

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH NỐI MẠNG CỦA POLYDIMETHYL SILOXANE (PDMS) BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO HỒI PHỤC TỪ HẠT NHÂN (RELAXATION MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE - RMN)

Phan Thanh Bình

Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường ĐH Bách Khoa – ĐHQG-HCM
(Bài nhận ngày 15 tháng 12 năm 2003)

TÓM TẮT: Qua nghiên cứu quá trình đóng mạch của PDMS, phương pháp đo hồi phục từ hạt nhân (RMN) chứng tỏ là một kỹ thuật có độ nhạy và chính xác cao có thể phản ánh cấu trúc của hệ từ trạng thái sol đến khi mạng lưới đã hoàn thành, ngay cả trong vùng giới hạn đối với phương pháp đo lưu biến như trước điểm gel và sau khi mạng lưới hình thành.

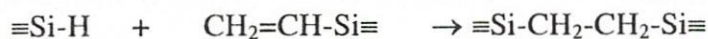
I. Đặt vấn đề

Theo lý thuyết, trong quá trình tạo mạng ngang của các polymer tại độ chuyển hóa tới hạn $p = p_c$, mạng lưới bắt đầu được hình thành. Quá trình này đã được nghiên cứu và nhận biết qua nghiên cứu biến thiên lưu biến của hệ phản ứng trong quá trình nối mạng [2]. Tuy nhiên do lưu biến phản ánh tính chất cơ học của các mạch polymer ở tính chất vĩ mô, do đó lưu biến chỉ nhạy và tăng đột biến theo quy luật hàm mũ khi mạng lưới đã bắt đầu hình thành, độ chuyển hóa $p \geq p_c$. Trong khi đó thực tế từ trước khi bắt đầu tạo mạng, gel $p \leq p_c$, thì trong hỗn hợp phản ứng đã xuất hiện các mạch cục bộ gồm các mạch polymer nối kết với nhau, nhưng chưa hình thành mạng không gian. Để có thể khảo sát rõ nét quá trình hình thành mạng lưới chung quanh điểm gel p_c , đề tài đã sử dụng phương pháp hồi phục từ hạt nhân (relaxation magnétique nucléaire – RMN) để khảo sát quá trình tạo mạng ngang của polydiméthylsiloxane (PDMS).

II. Thí nghiệm

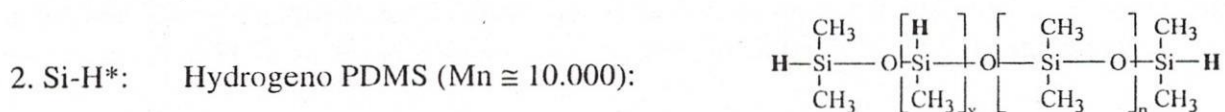
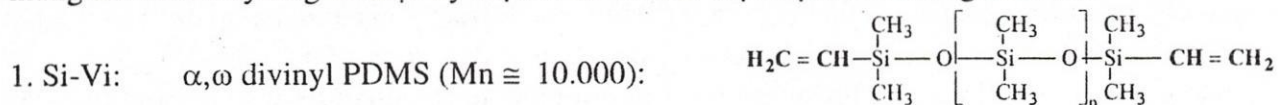
II.1. Đơn pha chế

Polydiméthylsiloxane (PDMS), tạo mạng liên kết ngang theo cơ chế phản ứng cộng (phản ứng hydrosylation, Sommer và Pietrusza, 1947) giữa các nhóm Vinyl và Hydro được mang bởi các mạch PDMS:

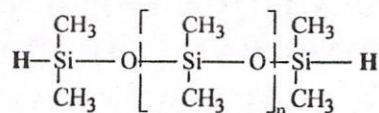


Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ thường với xúc tác là platin (cloroplattinique).

