁴

FIGURE 9. Swelling of PAAm gel in a mixture of acetone and water as a function of pH of the solution⁴⁴

Slobodni volumen i transportni procesi / Free volume and transport processes

Transport, odnosno difuzija malih molekula u polimerima, ovisi o veličini i raspodjeli šupljina. Slobodni volumen, a time i difuzijski koeficijenti, povezani su s morfologijom polimera. Stoga je određivanje slobodnog volumena pozitronskom anihilacijom jedna od važnih metoda u studiju poliuretanskih, PU, membrana^{45,46} ili filmova⁴⁷ te polikarbonatnih, PC, membrana⁴⁸ i filmova.⁴⁹ U slučaju poliuretanskih membrana može se povezati struktura poliuretana, kristalnost i njihova fazna razdvojenost s udjelom slobodnog volumena i veličinom šupljina te kako se udjel slobodnog volumena mijenja s temperaturom.

Iznimno važan proces u stanicama - ionski transport - modeliran je na sustavu polimera poli(etilenglikol)₂₃ dimetakrilata dopiranim s LiCF₃SO₃, i to pri temperaturama od 100 do 370 K.⁵⁰ I u čistom i u dopiranom polimeru primijećen je mali porast slobodnog volumena ispod T_g i nagli porast iznad T_g , a T_g čistog polimera niže je od T_g dopiranog polimera. Ispod T_g srednji volumen šupljina u dopiranom polimeru veći je od volumena šupljina u čistom polimeru, što se pripisuje veličini CF₃SO₃⁻ aniona, a iznad T_g srednji volumen šupljina manji je u dopiranom nego u čistom polimeru. Smatra se da su uzrok tomu međudjelovanja etilenskih skupina s Li⁺ kationom. Zbog spomenutih pojava ionska vodljivost (σ) može se povezati sa slobodnim volumenom u skladu s Cohen-Turnbullovom teorijom³ prema kojoj ioni (dopandi) popunjavaju šupljine, smanjuju slobodni volumen i time povećavaju T_g .

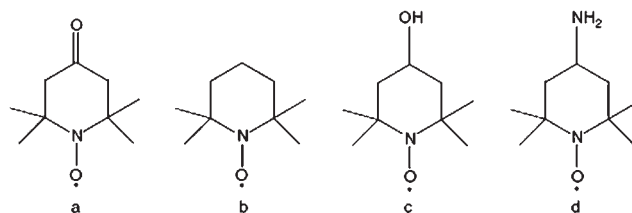
Elektronska spinska rezonancija / Electron spin resonance

Elektronska spinska rezonancija (ESR) ili elektronska paramagnetska rezonancija (EPR) primjenjuje se u istraživanju paramagnetskih molekula, odnosno molekula s nesparenim spinom.^{51,52,53} Budući da je većina polimernih molekula dijamagnetska, u polimernu se matricu unose miješanjem (spinska proba) ili kovalentno vežu na lanac polimera (spinska oznaka) stabilne organske molekule s nesparenim spinom.

Najstabilnijim nositeljima nesparenih elektrona pokazali su se nitroksilni radikali raznih veličina, struktura i oblika (slika 10). Nesparni elektron nalazi se u orbitali koja čini dušik-kisik vezu, a visoka stabilnost postiže se postojanjem supstituenata u α -položajima u odnosu na nitroksilnu skupinu. Sami supstituenti, najčešće po dvije metilne skupine na oba susjedna ugljikova atoma, svojom veličinom pridonose steričkim smetnjama i smanjuju mogućnost pristupa drugim molekulama do nesparnog elektrona i potencijalnih reakcija. Funkcionalne skupine u nitroksilnim radikalima (elek-

tron-donori i elektron-akceptori) kao i oblik i veličina molekule odabiru se prema strukturi polimera i problemu koji se želi istraživati.

Osnove ESR metode detaljno su opisane u ranijem radu.⁵⁴

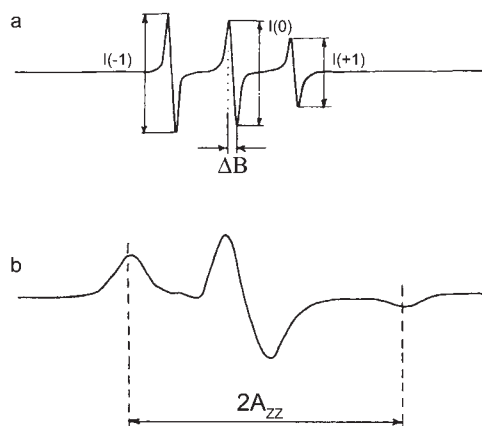


SLIKA 10. Kemijske strukture nitroksilnih radikala: a - TEMPONE, b - TEMPO, c - TEMPOL, d - TAMINE

FIGURE 10. Chemical structure of nitroxyl radicals: a - TEMPONE, b - TEMPO, c - TEMPOL, d - TAMINE

Oblik ESR spektara, širina spektra i razdvajanje vanjskih maksimuma iznimno je osjetljivo na frekvenciju gibanja nitroksilnih radikala u polimernoj matrici. Budući da molekulska gibanja polimernih lanaca ovisi o temperaturi i da se s temperaturom mijenja slobodni volumen, promjena spektara nitroksilnih radikala posredno odražava promjenu slobodnog volumena. Prilikom ispitivanja molekulske dinamike, konformacijskih promjena i mogućih međudjelovanja segmenata obično se odabiru probe koje se svojom veličinom mogu usporediti s veličinom segmenta. Kod spinskih oznaka je razlika u tome što se kovalentno vežu na polimerne molekule na određenome mjestu te se na taj način mogu ispitivati moguća međudjelovanja i promjene slobodnog volumena na točno određenim dijelovima polimerne matrice.

Najvažnija promjena u brzini gibanja događa se pri temperaturi na kojoj počinju koordinirana kooperativna gibanja definirana kao staklišta T_g . Staklišta je popraćeno drastičnim povećanjem slobodnog volumena.¹³ Široki ESR spektar ispod staklišta s velikim razdvajanjem vanjskih maksimuma, $2A_{zz}$ ($2A_{zz} = 6 - 7mT$), prelazi iznad staklišta pri temperaturi označenoj T_{5mT} (temperatura pri kojoj širina vanjskih maksimuma postiže 5mT) u trolinijski spektar s $2A_{zz} = 3 - 4mT$ karakterističan za brza gibanja (slika 11). Upravo se spomenuta temperatura uspoređuje s, odnosno sa slobodnim volumenom T_g .



SLIKA 11. a - ESR spektar nitroksilnog radikala pri $T > T_g$, b - ESR spektar nitroksilnog radikala pri $T < T_g$

FIGURE 11. a - ESR spectrum of nitroxyl radical at $T > T_g$, b - ESR spectrum of nitroxyl radical at $T < T_g$

Dinamika nitroksilnih radikala opisuje se rotacijskim korelacijskim vremenom, τ_r , i svrstava se u tri područja:

- područje brzih gibanja ($10^{-11} - 10^{-9}$ s)
- područje sporih gibanja ($10^{-8} - 10^{-7}$ s)
- područje jako sporih gibanja ($10^{-6} - 10^{-5}$ s).

Rotacijsko korelacijsko vrijeme egzaktno se izračunava analizom oblika ESR spektara uz pretpostavku određenog modela gibanja⁵¹. Često se primjenjuju i pojednostavnjene relacije koje povezuju spektralne parametre (visina maksimuma, intenzitet, širina i položaj maksimuma) s τ_R . Pojava staklišta određenog iz T_{5mT} , te molekulska dinamika daju uvid u sve pojave povezane s promjenom slobodnog volumena, kao što su ovisnost gibanja o temperaturi, mješljivost, fazno razdvajanje polimera, kopolimera i složenih sustava, nekvalentna međudjelovanja, propusnost i starenje.

