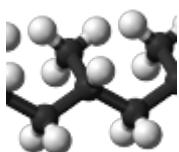


## Štúdium fyzikálneho starnutia polypropylénových fólií pomocou jadrovej magnetickej rezonancie

Fričová Oľga · Prírodné vedy

10.05.2013



Polypropylén je polymérny materiál, ktorý má široké využitie v každodennom živote aj v priemysle. Izotaktický polypropylén patrí medzi semikryštalické polymérne materiály. Vlastnosti takýchto materiálov sa s časom menia a tento proces, ktorý sprevádzajú zmeny v mikroštruktúre materiálu, nazývame fyzikálne starnutie. V našom článku prezentujeme výsledky štúdia starnutia obalových polypropylénových fólií pomocou jadrovej magnetickej rezonancie (NMR) na jadrách uhlíka  $^{13}\text{C}$ .

### Úvod

Izotaktický polypropylén (iPP) nachádza široké uplatnenie v mnohých odvetviach priemyslu, napr. v textilnom, elektrotechnickom, automobilovom. Najviac sa využíva ako obalový materiál [1]. Patrí medzi semikryštalické polyméry, t. j. jeho reťazce vytvárajú amorfné a kryštalické oblasti, ktoré sa vyznačujú rôznym stupňom usporiadania a rozdielnou molekulovou pohyblivosťou, a sú prepojené tzv. prechodnými oblasťami. Tieto sú tvorené reťazcami, ktoré sú začlenené do kryštalických aj amorfných oblastí, a tým je ich pohyblivosť v porovnaní s reťazcami v amorfných oblastiach obmedzená. Pre kryštalické oblasti iPP je charakteristická štruktúra skladaných reťazcov, ktoré tvoria kryštalické lamely. Mikroštruktúra iPP a jeho fyzikálne vlastnosti sú výrazne ovplyvnené spôsobom prípravy, ale aj tepelnou históriou materiálu [2-4].

Fyzikálne starnutie semikryštalických materiálov je procesom prechodu do stavu termodynamickkej rovnováhy sprevádzaným zmenami v štruktúre a fyzikálnych vlastnostiach materiálu. Priebeh starnutia v značnej miere závisí od pôvodnej morfológie vzorky a od teploty, pri ktorej prebieha. Pozorované zmeny vlastností sú dôsledkom mikroštruktúrnych zmien, ktoré sú obvykle sprevádzané obmedzením pohyblivosti reťazcov v amorfných oblastiach, kryštalizáciou reťazcov s obmedzenou pohyblivosťou v prechodných oblastiach, zhrubnutím lamiel v kryštalických oblastiach polyméru a podobne [5].

Jadrová magnetická rezonancia (NMR) patrí k tým metódam materiálového výskumu, ktoré umožňujú detegovať zmeny v morfológii a molekulovej pohyblivosti skúmaných materiálov [6]. Je preto vhodným prostriedkom na pozorovanie zmien súvisiacich s fyzikálnym starnutím.

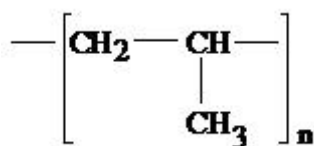
## Experimentálne podmienky

Skúmané polypropylénové obalové fólie boli vyrobené v Chemosvite, a. s. Fólie sme skladovali pri teplote 23 °C po dobu 10 - 660 dní. Z týchto fólií sme odstrihli pásiky široké cca 2 cm a husto zvinuli do rotora. V texte a obrázkoch sú vzorky označené počtom dní starnutia, napr. iPP-10 pre vzorku starnúcu 10 dní. Uhlíkové ( $^{13}\text{C}$ ) NMR spektrá sme merali na spektrometri Varian vo vonkajšom magnetickom poli 9,4 T. Tomuto poľu odpovedá rezonančná frekvencia pre jadrá  $^{13}\text{C}$  približne 100 MHz.

