

P.269a



23/1981

A. Jurkiewicz, K. A. Kurnert, N. Piślewski

BADANIE RUCHLIWOSCI
W USIECIOWANYM CHEMICZNIE POLIPROPYLENIE
METODĄ MAGNETYCZNEGO
REZONANSU JĄDROWEGO

WARSZAWA 1981

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 1 czerwca 1981 r.

Zarejestrowana pod nr 23/1981



57090



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 150 egz. Ark.wyd. 0,9. Ark. druk. 1,5
Oddano do drukarni w czerwcu 1981 r.
Nr zamówienia 3870/81

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul.Sniadeckich 8

A. JURKIEWICZ^{1/}, K. A. KUNERT^{2/}, N. PIŚLEWSKI

^{1/}Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań

^{2/}Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa

5.53 - tworzywa sztuczne, polimery

BADANIE RUCHLIWOŚCI W USIECIEWANYM CHEMICZNIE POLIPROPYLENIE METODĄ MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

1. WSTĘP

Szerokie badania fizyko-mechaniczne i chemiczne podjęte przez IPPT PAN nad usieciowanymi poliolefinami znalazły swoje odzwierciedlenie w uzyskaniu szeregu nowych i cennych informacji fizyko-mechanicznych i chemicznych na temat struktury usieciowanych poliolefin, które opublikowano między innymi w pracach /1-3/.

Poprzednie badania za pomocą MRJ tych polimerów /1-3/ wykazały na istnienie prawdopodobnie w tych polimerach dwóch faz amorficznych mających istotny wpływ na inne własności tych materiałów. Nie badano jak dotąd jednak ruchliwości usieciowanego łańcucha polipropylenowego, z uwagi na to, że uzyskanie efektywnie usieciowanego polipropylenu do niedawna było nieznaną.

2. ZASTOSOWANIE MRJ DO BADANIA RUCHLIWOŚCI GRUP MOLEKULARNYCH

Jednym z podstawowych problemów fizyki ciała stałego jest znajomość struktury i dynamiki wewnętrznej związków zawierających grupy molekularne. Spośród wielu metod wykorzystywanych do pomiarów strukturalnych oraz do badania dynamiki molekularnej czołowe miejsce zajmuje magnetyczny rezonans jądrowy /MRJ/, a w szczególności jego odmiana impulsowa. Za pomocą techniki impulsowej można precyzyjnie wykonywać badania różnych procesów relaksacyjnych. Zbadana magnetyczna relaksacja jądrowa pozwala na analizę złożonych ruchów molekularnych, takich jak izotropowa i anizotropowa rotacja całych molekuł lub ich fragmentów, oraz izotropowe ruchy translacyjne.

^{1/}Adres stały: Zakład Petro i Karbochemii PAN, 44-100 Gliwice, 1 Maja 62.

Relaksacja magnetyczna jest procesem, w którym układ spinów jądrowych umieszczony w zewnętrznym polu magnetycznym dochodzi do stanu równowagi termodynamicznej. Proces ten polega na wymianie energii między układem spinów a otoczeniem molekularnym zwanym siecią. W zewnętrznym polu magnetycznym układ spinów posiada energię związaną z orientacją poszczególnych momentów magnetycznych względem kierunku pola magnetycznego B_0 zgodnie z regułami kwantowania przestrzennego. Energia ta nosi nazwę energii zeemanowskiej i opisana jest następującym hamiltonianem:

$$/1/ \quad \hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i - \gamma \sum_{i=1}^N \hat{I}_i B$$

Energia ruchów termicznych atomów i molekuł oraz ich wzajemnych oddziaływań nazywa się energią sieci. Zaburzony czynnikami zewnętrznymi układ spinów wraca do równowagi termodynamicznej pobierając lub oddając energię do sieci ze stałą czasową zwaną czasem relaksacji podłużnej T_1 . W impulsowej spektrometrii NMR czas relaksacji T_1 mierzy się prostą metodą $\pi - \tau - \pi/2$ /rys.1/. Pierwszy impuls powoduje obrócenie równowagowej magnetyzacji M_0 o 180° . Po wyłączeniu tego impulsu wskutek oddziaływania układu spinów z siecią magnetyzacja ta odrosta do wartości $-M_0$ poprzez zero do wartości M_0 . Jeżeli po czasie T zostanie przyłożony drugi impuls $\pi/2$, wówczas odrostająca magnetyzacja M_z zostanie obrócona o 90° na płaszczyznę, w której leży cewka odbiorcza. Po skończonym impulsie $\pi/2$ w cewce odbiorczej pojawi się sygnał precesji swobodnej /FID/ /FID/, którego amplituda jest proporcjonalna do wartości M_z . Jeżeli eksperyment ten powtórzymy dla różnych czasów τ , to wówczas pomiar amplitudy M_z w funkcji czasu τ pozwoli określić czas T_1 :