Trong đề tài, các mạch PDMS mang các nhóm vinyl được ký hiệu là Si-Vi, các mạch PDMS mang các nhóm hydrogen được ký hiệu là Si-H. Các loại mạch PDMS nghiên cứu:



3. Si-H: α, ω dihydrogeno PDMS ($M_n \cong 1.000$):



Gọi:

- $\tau_{H/vi}$: hệ số tỷ lượng, là tỷ lệ số nhóm chức hydrogen trên số nhóm chức vinyl có trong hỗn hợp phản ứng:

$$\tau_{H/vi} = \frac{\sum [H]}{\sum [Vinyl]}$$

- ρ_H : tỷ lệ ban đầu của số nhóm chức H thuộc các mạch Si-H * đa chức trên tổng số nhóm chức H có trong hỗn hợp phản ứng:

$$\rho_H = \frac{\sum [H_{poly}]}{\sum [H_{poly}] + \sum [H_{\alpha\omega}]}$$

Đề tài khảo sát ảnh hưởng của hệ số tỷ lượng $\tau_{H/vi}$ (1 và 1.3), và tỷ lệ ρ_H (0.45, 0.72, 1) lên quá trình tạo mạng ngang của hệ.

Các thí nghiệm được tiến hành theo đơn pha chế như trong bảng 1 dưới đây (ký hiệu theo nơi cung cấp nguyên liệu):

TT	Thí nghiệm	$\tau_{H/vi}$	ρ_H	Mn Si-Vi (g/mol)
1	X1	1	1	10.000
2	X3	1	0,45	10.000
3	X5	1	0,72	10.000
4	X2	1,3	1	10.000
5	X4	1,3	0,45	10.000
6	X6	1,3	0,72	10.000
7	Y1	1,6	1	10.000

Bảng 1: Đơn pha chế các hỗn hợp PDMS khảo sát

Trong các thí nghiệm xúc tác sử dụng là 15 ppm/ kg PDMS, và chất ức chế phản ứng là 85 ppm/kg PDMS. Các nguyên liệu thí nghiệm được cung cấp bởi công ty Rhône Poulenc dưới dạng PDMS 2 thành phần A và B:

A: Các PDMS Si-Vi có chứa xúc tác và chất ức chế

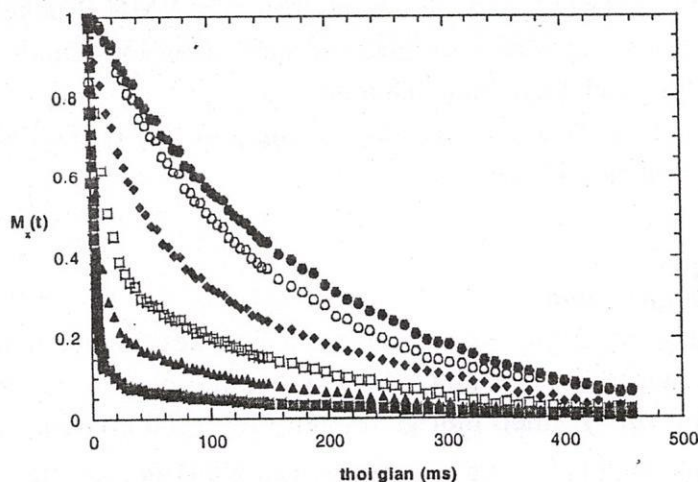
B: Các PDMS Si-H

Khi tiến hành thí nghiệm ta trộn 2 thành phần A và B theo khối lượng tương ứng hệ số tỷ lượng nghiên cứu.

II.2. Kỹ thuật khảo sát

Phương pháp được sử dụng trong đề tài là đo hồi phục từ hạt nhân của hệ nghiên cứu. Trong một hệ polyme, tổng từ trường của các proton được mang trên các mạch polymer sẽ tạo nên một từ trường riêng của hệ, dưới tác động của từ trường ngoài được áp đặt vào với tần số dao động Lamor, từ trường hệ nghiên cứu sẽ có một dao động riêng tương ứng, khi tắt từ trường ngoài, dao động của hệ sẽ thể hiện sự hồi phục từ hạt nhân để trở về trạng thái cân bằng nhiệt động ban đầu. Tùy theo độ linh động của proton trong mạng, phụ thuộc vào trạng thái nối mạng ngang, đường biểu diễn hồi phục từ hạt nhân RMN của hệ sẽ khác nhau.