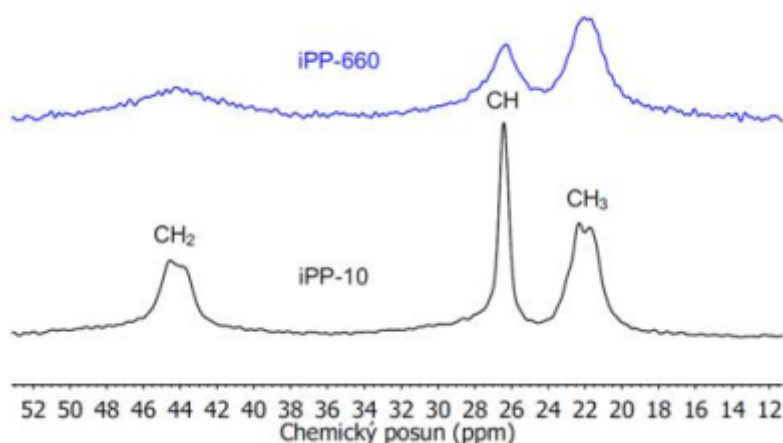
Merania boli realizované pomocou sondy s rotorom priemeru 4 mm s využitím techniky rotácie vzoriek pod magickým uhlom vzhľadom na smer vektora magnetickej indukcie vonkajšieho magnetického poľa (magic angle spinning (MAS)) s frekvenciou 10 kHz. Excitačný pulz trval 2,7  $\mu\text{s}$  a použitý dekapling protónov mal intenzitu 100 kHz. Spektrá dobrého rozlíšenia sa získali akumuláciou 1024 spektier, pričom medzi detekciou jednotlivých spektier bol časový interval 240 s. Merania sa uskutočnili pri teplotách 30 °C a 98 °C. Polohu signálov v spektrách a ich intenzitu (plochu pod signálom) sme určili dekonvolúciou (rozkladom) spektier pomocou programu MestReNova.

## Tvar $^{13}\text{C}$ MAS NMR spektier

$^{13}\text{C}$  MAS NMR spektrum iPP namerané pri izbovej teplote je charakteristické tromi signálmi prislúchajúcimi jadrám  $^{13}\text{C}$  v troch rôznych funkčných skupinách monomérskej jednotky PP (obr. 1). Jadro  $^{13}\text{C}$  v metylovej skupine ( $\text{CH}_3$ ) má chemický posun 22 ppm, signál uhlíka v metínovej skupine ( $\text{CH}$ ) 26,5 ppm a signál uhlíka v metylénovej ( $\text{CH}_2$ ) skupine pozorujeme pri chemickom posune 44,3 ppm [7, 8]. Na obr. 2 sú uvedené spektrá iPP fólií namerané pri teplote 30 °C bezprostredne po dodaní (vzorka iPP-10) a po 660 dňoch starnutia (vzorka iPP-660). Vidíme na nich výrazný vplyv starnutia materiálu. Zatiaľ čo v spektre iPP-10 pozorujeme úzky signál metínovej skupiny a dublety metylovej aj metylénovej skupiny, v spektre iPP-660 dublety nepozorujeme a všetky signály sú v tomto spektre výrazne rozšírené.