Heterogenost i fazno razdvajanje / Heterogeneity and phase separation

Svojstva amorfni polimera velikim su dijelom određena rasporedom molekula u prostoru, odnosno raspodjelom i veličinom slobodnog volumena. Slaganje molekula jedan je od parametara koji određuje i molekulska dinamiku i relaksacijske procese. Stoga je u istraživanju molekulske gibanja metodom probe/oznake važno razumijevanje sprege gibanja nitroksilnog radikala s okolinom. U opisanju gibanja u nesređenim polimernim sustavima važnu ulogu ima pojam slobodnog volumena.¹³ Već je spomenuto povezivanje staklišta s parametrom T_{5mT} , koji označava temperaturu pri kojoj širina vanjskih maksimuma ESR spektra postiže vrijednost 5mT za određeni polimer. Do sada je objavljen velik broj radova koji opisuju odnos T_g i T_{5mT} vodeći računa o obliku, veličini i polarosti probe.⁵¹ U ovom radu opisat ćemo sažeto odnos T_g i T_{5mT} koristeći se pojmom slobodnog volumena, koji omogućuje procjenu efektivnog volumena polimernog segmenta pri T_g . Polazi se od pretpostavke da je gibanje probe/oznake povezano sa slobodnim volumenom te da T_{5mT} za određeni polimer raste s volumenom probe. Kusumoto i sur.⁵⁵ među prvima su predložili jednostavnu formulu zasnovanu na Buecheovoj teoriji² za procjenu slobodnog volumena iz odnosa T_g i T_{5mT}

$$T_{5mT} - T_g = 52 \left\{ 2,9f \left[\ln \left(\frac{1}{f} \right) + 1 \right] - 1 \right\} \quad (30)$$

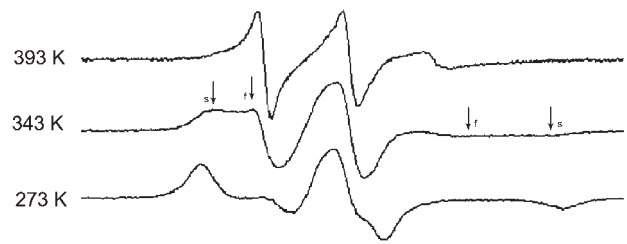
gdje je f omjer aktivacijskog volumena probe prema aktivacijskom volumenu polimernoga segmenta koji se giba. Bullock i sur. predlažu sljedeću relaciju

$$\ln \tau_R = \ln \tau_\infty + f [2,303C_{1g} C_{2g} (T - T_g + C_{2g})] \quad (31)$$

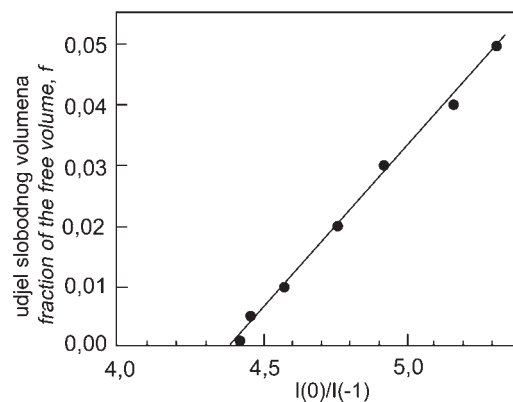
u kojoj je τ_∞ gornja granica τ_R , a C_{1g} i C_{2g} su WLF parametri.⁵⁶ Iz linearne ovisnosti τ_R i izraza $2,303C_{1g} C_{2g} (T - T_g + C_{2g})$ mogu se odrediti parametri f . Chipara i sur.⁵⁷ kritički su analizirali nekoliko predloženih modela koji povezuju sužavanje vanjskih maksimuma, $2A_{zz}$ ESR spektara sa staklištem. Modele su provjerili na uzorcima poli(epiklorohidrina) različitih molekulske masa s umiješanom TEMPONE probom. Autori smatraju da Bullockov i Kusumotov pristup temeljen na slobodnom volumenu daje najbolje slaganje eksperimentalnog i teorijskog staklišta. Koristeći se pojmom slobodnog volumena, M. D. Pace i A. W. Snow⁵⁸ u uspoređivanju T_g i T_{5mT} osim veličine i oblika probe razmatraju i učinak vodikove veze. Gibanje nitroksilnog radikala ispod staklišta određeno je raspoloživim slobodnim volumenom i oblikom probe. Široki ESR spektar karakterističan je za spora gibanja koja se veoma malo mijenjaju zbog malih fluktuacija susjednih segmenata. Porastom temperature slobodni volumen raste i u području oko staklišta, kada se postigne kritični volumen za fluktuaciju segmenata, ESR spektar odražava brza gibanja. Ako samo dio radikala postigne brzo gibanje, spektri su superpozicija brzoga i sporoga gibanja. Analiza složenih spektara temelj je za određivanje prostorne i dinamičke heterogenosti (slika 12).

Omjer uske komponente spektra i ukupnog spektra (široka i uska komponenta), određen dvostrukom derivacijom eksperimentalnog

spektra, daje udjel slobodnog volumena. Pojedine se komponente spektra određuju simulacijom. Najjednostavniju metodu određivanja slobodnog volumena predložio je Kim i sur.⁵⁹ Simulirani su PMMA spektri s različitim udjelima široke i uske komponente i uspoređeni s omjerom intenziteta centralne komponente, $I(0)$, i komponente spektra na niskom polju, $I(-1)$, (slika 13). Često se upravo omjer intenziteta koristi za procjenu promjene slobodnog volumena.



SLIKA 12. Temperaturne promjene oblika ESR spektara PU/PM smjese s označenom PU komponentom. Strelice označavaju brzu (f) i sporu (s) komponentu složenog spektra⁶³
FIGURE 12. Temperature variations of the ESR spectra of PU/PM mixture with labelled PU component. Fast (f) and slow (s) component of the complex spectra are indicated by arrows⁶³



SLIKA 13. Omjer intenziteta spektralnih komponenta dobivenih simulacijom kao funkcija udjela slobodnog volumena⁵⁹
FIGURE 13. The intensity ratio of spectral components obtained by simulation as function of the free volume fractions⁵⁹

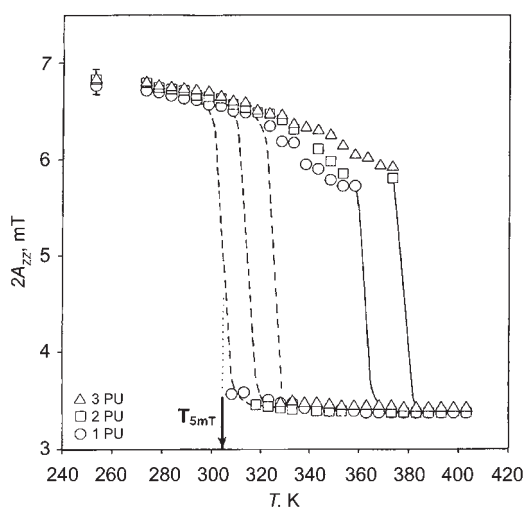
Temperaturna ovisnost složenih ESR spektara ima veliku važnost u razumijevanju svojstava heterogenih polimera, kopolimera, polimernih smjesa, mješljivosti i faznog razdvajanja, kao i njihovoj kontroli. Nitroksilni radikali osjetljivi su na domene segmenata koje su mjerljive s veličinom probe (oko 10 nm), što utječe na T_{5mT} prijelaze za razliku od klasične metode diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC. Stoga ESR omogućuje praćenje molekulske dinamike i faznog razdvajanja na nanoskali.

Mješljivost različitih polimera te djelomice interpenetriranih mreža, IPN, može se povećati nekovalentnim međudjelovanjima, ponajprije vodikovim vezama koje povezuju funkcionalne skupine između polimera. U linearnim smjesama i IPN poli(stiren-co-metakrilna kiselina), PMAA, i poli(butil-metakrilata), PBMA, s različitim koncentracijom karboksilnih skupina, na temelju parametra T_{5mT} i pojava brzoga gibanja te rotacijskoga korelacijskog vremena utvrđen je porast mješljivosti s porastom povećanja vodikovih veza. Utvrđena je i koncentracija karboksilnih skupina pri kojoj navedeni parametri postižu minimalne vrijednosti, što upućuje na maksimalnu mješljivost.⁶⁰ Utjecaj funkcionalnih skupina, njihove koncentracije te strukture polimernih komponenta sustavno je ispitan u smjesama

i djelomice interpenetriranim mrežama na osnovi segmentiranih poliuretana i polimetakrilata. Temperaturno ovisni spektri daju podatke o početku faznog razdvajanja, udjelu brze, odnosno spore komponente spektra, parametru T_{5mT} i rotacijskom korelacijskom vremenu.

Vrijednosti navedenih parametara ovisit će o slobodnom volumenu, odnosno o njegovoj raspodjeli unutar polimerne matrice. Tako se posredno iz gibanja probe/oznake ovisno o raspoloživom slobodnom volumenu pri određenoj temperaturi može zaključivati i o morfologiji smjesa i mreža te o međudjelovanju pojedinih komponenta.

Analizom smjese segmentiranog poliuretana, PU, s karboksilnim skupinama i metakrilatnog kopolimera s tercijarnim aminoskupinama⁶¹ i čistih komponenata sa spinskom probom i označenom metakrilatnom komponentom uočena je dinamička heterogenost koja se povezuje sa strukturnim i morfološkim karakteristikama. Budući da je slobodni volumen polimera u izravnoj vezi sa staklištem (i T_{5mT}), odnosno promjenom širine vanjskih maksimuma ESR spektara, koji se mijenja s koncentracijom funkcionalnih skupina, mogu se ocijeniti polimer-polimer međudjelovanja (slika 14).