Trong quá trình tạo mạng lưới, độ linh động các mạch polymer giảm dần, điều này được ghi nhận bởi RMN qua sự gia tăng tương tác của các proton trên các đoạn mạch do việc tạo thành các nút mạng. Như thế tương ứng với một thời điểm cụ thể của phản ứng hóa học, ta có thể đo được một đường cong biểu diễn hồi phục từ hạt nhân của tập các proton trong hệ. Quá trình phản ứng cho phép ghi nhận được các đường hồi phục từ hạt nhân khác nhau theo thời gian phản ứng θ : $M_x(t, \theta)$, càng về sau, mạng lưới càng dày đặc thì đường hồi phục từ hạt nhân càng ngắn (đồ thị 1)



Đồ thị 1: Thay đổi vận tốc hồi phục từ hạt nhân theo thời gian phản ứng nối mạng

5 ph	(●)	90 ph	(□)
30 ph	(○)	120 ph	(▲)
60 ph	(◆)	360 ph	(■)

Theo Cohen Addad [4], phương trình tổng quát của hồi phục từ hạt nhân các hệ gel polymer có dạng:

$$M_x^R(t) = \int dL_{ij} \int dr_{ij} m_x(t, r_{ij}, L_{ij}) L(L_{ij}/L_C) G(r_{ij}/\zeta(L_{ij}))$$

Trong đó:

$G(r_{ij}/\zeta(L_{ij}))$: phương trình phân bố vectơ đầu cuối đặc trưng đoạn mạch polymer có kích thước L_{ij} .

$L(L_{ij}/L_C)$: phương trình phân bố các tiểu vùng mạng có chiều dài L_{ij} , rộng L_C

Sự thay đổi tính chất của gel polymer phụ thuộc vào sự thay đổi kích thước của đoạn mạch hay của tiểu vùng mạng hay của cả hai cùng một lúc.

Lần lượt lấy tích phân của phương trình biểu diễn đường hồi phục từ hạt nhân theo thời gian hồi phục, ta có:

$$\chi_c = \frac{\int_0^\infty t^{-1/2} M_x^R(t) dt}{\int_0^\infty t^{-1/2} \left(\frac{dM_x^R}{dt} \right) dt} \propto \Lambda \Delta g \zeta_n^{-2} a^2$$

Với: Λ : đặc trưng độ cứng mạch polymer (phụ thuộc bản chất mạch phân tử)

Δg : thể hiện tương tác riêng của spin – spin kết quả của tương tác lưỡng cực tồn tại trên mạch polymer.

$\zeta_n^{-2} a^2$: thể hiện hằng số thời gian của quá trình hồi phục và phụ thuộc vào mạng lưới lưu hóa, độ dài đoạn mạch ($\zeta(L_{ij})$).

Từ các kết quả trên χ_c được gọi là thông số cấu trúc RMN và tỷ lệ với nghịch đảo chiều dài đoạn mạch N của mạng lưới lưu hóa: $\chi_c \propto \frac{1}{N^v}$ với v hệ số thể tích chiếm giữ của mạch polymer [8].

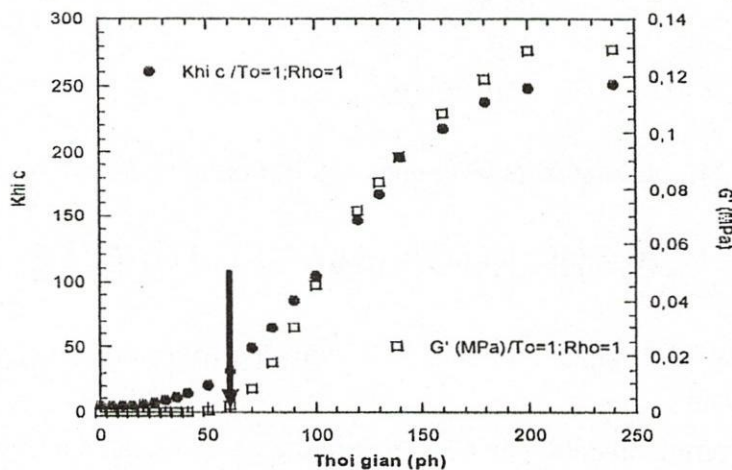
Các thí nghiệm đo hồi phục từ hạt nhân được tiến hành trên máy RMN Bruker CXP 90 của hãng Bruker, hoạt động ở tần số 45 Mhz. Các mẫu thử dưới dạng lỏng, nhớt hoặc rắn (lưu hóa) được đo trong các ống thủy tinh kích thước 0.8 mm.

