

# ŠTÚDIUM POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKIEN MÉTODOU JADROVEJ MAG. REZONANCIE

Ladislav ŠEVČOVIČ

<http://sevcovic.extel.sk>

## Aktuálnosť problematiky

Polypropylén (PP) je dôležitý priemyselne vyrábaný polymér so širokým použitím:

**vlákná** – výroba výstuží a kompozitných materiálov,

**textilné vlákná** – výroba odevov, tkanín a pod.,

**fólie** – výroba obalov, kondenzátorov, izolantov v elektrotechnike, sendvičových plechov pre automob. priemysel, stavebný priemysel, potravinárstvo. . .



## Aktuálnosť problematiky

Polypropylén (PP) je dôležitý priemyselne vyrábaný polymér so širokým použitím:

**vlákná** – výroba výstuží a kompozitných materiálov,

**textilné vlákná** – výroba odevov, tkanín a pod.,

**fólie** – výroba obalov, kondenzátorov, izolantov v elektrotechnike, sendvičových plechov pre automob. priemysel, stavebný priemysel, potravinárstvo. . .



## Motivácia

Syntetické vlákno  $\equiv$  žiadané vlastnosti  $\equiv$  špecifická štruktúra.

Nové poznatky o fyzikálnych vlastnostiach a stavbe makromolekulových látok.



## Ciele dizertačnej práce

## Ciele dizertačnej práce

1. Experimentálnymi metódami JMR NR vyšetriť súbor nedĺženého a dĺžených vlákien vyrobených z iPP s pomerom dĺženia  $\lambda = 4$  pri rôznych teplotách a nájsť zmeny v štruktúre resp. vo fyzikálnych parametroch skúmaných vzoriek.

## Ciele dizertačnej práce

1. Experimentálnymi metódami JMR NR vyšetriť súbor nedĺženého a dĺžkových vlákien vyrobených z iPP s pomerom dĺženia  $\lambda = 4$  pri rôznych teplotách a nájsť zmeny v štruktúre resp. vo fyzikálnych parametroch skúmaných vzoriek.
2. Vyhodnotením spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_1, T_{1\rho}$  vs.  $10^3/T$  podať ich fyzikálnu interpretáciu so zreteľom na zmeny molekulových pohybov.

## Ciele dizertačnej práce

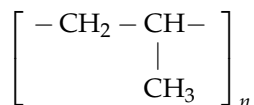
1. Experimentálnymi metódami JMR NR vyšetriť súbor nedĺženého a dĺžkových vlákien vyrobených z iPP s pomerom dĺženia  $\lambda = 4$  pri rôznych teplotách a nájsť zmeny v štruktúre resp. vo fyzikálnych parametroch skúmaných vzoriek.
2. Vyhodnotením spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_1, T_{1\rho}$  vs.  $10^3/T$  podať ich fyzikálnu interpretáciu so zreteľom na zmeny molekulových pohybov.
3. Uskutočniť stavbu dvoch aparatúr:
  - CW JMR spektrometra,
  - impulzného relaxometra JMR.



## Fyzikálne vlastnosti skúmaných vlákien

Vlákná sú vyrobené z izotaktického polypropylénu Tatren 430

	PP/293/1	PP/293/4	PP/333/4	PP/373/4	PP/398/4
Teplota dĺženia $T_d$ (K)	293	293	333	373	398
Dĺžiaci pomer $\lambda$	1	4	4	4	4
Kryštalický podiel $K_p^m$ (%)	51	56	59	64	68
Priemer vlákna $\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	55,4	33,7	36,1	30,6	30,4
Objemová hmotnosť $\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,89	0,90	0,90	0,90	0,91
Optický dvojlom $\Delta n \cdot 10^{-3}$	7,16	30,08	25,46	29,84	29,06