SLIKA 14. Temperaturna ovisnost vanjskih maksimuma, $2A_{zz}$, ESR spektara poliuretana, PU, s različitim koncentracijama funkcionalnih skupina: 1 PU - 0,00 mmol g^{-1} , 2 PU - 0,15 mmol g^{-1} , 3 PU - 0,25 mmol g^{-1} .⁶¹

FIGURE 14. The temperature dependence of the outer maxima separation of polyurethane, PU, with different functional groups concentrations: 1 PU - 0,00 mmol g^{-1} , 2 PU - 0,15 mmol g^{-1} , 3 PU - 0,25 mmol g^{-1} .⁶¹

Povećanjem koncentracije karboksilnih skupina u čistom poliuretanu pomiče se i staklište prema višim temperaturama, što znači da međudjelovanja funkcionalnih skupina onemogućuju gibljivost segmenata, smanjuju slobodni volumen i ograničavaju prostor u kojem rotira spinska proba. Staklište za smjesu poliuretana i polimetakrilata jednakih koncentracija karboksilnih i amino skupina raste s porastom koncentracija, što znači da prisutne funkcionalne skupine različitih elektrofilnih/nukleofilnih karaktera utječu na smanjenje slobodnog volumena, što ujedno upućuje na bolje miješanje različitih polimera.

Izučavanjem spinski označenoga poliuretana na tvrdom segmentu s koncentracijom karboksilnih skupina od 0 do 0,45 mmol g^{-1} prema omjeru brze i spore komponente složenog spektra u području faznog razdvajanja utvrđeno je postojanje kritične koncentracije funkcionalnih skupina iznad koje dolazi do povećanja miješanja mekih i tvrdih segmenata⁶².

Međudjelovanje polimetakrilata i poliuretana korištenjem spinske oznake⁶³ mijenja rotacijsko korelacijsko vrijeme spinske oznake ovisno o tome na koji se dio polimerne molekule kovalentno veže. Ponašanje spinski označenoga poliuretana u smjesi s polimetakrilatom znatno se razlikuje od ponašanja čistog poliuretana. Budući da se ispod staklišta opažaju signali odgovorni za gibanje brze i spore komponente, pretpostavlja se da je uzrok pojavi brze komponente utjecaj mekih segmenata ili slobodni volumen stvoren u međufazi dvaju polimera na čijim se krajevima nalaze spinske oznake.

Povećanje staklišta javlja se kao posljedica pojačanih međudjelovanja različitih funkcionalnih skupina u poliuretanu i polimetakrilatu. Veći učinak međudjelovanja PU i PM komponente na temelju odnosa brze i spore komponente postiže se u djelomice interpenetriranim mrežama. Spinskim označavanjem PM komponente dobiva se cjelokupna slika o međudjelovanjima u SIPN⁶⁴. Dodatna međudjelovanja i sastav segmenata uvode heterogenost u molekularno gibanje u blizini staklišta, dok gibanje segmenata poboljšava kompatibilnost i mehanička svojstva.

Gibljivost segmenata u pojedinom blok-kopolimeru, odnosno gustoću slaganja moguće je doznati korištenjem spinskih proba/oznaka različitih veličina. Blok-kopolimeri veoma su zanimljivi zbog svojih mehaničkih, električnih i optičkih svojstava te mogućnosti samoorganizacije. Kod kopolimera polistiren-block-polibutadien⁶⁵ korištenjem spinskih proba različitih veličina može se promatrati šira raspodjela slobodnog volumena. Dobivene su različite temperature staklišta; za manju spinsku probu TEMPOL temperatura staklišta niža je nego za veću spinsku probu, BzONO, budući da su manjoj probi dostupne šupljine u koje se ne može smjestiti veća proba. Nastajanje slobodnog volumena s povišenjem temperature ovisno je o duljini blokova i odražava se na oblik ESR spektara. Iz promjene T_{5mT} može se procijeniti gustoća slaganja statističkih kopolimera, primjerice stirena i akrilonitrila u omjeru 1:1, i nastajanje domena jedne ili druge polimerne komponente na segmentnoj razini.⁶⁶ Analizom ESR spektara može se pratiti mješljivost smjesa koja se postiže dodatkom kompatibilizatora. Označavanjem jedne od komponenata smjese na kraju lanca, dobiva se gustoća slaganja kompatibilizatora (kopolimera) u međufazi ovisno o početnom sastavu.⁶⁷

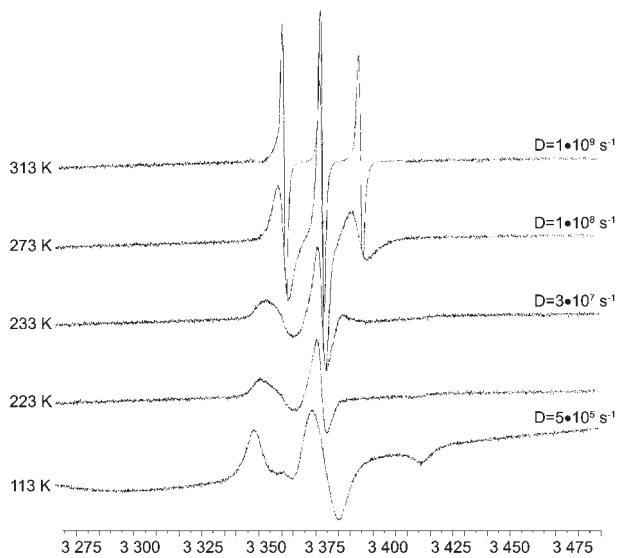
Spinska proba primijenjena je i u istraživanju strukture kompozita polietilena, PE, i SiO₂. Iz odnosa T_g i T_{5mT} , za razne udjele punila, određen je srednji slobodni volumen i utvrđeno da je slobodni volumen veći pri manjem sadržaju punila.⁶⁸

Molekulska dinamika / Molecular dynamics

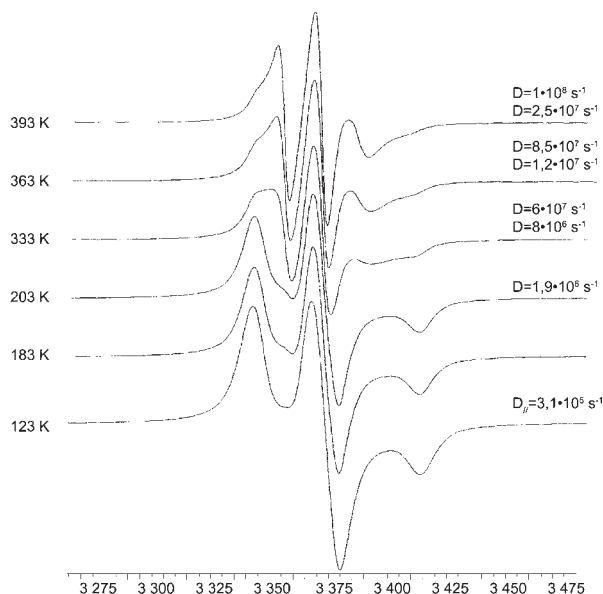
U razumijevanju odnosa između strukture i svojstava polimernih molekula važnu ulogu ima lokalna dinamika polimernih segmenata. Međudjelovanja polimernih molekula i otapala te međudjelovanja samih lanaca međusobno utječu na slobodni volumen u polimernoj otopini, odnosno polimernoj matrici, a njihove konformacijske promjene i gibljivost pojedinih segmenata ovise o položaju segmenta u lancu i dostupnom mu slobodnom volumenu.

Poznato je da u realnome mediju nitroksilni radikali mijenjaju svoju orijentaciju s obzirom na vanjsko magnetsko polje zbog Brownova toplinskoga gibanja obično opisanoga rotacijskim korelacijskim vremenom τ_R . Model koji se koristi pri opisivanju rotacijske difuzije nasumično raspodijeljenoga nitroksila vezanog kao spinska oznaka temelji se na superponiranju izotropne rotacijske difuzije segmenta polimernog lanca i interne rotacije spinske oznake, pri čemu se rotacija same polimerne zavojnice zanemaruje za polimere visokih molekularskih masa.⁶⁹ Uobičajeni sustavi na kojima se primjenjuje spomenuti model jesu polistiren, PS, polimetakrilat, PMA, polimetilmetakrilat, PMMA, i sl. U određivanju i praćenju promjene slobodnog volumena može poslužiti i promjena otapala različitih viskoznosti uz promatranje kako se mijenja staklište polimera ovisno o otapalu koje okružuje polimerne lance.