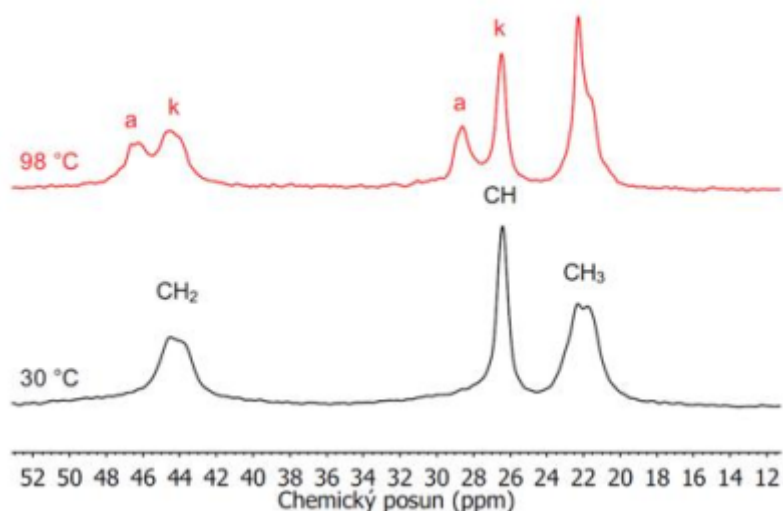


Obr. 1 Monomérska jednotka PP



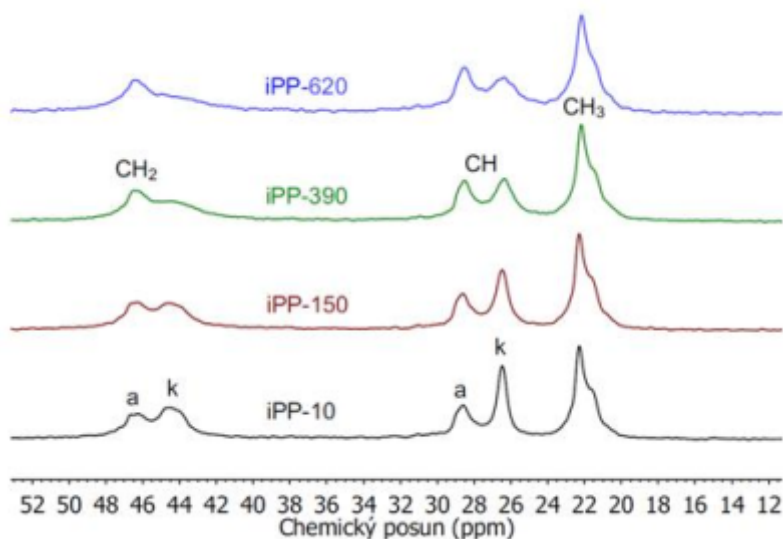
Obr. 2  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spektrá namerané pri teplote  $30^\circ\text{C}$  na vzorkách iPP-10 a iPP-660

V  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spektrách iPP nameraných pri vyššej teplote sa už okrem vyššie spomenutých signálov v spektrách pozorovali nové rezonancie prislúchajúce metínovým a metylénovým uhlíkom v amorfných oblastiach polyméru [9, 10]. Zaznamenali sme ich aj v spektre vzorky iPP-10 nameranom pri teplote  $98^\circ\text{C}$  (obr. 3 hore). Pri porovnaní tohto spektra so spektrom nameraným pri teplote  $30^\circ\text{C}$  (obr. 3 dole) vidíme aj zmenu tvaru metylového signálu, kde namiesto dubletu s približne rovnakou plochou pod jednotlivými signálmi pri zvýšenej teplote pozorujeme nesymetrický signál. Predpokladáme, že je to v dôsledku zmien širok rezonancií tvoriacich dublet, ktoré sú vyvolané zvýšením teploty.



Obr. 3  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spektrá namerané na vzorke iPP-10 pri teplote  $30^\circ\text{C}$  (dole) a  $98^\circ\text{C}$  (hore) (signály uhlíkov v amorfných oblastiach - a, kryštalických oblastiach - k)

Porovnanie  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spektier nameraných pri teplote  $98^\circ\text{C}$  pre vzorky s rôznou dobou starnutia poskytuje informáciu o vplyve starnutia na amorfné aj kryštalické oblasti iPP. Ako vidíme na obr. 4, signály prislúchajúce metylénovým a metínovým uhlíkom v amorfných oblastiach sú približne rovnaké pre všetky vzorky. Avšak signály uhlíkov v metylénových a metínových skupinách prislúchajúce kryštalickým oblastiam markantne menia svoj tvar a šírku s predlžujúcou sa dobou starnutia. Aj tvar signálu uhlíka v metylových skupinách sa mení vplyvom starnutia.