$$/2/ \quad M_z = M_0 (1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}})$$

lub po przekształceniu

$$/2/ \quad \log \frac{M_0 - M_z}{2M_0} = -\frac{\tau \log e}{T_1}$$

Dla procesu odrostu magnetyzacji charakteryzowanego jedynym czasem relaksacji T_1 wykres zmiany logarytmu wyrażenia $\frac{M_0 - M_z}{2M_0}$ w funkcji czasu τ jest linią prostą, z nachylenia której otrzymuje się czas T_1 /rys.2/.

W ciałach stałych relaksacja zachodzi wskutek oddziaływania dipolowego pomiędzy badanymi jądrami modulowanymi ruchami termicznymi, polegającymi najczęściej na rotacji izotropowej lub anizotropowej całych molekuł lub ich fragmentów. Ruch ten zazwyczaj charakteryzuje się czasem korelacji τ_c , który w przypadku reorientacji np. grupy CH_3 jest czasem pomiędzy kolejnymi przeskokami z jednego położenia równowagi do drugiego uwarunkowanego strukturą krystalograficzną. Dla chaotycznego ruchu rotacyjnego układu dwuprotonowego równanie opisujące zależność T_1 od τ_c zostało podane przez Bloembergena, Purcella i Pounda /4/:

$$/4/ \quad \frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right]$$

gdzie γ oznacza czynnik magnetogiryczny, r - odległość pomiędzy rotującymi dipolami jądrowymi, ω - częstość Larmora. Jeżeli wzrost temperatury powoduje wzrost szybkości rotacji zgodnie z prawem Arrheniusa:

$$/5/ \quad \tau_c = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}},$$

gdzie E_a oznacza energię aktywacji, R - stałą gazową, T - temperaturę, wzór BPP pozwala określić minimalną wartość T_1

$$/6/ \quad T_{1\min} = \frac{10}{3} \frac{r^6}{\gamma^4} \frac{\omega}{2 \cdot 1,42},$$

która przypada w temperaturze, w której iloczyn częstości Larmora i czasu korelacji τ_c jest równy:

$$/7/ \quad \omega \tau_c = 0,616.$$

Znając wartość $T_{1\min}$ można określić na podstawie wzoru /6/ odległość r pomiędzy oddziaływanymi parami jąder. Jeżeli w badanych molekułach rotuje grupa wieloprotonowa, np. NH_3^+ lub CH_3 stanowiąca część molekuły, wtedy w relaksacji uwarunkowanej tym ruchem biorą również udział pozostałe protony wskutek mechanizmu zwanego dyfuzją spinową. Wzór opisujący proces relaksacji dla takich molekuł został podany przez Woessnera /5/.

$$/8/ \quad \frac{1}{T_1} = \frac{n}{N} \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{grupy rotującej}} + \frac{N-n}{N} \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{pozostałych jąderek}}$$

W pierwszym składniku wzoru /8/ uwzględniono wpływ pozostałych protonów molekuły na relaksację grupy rotującej zawierającej n protonów. Drugi składnik wzoru /8/ uwzględnia relaksację pozostałych protonów, która uwarunkowana jest innym czasem korelacji. W pobliżu minimum T_1 związanym np. z rotacją jednej grupy trójprotonowej drugi składnik jest zwykle do zaniedbania i wzór /8/ można przedstawić w postaci uwzględniającej tylko czas korelacji rotacji grupy. W ogólności należy jednak posługiwać się pełnym wzorem /8/.

Dla grup trójprotonowych rotujących wokół wyróżnionych osi C_3 obliczenia T_1 zostały wykonane przez O'Reilly i Tsanga /6/. Wzór przez nich wyprowadzony z uwzględnieniem dyfuzji spinowej ma następującą postać słuszną w pobliżu $T_{1\min}$:

$$/9/ \quad \frac{1}{T_1} = \frac{9}{20} \frac{n}{N} \frac{\gamma^4}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \right]$$

Gdy w badanej substancji mamy do czynienia z różnymi grupami np. CH_3 i NH_3 wtenczas wskutek różnic w ich związaniu strukturalnym objawiającym się różnym czasem korelacji badany w funkcji temperatury czas relaksacji T_1 będzie wykazywał dwa minima. Podobny efekt zaobserwujemy również gdy oprócz ruchu wokół osi C_3 pojawi się np. ruch izotropowy całej molekuły. Zatem badania T_1 w szerokim zakresie temperatury pozwalają na obserwację różnych rodzajów ruchów molekularnych, umożliwiając obli-

czenie czasów korelacji τ_c oraz z wartości T_1 min określenie współczynnika n/N opisującego efekt dyfuzji spinowej. Z nachylenia prostych $\log T_1$ w funkcji odwrotności temperatury można ponadto określić energię aktywacji poszczególnych ruchów wykorzystując wzory /5/, /8/ i /9/.

