

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

8.4

**ETUDE DES POLYMERES SOLIDES
PAR RESONANCE MAGNETIQUE***par**Rudolf LENK*

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Rapport CEA-R-3651**1969**

Da

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3651 - LENK Rudolf

ETUDE DES POLYMERES SOLIDES PAR RESONANCE
MAGNETIQUE

Sommaire. - Cette étude est une recherche bibliographique sur l'application de la résonance magnétique nucléaire (RMN) aux polymères solides.

Dans la première partie théorique on discute les éléments de la théorie de RMN, nécessaires pour l'étude des propriétés des polymères solides : la méthode des moments, la relaxation nucléaire et la distribution des temps de corrélation.

La deuxième partie présente les résultats des expériences.

1969

45 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R-3651 - LENK Rudolf

MAGNETIC RESONANCE STUDIES OF SOLID POLYMERS

Summary. - This paper is a review of the application of nuclear magnetic resonance (NMR) to solid polymers.

In the first, theoretical part, the elements of the theory of NMR, which are necessary for the study of the properties of solid polymers are discussed : the moments method, nuclear relaxation and the distribution of correlation times.

In the second part the experimental results are presented.

1969

45 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7^e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- | | |
|---|--|
| 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS | B. PHYSIQUE |
| | B. 1 Accélérateurs |
| | B. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements |
| | B. 3 Physique des plasmas |
| | B. 4 Physique des états condensés de la matière |
| | B. 5 Physique corpusculaire à haute énergie |
| | B. 6 Physique nucléaire |
| | B. 7 Electronique quantique, lasers |
| 2. BIOLOGIE ET MEDECINE | 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES |
| 2. 1 Biologie générale | |
| 2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie | |
| 2. 3 Médecine du travail | |
| 2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie | |
| 2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine | |
| 3. CHIMIE | 10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS |
| 3. 1 Chimie générale | 10. 1 Protection sanitaire |
| 3. 2 Chimie analytique | 10. 2 Contrôle des rayonnements |
| 3. 3 Procédés de séparation | 10. 3 Traitement des effluents |
| 3. 4 Radiochimie | |
| 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE | 11. SEPARATION DES ISOTOPES |
| 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE | 12. TECHNIQUES |
| 6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX | 12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide |
| 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux | 12. 2 Techniques des températures extrêmes |
| 6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux | 12. 3 Mécanique et outillage |
| 6. 3 Corrosion | |
| 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS | 13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE |
| 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs | 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines |
| 7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité | 13. 2 Divers (documentation, administration, législation, etc...) |
| 7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs | 14. ETUDES ECONOMIQUES ET PROGRAMMES |

- Rapport CEA-R-3651 -

ETUDE DES POLYMERES SOLIDES PAR RESONANCE MAGNETIQUE

par

Rudolf LENK

ERRATUM

Le présent tirage du rapport CEA-R-3651 annule et remplace celui que vous avez antérieurement reçu.

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

- Rapport CEA-R-3651 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Laboratoire de Résonance Magnétique
et
Département de Recherches ELF-ERAP

ETUDE DES POLYMERES SOLIDES
PAR RESONANCE MAGNETIQUE

par

Rudolf LENK
(Note Technique RE 68-02)

- Janvier 1969 -

ETUDE DES POLYMERES SOLIDES PAR RESONANCE MAGNETIQUE

I - THEORIE

I.1 - Introduction

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) sont différents dans les liquides et dans les solides.

Dans les liquides, les interactions dipolaires sont moyennées à zéro par les mouvements moléculaires. L'allure du spectre dépend des déplacements chimiques entre noyaux magnétiquement inéquivalents, des couplages indirects entre spins nucléaires et des divers mécanismes de relaxation.

Dans les solides, la largeur des raies est due à l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques nucléaires. Les déplacements chimiques et les interactions dipolaires indirectes sont beaucoup plus faibles que la largeur des raies et ne sont donc pas décelables. Le spectre est, la plupart du temps, constitué d'une raie unique. Les paramètres expérimentaux sont alors les suivants : forme, largeur, et moment de la raie spectrale, mesures des temps de relaxation longitudinaux et transversaux.

Un moment magnétique \vec{M} produit à la distance \vec{r} un champ magnétique \vec{H}_{loc} :

$$\vec{H}_{loc} = - \frac{\vec{M}}{r^3} + 3 \frac{\vec{M} \cdot \vec{r}}{r^5} \vec{r} \quad (I.1.1.)$$

Dans ce champ, un dipôle \vec{M}' acquiert l'énergie potentielle :

$$\begin{aligned} V' &= - (\vec{M}' \cdot \vec{H}_{loc}) \\ &= \frac{\vec{M}' \cdot \vec{M}}{r^3} - 3 \frac{(\vec{M} \cdot \vec{r})(\vec{M}' \cdot \vec{r}')}{r^5} \end{aligned} \quad (I.1.2)$$

On peut développer l'hamiltonien d'interaction dipolaire sur la base de (I.1.2) [1] et [2] :

$$\begin{aligned}
 H_{dd} = & \left[I_z I'_z - \frac{1}{4} (I_+ I'_- + I_- I'_+) \right] F_0 \\
 & + (I_+ I'_z + I_z I'_+) F_1 + (I_- I'_z + I_z I'_-) F_1^* \\
 & + I_+ I'_+ F_2 + I_- I'_- F_2^*
 \end{aligned} \tag{I.1.3}$$

où =

$$\begin{aligned}
 F_0 &= k (1 - 3 \cos^2 \theta) \\
 F_1 &= -\frac{3}{2} k \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\
 F_2 &= -\frac{3}{4} k \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\
 k &= \frac{\hbar^2 \gamma^2}{b^3}
 \end{aligned}$$

b est la distance entre les spins \vec{I} et \vec{I}'

En présence de mouvement, θ et φ sont des fonctions du temps. Il en résulte que F_0 , F_1 et F_2 sont également des fonctions du temps.

La présentation de l'hamiltonien dipolaire sous la forme (I.1.3) permet de séparer les opérateurs de spins qui agissent dans l'espace des vecteurs de spins, des fonctions des variables géométriques r , θ et φ qui opèrent dans l'espace géométrique du système moléculaire.

I.2 - Moments des raies spectrales

VAN VLECK [3] a montré qu'il est impossible de calculer exactement la forme de la raie spectrale dans le cas général. Par contre, il est toujours possible de déterminer exactement son second moment.

Le moment d'ordre $2n$ d'une raie spectrale $g(x)$ est défini par :

$$\langle \omega^{2n} \rangle = \frac{\int x^{2n} g(x) dx}{\int g(x) dx} \tag{I.2.1}$$

En particulier, si la fonction de forme de la raie est donnée par l'intégrale de Fourier :

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \tag{I.2.2}$$

la transformée inverse est :

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) e^{i\omega t} dt \tag{I.2.3}$$

dont les dérivées successives ont la forme :

$$G^{(k)}(t) = i^k \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^k g(\omega) e^{i\omega t} d\omega \tag{I.2.4}$$

On peut alors définir les moments [4] par :

$$\langle \omega^{2n} \rangle = (-i)^{2n} \frac{[G^{(2n)}(t)]_{t=0}}{G(0)} \tag{I.2.5}$$

On peut également écrire le second moment sous la forme :

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\langle HM_x - M_x H \rangle}{\hbar^2 \langle M_x^2 \rangle} \tag{I.2.6}$$

Dans l'approximation des hautes températures :

$$\langle \omega^2 \rangle = - \frac{\text{Tr} (HM_x - M_x H)^2}{\hbar^2 \text{Tr} (M_x^2)} \tag{I.2.7}$$

soit, pour l'hamiltonien dipolaire (I.1.3) :

$$\langle \omega^2 \rangle_{dd} = \frac{3}{16 \pi^2} \gamma^4 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{N} \sum_{ij} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{r_{ij}^2} \tag{I.2.8}$$

Dans un échantillon polycristallin, on peut prendre la moyenne, en considérant tous les angles θ comme également probables :

$$\overline{\langle \omega^2 \rangle}_{dd} = \frac{3}{20 \pi^2} \gamma^4 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{N} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \tag{I.2.9}$$

Soit dans le cas particulier de protons dans un réseau rigide polycristallin :

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{720}{N} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \tag{I.2.10}$$

Si la distance r_{ij} entre protons est exprimée en Å, le second moment est calculé en Gauss².

Le calcul du second moment à partir de (I.2.10) suppose évidemment qu'on connaît la structure cristalline et moléculaire du corps étudié.

Par exemple :

$$\text{Groupe CH}_3 \quad (r = 1,79 \text{ \AA})$$

$$\langle \omega^2 \rangle = 22,5 \text{ Gauss}^2$$

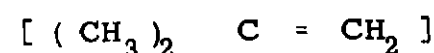
Groupe C_n H_{2n+1} (ANDREW [5])

$$\langle \omega^2 \rangle = \left[18,5 + \frac{19,1}{n+1} \right] \text{ Gauss}^2 \quad (\text{I.2.11})$$

Le cas du benzène normal et deutérié a été décrit par ANDREW et EADES [6].

Dans les polymères, le calcul est plus complexe, car la stéréoconfiguration de la chaîne n'est pas toujours connue. Inversement, la mesure du second moment peut servir à la détermination de la configuration des chaînes.

POWLES [7] a ainsi étudié le polyisobutylène (PIB). Le second moment de la raie expérimentale est de 41 Gauss². Pour le monomère d'isobutylène :



le calcul du second moment donne :

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{6}{8} \langle \omega^2 \rangle_{\text{CH}_3} + \frac{2}{8} \langle \omega^2 \rangle_{\text{CH}_2} = 19,7 \text{ Gauss}^2.$$

Cette valeur est différente du second moment expérimental, car le calcul a négligé les interactions entre protons appartenant à des segments voisins dans la chaîne.

Plusieurs modèles de configurations ont été essayés : le modèle "zig-zag" plan qui présente une importante contribution stérique 67,5 Gauss². POWLES envisage également plusieurs configurations en hélices. Avec l'une d'elles, caractérisée par l'angle C - CH₂ = 126°, la valeur théorique de 40,6 Gauss² est très voisine de la valeur mesurée.

MIYAKE [8] a traité le cas des polymères amorphes où intervient la régularité des chaînes décrite par un paramètre r. Pour le polyéthylène, il trouve :

$$\langle \omega^2 \rangle = 18,8 - 2,08 r + 0,72 r^2 \text{ Gauss}^2$$

Pour le polytétrafluoroéthylène :

$$\langle \omega^2 \rangle = 7,86 - 1,46 r + 0,63 r^2 \text{ Gauss}^2$$

Dans l'état cristallin, r = 0

Remarque :

(I.2.7) donne la valeur du second moment aux températures élevées. L'expression générale a été établie par DOLGOPOLOV et ZHOLOGOLEV [9].

Détermination expérimentale

Les spectromètres de RMN conduisent habituellement aux dérivées g' (ω). Le moment d'ordre 2n de la dérivée est donné par :

$$\langle \omega^{2n} \rangle = \frac{1}{2n+1} \frac{\int \omega^{2n+1} g'(\omega) d\omega}{\int \omega g'(\omega) d\omega} \quad (\text{I.2.12})$$

Pratiquement, on divise la courbe en éléments étroits de largeur n et on remplace les intégrales par des sommations :

$$\begin{aligned} \langle \omega^{2n} \rangle &= \frac{\sum_m (mh)^{2n+1} g'(mh) \cdot h}{(2n+1) \sum_m m g'(mh) \cdot h} \\ &= \frac{1}{2n+1} \cdot \frac{\sum_m m^{2n+1} g'(mh)}{\sum_m m g'(mh)} h^{2n} \end{aligned} \quad (\text{I.2.13})$$

La modulation du champ magnétique, qui permet d'obtenir la dérivée après détection synchrone, peut modifier le second moment de la raie expérimentale : si l'amplitude h_m de la modulation est trop grande, la raie est artificiellement élargie. ANDREW [10] a calculé la correction à apporter à la valeur du second moment mesurée en présence d'une modulation du champ magnétique :

$$\langle \omega^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle' - \frac{h_m^2}{4} \quad (\text{I.2.14})$$

⟨ω²⟩ est le second moment réel et ⟨ω²⟩', le second moment mesuré. Une analyse plus détaillée de cette correction est donnée par MYERS et PUTZER [11].

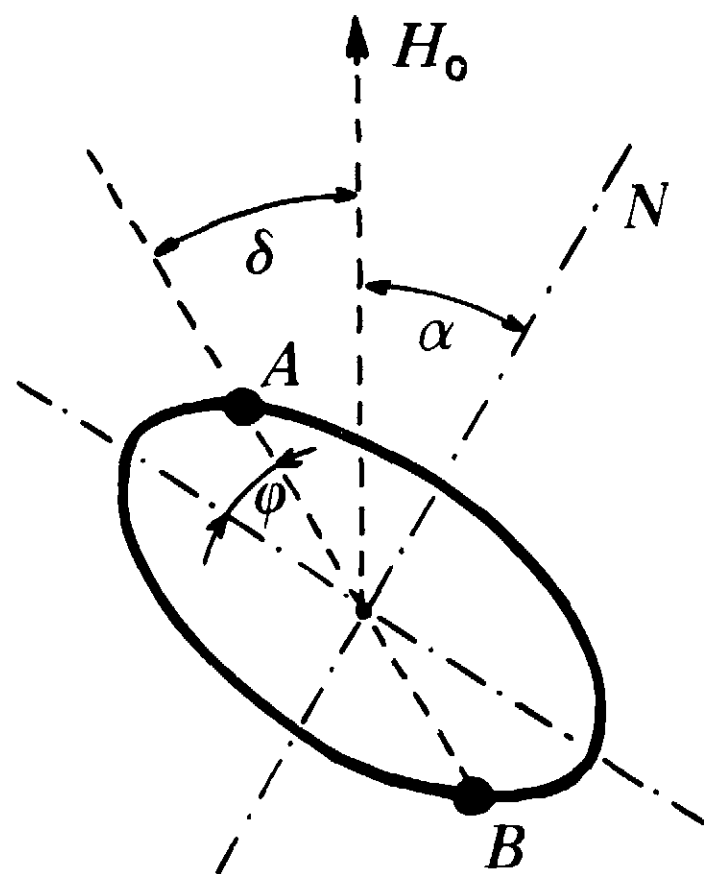
Il est souvent utile de comparer les seconds moments de raies de même forme : on montre que le second moment varie comme le cube de la largeur de la raie, pour une forme de raie donnée :

$$\frac{\langle \omega^2 \rangle_1}{\langle \omega^2 \rangle_2} = \left(\frac{\delta \omega_1}{\delta \omega_2} \right)^3 \quad (\text{I.2.15})$$

I.3 - Dépendance angulaire du second moment

On a vu que, pour deux protons, le second moment de la raie spectrale varie comme $(1 - 3\cos^2 \theta)^2$ où θ est l'angle entre la droite qui joint les protons et la direction du champ magnétique. La figure 1.1. montre le cas où la droite qui joint les protons est perpendiculaire à l'axe N de la molécule. Si toutes les orientations φ sont également probables, la moyenne donne :

$$f_1 = \overline{(3 \cos^2 \theta - 1)^2} = \frac{27}{8} \sin^4 \alpha - 3 \sin^2 \alpha + 1 \quad (I.3.1)$$

