



You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Jak budowa molekularna i warunki termodynamiczne (p-T) wpływają na dynamikę molekularną monoalkoholi oraz dioli?

Author: Michał Wikarek

Citation style: Wikarek Michał. (2019). Jak budowa molekularna i warunki termodynamiczne (p-T) wpływają na dynamikę molekularną monoalkoholi oraz dioli? Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ MATEMATYKI, FIZYKI I CHEMII,
INSTYTUT FIZYKI IM. AUGUSTA CHEŁKOWSKIEGO
ZAKŁAD BIOFIZYKI I FIZYKI MOLEKULARNEJ



PRACA DOKTORSKA

**Jak budowa molekularna i warunki termodynamiczne (p-T)
wpływają na dynamikę molekularną monoalkoholi oraz
dioli?**

mgr inż. Michał Wikarek

Promotor:
Dr hab. Prof. UŚ Sebastian Pawlus

Promotor pomocniczy:
Dr hab. Karolina Adrjanowicz

KATOWICE 2019

Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi
Doktorowi Sebastianowi Pawlusowi za poświęcony czas na niezwykle
interesujące oraz inspirujące dyskusje, które zaszczepiły we mnie pasję do
nauki oraz motywowały do ciągłego rozwijania i pogłębiania wiedzy.
Dziękuję Promotorowi pomocniczemu Doktor Karolinie Adrjanowicz za
życzliwość i cenne uwagi.

Chciałbym również podziękować moim Koleżankom i Kolegom z laboratorium
dielektrycznego za wsparcie, miłą atmosferę pracy, owocne dyskusje oraz
czas, który mi poświęcili.

M.W.

SPIS TREŚCI

Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych.....	5
1. Wstęp.....	7
1.1. Woda.....	7
1.2. Krioprezerwacja.....	8
1.3. Metody Krioprezerwacji.....	9
2. Charakterystyka badanych materiałów: mono- oraz polialkoholi.....	12
3. Badania dynamiki molekularnej. Wpływ ciśnienia na struktury supramolekularne?.....	14
4. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS).....	17
4.1. Dielektryk w stałym polu elektrycznym.....	17
4.2. Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym.....	22
4.3. Model Debye'a.....	23
4.4. Dyspersja i absorpcja dielektryczna. Nie-Debye'owskie procesy relaksacyjne.....	27
5. Metodyka badań.....	30
6. Opis uzyskanych wyników.....	37
6.1. Jak struktura molekularna wpływa na własności relaksacyjne wybranych monoalkoholi? Rola warunków termodynamicznych.....	37
6.2. Możliwość jednoczesnego badania własności relaksacji Debye'owskiej oraz strukturalnej w mieszaninie 2-etylo-1-heksanolu z 2-etylkoheksyl bromkiem (2E1H/2E1Br). Jaki jest wpływ rozpuszczalnika i zmiennych warunków termodynamicznych na dynamikę molekularną tej	

mieszaniny?.....	57
6.3. Jak warunki termodynamiczne oraz różnice w architekturze molekuł wpływają na własności dioli?.....	78
7. Podsumowanie	105
8. Spis rysunków i tabel.....	110
9. Literatura.....	116

Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych

Spis publikacji

1. Thomas E., Kołodziej S., **Wikarek M.**, Klotz S., Pawlus S., Paluch M. *Inflection point in the Debye relaxation time of 2-butyl-1-octanol*. J. Chem. Phys.; 149, 214502, (2018).
2. **Wikarek M.**, Pawlus S., Tripathy S.N., Szulc A., Paluch M. *How Different Molecular Architectures Influence the Dynamics of H-Bonded Structures in Glass-Forming Monohydroxy Alcohols*. J. Phys. Chem. B; 120 (25), 5744–5752, (2016).
3. Tarnacka M., **Wikarek M.**, Pawlus S., Kaminski K., Paluch M. *Impact of high pressure on the progress of polymerization of DGEBA cured with different amine hardeners: dielectric and DSC studies*. RSC Adv.; 5, 105934–105942 (2015).
4. Gainaru C., **Wikarek M.**, Pawlus S., Paluch M., Figuli. R, Wilhelm M., Hecksher T., Jakobsen B., Dyre J.C., Böhmer R. *Oscillatory shear and high-pressure dielectric study of 5-methyl-3-heptanol*. Colloid Polym Sci; 292, 1913-1921, (2014).
5. Tarnacka M., Madejczyk O., Dulski M., **Wikarek M.**, Pawlus S., Adrjanowicz K., Kaminski K., Paluch M. *Kinetics and Dynamics of the Curing System. High Pressure Studies*. Macromolecules; 47, 4288–4297 (2014).
6. Pawlus S., **Wikarek M.**, Gainaru C., Paluch M., Böhmer R. *How do high pressures change the Debye process of 4-methyl-3-heptanol?* J. Chem. Phys.; 139, 064501, (2013).

Rezultaty moich badań były również prezentowane na poniżej wymienionych krajowej oraz międzynarodowych konferencjach naukowych:

1. 8th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Wisła 2014 – poster pt. „Broadband dynamics in mixtures of 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1-bromide.”
2. XI Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń 2015 – referat ustny pt. „Badanie dynamiki molekularnej monoalkoholi.”
3. JOINT AIRAPT-25th & EHPRG-53th International Conference On High Pressure Science and Technology, Madryt 2015 – poster pt. „Separation of relaxation processes in the measurement of neat 2-ethyl-1-butanol and 2-ethyl-1-hexanol glass forming monohydroxy alcohols by broadband dielectric spectroscopy under ambient and high pressure.”

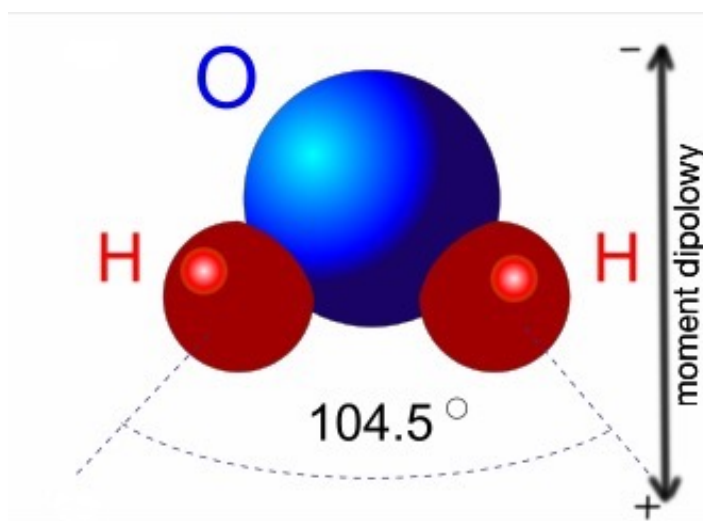
Przeprowadzone badania na potrzeby niniejszej pracy doktorskiej finansowane były w ramach projekt Narodowego Centrum Nauki (NCN) pt. „*Badanie własności struktur supramolekularnych – rola wiązań molekularnych*”, decyzja numer: **DEC-2012/05/B/ST4/00089**.

1. Wstęp.

1.1. Woda.

Jedną z najszerzej rozpowszechnionych oraz najpospolitszych substancji na Ziemi jest woda. Jej cząsteczka (H_2O) (Rysunek. 1.1.) należy do najbardziej znanych molekuł. Natomiast, sam tlenek wodoru jest główną składową organizmów żywych. Chociaż niezbędna dla życia, woda posiada również własności destrukcyjne, które wynikają z jej fizykochemicznych właściwości. Jedną z ważniejszych, a zarazem nietypowych własności wody jest jej zachowanie w odniesieniu do energii termicznej. Objętość wody, podobnie jak innych materiałów zależy od temperatury. Jednakże w tym przypadku zmiana objętości w całym zakresie temperatur, w którym występuje w stanie ciekłym, nie zachowuje się w sposób monotoniczny. Powyżej $4^{\circ}C$ objętość rośnie wraz z wzrostem temperatury podobnie jak dla większości substancji, a w temperaturze $4^{\circ}C$ woda zajmuje najmniejszą objętość [1]. Natomiast w zakresie temperatur od $0^{\circ}C$ do $4^{\circ}C$ objętość wody maleje, co stanowi pewnego rodzaju anomalię porównując do innych materiałów. Jest to tzw. efekt anomalnej rozszerzalności cieplnej. Zachowanie to spowodowane jest specyficznym kształtem molekuł wody oraz występowaniem silnych wiązań wodorowych między cząsteczkami, których siła rośnie wraz ze spadkiem temperatury. Wiązania te nadają wodzie względnie dużą gęstość, a pękając zwiększają nieuporządkowanie wśród cząsteczek, czego następstwem jest wzrost objętości cieczy. Również podczas krzepnięcia wody, obserwujemy gwałtowny wzrost objętości. Bezpośredni efektem powyższej przemiany fizycznej zachodzącej w trakcie krystalizacji, który towarzyszy nam w życiu

codziennym jest m.in. niszczenie nawierzchni dróg, czy kruszenie skał. Natomiast w przypadku zamrażania materiałów biologicznych, wzrost objętość cząsteczek wody w trakcie jej zamarzania prowadzi do uszkodzenia komórek i tkanek. W związku z powyższym wciąż prowadzone są badania nad wyeliminowaniem negatywnych skutków związanych z destruktywnym charakterem wody w niskich temperaturach. Problem ten w znacznym stopniu rozwiązuje wykorzystanie krioprotektantów, substancji których zadaniem jest m.in. obniżenie temperatury zamarzania materiału biologicznego.



Rysunek 1.1. Cząsteczka wody z zaznaczonym trwałym momentem dipolowym.

1.2. Krioprezerwacja.

Powszechnie znaną metodą magazynowania w bezpiecznych warunkach materiałów biologicznych jest krioprezerwacja. Metoda ta polega na przechowywaniu komórek, a nawet całych tkanek w ujemnej temperaturze od -79°C do -196°C (tj. punkt wrzenia ciekłego azotu). W powyższych warunkach

zostają zatrzymane procesy metaboliczne, jak również podziały komórkowe. Obecnie wykorzystywane są pewne procedury w przypadku zamrażania oraz rozmrażania, które definiuje się w zależności od rodzaju materiału biologicznego. Jednakże występują również pewne ogólne zasady krioprezerwacji. Do najważniejszych należy ta, która stanowi o powolnym zamrażaniu, a następnie szybkim rozmrażaniu komórek/tkanek. Przy procesie zamrażania, należy szczególnie szybko przejść przez zakres temperatur od -2°C do -5°C , ponieważ w tych temperaturach występuje duże ryzyko polegające na mechanicznym uszkodzeniu materiałów biologicznych poprzez tworzące się kryształy lodu. Natomiast samo tempo zamrażania ma ogromny wpływ na powstanie uszkodzeń materiału biologicznego. Jednakże największe niebezpieczeństwo stanowi zaburzenie równowagi osmotycznej. Zachwianie tej równowagi wewnątrz komórek/tkanek prowadzi do denaturacji białek. Szybkie zamrażanie pozwala zminimalizować efekt zaburzenia równowagi osmotycznej, jednakże prowadzi do tworzenia większej ilości lodu wewnątrz komórek/tkanek, co finalnie wpływa na ich zniszczenie. W związku z powyższym nieustannie poszukuje się uniwersalnej metody, która pozwoli wyeliminować negatywne aspekty zarówno związane z procesem denaturacji białek, jak również mechanicznych uszkodzeń materiału biologicznego.

1.3. Metody krioprezerwacji.

Obecnie znanych jest kilka metod krioprezerwacji. Najbardziej znaną jest metoda kontrolowanego tempa zamrażania. Polega ona na dwuetapowym zamrażaniu. Pierwszą fazą jest ochładzanie materiału biologicznego do temperatury -30°C - -40°C przy kontrolowanym tempie zamrażania. Druga

faza polega na gwałtownym dalszym ochłodzeniu materiału, który zostaje przeniesiony do naczynia wypełnionego ciekłym azotem. Największą trudności tej metody stanowi dokładne kontrolowanie szybkości chłodzenia w pierwszej fazie. Kolejną metodą powszechnie wykorzystywaną w krioprezerwacji jest metoda witrifikacji. Jest to metoda jednostopniowa, która polega na gwałtownym zamrożeniu materiału biologicznego poprzez zanurzenie w ciekłym azocie. Wykorzystuje ona obecnie znany fakt, że przez odpowiednio szybkie schłodzenie można ominąć proces krystalizacji i uzyskać najpierw ciecz przechłodzoną, a następnie w wyniku dalszego ochładzania amorficzne ciało stałe, czyli szkło. Własności takiego stanu są wyraźnie różne od własności w stanie krystalicznym [2]. Niestety, w przypadku wody nie można tą drogą osiągnąć stanu szklistego dla cieczy w ilościach makroskopowych, w jakich występuje ona np. w komórkach lub narządach. Od wielu lat przeprowadzane są na całym świecie badania dotyczące wpływu różnych rozpuszczalników na aktywność biochemiczną białek oraz ich dynamikę. Niestety wciąż brak w pełni zadowalającego opisu, który pozwoli na dokładniejsze zrozumienie podstawowych mechanizmów działania białek. A tylko taka wiedza umożliwi wyłonienie grupy związków, które użyte zamiast wody jako rozpuszczalnik, zapewnią stabilność białkom w niskich temperaturach. Pozyskana w ten sposób wiedza pozwoliłaby pójść o krok dalej i podjąć próby stabilizacji za pomocą rozpuszczalników całych komórek, a nawet fragmentów tkanek. Materiały używane w tych badaniach jako rozpuszczalniki nazywa się krioprotektantami. Krioprotektanty stanowią grupę związków, które w przeciwieństwie do wody, nie ulegają procesowi krystalizacji w trakcie obniżania temperatury i dzięki temu redukują uszkodzenia np.: komórek, tkanek w trakcie ich zamrażania i rozmrażania.

Ponadto, materiały stosowane jako krioprotektanty wyróżniają się tym, że nie są toksyczne dla materii biologicznej. Powszechnie występujące substancje krioprotekcyjne można podzielić na dwie grupy. Pierwszą z nich charakteryzuje łatwe wnikanie do komórek (np. glicerol, glikol propylenowy, dimetylosulfotlenek), natomiast drugą grupę stanowią substancje nie przenikające łatwo przez błony komórkowe (np. alkohole, cukry, glikol polietylenowy, dekstran). Wykorzystanie na skale przemysłową krioprotektantów wymaga dokładniejszego poznania mechanizmów molekularnych, decydujących o własnościach tych substancji (np. rola wiązań molekularnych) oraz przeprowadzenia dokładnych badań określających wpływ parametrów termodynamicznych na ich dynamikę molekularną.

2. Charakterystyka badanych materiałów: mono- oraz polialkoholi.

Przedmiotem badań niniejszej dysertacji doktorskiej są alkohole. Alkohole proste (monoalkohole) oraz polialkohole stanowią związki organiczne, których cząsteczki zawierają w swojej budowie odpowiednio jedną lub więcej grup hydroksylowych (OH). Zróżnicowanie w przypadku masy molekularnej oraz różnice w architekturze przedstawicieli obu grup, pozwalają na ocenę wpływu wiązań wodorowych na dynamikę molekularną materiałów o podobnej budowie cząsteczkowej. W związku z powyższym, badania nad tymi materiałami prowadzone są na całym świecie od początku dwudziestego wieku w celu dokładnego poznania mechanizmu w jaki struktury tworzone przez wiązania wodorowe wpływają na własności tych substancji [3,4,5,6]. Przez te wszystkie lata badacze poszukują odpowiedzi na wiele fundamentalnych pytań, związanych z specyficznymi własnościami materiałów zawierających struktury supramolekularne. Wyjątkową własnością alkoholi jest ich zdolność do łatwego przechłodzenia się do stanu szklanego, mnogość przedstawicieli różniących się długością łańcucha alkilowego, umiejscowieniem na nim grupy hydroksylowej (OH), a w przypadku polialkoholi ilością występujących w strukturze molekularnej grup funkcyjnych (OH). Aktualnie, istnieje wiele technik badawczych tj. spektroskopia w podczerwieni (IR), czy szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS), które wykorzystuje się do badań związanych z własnościami powyższych materiałów. W przypadku pierwszej metody badawczej na podstawie otrzymanych eksperymentalnie widm oscylacyjnych możliwe jest określenie jakiego rodzaju grupy funkcyjne występują w analizowanym związku. Jest to jedna z podstawowych metod stosowanych

w badaniach wiązań wodorowych [7]. Natomiast, wykorzystując do badań technikę BDS, jesteśmy w stanie obserwować dynamikę wiązań wodorowych w przypadku monohidroksy alkoholi w bardzo szerokim zakresie czasów, od 10^{-9} s do 10^3 s [7]. Na widmach dielektrycznych wielu monoalkoholi obserwujemy dwa procesy relaksacyjne o zbliżonych czasach relaksacji [4,8]. W oparciu o wyniki z badań wykonanych z użyciem innych metod badawczych, skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz spektroskopii mechanicznej (badania reologiczne), szybszy proces jest identyfikowany z relaksacją strukturalną (α - relaksacją) [8,9]. W większości badanych monoalkoholi proces ten charakteryzuje się mniejszą amplitudą, jego kształt jest nie-eksponencjalny, natomiast jego źródłem są kolektywne ruchy całych cząstek, tak jak w przypadku relaksacji strukturalnej w innych cieczach. Drugi, wolniejszy proces, który obserwujemy w badaniach metodą spektroskopii dielektrycznej, jak również w badaniach reologicznych, może zostać dopasowany funkcją eksponencjalną, tzw. funkcją Debye'a, i w związku z powyższym przyjęło się nazywać ten proces relaksacją Debye'a [7]. Obecnie uznaje się, iż występowanie tej relaksacji związane jest z obecnością specyficznych struktur tworzonych poprzez wiązania wodorowe w alkoholach monohidroksylowych, ponieważ w przypadku polialkoholi, które tworzą również w swojej strukturze wiązania wodorowe proces ten nie jest widoczny. Jest to związane z obecnością większej ilości grup hydroksylowych w molekułach dowolnego polialkoholu, co przekłada się na inną budowę struktur supramolekularnych w porównaniu do występujących w monoalkoholach. Badanie dynamiki molekularnej zarówno monoalkoholi, jak również polialkoholi o różnej budowie molekularnej ma zasadnicze znaczenie dla zrozumienia własności tych materiałów asocjacyjnych.

3. Badanie dynamiki molekularnej. Wpływ ciśnienia na struktury supramolekularne?

Do tej pory większość badań związanych z dynamiką mono- oraz polialkoholi była przeprowadzona wyłącznie w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem atmosferycznym w funkcji temperatury. W ich trakcie zmieniała się zarówno energia termiczna molekuł jak również gęstość całego układu. Oba czynniki wpływają jednocześnie na dynamikę struktur związanych z wiązaniami wodorowymi. Niestety nie można ich łatwo rozdzielić. Zatem eksperymenty w powyższych warunkach termodynamicznych nie są wystarczające, aby w pełni zbadać ich wpływ na właściwości alkoholi. Aby rozwiązać ten problem, konieczne jest przeprowadzenie pomiarów izotermicznych w warunkach podwyższonego ciśnienia, przy których zmienia się tylko gęstość materiału. W związku z tym, porównanie wyników z pomiarów izobarycznych i izotermicznych pozwala na szczegółowe zrozumienie wpływu niezależnie energii cieplnej oraz gęstości na złożoną dynamikę relaksacyjną alkoholi. Ponadto, modyfikowanie struktur supramolekularnych poprzez zmianę zarówno temperatury, jak również ciśnienia przekłada się na zmiany własności relaksacji Debye'owskiej. Możliwość takich modyfikacji ma zasadnicze znaczenie w przypadku chęci uzyskania materiałów o pożądanym właściwościach, np. dla przemysłu farmaceutycznego lub medycyny np. we wcześniej wspomnianej krioprezerwacji. Dla przykładu, mechanizmem molekularnym intensywnie badanym przez wielu naukowców na całym świecie jest ten który pozwala na przeżycie rybom głębinowym na dnie rowów oceanicznych pod ogromnym ciśnieniem panującym na głębokości około 8500 metrów p.p.m. I w tym

przypadku to właśnie zmienna termodynamiczna, jaką jest ciśnienie odgrywa znaczącą rolę w procesie zmian związanych z modyfikacją struktur molekularnych związków tworzących organizmy żywe na wielkich głębokościach, co w efekcie pozwala przetrwać tym gatunkom ryb w tak ekstremalnych warunkach środowiska, gdzie panuje ciśnienie 110,2 MPa, czyli ponad 1000 raz więcej niż atmosferyczne.

Od wielu lat dyskutowany jest problem dotyczący specyficznych własności substancji asocjacyjnych. Doświadczalnie potwierdzony został fakt, iż wpływa na to obecność wiązań wodorowych odpowiedzialnych za tworzenie struktur supramolekularnych [3,4,6]. W ostatnim okresie prowadzone były dodatkowo badania, których celem jest nie tylko określenie, wpływu budowy molekularnej na tworzenie się struktur wiązań wodorowych, ale również zbadanie wpływu rozpuszczalnika na własności struktur molekularnych alkoholi [10,11]. Powszechnie w literaturze funkcjonują konkurencyjne modele opisujące powstawanie i dynamikę struktur tworzących się poprzez wiązania wodorowe. W szczególności w przypadku alkoholi prostych popularność zdobywa rozwijany w ciągu ostatnich kilku lat „transient chain model” [12,13,14]. O znaczeniu tych badań świadczy fakt, że w ostatnim okresie opublikowano wiele prac związanych z tą tematyką w takich czasopismach jak: *Physical Review*, *Physical Review Letters*, *The Journal of Chemical Physics* oraz *Journal of Physical Chemistry*. Mimo intensywnie prowadzonych badań nadal brak jednoznacznych odpowiedzi na pytania, jak wyglądają tworzone przez wiązania wodorowe struktury supramolekularne w materiałach o różnej architekturze molekularnej oraz w jaki sposób są modyfikowane przez różne czynniki termodynamiczne. W pracy z 2013 roku opublikowanej w *The Journal of Chemical Physics* (*How*

do high pressures change Debye process of 4-methyl-3-heptanol?) [15], w której jestem współautorem zostało pokazane na przykładzie badań wysokociśnieniowych 4-metyl-3-heptanolu, że ciśnienie dramatycznie zmienia budowę struktur tworzonych przez wiązania wodorowe oraz znacząco wpływa na dynamikę molekularną. Otrzymane wyniki skłoniły więc do dalszych badań w tej tematyce badawczej, w celu zdobycia wiedzy, która pozwoli określić jak poprzez modyfikację architektury supramolekularnej w efekcie zmianie ulegają własności tych materiałów.

Celem niniejszej pracy doktorskiej pt. *„Jak budowa molekularna i warunki termodynamiczne (p - T) wpływają na dynamikę molekularną monoalkoholi oraz dioli?”* jest odpowiedzenie na kilka fundamentalnych pytań, dotyczących zagadnień związanych z dynamikę molekularną mono- oraz polialkoholi:

1) *Jak architektura molekuł wpływa na dynamikę molekularną alkoholi prostych? Jaką rolę odgrywają warunki termodynamiczne?*

2) *W mieszaninie 2-etylo-1-heksanolu z 2-etyloheksyl bromkiem (2E1H/2E1Br) o odpowiednio wysokim stężeniu alkoholu występuje możliwośći jednoczesnego badania własności relaksacji Debye'owskiej oraz strukturalnej również w warunkach wysokiego ciśnienia. To z kolei daje szansę dla znalezienia odpowiedzi na pytanie, jaki jest wpływ różnych warunków termodynamicznych na dynamikę 2-etylo-1-heksanolu 2E1H, a w szczególności na relaksację strukturalną?*

3) *Jak warunki termodynamiczne oraz różnice w architekturze molekuł, w tym również dodanie drugiej grupy hydroksylowej, wpływają na własności dioli?*

4. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS).

W trakcie prowadzonych badań do pomiarów dynamiki molekularnej mono- oraz polialkoholi wykorzystano technikę eksperymentalną, jaką jest szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (*ang. broadband dielectric spectroscopy* BDS). Metoda ta stanowi istotne oraz efektywne narzędzie wykorzystywane do badań własności materiałów, które posiadają trwały moment dipolowy. Istotą powyższej techniki badawczej jest pomiar wielkości fizycznych charakteryzujących reakcję układu na przyłożone zewnętrzne pole elektryczne \mathbf{E} . Do najczęściej opisywanych wielkości należą: polaryzacja \mathbf{P} , przenikalność elektryczna ϵ lub podatność elektryczna χ , współczynnik załamania \mathbf{n} , przewodność elektryczna σ . Najczęściej są one mierzone w funkcji częstości pola zewnętrznego $\omega=2\pi f$, ale również w funkcji temperatury czy natężenia pola elektrycznego. Powyżej wymienione wielkości charakteryzują makroskopowe własności badanego układu. Można je również powiązać z innymi wielkościami mikroskopowymi, cząsteczkowymi układu, takimi jak: moment dipolowy μ , polaryzowalność α , moment bezwładności \mathbf{I} , a także czas korelacji \mathbf{t} i bariera aktywacji \mathbf{E}_a , charakteryzujące własności dynamiczne cząsteczek układu.

4.1. Dielektryk w stałym polu elektrycznym.

Dielektryki należą do grupy materiałów, których cechuje słabe przewodzenie prądu elektrycznego. W związku z tym przyjęło się nazywać tą grupę materiałów izolatorami elektrycznymi.

Fizyka dielektryków jest dziedziną nauki, zajmującą się badaniem efektów, które są związane z oddziaływaniem zewnętrznego pola elektrycznego \mathbf{E} z materią. Można rozważyć dwa równoważne przypadki. Gdy pole \mathbf{E} jest stałe w czasie lub zmienne, najczęściej periodycznie zmienne z częstością, którą możemy opisać poniższym równaniem:

$$f = \omega / 2\pi: \mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t). \quad (4.1)$$

W pierwszym przypadku, gdy pole \mathbf{E} jest stałe, badamy efekty statyczne. Natomiast w drugim przy założeniu, że pole zewnętrzne jest zmienne, możemy obserwować efekty dynamiczne, które zachodzą w badanej materii.

Znany jest fakt, iż oddziaływanie dielektryka z polem elektrycznym zależy od elektrycznej budowy jego wielu elementów składowych (np. atomów, cząsteczek, czy komórek elementarnych w kryształkach). O tym czy badanym materiałem jest dielektrykiem, świadczy spełnienie jednego fundamentalnego warunku. Otóż oddziaływanie pola elektrycznego na ładunki q , nie może skutkować przemieszczeniem ich na odległość większą niż odległości między atomami (\mathbf{r}). Wtedy to mówimy, że ładunki q są ze sobą związane. Układ dwóch ładunków o przeciwnych znakach (różnoimiennych) tworzy dipol elektryczny, który można scharakteryzować wektorem nazwanym momentem dipolowy. Powyższą wielkość fizyczną opisuje równanie: $\boldsymbol{\mu} = q\mathbf{r}$, gdzie wektor \mathbf{e} jest zwrócony od ładunku ujemnego do dodatniego. W przypadku np. cieczy mamy do czynienia z układem składającym się z N identycznych cząsteczek w określonej objętości V . W momencie przyłożenia zewnętrznego stałego pola elektrycznego, na każdy pojedynczy elementarny ładunek q_i będzie działać siła przemieszczająca go przeciw siłom sprężystości z położenia \mathbf{r}_{0i} do nowego położenia odległego o $\Delta\mathbf{r}_i$. W efekcie

końcowym zostanie wyindukowany moment dipolowy:

$$\boldsymbol{\mu}E = \sum q_i \mathbf{r}_{01} + \sum q_i \Delta \mathbf{r}_i = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_{\text{ind.}} \quad (4.2)$$

W dielektryku ładunki nie mogą się swobodnie przesuwać, jednakże może dojść do przesunięcia się ładunków elektrycznych dodatnich względem ujemnych, czego następstwem jest pojawienie się dipoli elektrycznych (dielektryki niepolarne) lub jeżeli w dielektryku występują trwałe dipole (dielektryki polarne) to orientują się one zgodnie z kierunkiem przyłożonego pola elektrycznego.

Badaną próbkę umieszcza się w jednorodnym polu elektrycznym, zwykle pomiędzy okładkami płasko-równoległego kondensatora. Pojemność kondensatora z dielektrykiem jest ϵ_s -razy większa od pojemności kondensatora pustego, gdzie ϵ_s to statyczna względna przenikalność elektryczna (stała dielektryczna). Wzrost pojemności kondensatora jest związany z zagęszczeniem ładunku, który gromadzi się na powierzchni okładek, powstałym na skutek polaryzacji dielektryka. Polaryzację opisuje wektor polaryzacji \mathbf{P} , poniżej zapisaną zależnością:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon_s - 1)\mathbf{E} \cong \epsilon_0\chi\mathbf{E}, \quad (4.3)$$

W powyższym równaniu polaryzacja powiązana jest z polem elektrycznym \mathbf{E} , skalarną podatnością elektryczną substancji χ , natomiast $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m jest przenikalnością elektryczną próżni. Z definicji, wektor polaryzacji \mathbf{P} jest sumą momentów dipolowych na jednostkę objętości dielektryka. Z tego względu wprowadzone powyżej wielkości fizyczne: \mathbf{P} , \mathbf{E} oraz ϵ_0 , są wielkościami opisującymi obraz makroskopowy dielektryka.