Badania temperaturowe czasów relaksacji T_1 pozwalają ponadto zaobserwować przejścia fazowe, które zazwyczaj objawiają się nieciągłością czasów T_1 lub zmianą nachylenia wykresu

$$T_1 = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI BADAŃ

Do przygotowania mieszanek sieciujących użyto polipropylenu w postaci proszku typ HP-F produkcji Slovnafta, Bratysława. Ciężar cząsteczkowy tego polimeru wynosił 200 000 g/mol. Do sieciowania użyto stałej 2% ilości nadtlenu w postaci 1.4. -bis /tert-butylperoxy/ -dwiizopropylobenzenu oraz zmiennej ilości co-agentu, którym był chinon. Chinon użyto w zmiennej ilości od 0,5 do 3% wagowych

Oznaczenie próbek	0	1	2	3	4	5
% wag nadtlenu	0	2	2	2	2	2
% wag chinonu	0	0,5	1,0	1,5	2	3

Przygotowanie mieszanek do sieciowania wykonano jak to podano w pracy /3/.

Do badań MRJ używano granulek o wymiarach nie przekraczających 2mm. Temperaturę próbki nastawiono i kontrolowano z dokładnością do $\pm 1K$. Pomiaru wykonano w zakresie od 125K do 450K za pomocą spektrometru MRJ SXP 4-100 firmy Bruker na częstotliwości 30 MHz.

Czasy relaksacji T_1 mierzono metodą $\pi - \tau - \pi/2$.

Czas trwania impulsu τ nie przekraczał 5 μs .

Wyniki badań czasów relaksacji T_1 w funkcji odwrotności temperatury przedstawiono na rysunkach od 3 do 7. Na rysunkach tych widać jedno maksimum, które z punktu widzenia interpretacji teoretycznej zależności T_1 od temperatury raczej nie ma znaczenia. Chociaż, jak to wykazało porównanie naszych badań z badaniami /7/ w pobliżu tego maksimum oznaczono tzw. drugorzędowe przejście fazowe zwane ciecz-ciecz.

Natomiast występujące dwa wyraźne minima oraz nieznaczne przegięcia prostych składających się na minima mają sens fizyczny. Pierwsze minimum występujące w przedziale temperatur bliskich 210K wiąże się prawdopodobnie z rotacją grup CH_3 . Należy zaznaczyć, że T_g występuje w ok. -15 do -20°C . Co jest manifestowane lekkimi przegięciami prostych w tym zakresie temperatur na rysunkach od 3 do 7.

Drugie minimum w pobliżu temperatury 385K wiąże się jak przypuszczamy z ruchem dynamicznym lub rotacją segmentów łańcucha polipropylenowego. Jak wynika z tych badań ruch segmentów łańcucha występuje powyżej temperatury zeszczenia tego polimeru.

Na rysunku 8 przedstawiono dokładniejsze pomiary czasu T_1 w funkcji temperatury w zakresie zaobserwowanego poprzednio maksimum. Jak widać z tego rysunku maksimum to przy dokładniejszych badaniach składa się z dwóch mniejszych maksimów. W zakresie temperatur około 20°C i 40°C , co świadczy o złożoności procesu relaksacji w tym maksimum.

4. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Wyznaczone z temperaturowych przebiegów czasów relaksacji spin-siatka minimum w zakresie niskich temperatur związane jest z ruchem grup CH_3 polipropylenu wokół osi C_3 określonej przez kierunek wiązania chemicznego $\text{C}-\text{CH}_3$. Jednoeksponencjalny odrost magnetyzacji świadczy o istnieniu w tym zakresie temperatur szybkiej dyfuzji spinowej.