Các thí nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm Quang phổ Vật lý, Đại Học Tổng Hợp Joseph Fourier, Grenoble, Cộng Hòa Pháp.

III. Kết quả và bàn luận

III.1. Quá trình hình thành mạng lưới

Theo thời gian phản ứng nối mạng, các đoạn mạch liên kết và nối thành mạng lưới không gian. Tương ứng với quá trình nối mạng, từ các đường hồi phục từ hạt nhân, xác định biến thiên của thông số cấu trúc χ_c theo thời gian phản ứng $\chi_c(\theta)$. Đường biểu diễn này $\chi_c(\theta)$ phản ánh trực tiếp quá trình tạo mạng polymer qua sự gia tăng tương tác lưỡng cực của các proton được mang trên các đoạn mạch cũng như gần nút mạng trong quá trình nối mạch. (đồ thị 2)

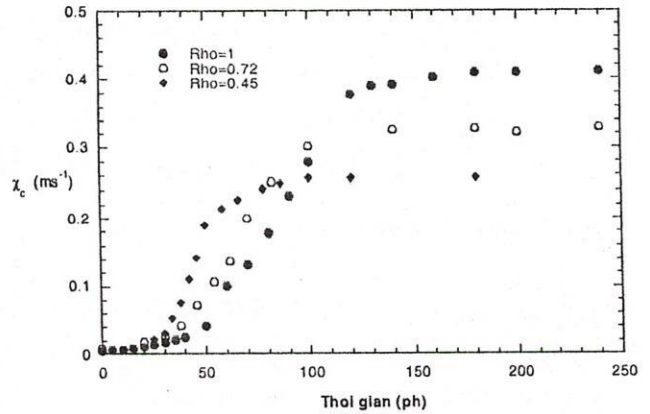
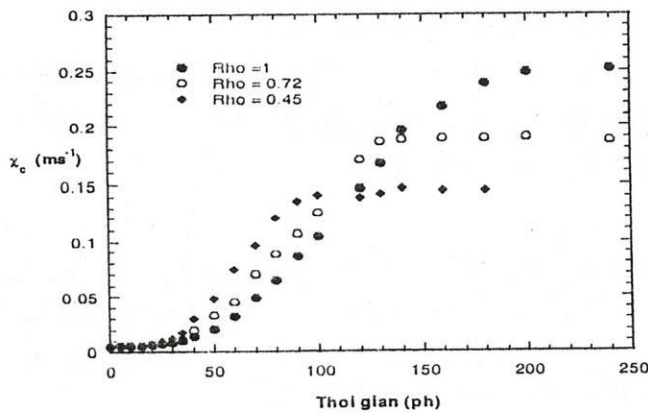


Đồ thị 2: Quá trình hình thành mạng lưới của mẫu XI ($\tau_{H/V} = 1, \rho_H = 1$) theo biến thiên thông số cấu trúc RMN χ_c (●) và môđun động G' (□).

So sánh biến thiên của thông số cấu trúc RMN χ_c với biến thiên của môđun động G' , đo trên lưu biến kế CARIMED CSL 500, đồ thị 2, theo thời gian phản ứng nhận thấy cả hai phương pháp đều cho một kết quả đồng dạng phản ánh quá trình hình thành mạng lưới của PDMS. Tuy nhiên điều cần chú ý là đối với phương pháp RMN, với độ nhạy ở cấp đoạn mạch đã cho những thông tin trước khi xuất hiện điểm gel. Trong khi đó, lưu biến chỉ tăng đột ngột sau khi mạng lưới bắt đầu hình thành, trước điểm gel, hầu như môđun G' bằng không.