Kiedy badanym materiałem jest dielektryk polarnym (np. woda), który jest obdarzony trwałym momentem dipolowym, pierwszy składnik powyższego równania jest różny od zera w sytuacji, gdy w cząsteczce nie poddanej działaniu pola elektrycznego środki ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych są rozdzielone. Zewnętrzne pole elektryczne nie ma wpływu na trwały moment dipolowy, jednak może zmieniać częściowo jego orientację przestrzenną, w efekcie prowadząc do pojawienia się polaryzacji dipolowej (orientacyjnej). Natomiast drugi człon równania opisuje skutek związany z działaniem zewnętrznego pola elektrycznego z materiałem. μ_{ind} to indukowany moment dipolowy. Jego pojawienie się związane jest z przesunięciem różnoimiennych ładunków w atomach / cząsteczkach, co dodatkowo świadczy o tym czy mamy do czynienia z deformacją powłok elektronowych lub deformacją wiązań międzyatomowych. Należy podkreślić, iż indukowany moment dipolowy występuje zarówno w dielektrykach polarnych, jak również niepolarnych, natomiast znika gdy na badany materiał nie oddziałuje żadne pole zewnętrzne. Efekt ten opisuje się jako polaryzację deformacyjną.

Podsumowując polaryzacja dielektryka w statycznym polu elektrycznym pochodzi zasadniczo od trzech efektów:

- sprężystej deformacji powłok elektronowych w atomach (polaryzacja elektronowa \mathbf{P}_e)
- sprężystej deformacji wiązań międzyatomowych w cząsteczce (polaryzacja atomowa \mathbf{P}_a)
- porządkującego działania pola na polarne cząsteczki mające swobodę orientacji (polaryzacja orientacyjna lub dipolowa \mathbf{P}_{or}).

Kontynuując analizę oddziaływania zewnętrznego pola elektrycznego na dowolnie wybrany dipol z układu, łatwo zauważyć, iż jest on dodatkowo poddawany równoczesnemu działaniu pól elektrycznych wytwarzanych w jego otoczeniu przez sąsiadujące dipole. W związku z tym wprowadza się wielkość elektrycznego pola lokalnego, \mathbf{E}_{lok} . W fazach skondensowanych materii $\mathbf{E}_{\text{lok}} > \mathbf{E}$ i jest zależne od dwóch czynników tj. budowy cząsteczek i oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy nimi. W efekcie oddziaływania z niezbyt silnym polem elektrycznym powstaje efektywny moment dipolowy $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$, który jest proporcjonalny do \mathbf{E}_{lok} :

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}} = (\alpha_{\text{or}} + \alpha_{\text{ind}}) \mathbf{E}_{\text{lok}} \quad (4.4)$$

gdzie α , α_{or} i α_{ind} to polaryzowalności cząsteczki kolejno całkowita, orientacyjna oraz deformacyjna.

Gdy w całkowitej objętości dielektryka znajduje się N_0 jednakowych cząsteczek, które posiadają efektywny moment dipolowy $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$, to polaryzację dielektryka można wyrazić stosując równanie:

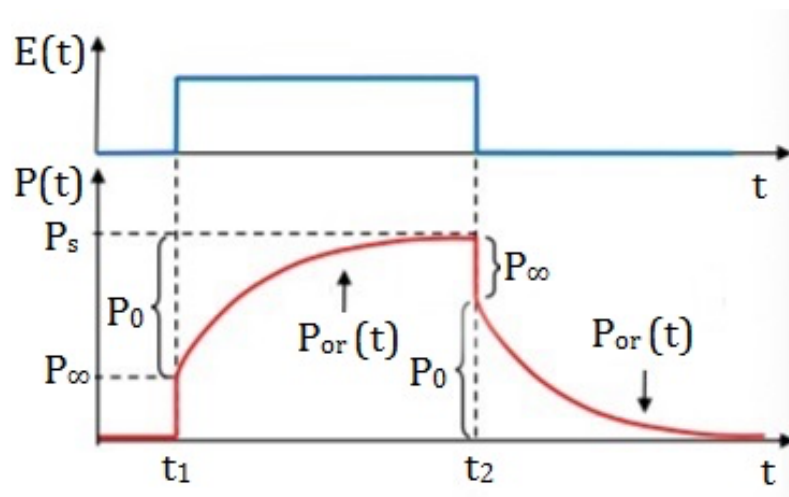
$$\mathbf{P} = N_0 \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = N_0 \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}}. \quad (4.5)$$

W związku z powyższym można powiązać parametry makroskopowe dielektryka (ϵ_s , \mathbf{E}) z jego parametrami mikroskopowymi (N_0 , α , \mathbf{E}_{lok}).

$$\epsilon_0(\epsilon_s - 1)\mathbf{E} = N_0 \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}}. \quad (4.6)$$

4.2. Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym.

Nawiązując do poprzedniego rozdziału, rozważmy ponownie przypadek, w którym to dielektryk polarny znajduje się pomiędzy okładkami płasko-równoległego kondensatora, jednakże tym razem rozważymy zachowanie polaryzacji w momencie włączenia i wyłączenia pola elektrycznego. W pierwszej kolejności, zaraz po włączeniu pola \mathbf{E} zostaje wyindukowana polaryzacja deformacyjna \mathbf{P}_∞ , która jest sumą polaryzacji elektronowej oraz atomowej. Natomiast polaryzacja orientacyjna \mathbf{P}_{or} dopiero po pewnym czasie narasta do wartości maksymalnej \mathbf{P}_0 . Jest to spowodowane tym, że ten typ polaryzacji jest związany ze znacznie wolniejszymi - w porównaniu np. z ruchem chmur elektronowych - obrotami obdarzonych masą cząstek dipolowych w badanym materiale. W momencie wyłączenia zewnętrznego pola elektrycznego sytuacja jest podobna do wcześniej opisanej, \mathbf{P}_∞ zanika natychmiast, \mathbf{P}_{or} zaś zanika w czasie znacznie wolniej. Co zostało pokazane na Rysunku 4.1, gdzie \mathbf{P}_s jest maksymalną wartością polaryzacji całkowitej.



Rysunek 4.1. Zmiany w czasie polaryzacji dielektryka polarnego po przyłożeniu do badanej próbki prostokątnego impulsu pola elektrycznego \mathbf{E} .

A zatem badany układ molekularny potrzebuje czasu, by całkowicie wrócić do stanu równowagi. W wyniku dynamiki rotacyjnej cząsteczek dipolowych (tzn. związanej z obrotem molekuł w polu elektrycznym) w badanych materiałach, pojawia się zjawisko relaksacji, rozumianej jako opóźnienie reakcji układu na zmianę przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Zjawisko powolnego narastania lub zaniku polaryzacji orientacyjnej rozciągnięte w czasie po wyłączeniu lub włączeniu pola zewnętrznego nosi nazwę relaksacji dielektrycznej. W celu opisanie zmiany polaryzacji orientacyjnej w czasie wykorzystuje się funkcję relaksacji $\phi(t)$, która w ogólności ma charakter eksponencjalny:

$$\phi(t) \propto \exp(-t/\tau_{\text{Diel.}}) \quad (4.7)$$

$\tau_{\text{Diel.}}$ nosi nazwę czasu relaksacji dielektrycznej i jest istotnym makroskopowym parametrem, który wykorzystywany jest do opisu właściwości dynamiki badanego dielektryka.

4.3. Model Debye'a.

Aktualnie wykorzystuje się kilka modeli, które pozwalają na opisanie procesów relaksacyjnych w dielektrykach. Najstarszym z nich jest model Debye'a. W tym modelu zakłada się, że oddziaływania pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami są bardzo małe, w związku z tym są pomijane, a sama odpowiedź układu na pole \mathbf{E} jest opisane za pomocą eksponencjalnej funkcji (Równanie 4.7). A zatem polaryzacja orientacyjna dielektryka $\mathbf{P}_{\text{or}}(t)$ opisana jest również funkcją eksponencjalną:

$$\mathbf{P}_{\text{or}}(t) = (\mathbf{P}_s - \mathbf{P}_\infty) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Diel.}}}\right) \right\}, \quad (4.8)$$

co jest wynikiem rozwiązania poniższego równania różniczkowego:

$$\tau_D \frac{d\mathbf{P}_{\text{or}}(t)}{dt} = \mathbf{P}_s - \mathbf{P}_\infty - \mathbf{P}_{\text{or}}(t). \quad (4.9)$$

Zakładając, że powyższej zaprezentowane zależności będą zgodne również dla zmiennego pola elektrycznego $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$ oraz odwołując się do Równania 4.2 dla obu rodzajów polaryzacji otrzymujemy:

$$\tau_D \frac{d\mathbf{P}_{\text{or}}(t)}{dt} = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} - \mathbf{P}_{\text{or}}(t). \quad (4.10)$$

Rozwiązując to równanie, otrzymujemy stosowne wyrażenie na polaryzację orientacyjną:

$$\mathbf{P}_{\text{or}}(t) = \epsilon_0 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \mathbf{E}(t). \quad (4.11)$$

$\mathbf{P}_{\text{or}}(t)/\mathbf{E}(t)$ jest wielkością zespoloną, ponieważ dipolowa część polaryzacji nie jest w fazie z polem elektrycznym. Różnica faz pomiędzy dwoma wektorami prowadzi do absorpcji energii pola elektrycznego przez badany układ. Wektor polaryzacji z definicji można zapisać jako:

$$P_{\text{or}}^*(\omega, t) = \epsilon_0 (\epsilon^* - 1) E^*(t), \quad (4.12)$$

gdzie * oznaczają wielkości zespolone. Połączenie powyższych dwóch wzorów daje następujące równanie, zwane równaniem Debye'a

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}. \quad (4.13)$$

gdzie $\varepsilon^*(\omega)$ jest zespoloną przenikalnością dielektryczną, $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$. Jej część rzeczywista to tzw. przenikalność elektryczna / dyspersja dielektryczna $\varepsilon'(\omega)$, natomiast składową urojoną nazywamy stratami elektrycznymi $\varepsilon''(\omega)$. Wielkość $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ to inkrement dielektryczny i stanowi on miarę amplitudy procesu relaksacyjnego. Nawiązując do równania Onsagera [16], $\Delta\varepsilon_s \propto N_0\mu^2$, wartość inkrementu zależy od liczby dipoli w badanym materiale i jest związana z procesem relaksacyjnym.

Równanie Debye'a zostało wyprowadzone przy założeniu, że funkcja relaksacji $\phi(t)$ jest opisana równaniem eksponencjalnym. Jednakże tak nie musi być zawsze. W związku z tym uogólnionym równaniem, które łączy zespoloną przenikalność elektryczną z funkcją relaksacji jest:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left[-\frac{d\phi(t)}{dt} \right] dt. \quad (4.14)$$

Gdy wstawimy do powyższego równania funkcję $\phi(t)$ otrzymujemy równanie Debye'a. W wyniku rozkład na dwie części, rzeczywistą i urojoną, stosowne równania można zapisać jako:

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (\omega\tau_D)^2}, \quad (4.15)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}. \quad (4.16)$$

Z powyżej zapisanych zależności wynika, że straty dielektryczne stają się równe zero zarówno w granicy dużych, jak i małych częstotliwości. Z drugiej strony dla rzeczywistej części przenikalność elektrycznej otrzymujemy:

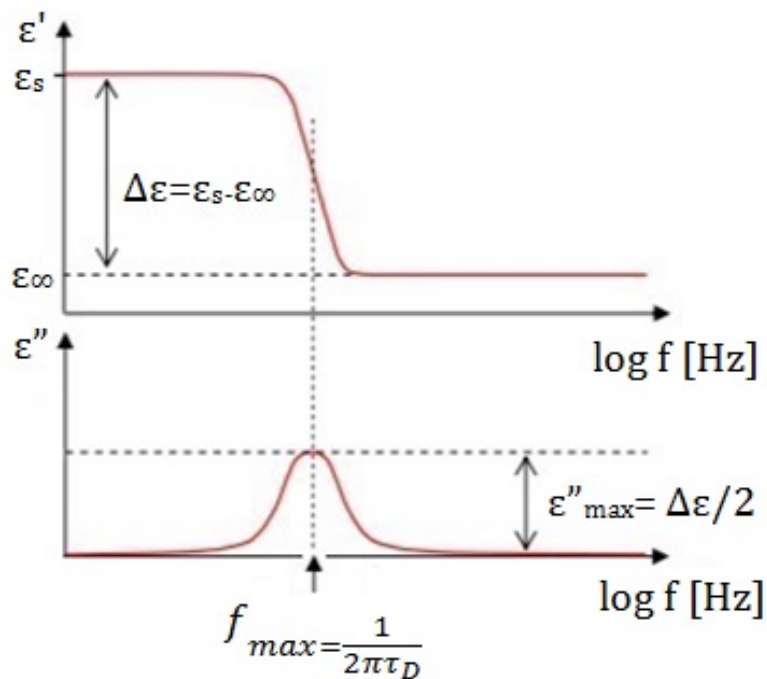
$$\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_s \text{ dla } \omega \rightarrow 0, \quad (4.17)$$

$$\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty \text{ dla } \omega \rightarrow \infty. \quad (4.18)$$

Wartość przenikalność ε_s dielektryk osiąga dla częstotliwości, które są stosunkowo niskie tzn., gdy zostaje spełniony warunek $\omega \ll 1/\tau_D$, natomiast ε_∞ jest wartością przenikalności elektrycznej, którą mierzymy dla „nieskończenie” wysokich częstotliwości, gdy $\omega \gg 1/\tau_D$.

4.4. Dyspersja i absorpcja dielektryczna. Nie-Debye'owskie procesy relaksacyjne.

Równanie Debye'a rozłożone na część rzeczywistą oraz urojoną w celu analizy przyjęło się przedstawiać w skali półlogarytmicznej, gdzie ϵ' oraz ϵ'' przedstawia się w funkcji $\log f$. Otrzymujemy wtedy krzywe dyspersji $\epsilon'(f)$ i absorpcji $\epsilon''(f)$, a przykładowe wykresy dla procesu relaksacyjnego spełniającego równanie Debye'a zostały przedstawione na Rysunku 4.2.



Rysunek 4.2. Przykładowe wykresy dyspersji $\epsilon'(f)$ i absorpcji $\epsilon''(f)$ elektrycznej dla procesu relaksacji.

Urojona część zespolonej przenikalności elektrycznej osiąga wartość maksymalną przy częstoci równej $f_{\max} = 1/(2\pi\tau_D)$. Na widmach dielektrycznych $\epsilon''(f)$ obserwujemy krzywą dzwonową. Znajdując f_{\max} przez dopasowanie funkcji do danych eksperymentalnych $\epsilon''(f)$ można wyznaczyć wartość czasów relaksacji τ_D .

Na podstawie przeprowadzonych badań dielektrycznych wielu materiałów wiadomo, że na ogół obserwowaną relaksację nie można opisać wykorzystując model Debye'a. W przypadku większości substancji obraz dynamiki relaksacyjnej jest bardziej skomplikowany. Na zarejestrowanych widmach dielektrycznych objawia się to charakterystycznym poszerzeniem procesu relaksacyjnego. Dlatego powszechnie przyjęło się używać do opisu wyników dla takich substancji równania, będące rozwinięciem funkcji Debye'a, z pewnymi empirycznymi parametrami, które pozwalają w poprawny sposób opisać dane eksperymentalne. Pierwszym z równań wykorzystywanym w tym celu jest równanie Cole-Cole (CC), które przypisane jest do symetrycznego rozkładu czasów relaksacji względem średniego czasu τ_0 i przyjmuje następującą postać:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}; \quad 0 \leq \alpha < 1. \quad (4.19)$$

Kolejnym typem równania Debye'a jest równanie Davidsona-Cole (DC), który dotyczy przypadku asymetrycznego rozkładu czasów relaksacji i ma postać:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau_D)^\beta}; \quad 0 < \beta \leq 1. \quad (4.20)$$

Występujące w powyższych funkcjach (CC i CD) wykładniki α i β są odpowiednio parametrem poszerzenia symetrycznego i niesymetrycznego krzywych reprezentujących procesy relaksacyjne, widocznych na widmach strat dielektrycznych.

Dla niektórych bardziej złożonych układów molekularnych nie można dobrze opisać żadnym z powyższych równań krzywych relaksacyjnych, które obserwuje się na widm dielektrycznych. W takiej sytuacji posługujemy się równaniem Havriliaka-Negami (HN), będącym kombinacją obu powyższych równań, które uwzględnia zarówno parametr kształtu α , jak i β :

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta}. \quad (4.21)$$

Dla wielu cieczy przechłodzonych i szkieł, obserwujemy więcej niż jeden dielektryczny proces relaksacyjny. Jest to związane z występowaniem kilku momentów dipolowych, mogących wykonywać niezależnie ruchy reorientacyjne, tak jak ma to miejsce np. w alkoholach, gdzie grupa OH może wykonywać rotację wokół wiązania C-OH niezależnie od rotacji całej cząsteczki. Jeżeli położenie tych procesów rozciąga się na różne zakresy częstotliwości, to w takiej sytuacji mówimy o dyskretnym rozkładzie czasów relaksacji. Analiza takiego układu jest możliwa, przyjmując odpowiednie rozszerzenie modelu Debye'a:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_{k=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + i\omega\tau_k}; \quad \sum_{k=1}^N \Delta\varepsilon_k = \varepsilon_k - \varepsilon_\infty, \quad (4.22)$$

gdzie N jest liczbą niezależnych procesów relaksacyjnych dla których wartość inkrementu opisuje $\Delta\varepsilon_k$.

5. Metodyka badań.

Dielektryczne badania temperaturowe i ciśnieniowe mono- oraz polialkoholi przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej zostały wykonane przy wykorzystaniu szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego firmy Novocontrol GmbH. Pomiary zespolonej przenikalności elektrycznej w warunkach ciśnienia atmosferycznego oraz wysokiego ciśnienia zostały wykonane w przydziale częstotliwości od 10^{-2} do 10^6 Hz. Układ do pomiaru zespolonej przenikalności elektrycznej $\epsilon^*(f)$ w funkcji temperatury i pod ciśnieniem atmosferycznym składa się z kilku elementów, które zostały zaprezentowane na Rysunku 5.1.



Rysunek 5.1. System do pomiarów dielektrycznych firmy Novocontrol GmbH.

W skład powyższego systemu pomiarowego wchodzi następujące elementy:

A- analizator impedancji firmy Novocontrol, model Alpha-A Analyzer, zakres częstotliwości $10^{-2} < f(\text{Hz}) < 10^6$

B- analizator impedancji wysokoczęstotliwościowej, zakres częstotliwości $10^6 < f(\text{Hz}) < 10^9$

C- komputer sterujący przebiegiem pomiaru

D- kontroler temperatury Quatro ($-160 < T(^{\circ}\text{C}) < 400$)

E- zasilacz systemu chłodząco-grzejącego

F- kriostat

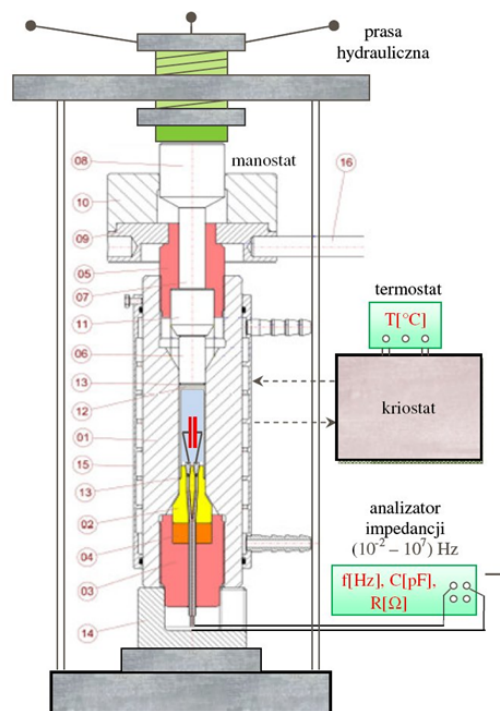
G- dewar z ciekłym azotem

H- głowica/ kondensator z badaną próbką

Wszystkie badane materiały to ciecze i z wyjątkiem mieszanin były umieszczane w kondensatorze bez dodatkowego procesu przygotowawczego. Użyty kondensator składał się z dwóch płasko-równoległych okładek, których średnica wynosiła 20 mm, natomiast teflonowy pierścień oddzielał je od siebie zapewniając dystans 0,1 mm. W kolejnym kroku, kondensator z próbką mocowano w głowicy układu pomiarowego, która była połączona bezpośrednio z analizatorem impedancji (Alpha-A). Głowicę pomiarową wraz z kondensatorem następnie wkładano do kriostatu, który był chłodzony parami azotu. Stabilizację temperatury uzyskano za pomocą regulatora temperatury Quatro, którego dokładność wynosiła $\Delta T = 0,1^{\circ}\text{C}$. Po wprowadzeniu odpowiednich danych dotyczących parametrów eksperymentu w programie sterującym WinDATA, również dostarczonym przez firmę Novocontrol, pomiar wykonany był automatycznie. Natomiast do analizy

otrzymanych danych (opis kształtów procesów relaksacyjnych oraz wyznaczenie czasów relaksacji dielektrycznych) wykorzystano program WinFit, który podobnie jak w przypadku oprogramowania startującego aparaturą i rejestrującego wyniki jest autorstwa firmy Novocontrol. Dalsza analiza wyników wraz z przygotowaniem rysunków zaprezentowanych w powyższej pracy doktorskiej zostały przygotowane w programie Origin firmy OriginLab.

Układ do dielektrycznych pomiarów w warunkach wysokiego ciśnienia do $p=1,8$ GPa, został zaprojektowany i zbudowany dla Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego przez firmę Unipress (Instytut Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie). Natomiast kondensator do pomiarów elektrycznych powstał w Instytucie Fizyki UŚ. Schemat aparatury został przedstawiony na Rysunku 5.2.



Rysunek 5.2. System do pomiarów dielektrycznych w zmieniających się warunkach termodynamicznych p-T (ciśnienie maksymalne $p=1,8$ GPa)

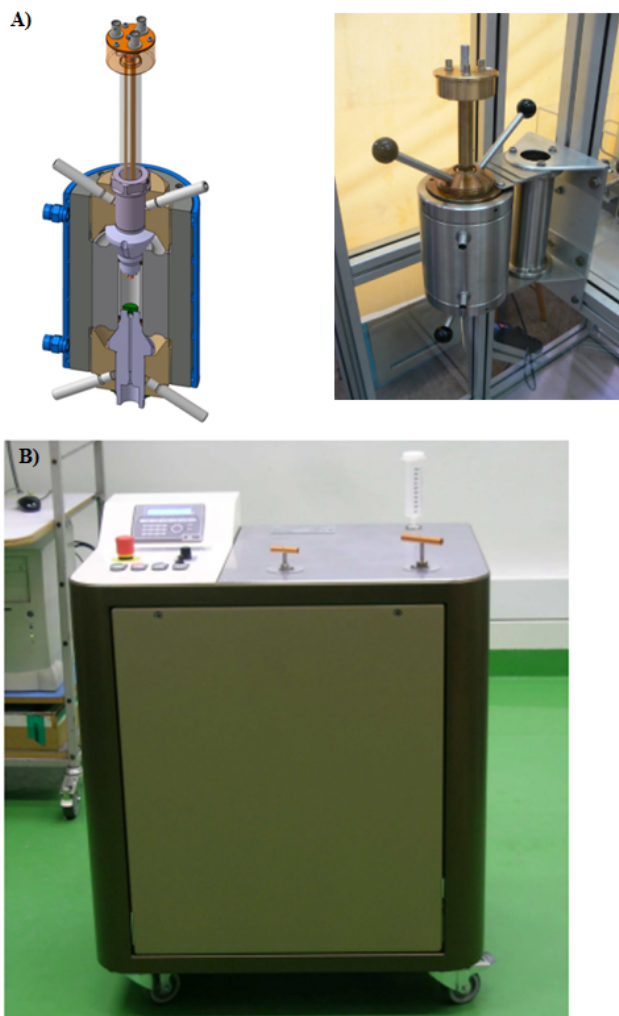
Opis przekroju monostatu:

- 01- korpus monostatu
- 02- korek z dwoma przepustami elektrycznymi
- 03- śruba korka
- 04- kowadło korka
- 05- śruba tłoka
- 06- tłok
- 07- popychacz
- 08- kowadło osłony
- 09- pokrętło śruby
- 10- osłona pokrętła
- 11- kowadło tłoka
- 12- ampułka
- 13- pierścień anty-ekstruzyjny
- 14- podstawa monostatu
- 15- płaszcz chłodzący
- 16- kołek pokrętła

Opis procedury postępowania w trakcie przygotowania eksperymentu we wszystkich sesjach pomiarowych prezentował się następująco: do ampułki teflonowej, w której znajdował się badany materiał wprowadzano kondensator, który był przytwierdzony do przepustów elektrycznych korka pomiarowego, przez te przepusty elektryczne wyprowadzano na zewnątrz kable pomiarowe, a następnie podłączono je do analizatora impedancji Alpha-A. W następnej kolejności ampułkę umieszczano w monostacie, który otaczał z zewnątrz specjalny płaszcz chłodząco/grzejący. Stabilizację temperatury

z dokładnością $\Delta T=0,5^{\circ}\text{C}$ zapewniała w trakcie trwania pomiarów termostat cieczowy, który pracuje w obiegu zamkniętym. Bezpośredni pomiar oraz odczyt temperatury odbywał się za pomocą cyfrowego multimetru Keithley 195A, którego czujnik termorezystancyjny umieszczono w płaszczu chłodzącym. W celu wygenerowania odpowiedniego ciśnienia ampułkę wypełnioną badaną substancją zgniatano z użyciem tłoka wykorzystując laboratoryjną prasę hydrauliczną. Ciśnienie wywierane na próbkę wyznaczano w sposób pośredni jako siłę wywieraną na powierzchnię tłoka monostatu przez tłok prasy.

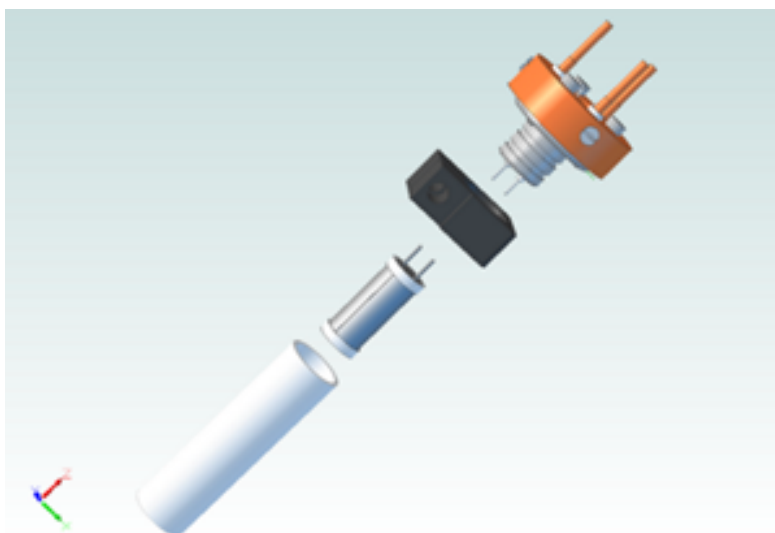
Natomiast część badań w warunkach ciśnieniowych do $p=600\text{ MPa}$ była wykonana przy wykorzystaniu innego systemu pomiarowego, również zaprojektowanego dla Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego przez firmę Unipress którego zdjęcia przedstawiono na Rysunku 5.3. Warto podkreślić, że w badaniach wykorzystano kondensator do dielektrycznych pomiarów wysokociśnieniowych, zaprojektowany, wykonany i opatentowany przez pracowników Uniwersytetu Śląskiego.



Rysunek 5.3. System do pomiarów dielektrycznych w zmieniających się warunkach termodynamicznych p - T (ciśnienie maksymalne $p=600$ MPa). A) komora pomiarowa (oraz jej przekrój boczny), B) pompa automatyczna.

Schemat postępowania był podobny jak w przypadku pomiarów wykonywanych na aparaturze do $p=1,8$ GPa. Istotną różnicą była kwestia generowania ciśnienia. Dla prezentowanego systemu wzrost ciśnienia wywieranego na badany materiał odbywała się poprzez kompresje próbki zamkniętej w kapsule za pomocą cieczy słabościliwej, która została doprowadzona kapilarami do komory (Rysunek 5.3. A). Cella pomiarowa, której schemat przedstawia Rysunek 5.4., przed umieszczeniem w komorze

została zamocowana do korka pomiarowego, wyposażonego w przepusty elektryczne i stanowiącego górne zamknięcie komory ciśnieniowej. Na zewnątrz korka znajdowały się złącza BNC wraz z kablami, łączące analizator impedancji z kondensatorem z próbką umieszczonym w komorze ciśnieniowej.



Rysunek 5.4. Schemat celi pomiarowej (kapsuła, kondensator, metalowa obejma uszczelniająca, korek z przepustami elektrycznymi) do pomiarów dielektrycznych w zmieniających się warunkach termodynamicznych p-T (ciśnienie maksymalne $p=600$ MPa).