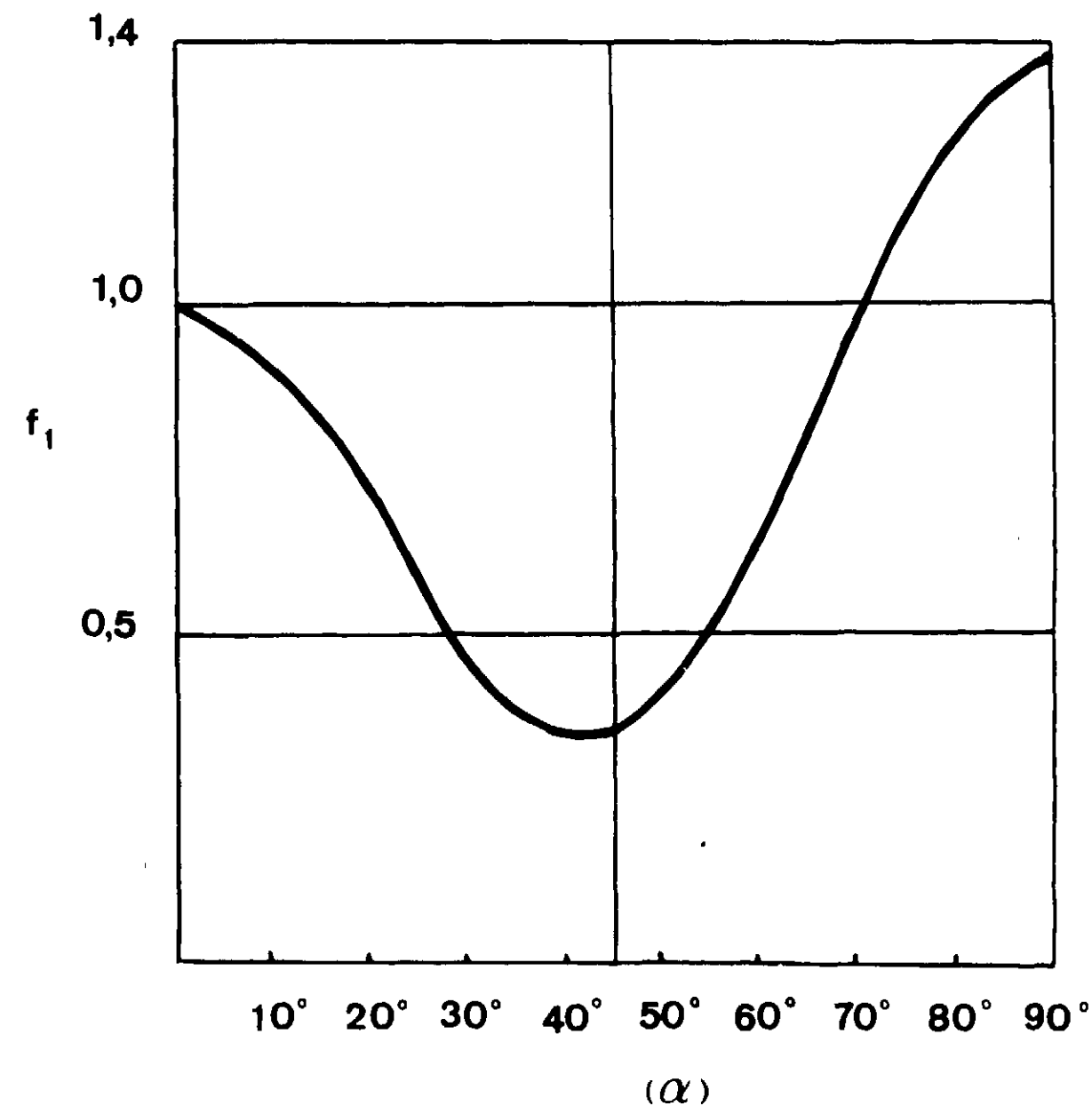


- Figure 1.1 -

Dépendance angulaire du second moment. Cas de deux noyaux

La figure 1.2 représente la variation de f_1 avec α . f_1 passe par un minimum ($f_1 = 0,33$) pour $\alpha \sim 26^\circ$ et par deux maximums pour $\alpha = 0$ ($f_1 = 1$) et pour $\alpha = 90^\circ$ ($f_1 = 1,375$).

Dans un polymère, toutes les orientations ne sont pas également probables et il faut calculer une moyenne analogue à (I.3.1) où intervienne la distribution réelle des angles φ .



- Figure 1.2 -

Représentation de la fonction

$$f_1 = \frac{27}{8} \sin^4 \alpha - 3 \sin^2 \alpha + 1$$

YAMAGATA [12] a calculé $\langle w^2 \rangle$ sous la forme :

$$\langle w^2 \rangle = S_0 - S_2 \sin^2 \alpha + S_4 \sin^4 \alpha \quad (I.3.2)$$

BERENDSEN [13] a évalué la dépendance angulaire du second moment $\langle w^2 \rangle$ pour une distribution gaussienne de l'angle ϵ , angle entre l'axe de symétrie du système moléculaire et la direction du champ magnétique.

SLONIM et URMAN [14] ont établi une relation très générale qu'ils ont appliquée à trois cas :

- orientation axiale complète (fils)
- orientation axiale incomplète (fibres)
- orientation planaire (films).

Ils écrivent le second moment sous la forme :

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{3}{2} I(I+1) g^2 \mu_{\Gamma}^2 \left[E_1 \Gamma_1 \cos^4 \alpha + (E_2 \Gamma_1 + E_4 \Gamma_2) \cos^2 \alpha + E_3 \Gamma_1 + E_5 \Gamma_2 + \Gamma_3 \right] \quad (I.3.3)$$

Les valeurs Γ_i sont les coefficients de l'équation :

$$\frac{\sum (3 \cos^2 \theta - 1)^2}{\Gamma^6} = \Gamma_1 \cos^4 \psi + \Gamma_2 \cos^2 \psi + \Gamma_3 \quad (I.3.4)$$

et les valeurs E_i sont définies par :

$$\begin{aligned} \overline{\cos^4 \psi} &= E_1 \cos^4 \alpha + E_2 \cos^2 \alpha + E_3 \\ \overline{\cos^2 \psi} &= E_4 \cos^2 \alpha + E_5 \end{aligned} \quad (I.3.5)$$

Dans le cas le plus simple d'un polymère isotrope où toutes les orientations d'un segment sont également probables :

$$\psi = \text{constante} = \frac{\pi}{4}$$

$$\overline{\cos^4 \psi} = 1/5$$

$$\overline{\cos^2 \psi} = 1/3$$

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 & E_2 &= E_4 = 0 \\ E_3 &= 1/5 & E_5 &= 1/3 \end{aligned}$$

Ces résultats permettent de calculer le second moment à l'aide de (I.3.4) dans beaucoup de solides polycristallins ou amorphes.

1.4 - Le second moment en présence de mouvement

Le second moment d'une raie dépend étroitement du mouvement moléculaire. On peut modifier celui-ci en faisant varier la température. C'est pourquoi, pratiquement, l'étude du mouvement des segments de chaînes dans un polymère commence par la mesure du second moment de la raie spectrale en fonction de la température.

Si on écrit l'expression du second moment (I.2.6) donnée par VAN VLECK dans le cas particulier de l'hamiltonien dipolaire en présence de mouvement H_n , on montre l'invariance du second moment avec le mouvement, du fait que H_n et M_x commutent.

Cependant, ce résultat n'est pas confirmé par l'expérience : en présence de mouvement, la raie spectrale expérimentale se retrécit.

Le désaccord n'est qu'apparent, comme l'ont montré ANDREW et NEWING [15].

Considérons le cas simple d'une paire de protons A B tournant autour d'un axe N, faisant l'angle α avec la direction du champ magnétique (figure 1.1.).

Pour une rotation uniforme, $\varphi = \omega_r t$ et :

$$\cos \theta = \sin \alpha \cos \omega_r t \quad (I.4.1)$$

Le champ local, donné par (I.1.3) s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{loc} &= C (3 \cos^2 \theta - 1) \\ &= \frac{C}{2} \left[(3 \cos^2 \alpha - 1) - 3 \sin^2 \alpha \cos 2 \omega_r t \right] \end{aligned} \quad (I.4.2)$$

D'où les fréquences de précession de Larmor dans le champ $H_0 + H_{loc}$:

$$\omega = \omega_0 \mp \omega_1 \pm \omega_2 \cos 2 \omega_r t \quad (I.4.3)$$

où :

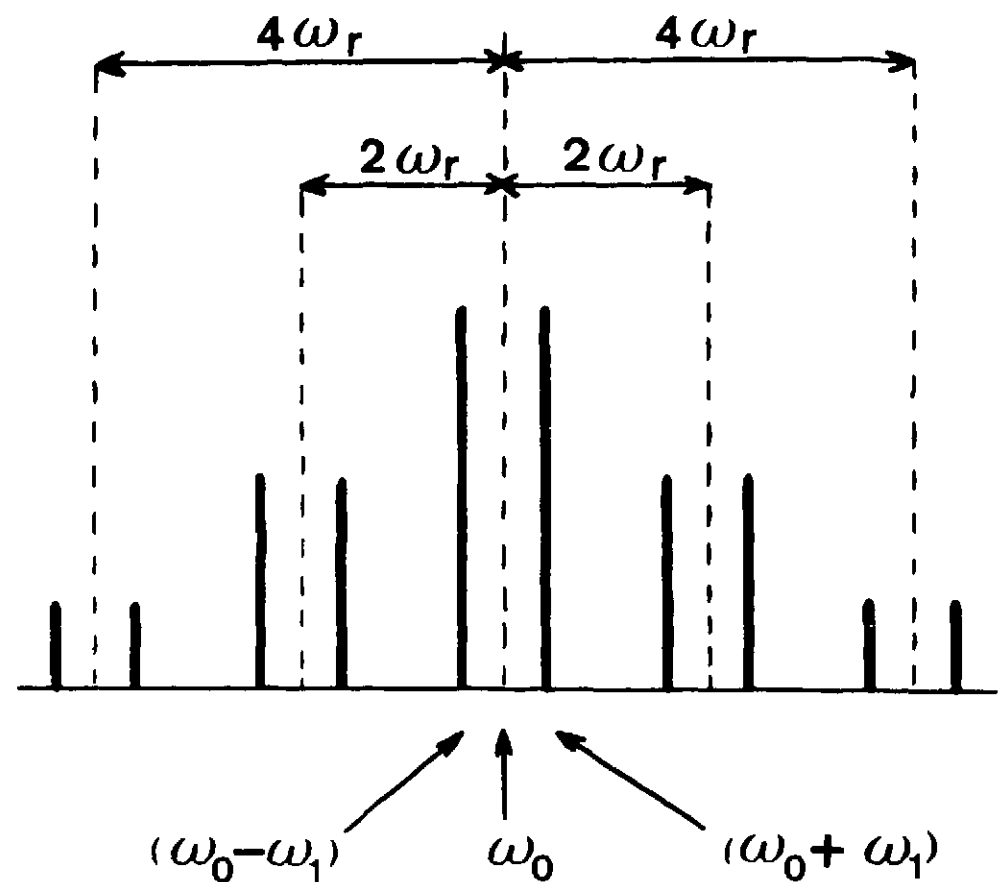
$$\begin{aligned} \omega_0 &= \gamma H_0 \\ \omega_1 &= \frac{C}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) \\ \omega_2 &= \frac{3}{2} C \sin^2 \alpha \end{aligned}$$

Le spectre de ces fréquences est formé d'un doublet central à $\omega_0 \mp \omega$, et d'une double série de doublets identiques décalés de $\pm 2\omega_r$, $\pm 4\omega_r$, ... (figure 1.3). Ces composantes constituent des raies satellites dont l'amplitude diminue très vite. Dans le problème plus général de la modulation de fréquence, on montre que l'intensité relative de chaque satellite est proportionnelle à $J_n^2(m)$. J_n est la fonction de Bessel d'indice n et m est l'indice de modulation :

$$m = \frac{\omega_2}{2 \omega_r}$$

Le second moment de l'ensemble du spectre est alors donné par :

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_{total} &= \frac{1}{2} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\omega_1 + 2n\omega_r)^2 J_n^2(m) + \frac{1}{2} \sum_{-\infty}^{+\infty} (-\omega_1 + 2n\omega_r)^2 J_n^2(m) \\ &= \omega_1^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n^2(m) + 4 \omega_r^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} n^2 J_n^2(m) \\ &= \omega_1^2 + 2 m^2 \omega_r^2 \end{aligned} \quad (I.4.4)$$



- Figure 1.3 -

Raies satellites dans le spectre RMN

$$\begin{aligned}
 \langle \omega^2 \rangle_{\text{total}} &= \omega_1^2 + \frac{\omega_2^2}{2} \\
 &= C^2 \left(\frac{27}{8} \sin^2 \alpha - 3 \sin^2 \alpha + 1 \right) \quad (I.4.5)
 \end{aligned}$$

Ce résultat est identique à (I.3.1) qui représente le second moment dans le cas d'un échantillon polycristallin où toutes les orientations sont, à un instant donné, également probables.

En fait, les raies satellites ne sont pas discernables du bruit du spectromètre et le spectre expérimental en représente que la raie centrale. Le second moment est donc apparemment limité à celui de la raie centrale. GUTOWSKY et PAKE [16] ont montré que la rotation autour d'un axe perpendiculaire à la paire nucléaire réduisait de 1/4 le moment de la raie centrale ; on peut d'ailleurs déduire ce résultat de (I.4.4).

L'existence des raies satellites a pu être prouvée expérimentalement dans le cas d'un mouvement bien défini : ANDREW [17] [18] a fait tourner un monocristal de chlorure de sodium à des vitesses allant jusqu'à 2000 Hz et a effectivement observé des raies satellites.

L'invariance du second moment avec la rotation de l'échantillon a été vérifiée expérimentalement en particulier par LOWE [19] en observant la résonance de ^{19}F dans CaF_2 et dans le téflon.

D'autres études théoriques de l'influence du mouvement sur les signaux de RMN dans les solides ont été effectuées par DREITLEIN et KESSEMEIER [20] ; SCHWIND [21] donne la variation avec le temps des moments pairs ou impairs d'une raie ou d'un spectre de raies quelconques. Souvent le mouvement des molécules ou des segments n'est pas entièrement libre. Seules existent un nombre fini d'orientations privilégiées que le système moléculaire occupe pendant une durée plus ou moins longue. Le mouvement consiste alors en sauts plus ou moins rapides d'une orientation à l'autre. DAS [22] a traité, du point de vue de la mécanique quantique, ce problème du franchissement des barrières de potentiel séparant de telles orientations permises. Les mesures de RMN permettent alors de déterminer la fréquence de corrélation ν_0 des sauts et l'énergie d'activation V_0 , représentant la hauteur de la barrière de potentiel. La durée de vie dans un état donné est de l'ordre de $\tau_0 = \nu_0^{-1}$.

DAS a déduit la diminution du second moment de la raie spectrale en présence de réorientation par effet tunnel à travers une barrière de potentiel V_0 :

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{9}{5} C^2 (1 - \rho) \quad (I.4.6)$$

où :

$$\rho = 1 - \frac{112}{9} \frac{\langle V \rangle}{n^2 V_0}$$

$\langle V \rangle$ est la valeur moyenne de l'énergie potentielle pour la molécule en mouvement et n représente le nombre de puits de potentiel ou le nombre d'orientations possibles.

Le calcul du rétrécissement par une rotation dans un potentiel périodique a été effectué par MIYAKE et CHUJO [23]. SLONIM, URMAN et ERMOLAEV [24] calculent le second moment dans le cas de vibrations harmoniques dans un échantillon anisotrope.

1.5 - Relaxation nucléaire

BLOCH [25] a montré que l'équation d'évolution de l'aimantation nucléaire \vec{M} pouvait s'écrire :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} - \vec{i} \frac{M_x}{T_2} - \vec{j} \frac{M_y}{T_2} - \vec{k} \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (I.5.1)$$

T_1 et T_2 sont les temps de relaxation longitudinal et transversal dans un champ magnétique statique $H_0 = H_z$:

$$M_x = M_{x0} e^{-t/T_2} \quad (I.5.2)$$

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (I.5.3)$$

T_1 et T_2 dépendent du temps de corrélation τ_c du mouvement.

En régime permanent, les solutions de (I.5.1) sont [1] :

$$M'_x = \frac{\gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (I.5.4)$$

$$M'_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (I.5.5)$$

$$M_z = \frac{1 + T_2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (I.5.6)$$

M'_x et M'_y sont les composantes de l'aimantation transversale dans le référentiel tournant autour de O_z à la vitesse ω .

$2H_1$ est l'amplitude du champ alternatif $H_x = 2H_1 \cos \omega t$. Quand ω varie, l'absorption d'énergie est proportionnelle à M'_y et la dispersion à M'_x .