$$K_p^m = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

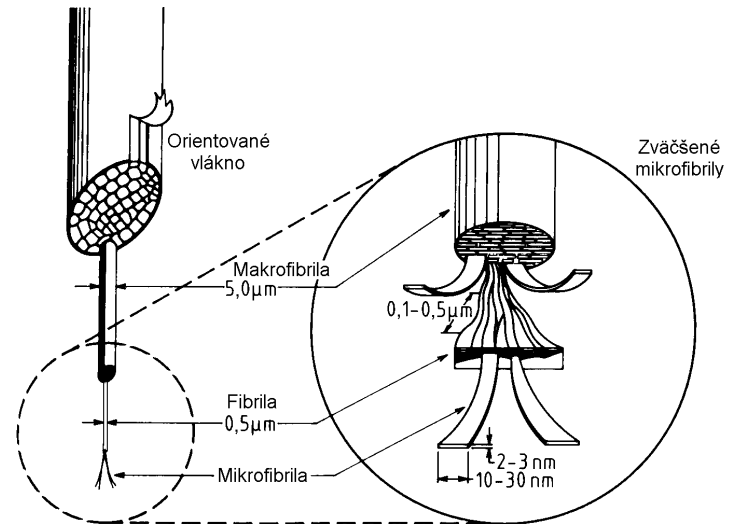
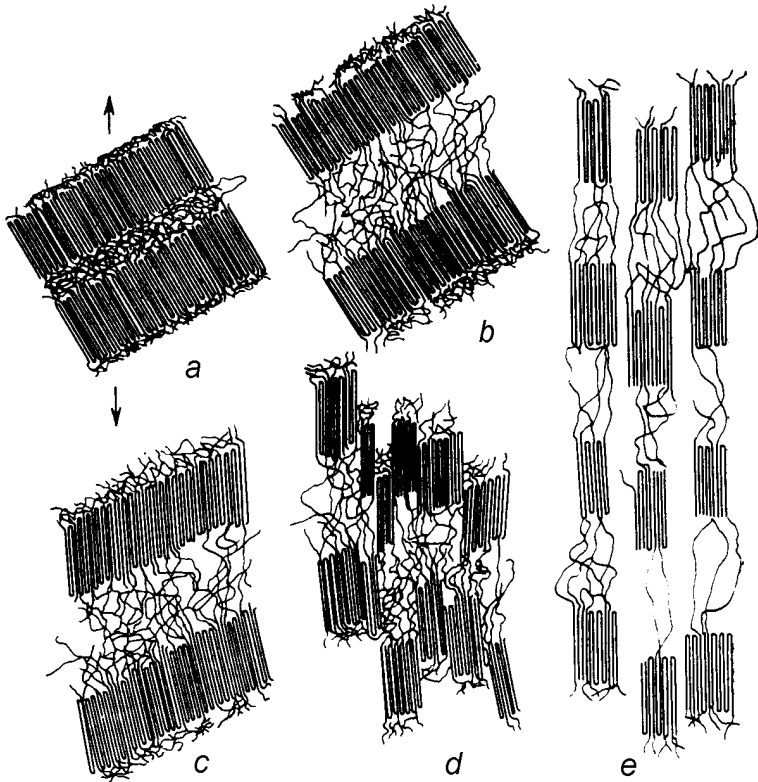
$$\rho_k = 936 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\rho_a = 850 \text{ kg m}^{-3}$$

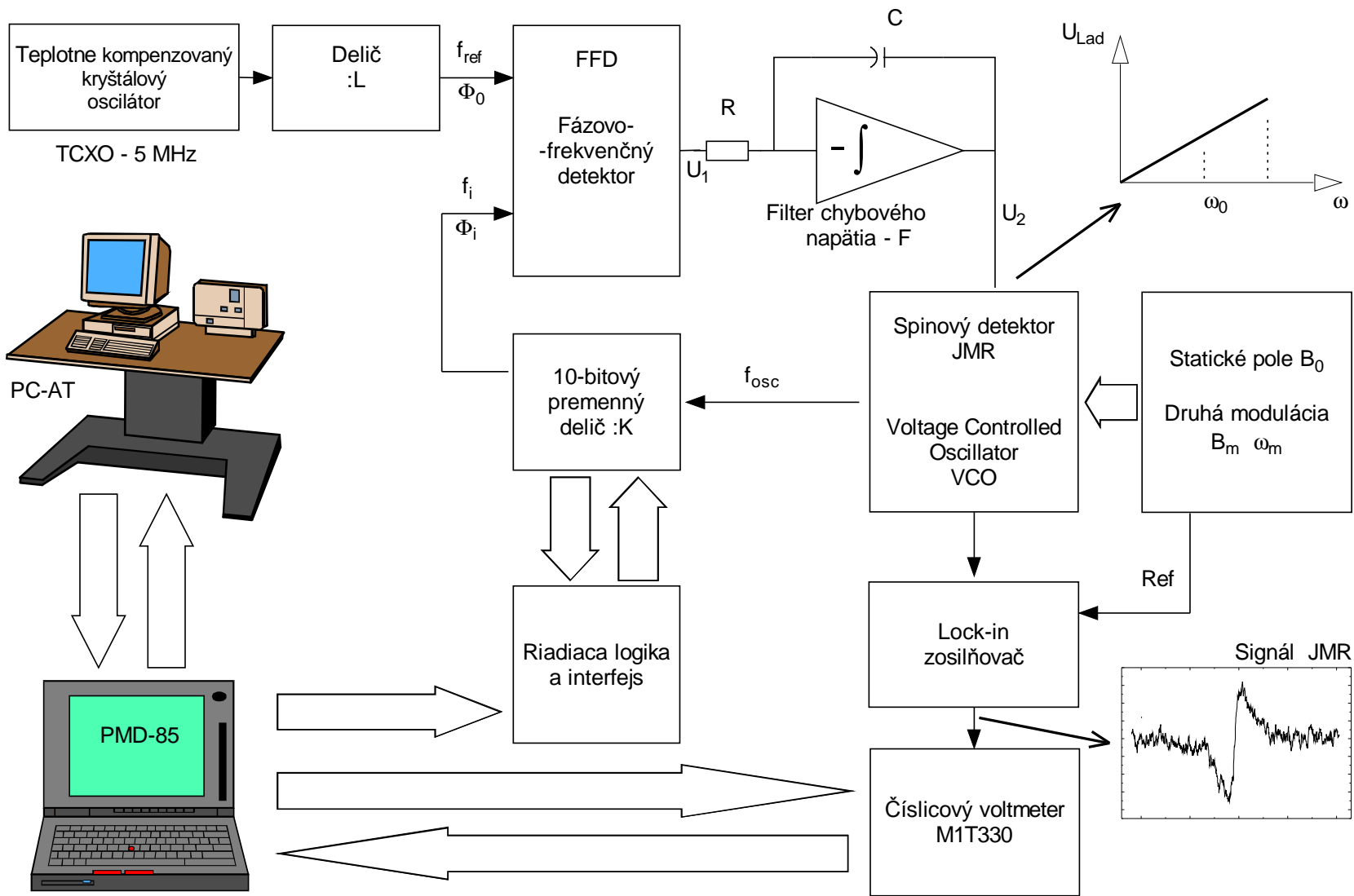
$$\lambda = (\text{new length}) / (\text{original length}) = l/l_0$$