Uwzględniając ten fakt można z wartości minimów T_1 oraz znajomości geometrii grupy CH_3 obliczyć współczynnik $\frac{n}{N}$ ze wzoru /9/. Dla zbadanych próbek współczynnik $\frac{n}{N}$ zawiera się w granicy 0,46 do 0,487 jak to pokazano w Tabeli 1

Jak wynika z Tabeli 1 wartość $\frac{n}{N}$ jest zbliżona do wartości wynikającej ze struktury chemicznej dwóch merów polipropylenu. Niezależność tej wartości od ilości środka sieciującego tzn. chinonu jest zrozumiała ze względu na niewielką ilość protonów chinonu w stosunku do ilości wszystkich protonów łańcucha. Położenie niskotemperaturowego minimum w stosunku do czasu T_1 i temperatury nie ulega zmianie wraz ze zmianą ilości chinonu użytego do sieciowania. Oznacza to, że usieciowanie nie wpły-

wa wyraźnie na warunki dynamiki grup CH_3 . PoTwierdzeniem tego spostrzeżenia jest zaobserwowany fakt stałości energii aktywacji ruchu grupy CH_3 we wszystkich próbkach. Energia ta została obliczona z niskotemperaturowej części przebiegu $T_1=f(T)$ i przedstawiona na rysunku 9 dla wszystkich badanych próbek.

Obserwowane na rysunkach 3-7 minimum T_1 powyżej temperatury zeszklenia, a więc w zakresie lepkosprężystym, lub tzw. kauczukopodobnym polipropylenu, wydaje się być związane z ruchem segmentów łańcucha wokół osi mniejszego momentu bezwładności, równoległej do kierunku wzrostu łańcucha polipropylenowego. Energia aktywacji tego ruchu obliczona na podstawie mierzonego T_1 w zakresie temperatur niższych od temperatury wystąpienia minimum T_1 , rys.3 do 7, jest średnio dwukrotnie wyższa od energii aktywacji ruchu grup CH_3 .

W tym jednak przypadku energia ta silnie zależy od zawartości środka sieciującego i proporcjonalnie maleje wraz ze wzrostem ilości chinonu użytego do sieciowania. Maleje ona od wartości 3,85 kcal/mol dla czystego niesieciowanego polipropylenu do wartości 2,45 kcal/mol, rys.10, dla polipropylenu usieciowanego 3% ilością chinonu.

Oznaczać to może tylko, że wzrost gęstości usieciowania za pomocą mostków chinonowych / 8 / powoduje rozsuniecie łańcuchów ułatwiając tym samym ruch segmentów łańcuchów. Przedstawione zależności energii aktywacji na rysunku 10, która wskazuje na efekt plastyfikujący sieciowania wskazuje jeszcze na inne zjawiska. Mianowicie potwierdza stwierdzenie z pracy I.Chodaka /8/, że sieciowanie polipropylenu następuje za pomocą pierścieni chinonowych, gdyż gdyby duże cząsteczki chinonu nie wbudowywały się pomiędzy dwa łańcuchy polipropylenu nie byłoby efektu plastyfikacji. Ponadto zależność ta wskazuje na jeszcze jedną ważną cechę występującą przy sieciowaniu polipropylenu. Przedstawiona na rysunku 10 malejąca liniowa zależność energii aktywacji od stężenia wagowego chinonu świadczy, że gęstość usieciowania w polipropylenie usieciowanym jest liniowo zależna od stężenia środka sieciującego. W związku z tym interpretowanie wszystkich własności fizycznych i mechanicznych usieciowanego polipropylenu w oparciu o skalę stężenia środka sieciującego jest słuszne. Powyższe stwierdzenie dowodzi, że do in-

interpretacji własności poliolefin jak to uczyniliśmy we wszystkich naszych pracach można z powodzeniem użyć skali stężenia środka sieciującego, która w dużym stopniu odpowiada stechiometrycznie obliczonej, gęstości usieciowania.

Dokładne pomiary czasu T_1 od temperatury, jak już zaznaczyliśmy, wykazują dwa maksima. Pierwsze maksimum w zakresie temperatury ok. 20°C , a drugie maksimum w zakresie temperatury ok. 40°C , z tym, że maksima te ulegają zmianie położenia w układzie współrzędnych na skutek różnego usieciowania. Maksima te, jak już podawaliśmy, odpowiadają drugorzędowym przejściom fazowym w polipropylenie, których natura nie jest jeszcze dobrze znana. Za pracę Takahara /7/ oraz innymi tego typu pracami /9/ można podać, że są to przemiany typu smectic - faza maorficzna i faza amorficzna - nonclinic.

Jak z tego wynika chociaż maksimum T_1 w funkcji odwrotności temperatury nie ma wyjaśnienia teoretycznego, jednakże koreluje z drugorzędowymi przemianami fazowymi w polipropylenie.

Sumując nasze spostrzeżenia możemy stwierdzić co następuje.