Na dinamiku međupolimernih spojeva znatno utječu sekundarna vezna međudjelovanja poput vodikove veze te hidrofobna međudjelovanja bilo u vodi ili organskim otapalima. Tipičan kompleks topljiv u vodi nastao je povezivanjem poli(akrilne kiseline), PAA, i poli(etilen-oksida), PEO, s pomoću vodikove veze. Makroskopska svojstva takvog polimera, kao što su T_g , koeficijent toplinskog širenja i mehanička svojstva povezuju se s gibljivošću polimernog segmenta. Iz ESR spektara moguće je ocijeniti takva svojstva polimernih molekula uz pretpostavku da je gibljivost probe korelirana s gibljivošću pojedinoga polimernog segmenta.⁷⁰ Budući da je rotacija probe ovisna o veličini probe, krutosti polimerne matrice i jakosti vodikove veze između probe i polimerne matrice, koriste se probe različitih veličina i različitih donorsko-akceptorskih svojstava. Praćenjem molekulske dinamike moguće je ispitati međudjelovanja anorganskih čestica poput SiO_2 s kopolimernim lancima poli(stiren-co-polibutadien), SBR.⁷¹ Iz ESR spektara opaža se znatna razlika u signalu nitroksilnog radikala prisutnog u čistom kopolimeru (slika 15) u odnosu prema signalu u matrici koju čine kopolimer i čestice SiO_2 (slika 16).



SLIKA 15. ESR spektri TEMPO probe u SBR matrici⁷¹
 FIGURE 15. The ESR spectra of TEMPO probe in SBR matrix⁷¹



SLIKA 16. ESR spektri TEMPO probe u SBR- SiO_2 matrici⁷¹
 FIGURE 16. The ESR spectra of TEMPO probe in SBR- SiO_2 matrix⁷¹

Ustanovljeno je da se stavljanjem SiO_2 na površinu kopolimera smanjuje pokretljivost makromolekulskih lanaca zbog SiO_2 -kopolimer međudjelovanja, što se ponajprije očituje iz brze komponente spektra koja je nekoliko redova veličine manja u spektrima SBR- SiO_2 matrice u odnosu na čistu SBR matricu. Također, povećanjem koncentracije SiO_2 dolazi do smanjenja molekulske gibljivosti, o čemu svjedoči smanjenje slobodnog volumena i povećanje gustoće slaganja molekula. Prodiranje SiO_2 čestica dublje u matricu također utječe na smanjenu gibljivost segmenata lanaca i taj se efekt može pojačati umreživanjem u matrici procesom vulkanizacije.

U smjesama polimernih molekula uz dodani plastificirajući agens poput CO_2 može se mjeriti promjena gibljivosti polimernih molekula. Budući da se iz širine spektralnih vrpca može odrediti rotacijsko korelacijsko vrijeme, promjena slobodnog volumena s dodatkom CO_2 ⁷² može objasniti raspodjelu korelacijskih vremena u polimernoj matrici. Područja slobodnog volumena u staklastim polimerima mogu se opisati trima parametrima: volumnim udjelom slobodnog volumena, srednjim polumjerom šupljine i raspodjelom šupljina, a sva tri parametra povećavaju se uvođenjem plastifikatora. Porast veličine šupljine znači da se povećava broj molekula probe u većim šupljinama, a smanjuje broj molekula probe u manjim šupljinama, odnosno smanjuje se udjel spore komponente spektra, a povećava udjel brze komponente spektra.

Spinskim označavanjem polistirena, PS, različitih molekulskih masa na kraju lanca i u lancu⁷³ i poli(metilmetakrilata), PMMA,⁷⁴ praćena je segmentna dinamika i određena promjena slobodnog volumena unutarnjih segmenata lanaca i krajeva lanaca te veličina rotirajućeg segmenta.

Polielektroliti⁷⁵ predstavljaju sustav koji omogućuje praćenje učinka konformacije polimernog lanca i njegov utjecaj na karakter dinamike lokalnoga gibanja segmenata. Polielektrolitne molekule mogu se u otopini jako raspršiti zbog međusobno odbojnih elektrostatičkih međudjelovanja polarnih skupina, i to se očituje kao vrlo visoka intrinzična viskoznost. Veličina lanca polielektrolitne molekule funkcija je, među ostalim, stupnja neutralizacije α . Ponašanje tzv. *normalnih elektrolita* očituje se kao povećanje α do 0,4, nakon čega slijedi njegovo smanjenje zbog zasićenja. Odstupanje PMA od navedenog pravila tumači se konformacijskim prijelazom. Budući da viskoznost kapljevine ovisi o obliku molekula, iz konformacijskih promjena posredno se može dobiti uvid o promjeni slobodnog volumena sa stupnjem neutralizacije.

Propusnost membrana / Permeability of membranes

Raspodjela slobodnog volumena u membranama više je nego važna za transport molekula različitih veličina, oblika i svojstava kroz membranu. Jednako tako, sam slobodni volumen određen je međudjelovanjem molekula koje prolaze kroz membranu pa se, ovisno o međudjelovanjima molekula koje difundiraju i molekula koje čine membranu, može mijenjati.

ESR metoda osjetljiva je na sve strukturne modifikacije i stoga je važna za karakterizaciju gibljivosti segmenata u permeabilnim područjima membrana.

Polimeri koji pokazuju veoma velik slobodni volumen jesu staklasti polimeri poput poli(1-trimetilsilil-1-propina) te ostali amorfni poliacetileni. Slobodni volumen i propusnost spomenutih makromolekula može se ispitivati ugrađivanjem spinske probe TEMPO i utvrditi je li slobodni volumen glavni uzrok rotacije spinske probe u staklastim polimerima ili postoje i neki drugi čimbenici koji određuju gibljivost probe. S poliacetilenima, kao polimerima iznimno visokoga slobodnog volumena, uspoređivani su i drugi polimeri⁷⁶ poput polistirena, PS, poli(metil-metakrilata), PMMA, poli(vinil-klorida), PVC, teflona i nasumičnih kopolimera. Iz ESR spektara ustanovljeno je da od svih spomenutih polimera i kopolimera upravo poliacetileni imaju najviši slobodni volumen jer dopuštaju veću gibljivost i rotaciju

spinske probe. Sam poliacetilenski lanac je krut, ali se uvođenjem pokretljive alkinne skupine povećava lokalna gibljivost.

Osim ESR metode, slobodni volumen u membranama, odnosno njihova propusnost i permselektivnost prema molekulama probe različitih difuzijskih koeficijenata određuje se i PALS-om, inverznom plinskom kromatografijom, nuklearnom magnetskom rezonancijom te drugim metodama probe poput fluorescentne probe.

Kombinacija molekulske dinamike i simuliranih ESR spektara korisna je i za studij dinamike i strukture lipida u membranama uz pretpostavku stohastičkog modela za reorijentaciju spinske probe.⁷⁷ U istraživanju topologije membranskih proteina koriste se, osim ESR-a, i druge metode, poput fluorescencije gdje se kao probe koriste analozi fosfolipida i njima se ispituje strukturna i stanična biologija, ali predlaže se i korištenje drugih molekula kao što su paramagnetski O₂ ili paramagnetski lantanidni ioni, odnosno nitrobenzoksadiazol, NBD, kao fluorescentna proba.⁷⁸

U seriji radova o propusnosti poliuretanskih membrana^{79,80,81} izučavan je utjecaj slobodnog volumena na proces razdvajanja molekula prolaskom kroz membrane. Selektivna propusnost može kontrolirati transport različitih molekularnih vrsta promjenom ravnoteže između pare i kapljevine. Razdvajanje se postiže zbog nejednake propusnosti membrane prema različitim komponentama u otopini, a nejednaku propusnost određuju termodinamički (sorpcija) i kinetički (difuzija) parametri. Materijali od kojih se izgrađuju membrane trebaju pokazivati određena transportna svojstva, odnosno treba naći odgovarajuću povezanost propusnosti i permselektivnosti. Kao materijal pogodan za izgradnju takvih membrana pokazali su se poliuretani, PU; PU posjeduju meke, odnosno tvrde segmente, tj. segmente koji su pri sobnoj temperaturi (temperaturi mjerenja) u kristalastom i semikristalastom stanju, odnosno gumastom stanju. Uz postojanje segmenata različite krutosti nastaje mikrofazno razdvajanje, što utječe na morfologiju i svojstva same membrane. Između tvrdih i mekih segmenata često nastaje vodikova veza pa prisutnost otopljenih tvrdih segmenata u mekoj mikrofazi može utjecati na transportna svojstva. Ustanovljeno je da prisutnost mekih segmenata i njihova duljina znatno utječu na T_g, odnosno na slobodni volumen; što je manja molekulska masa mekih segmenata, viši je T_g i slobodni volumen se smanjuje. TEMPO proba u poliuretanu s različitim udjelima mekih i tvrdih segmenata pokazuje različite maksimume razdvajanja 2A_{zz} pri različitim temperaturama. Postulira se da su samo domene mekih segmenata propusne za male molekule te da domene tvrdih segmenata djeluju kao punila i fizičke poveznice gumaste matrice te mogu utjecati na transport i mijenjati put molekula kroz membranu.

