

Diss. ETH No. 10924

**LOCAL STRUCTURAL HETEROGENEITIES IN
POLYMER GLASSES AND PERTURBED SINGLE
CRYSTAL LATTICES : INVESTIGATIONS ON
POLY(METHYL METHACRYLATE) AND
POTASSIUM NIOBATE**

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology
Zürich
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Stephan Pfändler

Dipl. Phys. ETH
born March 22, 1965
citizen of Flawil (SG)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. Kind, examiner
Prof. Dr. P. Günter, co-examiner
Prof Dr. B.H. Meier, co-examiner

1995

Abstract

The reorientational motion of the ester methyl group in the polymer glass poly(methyl methacrylate) (PMMA) around its C_3 symmetry axis is hindered by a threefold potential which is predominantly formed by neighboring atoms. Below the glass transition temperature, where the motion of the polymer main chains is frozen in, the ester methyl groups still perform thermally activated classical jumps over the potential barriers. The spatial heterogeneity of this jump motion is closely related to the structural heterogeneity of PMMA in the glassy state, since different micro-environments of the ester methyl groups within the sample lead to different hindering potentials and thus to different dynamic properties.

Quadrupole perturbed nuclear magnetic resonance (NMR-NQR) using the spin of the deuteron is a powerful tool to study the dynamic properties of the deuterated ester methyl group in PMMA. This is because the quadrupole interaction is a single particle interaction and the rotational motion of single methyl rotors can thus be monitored individually.

From room temperature down to 70 K, the deuteron NMR spectra reveal the typical motionally narrowed Pake pattern indicating reorientation rates well above the quadrupole coupling constant of $e^2qQ/h = 152$ kHz. Below 70 K, a diffuse line shape transition is observed as a consequence of a broad probability distribution of activation energies for the jump motion.

This distribution is investigated quantitatively by means of frequency resolved spin lattice relaxation studies. The strongly non-exponential relaxation behavior results from a distribution of relaxation rates which can unambiguously be assigned to a distribution of auto-correlation times τ_c for the rotational motion. In particular, the relaxation can be well described by a temperature dependent log-Gaussian distribution of τ_c , which is caused by a temperature independent Gaussian distribution of activation energies with a mean value of 58 meV and a standard deviation of 21 meV. This reflects the structural heterogeneity of the sample.

Both, line shape transition studies and spin lattice relaxation measurements, lead quantitatively to the same distribution of activation energies which is responsible for the dynamics of the ester methyl group in PMMA over a wide range of rotational frequencies.

Moreover, the NMR results are compatible with quasielastic neutron scattering experiments performed on protonated ester methyl groups in PMMA by another research group.

The structural changes in the neighborhood of lattice defects in iron doped single crystals of potassium niobate (KNbO_3) can be observed by means of NMR-NQR measurements. Photoinduced electric space charge fields can be written into these crystals which should be observable as electric field gradient changes at the nuclear sites.

Because of its strong covalent bonding in the oxygen octahedron the ^{93}Nb nucleus is electrically well shielded from the influence of crystal defects which are not in its closest neighborhood. Therefore, the ^{93}Nb nucleus is a very local probe and the crystal quality has no influence on the NMR line shape. However, the spin lattice relaxation of ^{93}Nb , which is of magnetic nature, depends on the concentration of paramagnetic iron centers in the crystal.

In contrast, the ionically bonded and hence non-local probe ^{39}K reveals this information on the crystal quality through the NMR line shape which shows an anisotropic inhomogeneous line broadening due to the influence of lattice impurities on the electric field gradient tensor at the K site.

The corresponding experimental methods are, however, extremely time consuming and can thus not be used for more detailed investigations. An enhancement of the low ^{39}K NMR signal intensity by cross polarization techniques via ^{93}Nb failed because of specific sample properties.

Zusammenfassung

Die Drehbewegung der Estermethylgruppe im Polymerglas Polymethylmethacrylat (PMMA) um ihre C_3 -Symmetrieachse wird durch ein Dreimuldenpotential behindert, das vor allem durch die Nachbaratome gebildet wird. Auch unterhalb der Glasübergangstemperatur, wo die Bewegungen der Polymer-Hauptketten eingefroren sind, führen die Estermethylgruppen thermisch aktivierte, klassische Sprünge über die Potentialbarriere aus. Die räumliche Heterogenität dieser Sprungbewegung ist eng verknüpft mit der strukturellen Heterogenität des Polymerglases PMMA, da verschiedene mikroskopische Umgebungen der Estermethylgruppen innerhalb der Probe zu verschiedenen Hinderungspotentialen und dadurch zu verschiedenen dynamischen Eigenschaften führen.