1. Pomiary czasu T_1 w funkcji temperatury wykazał istnienie dwóch minimów, jednego związanego z rotacją grup CH_3 , a drugiego prawdopodobnie z rotacją segmentów łańcucha.
2. Pomiary energii aktywacji w funkcji stężenia użytego do sieciowania środka sieciującego wykazały, brak wpływu gęstości usieciowania na energię aktywacji grup CH_3 i bardzo duży spadek tej energii dla segmentów łańcuchów polipropylenu wraz ze wzrostem gęstości usieciowania uosabianej stężeniem chinonu.
3. Liniowy spadek energii aktywacji wraz ze wzrostem ilości chinonu udowodnił, że skala stężenia chinonu może doskonale odzwierciedlać gęstość usieciowania w polipropylenie.

TABELA I

Próbka	T_1 min nisko- temp. ms	T_1 min wysoko- temp. ms	E_a CH_3	E_a seg- mentów	$\frac{n}{N}$
0	118,8	363	1,645	3,875	0,46
1	116,1	384	1,70	3,68	0,47
2	114,8	327	1,70	3,26	0,48
3	128,8	348	1,62	3,045	0,424
4	116,1	316	1,75	2,801	0,47
5	112,2	346	1,80	2,465	0,487

Obliczono dla $r = 1,81$

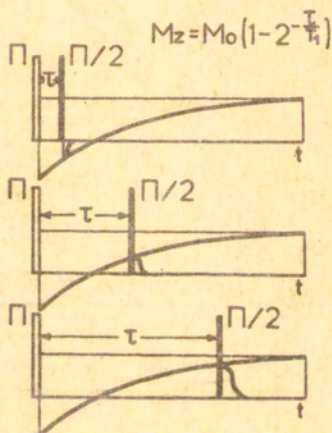
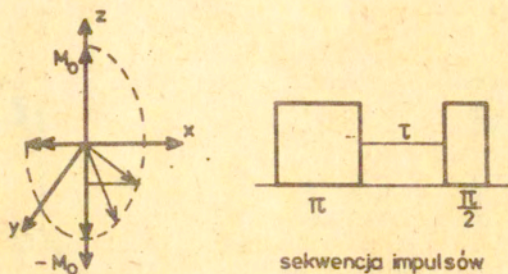
jeśli $\frac{n}{N} = \frac{6}{12}$ $T_1 \text{ min} = 109,3 \text{ ms}$.

Wg. poniższego wzoru

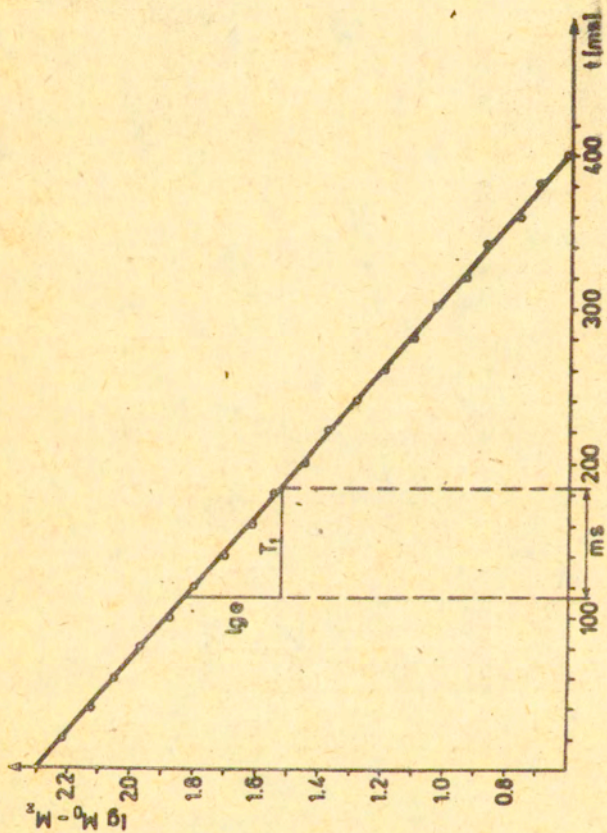
$$\frac{1}{T_1} = \frac{n}{N} \frac{q}{z^0} \frac{y^4}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1+\tau_c^2 \omega^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\tau_c^2 \omega^2} \right]$$