Fluorescencijska spektroskopija / Fluorescence spectroscopy

Određene molekule, fluorofori, mogu se koristiti kao probe prilikom određivanja slobodnog volumena budući da se, nakon međudjelovanja s elektromagnetskim zračenjem, mogu relaksirati putem dva mehanizma: jedan način relaksacije je fluorescencija, a drugi je izomerizacija.

Fluorescencija je emisija fotona elektromagnetskog zračenja prilikom elektronskog prijelaza molekule iz prvoga pobuđenoga singletnog stanja u osnovno singletno stanje i intenzitet fluorescencije ovisan je o slobodnom volumenu. Fluorescencijske probe zbog međudjelovanja s elektromagnetskim zračenjem podliježu i cis-trans izomerizaciji, što znači da dolazi do prijelaza između različitih konfiguracija molekule i te geometrijske promjene molekule u pobuđenom stanju iziskuju određen slobodni volumen. Na taj se način radijacijski prijelaz molekule (fluorescencija) nalazi u kompeticiji s neradijacijskim prijelazom (izomerizacija). Ovisno o tome do kojeg efekta dolazi u polimernoj matrici, odnosno koji efekt dominira, može se utvrditi promjena slobodnog volumena.

Smanjenjem slobodnog volumena može se utjecati na smanjenje interne rotacije molekule fluorofora koja vodi do pojačanja fluorescencije. Mjerenjem intenziteta fluorescencije mogu se pratiti statičke i dinamičke promjene u slobodnom volumenu kao funkcija polimerizacije, umreživanja polimernih lanaca, molekulske mase, vremena relaksacije i sl. Učestalost neradijacijskog prijelaza⁸² molekule k_{nr}, ovisno o dostupnom joj slobodnom volumenu V_f u danom mediju je

$$k_{nr} = k_{nr}^0 e^{\left(\frac{-\beta V^0}{V_f}\right)} \quad (32)$$

gdje je k_{nr}⁰ intrinzična učestalost relaksacije molekule fluorofora V₀, je zauzeti (Van der Waalsov) volumen fluorofora, a β je konstanta karakteristična za pojedinu molekulu. Učestalost neradijacijskog prijelaza vezana je s fluorescencijskim iskorištenjem relacijom

$$k_{nr} = k_r \left(\frac{1}{\Phi_f} - 1 \right) \quad (33)$$

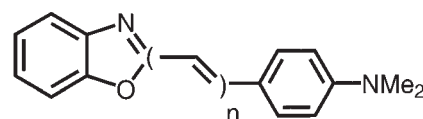
Uvrštenjem izraza (33) u (32) dobiva se veza između fluorescencijskog iskorištenja i slobodnog volumena

$$\Phi_f = \left(\frac{k_r}{k_{nr}^0} \right) e^{\left(\frac{\beta V^0}{V_f}\right)} \quad (34)$$

U mjerenju slobodnog volumena fluorescencijska metoda nadopunjuje se i viskoelastičnim mjerenjima⁸³ zbog povezanosti slobodnog volumena s mehaničkim svojstvima preko Williams-Lendel-Ferryjeve jednadžbe,⁵⁶ ali i DSC metodom te dinamičko-mehaničkom analizom.⁸⁴ Takve su se usporedne studije pokazale uspješnim zbog komplementarnosti, budući da svaka od njih istražuje fenomene koji se događaju u drukčijim vremenima.

Stilben, njegovi derivati, razni diariletileni, različito supstituirani kumarini,⁸⁴ esterski i benzonitrilni derivati dialkilanilina,⁸⁵ azobenzen⁸⁶ i antracen te njihovi derivati⁸⁷ pokazuju svojstva poželjna za jednu fluorescencijsku probu. Promjenom temperature mijenja se slobodni volumen, a time se javlja kompeticija između fluorescencije i fotoizomerizacije. Acetilenski polimeri poput poli(1-trimetilsilil)fenil-2-fenilacetilena pokazuju potencijalna svojstva termosenzora kao i spomenute probe kod kojih s porastom temperature opada intenzitet fluorescencije.⁸⁸

Promjena slobodnog volumena⁸⁹ u polistirenu, PS, polimetilmetakrilatu, PMMA, i polivinilacetilenu, PVA, te na površini SiO₂ može se ispitati izučavanjem spektroskopskih svojstava i fotoreaktivnosti proba DMASBO i BODB (slika 17).



n = 1, DMASBO
n = 2, BODB

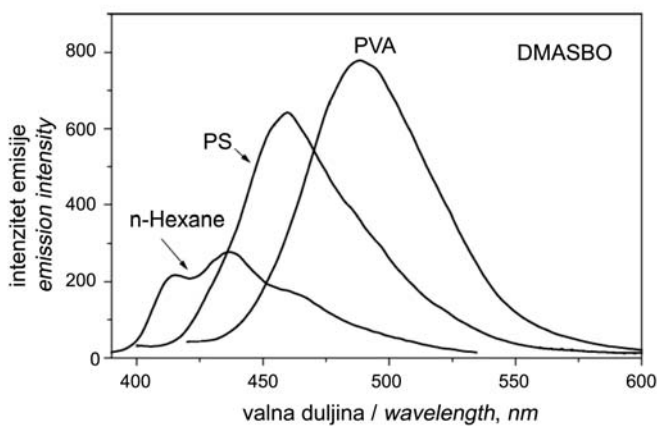
SLIKA 17. 2-(4-dimetilaminostiril)benzoksazol i njegov butadienilni analog⁸⁹

FIGURE 17. 2-(4-dimethylaminostryl)benzoxazole and its butadienyl analogue⁸⁹

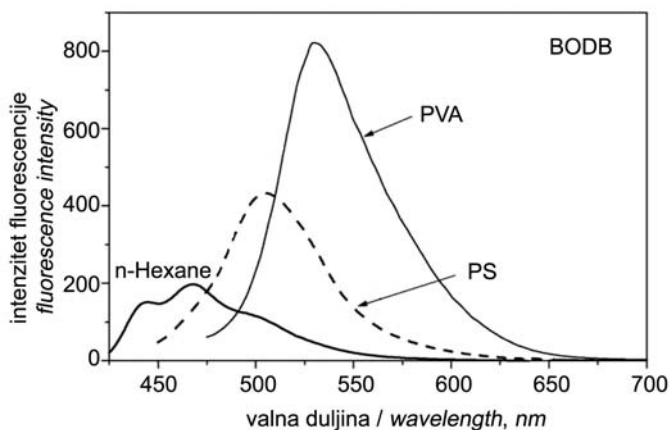
DMASB i BODB u polimernim matricama i u otopini n-heksana pokazuju različite fluorescencijske emisijske spektre (slike 18 i 19).

Polimerna matrica može utjecati na pobuđeno singletno stanje različitim međudjelovanjima koja također utječu na udjel i raspodjelu

slobodnog volumena u matrici. Specifična međudjelovanja poput vodikove veze i nespecifična poput dipol-dipol mogu modificirati energiju pobuđenog stanja. Viskoznost polimerne matrice utječe na gibljivost i pojedinih dijelova molekule probe i na molekulu u cijelosti. Agregacija molekula probe uvjetovana je međudjelovanjima s molekulama otapala budući da se molekule probe u polimernu matricu unose u obliku otopine. Batokromni pomak fluorescencijskog maksimuma idući iz manje polarne PS matrice do polarne PVA matrice upućuje na postojanje dipol-dipol međudjelovanja te vodikovih veza i pretpostavku kompleksa s prijenosom naboja, odnosno polimernog sloja oko probe drukčije raspodjele naboja u pobuđenome u odnosu na osnovno stanje. Fluorescencijsko kvantno iskorištenje objiju proba raste s porastom viskoznosti, dok se u istim uvjetima smanjuje fotoizomerizacija, a u PVA matrici u kojoj su H-veze najjače, u odnosu prema ostalim polimerima, ima najviše fluorescencijsko iskorištenje i potpuno blokiranu izomerizaciju. U PS matrici udjel fluorescencije je malo manji pa se, sukladno tomu, i povećava slobodni volumen potreban za izomerizaciju.