6. Opis uzyskanych wyników.

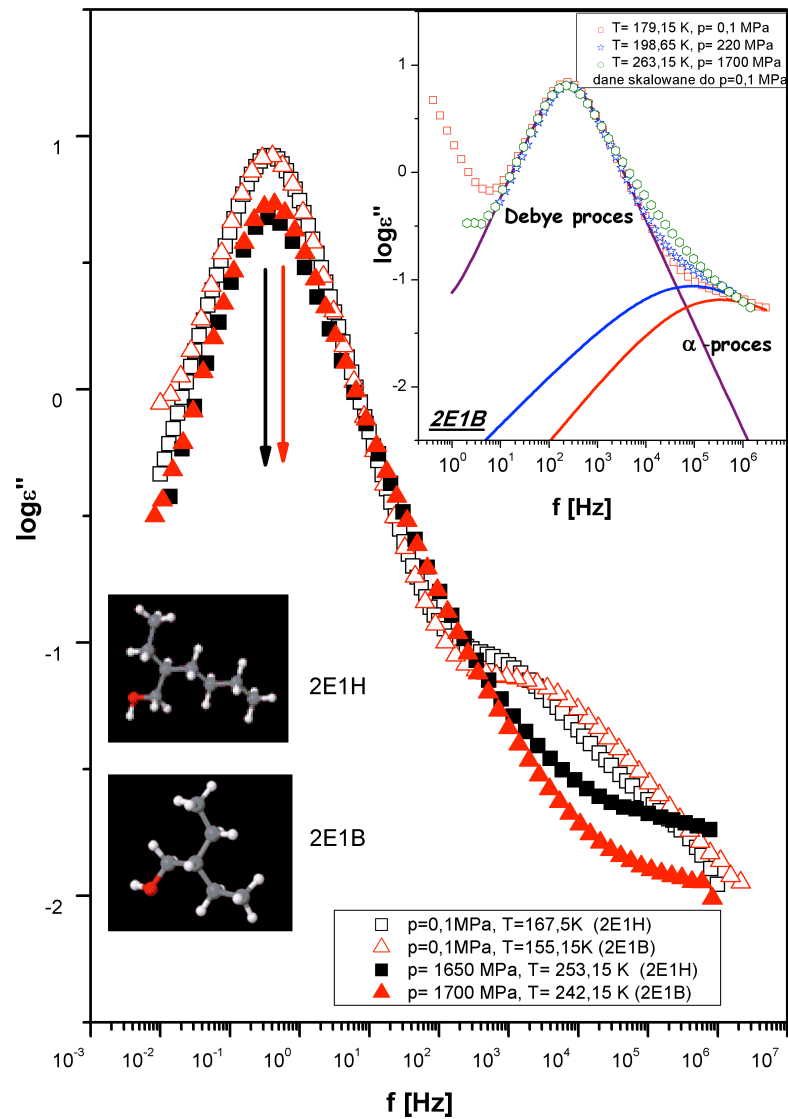
6.1. Jak struktura molekularna wpływa na własności relaksacyjne wybranych monoalkoholi? Rola warunków termodynamicznych.

Jedną z głównych motywacji podjętych badań była chęć zrozumienia złożonej dynamiki relaksacyjnej w monoalkoholach o różnej budowie molekularnej w funkcji zmieniających się warunków ciśnieniowych oraz temperaturowych. Jak już wspomniano we wstępie, proces Debye'a obserwowany w widmach dielektrycznych wielu z tych alkoholi dominuje intensywnością nad relaksacją strukturalną. Jednak dla niektórych materiałów amplituda tego procesu jest porównywalna z amplitudą α - procesu [15,17,18]. Z kolei w przypadku części alkoholi prostych obydwa procesy mają bardzo zbliżone skale czasowe, tak że relaksacja strukturalna widoczna jest jedynie w postaci tzw. „skrzydła nadmiarowego” (z ang. „excess wing”) na wysokoczęstotliwościowej części procesu Debye'a lub nawet obserwuje się jedynie pojedynczy proces relaksacyjny, który opisać można jedynie przy użyciu pojedynczej i poszerzonej funkcji dopasowującej [5, 19,20,21,22]. Te fakty doświadczalne wskazują, iż różnice w skalach czasowych między obydwojma procesami w monoalkoholach znacząco zależą od struktury molekularnej materiału. W związku z powyższym w trakcie prowadzonych badań zbadano wpływ architektury molekularnej, głównie długości łańcucha alkilowego oraz pozycji grupy hydroksylowej (OH) w molekułe na dynamikę struktur tworzonych przez wiązania wodorowe. Ze względu na dużą separację czasową pomiędzy relaksacją Debye'a i relaksacją strukturalną do analizy wybrano dwa monoalkohole: 2-etylo-1-butanol (2E1B) oraz 2-etylo-1-heksanol (2E1H). Jediną różnicą w architekturze molekularnej tych

materiałów jest różna długość łańcucha węglowego. Oba alkohole posiadają grupę hydroksylowa umiejscowioną na pozycji terminalnej w łańcuch węglowym, w tym przypadku dominują struktury supramolekularne typu łańcuchowego [12,23,24]. Analizując widma strat dielektrycznych $\varepsilon''(f)$ (Rysunek 6.1.) zmierzone dla obu alkoholi zauważono, że w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem atmosferycznym różnica skal czasowych pomiędzy procesami relaksacyjnymi wynosi ok. 4 dekady, przy czym w przypadku 2E1B jest ona zauważalnie większa. Następnie, po wykonaniu serii badań w warunkach wysokiego ciśnienia, okazało się, że w wyniku kompresji oba procesy relaksacyjne zaczynają się do siebie zbliżać, a w najwyższym ciśnieniu ($\sim p=1700$ MPa) separacja pomiędzy nimi wynosi nie więcej niż ok. 1 dekady. Jest to spowodowane różną wrażliwością procesów relaksacyjnych na zmianę ciśnienia, a dokładniej: wysokie ciśnienie w odmienny sposób modyfikuje dynamikę relaksacyjną procesu Debye'a w porównaniu do relaksacji strukturalnej. W najwyższym ciśnieniu na widmach dielektrycznych obu alkoholi występuje pojedynczy proces relaksacyjny, który jest poszerzony z prawej strony (od strony wyższych częstotliwości) chociaż nadal jego kształt jest bliski funkcji eksponencjalnej i z tego powodu przyjęło się go nazywać procesem przypominającym relaksację Debye'a (z ang. „Debye-like relaxation proces”). W powyższej sytuacji proces strukturalny jest „maskowany” przez dominujący proces Debye'a, jednakże przestaje być widoczny dopiero powyżej pewnej wartości ciśnienia, która dla każdego alkoholu jest inna. Należy podkreślić, że o ile 2E1B wykazuje w porównaniu z 2E1H większą separację czasową pomiędzy procesami relaksacyjnymi w ciśnieniu atmosferycznym, to dla ciśnień większych od 1,5 GPa w przypadku obu alkoholi nie obserwujemy różnic

w kształcie procesów „Debye-like”. Wskazuje to na podobny dystans czasowy pomiędzy relaksacją Debye’a, a relaksacją strukturalną w warunkach tak wysokiego ciśnienia. Na tej podstawie można stwierdzić, że w przypadku 2E1B wrażliwość relaksacji strukturalnej na wzrost ciśnienia jest większa niż w 2E1H. We wstawce na Rysunku 6.1. pokazano, na podstawie wybranych danych dla 2E1B, kierunek zmian położenia α - procesu wraz z kompresją, a w końcowym efekcie poszerzony proces relaksacyjny, Debyelike. Ponadto w trakcie dalszej analizy zaobserwowano spadek amplitudy procesu Debye’owskiego dla obu badanych materiałów w warunkach wysokiego ciśnienia, co pokazuje istotny wpływ ciśnienia na struktury supramolekularne (typu łańcuchowego) będące źródłem tego procesu. Prawdopodobnie w tych warunkach termodynamicznych ulegają one częściowej modyfikacji. Kompresja zarówno może redukować długość wiązań wodorowych, jak również zmniejszać rozmiar oraz liczbę tworzonych przez nie struktur. Należy zauważyć, że chociaż 2E1H i 2E1B mają różne długości łańcuchów węglowych, nie ma to wpływu na intensywność procesu Debye’a pod ciśnieniem atmosferycznym, który ma taką samą amplitudę w przypadku obu cieczy. Również zaobserwowany spadek amplitudy procesu Debye’a dla obu materiałów w wysokim ciśnieniu jest porównywalny. Te dwie obserwacje wyraźnie wskazują na to, że struktury supramolekularne odpowiedzialne za występowanie relaksacji Debye’a dla obu alkoholi prostych muszą mieć nie tylko to samo pochodzenie, ale także ten sam kształt i długość w porównywalnych warunkach p-T. Z drugiej strony położenie relaksacji strukturalnej zmienia się w inny sposób co zostało opisane we wcześniejszej części tego paragrafu. Ta obserwacja wyraźnie potwierdza fakt, że długość łańcucha węglowego ma znaczenie w kontekście dynamiki molekularnej

α -procesu.



Rysunek 6.1. Porównanie widm strat elektrycznych w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu (do $p=1700$ MPa) zarówno dla 2E1H, jak i 2E1B. Wstawka: Widma strat dielektrycznych 2-etylo-1-butanolu w różnych warunkach p - T .

W celu opisu w sposób analityczny zaobserwowanych procesów relaksacyjnych, zarówno w warunkach izobarycznych, jak również izotermicznych, dane dopasowano równaniem składającym się z sumy

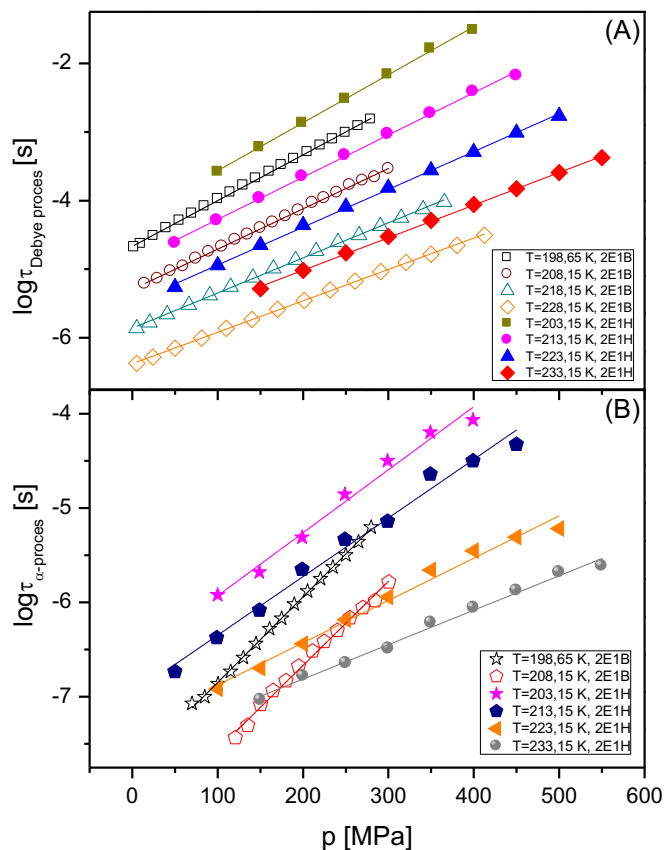
przewodnictwa stałoprądowego σ_{DC} , równania Debye'a oraz równania Havriliak-Negami (HN):

$$\varepsilon''(\omega) = \text{Im}(\varepsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (i\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}}) + \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega}, \quad (6.1)$$

gdzie ε_∞ jest wysokoczęstotliwościową przenikalnością dielektryczną, $\Delta\varepsilon_i$ jest siłą dielektryczną, τ_i jest czasem relaksacji dielektrycznej, α i β są parametrami kształtu, a σ_{dc} jest przewodnictwem stałoprądowym. Natomiast współczynnik i oznacza odpowiednio proces Debye'a lub proces strukturalny. W przypadku danych wysokociśnieniowych, w których obecny jest tylko proces Debye_{like}, jedynie część dot. przewodności i pojedyncza funkcja HN zostały użyte do sparametryzowania otrzymanych widm.

Izotermiczne zależności czasów relaksacji Debye'a i α - relaksacji w 2-etylo-1-butanolu i 2-etylo-1-heksanolu przedstawiono na Rysunku 6.2. τ obu procesów w badanych alkoholach rosną wraz ze wzrostem ciśnienia, a ich przebieg można opisać za pomocą funkcji liniowej. W przypadku relaksacji Debye'a trend dla obu alkoholi jest podobny. Z drugiej strony w przypadku relaksacji strukturalnej zaobserwowano różnice w przebiegach zależności czasów relaksacji w funkcji ciśnienia. Dla 2E1B obserwujemy szybszy wzrost $\tau(p)$, co potwierdziło wcześniejsze wnioski, że dla 2E1B relaksacja ta jest znacznie bardziej wrażliwa na zmiany ciśnienia. Podczas izotermicznego zwiększania ciśnienia w przypadku 2-etylo-1-butanolu mniejszy rozmiar cząsteczek / krótszy łańcuch węglowy, umożliwia łatwiejszą reorientację molekuł podczas kompresji, niż w przypadku większych cząsteczek tj. 2E1H. W wyniku kompresji badanych cieczy zmianie ulega również upakowanie molekuł, co ma wpływ na własności dynamiki badanego materiału. W efekcie

proceeds to a greater sensitivity of structural relaxation to changes in pressure, as evidenced by the faster increase in the values of α -relaxation times during compression for 2E1B.

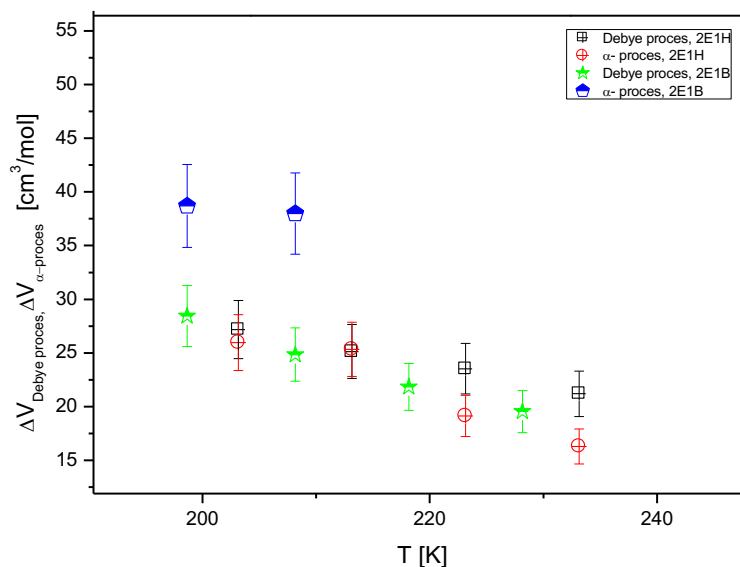


Rysunek 6.2. Ciśnieniowe zależność czasów relaksacji procesu Debye’a (A) i α - procesu (B) w różnych temperaturach dla 2-etylo-1-butanolu i 2-etylo-1-heksanolu.

Additionally, the activation volume ΔV was determined, which allowed for the characterization of the influence of pressure on the properties of the studied materials.

$$\Delta V = -RT \frac{\partial \log(\tau)}{\partial P} \quad (6.2)$$

Na podstawie otrzymanych wyników wykazano, że dla 2E1H oraz 2E1B w przypadku procesu Debye'a objętość aktywacji maleje wraz ze wzrostem temperatury, a jej wartości są bardzo zbliżone. Wskazuje to zbliżoną wrażliwość tej relaksacji na zmiany ciśnienia. Z kolei dla α -procesu zanotowano wyższe wartości ΔV dla 2E1B, co oznacza, że ta relaksacja jest znacznie wrażliwsza na kompresję niż relaksacja Debye'a (Rysunek 6.3.). To potwierdza wcześniejszy wniosek dotyczący różnicy w dynamice relaksacji strukturalnej w pobliżu przejścia szklistego wraz ze wzrostem ciśnienia.



Rysunek 6.3. Zależność zmian objętości aktywacji 2E1H oraz 2E1B w funkcji temperatury.

W celu sparametryzowania otrzymanych wyników dodatkowo przeprowadzono analizę polegającą na określeniu parametrów m.in.

parametru kruchości m (ang. fragility) dla α -relaksacji, dzięki któremu można określić stopień odejścia izobarycznej zależności temperaturowej τ_α od zachowania aktywacyjnego (liniowego) podczas zbliżania się do temperatury zeszklenia (T_g).

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d \left(\frac{T_g}{T} \right)} \right|_{T_g} \quad (6.3)$$

Zgodnie z terminologią zaproponowaną przez Angell'a, substancje wykazujące prawie liniową zależność (zblizoną do modelu Arrheniusa) temperaturową τ_α o $m=17$ są klasyfikowane jako "silne" (ang. „strong”), podczas gdy materiały o $m \sim 150$ są nazywane "kruchymi" (ang. „fragile”). W ich przypadku dynamika molekularna zmienia się dramatycznie wraz ze zmianą temperatury w pobliżu przejścia szklistego [25], a zależność $\tau_\alpha(1/T)$ cechuje silna nieliniowość. Dla relaksacji Debye'a parametr m również może zostać wyznaczony. Ze względu na fakt, iż pojęcie „*kruchości*” odnosi się do relaksacji strukturalnej, w tym przypadku przyjęto nazwę, *wskaznik nachylenia* m (ang. steepnes index). Na podstawie wartości czasów relaksacji otrzymanych z pomiarów dielektrycznych oszacowano dla obu procesów relaksacyjnych badanych monoalkoholi wartość odpowiednio parametru *kruchości* / *parametru nachylenia*. W przypadku relaksacji Debye'a nie zanotowano istotnych różnic pomiędzy alkoholami: $m_D = 24 \pm 2$ (2E1B) oraz $m_D = 30 \pm 2$ (2E1H), natomiast dla relaksacji strukturalnej różnice są znaczące: $m_\alpha = 35 \pm 2$ (2E1B) oraz $m_\alpha = 60 \pm 2$ (2E1H). Należy podkreślić, że niższa wartość m_α dla 2E1B wskazuje na wyraźny wpływ wielkości cząsteczek na dynamikę α -relaksacji. W przypadku większych cząsteczek (2E1H) energia niezbędna do

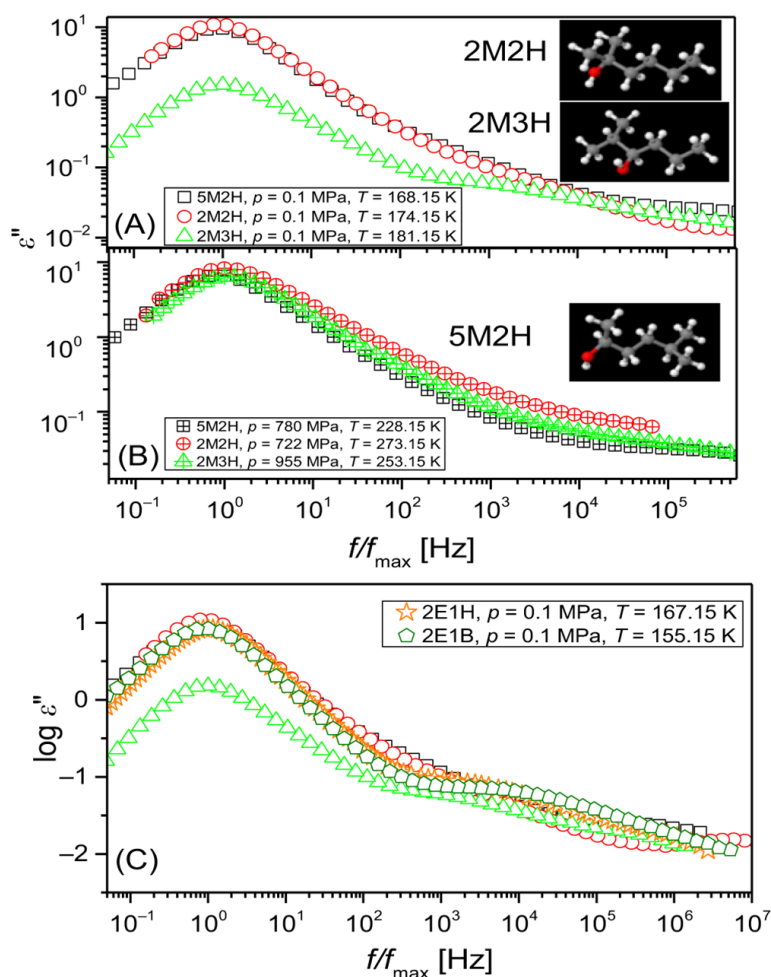
reorientacji podczas chłodzenia izobarycznego jest wyższa niż w przypadku mniejszych cząsteczek (2E1B). W związku z tym parametr kruchości pierwszego alkoholu jest wyższy. Ponadto, w trakcie kompresji wartość m_D rośnie i w najwyższym badanym ciśnieniu osiąga wartość porównywalną ($m_D = 38 \pm 2$) z otrzymaną dla relaksacji strukturalnej w ciśnieniu atmosferycznym. Wzrost współczynnika nachylenia w badanych alkoholach m_D , stanowi zachowanie charakterystyczne dla dynamiki relaksacji Debye'a w monoalkoholach [11, 26].

Podsumowując, różnica w długości łańcuchów alkilowych badanych monoaloholi nie wykazuje istotnego wpływu na dynamikę molekularną struktur związanych z występowaniem wiązań wodorowych, odzwierciedlaną przez zachowanie relaksacji Debye'a. Dla obu badanych alkoholi o różnej długości łańcucha molekularnego, własności tego procesu są podobne, niezależnie od warunków termodynamicznych w których są porównywane. Natomiast, parametrem, który z pewnością modyfikuje dynamikę molekularną procesu relaksacji Debye'owskiej jest ciśnienie. Z drugiej strony, długość łańcucha węglowego wyraźnie wpływa na zachowanie relaksacji strukturalnej, a różnice pomiędzy badanymi materiałami zaobserwowano zarówno w przypadku badań izobarycznych w wysokim ciśnieniu, jak również w trakcie izotermicznej kompresji.

Analogiczne badania do powyżej przedstawionych przeprowadzono w kontekście położenia grup hydroksylowej OH oraz metylowej CH₃ w strukturze alkoholi prostych. W tym celu zbadano dynamikę relaksacyjną: 2-metylo-2-heksanolu (2M2H), 2-metylo-3-heksanolu (2M3H) oraz 5-metylo-2-heksanolu (5M2H) w różnych warunkach ciśnieniowo-

temperaturowych. Należy podkreślić, iż alkohole te stanowią grupę, którą charakteryzuje nieterminalne położenie grupy funkcyjnej OH w strukturze molekularnej. Na Rysunku 6.4. porównano widma strat dielektrycznych dobrane tak, aby czasy relaksacji procesu Debye'a były porównywalne dla wszystkich powyżej wymienionych alkoholi zarówno w ciśnieniu atmosferycznym, jak również w przypadku badań wysokociśnieniowych. Różnice właściwości badanych alkoholi związane z różnym położeniem grupy wodorotlenkowej znajdują odzwierciedlenie w różnicy amplitud procesu Debye'a (Rysunek 6.4. A). Dla 2M2H oraz 5M2H w ciśnieniu atmosferycznym amplitudy oraz kształty dominującego procesu na widmach dielektrycznych są porównywalne, również dla 2E1H i 2E1B (Rysunek 6.4. C). Natomiast dla 2M3H amplituda procesu Debye'a jest mniejsza o prawie jeden rząd wielkości, co może wskazywać na znacznie mniejszą liczbę struktur typu łańcuchowego w cieczy w porównaniu z pozostałymi badanymi alkoholami. Co więcej, dynamika relaksacji tych alkoholi w trakcie kompresji zmienia się w różny sposób (Rysunek 6.4. B). W przypadku procesu Debye_{like} amplituda staje się porównywalna dla wszystkich badanych alkoholi w warunkach ciśnienia i temperatury: $p=780$ MPa, $T=228,15$ K (5M2H), $p=722$ MPa, $T=273,15$ K (2M2H) oraz $p=955$ MPa, $T=253,15$ K (2M3H). Dodatkowo zaobserwowano poszerzenie prawej strony procesu relaksacyjnego. Dla 5M2H poszerzenie kształtu relaksacji Debye_{like} względem procesu Debye'a jest najmniejszej, natomiast największe poszerzenie otrzymano dla 2M2H. Jednak w przypadku 2M2H i 5M2H wraz ze wzrostem ciśnienia, amplituda procesu Debye'a maleje. Zmiany te są stosunkowo niewielkie, jednak zauważalnie większe w przypadku 5M2H. Natomiast położenie grupy hydroksylowej w 2M3H w środkowej (nieterminalnej) części łańcucha molekuly prowadzi do jeszcze

bardziej złożonego zachowania, które wymaga bardziej zawilej interpretacji wyników dot. dynamiki molekularnej alkoholi prostych. Należy zauważyć, że intensywność dominującego procesu relaksacyjnego znacznie wzrosła pod wpływem kompresji w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla ciśnienia atmosferycznego dla tego samego czasu relaksacji. Wskazuje to, że dynamika molekularna zaprezentowanych wcześniej alkoholi z grupą hydroksylową położoną na końcowej (terminalnej) oraz nieterminalnej (czyli w środku) pozycji łańcucha węglowego znacząco się różni. Można wywnioskować na podstawie otrzymanych danych, że dwa przeciwne zachowania ewolucji procesu Debye'a w warunkach rosnącego ciśnienia wskazują na różne zmiany w dynamice molekularnej związanej z obecnością różnych struktur supramolekularnych w badanych alkoholach. Różnice te są związane z różną pozycją grupy hydroksylowej w łańcuchu węglowym, ponieważ w przypadku różnego położenia grupy metylowej nie zanotowano istotnych różnic pomiędzy alkoholami (przypadek 2M2H i 5M2H na rysunku 6.4. A).

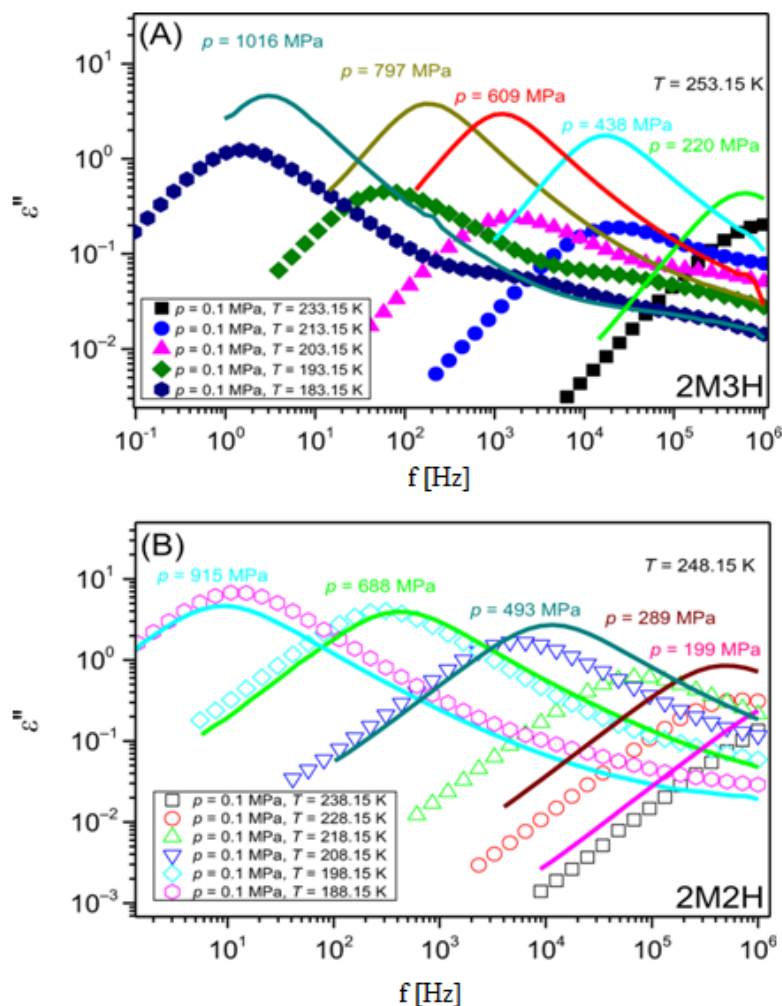


Rysunek 6.4. Wybrane widma strat dielektrycznych zmierzone dla tego samego czasu relaksacji procesu Debye'a w różnych warunkach p-T ((A) w ciśnieniu atmosferycznym i (B) wysokim ciśnieniu) dla 2M2H, 2M3H i 5M2H i (C) dla 2E1H i 2E1B w ciśnieniu atmosferycznym.

Jak pokazują powyższe wyniki przypadek 2M3H wyróżnia się na tle pozostałych badanych alkoholi prostych. W związku z tym w celu dalszej analizy na Rysunku 6.5. zaprezentowano zmierzone w warunkach izochorycznych pary widm strat dielektrycznych z których każda odpowiada innemu czasowi relaksacji Debye'a dla 2M3H oraz dla porównania 2M2H. Dla 2M3H zanotowano wzrost amplitudy relaksacji dominującej na widmach dielektrycznych w całym zakresie częstotliwości i to zarówno w trakcie

izobarycznego chłodzenia jak i izotermicznej kompresji. Jednak w przypadku kompresji ten wzrost był większy o prawie rząd wielkości w przypadku widm o porównywalnych czasach relaksacji dla których różnica ciśnień wynosiła 400 MPa i więcej. Podobne zachowanie zostało zaobserwowane dla takich alkoholi jak 4-metyl-3-heptanol (4M3H) czy 5-metyl-3-heptanol (4M3H) [15,27]. Powyższy efekt związany jest z przebudową struktur tworzonych przez wiązania wodorowe w trakcie kompresji w tych materiałach. Dokładniej opisując, może być skorelowany z tzw. konwersją struktur przypominających kształtem odpowiednio pierścienie na struktury typu łańcuchowego, których populacja w cieczy rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Należy wspomnieć, iż struktury typu pierścieniowego dominują w strukturze alkoholi, w których grupa hydroksylowa znajduje się na nie-terminalej pozycji, zgodnie z argumentacją Dannhausera [28]. Niestety nie jesteśmy w stanie ocenić, ile danych struktur występuje w konkretnym alkoholu. W przypadku 2M2H obraz dynamiki relaksacyjnej okazał się bardziej złożony. Przy niższych wartościach ciśnienia amplituda relaksacji Debye'a wzrasta do wartości zauważalnie wyższej niż uzyskana w trakcie pomiarów izobarycznych w ciśnieniu atmosferycznym. Trend ten zmienia się jednak wraz ze wzrostem ciśnienia i dla $p=700$ MPa intensywność procesu Debye'a staje się taka sama jak dla $p=0,1$ MPa. Następnie podczas dalszej kompresji intensywność dominującego procesu wprawdzie nadal rośnie, ale wzrost jest mniejszy niż w przypadku relaksacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Należy podkreślić, iż to zachowanie relaksacyjne nigdy wcześniej nie było obserwowane w przypadku alkoholi prostych. Fakt ten można wytłumaczyć początkowym wzrostem populacji struktur supramolekularnych, przypominających kształtem łańcuchy, po wcześniejszym rozbiciu struktur pierścieniowych, tak jak miało

to miejsce dla 5M3H, czy 4M3H [15,27,29]. Następnie po przekroczeniu pewnej wartości ciśnienia, podobnie jak w przypadku alkoholi 2E1H oraz 2E1B zachodzi proces destabilizacji struktur supramolekularnych. W konsekwencji na widmach dielektrycznych obserwujemy spadek amplitudy dominującego procesu dielektrycznego.