III.2. Ảnh hưởng của thành phần hóa học cấu trúc của các mạch PDMS

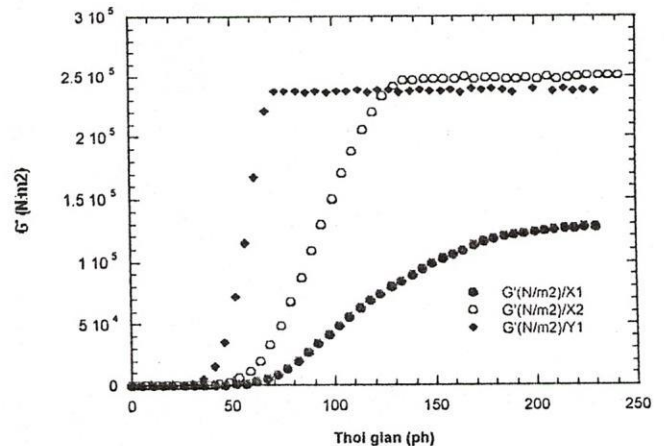
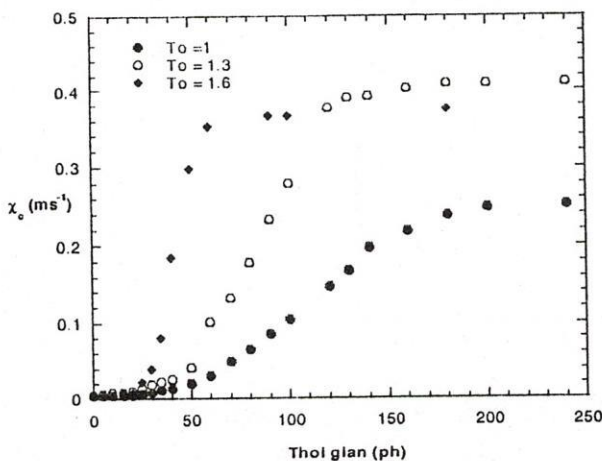
Lần lượt nghiên cứu biến thiên của χ_c theo thời gian phản ứng của các phản ứng tạo mạng nối ngang của PDMS, theo sự thay đổi của hệ số tỷ lượng $\tau_{H/Vi}$ và tỷ lệ mạch ngắn dihydrogeno PDMS ρ_H , ta có đồ thị 3, 4, 5:



Biến thiên χ_c theo thời gian phản ứng của các mẫu có ρ_H lần lượt là 1, 0.72, 0.45.

Đồ thị 3: Khi hệ số tỷ lượng $\tau_{H/Vi} = 1$

Đồ thị 4: Khi hệ số tỷ lượng $\tau_{H/Vi} = 1.3$



Biến thiên χ_c và G' theo thời gian phản ứng tạo mạng lưới các mẫu có $\rho_H = 1$ và $\tau_{H/Vi}$ thay đổi lần lượt là 1, 1.3, 1.6.

Đồ thị 5: biến thiên của thông số cấu trúc χ_c

Đồ thị 6: biến thiên của môđun động G' .

Qua đồ thị nhận thấy ảnh hưởng của thành phần hóa học và cấu trúc các mạch polymer lên vận tốc phản ứng tính chất mạng lưới hình thành rất rõ nét:

- Khi tỷ lệ các mạch nhỏ α, ω dihydrogeno PDMS ($M_n \cong 1.000$) tăng, ρ_H giảm từ 1 đến 0.45, thì vận tốc phản ứng tăng nhưng tính chất cơ lý giảm (đồ thị 3, 4).
- Khi hệ số tỷ lượng $\tau_{H/Vi}$ tăng từ 1 đến 1.6 thì tính chất mạng lưới tăng nhanh theo độ chuyển hóa hóa học, trong khi các khảo sát bằng IRTF cho thấy sự thay đổi hệ số tỷ lượng $\tau_{H/Vi}$ không làm tăng vận tốc phản ứng hóa học [2]. Tuy nhiên tính chất cơ lý của mạng lưới chỉ tăng đến một giá trị tối ưu ($\tau_{H/Vi} \sim 1.3$) và có khuynh hướng giảm khi hệ số tỷ lượng cao hơn (đồ thị 5).