A la résonance $\omega_0 = \omega$ on a porté sur la figure 1.4 l'amplitude du signal pour cette valeur, soit :

$$M'_{y0} = \frac{\gamma H_1 T_2 M_0}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (I.5.7)$$

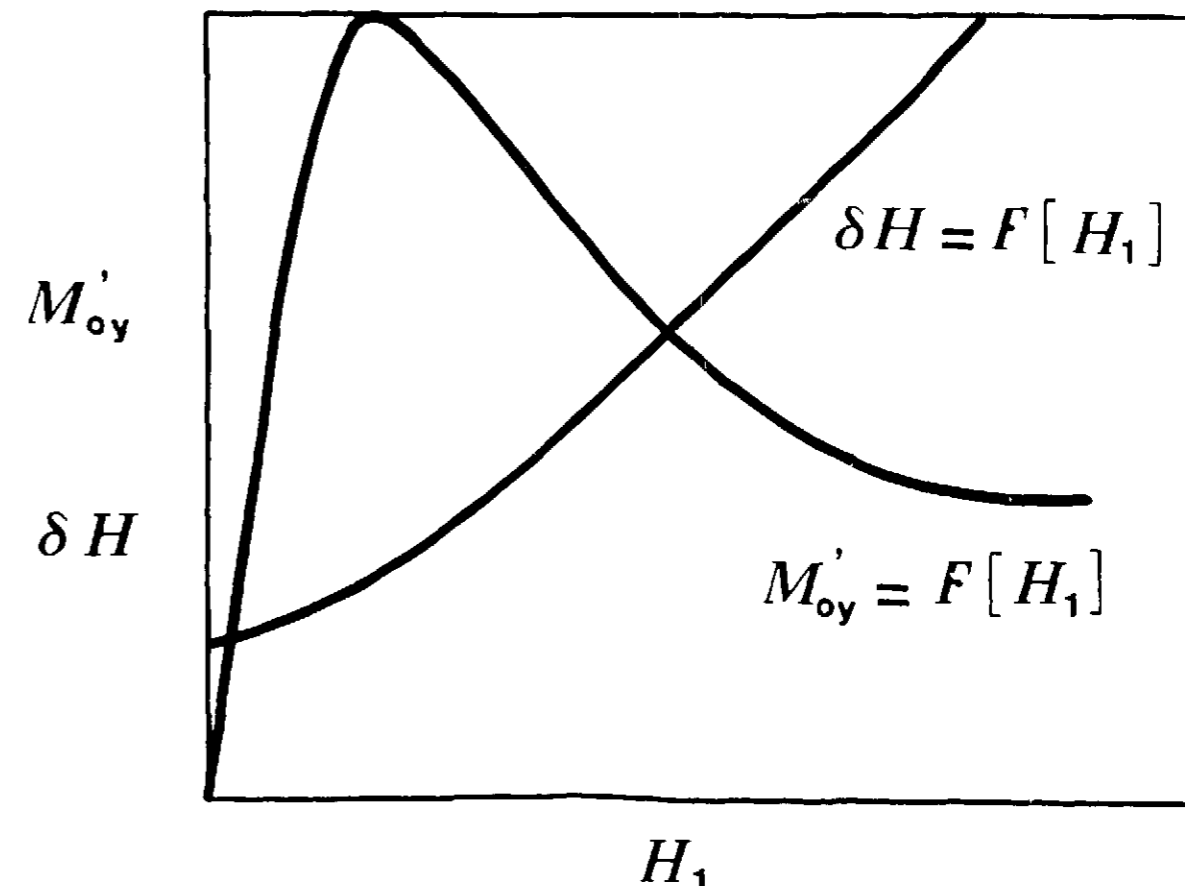
ainsi que la largeur de la raie à mi-hauteur δH

$$\delta H = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (I.5.8)$$

Le calcul montre que :

$$H_{1\max} = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{1}{T_1 T_2}} \quad (I.5.9)$$

Cette valeur peut permettre de déterminer les temps de relaxation à partir de mesures de saturation.



- Figure 1.4 -
Courbes de la saturation de RMN

Les équations de BLOCH (I.5.1) ont été établies en négligeant le champ local (I.1.1). Cette approximation est valable dans les liquides où les champs locaux sont nuls en moyenne à cause du mouvement rapide des molécules. Ce n'est pas le cas dans les solides où, effectivement, les équations de BLOCH ne s'appliquent plus. REDFIELD [26] a modifié ces équations pour tenir compte des importantes interactions dipolaires.

Beaucoup de polymères se comportent, du point de vue de la résonance nucléaire, comme des solides et la théorie de REDFIELD doit leur être appliquée. Dans les élastomères (polyisoprène, polybutadiène, polyisobutylène ...) cependant, les segments sont l'objet d'un mouvement important à la température ambiante et les courbes de saturation expérimentales, du type de celles de la figure 1.4 sont en excellent accord avec les courbes théoriques déduites des équations de BLOCH.

Temps de relaxation

La variation des temps de relaxation avec la température, la pression, ... permet d'étudier quantitativement les mouvements dans les solides.

Les relations entre T_1 et T_2 et le temps de corrélation τ_c du mouvement moléculaire ont été établies par BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND [27], KUBO et TOMITA [28] et SOLOMON [29]. On trouve :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right] \quad (I.5.10)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} C \left[3 \tau_c + \frac{5 \tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{2 \tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right] \quad (I.5.11)$$

avec :

$$C = \gamma^4 h^2 \sum_i r_i^{-6} \quad (I.5.12)$$

Deux cas extrêmes, assez courants, sont à envisager :

$$1) - \omega_o^2 \tau_c^2 \ll 1$$

C'est le cas des liquides où les temps de corrélations sont très courts. Les expressions (I.5.10) et (I.5.11) conduisent à la même valeur pour T_1 et T_2 :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} C \tau_c \quad (I.5.13)$$

Si on suppose que τ_c varie exponentiellement avec la température, suivant une loi d'Arrhénius :

$$\tau_c = \tau_o \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right) \quad (I.5.14)$$

ou :

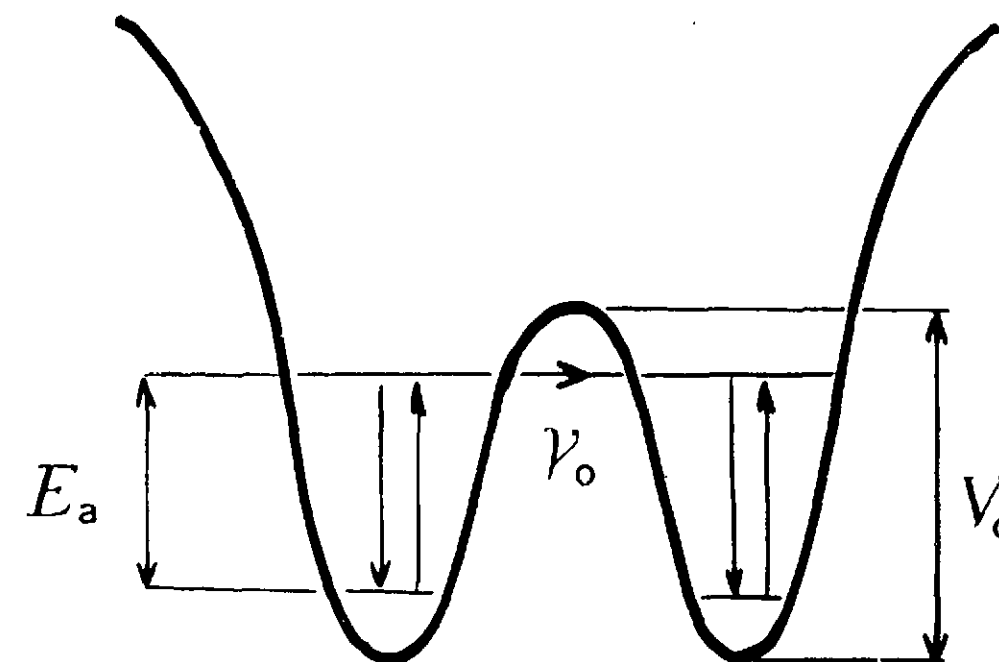
$$\nu_c = \frac{1}{\tau_c} = \nu_o \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right) \quad (I.5.15)$$

Cette relation traduit, à une température donnée, la possibilité pour une molécule de franchir par effet tunnel une barrière de potentiel V_o séparant un double puits de potentiel (figure 1.5). On peut vérifier l'hypothèse (I.5.13) en traçant $\log \tau_c = f \left(\frac{1}{T} \right)$.

Si on obtient une droite (dite droite d'Arrhénius), on peut déduire de sa pente l'énergie d'activation puisque :

$$\log \tau_c = \log \tau_o + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (I.5.16)$$

En fait, à cause de (I.5.12), il suffit de mesurer les variations de T_1 avec la température.



- Figure 1.5 -

Schéma d'un double puits de potentiel symétrique

$$2) - \omega_o^2 \tau_c^2 \gg 1$$

- aux températures élevées :

$$T_1' = \frac{2}{3C} \frac{1}{\tau_c} \quad (I.5.17)$$

ou :

$$\log T_1' = \log \frac{2}{3C} - \log \tau_o - \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (I.5.18)$$

- aux basses températures :

$$T_1'' = \frac{5}{3C} \omega_o^2 \tau_c \quad (I.5.19)$$

ou :

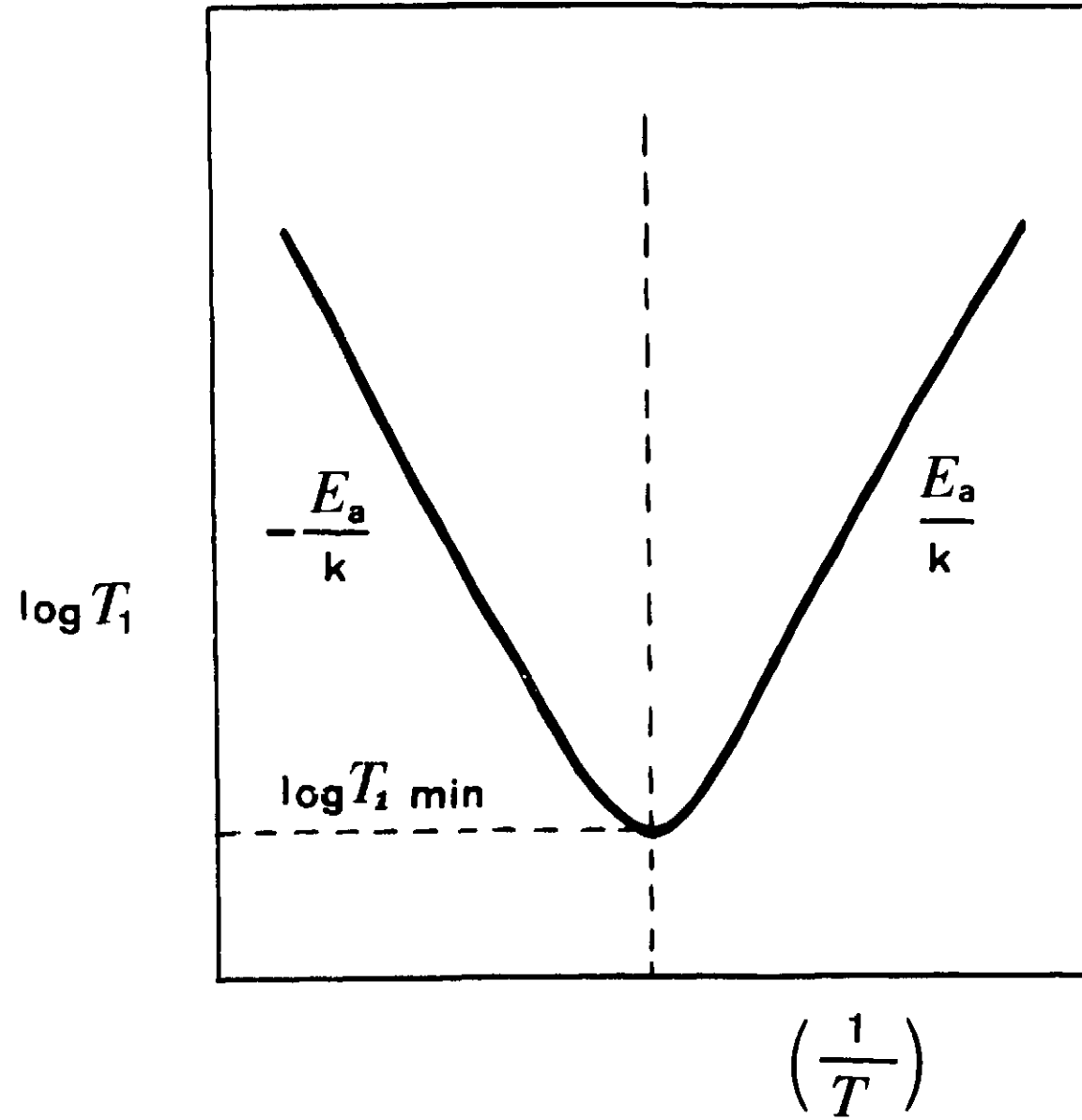
$$\log T_1'' = \log \frac{5\omega_o^2}{3C} + \log \tau_o + \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (I.5.20)$$

Quand la température varie, la courbe qui donne T_1' ou T_1'' en fonction de $\frac{1}{T}$ est représentée sur la figure 1.6. Elle est constituée de deux droites de pentes $-\frac{E_a}{k}$, raccordées par une courbe dont le minimum correspond à :

$$\tau_{c \text{ mini}} = \frac{0,6158}{\omega_o} \quad (I.5.21)$$

d'où :

$$T_{1 \text{ mini}} = \frac{\omega_o}{0,4275 C} \quad (I.5.22)$$



- Figure 1.6 -
Variation de T_1 avec l'inverse de la température

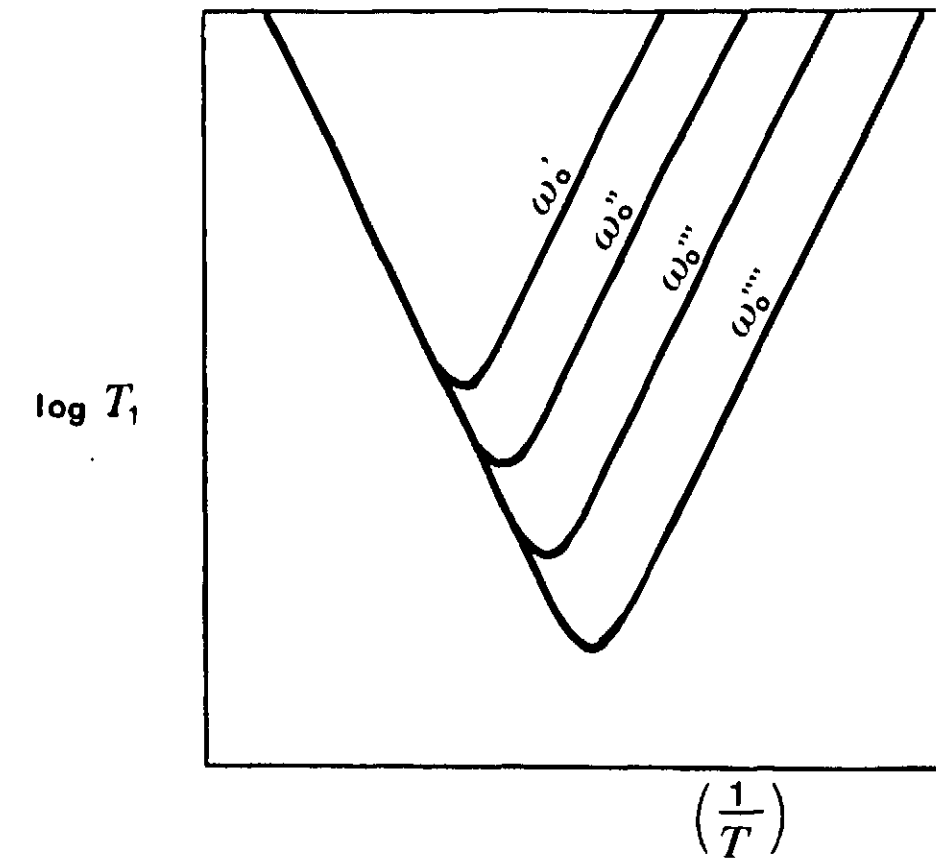
L'équation (I.5.19) montre que T_1'' dépend de la fréquence de résonance ω_0 dans la région des hautes températures. De même, on voit que $T_{1\text{mini}}$ varie linéairement avec ω_0 . La figure 1.7 montre plusieurs courbes $\log T_1 = f(1/T)$ pour différentes valeurs de ω_0 .

Les mesures de largeurs des raies permettent également de déterminer l'énergie d'activation E_a du mouvement. En effet, on déduit de (I.5.11) dans le cas des hautes températures, pour $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} C \cdot \tau_c \sim \delta H \quad (\text{I.5.23})$$

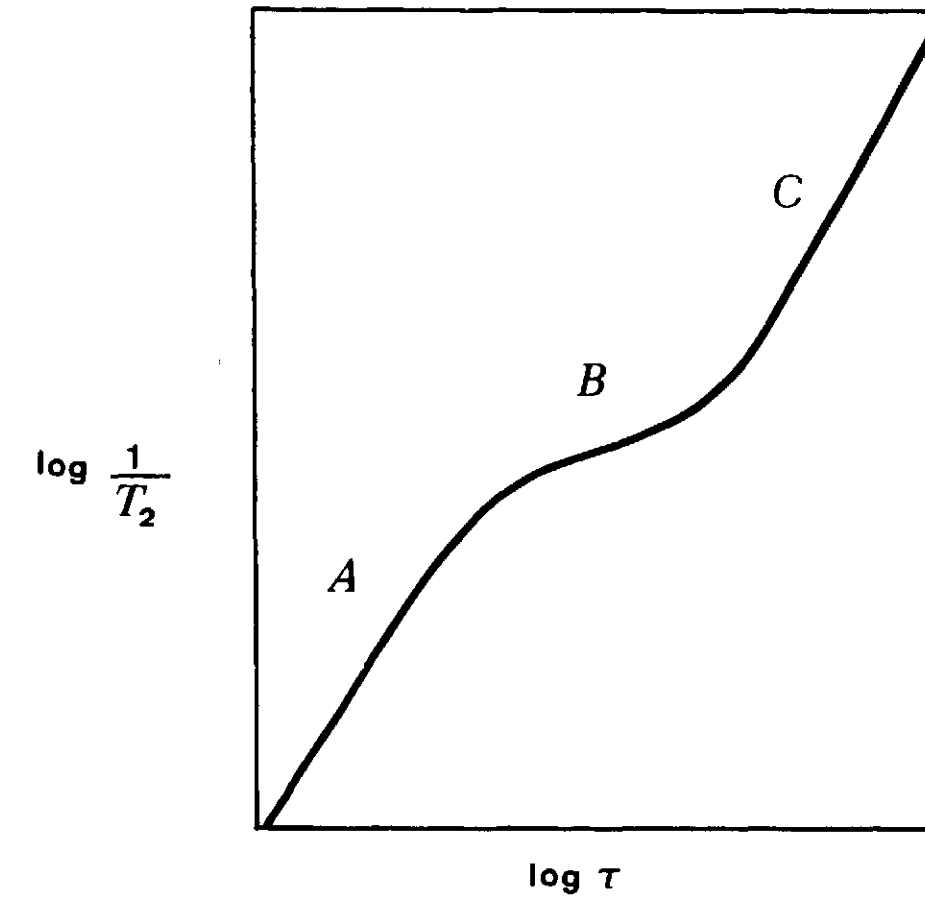
où δH est la largeur de la raie. D'où :

$$\log \delta H = \log \frac{3}{2} C + \log \tau_0 + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (\text{I.5.24})$$



- Figure 1.7 -
Famille des courbes $\log T_1 = f(1/T)$ avec ω_0 comme paramètre

Ces expressions sont valables pour $\tau_c < \frac{1}{2\omega_0}$. Au-dessus $\log \delta H = f(1/T)$ n'est plus linéaire. Cette fonction est représentée sur la figure 1.8 dans le cas général.