Rysunek 6.5. Pary widm strat dielektrycznych otrzymane w warunkach izochorycznych dla 2M3H (A) i 2M2H (B).

Zależności temperaturowe czasów relaksacji procesów Debye'a (Debye_{like}) oraz relaksacji strukturalnej dla wszystkich badanych alkoholi

wyraźnie wykazują niarrheniusowskie zachowanie i w związku z powyższym zostały opisane równaniem Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [30,31,32] w całym badanym zakresie temperatur.

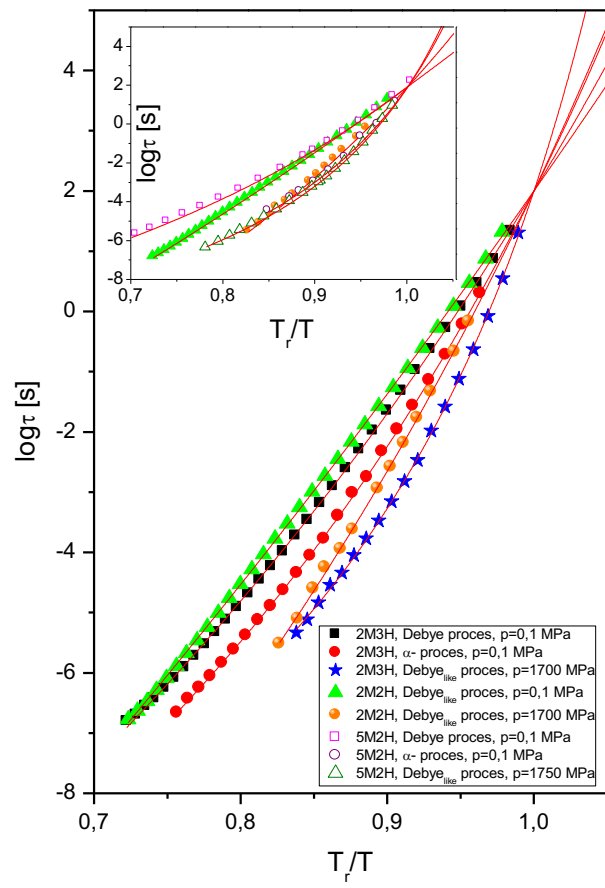
$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{D}{T - T_0}\right), \quad (6.4)$$

gdzie D jest stałą charakterystyczną dla danego badanego materiału. Natomiast T_0 oznacza temperaturę „idealnego” przejścia szklanego, które odpowiada nieskończenie długim czasom relaksacji strukturalnej. Jej przybliżona wartość jest zbliżona do temperatury Kauzmana [33]. Na podstawie danych z dopasowania funkcją VFT możemy wyznaczyć temperaturę zeszklenia. Zazwyczaj T_g dla pomiaru dielektrycznego jest zdefiniowane jako temperatura, w której czas α -relaksacji wynosi 100 s. W celu uniknięcia ekstrapolacji funkcji dopasowującej znacznie powyżej wartości wynikających z danych eksperymentalnych, została wprowadzona wielkość temperatury odniesienia T_r dla procesów relaksacyjnych, która jest oszacowana dla czasu relaksacji równego 1 s. Na Rysunku 6.6. zaprezentowano zależności logarytmu czasów relaksacji od odwrotności przeskalowanej temperatury T_r/T , tzw. wykres Angell’a, odpowiednio dla wszystkich badanych monoalkoholi w ciśnieniu atmosferycznym, jak również w wysokim ciśnieniu (tylko dla relaksacji Debye_{like}). Dla wszystkich badanych alkoholi prostych otrzymano wyraźnie odmienne zachowanie czasów relaksacyjnych Debye’a oraz strukturalnego. Pod ciśnieniem atmosferycznym znacznie bardziej stromy charakter przedstawiają przebiegi związane z występowaniem α -procesu. Natomiast bardziej interesujący jest fakt, że zależności temperaturowe czasów relaksacji dla procesu Debye’a zmieniają się w wyniku kompresji. Wraz ze wzrostem ciśnienia dla 2M2H i 2M3H stromość

przebiegów temperaturowych rośnie i w najwyższym, $p=1700$ MPa dla relaksacji Debye_{like} jest znacznie wyższa niż w przypadku relaksacji strukturalnej w ciśnieniu atmosferycznym. Również dla 5M2H (wstawka Rysunek 6.6.) skalowana dynamika procesu Debye_{like} po kompresji staje się zbliżone do dynamiki α -relaksacji w ciśnieniu $p=0,1$ MPa. Powyższe wyniki eksperymentalne stanowią kolejny argument potwierdzający fakt, iż ciśnienie wpływa w sposób znaczący na dynamikę struktur supramolekularnych związanych z występowaniem relaksacji Debye'owskiej. Raz jeszcze należy podkreślić, iż w przypadku badanych alkoholi skalowana dynamika procesu Debye'a zmienia się wraz z kompresją w efekcie staje się zbliżona do dynamiki relaksacji strukturalnej w ciśnieniu atmosferycznym.

Dodatkowo, analizę wzbogaciły wyniki dotyczące wcześniej diskutowanych parametrów m , ΔV , jak również siły dielektrycznej $\Delta\epsilon$, której wartości odzwierciedlają zmiany w intensywności procesów relaksacyjnych. Pod ciśnieniem atmosferycznym dla procesu relaksacji Debye_{like}, w 2M2H otrzymano $m_{D-like} = 59 \pm 2$ a dla 2M3H $m_D = 41 \pm 2$ (proces Debye'a) i $m_\alpha = 50 \pm 2$ (α -procesu). Natomiast w wyniku kompresji do wysokiego ciśnienia $p=1700$ MPa, wartości parametru m dla procesu Debye_{like} / Debye'a wzrosły do wartości $m_{D-like} = 65 \pm 2$ (2M2H) i $m_D = 86 \pm 2$ (2M3H). Również dla 5M2H odnotowano wzrost wskaźnika nachylenia, co zostało już wcześniej opublikowane [26]. Wartość *wskaźnika nachylenia* rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia od 37 do 72. W najwyższym ciśnieniu $p=1700$ MPa wartość m dla dominującego procesu jest porównywalna z wartością *parametru kruchości* dla relaksacji strukturalnej otrzymanej w ciśnieniu atmosferycznym. Porównując wyniki dla wszystkich badanych alkoholi, stwierdza się, że wzrost *wskaźnika nachylenia* procesu Debye'a jest uniwersalną cechą tych

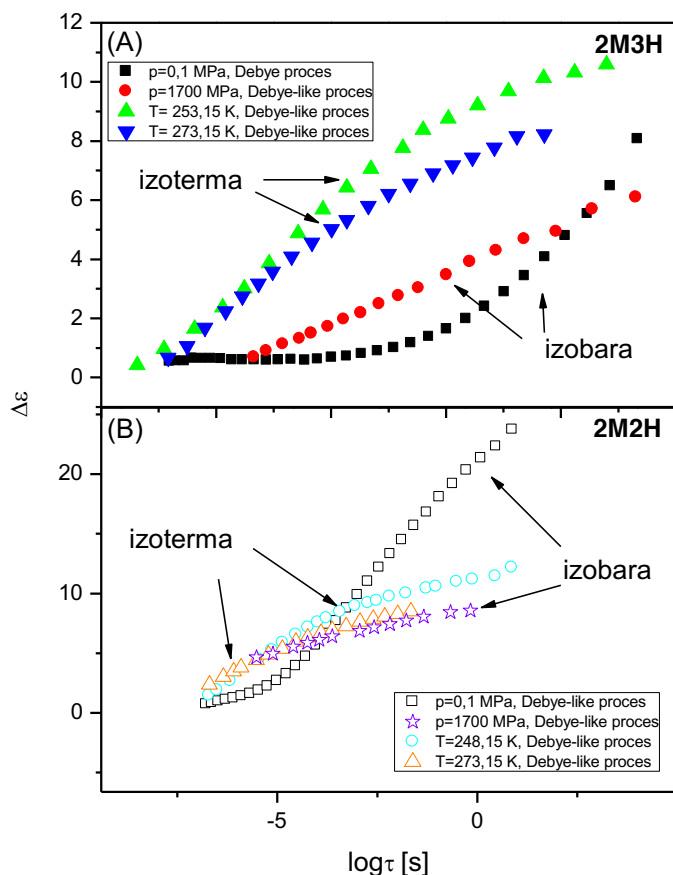
materiałów. Jednak stopień tego wzrostu znacznie zależy od architektury molekularnej molekuł. Szczególną uwagę należy zwrócić na analizę wartości *współczynnika nachylenia* m_{2M3H} w przypadku, którego m_D staje się znacznie wyższy w warunkach wysokiego ciśnienia w porównaniu do wartości parametru kruchości, m_α , oszacowanego dla relaksacji strukturalnej w ciśnieniu atmosferycznym. To odkrycie wskazuje nie tylko na znaczące zmiany w architekturze i dynamice struktur supramolekularnych odpowiedzialnych za wystąpienie procesu Debye'a w tym alkoholu. Co więcej, ponieważ relaksacja typu Debye'a nie może stać się szybsza od α - procesu (pochodzi od większych struktur molekularnych), a więc można wywnioskować, że nie tylko wzrasta wskaźnik nachylenia dla procesu związanego z występowaniem struktur supramolekularnych, ale również m_α rośnie w wyniku kompresji. Do tej pory, ze względu na rosnącą superpozycję obu procesów relaksacyjnych w rosnącym ciśnieniu nie można było wyciągnąć żadnych wniosków na temat *parametru kruchości* procesu strukturalnego w warunkach wysokiego ciśnienia w alkoholach monohydroksylowych. Przedstawiony wynik jest pierwszym jak dotychczas potwierdzeniem, że w przypadku alkoholi prostych *kruchość* rośnie wraz z ciśnieniem, podobnie jak ma to miejsce w przypadku innych cieczy asocjacyjnych.



Rysunek 6.6. Zależność czasów relaksacji dielektrycznej procesu Debye'a i α w 2M3H, 2M2H i 5M2H (wstawka) w funkcji temperatury w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu. Linie ciągłe zostały dopasowane za pomocą równania VFT.

Na Rysunku 6.7. przedstawiono zależność siły dielektrycznej $\Delta\epsilon$ w funkcji czasów relaksacji zarówno dla 2M3H oraz 2M2H. Zaobserwowano, że dla obu alkoholi siła dielektryczna relaksacji Debye'a / Debye_{like} rośnie silniej podczas izotermicznej kompresji, niż w trakcie izobarycznego chłodzenia badanych alkoholi pod ciśnieniem atmosferycznym. Analizując

wartość $\Delta\epsilon_D$ otrzymane w warunkach izobarycznych ($p=0,1$ MPa oraz $p=1700$ GPa) odnotowano pewne interesujące zachowanie. Dla krótszych czasów relaksacji w obu przypadkach wzrost siły dielektrycznej w wysokim ciśnieniu jest silniejszy w porównaniu z danymi otrzymanymi w ciśnieniu atmosferycznym. Należy również podkreślić, iż dla izobary $p=0,1$ MPa w 2M2H, $\Delta\epsilon_D$ narasta szybciej w trakcie chłodzenia niż dla 2M3H. Co ciekawe, dla dłuższych τ_D w 2M2H poszczególne wartości siły dielektrycznej stają się wyraźnie wyższe dla danych otrzymanych pod normalnym ciśnieniem. Fakt ten zgadza się z omawianym wcześniej zachowaniem amplitudy procesu Debye'a na widmach przedstawionych powyżej na Rysunku 6.5.. Na podstawie przeprowadzonej analizy można więc stwierdzić, że w badanym alkoholu jakim jest 2M2H, ciśnienie działa jako istotny parametr kontrolujący dynamikę molekuł.



Rysunek 6.7. Zależność siły dielektrycznej $\Delta\epsilon$ procesu Debye'a / Debye-like dla 2M3H (A) i 2M2H (B) w funkcji czasu relaksacji w różnych warunkach p-T.

Reasumując, położenie grupy hydroksylowej w sposób znaczący wpływa na dynamikę molekularną badanych alkoholi, związaną z występowaniem wiązań wodorowy i tworzonych przez nie struktur supramolekularnych. Dodatkowo, analiza wyników uzyskanych dla badanych cieczy potwierdziła istotny wpływ zmiennej termodynamicznej jaką jest ciśnienie nie tylko na relaksację Debye'a, ale również na relaksację

strukturalną. Natomiast, występowanie w łańcuchu alkilowym grupy metylowej oraz różnica w jej położeniu nie wykazały istotnego wpływu na zachowanie dynamiki relaksacyjnej monohydroksy alkoholi.

6.2. Możliwość jednoczesnego badania własności relaksacji Debye'owskiej oraz strukturalnej w mieszaninie 2-etylo-1-heksanolu z 2-etylo-1-heksyl bromkiem (2E1H/2E1Br). Jaki jest wpływ rozpuszczalnika i zmiennych warunków termodynamicznych na dynamikę molekularną tej mieszaniny?

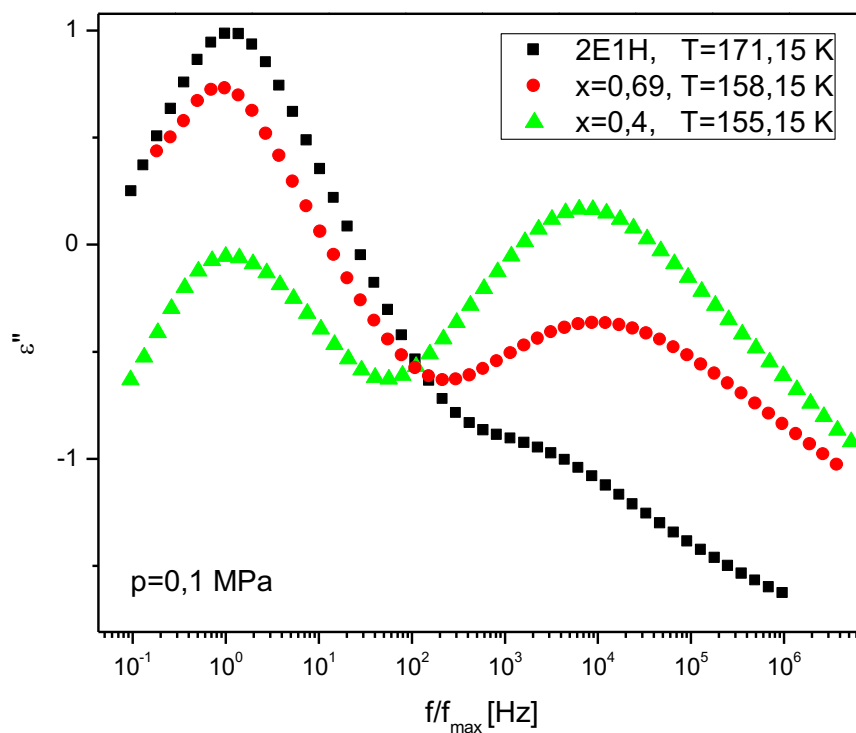
Jak już wspomniano, większość powszechnie badanych alkoholi prostych cechuje niewielka różnica skali czasowej pomiędzy widocznymi procesami relaksacyjnymi. Dodatkowo, skala ta zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia, a w konsekwencji dominujący proces Debye'a, o znacznie większej amplitudzie niż relaksacja strukturalna, maskuje α - proces co pokazują m.in. wyniki zaprezentowane w poprzednim paragrafie, jak również doniesienia z literatury [11,34,35,36]. Przy dostatecznie wysokim ciśnieniu relaksacja strukturalna staje się praktycznie w całości „przykryta” przez proces Debye'a, więc badanie jej własności wymaga dokonania założeń teoretycznych związanych np. z kształtem procesu i jego amplitudą, które stają się niezbędne w trakcie prób analizy tego procesu i jego „wydobycia” z widm dielektrycznych badanych materiałów. Sprawia to, że analiza wpływu kompresji na złożoną dynamikę molekularną alkoholi jest skomplikowana. Z tego powodu podjęto próby znalezienia sposobu, który pozwoliłby na rozdzielenie obu relaksacji zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym, jak

również w warunkach wysokiego ciśnienia. Badania pokazują, że jest to możliwe dzięki dodaniu do alkoholu niepolarnego rozpuszczalnika, np. z grupy halogenków alkilowych [37,38,39,40] o niższej temperaturze zeszklenia niż alkoholu. Skutkiem tego jest zwiększenie amplitudy relaksacji strukturalnej oraz wzrost różnicy skali czasowej pomiędzy dwoma procesami. Dodatkowo, intensywność relaksacji Debye'a zmniejsza się wraz z dodaniem rozpuszczalnika, co może być następstwem spadku stężenia wiązań wodorowych w mieszaninie. Jednakże należy zauważyć, że pomimo obecności rozpuszczalnika kształt powyższego procesu nie ulega zmianie i dopiero kiedy stężenie rozpuszczalnika jest wysokie możemy zaobserwować efekt poszerzenia relaksacji Debye'a. Najlepszą separację relaksacji uzyskuje się przy zawartości rozpuszczalnika, wynoszącej około 0,4 - 0,5 stężenia molowego [41]. W związku z powyższym, badania takich mieszanin przy zachowaniu odpowiedniej koncentracji alkoholu dostarczają istotnych informacji nie tylko na temat relaksacji Debye'a, ale również dają wgląd w dynamikę relaksacji strukturalnej bez konieczności stosowania żadnych zaawansowanych metod analitycznej „separacji” tego procesu z danych eksperymentalnych. Ponadto, badanie mieszanin przy wykorzystaniu techniki szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej pozwala na ocenę, w jaki sposób dodanie rozpuszczalnika wpływa na dynamikę molekularną alkoholi prostych. Odzwierciedla ona zmiany jakie zachodzą wśród struktur supramolekularnych, które jak wiemy związane są występowaniem wiązań wodorowych w materiałach asocjacyjnych. Z uwagi na fakt, iż podobne mieszaniny badano do tej pory, ale tylko w szerokim zakresie temperatur pod ciśnieniem atmosferycznym, natomiast nie prowadzono żadnych badań w warunkach wysokiego ciśnienia, pojawia się pytanie, która zmienna

termodynamiczna, temperatura czy ciśnienie pełni kluczową rolę w modyfikacji dynamiki molekularnej alkoholi prostych? Badania w wysokim ciśnieniu mieszanin alkoholu z niepolarnym rozpuszczalnikiem mogą pomóc w rozwiązaniu tego problemu naukowego w związku z wspomnianą powyżej, dużą separacją głównych procesów relaksacyjnych w tego typu układach.

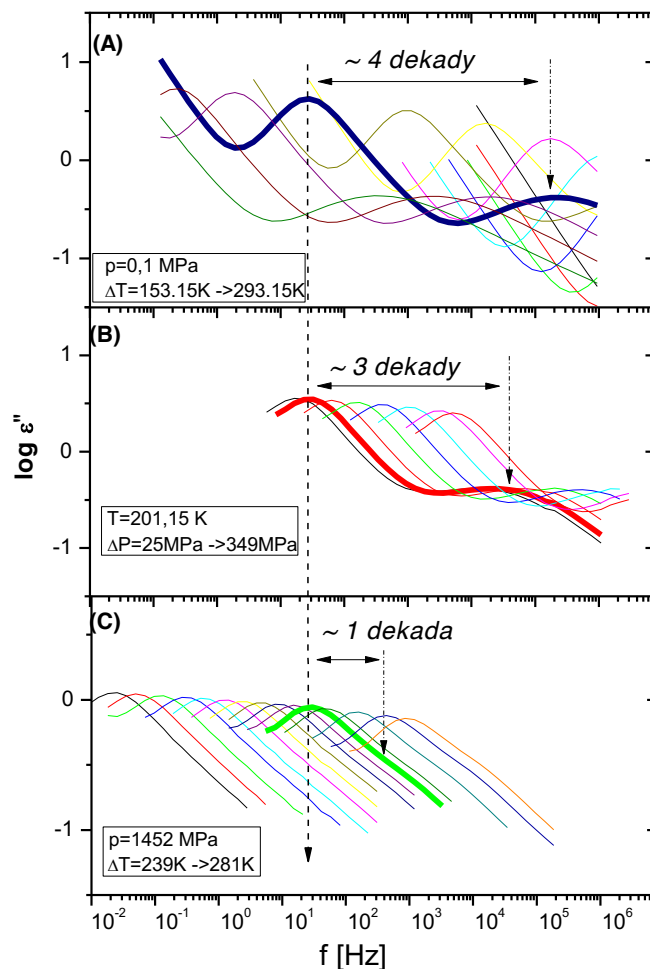
W tym podrozdziale dysertacji zaprezentowano rezultaty pomiarów dielektrycznych mieszanin 2-etylo-1-heksanolu z 2-etylo-1-heksyl bromkiem $(2E1H)_x(2E1Br)_{1-x}$, dla dwóch koncentracji alkoholu $x = 0,4$ oraz $x = 0,69$ (poniżej i powyżej stężenia krytycznego x_c). W celu zaprezentowania wpływu różnej zawartości alkoholu w mieszaninach na dynamikę molekularną alkoholi prostych na przykładzie 2E1H w warunkach ciśnienia atmosferycznego na Rysunku 6.8. przedstawiono wybrane widma dielektryczne, na których wartości czasów relaksacji Debye'a zarówno w przypadku czystego alkoholu, jak również mieszanin są zbliżone. Dla czystego alkoholu proces Debye'a jest dominujący, podczas gdy proces strukturalny, chociaż dobrze widoczny, ma znacznie niższą amplitudę. Sytuacja zaczyna się zmieniać dla mieszanin 2E1H z rozpuszczalnikiem (2E1Br). W przypadku mieszaniny, w której stężenie alkoholu $x > x_c$, amplituda procesu Debye'a jest nieco niższa niż dla 2E1H, podczas gdy intensywność α - procesu jest o około rząd wielkości wyższa. Natomiast dla mieszaniny o niższym stężeniu alkoholu $x < x_c$, amplituda procesu Debye'a znacząco spadła i stała się mniejsza o około jedną dekadę w porównaniu do czystego alkoholu. Prawdopodobnie jest to związane z destabilizacją struktur supramolekularnych poprzez chemiczne rozcieńczenie. Dodatkowo, podatność molekuł do tworzenia większych struktur poprzez wiązania wodorowe w mieszaninie jest znacznie mniejsza w porównaniu z czystym alkoholem, o czym świadczy spadek amplitudy

relaksacji Debye'owskiej. Z drugiej strony dla stężenia $x=0,4$ obserwuje się dalszy wzrost intensywności relaksacji strukturalnej. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż proces ten jest obecnie dominujący na zaprezentowanym widmie strat elektrycznych. Ponadto, wraz z dodawaniem większej ilości rozpuszczalnika następuje zwiększenie separacji skal czasowych między obydwoma procesami relaksacyjnymi w porównaniu do czystego alkoholu, dla którego ta separacja wynosi ok. cztery dekady częstotliwości. Dla mieszaniny $x=0,4$ relaksacja strukturalna przesuwa się silnie w kierunku niższych częstotliwości względem $x=0,69$ jak również czystego alkoholu. Wynik ten jest spodziewany, ze względu na różną lepkość i temperaturę zeszklenia (T_g) czystego alkoholu ($T_g=148\text{K}$) i rozpuszczalnika ($T_g=131\text{K}$).



Rysunek 6.8. Wybrane widma dielektryczne dla 2E1H oraz obu mieszanin w których zawartość alkoholu wynosiła odpowiednio $x=0,69$ oraz $x=0,4$.

W celu dalszej analizy, zaprezentowano na Rysunku 6.9. widma strat elektrycznych dla mieszaniny $x = 0,69$ zmierzone zarówno podczas izotermicznego kompresji jak i izobarycznego chłodzenia. Dokładna przeanalizowanie tych danych pozwoliło określić, w jaki sposób zmiany ciśnienia i temperatury wpływają na właściwości relaksacyjne w badanej mieszaninie. Wraz z obniżaniem temperatury w warunkach ciśnienia atmosferycznego znacznie wzrasta amplituda procesu Debye'a. Również w trakcie kompresji zaobserwowano podobny efekt. Z drugiej strony dla izobary wysokociśnieniowej $p = 1450$ MPa, intensywność procesu relaksacji Debye'owskiej jest znacząco niższa niż dla izotermy zmierzonej w temperaturze $T = 201,15$ K oraz izobary $p = 0,1$ MPa. Jak pokazuje Rysunek 6.9. różnica skal czasowych między procesami relaksacyjnymi Debye'a i strukturalnym znacznie się skraca. Dla $x = 0,69$ przy $p = 1452$ MPa separacja między nimi wynosi około jednej dekady. Powyższa obserwacja potwierdza wniosek, że oba procesy wykazują różną wrażliwość na zmiany ciśnienia (gęstości). Podobnie jak w poprzednim podrozdziale dot. czystych monoalkoholi, proces strukturalny jest silniej zależny od ciśnienia niż ma to miejsce w przypadku procesu Debye'a, a to skutkuje zbliżaniem się obu relaksacji.



Rysunek 6.9. Widma strat dielektrycznych dla mieszaniny 2E1H z 2E1Br ($x = 0,69$) zmierzone w różnych warunkach ciśnienia i temperatury. Izobary: (A) $p = 0,1$ MPa i (C) $p = 1452$ MPa, izoterma: (B) $T = 200,15$ K.

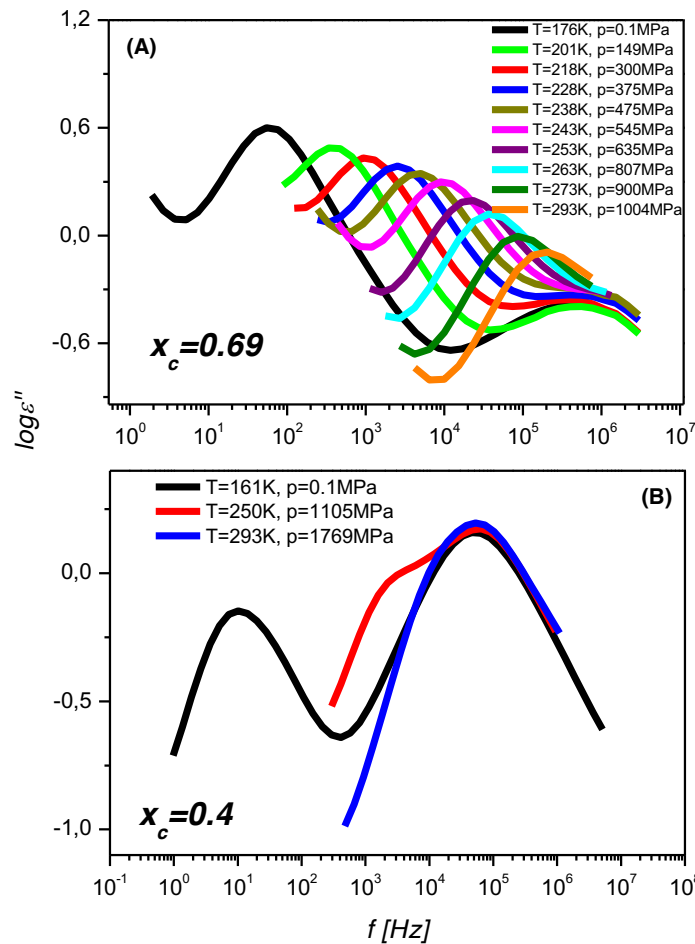
Porównanie widm strat dielektrycznych zmierzonych w warunkach izochronicznych, dla stałego czasu relaksacji procesu strukturalnego i w różnych warunkach p - T , przedstawiono na Rysunku 6.10. Na jego podstawie można wyciągnąć kilka wniosków:

- 1) Wraz ze wzrostem ciśnienia różnica skal czasowych procesów

relaksacyjnych Debye'a i α zmniejsza się. W konsekwencji, pod odpowiednio wysokim ciśnieniem na widmach dielektrycznych widzimy tylko pojedynczy, poszerzony proces i to niezależnie od stężenia alkoholu w mieszaninie (tj. mniejsze lub większe od krytycznego, $x = 0.5$). Dokładnie taka sama sytuacja ma miejsce w przypadku omawianych wcześniej monohydroksy alkoholi nierozcieńczonych. Jednakże, jak już wspomniano, w przypadku czystego alkoholu opis wpływu ciśnienia na dynamikę molekularną procesu strukturalnego był znacznie ograniczony ze względu na mniejszą intensywność α -relaksacji na widmach dielektrycznych (w porównaniu do Debye'a) oraz mniejszą różnicę skali czasowej między badanymi procesami relaksacyjnymi. W związku z tym, właściwości relaksacji strukturalnej w monoalkoholach pozostają tylko częściowo zbadane. Zwłaszcza w przypadku badań w warunkach wysokiego ciśnienia analiza obu procesów niezależnie była niemożliwa ze względu na maskowanie α -procesu przez dominujący proces Debye'a. To, w przypadku alkoholi prostych częściowo, a nawet w niektórych przypadkach całkowicie niepozwala na wgląd w dynamikę obu relaksacji w innych warunkach niż ciśnienie otoczenia. W prezentowanej pracy doktorskiej po raz pierwszy zaprezentowano wyniki analizy związanej z oceną wpływu kompresji na dynamikę molekularną mieszaniny monohydroksy alkoholu z niepolarnym rozpuszczalnikiem. Znaczna separacja pomiędzy procesami strukturalnym i Debye'a, pozwoliła na niezależną analizę dynamiki obu relaksacji w szerokim zakresie ciśnień, do 1.5 GPa.