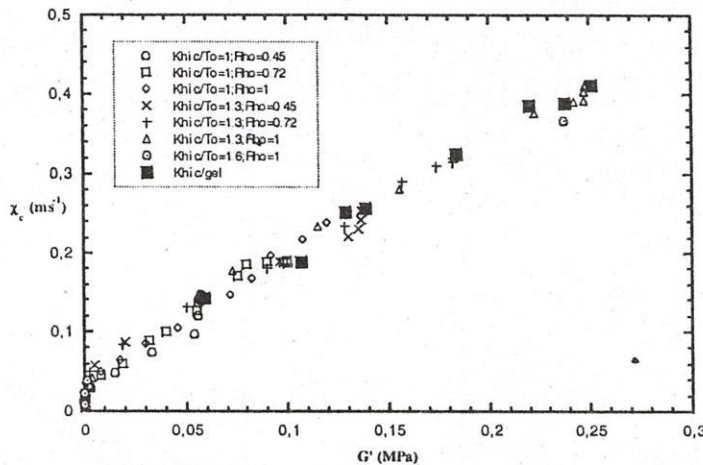
Các kết quả cho thấy có sự đồng dạng trong các đồ thị biểu diễn biến thiên thông số cấu trúc χ_c và mô đun động G' theo thời gian phản ứng, đồ thị 5 và 6, điều đó chứng tỏ cả hai kỹ thuật đã ghi nhận đúng cùng một quá trình nối mạng ngang của PDMS. Tuy nhiên do RMN nhạy hơn sự theo dõi G' nên RMN có thể ghi nhận một số hiện tượng mà G' không thể hiện được:

- Sự phát triển các vùng gel hóa trước khi xuất hiện mạng lưới ($G' \approx 0$)
- Trong các phản ứng đồng tỷ lượng ($\chi_c = 1$) khi thay đổi hàm lượng các mạch ngắn thì tốc độ hình thành mạng lưới của các hỗn hợp có thay đổi, ghi nhận bởi đồ thị biểu diễn χ_c . Điều này không phát hiện được bởi lưu biến kế, G' .

III.3. Quan hệ giữa RMN và lưu biến

Theo quá trình phản ứng nối mạch, kể từ khi mạng lưới bắt đầu được hình thành, điểm gel, thì môđun của hệ gel G' xuất hiện, và G' sẽ phát triển tuyến tính với sự hoàn thiện của mạng lưới. Trong khi đó với RMN ta có thể theo dõi một cách chính xác độ linh động của các proton trong mạch polymer trong suốt thời gian phản ứng tạo mạng xảy ra.

Từ hai định nghĩa trên thể hiện mối quan hệ giữa RMN và lưu biến:



Đồ thị 7: Quan hệ giữa $\chi_c(\theta) - G'(\theta)$ của các mẫu phản ứng thí nghiệm

Khi tiến hành xây dựng mối quan hệ giữa $\chi_c(\theta) - G'(\theta)$ của cả 7 mẫu nghiên cứu trong quá trình nối mạng cũng như khi gel đã hình thành, kết quả cho thấy các đường biểu diễn của các đơn pha chế đều chồng lên nhau và tuân theo một quy luật:

$$\chi_c(\theta) = 0.056 + 0.14 \cdot 10^{-5} G'(\theta)$$

Tổng quát mối quan hệ $\chi_c(\theta) - G'(\theta)$ có dạng: $\chi_c = \chi_c^0 + p_c^* G'$

Trong các mẫu nghiên cứu, thông số cấu trúc RMN χ_c có quan hệ tuyến tính nhưng không tỷ lệ với G' .