- Figure 1.8 -
Variation de la largeur de la raie avec l'inverse de la température

Les mesures expérimentales de T_1 et de T_2 en fonction de la température permettent donc de calculer l'énergie d'activation E_a du mouvement moléculaire, le temps de corrélation τ_0 à température infinie et la constante C donnée par (I.5.12). Ces mesures peuvent s'effectuer par :

- la méthode de saturation (voir paragraphe 1.4)
- la méthode de passage rapide adiabatique [30]
- la méthode des échos de spins de Hahn [31] qui est la plus utilisée.

1.6 - Distribution des temps de corrélation

Dans les polymères solides, les mouvements sont complexes. On ne peut les décrire par un temps de corrélation unique. Il faut introduire une distribution des temps de corrélation $G(\tau_c)$. Cette nécessité résulte également des mesures diélectriques effectuées dans les polymères [32], [33] [34] [35].

La notion de distribution des temps de corrélation a été introduite par SCHWEIDLER [36], WAGNER [37] et YAGER [38] ont proposé une distribution gaussienne :

$$F(s) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 s^2} \quad (I.6.1)$$

où :

$$F(s) = \tau G(\tau)$$

avec :

$$s = \log \frac{\tau}{\tau_{\max}} \quad (I.6.2)$$

τ_{\max} est le temps de corrélation correspondant au maximum de la fonction de distribution. α est un paramètre qui mesure la largeur de la distribution.

FUOSS et KIRKWOOD [33] ont cherché une expression analytique reliant la constante diélectrique à $x = \frac{v_0}{v}$. v_0 est la valeur centrale de la distribution. Ils ont trouvé :

$$\epsilon'' = A \operatorname{sech} \alpha x \quad (I.6.3)$$

et :

$$F(s) = \frac{\alpha}{\pi} \cdot \frac{\cos \frac{\alpha \pi}{2} \operatorname{ch} \alpha s}{\cos^2 \frac{\alpha \pi}{2} + \operatorname{sh}^2 \alpha s} \quad (I.6.4)$$

COLE et COLE [34] ont calculé :

$$\epsilon'' = \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cos \frac{\alpha \pi}{2}}{\operatorname{ch} (1-\alpha)y + \sin \frac{\alpha \pi}{2}} \quad (I.6.5)$$

avec : $y = \log \omega \tau_{\max}$

ϵ_0 est la constante diélectrique statique et ϵ_∞ , la constante diélectrique à fréquence infinie.

D'où :

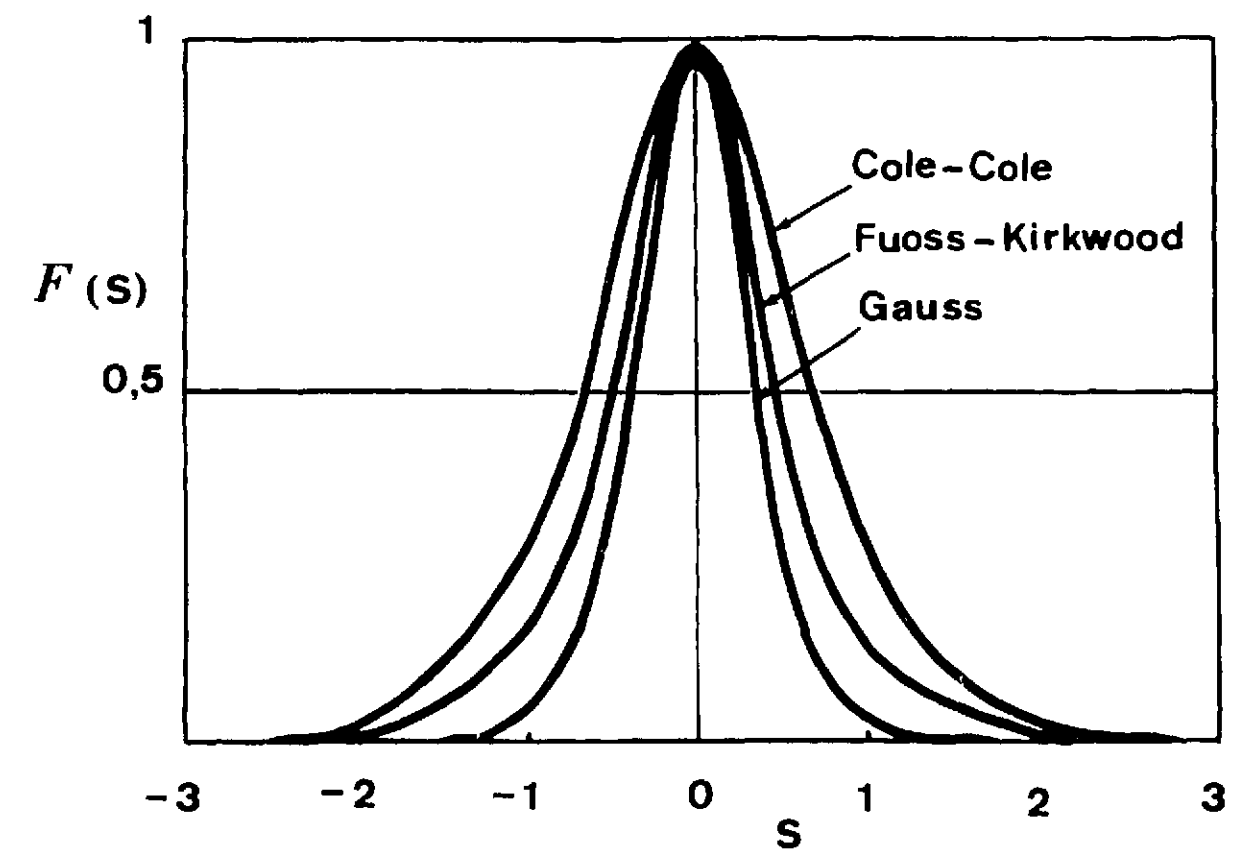
$$F(s) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin \alpha \pi}{\operatorname{ch} (1-\alpha)s - \cos \alpha \pi} \quad (I.6.6.)$$

COLE et DAVISON [39] ont établi une autre forme pour $F(s)$:

$$F(s) = \frac{\sin \alpha \pi}{\pi} (1 - e^{-s})^{-\alpha} \quad (I.6.7)$$

Sur la figure 1.9, on a représenté, pour les comparer les courbes de distribution gaussienne (I.6.1), celles de FUOSS et KIRKWOOD (I.6.4) et de COLE-COLE (I.6.6). Pour les faire, on a pris $\alpha = 2,3$ et on a normalisé l'amplitude du maximum :

$$F(0) = 1$$



- Figure 1.9 -
Distributions de $F(s)$ pour $\alpha = 2,3$

On voit que la distribution de Gauss est la plus étroite et celle de COLE-COLE la plus large.

Le problème de la distribution des temps de corrélation se pose également dans l'interprétation des résultats de RMN [40]. La fonction de distribution $G(\tau)$, ou $F(s)$, s'introduit dans l'expression de $\frac{1}{T_1}$ de SOLOMON [29] et de KUBO-TOMITA [28] :

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\int_0^{\infty} \frac{\tau G(\tau) d\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} + 4 \int_0^{\infty} \frac{\tau G(\tau) d\tau}{1 + 4 \omega_0^2 \tau^2} \right] \quad (I.6.8)$$

Mc CALL, DOUGLASS et ANDERSON [41] ont pris pour $G(\tau)$ une fonction simple rectangulaire :

$$G(\tau) = \frac{1}{\tau_c \log b/a} \quad (I.6.9)$$

avec :

$$b \geq \tau \geq a$$

et

$$\int_a^b G(\tau) d\tau = 1$$

$$G(\tau) = 0 \quad \begin{array}{l} \text{pour } b < \tau \\ \text{pour } a > \tau \end{array} \quad (I.6.10)$$

Dans ces conditions, l'équation (I.6.8) devient :

$$\frac{1}{T_1} = C \frac{1}{\omega \log b/a} \left[t_g^{-1} \omega b - t_g^{-1} \omega a + t_g^{-1} 2 \omega b - t_g^{-1} 2 \omega a \right] \quad (I.6.11)$$

NOLLE et BILLINGS [42] ont pris d'autres distributions rectangulaires, par exemple :

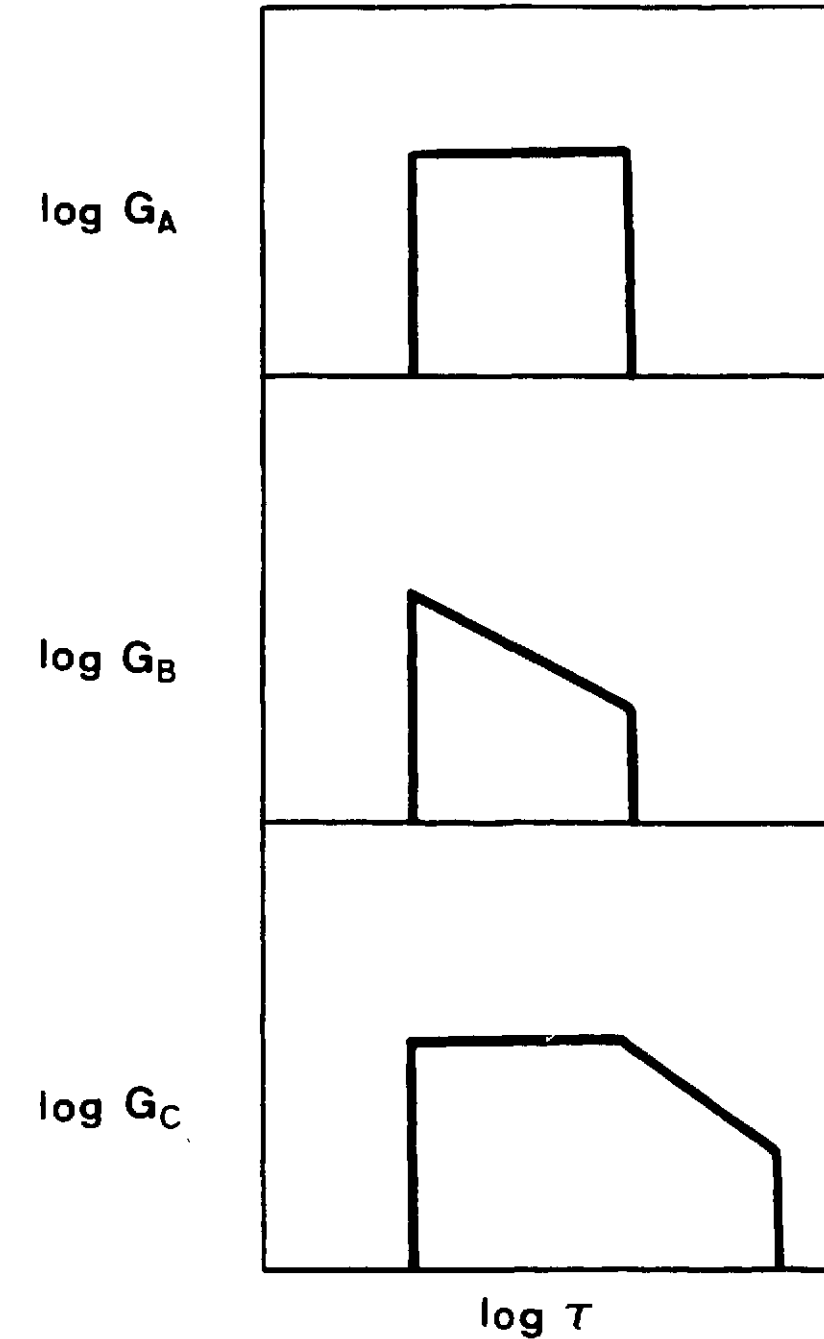
$$G_A(\tau) = C_1 \cdot \frac{1}{\tau} \quad \text{pour } a \leq \tau \leq b$$

$$G_B(\tau) = C_2 \cdot \frac{1}{\tau^2} \quad \text{pour } a \leq \tau \leq b$$

$$G_C(\tau) = C_3 \frac{1}{\tau} \quad \text{pour } a \leq \tau \leq b$$

$$C_4 \frac{1}{\tau^2} \quad \text{pour } b \leq \tau \leq c$$

Les coefficients C_1, C_2, C_3 et C_4 sont des facteurs de normalisation. Ces distributions sont représentées sur la figure (1.10).



- Figure 1.10 -
Distributions rectangulaires [42]

D'autres travaux ont été effectués par POWLES et LUSZCZYNSKI [43] [44], MIYAKE [45] et KUSUMOTO et GUTOWSKY [46].

CONNOR [47] a apporté une contribution importante au problème en calculant T_1 à partir de la fonction de distribution $F(s)$ de FUOSS et KIRKWOOD (I.6.4). Il trouve :

$$\frac{1}{T_1} = A \frac{\alpha}{\omega} \left[\frac{(\omega \tau)^\alpha}{1 + (\omega \tau)^{2\alpha}} + 2 \frac{(2 \omega \tau)^\alpha}{1 + (2 \omega \tau)^{2\alpha}} \right] \quad (I.6.12)$$

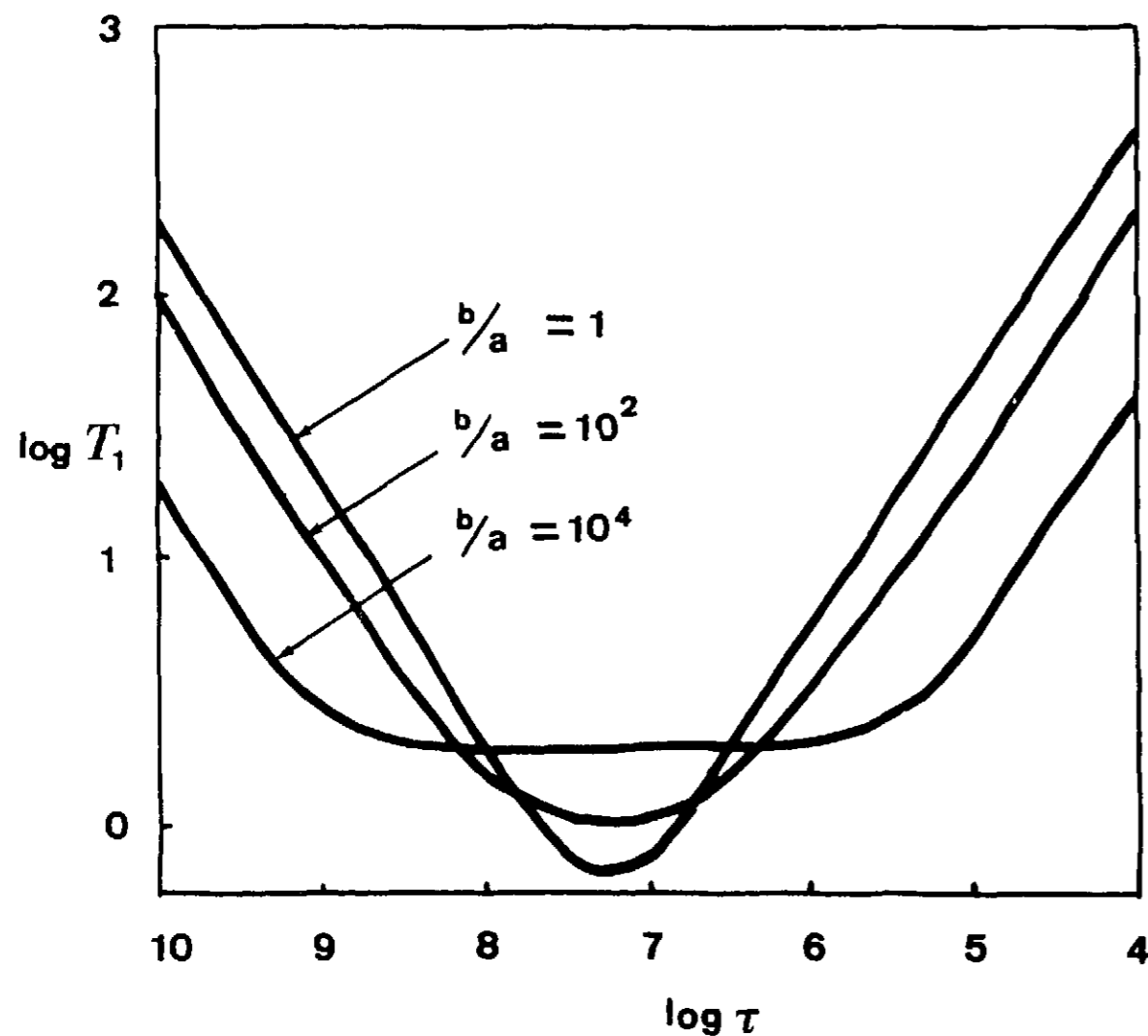
La fonction de distribution de COLE-COLE (I.6.5) donne :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A}{2w} \left[\frac{\cos(1-\alpha) \frac{\pi}{2}}{\text{ch}(\alpha \log w \tau) + \sin(1-\alpha) \frac{\pi}{2}} + \frac{2 \cos(1-\alpha) \frac{\pi}{2}}{\text{ch}(\alpha \log 2 w \tau) + \sin(1-\alpha) \frac{\pi}{2}} \right] \quad (I.6.13)$$

quant à celle de COLE-DAVISON (I.6.7), elle conduit à :

$$\frac{1}{T_1} = A\alpha \left[\frac{\tau}{(1+w^2 \tau^2)^{\alpha/2} (1+\alpha^2 w^2 \tau^2)^{1/2}} + \frac{4\tau}{(1+4w^2 \tau^2)^{\alpha/2} (1+4\alpha^2 w^2 \tau^2)^{1/2}} \right] \quad (I.6.14)$$