Quadrupol gestörte magnetische Kernspinresonanz (NMR-NQR) an den Spins der Deuteronen ist eine hervorragend geeignete Methode, um die dynamischen Eigenschaften von deuterierten Estermethylgruppen in PMMA zu untersuchen. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Quadrupolwechselwirkung eine Einteilchen-Wechselwirkung ist und deshalb die Bewegung einzelner Methyloren individuell beobachtet werden kann.

Von Raumtemperatur bis hinunter auf 70 K bestehen die NMR-Spektren der Deuteronen aus den durch die Bewegung typisch verschmälerten Pake'schen Mustern, die auf Sprungraten hinweisen, die deutlich über der Quadrupolkopplungskonstanten $e^2qQ/h = 152$ kHz liegen. Unterhalb von 70 K wird als Folge einer breiten Wahrscheinlichkeitsverteilung von Aktivierungsenergien der Sprungbewegung eine diffuse Linienformumwandlung beobachtet.

Diese Verteilung wird mit Hilfe von frequenz aufgelösten Spin-Gitter Relaxationsmessungen quantitativ untersucht. Das stark nicht-exponentielle Relaxationsverhalten ergibt sich aus einer Verteilung von Relaxationsraten, die eindeutig einer Verteilung von Autokorrelationszeiten τ_c der Drehbewegung zugeordnet werden kann. Insbesondere kann die Relaxation durch eine temperaturabhängige log-Gauss'sche Verteilung von τ_c gut beschrieben werden. Diese wird durch eine temperaturunabhängige Gauss'sche Verteilung von Aktivierungsenergien mit einem Mittelwert von 58 meV und einer Standardabweichung von 21 meV verursacht. Diese widerspiegelt die strukturelle Heterogenität der Probe.

Sowohl Linienformumwandlungs- wie Spin-Gitter Relaxationsexperimente führen quantitativ auf dieselbe Verteilung von Aktivierungsenergien, die demnach für die Dynamik der Estermethylgruppe in PMMA über einen breiten Bereich von Rotationsfrequenzen verantwortlich ist.

Ferner sind die NMR Resultate mit Experimenten im Gebiet der Quasielastischen Neutronenstreuung verträglich, die an protonierten Estermethygruppen in PMMA in einer anderen Forschungsgruppe durchgeführt wurden.

Strukturelle Veränderungen in der Nachbarschaft von Gitterdefekten in Eisen-dotierten Kaliumniobat-Einkristallen (KNbO_3) können mit Hilfe von NMR-NQR Messungen beobachtet werden. In diese Kristalle können photoinduzierte elektrische Raumladungsfelder geschrieben werden, die als Veränderungen des elektrischen Feldgradienten am Ort der Kerne beobachtbar sein sollten.

Durch seine kovalenten Bindungen im Sauerstoffoktaeder ist der ^{93}Nb Kern elektrisch sehr gut abgeschirmt von Kristalldefekten, die nicht in seiner unmittelbaren Umgebung liegen. Der ^{93}Nb Kern ist deshalb eine sehr lokale Sonde, wodurch die Kristallqualität keinen Einfluss auf die NMR Linienform hat. Immerhin hängt die Spin-Gitter Relaxation von ^{93}Nb , die magnetischer Natur ist, von der Konzentration der paramagnetischen Eisenzentren im Kristall ab.

Die ionisch gebundene and deshalb nichtlokale Sonde ^{39}K offenbart diese Information über die Kristallqualität, indem ihre Linienform eine anisotrope inhomogene Linienverbreiterung zeigt, die von den Einflüssen der Kristalldefekte auf den elektrischen Feldgradienten am Ort der Kaliumgitterplätze herrührt.

Die dazugehörigen experimentellen Messmethoden sind extrem zeitaufwendig und deshalb für detailliertere Untersuchungen nicht geeignet. Eine Erhöhung der sehr geringen NMR Signalintensität des ^{39}K -Kerns durch Kreuzpolarisationstechniken via ^{93}Nb misslang wegen spezifischen Eigenschaften der Probe.