2) Amplituda relaksacji Debye'owskiej w przypadku mieszaniny o wyższej zawartości alkoholu zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury, podobnie jak w przypadku czystego 2E1H. Jednakże najbardziej zauważalną

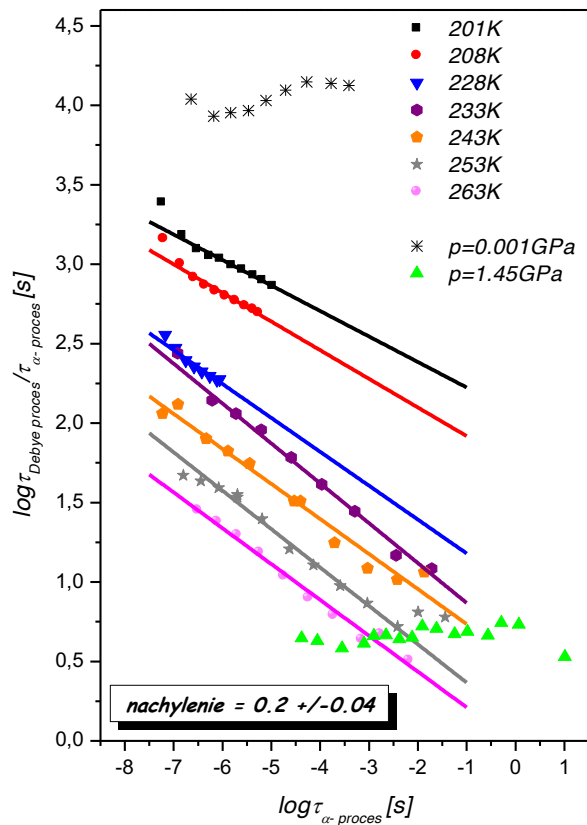
własnością wynikającą z tego porównania jest różne zachowanie w przypadku zmiany intensywność dominującego procesu powyżej i poniżej temperatury 250K. Chociaż wzrost amplitudy wraz ze spadkiem temperatury odnotowano w całym zakresie, jednakże trend zmian jest bardziej intensywny dla temperatur wyższych niż 250 K, analogicznie jak dla czystych alkoholi z terminalnym położeniem grupy OH w łańcuch alkilowym. To nietypowe zachowanie relaksacji Debye'a w temperaturze ok. 250 K może być związane z rosnącą kooperatywnością wiązań wodorowych oraz efektem stabilizującym struktury supramolekularne znacznie poniżej tej temperatury, podobne zachowanie zostało zaprezentowane w pracy Bauera [42]. Czy zatem można przypuszczać, że nawet w warunkach wysokiego ciśnienia, temperatura jest czynnikiem dominującym, który kontroluje modyfikowanie struktur wiązań wodorowych?



Rysunek 6.10. Porównanie widm strat dielektrycznych mieszanin 2E1H z 2E1Br dla stężenia alkoholu (A) $x = 0,69$, (B) $x = 0,4$ zmierzonych w warunkach izochorycznych.

Jak łatwo zauważyć na Rysunku 6.11. stosunek τ_D/τ_α w funkcji τ_α maleje liniowo z ciśnieniem dla różnych izoterm. Podobne zachowanie zostało zaobserwowane dla różnych polimerów [43,44]. W przypadku polimerów porównanie widm dielektrycznych zmierzonych dla próbek o różnej długości łańcucha wykazało, że wraz ze wzrostem długości łańcucha polimerowego rośnie różnica skal czasowych pomiędzy relaksacją całego łańcucha (tzw. normal mode), a relaksacją segmentalną [12,45]. Dla grupy alkoholi prostych

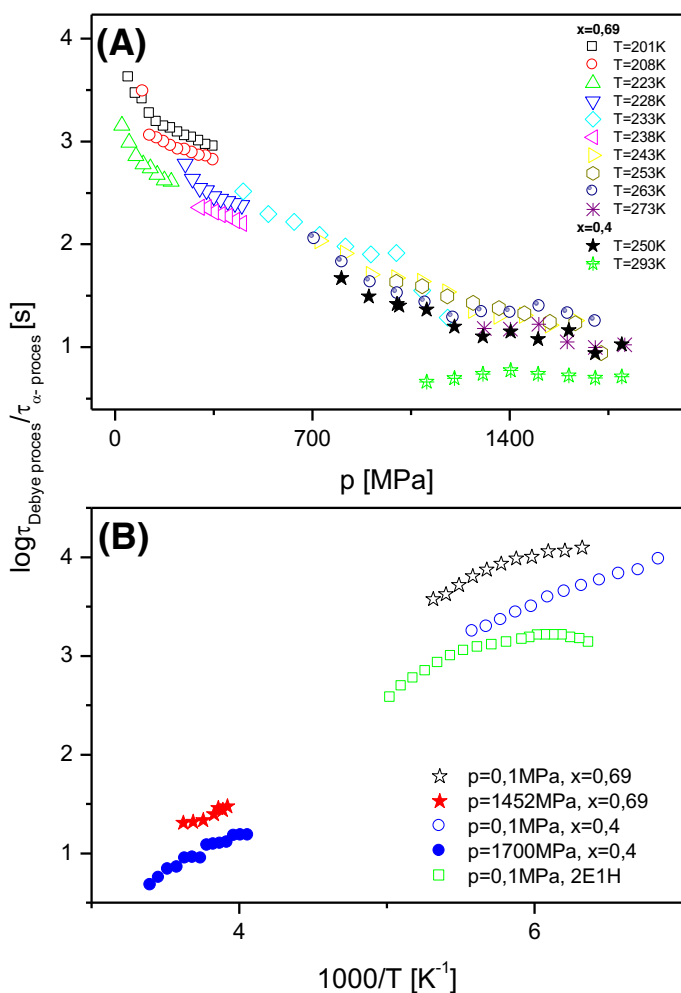
w celu opisu zaobserwowanych zmian wykorzystuje się zaprezentowany przez Gainaru i Bohmera model tzw. Modelu Tymczasowych Łańcuch (ang. Transient Chain Model). Zgodnie z TCM cząsteczki monoalkoholu mogą tworzyć supramolekularne struktury łańcuchowe poprzez wiązania wodorowe. Tymczasowy charakter tych łańcuchów wynika ze stochastycznego przyłączania i odłączania cząsteczek na ich końcach. Można wnioskować, że w naszym przypadku podobnie jak w przypadku polimerów skala czasowa obu procesów zależy od długości łańcucha, a dokładniej od występujących różnic pomiędzy rozmiarem pojedynczej molekuly, a całym tzw. "łańcuchem tymczasowym" (ang. transient chain). Obserwowane zmniejszanie się różnicy skali czasowej pomiędzy relaksacją Debye'owską, a strukturalną związane jest ze skracaniem długość „łańcuchów tymczasowych”. Kolejny aspekt jaki należy wziąć pod uwagę analizując stosunek czasów relaksacji w funkcji τ_α , wynika z różnic otrzymanych w wartościach początkowych τ_D/τ_α dla poszczególnych izoterm. Im wyższa temperatura izotermy, tym początkowa tj. w ciśnieniu atmosferycznym wartość stosunku czasów relaksacji jest niższa. Z drugiej strony, podczas izobarycznych zmian temperatury stosunek pozostaje praktycznie stały. Przynajmniej w badanym zakresie czasów relaksacji τ_α . Oznacza to, że przy stałych zmianach ciśnienia energia cieplna i gęstość, związane z temperaturą, nie są wystarczające do zaburzenia mechanizmu molekularnego odpowiedzialnego za ruchy "łańcuchów tymczasowych". Tempo restrukturyzacji łańcuchów przez oderwanie i przyłączenie cząsteczek alkoholu pozostaje zachowana podczas izobarycznej zmiany temperatury, a zatem nie ulegają zmianie ich długości. W konsekwencji stosunek τ_D/τ_α jest niemal stały.



Rysunek 6.11. Stosunek czasów relaksacji procesu Debye’a i α -procesu w funkcji czasu relaksacji strukturalnej otrzymany dla izoterm i izobar dla mieszaniny o stężeniu alkoholu $x=0,69$.

W celu sparametryzowania obserwowanych różnic w skalach czasowych obu procesów relaksacyjnych wyznaczono stosunek czasów relaksacji procesu Debye’a do α -relaksacji dla obu stężeń alkoholu w izotermicznych i izobarycznych warunkach termodynamicznych. Jak pokazano na Rysunku 6.12., τ_D/τ_α wyraźnie maleje wraz ze wzrostem ciśnienia, co również wynikało z danych przedstawionych na Rysunku 6.11. Należy podkreślić, że w przypadku mieszanin przy dostatecznie wysokim ciśnieniu wartości różnic w skalach czasowych obu procesów są mniejsze dla obu stężeń alkoholu niż

pod ciśnieniem atmosferycznym. Największa separacja między procesami relaksacyjnymi Debye'owskim i strukturalnym w przypadku obu mieszanin odnotowano dla pomiarów przeprowadzonych w warunkach ciśnienia atmosferycznego, przy czym po zwiększeniu ciśnienia do 1,45 GPa dla $x=0,69$ i 1,7 GPa dla $x=0,4$, różnica skal czasowych zmniejsza się o około 3 rzędy wielkości.

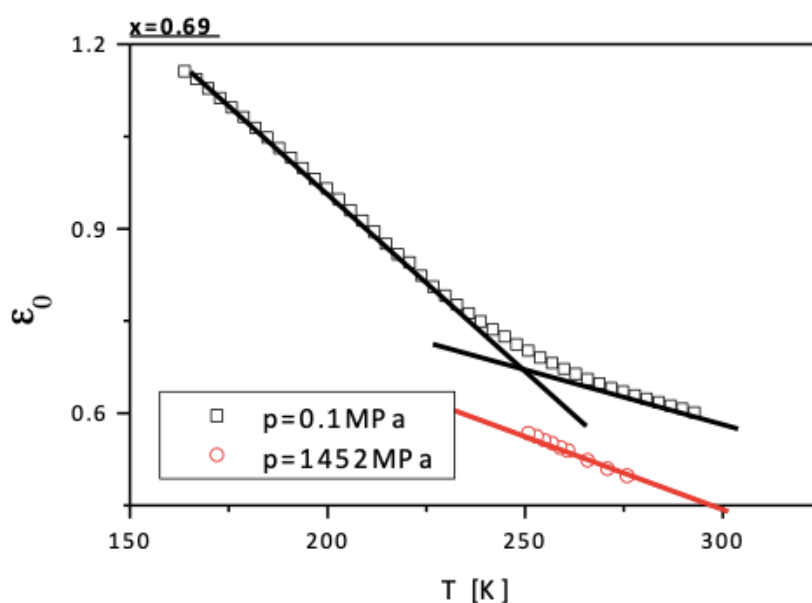


Rysunek 6.12. Zależność (A) ciśnieniowa oraz (B) temperaturowa czasów relaksacji procesów Debye'a i strukturalnego wyznaczone w mieszaninach 2E1H z 2E1Br ($x=0,69$ i $x=0,4$).

Dodatkowe informacje o wpływie temperatury na amplitudę procesu Debye'a można otrzymać z analizy zachowania statycznej przenikalności elektrycznej w funkcji T . Dzięki takiemu zestawieniu danych jeszcze wyraźniej widać zmianę w przebiegu zależności $\epsilon_0(T)$ w temperaturze $T=250$ K (Rysunek 6.13.) Poniżej tej temperatury w ciśnieniu atmosferycznym obserwuje się wyraźny wzrost ϵ_0 . Zmiana ta jest bezpośrednim wynikiem zwiększającej się liczby struktur supramolekularnych związanych z występowaniem wiązań wodorowych. Z drugiej strony, jak można wywnioskować z Rysunku 6.11., wielkość tych struktur pozostaje słabo zależna od warunków temperaturowych. Innymi słowy, izobaryczne zmiany temperatury wpływają na populację „łańcuchów tymczasowych” odpowiadających za występowanie relaksacji Debye'a, podczas gdy ich wielkość pozostaje prawie stała z T , co odpowiada niezmienniejącej się różnicy skali czasowej między procesami relaksacyjnymi. Natomiast zupełnie przeciwny efekt widzimy w przypadku wpływu parametru, jakim jest ciśnienie. W trakcie kompresji zmienia się głównie długość tych struktur, podczas gdy ich populacja pozostaje mniej zależna od tego parametru. Krótsze łańcuchy mają zdecydowanie krótszy czas relaksacji, przez co skale czasowe obu procesów zbliżają się do siebie. Należy jednak podkreślić, że obserwuje się również spadek amplitudy procesu Debye'a (dla widm porównanych dla tego samego τ_D), co może również wskazywać na pewne zmniejszenie populacji łańcuchów supramolekularnych podczas zwiększania ciśnienia.

Odpowiadając zatem na pytanie zadane na początku powyższego paragrafu, okazuje się, że zarówno temperatura, jak również ciśnienie wpływają istotnie na dynamikę molekularną badanych mieszanin. Znaczący wpływ odnotowano zwłaszcza w przypadku relaksacji Debye'a. Należy

podkreślić, że oba dyskutowane parametry termodynamiczne działają w inny sposób na struktury supramolekularne. Z jednej strony temperatura stanowi o ilość łańcuchów, z drugiej natomiast ciśnienie wpływa na ich długość. W konsekwencji nie jesteśmy w stanie ocenić, który z nich pełni funkcję dominującą w zachodzących procesach związanych z modyfikacją własności alkoholi prostych.

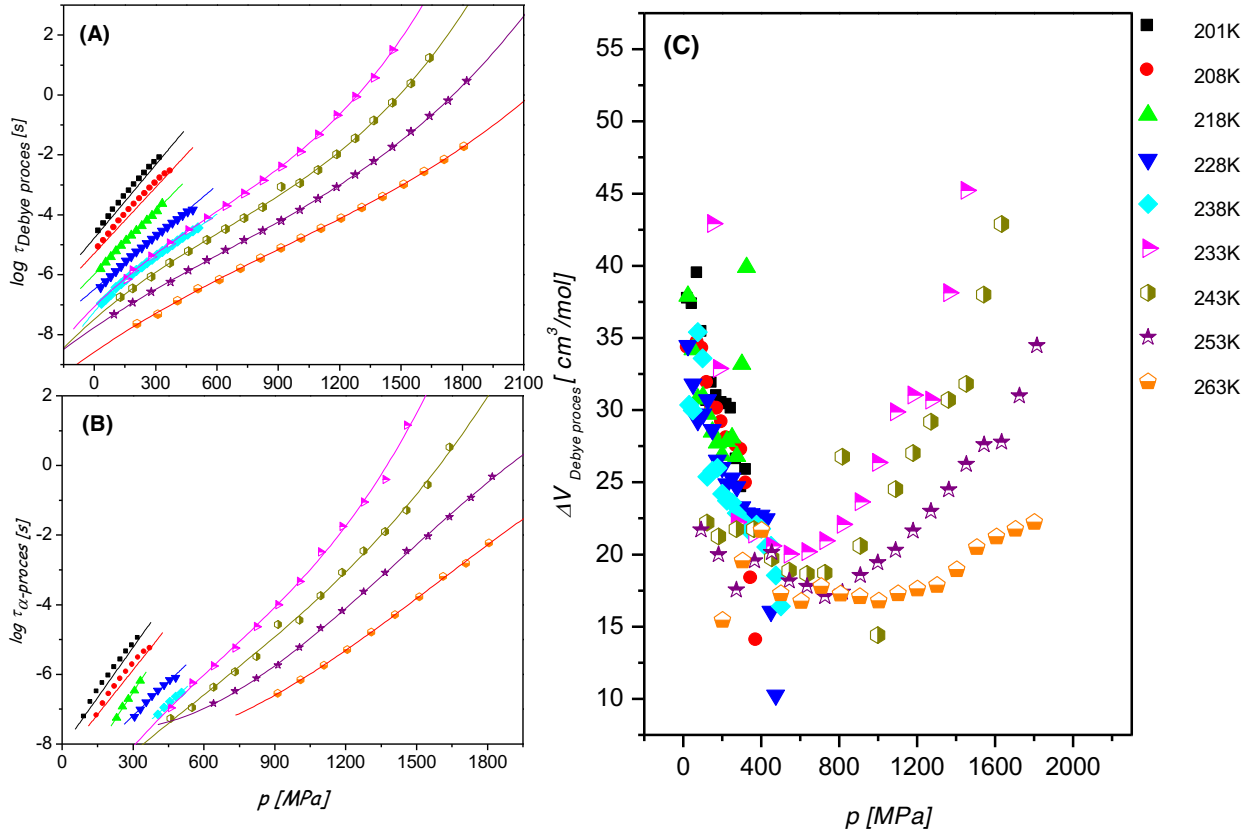


Rysunek 6.13. Ewolucja temperaturowej zależności statycznej przenikalności dielektrycznej w mieszaninie $x=0,69$ zarówno dla izobar $p=0,1$ MPa oraz $p=1452$ MPa.

W kolejnym etapie analizy, wyznaczono zależności czasów relaksacji procesu Debye'a oraz α - procesu w funkcji ciśnienia dla mieszaniny o stężeniu alkoholu $x= 0,69$. Otrzymane dane wykorzystano do przygotowania map relaksacyjnych, które zostały zaprezentowane na Rysunku 6.14. A i B. Zarówno dla dominującego procesu relaksacyjnego Debye'a jak i dla relaksacji strukturalnej zanotowano wzrost wartości τ wraz ze wzrostem ciśnienia.

Natomiast nachylenie zależności ciśnieniowych malej wraz ze wzrostem temperatur mierzonych izoterm. Dla danych z pomiarów izotermicznych w niskich temperaturach przeprowadzono analizę w oparciu o prosty model aktywacyjny, ponieważ ciśnieniowa zależność τ_D miała charakter liniowy. Zależności te zostały dopasowane przy użyciu równania Arrheniusa [35]. Natomiast w przypadku danych zmierzonych dla serii izoterm w wyższych temperaturach (tj. $T = -40^\circ\text{C}$, -30°C , -20°C , -10°C), dla procesu Debye'a przebiegi czasów relaksacji w funkcji ciśnienia wykazały bardziej złożony charakter. W celu dopasowania danych zastosowano funkcję wielomianową ze względu na nieliniowy przebieg zależności $\tau(p)$. Co ciekawe dla poszczególnych izoterm, można zaobserwować punkt przegięcia (ang. inflection point). W przypadku relaksacji strukturalnej, dla której również zaobserwowano dla szeregu materiałów występowanie punktu przegięcia, jest ono związane z wyraźnym wzrostem heterogeniczności badanego materiału [46,47]. A co może być przyczyną występowania takiego zachowania dla relaksacji Debye'owskiej w przypadku badanych mieszanin alkoholu? Występuje duże prawdopodobieństwo, iż efekt ten odzwierciedla zmiany heterogeniczności, które powinny być widoczne na zależnościach τ_α w funkcji ciśnienia, jednakże proces ten pozostaje niewidoczny w badanym zakresie ciśnień. Z drugiej strony wynik ten może być następstwem gwałtownych zmian w dynamice molekularnej struktur związanych z występowaniem wiązań wodorowych po przekroczeniu pewnego krytycznego ciśnienia. Dodatkowo na Rysunku 6.14. C wyznaczono zależności ciśnieniowe objętości aktywacji dla procesu Debye'a dla różnych izoterm. Nawiązując do poprzedniego rysunku, na którym dyskutowany był charakterystyczny punkt przegięcia na ciśnieniowych przebiegach czasów relaksacji, tutaj występowanie „inflection point” jest

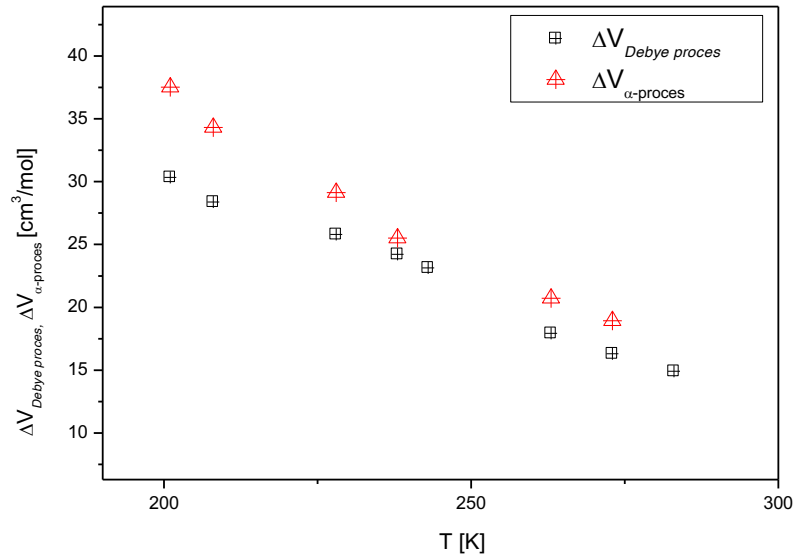
widoczne w postaci minimum zależności $\Delta V(p)$. W obu przypadkach charakterystyczne zmiany odpowiadają dokładnie tym samym wartości ciśnienia.



Rysunek 6.14. Ciśnieniowe zależność czasów relaksacji dla mieszaniny 2E1H z 2E1Br ($x = 0,69$) dla obu procesów relaksacyjnych (A) Debye'a i (B) α - procesu w różnych warunkach izotermicznych. (C) Ciśnieniowe zależności objętości aktywacji wyznaczone dla różnych izoterm dla relaksacji Debye'a.

W celu sparametryzowania wrażliwości dynamiki relaksacyjnej mieszaniny $x=0,69$ w pobliżu przejścia szklistego na zmiany ciśnienia, wyznaczono przebieg wartości parametru objętości aktywacji ΔV od temperatury (Rysunek 6.15.). Dla obu procesów relaksacyjnych objętość

aktywacji maleje wraz ze wzrostem temperatury. Jednak wartości ΔV dla procesu strukturalnego są znacznie wyższe niż dla procesu Debye'a, co wprost wskazuje na większą wrażliwość α -relaksacji na zmiany ciśnienia. W efekcie skale czasowe obu procesów zbliżają się podczas kompresji.



Rysunek 6.15 Temperaturowe zależności objętości aktywacji wyznaczone dla ciśnienia atmosferycznego dla relaksacji Debye'a oraz relaksacji strukturalnej.

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku mieszanin można przeprowadzić dokładną analizę dynamiki relaksacji obu procesów w szerokim zakresie ciśnień oraz temperatur. Przechodząc do dalszego opisu danych eksperymentalnych, pokazano ewolucję temperaturową czasów relaksacji obu procesów zarówno dla czystego 2-Etylo-1-heksanolu, jak również dla jego mieszanin w ciśnieniu atmosferycznym. W celu określenia czułości czasów relaksacji na zmiany temperatury w pobliżu przejścia szklistego otrzymane wyniki badań zaprezentowano w formie wykresu Angell'a. Na podstawie danych z dopasowania funkcją VFT możemy wyznaczyć

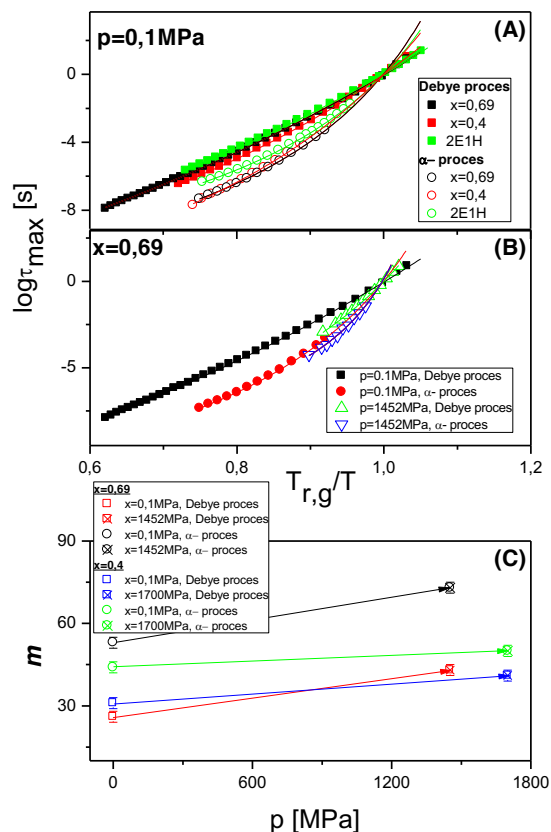
temperaturę zeszklenia. W celu uniknięcia ekstrapolacji funkcji dopasowującej (T_g dla pomiaru dielektrycznego jest zdefiniowane jako temperaturę dla czasu 100 s dla α -relaksacji) znacznie powyżej wartości wynikających z danych eksperymentalnych, została wprowadzona wielkość temperatury odniesienia T_r dla procesów relaksacyjnych, która jest oszacowana dla czasu relaksacji równego 0,01 s. Różnice pomiędzy przebiegami dla badanych materiałów zostały zaprezentowane dla obu mieszanin oraz czystego monoalkoholu na Rysunku 6.16. A. Na jego podstawie można wyodrębnić dwa różne zachowania temperaturowe odpowiednio dla relaksacji Debye'a i relaksacji strukturalnej. Należy zwrócić uwagę na fakt, że dla 2E1H zanotowano mniej strome przebiegi w przypadku obu relaksacji porównując z mieszaninami. Natomiast pod zwiększonym ciśnieniem sytuacja ulega znacznej zmianie w przypadku procesu Debye'owskiego, dla którego w ciśnieniu wynoszącym $p=1452$ MPa (Rysunek 6.16. B) zachowanie dynamiki relaksacyjnej staje się zbliżone do dynamiki α -procesu w ciśnieniu atmosferycznym. W przypadku parametryzacji tych zmian, pomocne było wyznaczanie wartości wskaźnika *nachylenia (parametru kruchości) m*. Otrzymane wyniki zostały przedstawione w Tabeli 6.1. A.

	x=0.4	x=0.69
m_D	m=31±2 dla p=0.1MPa, m=41±2 dla p=1700MPa	m=26±2 dla p=0.1MPa, m=43±2 dla p=1452MPa
m_α	m=44±2 dla p=0.1MPa, m=50±2 dla p=1700MPa	m=53±2 dla p=0.1MPa, m=73±2 dla p=1452MPa

Tabela 6.1. Wartości *parametru kruchość/nachylenia* dla poszczególnych mieszanin $x=0,4$ oraz $x=0,69$ wyznaczone dla procesu relaksacji strukturalnej oraz Debye'owskiej.

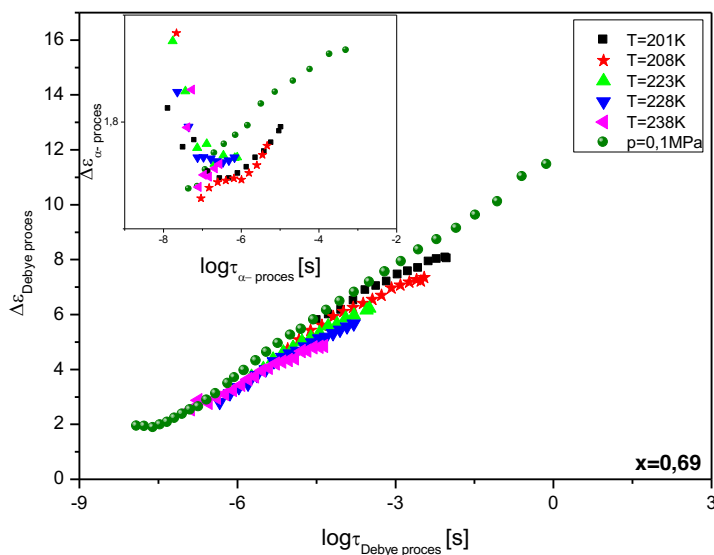
Zaprezentowane wyniki analizy wyraźnie pokazują, że wartości m_D są

niższe niż m_α dla obu mieszanek. Ponadto, parametr m dla mieszanin wyraźnie rośnie z ciśnieniem zarówno dla relaksacji Debye'a oraz relaksacji strukturalnej. Tego typu zachowanie w przypadku relaksacji strukturalnej jest cechą charakteryzującą dla materiałów z wiązaniami wodorowymi [11,34,48]. Należy jednak podkreślić, że po raz pierwszy pokazano wprost, że również w przypadku monoalkoholi kruchość rośnie pod wysokim ciśnieniem ($p=1452$ MPa), co było możliwe dzięki znaczącej separacji obu procesów relaksacyjnych w badanych mieszaninach.



Rysunek 6.16. Zależność czasów relaksacji w funkcji temperatury ($T_{r,g}/T$) (A) w ciśnieniu atmosferycznym zarówno dla czystego 2E1H, jak również dla mieszanin $x=0,69$ i $x=0,4$, (B) w mieszaninie $x=0,69$ w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu $p=1452$ MPa dla procesu Debye i α -procesu (C) Zależność ciśnieniowa parametru nachylenia dla relaksacji Debye'a i parametru kruchości dla α -relaksacji pod ciśnieniem atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa) i wysokiego ciśnienia ($p = 1452$ MPa / $p = 1700$ MPa) dla obu mieszanin $x=0,69$ i $x=0,4$.

Analizując zależności siły dielektrycznej w funkcji czasów relaksacji, zauważono (Rysunek 6.17.), że chłodzenie izobaryczne i kompresja izotermiczna powodują wzrost intensywności procesu Debye'a, jednakże wielkość tego wzrostu zależy od ścieżki termodynamicznej. Obserwujemy wzrost $\Delta\epsilon$ wraz ze wzrostem ciśnienia jednak dla dłuższych czasów relaksacji różnica między wynikami z pomiarów izobarycznych i izotermicznych staje się coraz większa. Należy wspomnieć, iż w przypadku większości badanych materiałów różnica ta jest bardziej znacząca [34,49]. Obserwacja ta wskazuje, że jednoczesne zmiany energii cieplnej i gęstości próbki indukowane izobaryczną zmianą temperatury mającej większy wpływ na siłę relaksacji Debye'a, niż zmiana samej gęstości podczas kompresji izotermicznej. Dodatkowo we wstawce na Rysunku 6.17. pokazano, że warunki wysokiego ciśnienia nie wpływają znacząco na siłę dielektryczną relaksacji strukturalnej.