CONNOR [47] a tracé les courbes $\log T_1 = f(\log \tau)$ pour une distribution rectangulaire. On trouve un minimum plat. Les droites obtenues pour $w\tau \gg 1$ ou $w\tau \ll 1$ ont des pentes qui sont indépendantes du rapport b/a (voir figure I.11).

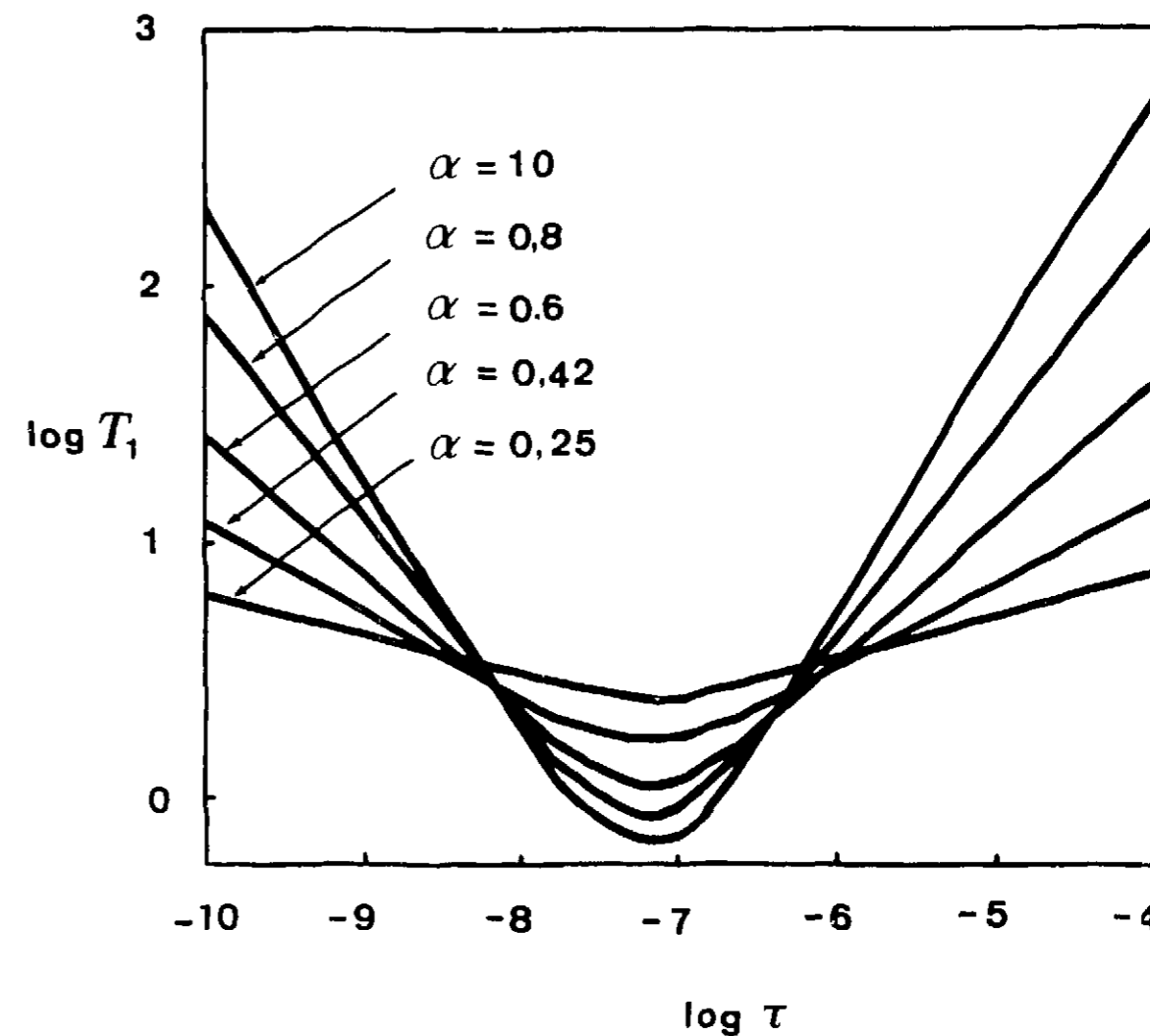


- Figure 1.11 -
Représentation graphique de $\log T_1 = f(\log \tau)$
pour la distribution rectangulaire de $G_A(\tau)$

Ces résultats théoriques sont en contradiction avec les mesures expérimentales.

En fait, les courbes expérimentales sont mieux expliquées si, dans le calcul, on prend une distribution gaussienne.

La fonction $\log T_1 = f(\log \tau)$ obtenue à partir de la distribution de FWOSS et KIRKWOOD (I.6.12) a été tracée sur la figure 1.12. Cette distribution modifie plus radicalement T_1 qu'une distribution rectangulaire. On voit, sur la figure 1.12, que, pour $w\tau \ll 1$ ou $w\tau \gg 1$, les courbes ne sont plus parallèles et que leurs pentes dépendent de α . Cette distribution, ainsi que celle de COLE-COLE, explique mieux les résultats expérimentaux que la distribution rectangulaire.



- Figure 1.12 -
Représentation graphique de $\log T_1 = f(\log \tau)$
pour la distribution G_A de Fuoss-Kirkwood [47]

Si l'on admet que τ dépend encore ici exponentiellement de la température :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad (I.6.15)$$

il faut trouver l'influence de τ_0 et de E_a sur $G(\tau)$, normalisée par :

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} G(\tau_0, E_a) d\tau_0 dE_a = 1 \quad (I.6.16)$$

READ et WILLIAMS [48] et ROSS Mc DONALD [49] [50] ont traité le problème dans le cadre de l'interprétation des mesures diélectriques dans les polymères.

CONNOR [47] a déterminé la valeur moyenne de l'énergie d'activation $\langle E_a \rangle_{\text{moy}}$:

$$\langle E_a \rangle_{\text{moy}} = \frac{2w}{3\pi AR} \int_0^{\infty} \frac{1}{T_1} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (I.6.17)$$

Cette intégrale représente la surface comprise sous la courbe $\frac{1}{T_1} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

La détermination de la distribution des temps de corrélation constitue donc l'un des buts de l'interprétation des spectres de RMN. On va en discuter plus précisément à partir des résultats que nous avons obtenus avec les élastomères étudiés.

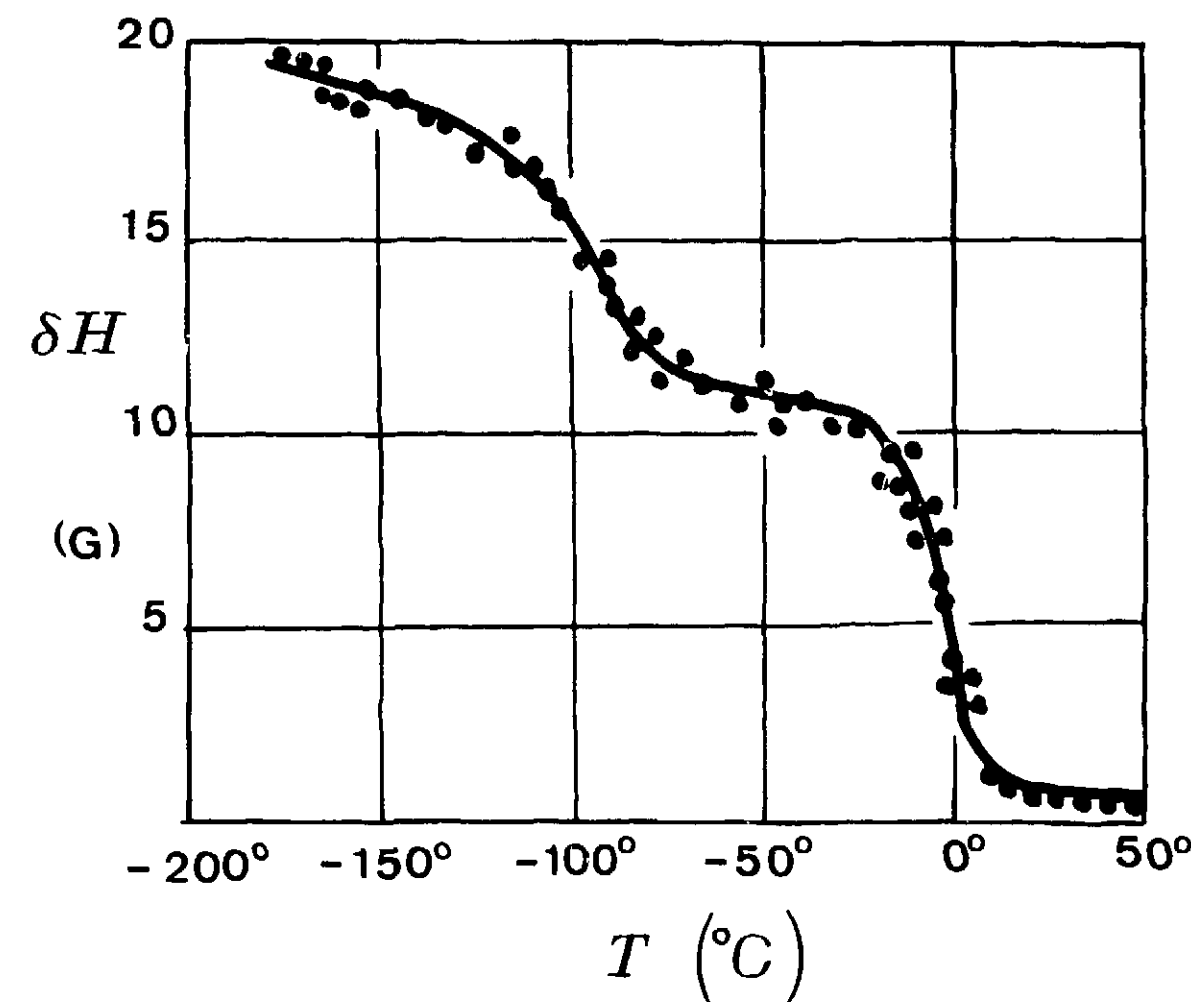
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1. - Etude des mouvements - transitions

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques des polymères solides sont fortement influencées par le mouvement des groupes d'atomes et des segments qui forment la chaîne macromoléculaire. Les études de ces mouvements par résonance magnétique portent sur les résultats expérimentaux suivants :

- Variation de la largeur de la raie RMN et de son second moment avec la température.
- Mesures des temps de relaxation nucléaire T_1 et T_2 en fonction de la température.
- Spectres de RPE d'un radical stable dissous.
- Polarisation dynamique des protons du polymère quand on sature une raie du spectre RPE d'un radical dissous.

La variation de la largeur de raie avec la température montre des changements assez rapides dus à des modifications importantes des mouvements des segments ou des chaînes. Ce sont les transitions. La figure 2.1 montre que, pour le polyisobutylène [51], il existe deux transitions : l'une, vers -100°C , correspond à la rotation des groupes méthyles ; l'autre, vers 0°C , est due à la rotation des segments des chaînes.



- Figure 2.1 -

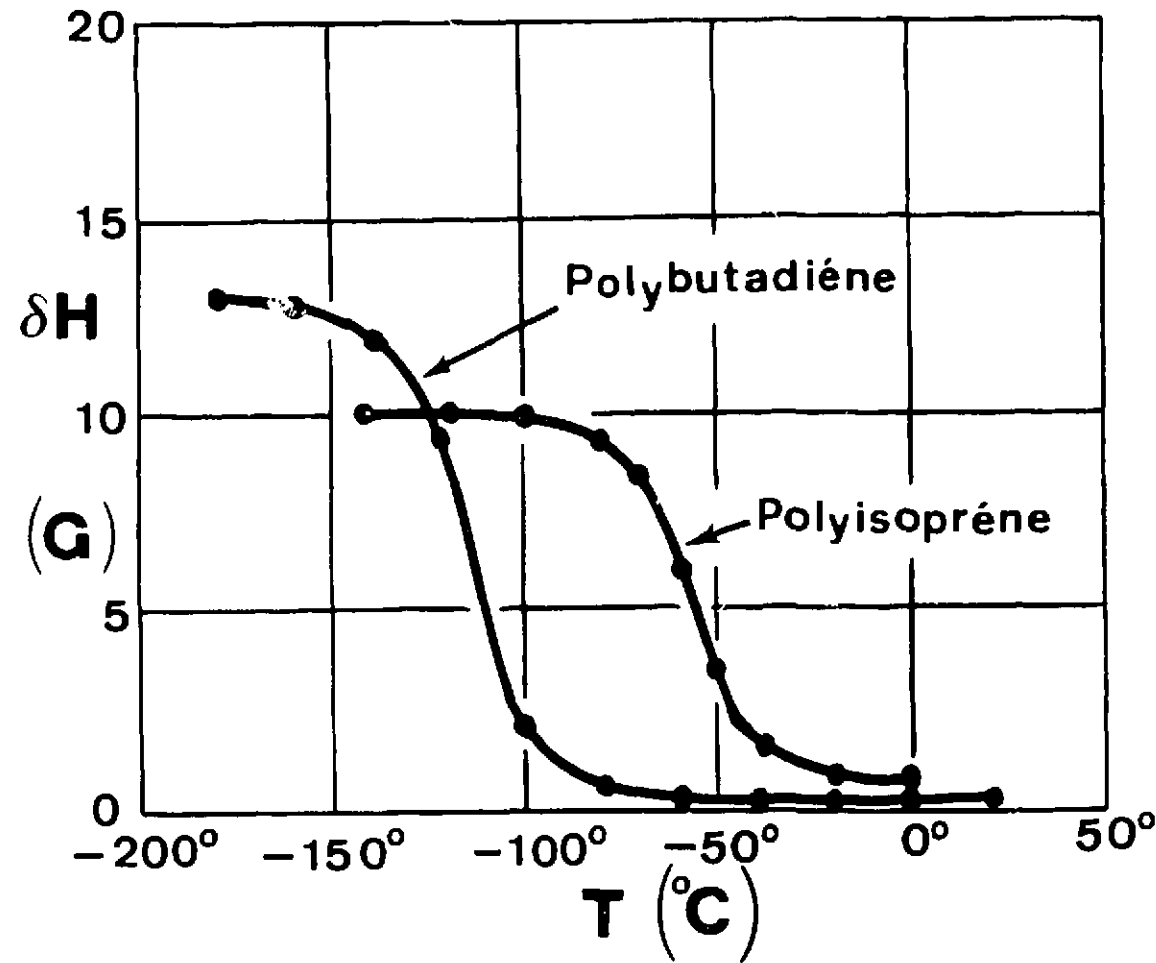
Variation de la largeur de la raie RMN en fonction de la température pour le polyisobutylène (voir [51])

Les transitions peuvent également correspondre au passage d'une phase solide à une autre phase solide : transition entre l'état amorphe et l'état cristallin ; transition entre l'état amorphe et l'état vitreux. Cette dernière est très importante dans les polymères où elle s'accompagne d'un net changement des propriétés mécaniques. La transition amorphe-vitreuse a lieu à la température T_g . Pour le caoutchouc naturel, $T_g = -50^\circ\text{C}$ [40] ; pour le polyisoprène $T_g = -55^\circ\text{C}$ et pour le polybutadiène, $T_g = -112^\circ\text{C}$.