SLIKA 18. Emisijski spektri DMASBO u različitim polimerima te u n-heksanu⁸⁹
FIGURE 18. Emission spectra of DMASBO in different polymers and in n-hexane⁸⁹

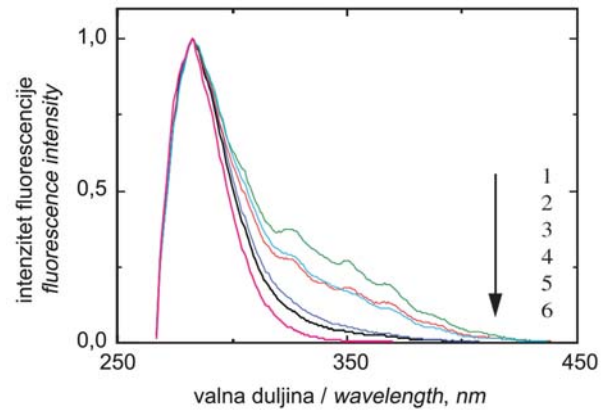


SLIKA 19. Fluorescencijski spektri BODB u različitim polimerima te u n-heksanu⁸⁹
FIGURE 19. Fluorescence spectra of BODB in different polymers and in n-hexane⁸⁹

U polimernoj matrici postoje i drugi procesi koji mogu izmijeniti vrijeme fluorescencije, a to su disipacija vibracijske energije, međudjelovanja molekule probe s okolinom te modifikacije dielektričnih svojstava medija. Gibljivost polimera u staklastom stanju može se izučavati i praćenjem dinamike samo jedne molekule fluorofora.⁹⁰

Na taj način vrijeme fluorescencije odražava dinamiku polimernog segmenta, a slobodnom volumenu potrebnom da opiše molekulska i fizikalna svojstva polimera može se prići i nanoskopskim eksperimentima.

Svojstva n-alkilbenzena ($n=3-16$) kao plastifikatora polimernih matrica mogu se ispitati njihovim dopiranjem u PMMA filmove.⁹¹ Iskorištenje fluorescencije ovisi o količini n-alkilbenzena i duljini alkinog lanca, premda su fluorescencijski spektri gotovo jednaki (slika 20).



SLIKA 20. Fluorescencijski spektri n-alkilbenzena ($n=1-6$) u PMMA matrici⁹¹
FIGURE 20. Fluorescence spectra of n-alkylbenzene ($n=1-6$) in PMMA matrix⁹¹

Plastifikacija povećava slobodni volumen u polimernim krutinama, a ulogu plastifikatora imaju molekule koje mogu prodrijeti u šupljine, odnosno manje molekule. Njihova su fotofizička svojstva osjetljiva na gibanja kao što su rotacija ili konformacijske promjene ovisne o mikrookolini. U skladu s time, molekule koje su veće od šupljina ne mogu prodrijeti u njih pa može doći do mikrofaznog razdvajanja unutar materijala.

Zaključak / Conclusion

U pregledu je opisana važnost slobodnog volumena koji je prije potrebno za razumijevanje svojstava amorfnih polimera te metode kojima se on određuje. Razmotrene su najčešće primjenjivane teorije koje objašnjavaju slobodni volumen i njihovo slaganje s eksperimentalnim rezultatima. Veći dio rada posvećen je opisu metoda koje se primjenjuju u analizi slobodnog volumena. Jedna od veoma uspješnih metoda je spektroskopija pozitronske anihilacije koja omogućuje određivanje broja, volumena i raspodjele šupljina. Metode probe/oznake kao što su fluorescencijska spektroskopija i elektronska spinska rezonancija, ESR, također pružaju uvid u mikrostrukturu slobodnog volumena, veličinu šupljina te njihovu promjenu povezanu s dinamikom polimernih lanaca. Izneseni su rezultati istraživanja u posljednjih desetak godina koji pokazuju kako se na osnovi slobodnog volumena i njegove promjene s temperaturom ili vanjskim uvjetima mogu analizirati svojstva polimera i kopolimera ispod i iznad staklišta, mješljivost polimera, ponašanje polimera u međufazi, utjecaj punila i otapala, difuzija, starenje i umreživanje. Diskutirane su prednosti i nedostaci pojedinih metoda.

Zahvala / Acknowledgments

Autori zahvaljuju Ministarstvu znanosti i tehnologije Republike Hrvatske *na financijskoj potpori.*