Rysunek 6.17. Zależność siły dielektrycznej $\Delta\epsilon$ (A) procesu Debye'a (wstawka) α - procesu w funkcji czasu relaksacji w różnych warunkach p-T dla mieszaniny $x=0,69$.

Reasumując, właściwości dielektryczne procesów relaksacyjnych w mieszaninach wskazują na zasadniczą rolę rozpuszczalnika oraz stężenia alkoholu w mieszaninie na architekturę struktur supramolekularnych. Dodatkowo, badania wysokociśnieniowe mieszanin 2E1H z 2E1Br pozwoliły wykazać wpływ podwyższonego ciśnienia nie tylko na własności procesu Debye'a, ale również na dynamikę relaksacji strukturalnej, co jest nieosiągalne w badaniach większości „czystych” alkoholi prostych w tych warunkach termodynamicznych. Do tej pory dyskusja tych własności w warunkach wysokiego ciśnienia była oparta na wynikach analizy danych eksperymentalnych, w której wykorzystywano założenia np. dotyczące kształtu α -procesu, który w warunkach wysokiego ciśnienia był praktycznie w całości maskowany przez dominującą relaksację Debye'a. Problem ten, mogącej budzić wątpliwości analizy zniknął w przypadku badań mieszanin o odpowiednim stosunku alkohol/rozpuszczalnik. Bliższe przyjrzenie się otrzymanym wynikom pokazało, że separacja pomiędzy procesami Debye'a oraz α znacząco zależy od zmiennej, jaką jest zawartość alkoholu w mieszaninach. Efekt ten może być związanym z destabilizacją struktur supramolekularnych, które ulegają chemicznemu rozcieńczeniu. W szczególności podatność molekuł alkoholu do tworzenia struktur związanych z występowaniem wiązań wodorowych w mieszaninach jest znacznie mniejsza w porównaniu z czystym alkoholem. Analizując wpływ warunków termodynamicznych zaobserwowano, że różnica skal czasowych pomiędzy relaksacjami Debye'a, a strukturalną zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia. Podobnie jak dla innych alkoholi prostych, jest to związane z różną wrażliwością procesów relaksacyjnych na zmiany ciśnienia i dotyczy to obu mieszanin, o różnych stężeniach alkoholu. Ponadto, wpływ

ciśnienia na liczbę oraz długość struktur supramolekularnych, jest odzwierciedlony przez obserwowany spadek amplitudy procesu Debye'a w trakcie izotermicznej kompresji w porównaniu do amplitudy tego procesu w porównywalnym czasie relaksacji zmierzonego w trakcie izobarycznego chłodzenia pod ciśnieniem atmosferycznym. Należy również podkreślić, iż parametrem termodynamicznym wpływającym znacząco a być może nawet dominująco na dynamikę molekularną badanych materiałów okazała się temperatura. Rezultaty przedstawionych badań jasno pokazują, że zmiany T wpływają na populację struktur związanych z występowaniem wiązań wodorowych w badanych materiałach.

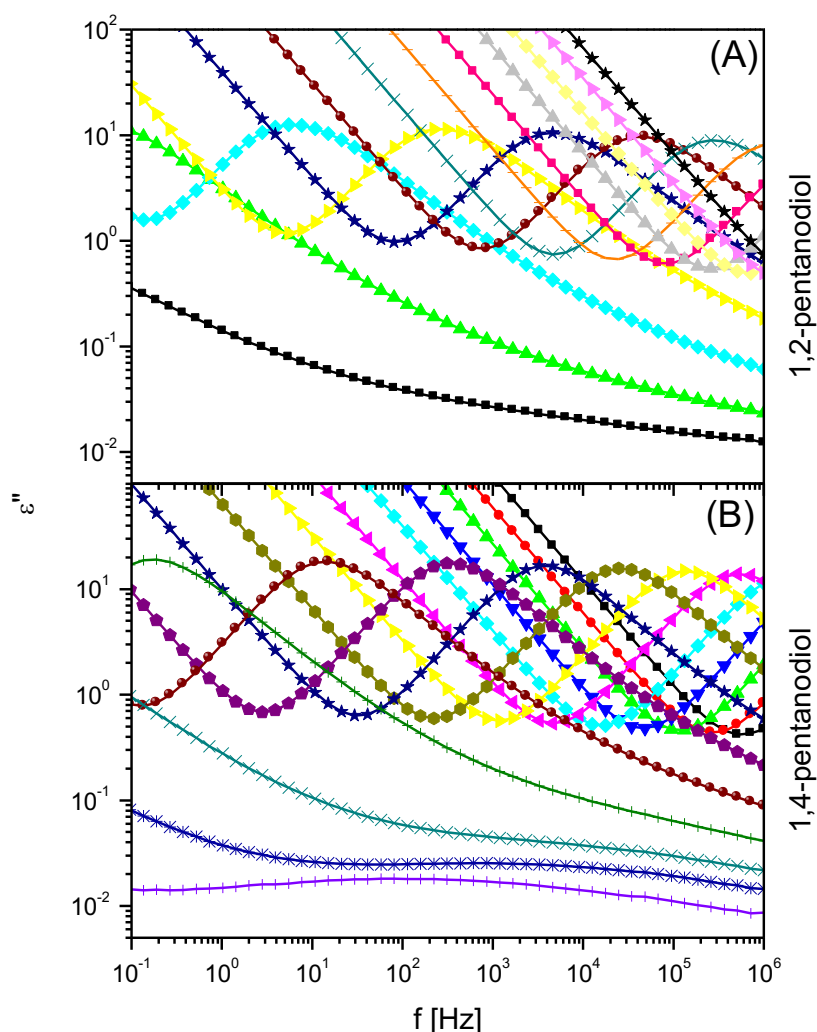
6.3. Jak warunki termodynamiczne oraz różnice w architekturze molekuł wpływają na właściwości dioli?

Polialkohole stanowią grupę cieczy asocjacyjnych, które w swojej cząsteczce posiadają więcej niż jedną grupę hydroksylową (OH). Choć reaktywność mono- i polialkoholi jest nieco podobna, ich właściwości fizykochemiczne i dynamika molekularna znacznie się różnią. Na widmach dielektrycznych alkoholi wielowodorotlenowych nie obserwujemy procesu relaksacyjnego związanego z występowaniem struktur supramolekularnych [50,51,52]. Występowanie pojedynczej relaksacji strukturalnej związane jest z inną budową struktur tworzonych przez wiązania wodorowe. W związku z tym, α -relaksację można obserwować w szerokich zakresach temperatury i ciśnienia, unikając problemu związanego z „maskowaniem” tego procesu przez dominującą relaksację Debye'a jak to miało miejsce w przypadku

alkoholi prostych. Grupą polialkoholi wybraną do badań były diole. Materiały te posiadają dwie grupy hydroksylowe, przez co w swojej budowie przypominają molekułę wody. Tym co je wyróżnia na tle wody jest zdolność przechłodzenia do stanu szklistego, a następnie możliwość zbadania dynamiki molekularnej. Obecność dodatkowej grupy hydroksylowej prowadzi również do znacznych różnic w dynamice relaksacyjnej dioli w porównaniu z monohydroksy alkoholami. Wykonując pomiary dielektryczne zbadano wpływ architektury, tj. pozycji grup OH i wielkości cząsteczek na dynamikę molekularną alkoholi wielowodorotlenowych: 1,2-butanodiolu (1,2-BD), 2,3-butanodiolu (2,3-BD), 1,2-pentanodiolu (1,2-PD), 1,4-pentanodiolu (1,4-PD) oraz 1,2-propanodiolu (PG). Ponadto, poprzez przeprowadzenie szczegółowej analizy danych uzyskanych w trakcie pomiarów izotermicznych i izobarycznych pozwoliło zbadać wpływ obu zmiennych termodynamicznych, temperatury oraz ciśnienia na własności dynamiki relaksacyjnej dioli.

Architektura struktur wewnątrzcząsteczkowych tworzonych przez wiązania wodorowe w badanych diolach wprawdzie nie manifestuje się poprzez obecność osobnej relaksacji, jak to ma miejsce w przypadku alkoholi monohydroksylowych, ale wpływ występujących różnic jest odzwierciedlony przez różne własności dielektryczne materiałów, zaobserwowane w trakcie prowadzonych badań. Jeden z dowodów potwierdzających istotny wpływ pozycji grup hydroksylowych przy takiej samej długości łańcucha węglowego na te własności odnotowano porównując widma zmierzone w przypadku m.in. 1,4- oraz 1,2-pentanediolu. Na Rysunku 6.18. w przypadku obu dioli α - proces i przewodnictwo stałoprądowe przesuwają się w kierunku niskich częstotliwości wraz ze spadkiem temperatury. Jednakże, tylko dla 1,4-PD na widmach dielektrycznych przy częstościach wyższych niż dla występowania

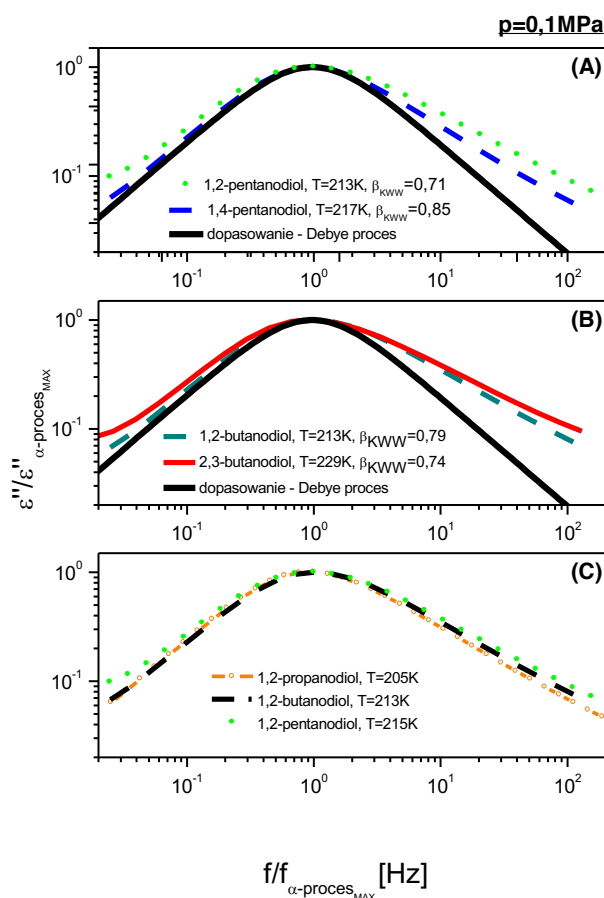
relaksacji strukturalnej, obserwujemy relaksację drugorzędową (β). Natomiast w przypadku 1,2-PD oraz innych badanych dioli widoczne jest jedynie skrzydło nadmiarowe (ang. excess wing – EW [53,54,55,56]). β -relaksacja nie jest w nich obserwowana nawet w niskich temperaturach, poniżej temperatury zeszklenia (T_g).



Rysunek 6.18. Widma strat dielektrycznych (A) 1,2-pentanodiol (B) 1,4-pentanodiol w funkcji częstotliwości zmierzone w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa) w różnych warunkach temperaturowych (w zakresie temperatur od 293 K do 125 K).

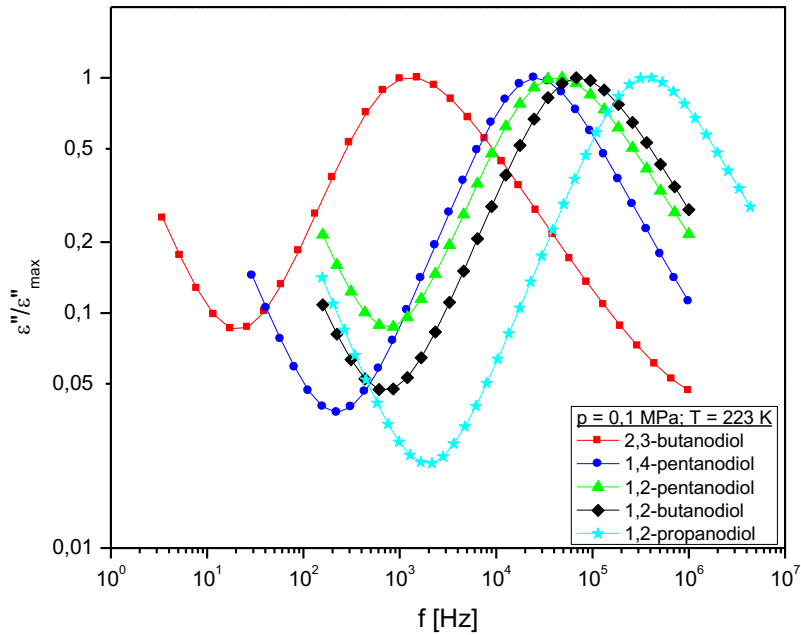
W celu dokładnego zobrazowania wpływu położenia grup hydroksylowych oraz długości łańcucha alkilowego na dynamikę molekularną dioli, a dokładnie na zachowanie relaksacji strukturalnej porównano widma strat dielektrycznych otrzymane dla tego samego czasu relaksacji α - procesu (Rysunek 6.19. A, B). W przypadku 1,2-, 1,4-pentanedioli i 1,2-, 2,3-butanedioli zaobserwowano poszerzenie prawej strony procesu relaksacji strukturalnej. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż jedynie w przypadku 2,3-BD zaobserwowano również poszerzenie od strony niskoczęstotliwościowej procesu strukturalnego. Łatwo zauważyć, że kształt procesu relaksacyjnego zależy od położenia grup funkcyjnych. Dla dioli, których obie grupy hydroksylowych położone są bliżej siebie w strukturze molekularnej, relaksacja na zarejestrowanym widmie jest wyraźnie poszerzona w porównaniu do dioli o tak samo długim łańcuchu alkilowym, gdzie jednak grupy hydroksylowe nie sąsiadują ze sobą. W celu opisu kształtu krzywych na widmach dielektrycznych $\varepsilon''(\omega)$ wykorzystano analityczną postać funkcji Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa (KWW) w dziedzinie częstotliwości [57], a na jej podstawie wznaczono parametr poszerzenia (β_{KWW}). Powyższy parametr stanowi miarę stopnia odejścia od kształtu relaksacji Debye'owskiej, ponadto opisuje stopień kooperatywności dynamiki molekularnej badanych cieczy. Wartości β_{KWW} zostały dodane na Rysunku 6.19. Zatem na podstawie przeprowadzonej analizy można wnioskować, że położenie grup OH w strukturze molekularnej wpływa na dynamikę relaksacyjną badanych polialkoholi. Co więcej, porównanie widm dielektrycznych dioli o różnej długości łańcucha węglowego przy zachowaniu sąsiadującego położenia grup hydroksylowych, zaprezentowane na Rysunku 6.19. C sugeruje, że wraz z wydłużaniem łańcucha rośnie poszerzenie α - procesu. Podobne obserwacje zostały

poczynione przez Leona i współpracowników dla glikolu propylenowego (PG) i jego oligomerów [58] oraz przez Doss'a i współpracowników dla serii polialkoholi (glicerol – sorbitol) [59,60]. Obaj autorzy powyższych prac zaobserwowali, że szerokości procesu relaksacji strukturalnej rośnie wraz z wydłużaniem się łańcucha cząsteczkowego. Ponadto pokazali, że drugorzędowe procesy relaksacyjne pojawiają się na widmach dielektrycznych tych materiałów, które posiadają długi łańcuch węglowy. Materiały których łańcuchy molekularne były najkrótsze w danej grupie, odpowiednio dla PG i glicerolu, wykazują obecność wyłącznie EW.



Rysunek 6.19. Master plot wybranych widm strat dielektrycznych zmierzony dla tego samego czasu relaksacji α - procesu w różnych warunkach T w ciśnieniu atmosferycznym dla 1,2-butanodiolu, 2,3-butanodiolu, 1,2-pentanodiolu, 1,4 -pentanediol i 1,2-propanodiol.

W kolejnym etapie analizy, aby porównać wpływ różnic w strukturach cząsteczkowych badanych homologów dioli na skalę czasową relaksacji strukturalnej, zaprezentowano widma strat dielektrycznych otrzymane w tych samych warunkach termodynamicznych, $p = 0,1 \text{ MPa}$ i $T = 223 \text{ K}$. Na Rysunku 6.20. można zauważyć, że pozycja maksimum poszczególnych relaksacji różni się istotnie pomiędzy alkoholami. Oznacza to, że badane diole mają wyraźnie różne temperatury zeszklenia (T_g). Jednak dokładniejsza analiza danych przedstawionych na Rysunku 6.20. wykazała jeszcze jeden istotny wynik. Dla 1,2-BD, 1,2-PD i 1,4-PD procesy relaksacji strukturalnej znajdują się bardzo blisko siebie, natomiast położenie α - procesu dla PG i 2,3-BD jest silnie przesunięte odpowiednio w stronę wyższych i niższych częstotliwości. Fakt, że PG ma najniższą temperaturę zeszklenia ze wszystkich badanych dioli, nie jest zbyt zaskakujący, ponieważ jest to najmniejsza i najbardziej globularna cząsteczką ze wszystkich badanych materiałów. Z drugiej strony 2,3-BD to mieszanina trzech izomerów optycznych. Enancjomery (2R, 3R), (2S, 3S) zachowują się bardzo podobnie, podczas gdy forma mezo (2R, 3S) ma inną lepkość [61]. W konsekwencji lepkość, a zatem i położenie procesu relaksacji strukturalnej zależy od stosunku między izomerami wchodzącymi w skład 2,3-BD.



Rysunek 6.20. Wybrane widma strat dielektrycznych zmierzone dla tych samych warunków p-T dla wszystkich badanych dioli.

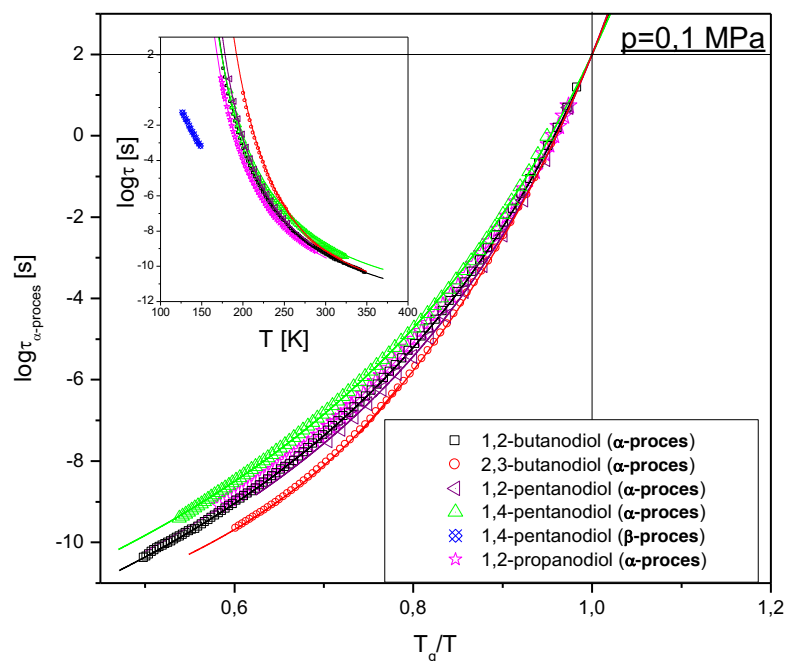
Podobnie jak w przypadku czystych monoalkoholi, czy mieszanin prezentowanych we wcześniejszych paragrafach dysertacji, aby ilościowo opisać widma strat dielektrycznych i wyznaczyć czasy relaksacji strukturalnej badanych dioli, dane eksperymentalne zostały dopasowane funkcją, której równanie zawiera sumę przewodnictwa stałoprądowego oraz funkcję Havriliak-Negami (HN). Dodatkowo w celu opisanie drugorzędowej relaksacji w przypadku 1,4-pentanodiolu dodano człon związany z dopasowaniem funkcją Cole-Cole (CC):

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon_{\text{HN}}}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha_{\text{HN}}})^{\beta_{\text{HN}}}} + \frac{\Delta\epsilon_{\text{CC}}}{1 + (i\omega\tau_{\text{CC}})^{\alpha_{\text{CC}}}} - i \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\epsilon_0\omega}, \quad (6.5)$$

gdzie ω jest częstotliwością kątową, ϵ_{∞} jest wysokoczęstotliwościową przenikalnością dielektryczną, ϵ_0 stała dielektryczna statyczna, $\Delta\epsilon_{HN}$ i $\Delta\epsilon_{CC}$ to odpowiednio wartości siły dielektrycznej poszczególnych relaksacji, τ_{HN} i τ_{CC} są czasami relaksacji dielektrycznej odpowiednio α i β -procesów. α , β to parametry kształtu, a σ_{DC} to wartość przewodnictwa stałoprądowego.

W kolejnym etapie analizy określono stopień odejścia od temperaturowego zachowania aktywacyjnego czasów relaksacji poprzez obliczenie wartości *parametru kruchości* (m) na podstawie wykresu Angell'a (Rysunek 6.21.). Temperatura zeszklenia T_g dla zaprezentowanych danych została zdefiniowana dla czasu 100 s α -relaksacji. Wartości parametrów m są bardzo zbliżone dla wszystkich badanych dioli (Tabeli 6.2. A). Zgodnie z klasyfikacją wprowadzoną przez Angell'a uzyskane wartości wynoszące około 50, pozwalają na zaklasyfikowanie badanych alkoholi do grupy średnio kruchych materiałów szklitych. Wartości te są porównywalne do otrzymanych dla substancji o krótkich łańcuchach molekularnych, które w tworzą wiązania wodorowe, jak na przykład PG (Rysunek 6.21., Tabela 6.2. A) oraz glicerol [48,62,63]. Warto zauważyć, że wartość parametru kruchości w badanych diolach nie zwiększa się wraz z wydłużeniem łańcucha węglowego. Jest to wyraźnie odmienne zachowanie od zaobserwowanego dla szeregu alkoholi glicerol-treitol-ksylitol-sorbitol, dla których kruchość wzrastała wraz z wydłużającym się łańcuchem alkilowym w kolejnych oligomerach [58,64]. Jednak w przypadku wyżej wymienionych polialkoholi, wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych wzrasta również liczba grup OH. Porównanie tych wyników z naszymi badaniami dot. dioli wskazuje na dominujący wpływ grup hydroksylowych w architekturze molekularnej, czego następstwem może być zdolność tworzenia bardziej skomplikowanych

struktur związanych z występowaniem wiązań wodorowych, co ma odzwierciedlenie w zmianach wartości parametru kruchości w tych materiałach. Dodatkowo, we wstawce Rysunek 6.21. zostały pokazane zależności temperaturowe czasów relaksacji α - procesu dla wszystkich badanych dioli oraz dodatkowo β - procesu dla 1,4-pentanodiolu. Zależności temperaturowe czasów relaksacji strukturalnej są nie-arrheniusowskie i dlatego zostały dopasowane za pomocą równania Vogela-Fulchera-Tammanna-Hessego (VFTH) [57]. Natomiast dane otrzymane dla relaksacji drugorzędowej dla 1,4-pentanodiolu wykazują charakter liniowy, a jego energia aktywacji (E_a) wynosi 31 kJ / mol. W kolejnym etapie badań wyznaczono wartości T_g , wyniki zestawiono w Tabeli 6.2. A. Należy podkreślić, że są one w dobrej zgodności z danymi kolorymetrycznymi (powyższe dane również zostały zaprezentowane w Tabeli 6.2. A).



Rysunek 6.21. Czas relaksacji dielektrycznej α - relaksacji w funkcji temperatury zeszklenia (T_g) względem temperatury (T) mierzonej izobarycznie w ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa).

Linie ciągłe dopasowano za pomocą równania VFT. We wstawce pokazano zależność temperaturowe czasów relaksacji dla α - procesu (wszystkie diole) i β - procesu (1,4-pentanodiol).

(A)

	T_g [K]	$T_{g, 1700\text{MPa}/1400\text{MPa}}$ [K]	$T_{g, \text{DSC}}$ [K]	m (p=0,1 MPa)	m (p=1700 MPa) / (p=1400 MPa)
1,2-propanediol <chem>CH3CH(OH)CH2OH</chem>	168	x	x	50±2	x
1,2-butanediol <chem>CH3CH2CH(OH)CH2OH</chem>	174	235	179	51±2	66±2
2,3-butanediol <chem>CH3CH(OH)CH(OH)CH3</chem>	192	255	195	55±2	62±2
1,2-pentanediol <chem>CH3CH2CH2CH(OH)CH2OH</chem>	179	242	182	55±2	85±2
1,4-pentanediol <chem>CH3CH(OH)(CH2)3OH</chem>	175	250	179	49±2	85±2

(B)


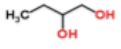
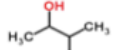
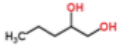
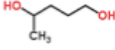
	ΔV [cm ³ /mol]	$dT_g/dp _{p=0,1\text{MPa}}$ [K/GPa]	Masa cząsteczkowa	Wzór chemiczny
1,2-propanediol <chem>CH3CH(OH)CH2OH</chem>	x	37	76,09	
1,2-butanediol <chem>CH3CH2CH(OH)CH2OH</chem>	11,9	36	90,12	
2,3-butanediol <chem>CH3CH(OH)CH(OH)CH3</chem>	16,3	45	90,12	
1,2-pentanediol <chem>CH3CH2CH2CH(OH)CH2OH</chem>	12,9	40	104,15	
1,4-pentanediol <chem>CH3CH(OH)(CH2)3OH</chem>	15,2	44	104,15	

Tabela 6.2. Własności fizyczno-chemiczne badanych dioli.

(A): temperatura zeszklenia wyznaczona z pomiarów dielektrycznych (w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu) oraz z pomiarów kalorymetrycznych, parametr kruchości m (w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu),

(B): parametr objętości aktywacji ΔV , parametr dT_g / dp , masa cząsteczkowa i wzór chemiczny badanych alkoholi: 1,2-propanodiolu, 1,2-butanodiolu, 2,3-butanodiolu, 1,2-pentanodiolu i 1,4-pentanodiolu.

W celu opisanie kształtu procesu relaksacyjnego w dziedzinie częstotliwościowej w materiałach tworzących fazę szklistą niejednokrotnie wykorzystuje się wcześniej wspomnianą przy omówieniu Rysunku 6.19. jednostronną transformatę Fouriera funkcji Kohlrausha, Williamsa i Wattsa (KWW). Dla relaksacji strukturalnej w wysokich temperaturach zwykle parametr $\beta_{KWW} \approx 1$, a gdy temperatura zbliża się do T_g , wartość β_{KWW} maleje. W pobliżu T_g , w przypadku wielu materiałów, wartość tego parametru mieści się w zakresie $0,5 < \beta_{KWW} < 0,7$ [57]. Cechą charakterystyczną wszystkich badanych dioli jest bardzo mała szerokość α - procesu w warunkach ciśnienia atmosferycznego - parametr β_{KWW} jest większy niż 0,7. Co więcej, jak można zobaczyć na Rysunku 6.22., w pobliżu T_g wartość β_{KWW} pozostaje w przybliżeniu taka sama lub jedynie nieznacznie maleje. Podobnie jak ma to miejsce dla PG oraz glicerolu, które stanowią najmniejsze molekuly we wcześniej diskutowanych szeregach materiałów. Z drugiej strony w przypadku obu grup materiałów tj. serii glikolu propylenowego i jego oligomerów oraz glicerolu i dłuższych alkoholi cukrowych, obserwujemy zupełnie odmienny efekt. Dla alkoholi cukrowych szerokość α - relaksacji zwiększa się wraz z wydłużeniem łańcucha węglowego (=większa ilość grup OH w molekule), natomiast dla PG i jego oligomerów podobny skutek może być następstwem większej sztywności molekuł, ze względu na występowanie atomu tlenu w ich łańcuchu węglowym. To ponownie potwierdza wcześniejszą konkluzję, że zdolność do tworzenia bardziej skomplikowanych struktur pojawia się m.in. wraz ze wzrostem liczby grup OH lub dodatkowego atomu tlenu w molekule, co ma ogromne znaczenie dla zwiększenia stopnia kooperatywności dynamiki molekularnej cieczy.

Znając wartość β_{KWW} dla badanych materiałów można przewidzieć położenie relaksacji tzw. Johari-Goldstein (JG) dla danych widm dielektrycznych [65]. Relaksacja typu JG jest najwolniejszą ze wszystkich relaksacji drugorzędowych (β) związaną z ruchem całej molekuly, a nie jedynie danej grupie bocznej [65]. Zwykle obserwuje się ją w pobliżu temperatury zeszklenia. Od wielu lat sądzi się, że wiedza na temat relaksacji JG, stanowi główne źródło informacji o dynamice materiałów w stanie szklistym, kiedy relaksacja strukturalna jest poza oknem pomiarowym. Uważa się również, że jest ona związana z α -relaksacją, będąc pewnego rodzaju jej prekursorem. Istnieje jednak grupa materiałów dla których w stanie przechłodzonych nie obserwuje się dobrze rozwiniętego procesu relaksacji JG, i to nawet w temperaturach poniżej T_g . W przypadku tych materiałów na ich widmach dielektrycznych dla α -relaksacji od strony wysokich częstotliwości widoczne jest skrzydło nadmiarowe (ang. excess wing - EW). Dominuje pogląd, że jest to wysokoczęstotliwościowa strona β -procesu, którego pozostała część maskowana jest pod dominującym i bardzo bliskim leżącym α -procesem. Ilościowo relację między skalami czasowymi α - i JG relaksacji opisuje zaprezentowany przez K. L. Ngai'a tzw. model sprzężeniowy (ang. coupling model) [58,66].

$$\tau_0 = t_c^n \tau_\alpha^{1-n}, \quad (6.6)$$

gdzie τ_0 - prymitywny czas relaksacji, τ_α - czas α -relaksacji (kooperatywnej), t_c (~ 2 ps [67,68]) - mikroskopowy czas relaksacji, poniżej którego molekuly relaksują niezależnie od siebie z czasem τ_0 . Natomiast n to parametr sprzężenia, który jest równy $1-\beta_{KWW}$.

