

STRESZCZENIE

Materiały polimerowe, dzięki swoim unikalnym właściwościom fizykochemicznym, znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Kluczowe znaczenie ma zrozumienie ich zachowania w pobliżu przejścia szklistego, w którym dochodzi do drastycznych zmian we właściwościach lepkosprężystych oraz obserwuje się procesy relaksacyjne odzwierciedlające ruchliwość molekularną. Szczególnie interesującą grupę stanowią polisiloksany, których szkielet oparty na wiązaniach *Si-O* nadaje makrocząsteczce unikalny charakter. Ze względu na obecność licznych procesów relaksacyjnych w pobliżu temperatury zeszklenia (T_g), są one intrygującym obiektem badań nad dynamiką molekularną.

Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki badań dotyczących szczegółowej analizy dynamiki molekularnej homopolimeru poli(merkaptopropylometylosiloksanu) (PMMS) oraz kopolimerów szczepionych otrzymanych na jego bazie, w których poprzez grupę tiolową przyłączono wybrane monomery. Głównym celem było wyjaśnienie natury dodatkowych ruchów molekularnych obserwowanych we widmach strat dielektrycznych oraz określenie wpływu topologii i architektury polimerów na ich dynamikę w zmiennych warunkach termodynamicznych. W badaniach zastosowano szerokopasmową spektroskopię dielektryczną (BDS) oraz techniki komplementarne: różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i dynamiczną analizę mechaniczno-termiczną (DMTA).

Na podstawie otrzymanych wyników dla homopolimeru PMMS wykazano, że dodatkowy proces α' jest relaksacją typu *sub-Rouse*, naśladujący zachowanie relaksacji *normal-mode*. Świadczy o tym m.in. superpozycja wolniejszego procesu α' i segmentalnej relaksacji α niezależnie od warunków temperatury i ciśnienia, a także zbliżone wartości objętości aktywacji (ΔV) wyznaczone dla obu procesów. Stanowi to mocny argument za zaklasyfikowaniem procesu α' jako *sub-Rouse*.

Badania kopolimerów PMMS szczepionych homologicznymi monomerami metakrylanów i akrylanów wykazały, że zawada steryczna związana z długością i sztywnością bocznych łańcuchów wpływa istotnie na temperaturę zeszklenia (T_g). Dla kopolimerów z monomerami metakrylanów zaobserwowano dwa procesy relaksacyjne (α i α'), podczas gdy dla kopolimerów z szczepionych monomerami akrylanów występował wyłącznie proces α . W obu przypadkach proces α wynikał z relaksacji segmentalnej. Proces α' może natomiast odpowiadać częściowym ruchom molekularnym typu *sub-Rouse* (ze względu na superpozycję z relaksacją α), choć nie można wykluczyć, że pochodzi on od ruchów molekularnych sztywnego łańcucha bocznego szczepów monomerów metakrylanów.

Z kolei badania trzech kopolimerów PMMS szczepionych izomerami akrylanu butylu ujawniły, że modyfikacja struktury polimeru w wyniku szczepienia istotnie wpływa na dynamikę molekularną. Wraz ze wzrostem zawady sterycznej szczepu rośnie temperatura zeszklenia oraz szerokość procesu segmentalnego. A wartości parametrów ciśnieniowych dT_g/dp i objętości aktywacji ΔV są znacznie wyższe niż dla homopolimeru PMMS, co przypisano zwiększonej zawadzie sterycznej ograniczającej możliwość formowania wiązań wodorowych.

Podsumowując, uzyskane wyniki umożliwiły identyfikację dodatkowych procesów relaksacyjnych dla polisiloksanów oraz pogłębiły zrozumienie wpływu architektury kopolimerów szczepionych na ich właściwości dynamiczne. Otrzymane rezultaty mają znaczenie dla projektowania nowoczesnych materiałów polimerowych, zwłaszcza w zastosowaniach wymagających wysokiej kontroli nad dynamiką i stabilnością materiału w zmiennych warunkach termodynamicznych.