Literatura

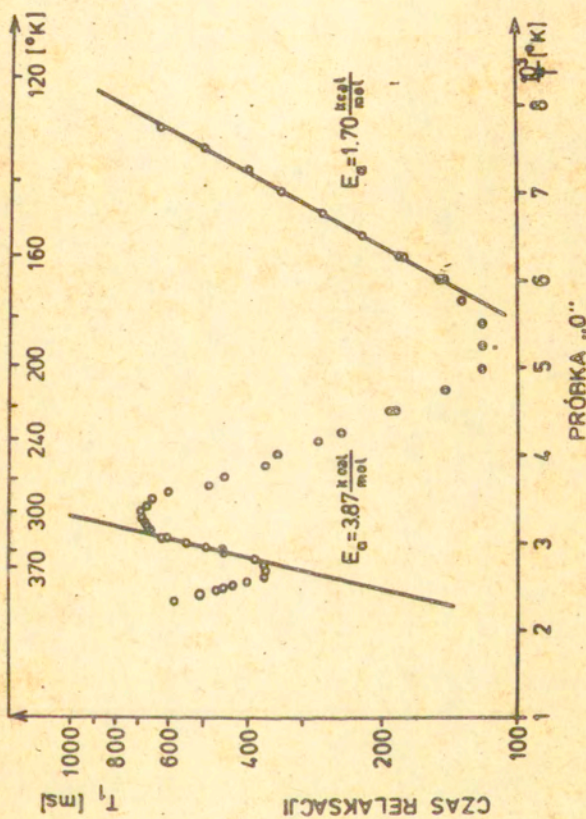
1. K.A. Kunert, J. Ranachowski, 7th Discussion Conference, Polymer Network Carlsbad, 15-19 Wrzesień 1980 Czechosłowacja.
2. K.A. Kunert, I. Chodak, J. Ranachowski, N. Piślewski, Polymer Bulletin 3, 449-455, 1980.
3. K.A. Kunert, I. Chodak, H. Soszyńska, N. Piślewski, J. Ranachowski, Polymer /Anglia/ w druku 1981.
4. N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev. , 73, 879, 1948.
5. D.E. Woessner, J. Chem. Phys., 36, 1, 1962.
6. O.E. O'Reilly, T. Tsang, Phys. Rev. 157, 417, 1967.
7. H. Takahara, H. Kawai, T. Yamada, Sen-i Gakkaishi, 24, 219, 1968.
8. I. Chodak, M. Lazar. 5th Bratislava IUPAC Conference on Modified Polymers, Preprint 3-6 Czerwiec 1979.
9. N. Kishi, Z. Orito, M. Uchida, Repts. Progr. Polym. Phys. Japan, 7, 234, 1964.



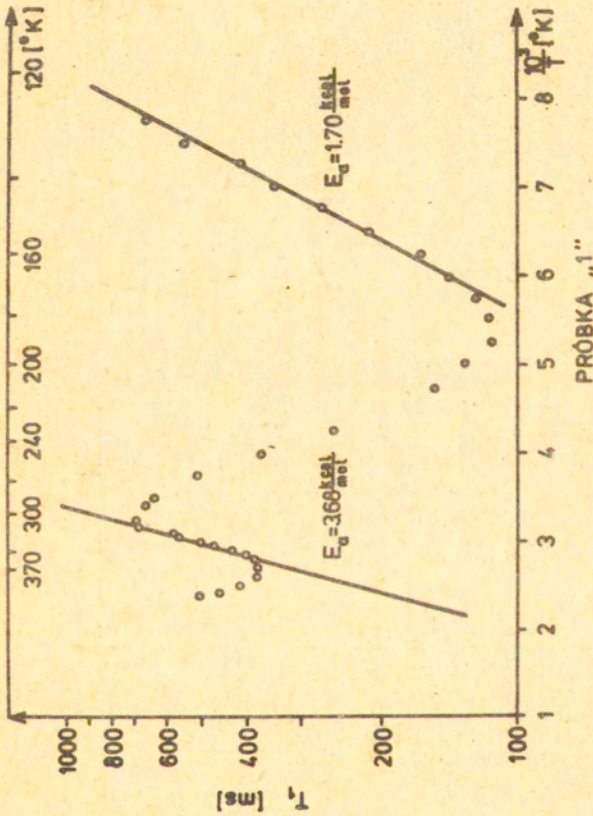
Rysunek 1. Powyższy rysunek przedstawia schematycznie zasadę pomiaru czasu T_1 metodą $\pi - \tau - \pi/2$