Dla tego modelu odległość skal czasowych między relaksacjami α i β jest związana z szerokością α - procesu. Dlatego gdy obserwujemy na widmach dielektrycznych wąskie relaksacje strukturalne, skale czasowe relaksacji α i β są zbliżone. W tym przypadku tylko wysokoczęstotliwościowe zbrocze β - procesu jest widoczne jako EW. Taki wynik otrzymano nie tylko w przypadku PG, ale także 1,2-BD, 2,3-BD i 1,2-PD. Dla tych dioli, nie widzimy relaksacji drugorzędowej nawet w temperaturach, dla których badane materiały znajdują się w stanie szklistym (Rysunek 6.18. A). Na Rysunku 6.22. A pokazano kilka wybranych widm 2,3-BD zarejestrowanych w pobliżu T_g i dopasowanych odpowiednimi funkcjami KWW. EW objawia się jako „odejście” danych eksperymentalnych od przebiegu funkcji KWW z powodu zmiany nachylenia α - procesu od strony wysokich częstotliwości. Pozycja relaksacji JG wyznaczona na podstawie modelu sprzężeniowego jest wskazywana przez pionową strzałkę dla każdego widma. Zgodnie z oczekiwaniami proces JG jest zlokalizowany w obszarze EW, co jest konsekwencją bardzo wąskich procesów relaksacji strukturalnych (dla wszystkich próbek). Odkrycie to różni się całkowicie od wyników podanych dla wspomnianej powyżej serii alkoholi cukrowych [62]. Począwszy od glicerolu do sorbitolu, seria związków może zostać opisana ogólnym wzorem $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_{(n-2)}-\text{CH}_2\text{OH}$, gdzie n (od 3 do 6) oznacza liczbę atomów węgla w szkielecie molekularnym, a także liczbę grup hydroksylowych. Natomiast grupa badanych dioli różni się wprawdzie między sobą długością łańcucha alkilowego i pozycją grup OH, ale sama liczba grup OH jest zawsze taka sama (= 2). W przypadku wyżej wymienionych alkoholi cukrowych wraz z wydłużeniem głównego łańcucha węglowego zaobserwowano przejście od EW do dobrze rozwiniętego β - procesu [59]. W przypadku pięcio- (ksylitol)

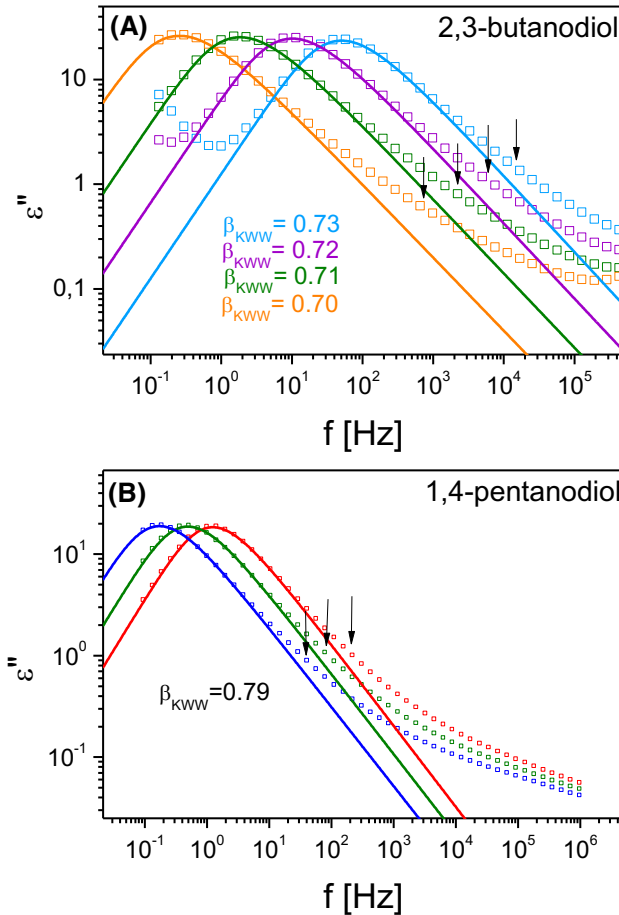
i sześć- (sorbitol) węglowego łańcucha, relaksacja drugorzędowa jest dobrze oddzielony od α - relaksacji i wyraźnie widoczny nawet powyżej T_g . Dla treitolu, który ma cztery węgle w łańcuchu, podobnie jak butanodiol, można zaobserwować w badaniach dielektrycznych w pełni rozwinięty β - proces tylko poniżej T_g [60]. W oparciu o wartości energii aktywacji i położenie obserwowanych relaksacji, dla powyżej grupy materiałów β - procesy opisano jako relaksacje typu JG. Biorąc pod uwagę definicję procesu JG, przyczyna zupełnie innego zachowania w przypadku badanych dioli musi być powiązana z różnicami w architekturze struktur supramolekularnych związanych z występowaniem wiązań wodorowych. Spośród badanej serii dioli dobrze wyseparowana β - relaksacja występuje tylko dla 1,4-PD. Dla temperatur poniżej temperatury zeszklenia, proces ten jest bardzo szeroki (Rysunek 6.18.), natomiast powyżej T_g jest prawie niewidoczna (Rysunek 6.22. B). W oparciu o analizę mapy relaksacji (Rysunek 6.21.) maksimum tego procesu dla temperatur w pobliżu T_g musi znajdować się w obszarze częstotliwości 10^5 - 10^6 Hz, co jest dość odległe od maksimum α - relaksacji. Z drugiej strony, jak już wspomniano, relaksacja strukturalna dla tej próbki jest bardzo wąska (Rysunek 6.18. B i 6.22. B), a położenie procesu JG wyznaczone z CM pokazuje, że relaksacja ta znajduje się bardzo blisko relaksacji strukturalnej, w regionie EW. Tak więc zaobserwowana relaksacja drugorzędowa musi być związana z wewnątrzcząsteczkowymi zmianami konformacyjnymi. W rzeczywistości nie jest zaskakujące, że dla molekuly o dłuższym łańcuchu węglowym, która posiada w swojej architekturze 5 atomów węgla, można zaobserwować wewnątrzcząsteczkową relaksację drugorzędową (γ). Jednak nasuwa się pytanie: dlaczego w przypadku innych badanych dioli, tj. obu butanedioli, jak i 1,2-pentanodiolu, nie można zaobserwować γ - relaksacji? Sięgając do danych

zaprezentowanych w literaturze można zauważyć, że dla materiałów posiadających w głównym łańcuchu alkilowym lub podstawniku 4 atomy węgla (lub więcej) obserwuje się relaksację drugorzędową z energią aktywacji około 20 kJ / mol. Ta obserwacja dotyczy dowolnego typu cieczy, np. Van der Waalsa, na przykładzie ftalanu dibutyli [69], n-butanlu [70], jak również cieczy jonowych: [BMIm] 2 [Co (NCS) 4] [71] lub [BMIm] z innymi anionami [72]. Powyższa energia aktywacji odpowiada energii zmiany konformacji wokół wiązania C2-C3 w butanie, a niewielkie zmiany jej wartości w poszczególnych próbkach można interpretować jako wpływ zawady przestrzennej dla tego rodzaju ruchu. Jednym z powodów, dla których nie możemy zaobserwować wewnątrzcząsteczkowej konwersji 1,2-dioli, może być rozkład potencjału elektrostatycznego na powierzchni cząsteczek. Prawdopodobnie przesunięcie jednej z grup OH wzdłuż łańcucha węglowego i tym samym spowodowanie, że potencjał zostaje rozłożony bardziej równomiernie na obu końcach cząsteczki (Tabela 6.2. B) co nie pozwala na pojawienie się procesu związanego ze zmianami konformacyjnymi w obrębie pojedynczej cząsteczki. Argumentem potwierdzającym tę hipotezę jest nie tylko zachowanie 1,4-PD. Może się wydawać się, że również w przypadku np. 1,3-propanodiolu (1,3-PrD) będzie obecna relaksacja wewnątrzcząsteczkowa. Niestety, podobnie jak dla dioli z położeniem terminalnym grup hydroksylowych, 1,3-PrD łatwo krystalizuje, co nie pozwala na przeprowadzenie w sposób bezproblemowy badań związanych z dynamiką relaksacyjną tego materiału w stanie przechłodzonym lub szklistym. Jednakże na podstawie danych literaturowych wiemy, że mieszanina z glikolem (nawet kiedy PG stanowi ok. 5% masy molowej mieszaniny) eliminuje proces krystalizacji [73]. Wang i współautorzy opublikowali wyniki badań dynamiki

relaksacyjnej mieszanin 1,2-propanodiolu (PG) i 1,3-propanodiolu (1,3-PrD) dla kilku stężeń. Chociaż autorzy twierdzą, że nie zaobserwowano relaksacji drugorzędowej dla badanych próbek, dane przedstawione na Rysunku 1 z ich pracy pokazują, że przy wysokich częstotliwościach (około 10^5 Hz) jest widoczny proces o małej amplitudzie dla mieszaniny z 46% zawartością 1,3- PrD. Niestety, dla mieszaniny o wyższej zawartości 1,3-PrD (95%) dane z tego obszaru częstotliwości nie zostały przedstawiony dla niższych temperatur. Jednak kształt widma w najniższej temperaturze sugeruje, że również w tym przypadku ten sam proces może być obecny poniżej T_g . Dla mieszaniny PG i 1,3-PrD, dodatkowy proces relaksacyjny o niewielkiej amplitudzie, podobnie, jak w przypadku 1,4-PD, nie może być procesem JG, ponieważ, różnica skal czasowych pomiędzy relaksacjami α i drugorzędową jest zdecydowanie zbyt duża (około 7 dekad). Tak więc, musi to być relaksacja wewnątrzcząsteczkowa pochodząca od 1,3-PrD, ponieważ wiadomo, że nie ma takiego procesu dla PG nawet w bardzo niskich temperaturach.

Różnice w dynamice relaksacyjnej wicynalnych dioli i 1,4-PD w stanie szklistym mogą być również wyjaśnione w oparciu o wiedzę co do siły wiązań wodorowych występujących w molekułach, dostępną w literaturze. Teoretyczne badania izomerycznych butanedioli w fazie gazowej wykazały, że chociaż we wszystkich izomerach (1,2-BD; 2,3-BD w obu postaciach stereoizomerycznych, 1,3-BD i 1,4-BD) istnieją wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, jednak dla wicynalnych dioli są one bardzo słabe [74]. Natomiast dla 1,4-BD (którego geometria przypomina 1,4-PD), zaobserwowano znaczny wzrost siły powyższych wiązań co może mieć bezpośrednie przełożenie na zachowanie relaksacji dielektrycznych badanych substancji.

Brak relaksacji drugorzędowej na widmach dielektrycznych może być również związany z pojawieniem się specyficznych struktur supramolekularnych tworzonych przez wiązania wodorowe. Ostatnio Podsiadło i współpracownicy badali problem krystalizacji 2-butanolu i 2,3-butanodiolu pod wysokim ciśnieniem [75]. W trakcie badań zostało pokazane, że cząsteczki 2,3-butanodiolu w badanych warunkach tworzą strukturę zwaną z ang. chicken-wire [75]. W tej strukturze atomy węgla, C2 i C3 są wychwycone, a następnie tworzą heksagonalne wzory, które są utrzymywane przez cztery wiązania wodorowe. W takiej konstrukcji swoboda obrotu wokół C2-C3 musi być bardzo utrudniona. Oczywiście, nie możemy w pełni przyjąć obrazu uzyskanego dla kryształów pod wysokim ciśnieniem do badanych szkieł w ciśnieniu atmosferycznym. Jednak pojawienie się podobnych struktur wydaje się być uzasadnione. Interesujące jest również to, że struktury tworzące wiązania wodorowe w 2-butanolu w podobnych warunkach jak we wspomnianej powyżej publikacji, tworzą helikalne łańcuchy. Uważa się, że podobne struktury w stanie przechłodzony oraz szklistym w monoalkoholach są odpowiedzialne za występowanie relaksacji Debye'a, która jest również bardzo wyraźna w 2-butanolu. Zatem podobieństwo struktur związanych z występowaniem wiązań wodorowych dla kryształów 2-butanolu i przechłodzonych monoalkoholi może potwierdzać pogląd, że również struktury znalezione dla kryształów 2,3-butanodiolu istnieją w stanie szklistym tego materiału.



Rysunek 6.22. Widma strat dielektrycznych (A) 2,3-butanodiolu (w zakresie temperatur od 213K do 201K) i (B) 1,4-pentanodiolu (w zakresie temperatur od 187K do 183K) w funkcji częstotliwości zmierzone izobarycznie w ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze w pobliżu T_g wraz z dodanymi dopasowaniami funkcji KWW. Pozycje procesów JG wyznaczone z modelu CM dla każdego widma są oznaczone pionowymi czarnymi strzałkami.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono szereg pomiarów w warunkach wysokiego ciśnienia. Wpływ zwiększonego ciśnienia na dynamikę materiałów szklanych nie jest problemem trywialnym. Jak pokazują powyżej zaprezentowane wyniki dot. monoalkoholi oraz ich mieszanin z niepolarnym rozpuszczalnikiem wraz ze zwiększaniem ciśnienia zachodzą wyraźne zmiany w strukturach związanych z występowaniem wiązań wodorowych. Jednak stopień tych zmian zależy również od warunków

temperaturowych, w których zachodzi kompresja oraz od liczby grup hydroksylowych w cząsteczce. W związku z tym ruchliwość molekuł znajdujących się w strukturach supramolekularnych zmienia się w zależności od warunków p-T. Powyższe zmiany dot. wiązań wodorowych są odzwierciedlane w dynamice relaksacyjnej materiałów szklistych, np. jako złamanie zasady superpozycji czasowo-temperaturowo-ciśnieniowej (TTPS) dla α - procesu lub wzrostu (zamiast - typowego dla innych grup materiałów - spadku) *parametru kruchości m* z kompresją [63,76]. W celu analizy wpływu ciśnienia na dynamikę relaksacyjną w diolach, zostały przeprowadzone badania w warunkach izotermicznych i izobarycznych w zakresie ciśnień od 0,1 MPa do 1700 MPa. Na Rysunku 6.23. A przedstawiono wybrane widma strat dielektrycznych 1,2-butanodiolu otrzymane podczas chłodzenia izobarycznego w ciśnieniu atmosferycznym oraz izotermicznego zwiększania ciśnienia w temperaturze 248 K. Ze względu na różne warunki (T, p) z obu serii pomiarowych wybrano odpowiednio widma na których położenie procesu strukturalnego w dla obu ścieżek termodynamicznych ma w przybliżeniu taką samą skalę czasową (warunki izochroniczne). Jak można zauważyć, widma uzyskane w tych dwóch typach eksperymentów wyglądają zasadniczo inaczej. W przypadku kompresji amplituda procesu strukturalnego prawie się nie zmienia. Z drugiej strony zauważalny jest wzrost amplitudy tego procesu relaksacyjnego dla danych otrzymanych w wyniku izobarycznego chłodzenia w ciśnieniu atmosferycznym. Dodatkowo, obserwuje się spadek amplitudy relaksacji strukturalnej ze wzrostem ciśnienia w warunkach izochronicznych. Powyższe wyniki są również zgodne z tymi otrzymanymi dla pozostałych badanych dioli. Ponadto, trend ten można również obserwować na Rysunku 6.23. B, gdzie zaprezentowano zmiany siły dielektrycznej ($\Delta\epsilon$)

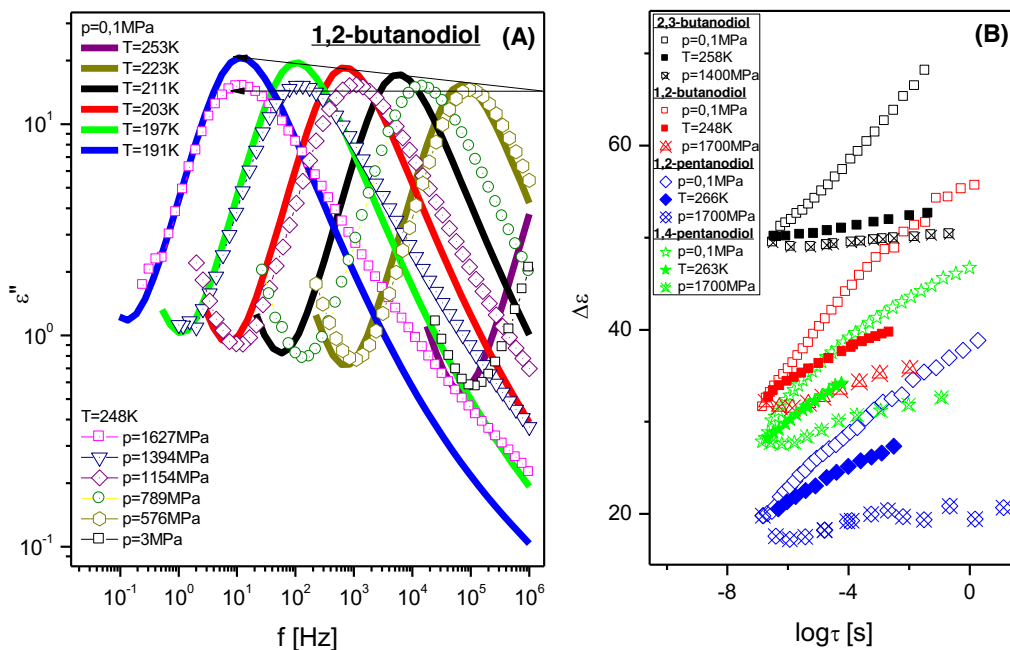
relaksacji strukturalnej w funkcji czasu relaksacji. Przy obniżaniu temperatury w ciśnieniu atmosferycznym (przejście z szybszej do wolniejszej dynamiki molekularnej) wzrasta siła dielektryczna α - procesu: 1,2-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanediol. We wszystkich przypadkach, wraz z izotermicznym wzrostem ciśnienia, zmiany te stają się znacznie mniej wyraźne. Najsilniejszy wzrost $\Delta\epsilon$ obserwuje się dla izobary zmierzonej pod ciśnieniem atmosferycznym. Z drugiej strony, najslabszy wzrost $\Delta\epsilon$ obserwuje się dla tego samego rodzaju eksperymentu, ale przeprowadzonego w warunkach wysokociśnieniowych. Zaprezentowany wynik dostarcza dodatkowego argumentu w dyskusji na temat tego, która zmienna termodynamiczna (p lub T) ma kluczowe znaczenie dla dynamiki materiałów szklistych posiadających wiązania wodorowe. Z równania zaproponowanego przez Kirkwooda i Fröhlicha wiemy, że wzrost siły dielektrycznej związany jest z wyższym efektywnym momentem dipolowym i jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury [50,51].

$$g_k = \frac{9\epsilon_0 k_B T (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{n\mu^2 \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}, \quad (6.7)$$

gdzie μ jest momentem dipolowym, $n = \rho N_A / M$ (ρ gęstość, N_A stała Avogadra, M masa molekularna), k_B stała Boltzmana, natomiast $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m jest przenikalnością elektryczną próżni. ϵ_∞ jest wysokoczęstotliwościową przenikalnością dielektryczną, a ϵ_s jest statystyczną przenikalnością dielektryczną. g_k to współczynnik Kirkwooda (czynnik korelacji międzydipolowych [77]).

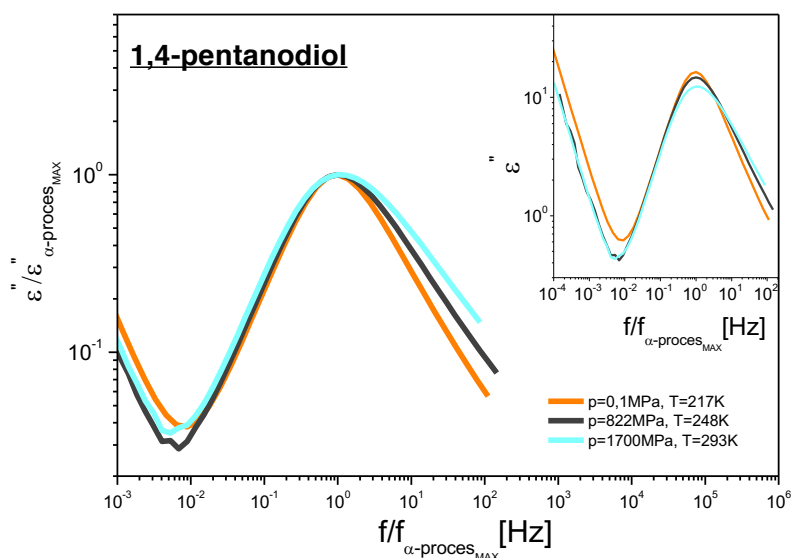
Silny wzrost $\Delta\epsilon$ dla dioli w ciśnieniu atmosferycznym jest niewątpliwie spowodowany tworzeniem silnych supramolekularnych struktur

utrzymywanych przez wiązania wodorowe w niskich temperaturach. Z drugiej strony należy zwrócić uwagę na fakt, że aby obserwować proces relaksacji strukturalnej w tym samym oknie częstotliwości w ciśnieniu atmosferycznym oraz w wysokim ciśnieniu, w drugim przypadku temperatura musi być znacznie wyższa. W wyższej temperaturze energia cieplna cząsteczek jest wystarczająco wysoka, aby wpłynąć na stabilność struktury związanych z występowaniem wiązań wodorowych. A co ważniejsze, tego efektu nie można zrekompensować przez skrócenie odległości między cząsteczkami w wyniku kompresji. To tłumaczy, dlaczego w przypadku izobarycznych i izotermicznych danych otrzymanych przy podwyższonym ciśnieniu obserwujemy jedynie subtelny wzrost $\Delta\epsilon$ zbliżając się do przejścia szklistego.



Rysunek 6.23. (A) Pary widm strat dielektrycznych zmierzone w warunkach izochorycznych dla 1,2-butanodiolu, każda para odpowiada innemu czasowi α -relaksacji. (B) Wytrzymałość dielektryczna $\Delta\epsilon$ α -procesu 1,2-butanodiolu, 2,3-butanodiolu, 1,2-pentanodiolu i 1,4-pentanodiolu w funkcji czasu relaksacji w różnych warunkach p-T.

Na Rysunku 6.24. pokazano wykresy tzw. „master plot” (utworzony przez przesunięcie widm otrzymanych dla danych wysokociśnieniowych i nałożenie na widmo uzyskane w trakcie badania dynamiki relaksacyjnej w warunkach ciśnienia atmosferycznego), które zostały wykorzystane do porównania kształtu α -relaksacji dla 1,4-pentanodiolu w warunkach izochorycznych. Uzyskane dane wskazują na poszerzenie zbocza procesu strukturalnego od strony wysokich częstotliwości wraz ze wzrostem ciśnienia. Podobne wyniki zaobserwowano również w przypadku innych badanych dioli. Złamanie zasady superpozycji TTPS jest typowym zachowaniem dla cieczy tworzących struktury supramolekularne [63,76]. Dodatkowo we wstawce Rysunku 6.24 zaprezentowano dla 1,4-PD, że wraz ze wzrostem ciśnienia maleje amplituda procesu relaksacji strukturalnej w warunkach izochorycznych. Podobnie jak dla wcześniej analizowanego 1,2-BD (Rysunek 6.23. A).



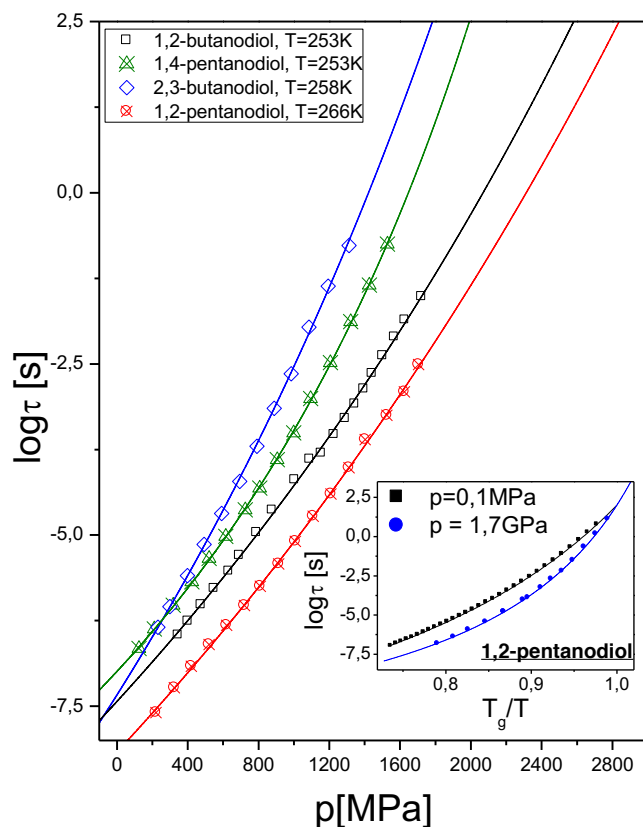
Rysunek 6.24. Wybrane widma strat dielektrycznych zmierzone dla zbliżonego czasu relaksacji procesu α w różnych warunkach p-T dla 1,4-pentanodiolu. Dane zostały przeskalowane przez $\varepsilon''_{\text{max}}$ (w wstawce dane bez skalowania).

Jednym z parametrów, które pozwala na ilościowy opis wpływu wywieranego przez ciśnienie na próbkę, jest współczynnik określający ciśnieniową zależność temperatury zeszklenia dT_g / dp . Ciecze Van der Waalsa charakteryzują się wyższymi wartościami dT_g / dp (na przykład 121 K / MPa dla ftalanu dietylu, 300 K / MPa dla eteru dimetylu krezoloftaleiny) [69,78]. Z kolei dla materiałów z wiązaniami wodorowymi formujących stan szklisty wrażliwość na zmiany ciśnienia jest znacznie mniejsza [48,79]. Na podstawie serii pomiarów w warunkach izobarycznych oraz izotermicznych, byliśmy w stanie określić wartości dT_g / dp dla dioli na podstawie dopasowania danych eksperymentalnych równaniem Andersona-Andersona [80]. Uzyskane parametry przedstawiono w Tabeli 6.2. B. Nie jest zaskakujące, że wartości dT_g / dp dla dioli są bardzo małe i oscylują wokół wartości 40K / GPa. Ponadto istnieją niewielkie różnice między poszczególnymi izomerami. To odkrycie jest zgodne z danymi literaturowymi dla PG, które zostały opublikowane przez Casaliego i Rolanda [64] oraz podobnie jak w przypadku serii glicerol – sorbitol [81], wartości współczynnika dT_g / dp nie zmieniają się znacząco wraz z wydłużeniem szkieletu molekularnego. Z drugiej strony, gdy porównamy nasze wyniki z serią monomeru, dimeru i trimeru glikolu propylenowego, okazuje się, że obserwuje się zupełnie inne zachowanie. W tym przypadku zmiany w łańcuchu alkilowym a co za tym idzie separacji między grupami OH wpływają istotnie na wartość dT_g / dp [81]. Należy jednak zauważyć, że dla szeregu glikolu propylenowego wielkość cząsteczek wzrasta znacząco dzięki oligomeryzacji (np. podwaja się, gdy porównujemy monomer i dimer), pojawia się również dodatkowy atom tlenu pomiędzy poszczególnymi merami, podczas gdy liczba grup hydroksylowych pozostaje stała. Ponadto zwiększa się również dystans między tymi grupami, znajdującymi się na przeciwnych

końcach cząsteczki. W konsekwencji, przy wydłużeniu cząsteczek, wpływ wiązań wodorowych na właściwości materiału maleje i w konsekwencji zaczyna zachowywać się bardziej jak ciecz van der Waalsa, z typowym wzrostem wartości współczynnika dT_g / dp . Należy również raz jeszcze podkreślić, iż w powyższych oligmerach PG występuje również dodatkowy atom tlenu, co w konsekwencji prowadzi do usztywnienia struktury molekularnej.