Gần điểm gel, G' hầu như bằng không, lúc đó χ_c có giá trị χ_c^0 phản ánh các cấu trúc của hệ trước khi hình thành gel, tính chất này phụ thuộc vào các đoạn mạch (vật lý hay hóa học) và tùy thuộc vào bản chất của polymer.

Các kết quả cũng cho thấy G' chỉ nhạy trong quá trình tạo gel, khi $p \leq p_c$ thì $G' \approx 0$, khi mạng lưới gần hoàn thành thì G' có giá trị là hằng số (đồ thị 7). Trong khi đó χ_c rất nhạy với độ linh động của đoạn mạch từ trạng thái sol đến khi hoàn thành mạng lưới.

IV. Kết luận

Hồi phục từ hạt nhân RMN với độ nhạy ở cấp đoạn mạch là một kỹ thuật đánh giá được trạng thái và cấu trúc của mạng lưới polymer một cách chính xác. Các kết quả cho thấy, qua thông số cấu trúc RMN χ_c có thể theo dõi quá trình phản ứng hóa học cũng như quá trình hình thành mạng lưới, các kết quả nhìn chung gần với phương pháp đo lưu biến. Tuy nhiên với độ nhạy của phương pháp, kỹ thuật RMN có thể nhận biết trạng thái của hệ nghiên cứu ngay trước khi tạo gel và cả khi mạng lưới gần như hoàn thành đó là những vùng mà lưu biến khó xác định. Nói cách khác χ_c và G' là hai thông số đặc trưng cho cấu trúc của polymer, G' ở những khảo sát vĩ mô và χ_c ở mức độ vi mô. Các kết quả của χ_c có quan hệ tuyến tính với G' kể từ khi mạng lưới bắt đầu hình thành.

STUDY OF THE NETWORK FORMATION OF POLYDIMETHYL SILOXANE (PDMS) BY NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION (NMR)

Phan Thanh Bình

ABSTRACT: *The network formation of PDMS had examined by NMR, defined by the parameter of structure NMR χ_c . The results show that NMR is the sensible and accurate technique for examination of the structure of polymer even on the case limited by rheometer such as the sol and the definite gel.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] PHAN THANH BÌNH, *Khảo sát ảnh hưởng của các nhóm chức vinyl và hydrogen trên quá trình tạo mạng ngang của Poly Dimethylsiloxane PDMS - Cao su silicon*, Khoa học và công nghệ, 38+39, 2002.
- [2] PHAN THANH BÌNH, Polydiméthylsiloxane. Réseaux aléatoires (RMN) et propriétés électriques, Luận Án Tiến Sĩ, Trường Đại học Tổng Hợp Joseph Fourier, 1998, Grenoble, France.
- [3] J.P. COHEN ADDAD, * B. PHAN THANH, H. MONTES, Evidence for a linear NMR - Elasticity interrelationship in polymeric gels, *Macromolecules*, 1997, 30,4374.
- [4] COHEN ADDAD, J.P., NMR and statistical structures of gels. In *Physical properties of polymeric Gels*, edited by Cohen Addad, J.P., John Wiley and sons, England, 1996.
- [5] ADAM, M., LAIREZ, D., Sol - Gel transition, In *Physical properties of polymeric Gels*, edited by Cohen Addad, J.P., John Wiley and sons, England, 1996.
- [6] COHEN ADDAD, J.P., NMR and fractal properties of polymeric liquids and gels. In *Progress in RMN Spectroscopy*; Emsley, J.W. Feeney, J., Sutcliffe, L.H., Eds.; Pergamon Press; Oxford, England, 1993.
- [7] ENRIQUE M. VALLES, CHRISTOPHER W.MACOSKO, Properties of Networks Formed by End Linking of Poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules*, 1979, vol12, No 4, 673
- [8] DE GENNES, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979.
- [9] FLORY, P.J., *Principle of Polymers Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.