Des mesures des largeurs de raies, en fonction de la température (figure 2.2), on voit qu'à une température donnée, les mouvements sont plus importants dans le polybutadiène que dans le polyisoprène.

Les élastomères, tels que le caoutchouc naturel, le polyisoprène, le polybutadiène, le polyisobutylène, montrent, du point de vue de la Résonance Magnétique, les caractéristiques d'un matériau intermédiaire entre un liquide et un solide (du moins, à des températures supérieures à T_g) :

- 1 - La largeur de la raie RMN est bien plus fine (100 milligauss environ à la température ambiante) que celle des polymères en général (quelques gauss).



- Figure 2.2 -

Variation de la largeur de la raie RMN en fonction de la température pour le polybutadiène et le polyisoprène 64

2 - La courbe de saturation de la raie RMN correspond très bien à la courbe théorique établie à partir des équations de BLOCH pour les liquides.

3 - Les spectres RPE d'une solution solide, d'un radical libre stable (radical nitroxyde) dans un élastomère sont les mêmes que ceux obtenus avec une solution visqueuse.

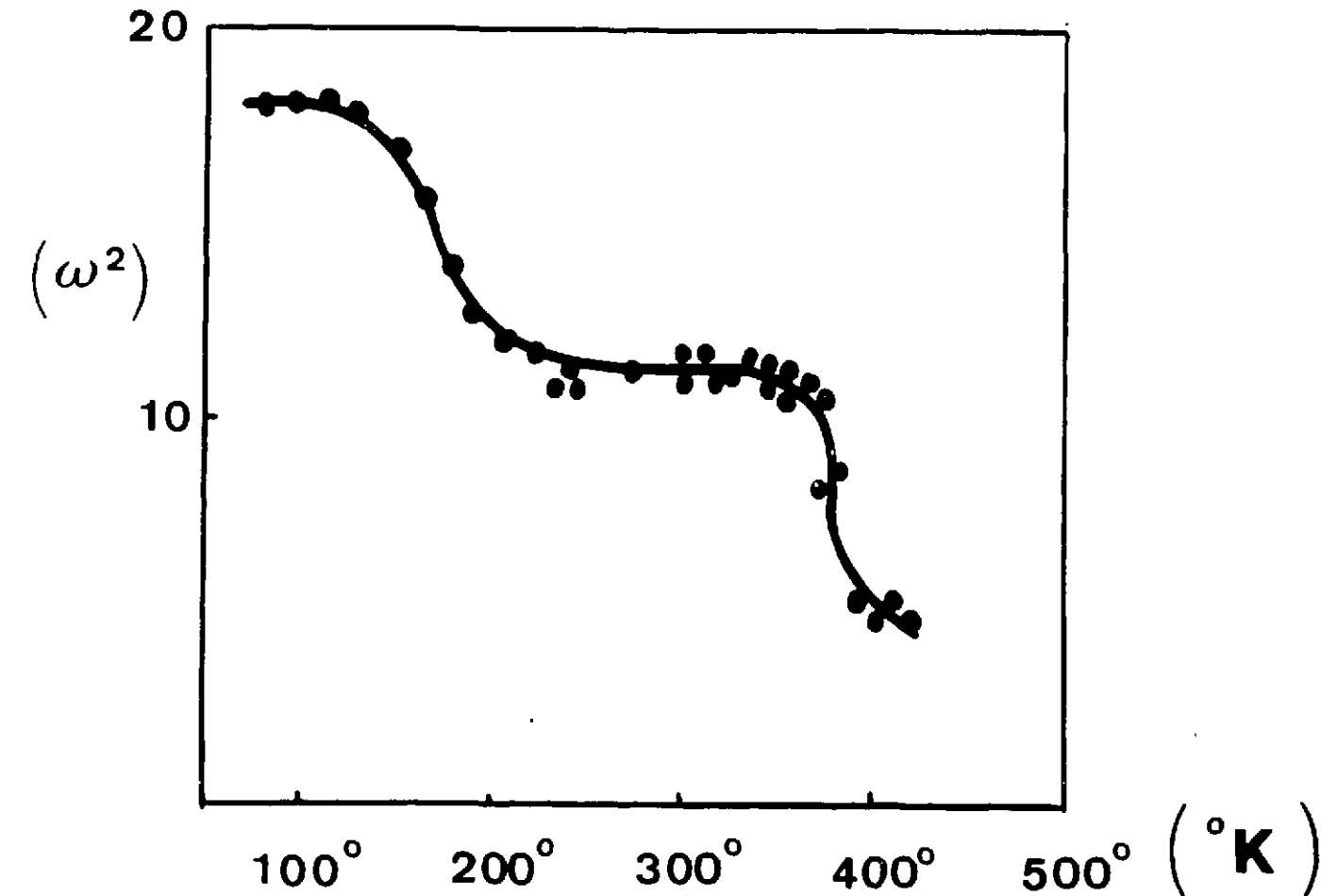
La variation de la largeur de raie avec la température permet également d'étudier la création de liaisons hydrogène créées en substituant un groupe amide à un groupe méthylène [52]. Ces liaisons freinent le mouvement des segments et la transition est déplacée vers les températures élevées. De la mesure du déplacement de la température de transition, on peut évaluer le pourcentage de liaisons hydrogène.

On peut calculer le second moment de la raie RMN si on connaît la structure rigide du corps étudié. On calcule alors la diminution du second moment expérimental pour les divers mouvements possibles.

On a vu au paragraphe 1.4 que la rotation simple autour d'un axe réduit le second moment du quart. En fait, des mouvements plus compliqués, ω^2 interviennent en particulier des

déplacement des centres de gravité des molécules, peuvent réduire beaucoup plus le second moment : les mouvements des segments, dans les polymères, peuvent diminuer le second moment en réseau rigide d'un facteur 10^{-6} .

La figure 2.3 montre la variation avec la température du second moment $\langle \omega^2 \rangle$ de la raie RMN du PMMA, mesuré par SINNOT [53]. La valeur de $\langle \omega^2 \rangle$ calculée pour l'état complètement rigide donne $27,9 \text{ gauss}^2$; avec rotation des deux groupes méthyles, $12,4 \text{ gauss}^2$; pour la rotation de l'ensemble de l'unité, $4,4 \text{ gauss}^2$. Les résultats expérimentaux (figure 2.3) correspondent à la rotation d'un, puis de deux groupes méthyles.



- Figure 2.3 -

Variation du second moment de la raie spectrale RMN avec la température pour PMMA [53]

ODAJIMA [54] a étudié la rotation des groupes méthyles dans le PMMA, l'acide polyméthacrylique, le polyméthacrylate de sodium et le poly (α -méthyl styrène). Il compare les valeurs du second moment expérimental aux valeurs théoriques.

Un moyen de lever certaines indéterminations ou de simplifier le problème est de faire appel à la substitution isotopique, en substituant le plus souvent certains protons par des deuteriums. Cette méthode a été appliquée au polypropylène [54] [58] [59], au polyéthylène téréphtalate [55] [56] [57], au polystyrène [60], aux polyamides [61] et au poly vinyl alcool [62].

Dans le cas de polymères irradiés, la recombinaison des radicaux est grandement facilitée par la mobilité des segments. Des expériences de RPE, et particulièrement de l'évaluation du nombre de radicaux présents, en fonction de la température, on peut détecter l'apparition des mouvements dans le polymère (voir TAMURA [63]). En fait, cette méthode présente des désavantages :

1 - Elle ne permet pas en général l'étude des mouvements à une température trop élevée (à la température ambiante) où les radicaux créés par irradiation à basse température se recombinaient trop vite.

2 - L'irradiation peut couper les chaînes, provoquer des réticulations, etc... qui perturbent le mouvement présent initialement.

On peut supprimer ces inconvénients en utilisant des solutions solides d'un radical libre stable dans le polymère. Cette méthode de la sonde radicalaire, que nous avons mise au point, a été appliquée au polyisoprène et au polybutadiène dopés avec un radical nitroxyde, le tétraméthyl 2.2.6.6 pipéridinol 4 - oxyde 1 (TANOL [64]).

Nous avons enregistré nos résultats expérimentaux sous la forme d'une courbe :

$$\log \delta H = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

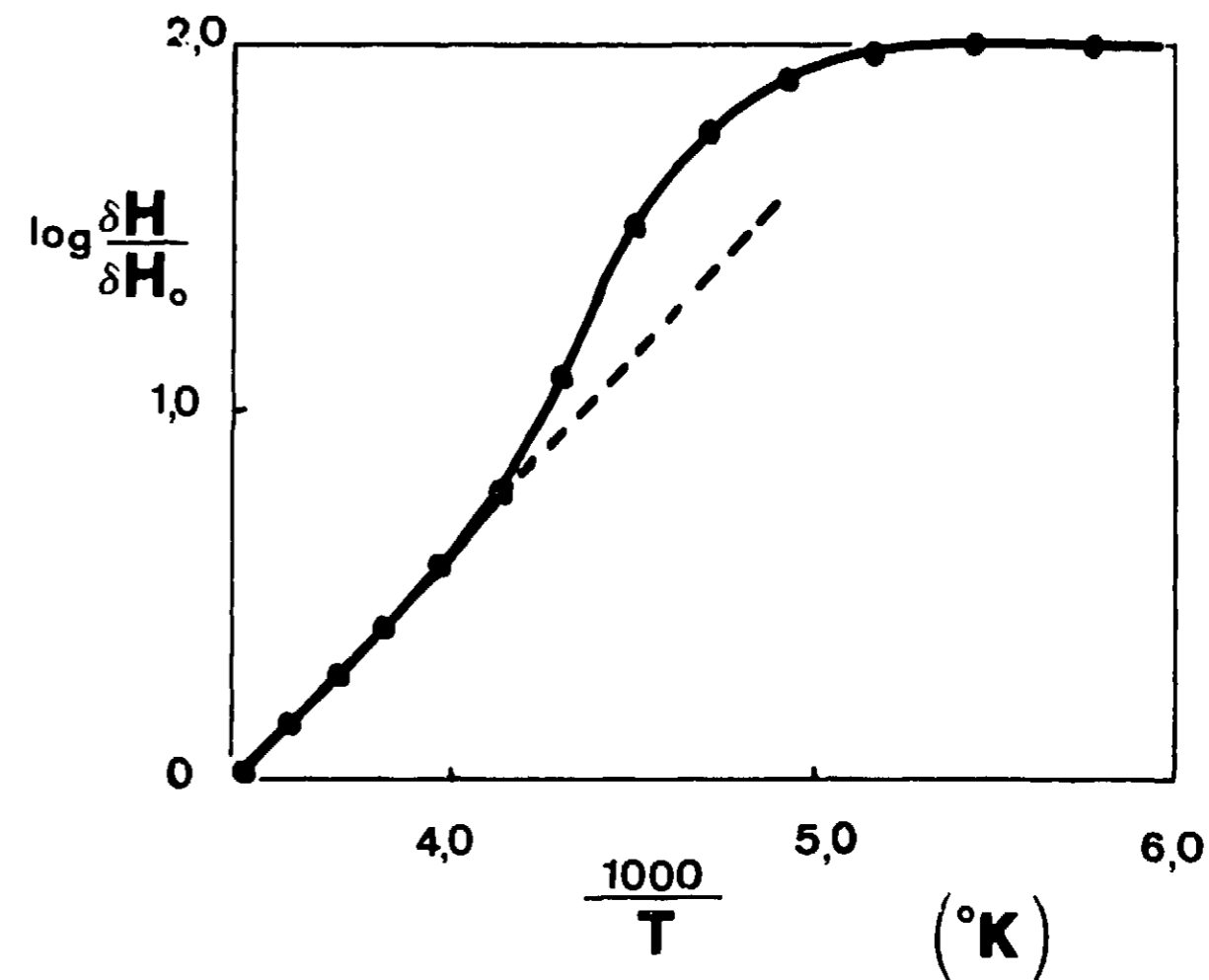
où δH est la largeur de la raie (figure 2.4).

La partie A correspond aux températures élevées. C'est une droite dont la pente donne l'énergie d'activation du mouvement E_a (paragraphe 1.5). La partie B correspond à la température de transition. Elle ne correspond pas à l'allure prévue sur la figure 1.8. En effet, la pente de la courbe est supérieure à celle de la partie A, au lieu de lui être inférieure. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette anomalie :

- τ_c n'est pas une fonction exponentielle de la température, du type de (I.5.11).
- il existe une distribution étendue des temps de corrélation au voisinage de la température de transition.

2.2. Temps de relaxation nucléaire et mouvements moléculaires dans les polymères

On a discuté théoriquement aux paragraphes 1.5 et 1.6 l'influence des mouvements moléculaires sur les temps de relaxation T_1 et T_2 . Dans les polymères, les mouvements sont complexes et on peut prévoir une certaine distribution des temps de corrélation, plutôt qu'un temps de corrélation unique. Les résultats expérimentaux présentent en effet des écarts importants avec les théories de BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND [27] et de KUBO et TOMITA [28].



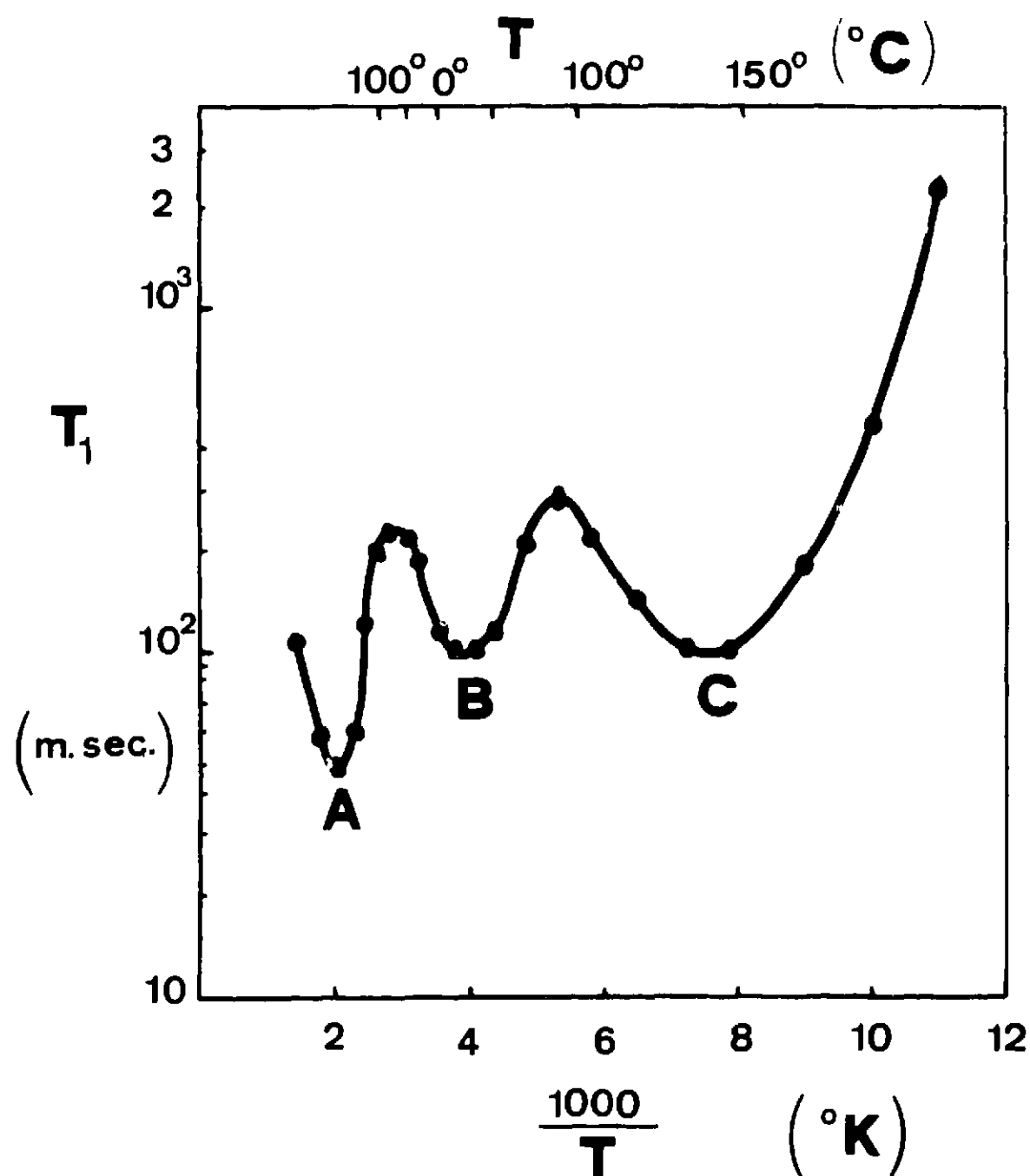
- Figure 2.4 -
Représentation graphique $\log \delta H / \delta H_0 = f(1000/T)$
pour le polyisoprène

Il peut exister une bande large ou plusieurs bandes étroites de temps de corrélation. On trouve ce dernier cas dans les polymères possédant des groupes acryliques (PMA, PEA, PBA) ou des groupes méthacryliques (PMMA, PEMA, PBMA). KAWAI [65] a tracé $\log T_1 = f(1/T)$ pour les polymères ayant des groupes méthacryliques. La courbe du PEMA (figure 2.5) présente trois minimum A, B et C.