Również w przypadku badanych dioli, wyznaczono wartości zmiany objętości aktywacji. Parametr ten był dyskutowany w poprzednich rozdziałach rozprawy doktorskiej w kontekście monoalkoholi, jak również mieszanin. W przypadku badanych dioli, ewolucję czasów relaksacji wykreślonych w funkcji ciśnienia przedstawiono na Rysunku 6.25. Ponieważ czasy relaksacji strukturalnej ($\log \tau$) wykazują charakter nieaktywacyjny zależności ciśnieniowej, zależności te zostały opisane przez funkcję VFTH [81]. Wyznaczone wartości ΔV dla badanych dioli znajdują się w 6.2. B. Najniższą wartość otrzymano dla 1,2-butanodiolu ($\Delta V = 12 \pm 2 \text{ cm}^3 / \text{mol}$), natomiast największą wartość dla 2,3-butanodiolu ($\Delta V = 16 \pm 2 \text{ cm}^3 / \text{mol}$). Warto zauważyć, że te wartości są ponownie bardzo małe w porównaniu do typowych cieczy typu van der Waalsa, jak na przykład KDE, dla których $\Delta V = 230 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ [78]. Natomiast porównując z glicerolem dla którego objętość aktywacji wynosi $16 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ [78] wartości otrzymane dla dioli są porównywalne. Na tej podstawie, można wnioskować, że lokalizacja grup OH i długość łańcucha alkilowego w badanych diolach nie wpływa na wartości objętości aktywacji. Dodatkowo, we wstawce Rysunku 6.25., pokazano porównanie zależności czasów relaksacji w funkcji temperatury (wykres Angell'a) dla przypadku 1,2-pentanodiolu zarówno w ciśnieniu

atmosferycznym, jak również w wysokim ciśnieniu $p=1,7$ GPa. Na podstawie uzyskanych zależności zauważono, że podczas wzrostu przyłożonego ciśnienia, wartość *parametru kruchości* rośnie. Także dla innych badanych dioli m rośnie w trakcie kompresji. To zachowanie jest dobrze znane dla innych materiałów tworzących wiązania wodorowe [63,66]. Obserwacja ta potwierdza fakt, że struktury supramolekularne ulegają modyfikacji w warunkach wysokiego ciśnienia i w odpowiednio wysokiej temperaturze. Co ciekawe, wraz ze wzrostem ciśnienia pojawiały się różnice w zachowaniu *parametru kruchości* dla butanodioli i pentanodioli. Gdy próbki zostały skompresowane do $p=1,7$ GPa m wzrósł od $m= 55 \pm 2$ i $m= 49 \pm 2$ do $m= 85 \pm 2$ dla obu pentanodioli. Z kolei dla butanodioli kruchość wzrasta z $m= 51 \pm 2$ i $m= 55 \pm 2$ do $m= 66 \pm 2$, a $m= 62 \pm 2$ odpowiednio dla 12-BD i 23-BD. W związku z powyższym dla pentanedioli, alkoholi o dłuższy łańcuch alkilowy, otrzymujemy pod ciśnieniem wyższe wartości m , w porównaniu do krótszych butanedioli. Co oznacza, że pentanodieole stają się bardziej kruche podczas kompresji.



Rysunek 6.25. Zależności czasów relaksacji w funkcji ciśnienia dla α - procesu dla 1,2-butanodiolu, 2,3-butanodiolu, 1,2-pentanodiolu i 1,4-pentanodiolu. We wstawce zaprezentowano zależność czasów relaksacji α - procesu dla 1,2-pentanodiolu w funkcji temperatury (T_g/T) mierzonej izobarycznie dla ciśnienia atmosferycznego i wysokiego ciśnienia. Linie ciągłe zostały dopasowane za pomocą równania VFTH.

Wyniki zaprezentowane w powyższym rozdziale pokazują, jak znaczącą rolę odgrywa architektura molekularna: zarówno położenie grup OH jak i długość łańcucha cząsteczkowego wpływa na dynamikę relaksacyjną dioli. Znaczące różnice zaobserwowano dla substancji, które różniły się położeniem grup hydroksylowych przy tej samej długości łańcucha węglowego, co pozwoliło dokładnie zbadać wpływ powyższej zmiennej na właściwości dynamiki molekularnej badanych polialkoholi. Badane diole podobnie jak inne

ciecze tworzące fazę szklistą, posiadające wiązania wodorowe w swojej strukturze wykazują stosunkowo małą wrażliwość na ciśnienie, co potwierdzają otrzymane niskie wartości dT_g / dp oraz ΔV . Nawiązując do wartości parametru kruchości wszystkie badane diole mają bardzo zbliżone wartości w warunkach ciśnienia atmosferycznego, natomiast parametr ten wzrasta wraz z kompresją. Dodatkowo, pentanodiole pod ciśnieniem są znacznie bardziej kruche niż butanodiole.

7. Podsumowanie

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawione zostały wyniki badań dynamiki molekularnej monoalkoholi i polialkoholi (dioli), które różniły się między sobą w poszczególnych grupach długością łańcucha alkilowego oraz położeniem grup hydroksylowych. Badania zostały przeprowadzone przy użyciu techniki eksperymentalnej, jaką jest szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna. Metoda ta pozwoliła na monitorowanie ruchów molekularnych badanych materiałów w szerokim zakresie częstotliwości oraz w różnych warunkach ciśnieniowo-temperaturowych.

Głównym celem prowadzonych badań było sprawdzenie jak różnice w budowie molekularnej oraz różne warunki termodynamiczne wpływają na dynamikę molekularną alkoholi prostych oraz dioli. Dodatkowo, zbadano wpływ rozpuszczalnika nieasocjacyjnego na dynamikę relaksacyjną na przykładzie wybranego alkoholu z pojedynczą grupą OH. Mnogość wykonanych serii pomiarowych w przypadku różnych materiałów zapewniła wgląd w naturę zarówno procesu Debye'a, który występuje w monoalkoholach i odzwierciedla własności struktur tworzonych poprzez wiązania wodorowe, jak również α -procesu.

Najważniejsze wyniki oraz wypływające z nich wnioski:

A) Monohydroksy alkohole

- ❖ Dla alkoholi różniących się długością łańcucha alkilowego, 2E1H oraz 2E1B, nie wykazano istotnych różnic w dynamice molekularnej związanej bezpośrednio z obecnością wiązań wodorowych. W obu przypadkach własności relaksacji

Debye'owskiej są do siebie zbliżone w zminiających się warunkach temperaturowo-ciśnieniowych.

- ❖ Wysokie ciśnienia modyfikuje struktury supramolekularne tworzone poprzez wiązania wodorowe, czego odzwierciedleniem są zaobserwowane zmiany w dynamice molekularnej m.in. spadek amplitudy procesu Debye'a w porównaniu z amplitudą tego procesu na widmach otrzymanych w ciśnieniu atmosferycznym.
- ❖ Długość łańcucha węglowego wpływa na dynamikę procesu strukturalnego w różnych warunkach p-T. Badanie 2E1B (cząsteczka o krótszym łańcuchu alkilowym) wykazało większą wrażliwość na ciśnienie α -procesu w porównaniu do 2E1H.
- ❖ Dla 2M3H amplituda dominującego procesu na widmach dielektrycznych jest mniejsza o rząd wielkości w warunkach ciśnienia atmosferycznego w porównaniu do pozostałych badanych alkoholi (2M2H oraz 5M2H) różniących się położeniem grupy hydroksylowej w łańcuchu alkilowym. Powyższa obserwacja wskazuje na znacznie mniejszą liczbę struktur typu łańcuchowego w molekułe 2M3H.
- ❖ Na podstawie otrzymanych danych dla serii pomiarów w warunkach podwyższonego ciśnienia, odnotowano dwa przeciwne zachowania ewolucji procesu Debye'a (wzrost lub spadek amplitudy) w warunkach rosnącego ciśnienia. Co wskazuje na różne zmiany w dynamice molekularnej związanej z obecnością różnych struktur supramolekularnych w badanych alkoholach. Różnice te są związane z różną pozycją grupy hydroksylowej

w łańcuchu węglowym. Na szczególną uwagę zasługuje przypadek 2M3H, w którym do wartości ciśnienia $p=700$ MPa amplituda procesu Debye'a rośnie, a po przekroczeniu danej wartości maleje.

- ❖ Dla 2M3H wartość parametru nachylenia m dla procesu Debye'a osiąga wartość wyższą niż dla α -procesu. Wynik ten wskazuje nie tylko na wyraźne zmiany w architekturze oraz dynamice struktur supramolekularnych. Sugeruje również, że nie tylko m_D rośnie, ale również m_α wzrasta w trakcie kompresji.
- ❖ Nie zaobserwowano zmian w dynamice molekularnej alkoholi prostych w odniesieniu do różnej pozycji w łańcuchu alkilowym grupy metylowej (CH_3).

B) Mieszaniny

- ❖ Wykazano, że istnieje możliwość jednoczesnego badania własności relaksacji Debye'owskiej (odzwierciedlającej własności struktur supramolekularnych) i strukturalnej w szerokim zakresie ciśnień i temperatur w przypadku mieszanin 2-etylo-1-heksanolu z 2-etyloheksyl bromkiem (2E1H/2E1B).
- ❖ Różnica skal czasowych pomiędzy relaksacją Debye'a i strukturalną w mieszaninach jest większa w porównaniu do „czystego“ alkoholu. Dystans pomiędzy procesami zależy od zawartości alkoholu w mieszaninie.
- ❖ Objętość aktywacji (ΔV) dla obu relaksacji maleje wraz ze wzrostem temperatury, spadek ten jest większy dla procesu strukturalnego niż dla relaksacji Debye'a.

- ❖ Temperatura jest zmienną termodynamiczną, która wpływa na liczbę „łańcuchów tymczasowych“, natomiast ich długość pozostaje prawie stała ze zmianą temperatury. Co stanowi zupełnie przeciwny efekt w porównaniu do wpływu ciśnienia. W trakcie kompresji zmienia się długość powyższych łańcuchów (struktur).
- ❖ Zarówno *parametr nachylenia* dla procesu Debye'a, jak również *parametr kruchości* dla α - procesu rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Po raz pierwszy pokazano wprost, że również w przypadku monoalkoholi kruchość rośnie pod wysokim ciśnieniem ($p=1452$ MPa), do tej pory nie było to możliwe do osiągnięcia dla monoalkoholi w wysokim ciśnieniu, ponieważ niezależna analiza obu procesów była utrudniona ze względu na maskowanie α - procesu przez dominujący proces Debye'a
- ❖ Chłodzenie izobaryczne i kompresja izotermiczna powodują wzrost siły dielektrycznej procesu Debye'a, jednakże z różnymi szybkościami dla badanej mieszaniny ($x = 0,69$). Powyższa obserwacja potwierdza, że zmiany energii cieplnej i gęstości próbki mają większy wpływ na $\Delta\epsilon$, niż zmiana tylko gęstości podczas kompresji izotermicznej.

C) Diole

- ❖ Dla 1,4-pentandiolu obserwujemy dobrze wyseparowaną β -relaksację, podczas gdy w przypadku innych badanych dioli widzimy tylko skrzydło nadmiarowe EW. Oznacza to, że

architektura molekularna (pozycja grup OH oraz długość łańcucha molekularnego) odgrywa ważną rolę w dynamice relaksacyjnej dioli.

- ❖ Temperatura zeszklenia (T_g) wzrasta wraz z wydłużeniem łańcucha węglowego (przy zachowaniu tych samych pozycji grup hydroksylowych) pod ciśnieniem atmosferycznym, podczas gdy wartości parametru kruchości m pozostają prawie takie same dla badanych materiałów.
- ❖ Cechą charakterystyczną wszystkich badanych dioli jest bardzo mała szerokość α - procesu w warunkach ciśnienia atmosferycznego - parametr β_{KWW} jest większy niż 0,7. Szerokość relaksacji strukturalnej zwiększa się wraz z długością łańcucha alkilowego oraz zmniejszającym się dystansem między grupami OH w łańcuchu molekularnym.
- ❖ Wyższe wartości *parametru kruchości* po kompresji otrzymano dla pentanedioli w porównaniu do butanodioli. Co oznacza, że diole o dłuższych łańcuchach węglowych stają się bardziej kruche w wysokim ciśnieniu.

8. Spis rysunków i tabel.

Rysunek 1.1. Cząsteczka wody z zaznaczonym trwałym momentem dipolowym.

Rysunek 4.1. Zmiany w czasie polaryzacja dielektryka polarnego po przyłożeniu do badanej próbki prostokątnego impulsu pola elektrycznego E .

Rysunek 4.2. Przykładowe wykresy dyspersji $\varepsilon'(f)$ i absorpcji $\varepsilon''(f)$ elektrycznej dla procesu relaksacji.

Rysunek 5.1. System do pomiarów dielektrycznych firmy Novocontrol GmbH.

Rysunek 5.2. System do pomiarów dielektrycznych w zmieniających się warunkach termodynamicznych p-T (ciśnienie maksymalne p=1,8 GPa).

Rysunek 5.3. System do pomiarów dielektrycznych w zmieniających się warunkach termodynamicznych p-T (ciśnienie maksymalne p=600 MPa). A) komora pomiarowa (oraz jej przekrój boczny), B) pompa automatyczna.

Rysunek 5.4. Schemat celi pomiarowej (kapsuła, kondensator, metalowa obejma uszczelniająca, korek z przepustami elektrycznymi) do pomiarów dielektrycznych w zmieniających się warunkach termodynamicznych p-T (ciśnienie maksymalne p=600 MPa).

Rysunek 6.1. Porównanie widm strat elektrycznych w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu (do p= 1700 MPa) zarówno dla 2E1H, jak

i 2E1B. Wstawka: Widma strat dielektrycznych 2-etylo-1-butanolu w różnych warunkach p-T.

Rysunek 6.2. Ciśnieniowe zależność czasów relaksacji procesu Debye'a (A) i α - procesu (B) w różnych temperaturach dla 2-etylo-1-butanolu i 2-etylo-1-heksanolu.

Rysunek 6.3. Zależność zmian objętości aktywacji 2E1H oraz 2E1B w funkcji temperatury.

Rysunek 6.4. Wybrane widma strat dielektrycznych zmierzone dla tego samego czasu relaksacji procesu Debye'a w różnych warunkach p-T ((A) w ciśnieniu atmosferycznym i (B) wysokim ciśnieniu) dla 2M2H, 2M3H i 5M2H i (C) dla 2E1H i 2E1B w ciśnieniu atmosferycznym.

Rysunek 6.5. Pary widm strat dielektrycznych otrzymane w warunkach izochorycznych dla 2M3H (A) i 2M2H (B).

Rysunek 6.6. Zależność czasów relaksacji dielektrycznej procesu Debye'a i α w 2M3H, 2M2H i 5M2H (wstawka) w funkcji temperatury w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu. Linie ciągłe zostały dopasowane za pomocą równania VFT.

Rysunek 6.7. Zależność siły dielektrycznej $\Delta\epsilon$ procesu Debye'a / Debye_{like} dla 2M3H (A) i 2M2H (B) w funkcji czasu relaksacji w różnych warunkach p-T.

Rysunek 6.8. Wybrane widma dielektryczne dla 2E1H oraz obu mieszanin w których zawartość alkoholu wynosiła odpowiednio $x=0,69$ oraz $x=0,4$.

Rysunek 6.9. Widma strat dielektrycznych dla mieszaniny 2E1H z 2E1Br ($x = 0,69$) zmierzone w różnych warunkach ciśnienia i temperatury. Izobary: (A) $p = 0,1$ MPa i (C) $p = 1452$ MPa, izoterma: (B) $T = 200,15$ K.

Rysunek 6.10. Porównanie widm strat dielektrycznych mieszanin 2E1H z 2E1Br dla stężenia alkoholu (A) $x = 0,69$, (B) $x = 0,4$ zmierzonych w warunkach izochorycznych.

Rysunek 6.11. Stosunek czasów relaksacji procesu Debye'a i α - procesu w funkcji czasu relaksacji strukturalnej otrzymany dla izoterm i izobar dla mieszaniny o stężeniu alkoholu $x=0,69$.

Rysunek 6.12. Zależność (A) ciśnieniowa oraz (B) temperaturowa czasów relaksacji procesów Debye'a i strukturalnego wyznaczone w mieszaninach 2E1H z 2E1Br ($x=0,69$ i $x=0,4$).

Rysunek 6.13. Ewolucja temperaturowej zależności statycznej przenikalności dielektrycznej w mieszaninie $x=0,69$ zarówno dla izobar $p=0,1$ MPa oraz $p=1452$ MPa.

Rysunek 6.14. Ciśnieniowe zależność czasów relaksacji dla mieszaniny 2E1H z 2E1Br ($x = 0,69$) dla obu procesów relaksacyjnych (A) Debye'a i (B) α - procesu w różnych warunkach izotermicznych. (C) Ciśnieniowe zależności

objętości aktywacji wyznaczone dla różnych izoterm dla relaksacji Debye'a.

Rysunek 6.15 Temperaturowe zależności objętości aktywacji wyznaczone dla ciśnienia atmosferycznego dla relaksacji Debye'a oraz relaksacji strukturalnej.

Rysunek 6.16. Zależność czasów relaksacji w funkcji temperatury (T_r/T) (A) w ciśnieniu atmosferycznym zarówno dla czystego 2E1H, jak również dla mieszanin $x= 0,69$ i $x= 0,4$, (B) w mieszaninie $x=0,69$ w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu $p=1452$ MPa dla procesu Debye i α - procesu (C) Zależność ciśnieniowa parametru nachylenia dla relaksacji Debye'a i parametru kruchości dla α - relaksacji pod ciśnieniem atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa) i wysokiego ciśnienia ($p = 1452$ MPa / $p = 1700$ MPa) dla obu mieszanin $x= 0,69$ i $x= 0,4$.

Rysunek 6.17. Zależność siły dielektrycznej $\Delta\varepsilon$ (A) procesu Debye'a (wstawka) α - procesu w funkcji czasu relaksacji w różnych warunkach p-T dla mieszaniny $x= 0,69$.

Rysunek 6.18. Widma strat dielektrycznych (A) 1,2-pentanodiol (B) 1,4-pentanodiol w funkcji częstotliwości zmierzone w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa) w różnych warunkach temperaturowych (w zakresie temperatur od 293 K do 125 K).

Rysunek 6.19. Master plot wybranych widm strat dielektrycznych zmierzony dla tego samego czasu relaksacji α - procesu w różnych warunkach T

w ciśnieniu atmosferycznym dla 1,2-butanodiolu, 2,3-butanodiolu, 1,2-pentanodiolu, 1,4-pentanediol i 1,2-propanodiol.

Rysunek 6.20. Wybrane widma strat dielektrycznych zmierzone dla tych samych warunków p-T dla wszystkich badanych dioli.

Rysunek 6.21. Czas relaksacji dielektrycznej α - relaksacji w funkcji temperatury zeszklenia (T_g) względem temperatury (T) mierzonej izobarycznie w ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa). Linie ciągłe dopasowano za pomocą równania VFT. We wstawce pokazano zależność temperaturowe czasów relaksacji dla α - procesu (wszystkie diole) i β - procesu (1,4-pentanodiol).

Rysunek 6.22. Widma strat dielektrycznych (A) 2,3-butanodiolu (w zakresie temperatur od 213K do 201K) i (B) 1,4-pentanodiolu (w zakresie temperatur od 187K do 183K) w funkcji częstotliwości zmierzone izobarycznie w ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze w pobliżu T_g wraz z dodanymi dopasowaniami funkcji KWW. Pozycje procesów JG wyznaczone z modelu CM dla każdego widma są oznaczone pionowymi czarnymi strzałkami.

Rysunek 6.23. (A) Pary widm strat dielektrycznych zmierzone w warunkach izochorycznych dla 1,2-butanodiolu, każda para odpowiada innemu czasowi α - relaksacji. (B) Wytrzymałość dielektryczna $\Delta\epsilon$ α - procesu 1,2-butanodiolu, 2,3-butanodiolu, 1,2-pentanodiolu i 1,4-pentanodiolu w funkcji czasu relaksacji w różnych warunkach p-T.

Rysunek 6.24. Wybrane widma strat dielektrycznych zmierzone dla zbliżonego czasu relaksacji procesu α w różnych warunkach p-T dla 1,4-pentanodiolu. Dane zostały przeskalowane przez ϵ''_{\max} (w wstawce dane bez skalowania).

Rysunek 6.25. Zależności czasów relaksacji w funkcji ciśnienia dla α - procesu dla 1,2-butanodiolu, 2,3-butanodiolu, 1,2-pentanodiolu i 1,4-pentanodiolu. We wstawce zaprezentowano zależność czasów relaksacji α - procesu dla 1,2-pentanodiolu w funkcji temperatury (T_g/T) mierzonej izobarycznie dla ciśnienia atmosferycznego i wysokiego ciśnienia. Linie ciągłe zostały dopasowane za pomocą równania VFTH.

Tabela 6.1. Wartości parametru kruchość/nachylenia dla poszczególnych mieszanin $x=0,4$ oraz $x=0,69$ wyznaczone dla procesu relaksacji strukturalnej oraz Debye'owskiej.

Tabela 6.2. Własności fizyczno-chemiczne badanych dioli.

(A): temperatura zeszklenia wyznaczona z pomiarów dielektrycznych (w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu) oraz z pomiarów kalorymetrycznych, parametr kruchości m (w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim ciśnieniu),

(B): parametr objętości aktywacji ΔV , parametr dT_g / dp , masa cząsteczkowa i wzór chemiczny badanych alkoholi: 1,2-propanodiolu, 1,2-butanodiolu, 2,3-butanodiolu, 1,2-pentanodiolu i 1,4-pentanodiolu.

9. Literatura

- [1] P.H. Bigg, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1967, 18, 521.
- [2] H.S. Chen, D. Turnbull, *Journal of Applied Physics*, 1969, 40, 4214-4215.
- [3] C. Gainaru, R. Figuli, T. Hecksher, B. Jakobsen, J.C. Dyre, M. Wilhelm, R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112, 098301.
- [4] S. Pawlus, S. Klotz, M. Paluch, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110, 173004.
- [5] P. Sillreñ, A. Matic, M. Karlsson, M. Koza, M. Maccarini, P. Fouquet, M. Götz, Th. Bauer, R. Gulich, P. Lunkenheimer, et al., *J. Chem. Phys.*, 2014, 140, 124501.
- [6] Y. Gao, W. Tu, Z. Chen, Y. Tian, R. Liu, L.-M. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2013, 139, 164504.
- [7] R. Böhmer, C. Gainaru, R. Richert, *Phys. Rep.*, 2014, 545, 125–195.
- [8] C. Gainaru, M. Wikarek, S. Pawlus, M. Paluch, R. Figuli, M. Wilhelm, T. Hecksher, B. Jakobsen, J. C. Dyre, R. Böhmer, *Colloid Polym. Sci.*, 2014, 292, 1913–1921.
- [9] H. Huth, L.-M. Wang, C. Schick, R. Richert, *J. Chem. Phys.*, 2007, 126, 104503.
- [10] G. Power, M. Nagaraj, J. K. Vij, G. P. Johari, *J. Chem. Phys.*, 2011, 134, 044525.
- [11] S. Pawlus, M. Paluch, M. Dzida, *Phys. Rev. E*, 2011, 84, 031503.
- [12] C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E.A. Rössler, R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105, 258303.
- [13] A. Reiser, G. Kasper, C. Gainaru, R. Böhmer, *J. Chem. Phys.*, 2010, 132, 181101.
- [14] T. El Goresy, R. Böhmer, *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 154520.
- [15] S. Pawlus, M. Wikarek, C. Gainaru, M. Paluch, R. Böhmer, *J. Chem. Phys.*, 2013, 139, 064501.

-
- [16] A. Z. Hryniewicz, E. Rokita, *Metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [17] W. Dannhauser, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 1911.
- [18] S. Bauer, K. Burlafinger, C. Gainaru, P. Lunkenheimer, Hiller, A. Loidl, R. Böhmer, *J. Chem. Phys.*, 2013, 138, 09450.
- [19] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 5560.
- [20] R. Casalini, C. M. Roland, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91, 015702.
- [21] J. Wuttke, I. Chang, F. Fujara, W. Petry, *Physica B*, 1997, 234–236, 431–432.
- [22] Y.E. Ryabov, Y. Hayashi, A. Gutina, Y. Feldman, *Phys. Rev. B*, 2003, 67, 132202.
- [23] C. Gainaru, S. Kastner, F. Mayr, P. Lunkenheimer, S. Schildmann, H. J. Weber, W. Hiller, A. Loidl, R. Boehmer, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107, 118304.
- [24] C. Gainaru, S. Schildmann, R. Boehmer, *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 174510.
- [25] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, 13, 131-133.
- [26] S. Pawlus, M. Paluch, M. Nagaraj, J.K. Vij, *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 084507.
- [27] C. Gainaru, M. Wikarek, S. Pawlus, M. Paluch, R. Figuli, M. Wilhelm, T. Hecksher, B. Jakobsen, J.C. Dyre, R. Böhmer, *Colloid Polym. Sci.*, 2014, 292, 1913–1921.
- [28] W. Dannhauser, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 1911.
- [29] L.P. Singh, C. Alba-Simionesco, R. Richert, *J. Chem. Phys.*, 2013, 139, 144503.
- [30] H. Vogel, *Phys. Z.*, 1921, 22, 645.

-
- [31] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, 8, 339.
- [32] G. Tammann, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1926, 156, 245.
- [33] W. Kauzmann, *Chemical Reviews*, 1948, 43 (2), 219–256.
- [34] D. Fragiadakis, C.M. Roland, R. Casalini, *J. Chem. Phys.*, 2010 132, 144505, (2010).
- [35] C.M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, R. Casalini, *Rep. Prog. Phys.*, 2005, 68, 1405.
- [36] H. Forsman, P. Andersson, G. Backstrom, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1986, 82, 857–868.
- [37] P. Daumezo, R. Heitz, *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 5704.
- [38] S. S. N. Murthy, M. Tyagi, *J. Sol. Chem.*, 2002, 31, 33; *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 3837.
- [39] G. Power, J. K. Vij, G. P. Johari, *J. Chem. Phys.*, 2007, 126, 034512.
- [40] C. Lederle, W. Hiller, C. Gainaru, R. Böhmer, *J. Chem. Phys.*, 2011, 134, 064512.
- [41] M. Preuß, C. Gainaru, T. Hecksher, S. Bauer, J. C. Dyre, R. Richert, R. Böhmer, *J. Chem. Phys.*, 2012, 137, 144502.
- [42] S. Bauer, K. Burlafinger, C. Gainaru, P. Lunkenheimer, W. Hiller, A. Loidl, R. Böhmer, *J. Chem. Phys.*, 2013, 138, 094505.
- [43] G. Strobl, *The Physics of Polymers*. Springer, 1997, Berlin
- [44] N. Lou, Y. Wang, X. Li, H. Li, P. Wang, C. Wesdemiotis, A. P. Sokolov, H. Xiong, *Macromolecules*, 2013, 46 (8), 3160–3166.
- [45] C. Gainaru, R. Figuli, T. Hecksher, B. Jakobsen, J.C. Dyre, M. Wilhelm, R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.*, 2014 112, 098301.
- [46] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer

2003

- [47] R. Böhmer, R.V. Chamberlin, G. Diezemann, B. Geil, A. Heuer, G. Hinze, S.C. Kuebler, R. Richert, B. Schiener, H. Sillescu, H.W. Spiess, U. Tracht, M. Wilhelm, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 235–237, 1-9.
- [48] M. Paluch, R. Casalini, S. Hensel-Bielowka, C. M. Roland, *J. Chem. Phys.*, 2002, 116, 9839.
- [49] M. Wikarek, S. Pawlus, S.N. Tripathy, A. Szulc, M. Paluch, *J Phys Chem B.*, 2016, 120(25), 5744-52.
- [50] V. I. Zhuravlev, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 90, 1578.
- [51] V.I. Zhuravlev, N. V. Lifanova, T. M. Usacheva, E. P. Vydrina, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 82, 2.
- [52] L. De Francesco, M. Cutroni, A. Mandanici, *Philos. Mag. B*, 2002, 82, 5.
- [53] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, E. Rössler, *J. Mol. Struct.*, 1999, 479, 201.
- [54] S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89, 025704.
- [55] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 5560.
- [56] S. Hensel-Bielowka, J. R. Sangoro, Z. Wojnarowska, L. Hawelek, M. Paluch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 9300-9307.
- [57] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.*, 1993, 99, 4201.
- [58] C. León, K. L. Ngai, and C. M. Roland, *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110, 11585.
- [59] A. Döβ, M. Paluch, H. Sillescu, G. Hinze, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88, 095701.
- [60] A. Döβ, M. Paluch, H. Sillescu, G. Hinze, *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 6582.

-
- [61] V. I. Zhuravlev, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 90, 1578.
- [62] S. Hensel-Bielowka, S. Pawlus, C. M. Roland, J. Ziolo, M. Paluch, *Phys. Rev. E*, 2004, 69, 050501(R).
- [63] S. Pawlus, M. Paluch, J. Ziolo, C. M. Roland, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21, 332101.
- [64] R. Casalini, C. M. Roland, *Journal of Chemical Physics*, 2003, 119, 11951.
- [65] R. Casalini, C. M. Roland, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102, 035701.
- [66] K. L. Ngai, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15, S1107.
- [67] K. L. Ngai, K. Y. Tsang, *Phys. Rev. E*, 1999, 60, 4511.
- [68] K. Nelson, *American Chemical Society, Washington DC*, 1997, 4, 45.
- [69] S. Pawlus, M. Paluch, M. Sekula, K. L. Ngai, S. J. Rzoska, J. Ziolo, 2003, 68, 021503.
- [70] M. H. Jensen, C. Alba-Simionesco, K. Niss, T. Hecksher, *J. Chem. Phys.*, 2015, 143, 134501.
- [71] S. Hensel-Bielowka, Z. Wojnarowska, M. Dzida, E. Zorębski, M. Zorębski, M. Geppert-Rybczyńska, T. Peppel, K. Grzybowska, Y. Wang, A.P. Sokolov, M. Paluch, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 35.
- [72] A. Rivera, E.A. Rossler, *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 212201.
- [73] L. Wang, Y. Zhao, M. Sun, R. Liu, Y. Tian, *Phys. Rev.*, 2010, 82, 062502.
- [74] A. J. Lopes Jesus, Mario T. S. Rosado, M. Luisa P. Leitao, Jose S. Redinha, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 3891-3897.
- [75] M. Podsiadło, E. Patyk, A. Katrusiak, *CrystEngComm*, 2012, 14, 6419–6423.
- [76] K. Grzybowska, S. Pawlus, M. Mierzwa, M. Paluch, K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 144507.

[77] J.G. Kirkwood, *J Chem Phys*, 1939, 7, 911.

[78] M. Paluch, K. L. Ngai, S. Hensel-Bielowka, *J. Chem. Phys.*, 2001, 114, 10872.

[79] T. Atake, C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 3218.

[80] S. P. Andersson, O. Andersson, *Macromolecules*, 1998, 31, 2999.

[81] C. M. Roland, S Hensel-Bielowka, M Paluch, R Casalini, *Rep. Prog. Phys.*, 2005, 68, 1405.