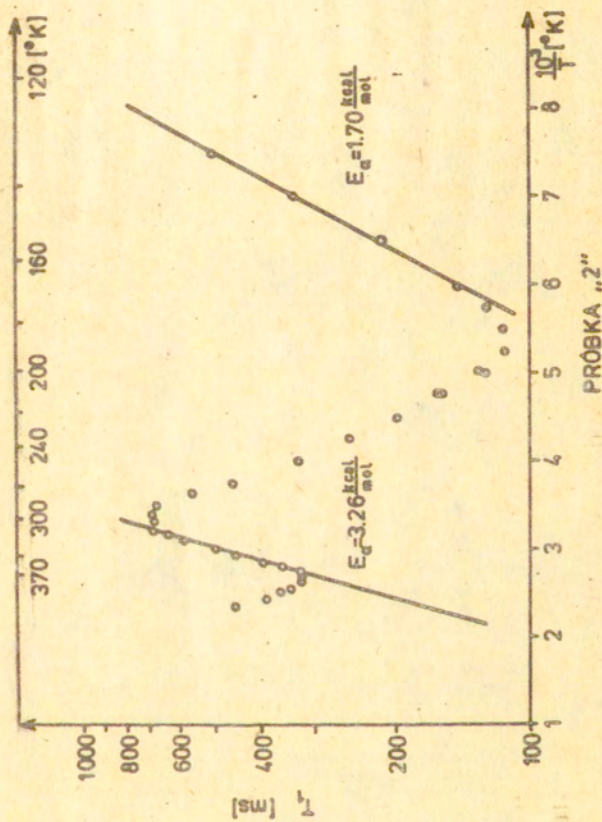
Rysunek 2. Zależność logarytmu $M_0 - M_2$ od czasu t z której to zależności w prosty sposób oblicza się czas T_1



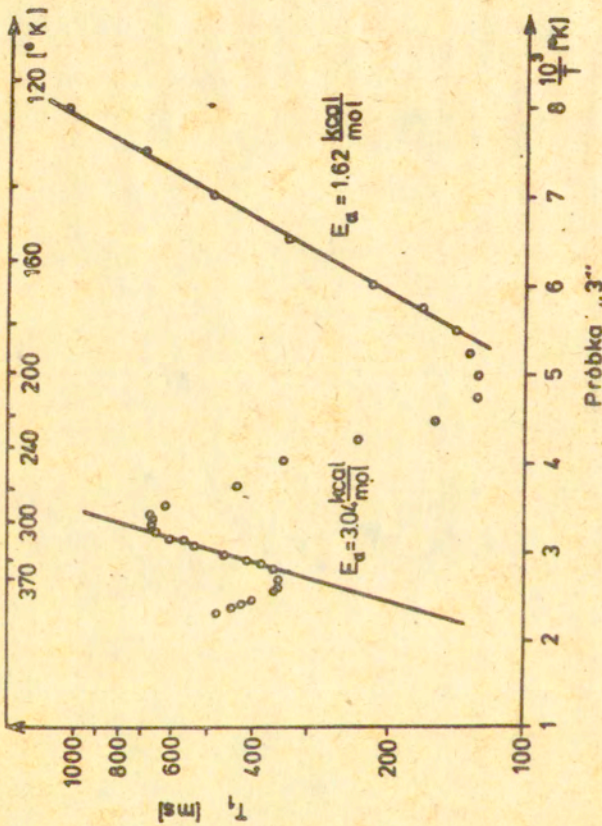
Rysunek 3. Zależność czasu T_1 od odwrotności temperatury dla nieusieciowanego polipropylenu,



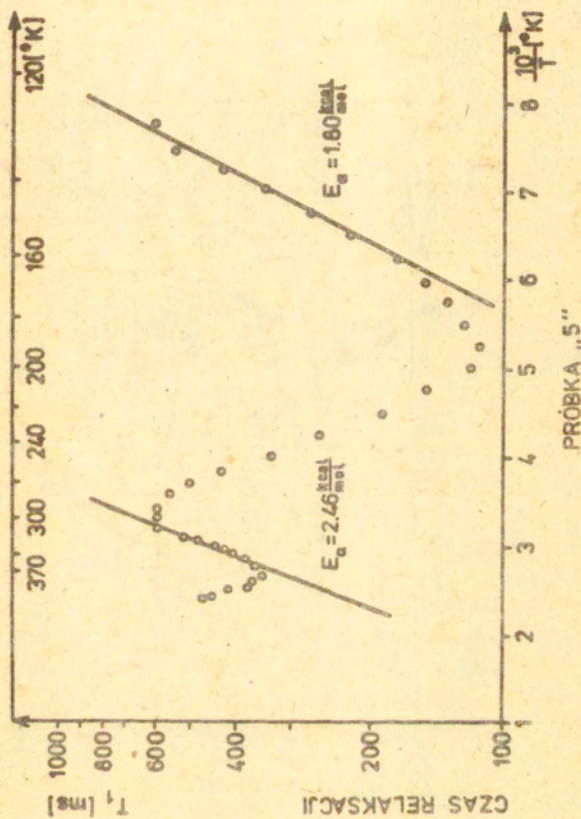
Rysunek 4. Zależność czasu T_1 od odwrotności temp. dla polipropylenu usieciowanego 0,5 % wag Chinonu.