A haute température, le minimum A correspond aux mouvements des segments. Le minimum B, à ceux des groupes méthyles directement lié à la chaîne principale. Ce minimum n'existe pas pour les polymères à groupes acryliques. A basse température, le minimum C correspond aux mouvements des groupes esters alcyls.

Les énergies d'activation de ces trois mouvements sont :

$$\begin{aligned} E_A &= 2,5 \text{ kcal/môle} \\ E_B &= 3,5 \text{ kcal/môle} \\ E_C &= 6,5 \text{ kcal/môle} \end{aligned}$$



- Figure 2.5 -
Variation de T₁ des protons en fonction de la température dans le PMMA [65]

Des résultats plus récents ont été obtenus par POWLES [66] qui compare les résultats de RMN et de mesures mécaniques obtenues avec des polymères acryliques et méthacryliques.

Mc CALL, DOUGLASS et ANDERSON [67] ont mesuré T₁ et T₂ pour plusieurs polyéthylènes en fonction de la température. Ils ont montré que la courbe log T₁ = f(1/T) présente deux minimums. L'un, au-dessous de - 100 °C, correspond à la rotation des groupes méthyles ; l'autre, vers - 30 °C, aux mouvements des segments. Des résultats de relaxation nucléaire, ils ont également déterminé les distributions moyennes des poids moléculaires.

SLICHTER et DAVIES ont étudié la relaxation nucléaire dans quelques polymères pour des fréquences comprises entre 2 et 60 MHz. Ils ont mesuré l'influence de la cristallinité

sur la relaxation nucléaire dans le caoutchouc naturel [68], le temps de relaxation T₁ dans des poly (α-oléfines normales) [69] et dans le polyisoprène et le polybutadiène [70].

ALLEN, CONNOR et PURSEY [71] donnent les valeurs de T₁ en fonction de la longueur des chaînes pour du polyéthylène glycol. La valeur du minimum de la courbe log T₁ = f(1/T) s'abaisse quand le poids moléculaire diminue.

NOLLE et BILLINGS [42] ont mesuré l'influence de la température, de la pression et de la fréquence de résonance sur le temps de relaxation T₁. T₁ augmente quand la pression croît.

TRAPPENIERS, GERITSMA et OOSTING [72] ont décrit un spectromètre à échos de spins particulièrement adapté aux polymères. Ils ont mesuré T₁ pour le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène et le polyoxyméthylène à la fréquence de 28,8 MHz.

WILLIAMS, CONNOR et READ [73] ont étudié la relaxation diélectrique, mécanique et nucléaire dans le polypropylène oxyde, en fonction de la température et de la pression.

KUSOMOTO, LAWRENSON et GUTOWSKY [74] ont trouvé que, dans les polysilicones, existent une orientation des groupes méthyles, des mouvements autour de la liaison S_i-O et des mouvements intermoléculaires en spirales des groupes (CH₃)₂-S_i. La valeur minimum de T₁ est de 135 ms.

POWLES et HARTLAND [75] discutent de la relaxation nucléaire dans les poly (diméthyl-siloxanes).

Mc CALL, DOUGLASS et ANDERSON ont mesuré, à l'aide d'échos de spins, les coefficients de diffusion D dans du polyéthylène linéaire [76] :

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} \exp \left(- \frac{\Delta F}{RT} \right) \quad (2.2.1)$$

ΔF : énergie libre d'activation

λ² : longueur quadratique moyenne des sauts

$\frac{kT}{h}$: fréquence des sauts à la température T.

Le moment magnétique résultant M_r dépend du coefficient de diffusion :

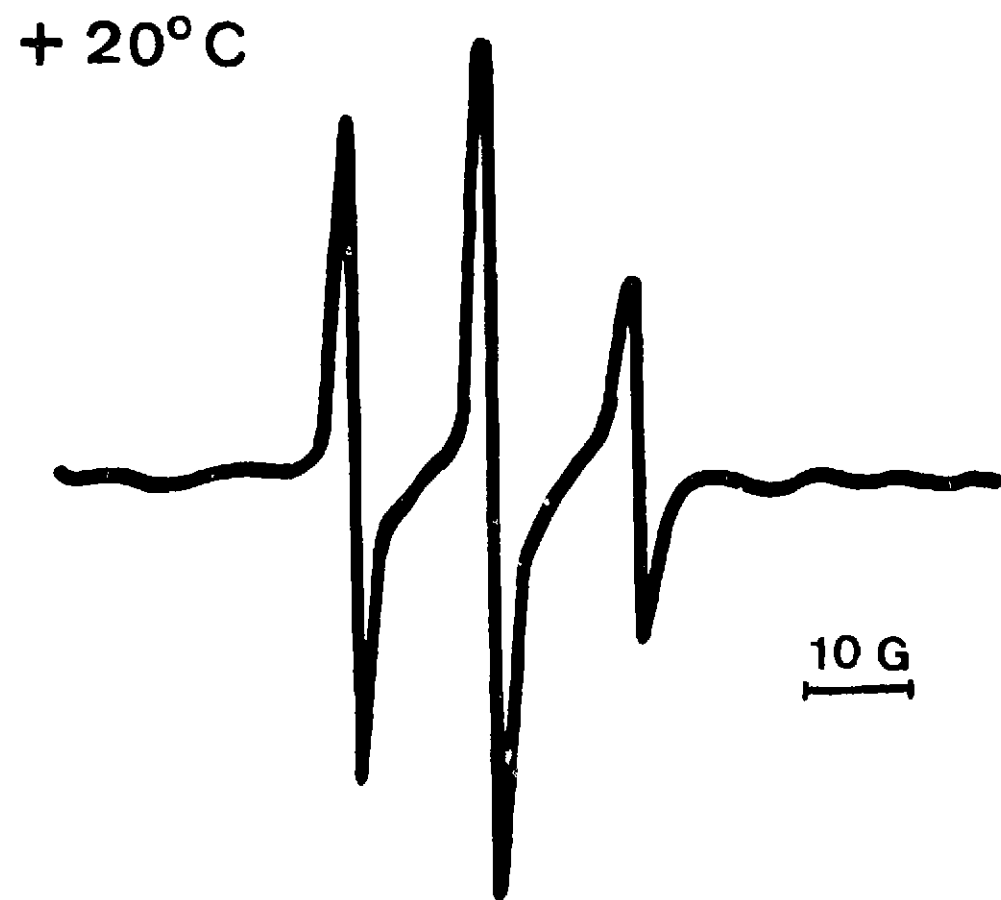
$$M_r = A (2 \tau) \exp \left(- \frac{2 \gamma^2 G^2 D \tau^3}{3} \right) \quad (2.2.2)$$

2.3 - Etudes des mouvements dans les polymères par RPE

Pour utiliser les avantages de la RPE, il faut que des centres paramagnétiques soient présents dans le polymère. Ceci est possible par irradiation à l'aide de rayonnements ionisants ou par dissolution ou diffusion de radicaux libres stables dans le polymère.

Nous avons souligné les désavantages de la première technique. C'est pourquoi nous avons mis au point la technique de la sonde radicalaire : nous dissolvons dans un solvant commun (benzène) des quantités connues de radical libre nitroxyde [77] et d'élastomère. Après lente évaporation du solvant, on obtient une solution solide homogène du radical dans le polymère. Le radical y est soumis au mouvement des segments qui l'entourent. Son propre mouvement est détecté par RPE.

Les spectres RPE des radicaux nitroxydes que nous avons utilisés (tétraméthyl 2266 pipéridone 4 - oxyde 1 ou TANOL) [64] se présentent sous la forme de trois raies principales (largeur ~ 1 gauss) séparées de 15 gauss environ (figure 2.6).



- Figure 2.6 -

Spectre RPE du radical libre stable tetramethyl 2,2 6,6 piperidinol oxyde 1 (tanol) dans la solution solide de polyisoprène (voir [64])

L'asymétrie du spectre est causée par l'anisotropie du facteur de Landé g . Elle permet de déterminer le temps de corrélation τ_c [78] du mouvement du radical. Il est clair que ce temps de corrélation peut être plus ou moins différent de celui du mouvement des segments. De même, la nature du mouvement du radical peut être différente de celle du mouvement des segments.

2.4 - Comparaison des résultats obtenus par RMN et par d'autres méthodes

En dehors de la RMN, il existe bien d'autres méthodes permettant l'étude des mouvements et des transitions dans les polymères.

D'abord, la méthode dynamique, qui convient particulièrement dans le cas de transitions multiples, a été associée à la RMN pour analyser les phénomènes de relaxation dans les polymères. WOODWARD [79] a fait des mesures, à 4,2 °K, par les deux méthodes, sur du polyéthylène, du polypropylène, du poly (4 méthyl-pentène 1), du polyéthylacrylate et du polystyrène.

SAUER et WOODWARD ont comparé les résultats de la RMN avec des mesures mécaniques pour le polyisobutylène, le polyméthylméthacrylate, le PVC, le polyéthylène, le polypropylène, le polybudène, des polyamides et le polytétrafluoroéthylène [80].

Ils en déduisent que :

- la méthode dynamique convient mieux pour l'observation des transitions liées à des mouvements de segments.

- la RMN est plus sensible à la rotation de groupes atomiques tels que les groupes méthyles.

Une autre méthode, souvent utilisée conjointement avec la RMN est la méthode diélectrique. POWLES [81] étudie par RMN le PMMA et le poly (méthyl- α -chloracrylate) et compare ses résultats avec ceux déduits de mesures mécaniques et diélectriques. Mc CALL et ANDERSON [82] ont étudié les polyamides (nylon) par RMN et par des mesures diélectriques.

2.5 - Etudes de changements divers dans les polymères

Quand on ajoute un liquide à un polymère, celui-ci gonfle et sa raie de RMN subit des changements importants. Cet effet a été observé par HOLROYD [83] dans le PMMA avec du benzène. Le rétrécissement de la raie RMN est dû à l'augmentation de la distance effective entre les chaînes de polymères.

KOSSFELD et VOSSKOTTER [84] ont étudié la mobilité de la chaîne et des groupes méthyles quand on ajoute au PMMA, du chloro-benzène, du tétrahydrofurane, de la cyclohexanone ou du diméthylformamide.

BORSA et LANZI [85] ont étudié le système polymère-monomère dans le cas du polystyrène. Les changements de la largeur de la raie avec la température ont montré l'importance des mouvements des segments quand sont présents les mouvements moléculaires du monomère. De même, BONERA [86] a étudié le polystyrène et le PMMA gonflés avec leurs monomères respectifs ou des solvants organiques. Les mouvements sont mesurés par relaxation nucléaire.

Mc CALL, DOUGLASS et ANDERSON [87] ont mesuré le coefficient d'auto-diffusion dans le polyisobutylène solide et en solution. Dans le solide, l'énergie d'activation de l'auto-

diffusion est de 5,5 kcal/môle.

Un autre phénomène, souvent étudié à l'aide de la RMN, est l'orientation partielle des chaînes par étirage. HYNDMANN et ORIGLIO [88] ont mesuré la dépendance angulaire de l'absorption en RMN dans le polyéthylène étiré. OLF et PETERLIN [89] [90] [91] ont également étudié le polyéthylène et le polyoxyméthylène étirés. Ils ont mesuré, entre + 160 °C et - 196 °C, le second moment et la largeur de la raie en fonction de l'angle fait par le champ magnétique avec la direction de l'étirement.

Les polymères étirés donnent plus d'informations que les polymères normaux, en particulier en ce qui concerne la fraction mobile des chaînes. Voir sur ce sujet les récents travaux de OLF et PETERLIN [92] [93].

La RMN peut contribuer enfin, en liaison avec d'autres méthodes physiques ou chimiques, à une meilleure connaissance de la polymérisation, de la réticulation, de l'influence des rayonnements ionisants, de l'oxydation et de tous les phénomènes de vieillissement. Dans tous les cas, on détecte des variations de la mobilité locale ou totale des chaînes de polymères.

SHIBATA, KIMURA et JITA [94] ont étudié la polymérisation par irradiation de l'acrylate d'éthyle. Le second moment de la raie croît en présence d'irradiation, ce qui correspond à une réduction de la mobilité des monomères par polymérisation.

BONERA, DI STEPHANO et RIGAMONTI [95] ont observé les mouvements dans le PMMA et le polystyrène au cours de la polymérisation. Ils ont noté une diminution de T_1 , liée à la réduction des mouvements. Ils ont également discuté de la possibilité d'une distribution des fréquences de corrélation.

L'irradiation des polymères par des rayonnements ionisants (X, β, γ , neutrons) peut avoir plusieurs effets:

1 - Dégradation du polymère par coupure des chaînes avec augmentation du mouvement, donc rétrécissement de la raie RMN.

2 - Création de ponts entre chaînes, qui gênent les mouvements et assurent une plus grande rigidité de l'ensemble. Ceci se traduit par un élargissement de la raie RMN.

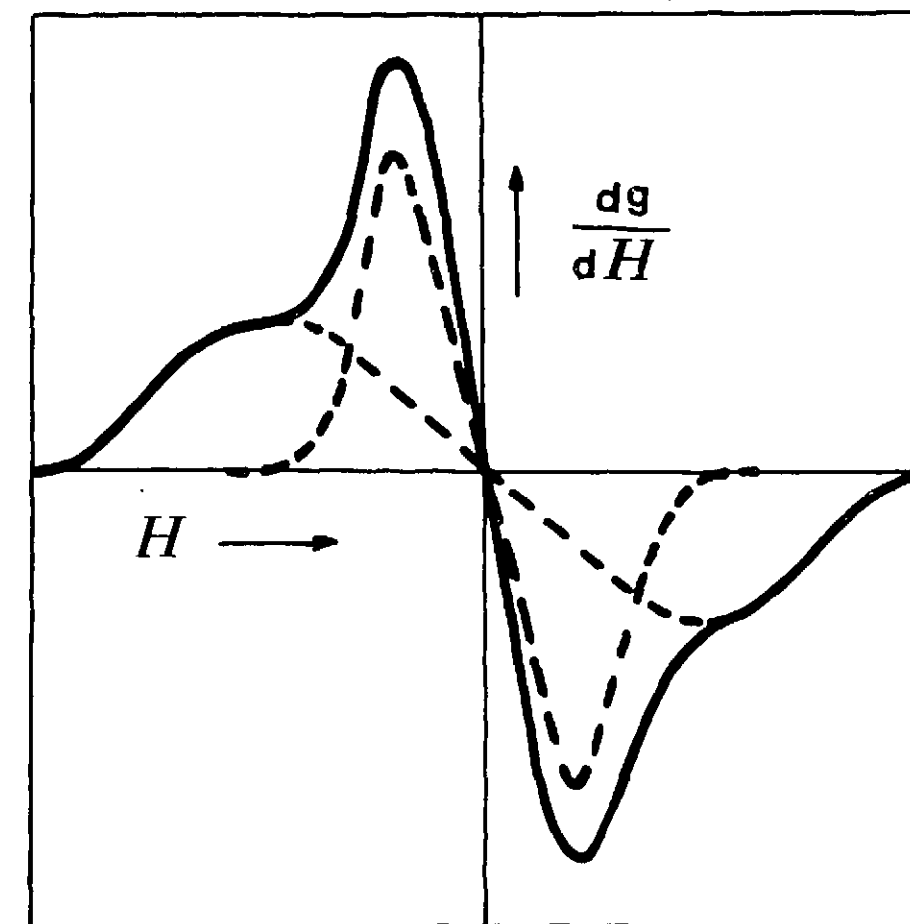
BURGET et SACHA [96] ont observé la résonance de ^{19}F dans le téflon irradié aux neutrons et remarqué un élargissement de la raie RMN. FUJIWARA [97] ont mesuré le polyéthylène irradié aux deutérons produits dans un cyclotron. KOMAKI [98] a montré que les radicaux libres créés dans le polymère irradié, modifiaient le temps de relaxation T_1 : $1/T_1$ est proportionnel à la concentration en radicaux libres dans le polymère.

GUPTA [99] a observé un rétrécissement de la raie nucléaire du polypropylène irradié aux neutrons d'une pile. Il l'attribue à la création de doubles liaisons qui, en diminuant l'interaction entre protons voisins, causent ce rétrécissement.