LITERATURA / LITERATURE

1. Batchinski, A. J.: *Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten*, Z. Phys. Chem., 84(1913), 643-706.
2. Bueche, F.: *Segmental Mobility of Polymers Near Their Glass temperature*, J. Chem. Phys., 21(1953), 1850-1855.
3. Crank, J., Park, G. S.: *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London & New York, 1968., 107.
4. Doolittle, A. K.: *Studies in Newtonian Flow II. The Dependence of the Viscosity of Liquids or Free-Space*, J. Appl. Phys., 22(1951), 1471-1475.
5. Ferry, J. D.: *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley, New York, 1969., 313.
6. Krištiak, J., Bartoš, J., Krištiaková, K., Šauša, O., Bandžuch, P.: *Free-Volume Microstructure of Amorphous Polycarbonate at Low Temperatures Determined by Positron-Annihilation-Lifetime Spectroscopy*, Phys. Rev., B 49(1994), 6601-6607.
7. Scott, R. A., Cowans, B. A., Peppas, N. A.: *NMR Spectroscopy and Free Volume Analysis of the Effects of Copolymer Composition on the Swelling Kinetics and Chain Dynamics of Highly Crosslinked Copolymers of Acrylic Acid with PEG-Containing Multiacrylates*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys., 37(1999), 1953-1968.
8. Asano, A., Takegoshi, K.: *Free Volume Study of Amorphous Polymers Detected by Solid-State C-13 NMR Linewidth Experiments*, J. Chem. Phys., 115(2001), 8665-8669.
9. Wachowicz, M., Wolak, J., Gracz, H., Stejskal, E. O., Jurga, S., McCord, E. F., White, J. L.: *Length Scales which Perturb Chain Packing in Amorphous Polymers*, Macromolecules, 37(2004), 4573-4579.
10. Brandt, W., Dupasquier, A.: *Positron Solid-State Physics*, North-Holland, Amsterdam, 1983.
11. Flory, P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953., 519.
12. Park, J., Kim, H.: *A New Equation of State Based on Hole Theory*, Fluid Phase Equilib., 144(1998), 77-86.
13. <http://mpl.mie.utoronto.ca/labpapers/c092.pdf>, 31. 5. 2006.
14. Dlubek, G., Alam, M. A., Stolp, M., Radosch, H. J.: *The Local Free Volume in Blends of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer and Polyamide 6. A Positron Lifetime Study*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys., 37(1999), 1749-1752.
15. http://www.uni-jena.de/chemie/DGK-AK4/VOR_03/M_Dlubek.pdf, 16. 6. 2006.
16. Kilburn, D., Bamford, D., Dlubek, G., Pionteck, J., Alam, M. A.: *The Size and Number of Local Free Volumes in Polypropylenes: A Positron Lifetime and PVT Study*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys., 41(2003), 3089-3093.
17. Dlubek, G., Bondarenko, V., Pionteck, J., Supej, M., Wutzler, A., Krause-Rehberg, R.: *Free Volume in Two Different Plasticized Poly(vinyl chloride)s: a Positron Lifetime and PVT Study*, Polymer, 44(2003), 1921-1926.
18. <http://www.uni-jena.de/chemie/DGK-AK4/dlubek05.pdf>, 16. 6. 2006.
19. Simha, R., Somcynsky, T.: *On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids*, Macromolecules, 2(1969), 342-350.
20. Simha, R., Wilson, P. H.: *Thermal Expansion of Amorphous Polymers at Atmospheric Pressure. II. Theoretical Considerations*, Macromolecules, 6(1973), 908-914.
21. Dammret, R. M., Maunu, S. L., Maurer, F. H. J., Neelov, I. M., Niemela, S., Sundholm, F., Wastlund, C.: *Free Volume and Tacticity in Polystyrenes*, Macromolecules, 32(1999), 1930-1938.
22. Bartoš, J., Krištiaková, K., Šauša, O., Krištiak, J.: *Free Volume Microstructure of Tetramethylpolycarbonate at Low Temperatures Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy: a Comparison with Polycarbonate*, Polymer, 37(1996), 3397-3403.
23. Consolatti, G., Quasso, F., Simha, R., Olson, B. G.: *On the Relation Between Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy and Lattice-Hole-Theory Free Volume*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys., 43(2005), 2225-2229.
24. Vertes, A., Suvegh, K., Bokor, M., Domjan, A., Marek, Z., Klapper, M., Chisholm, C. U., El-Sharif, M., Tompa, K., Nemes-Vetessy, Z., Burger, K.: *Frontiers of Positron and Positronium Chemistry in Condensed Media*, J. Radioanal. Nucl. Chem., 239(1999), 29-36.
25. Gomaa, E.: *Free-Volume Changes at Nanoscale in Doped Polyacrylic Acid Studied by positron Annihilation Spectroscopy*, Physica B., 390(2007), 203-208.
26. Yang, L., Hristov, H. A., Yee, A. F., Gidley, D. W., Bauchiere, D., Halary, J. L., Monnerie, L.: *Changes of the Hole Volume in Model Epoxy Networks*, Polymer, 36(1995), 3997-4003.
27. Ramachandra, P., Ramani, R., Ravichandran, T. S. G., Ramgopal, G., Gopal, S., Ranganathaiah, C., Murthy, N. S.: *Free Volume Study of Poly(chlorotrifluoroethylene), Using Positron Annihilation Spectroscopy as a Microanalytical Tool*, Polymer, 37(1996), 3233-3239.
28. Consolatti, G., Kansy, J., Pegoraro, M., Quasso, F., Zanderighi, L.: *Positron Annihilation Study of Free Volume in Cross-Linked Amorphous Polyurethanes through the Glass Transition Temperature*, Polymer, 39(1998), 3491-3498.
29. Pinel, E., Barthe, M. F., De Baerdemaeker, J., Mercier, R., Neyertz, S., Alberola, N. D., Bas, C.: *Copolyimides Containing Alicyclic and Fluorinated Groups: Characterization of the Film Microstructure*, J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys., 41(2003), 2998-3010.
30. Gunther-Schade, K., Schubert, D. W., Faupel, F.: *Determination of the Bimodal and Spinodal Phase Separation Temperatures in the Blend System PMS0.5-co-AN0.5 (Luran)/PMMA0.95MA0.05 (Lucryl), with Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*, Macromolecules, 35(2002), 9074-9078.
31. Debowski, M., Piglowski, J., Rudzińska-Girulska, J., Suzuki, T., Chen, Z. Q.: *Polyamide, acrylic rubber and their blends studied by positron annihilation and other methods*, Radiat. Phys. Chem., 68(2003), 471-473.
32. Kilburn, D., Dlubek, G., Pionteck, J., Bamford, D., Alam, M. A.: *Microstructure of Free Volume in SMA Copolymers II. Local Free Volume from PALS*, Polymer, 46(2005), 869-876.
33. Gomaa, E., Mostafa, N., Mohsen, M., Mohammed, M.: *Correlation between Free-Volume Parameters and Physical Properties of Polyethylene-Nitrile Rubber Blend*, J. Mater. Eng. Perform., 13(2004), 583-587.
34. Mohsen, M., Abd-El Salam, M. H., Ashry, A., Ismail, A., Ismail, H.: *Positron Annihilation Spectroscopy in Carbon Black-Silica-Styrene Butadiene Rubber (SBR), Composites Under Deformation*, Polym. Degrad. Stab., 87(2005), 381-388.
35. Debowski, M.: *Influence of Polymer Crystallinity and Morphology on Positron Annihilation Characteristics*, Acta Phys. Pol. A., 110(2006), 559-568.
36. Kwak, S. Y., He, C. Q., Suzuki, T., Lee, S. H.: *Effect of Dendritic Architecture on Localized Free Volume of Poly(etherketone)s as Probed by Positron Annihilation Spectroscopy*, J. Polym. Sci.: Pt. A: Polym. Chem., 42(2004), 3853-3859.
37. Jean, Y. C., Zhang, J. J., Chen, H. M., Li, Y., Liu, G.: *Positron Annihilation Spectroscopy for Surface and Interface Studies in Nanoscale Polymeric Films*, Spectr. Acta Pt. A-Molec. Spectr., 61(2005), 1683-1691.
38. Zeklo, R., Orban, A., Suvegh, K.: *Tracking of the Physical Ageing of Amorphous Pharmaceutical Polymeric Excipients by Positron Annihilation Spectroscopy*, J. Pharm. Biomed. Anal., 40(2006), 249-254.
39. Al-Ma'adeed, M. A., Al-Quadawi, I. Y., Madi, N., Al-Thani, N. J.: *The Effect of Gamma Irradiation and Shelf Aging in Air on the Oxidation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene*, Appl. Surf. Sci., 252(2006), 3316-3322.
40. Zhang, R., Mallon, P. E., Chen, H., Huang, C. M., Zhang, J., Li, Y., Wu, Y., Sandreckzi, T. C., Jean, Y. C.: *Characterisation of Photodegradation of a Polyurethane Coating by Positron Annihilation Spectroscopy: Correlation with Cross-Link Density*, Prog. Org. Coat., 42(2001), 244-252.
41. Bartoš, J., Andreozzi, L., Faetti, M., Šauša, O., Račko, D., Krištiak, J.: *Free Volume in Poly(propylene glycol), and Its Relationships to Spin Probe Reorientation*, J. Non-Cryst. Solids, 352(2006), 4785-4789.
42. Ito, K., Ujihura, Y., Yamashita, T., Horie, K.: *Free-Volume Change During the Volume Phase Transition of Polyacrylamide Gel Studied by Positron Annihilation: Solvent-Composition Dependence*, J. Polym. Sci.: Pt. B-Polym. Phys., 38(2000), 922-933.
43. Ito, K., Ujihura, Y., Yamashita, T., Horie, K.: *Change in Free Volume During Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Gel as Studied by positron Annihilation Lifetimes: Temperature Dependence*, Polymer, 40(1999), 4315-4323.
44. Ito, K., Ujihura, Y., Yamashita, T., Horie, K.: *Positron Annihilation Lifetime Study of Free Volume Parameters of Polyacrylamide Gel During Volume Phase Transition Caused by pH Change in Acetone-Water Mixed Solvent*, Polym. Gels Netw., 6(1998), 367-381.
45. Yang, Y. R., Wang, Z. F., Wang, D. N., Wang, B., Hu, C. P.: *Relationship Between Carbon Dioxide Transport, Free Volume and Morphology of Polyolefin-Based Polyurethanes*, Polym. Int., 53(2004), 931-936.
46. Ding, X. M., Hu, J. L., Tao, X. M., Wang, Z. F., Wang, B.: *Free Volume and Water Vapor Transport Properties of Temperature-Sensitive Polyurethanes*, J. Polym. Sci.: Pt. B-Polym. Phys., 43(2005), 1865-1872.
47. Wang, Z. F., Wang, B., Ding, X. M., Zhang, M., Liu, L. M., Qi, N., Hu, J. L.: *Effect of Temperature and Structure on the Free Volume and Water vapor Permeability in Hydrophilic Polyurethanes*, J. Membr. Sci., 241(2004), 355-361.
48. Wate, S., Acharya, N. K., Bhahada, K. C., Vijay, Y. K., Tripathi, A., Avasthi, D. K., Das, D., Ghugre, S.: *Positron Annihilation Lifetime and Gas Permeation Studies of Energetic Ion-Irradiated Polycarbonate Membranes*, Radiat. Phys. Chem., 73(2005), 296-301.
49. Laot, C. M., Marand, E., Schmittmann, B., Zia, R. K. P.: *Effects of Cooling Rate and Physical Ageing on the Gas Transport Properties in Polycarbonate*, Macromolecules, 36(2003), 8673-8684.
50. Bamford, D., Dlubek, G., Reiche, A., Alam, M. A., Meyer, W., Galvosas, P., Rittig, F.: *The Local Free Volume, Glass Transition, and Ionic Conductivity in a Polymer Electrolyte: A Positron Lifetime Study*, J. Chem. Phys., 115/15(2001), 7260-7270.
51. Veksli, Z., Andreis, M., Rakvin, B.: *ESR Spectroscopy for the Study of Polymer heterogeneity*, Prog. Polym. Sci., 25(2000), 949-986.
52. Valić, S.: *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, 1993.
53. scitation.aip.org/journals/doc/JCPA6-ft/vol_123/iss_17/174906_1.html, 12. 1. 2007.).
54. Veksli, Z., Valić, S., Andreis, M., Rakvin, B., Grubišić-Gallot, Z.: *Primjena elektronske spinske rezonancije - metode spinske probe u istraživanju morfologije polimera i kopolimera*, Polimeri, 16(1995), 143-151.
55. Kusumoto, N., Sano, S., Zaitsumi, N., Motozato, Y.: *Molecular motions and segmental size of vulcanized natural and acrylonitrile-butadiene rubbers by the spin-probe method*, Polymer, 17(1976), 448-454.
56. Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D.: *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass Forming Liquids*, J. Am. Chem. Soc., 77(1955), 3701-3707.