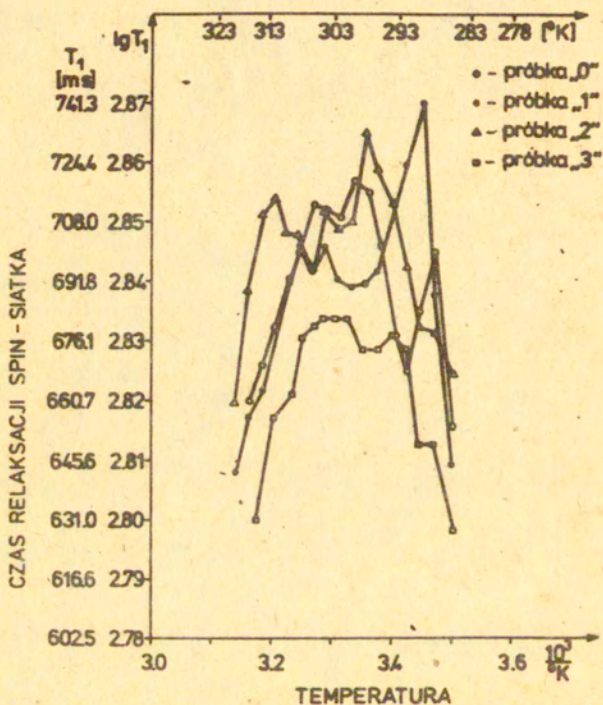
Rysunek 5. Zależność czasu T_1 od odwrotności temp. dla polipropylenu usieciowanego 1,0 % wag ohinonu.



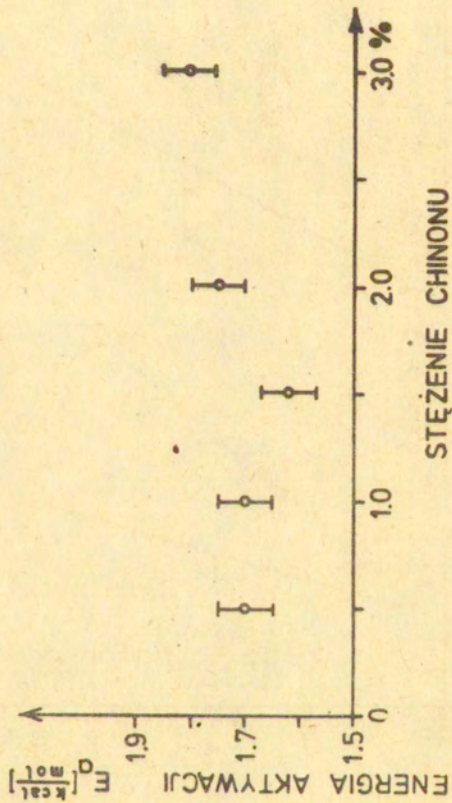
Rysunek 6. Zależność czasu T_1 od odwrotności temp. dla polipropylenu usieciowanego 1,5 % wag. chinonu.



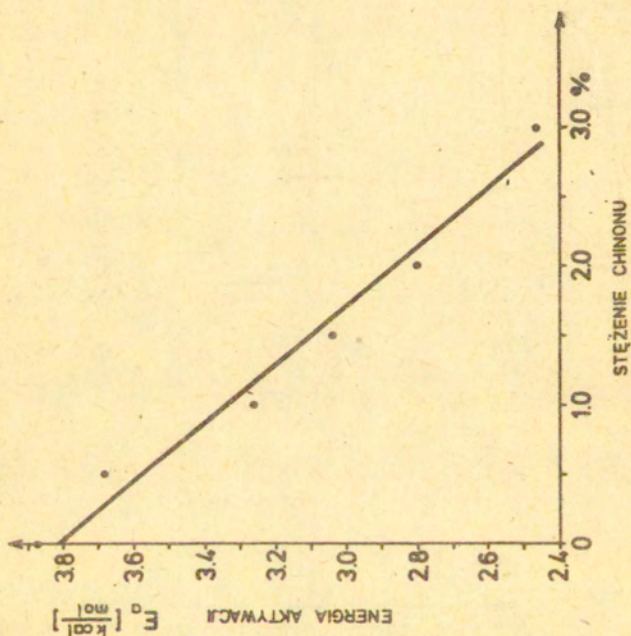
Rysunek 7. Zależność czasu T_1 od odwrotności temp. dla polipropylenu usieciowanego 3 % wag chinonu.



Rysunek 8. Zależność czasu T_1 od odwrotności temp. dla kilku badanych próbek. Pomiar bardzo dokładny.



Rysunek 9. Zależność energii aktywacji grup CH_3 od stężenia chinonu użytego do sieciowania polipropylenu.



Rysunek 10. Zależność energii aktywacji segmentów łańcucha polipropylenowego od stężenia chinonu użytego do sieciowania tego polimeru.