On a également étudié par RMN la destruction thermique des polymères. FILIPOVICH [100] a ainsi étudié l'influence de la température sur le poly (2-pyrrolidone) solide. A haute température, la raie rétrécit à cause de l'augmentation du mouvement des segments.

L'absorption de l'eau, d'autres liquides ou éventuellement de gaz, sur des polymères, peut être mesurée par RMN. ZIMMERMANN et BRITTIN [101] ont étudié expérimentalement et théoriquement la RMN de systèmes multiphasés. Ils présentent une théorie stochastique des temps de relaxation dans ces systèmes et l'appliquent à la détermination de la durée de vie d'une molécule d'eau adsorbée sur du silice-gel. MIYAKE [102] a fait la théorie de la forme et de la largeur de la raie de l'eau adsorbée. GOLLING [103] a étudié par RMN l'eau adsorbée sur quelques polymères (polyamides et araldites). On a également mesuré la relaxation nucléaire dans des solutions colloïdales de silice-gel dans l'eau [104] et d'eau adsorbée sur de la cellulose [105].

Un problème important est celui de la cristallinité des polymères solides. WILSON et PAKE [106] ont montré l'existence, dans le polytétrafluoroéthylène, de plusieurs phases. A 20 °C, le spectre RMN du PTFE se présente comme la superposition d'une raie fine sur une raie large (figure 2.7). On associe la raie fine à la phase amorphe et la raie large à la phase cristalline. En comparant les surfaces des deux raies, on trouve un taux de cristallinité de (72 ± 5) pour cent.



- Figure 2.7 -

Superposition de la raie fine (l'état amorphe) et de la raie large (l'état cristallin) dans le spectre RMN

SLICHTER et Mc CALL [107] et FUSCHILLO, RHIAN et SAUER [108] ont constaté que la RMN ne conduit pas toujours à un taux de cristallinité en accord avec d'autres types de mesures : à basse température, le taux de cristallinité mesuré par RMN dans le polyéthylène est supérieur à celui trouvé par rayons X. De même, SAUER, WOODWARD et FUSCHILLO [109] trouvent des désaccords entre la RMN et la méthode du volume spécifique, dans le polypropylène et le polybudène 1. La RMN donne 65 pour cent de cristallinité à 0 °C et 45 pour cent à 30 °C alors que la méthode du volume spécifique donne une valeur constante de 35 pour cent.

2.6 - Polarisation dynamique dans les polymères

La polarisation dynamique des noyaux, surtout des protons, est une méthode qui informe sur le mouvement relatif des noyaux et des spins électroniques. C'est donc une méthode complémentaire de la RPE, sensible au mouvement absolu des radicaux, et de la RMN, sensible au mouvement absolu des noyaux des chaînes.

La polarisation nucléaire par double résonance électronique nucléaire conduit soit à un effet Overhauser, soit à un effet solide [1]. Elle nécessite la présence de centres paramagnétiques dans le matériau étudié. Nous avons discuté au paragraphe 2.3 de la création de tels centres.

Jusqu'à présent, les mesures de polarisation dynamique nucléaire dans les polymères sont rares : HARDEMAN [110] a étudié la polarisation dynamique des noyaux ^{19}F dans le polytétrafluoroéthylène. Les centres paramagnétiques sont obtenus par bombardement à l'aide d'électrons rapides. L'augmentation maximum du signal est de + 25 et - 30 (renversement de la raie).

HWANG et SANDERS [111] ont observé la polarisation dynamique des protons du polyéthylène dans un champ de 3500 Oersteds à 1,2 °K, 2 °K et 77 °K. Le facteur d'amplification est, au plus, de 45.

BURGET, ODEHNAL et al. [112] ont étudié la polarisation dynamique du proton et du fluor dans le polyéthylène, le polycarbonate, le polystyrène et le téflon irradiés en pile. Ils obtiennent une amplification de la raie RMN de 15 pour le téflon et le polyéthylène.

LUCHIKOV, MANENKOV et TARAN [113] ont étudié la polarisation dynamique dans le polyéthylène irradié à 1,6 °K et à 4,2 °K. Ils trouvent une plus grande amplification dans le polyéthylène de haute densité .

KESSENIKH et al. [114] a mesuré la polarisation dynamique de polymères irradiés à 77 °K, 4,2 °K et 1,6 °K. La raie de RPE a une largeur de 34 gauss et la raie RMN, 17,5 gauss. L'augmentation de la polarisation nucléaire croît avec le poids moléculaire.

Manuscrit reçu le 30 Septembre 1968

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABRAGAM A.
Principes du magnétisme nucléaire
Presses Universitaires de France - Paris 1961
- [2] SILESCU H.
Kernmagnetische Resonanz
Springer Verlag - Berlin, Herdelberg, New York 1966
- [3] VAN VLECK J.H.
Phys. Rev., 1948, 74, 1168
- [4] ALEXANDROV I.V.
Theory of NMR
Academic Press New York and London, 1966
- [5] ANDREW E.R.
J. Chem. Phys., 1950, 18, 607
- [6] ANDREW E.R., EADES R.G.
Proc. Roy. Soc., 1953, A218, 537
- [7] POWLES J.G.
Proc. Phys. Soc., 1956, B69, 281
- [8] MIYAKE A.
J. Phys. Soc. Jap., 1960, 15, 1057
- [9] DOLGOPOLOV D.G., ZHOGOLEV D.A.
Soviet. Physics Solid State, 1966, 8, 482
- [10] ANDREW E.R.
Phys. Rev., 1953, 91, 425
- [11] MYERS O.E., PUTZER E.J.
J. Appl. Phys., 1959, 30, 1987
- [12] YAMAGATA K., HIROTA S.
J. Appl. Phys. Jap., 1961, 30, 261
- [13] BERENDSEN H.J.
J. Chem. Phys., 1962, 36, 3297

- [14] SLONIM J. Ya, URMAN Ya G.
Journal of structural chemistry, 1963, 4, 192
- [15] ANDREW E.R., NEWING R.A.
Proc. Phys. Soc. London, 1958, 72, 959
- [16] GUTOWSKI H.S, PAKE G.E
J. Chem. Phys., 1950, 18, 162
- [17] ANDREW E.R., BRADBURY A., EADES R.G.
Nature, London, 1958, 182, 1659
- [18] ANDREW E.R.
Nuclear magnetic Resonance in Rotated Specimen
Compte rendus du XIV Colloque Ampère à Ljubljana
Septembre 1966, p. 128
- [19] LOWE Y.J.
Phys. Rev. Lett., 1959, 2, 285
- [20] DREITLEIN Y., KESSEMEIER H.
Phys. Rev., 1961, 123, 835
- [21] SCHWIND A.E.
Ann. d. Phys. Leipzig, 1966, 18, 159
- [22] DAS T.P.
J. Chem. Phys., 1957, 27, 763
- [23] MIYAKE A., CHUJO R.
J. Phys. Soc. Japan, 1959, 14, 978
- [24] SLONIM J. Ya, URMAN Ya G., ERMOLAEV A.D.
Journal of structural chemistry, 1965, 6, 531
- [25] BLOCH F.
Phys. Rev., 1946, 70, 460
- [26] REDFIELD A.G.
Phys. Rev., 1955, 98, 1787
- [27] BLOEMBERGEN N., PURCELL E.M., POUND R.V.
Phys. Rev., 1948, 73, 679
- [28] KUBO R., TOMITA K.
J. Phys. Soc. Jap., 1954, 9, 888
- [29] SOLOMON J.
Phys. Rev., 1955, 99, 559
- [30] CHIAROTTI G., CRISTIANI G., GIULOTTO L., LANZI G.
Nuovo cimento, 1954, 12, 519
- [31] HAHN E.L.
Phys. Rev., 1950, 80, 580
- [32] KAUZMANN W.
Rev., Mod. Phys., 1942, 14, 12

- [33] FUOSS R.M., KIRKWOOD J.G.
J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 385
- [34] COLE K.S., COLE R.H.
J. Chem. Phys., 1941, 9, 341
- [35] KIRKWOOD J.G., FUOSS R.M.
J. Chem. Phys., 1941, 9, 329
- [36] SCHWEIDLER Von E.
Ann. d. Phys., 1957, 24, 711
- [37] WAGNER X.W.
Ann. d. Phys., 1913, 40, 817
- [38] YAGER W.A.
Physics, 1936, 7, 434
- [39] DAVISON D.W., COLE R.H.
J. Chem. Phys., 1950, 18, 1417
- [40] GUTOWSKI H.S., SAIKA A., TAKEDA M., VOESSNER D.E.
J. Chem. Phys., 1957, 27, 534
- [41] Mc Call D.W., DOUGLASS D.C., ANDERSON E.W.
J. Chem. Phys., 1959, 30, 1272
- [42] NOLLE A.W., BILLINGS J.J.
J. Chem., Phys., 1959, 30, 84
- [43] POWLES J.G., LUSZCZYNSKI K.
Physica, 1959, 25, 455
- [44] LUSZCZYNSKI K., POWLES J.G.
Proc. Phys. Soc., 1959, 74, 408
- [45] MIYAKE A.
J. Polym. Sci., 1958, 28, 476
- [46] KUSUMOTO H., GUTOWSKI H.S
J. Polym. Sci., 1963, A1, 2905
- [47] CONNOR T.M.
Trans. Farad. Soc., 1964, 60, 1574
- [48] READ B.E., WILLIAMS G.
Trans. Farad. Soc., 1961, 57, 1979
- [49] ROSS Mc DONALD Y.
J. Chem. Phys., 1962, 36, 342
- [50] ROSS Mc DONALD J.
Physica, 1962, 28, 485
- [51] THURN H.
Erg. Exakt. Naturwiss, 1959, 31, 257
- [52] SLICHTER W.P.
J. Appl. Phys., 1955, 26, 1099

- [53] SINNOT K.M.
J. Polym. Sci., 1960, 42, 3
- [54] ODAJIMA A., WOODWARD A.E., SAUER J.A.
J. Polym. Sci., 1961, 55, 181
- [55] FARROW B., WARD J.M.
Brit. J. Appl. Phys., 1960, 11, 543
- [56] LAND R., RICHARDS R.E., WARD J.M.
Trans. Farad. Soc., 1959, 55, 225
- [57] WARD J.M.
Trans. Farad. Soc., 1960, 56, 648
- [58] GUPTA R.P.
Kolloid Z., 1961, 174, 73
- [59] WOODWARD A.E., ODAJIMA A.J., SAUER J.A.
J. Phys. Chem., 1961, 65, 1384
- [60] ODAJIMA A.J., SAUER J.A., WOODWARD A.E.
J. Polym. Sci., 1962, 57, 107
- [61] GLICK R.E., GUPTA R.P., SAUER J.A., WOODWARD A.E.
Polym., 1960, 1, 271
- [62] YOSHIDA M., ODAJIMA M., TANAKA K.
Bull. Chem. Soc. Jap., 1957, 30, 197
- [63] TAMURA N.
J. Phys. Soc. Jap., 1961, 16, 2338
- [64] LENK R., ROUSSEAU A.
Compt. Rend. XV Colloque Ampère à Grenoble
Septembre 1968
- [65] KAWAI T.
J. Phys. Soc. Jap., 1961, 16, 1220
- [66] POWLES J.G., HUNT B.J., SANDIFORD D.J.H.
Polymer, 1964, 5, 505
- [67] Mc CALL D.W., DOUGLASS D.C., ANDERSON E.W.
J. Polymer Sci., 1962, 59, 301
- [68] SLICHTER W.P., DAVIES D.D.
J. Appl. Phys., 1963, 34, 98
- [69] SLICHTER W.P., DAVIES D.D.
J. Appl. Phys., 1964, 35, 10
- [70] SLICHTER W.P., DAVIES D.D.
J. Appl. Phys., 1964, 35, 3103
- [71] ALLEN G., CONNOR T.M., PURSEY H.
Trans. Farad. Soc., 1963, 59, 1525

- [72] TRAPPENIERS N.J., GERITSMA G.J., OOSTING P.H.
Physica, 1964, 30, 997
- [73] WILLIAMS G., CONNOR T.M., READ B.E.
Polymer, 1964, 5, 384
- [74] KUSUMOTO H., LAWRENSON J.J., GUTOWSKY H.S.,
J. Chem. Phys., 1960, 32, 724
- [75] POWLES J.G., HARTLAND A.
Nature London, 1960, 186, 26
- [76] Mc CALL D.W., DOUGLASS D.G., ANDERSON E.W.
J. Chem. Phys., 1959, 30, 771
- [77] BRIERE R., LEMAIRE H., RASSAT A.
Bull. Soc. Chem. Fr, 1965, 11, 3273
- [78] LENK R., THEOBALD J.G., UEBERSFELD J.
C.R. Ac. Sci., 1965, 261, 4071
- [79] WOODWARD A.E.
J. Polym. Sci. Part C, 1965, 137
- [80] SAUER J.A., WOODWARD A.E.
Rev. Mod. Phys., 1960, 32, 88
- [81] POWLES J.G.
J. Polym. Sci., 1956, 22, 79
- [82] Mc CALL D.W., ANDERSON E.W.
Polymer, 1963, 4, 93
- [83] HOLROYD L.V., CODRINGTON R.S., MROWCA B.A., GUTH E.
J. Appl. Phys., 1951, 22, 696
- [84] KOSSFELD R., VOSSKOTTER G.
Zeitschr. f. Electrochemie, 1961, 65, 642
- [85] BORSA F., LANZI G.
J. Polym. Sci., 1964, A2, 2623
- [86] BONERA G., CHIERICO A., RIGAMONTI A.
J. Polym. Sci., 1964, A2, 2963
- [87] Mc CALL D.W., DOUGLASS D.C., ANDERSON W.
J. Polymer. Sci., 1963, A1, 1709
- [88] HYNDMANN D., ORIGLIO G.F.
J. Polym. Sci., 1959, 39, 556
- [89] OLF H.G., PETERLIN A.
J. Appl. Phys., 1964, 35, 3108
- [90] PETERLIN A., OLF H.G.
Polymer Letters, 1964, B2, 409
- [91] PETERLIN A., OLF H.G.
Polymer Letters, 1964, B2, 769

- [92] OLF H.G., PETERLIN A.
Kolloid-Zeitschrift, 1966, 212, 12
- [93] OLF H.G., PETERLIN A.
Kolloid-Zeitschrift, 1967, 215, 97
- [94] SHIBATA T., KIMURA J., SUITA T.
J. Phys. Soc. Jap., 1958, 13, 1546
- [95] BONERA G., DE STEFANO P., RIGAMONTI A.
J. Chem. Phys., 1962, 37, 1226
- [96] BURGET J., SACHA Y.
Ceskoslovensky Casopis pro fysiku, 1959, 9, 669
- [97] FUJIWARA S., AMAMIYA A., SHINOHARA K.
J. Chem. Phys., 1957, 26, 1343
- [98] KOMAKI A., YANO S., YOSHIDA H., OKAMURA S.
J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 581
- [99] GUPTA R.P.
J. Phys. Chem., 1962, 66, 849
- [100] FILIPOVICH G.
J. Polymer. Sci., 1963, A1, 2279
- [101] ZIMMERMANN J.R., BRITTIN W.E.
J. Phys. Chem., 1957, 61, 1328
- [102] MIYAKE A.
J. Chem. Phys., 1957, 27, 1425
- [103] GOLLING E.
Z. Angw. Phys., 1962, 14, 717
- [104] BONERA G., CHIODI L., LANZI G., RIGAMONTI A.
Nuovo cimento, 1961, 19, 234
- [105] SASAKI M., KAWAI T., HIRAI A., HASHI T., ODAJIMA A.
J. Phys. Soc. Jap., 1960, 15, 1652
- [106] WILSON C.W., PAKE G.E.
J. Polym. Sci., 1953, 10, 503
- [107] SLICHTER W.P., Mc CALL D.W.
J. Polym. Sci., 1957, 25, 230
- [108] FUSCHILLO N., RHIAN E., SAUER Y.A.
J. Polym. Sci., 1957, 25, 381
- [109] SAUER J.A., WOODWARD A.E., FUSCHILLO N.
J. Appl. Phys., 1959, 30, 1488
- [110] HARDEMANN C.E.G.
Phillips Res. Rep., 1960, 15, 587
- [111] HWANG C., SANDERS T.M.
Proc. VII Intern. Conf. Low. Temp. Phys, 1960, 148

- [112] BURGET J., ODEHNAL M., PETRICEK V., SACHA J.
Arch. Sci., Genève, 1961, 14, fasc. spec., 487
- [113] LUCHIKOV V.J., MANENKOV A.A., TARAN Yu.V.
Soviet Phys. Solid. State, 1962, 3, 2541
- [114] KESSENIKH A.V., LUCHIKOV V.J., MANENKOV A.A.,
TARAN Yu.V.
Soviet Phys. Solid. State, 1963, 5, 321

FIN