57. Chipara, M. I., Barb, D., Notingher, P. V., Georgescu, L., Sarbu, T.: *Spin Probe Investigation of Molecular Motions in Polyepichlorhydrin.1.*, Polymer, 37(1996), 707-712.
58. Pace, M. D., Snow, A. W.: *Nitroxide Spin probe Label Study of Hydrogen Bonding and Probe Size Effects in a Linear Epoxy Polymer*, Macromolecules, 28(1995), 5300-5305.
59. Kim, S. S., Yavrouian, A. H., Liang, R. H.: Segmental mobility and free-volume decay of poly(phenyl methacrylate). An EPR study, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys., 31(1993), 495-499.
60. Qiu, F., Chen, S., Ping, Z.: *Study of the miscibility and segmental motion of STMAA-PBMA polymer blends and semi-interpenetrating polymer networks by an ESR spin probe method*, Magn. Reson. Chem., 43(2005), 411-416.
61. Čulin, J., Frka, S., Andreis, M., Šmit, I., Veksli, Z., Anžlovar, A., Žigon, M.: *Motional Heterogeneity of Segmented Polyurethane-Polymethacrylate Mixtures: an Influence of Functional Groups Concentration*, Polymer, 43 (2002), 3891-3899.
62. Čulin, J., Andreis, M., Šmit, I., Veksli, Z., Anžlovar, A., Žigon, M.: *Motional Heterogeneity and Phase Separation of Functionalized Polyester Polyurethanes*, Eur. Polym. J., 40(2004), 1875-1866.
63. Čulin, J., Andreis, M., Veksli, Z., Anžlovar, A., Žigon, M.: *ESR-Spin Labelling Study of Semi-Interpenetrating Networks and Polymer Mixtures based on Functionalised Polyurethanes and Polymethacrylates*, Eur. Polym. J., 41(2005), 1874-1882.
64. Čulin, J., Šmit, I., Andreis, M., Veksli, Z., Anžlovar, A., Žigon, M.: *Motional Heterogeneity and Phase Separation of Semi-Interpenetrating Networks and Mixtures Based on Functionalised Polyurethane and Polymethacrylate Prepolymers*, Polymer, 46(2005), 89-99.
65. Čulin, J., Veksli, Z., Anžlovar, A., Žigon, M.: *Spin Probe Study of Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polymethacrylate Functional Prepolymers*, Polym. Int., 52(2003), 1346-1350.
66. Čulin, J., Andreis, M., Veksli, Z., Gallot, Y.: *Motional Heterogeneity of Polystyrene-block-polybutadiene: a Spin Probe Method*, Polymer, 44(2003), 7875-7881.
67. Cameron, G. G., Steward, D., Buscull, R., Nemcek, J.: Spin-Label Study of Immiscible Polymers. 4. Location of Chain Ends in Blends of Poly(methyl methacrylate) and Poly(2-ethylhexyl methacrylate), Polymer, 35(1994), 3384-3388.
68. Hloušková, Z., Tino, J., Chodák, I.: *Study of PE-Based Composites by the Spin-Probe Method*, Eur. Polym. J., 30(1994), 175-178.
69. Pilø, J. u Schlick, S., editor. *Advanced ESR Methods in Polymer Research*, Wiley, New Jersey, 2006.
70. Tan, L., Chen, S., Ping, Z., Shen, Y.: *Nitroxide Spin Probe Study of Probe Size, Hydrogen Bonding and Polymer Matrix Rigidity Effects on Poly(acrylic acid)/Poly(ethylene oxide) Complexes*, Magn. Reson. Chem., 41(2003), 481-488.
71. Buttafava, A., Ghisoni, G. M., Fautitano, A., Negroni, G., Ariola, A., Peditto, F., Turturo, A., Castellano, M.: *EPR Spin Labelling Studies of Molecular Dynamics in Elastomer-Silica Composites*, Res. Chem. Intermed., 28(2002), 191-204.
72. Harbron, E. J., Bunyard, W. C., Forbes, M. D. E.: *Electron Paramagnetic Resonance Spin Probe Study of Carbon Dioxide-Induced Polymer Plasticization*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys., 43(2005), 2097-2108.
73. Miwa, Y., Tanase, T., Yamamoto, K., Sakaguchi, M., Sakai, M., Shimada, S.: *Influence of Chain End and Molecular Weight on Molecular Motion of Polystyrene, Revealed by the ESR Selective Spin-Label Method*, Macromolecules, 36(2003), 3235-3239.
74. Miwa, Y., Yamamoto, K., Sakaguchi, M., Sakai, M., Makita, S., Shimada, S.: *Direct Detection of High Mobility Around Chain Ends of Poly(methyl methacrylate), by the Spin-Labeling*, Macromolecules, 38(2005), 832-838.
75. www.avcr.cz/data/vzdelavani/dsc/udeleni/pilar_teze_dsc.pdf, 27. 9. 2006.
76. Yampolskii, Y. P., Motyakin, M. V., Wasserman, A. M., Masuda, T., Teraguchi, M., Khotimskii, V. S., Freeman, B. D.: *Study of High Permeability Polymers by Means of the Spin Probe Technique*, Polymer, 40(1999), 1745-1752.
77. Håkansson, P., Westlund, P. O., Lindahl, E., Edholm, O.: *A Direct Simulation of EPR Slow-Motion Spectra of Spin Labelled Phospholipids in Liquid Crystalline Bilayers Based on a Molecular Dynamics Simulation of the Lipid Dynamics*, Phys. Chem. Chem. Phys., 3(2001), 5311-5319.
78. Vogel, A., Scheidt, H. A., Huster, D.: *The Distribution of Lipid Attached Spin Probes in Bilayers: Application to Membrane Protein Topology*, Biophys. J., 85(2003), 1691-1701.
79. Wolinska-Grabczyk, A.: *Relationships Between Permeation Properties of the Polyurethane-Based Pervaporation Membranes and their Structure Studied by a Spin Probe Method*, Polymer, 45(2004), 4391-4402.
80. Wolinska-Grabczyk, A., Bednarski, W., Jankowski, A., Waplak, S.: *Permeable Domains of Segmented Polyurethanes Studied with Paramagnetic Spin Probe*, Polymer, 45(2004), 791-798.
81. Wolinska-Grabczyk, A., Bednarski, W., Jankowski, A., Waplak, S.: *Temperature Dependence of Molecular Motions in the Polyurethane-Based Membranes Studied with Paramagnetic Spin Probe*, Polymer, 46(2005), 2461-2471.
82. Loutfy, R. O.: *Fluorescence Probes for Polymer Free-Volume*, Pure Appl. Chem., 58(1986), 1239-1248.
83. Klopffer, M-H., Bokobza, L., Monnerie, L.: *Analysis of Polymer Mobility by Fluorescence Spectroscopy*, Macromol. Symp., 119(1997), 119-128.
84. Corrales, T., Peinado, C., Bosch, P., Catalina, F.: *Study of Secondary Relaxation of Poly(ethylene terephthalate) by Photoluminescence Technique*, Polymer, 45(2004), 1545-1554.
85. Al-Hassan, K. A., Meetani, M. A., Said, Z. F. M.: *Fluorescence Probes as Molecular Weight Detectors of Polymers*, J. Fluoresc., 8(1998), 93-100.
86. Kondo, T., Yoshii, K., Horie, K., Itoh, M.: *Photoprobe Study of Siloxane Polymers. 3. Local Free Volume of Polymethylsilsesquioxane Probed by Photoisomerisation of Azobenzene*, Macromolecules, 33(2000), 3650-3658.
87. Fritz, R., Kungl, A., Rettig, J., Springer, W.: *Photochemical fluorescence probes: rate distributions in solid polymers*, Chem. Phys. Lett., 260(1996), 409-417.
88. Kwak, G., Fukao, S., Fujiki, M., Sakaguchi, T., Masuda, T.: *Temperature-Dependent, Static and Dynamic Fluorescence Properties of Disubstituted Acetylene Polymer Films*, Chem. Mater., 18(2006), 2081-2085.
89. Fayed, T. A., Etaiw, S., El-Din, H.: *Fluorescence Characteristics and Photostability of Benzoxazole Derived Donor-Acceptor Dye in Constrained Media*, Spectr. Acta Part A-Molec. Biomolec. Spectr., 65(2006), 366-371.
90. Vallee, R. A. L., Tomczak, N., Vansco, G. J., Kuipers, L., Van Hulst, N. F.: *Fluorescence Lifetime Fluctuations of Single Molecules Probe Local Density Fluctuations in Disordered Media: A Bulk Approach*, J. Chem. Phys., 122(2005), 114701-114709.
91. Itagaki, H., Ochiai, A., Nakamori, T.: *The Microenvironment in Polymer Solids with Added Plasticizers. An Attempt to Measure the Size and Distribution of Free Volume in Poly(methyl Methacrylate) Solids*, Eur. Polym. J., 42(2006), 1939-1952.

DOPISIVANJE / CONTACT

Danijela Vojta, dipl. ing.
 Institut Ruđer Bošković
 Bijenička cesta 54
 HR-10 000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
 Tel.: +385-1-45-71-220, faks: 385-1-46-80 -195
 E-mail: dvojta@irb.hr