Obr. 4  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spektrá namerané pri teplote  $98\text{ }^{\circ}\text{C}$  na vzorkách iPP s rôznou dobou starnutia (signály uhlíkov v amorfných oblastiach - a, kryštalických oblastiach - k)

### Súvis medzi tvarom spektier a štruktúrou iPP

Izotaktický PP je polymér s vysokým zastúpením kryštalických oblastí, ktoré sú obklopené amorfnými oblasťami. Reťazce iPP zaujímajú v kryštalických oblastiach závitnicovú konformáciu s tromi monomérnymi jednotkami na jednu periódu. V  $\alpha$ -kryštalickej štruktúrnej modifikácii sú reťazce iPP usporiadané do monoklinických jednotkových buniek, kde sa v tesnej blízkosti vyskytujú pravotočivé a ľavotočivé závitnice iPP. Pri takomto usporiadaní reťazcov sa monomérna jednotka PP môže nachádzať v dvoch rôznych okoliach. V  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spektre iPP v  $\alpha$ -kryštalickej štruktúrnej modifikácii sa preto pri laboratórnej teplote pozorujú dublety odpovedajúce uhlíkom v metylových a metylénových skupinách s pomerom intenzity signálov v dublete približne 2:1.

V hexagonálnej  $\beta$ -štruktúrnej modifikácii sú vytvorené oblasti s pravotočivými a ľavotočivými závitnicami iPP. Reťazce s rôznou orientáciou sa nevyskytujú v tesnej blízkosti. Smektická forma iPP tiež obsahuje závitnicové reťazce, ale je len čiastočne usporiadaná v porovnaní s  $\alpha$ - a  $\beta$ -modifikáciou.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrá iPP v  $\beta$ -kryštalickej a v smektickej štruktúrnej modifikácii namerané pri laboratórnej teplote sa vyznačujú tromi symetrickými signálmi odpovedajúcimi uhlíkom v jednotlivých funkčných skupinách [7, 8].

### Analýza $^{13}\text{C}$ MAS NMR spektier

Analýzovali sme  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spektrum namerané pri izbovej teplote na vzorke iPP-10 bezprostredne po dodaní fólií (obr. 2 dole). Pozorované dublety odpovedajúce uhlíkom metylových a metylénových skupín svedčia o prítomnosti  $\alpha$ -kryštalickej štruktúrnej modifikácie iPP v tejto vzorke. Avšak pomer intenzít signálov v dublete určený pomocou dekonvolúcie spektra nie je 2:1 ako v prípade čistej  $\alpha$ -štruktúrnej formy iPP [7, 8], ale 1,35:1. Z toho sa dá usúdiť, že vo vzorke sa okrem  $\alpha$ -formy vyskytujú aj iné štruktúrne modifikácie iPP. Neprítomnosť dubletov v spektre vzorky iPP-660 (obr. 2 hore) nameranom pri teplote  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  možno vysvetliť transformáciou  $\alpha$ -

kryštalickej štruktúrnej modifikácie na iné štruktúrne modifikácie v procese starnutia fólií.

Na základe dekonvolúcie  $^{13}\text{C}$  NMR spektier nameraných pri teplote 98 °C (obr. 4) bolo možné určiť šírky a intenzity signálov uhlíkov metínových skupín v amorfných a kryštalickej oblastiach. Výsledky dekonvolúcie sú uvedené v tabuľke 1. Šírka signálov je ovplyvnená molekulovou pohyblivosťou a distribúciou konformácií, v ktorých sa nachádzajú jednotlivé jadrá uhlíka. Čím vyššia je molekulová pohyblivosť v skúmanom materiáli, tým užší je pozorovaný signál. Intenzita signálov vyjadruje zastúpenie jadier uhlíka v jednotlivých oblastiach polyméru [6].

*Tabuľka 1 Šírky a intenzity signálov uhlíka v metínových skupinách v amorfných a kryštalickej oblastiach polyméru*

vzorka	amorfné oblasti		kryštalickej oblasti	
	šírka (Hz)	intenzita (%)	šírka (Hz)	intenzita (%)
<b>iPP-10</b>	105	42	64	58
<b>iPP-150</b>	100	42	81	58
<b>iPP-390</b>	100	44	122	56
<b>iPP-620</b>	100	37	220	63

Šírka signálov z amorfných oblastí iPP sa v podstate nemení s dobou starnutia. Z toho sa dá usúdiť, že starnutie neovplyvňuje konformácie reťazcov v amorfných oblastiach. Avšak signály z kryštalickej oblastí iPP sa výrazne rozširujú s predlžujúcou sa dobou starnutia. To zrejme súvisí s rozširovaním distribúcie konformácií iPP reťazcov, ku ktorému došlo v procese starnutia vzorky. Tým sa potvrdzuje aj vyššie uvedený záver urobený na základe zmien tvaru spektra iPP fólie nameraného pri teplote 30 °C (obr. 2) o transformácii  $\alpha$ -kryštalickej štruktúrnej modifikácie na iné štruktúrne formy.

Pomocou intenzít signálov z amorfných a kryštalickej oblastí iPP možno vypočítať, že počas 620 dní starnutia fólie narástol kryštalickej podiel reťazcov iPP z hodnoty 0,58 na hodnotu 0,63 (tab. 1).

## Záver

Procesy súvisiace s fyzikálnym starnutím obalových polypropylénových fólií vedú k štruktúrnym zmenám, ktoré sa dajú detegovať metódami  $^{13}\text{C}$  NMR. Dekonvolúcie NMR spektier poskytujú dostatočné informácie na výpočet podielu iPP reťazcov v kryštalickej oblastiach, ktorý sa starnutím materiálu zvyšuje, čo je pravdepodobne spôsobené kryštalizáciou reťazcov v prechodných oblastiach. V priebehu starnutia teda dochádza k transformácii  $\alpha$ -kryštalickej štruktúrnej modifikácie iPP na iné štruktúrne formy.

## Podakovanie



Tento článok bol vypracovaný v rámci projektu "Centrum excelentnosti integrovaného výskumu a využitia progresívnych materiálov a technológií v oblasti automobilovej elektroniky", ITMS 26220120055. Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov

EÚ.

## Použitá literatúra

1. M. Rätzsch: "Special PP's for a Developing and Future Market.", in Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure Applied Chemistry, 36, 1999, 1587 - 1611.
2. D. W. Van Krevelen: Properties of polymers, 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, (1997).
3. V. Busico and R. Cipullo: Microstructure of polypropylene. Progress in Polymer Science, 26, 2001, 443 - 533.
4. T. Hatanaka, H. Mori and M. Terano: Study of thermo-oxidative degradation of molten state polypropylenes with a variety of tacticities. Polymer Degradation and Stability, 64, 1999, 313 - 319.
5. C. Hedesiu, D. E. Demco, R. Kleppinger, G. V. Poel, K. Remerie, V. M. Litvinov, B. Blümich, R. Steenbakkens: Aging Effects on the Phase Composition and Chain Mobility of Isotactic Poly(propylene), Macromolecular Materials and Engineering, 293, 2008, 847-857.
6. M. J. Duer: Introduction to solid state NMR spectroscopy. Oxford, UK: Blackwell, 2004, 61 - 62.
7. M. A. Gomez, H. Tanaka, A. E. Tonelli: High-Resolution Solid State  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance Study of Isotactic Polypropylene Polymorphs, Polymer, 28, 1987, 2227 - 2232.
8. A. Bunn, M. E. A. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer and B. J. Say: High-Resolution  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra of Solid Isotactic Polypropylene, Polymer, 23, 1982, 694 - 698.
9. R. Kitamaru: Phase Structure of Polyethylene and Other Crystalline Polymers by Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR, Advances in Polymer Science, 137, 1998, 41 - 101.
10. O. Fričová, M. Uhrínová, V. Hronský, M. Kovaláková, D. Olčák, I. Chodák, J. Spěváček: High-resolution solid-state NMR study of isotactic polypropylenes, Express Polymer Letters, 2012, 6. 204 - 212.

Spoluautormi článku sú Mária Kovaláková, Magdaléna Uhrínová, Katedra fyziky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 2, 04200 Košice