# Morfológia dĺžených PP vlákien

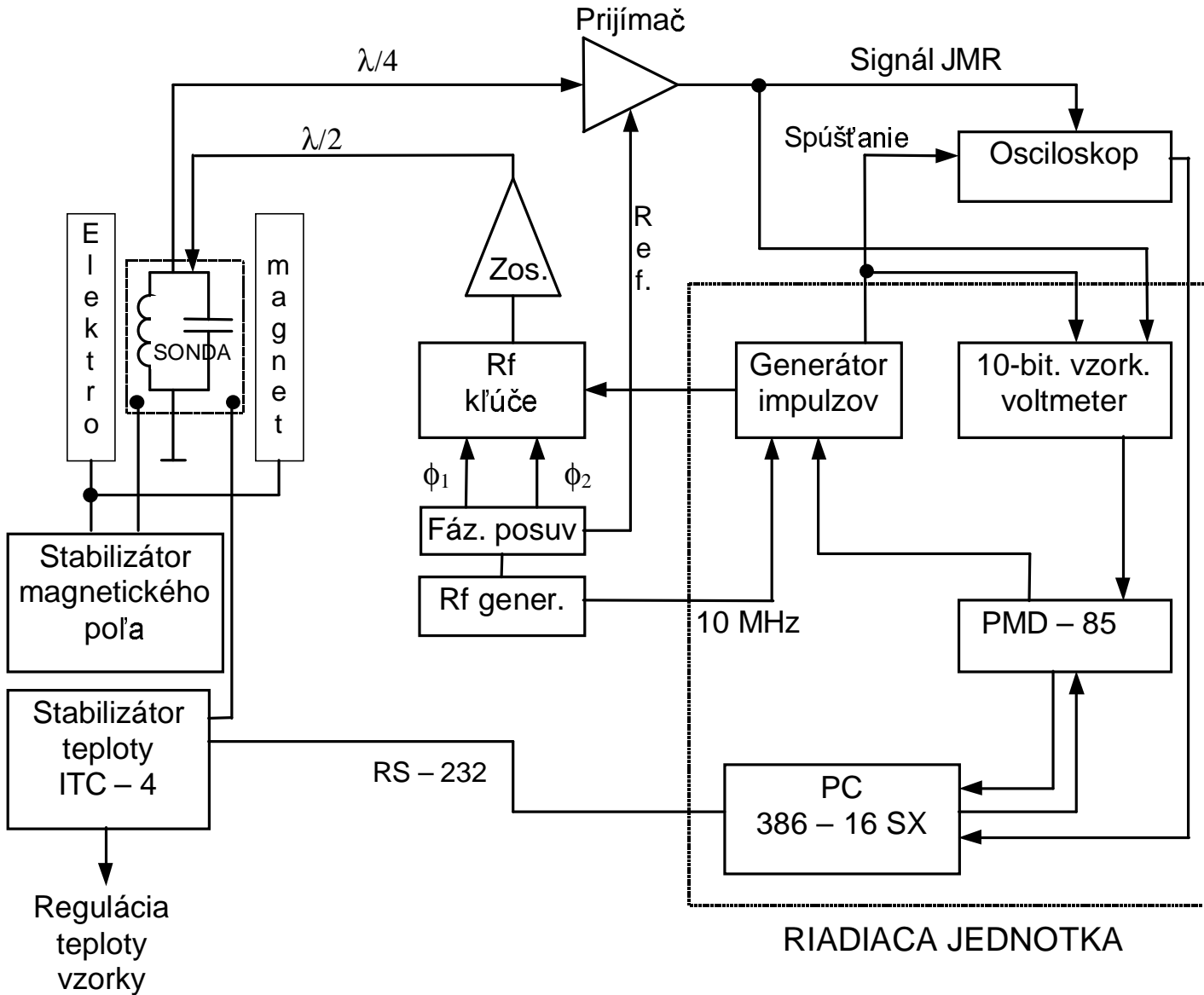


# CW JMR spektrometer





# Impulzný relaxometer NMR



## Meranie spinovo-mriežkového relaxačného času $T_1$

$$f_0 = 30,0 \text{ MHz}$$

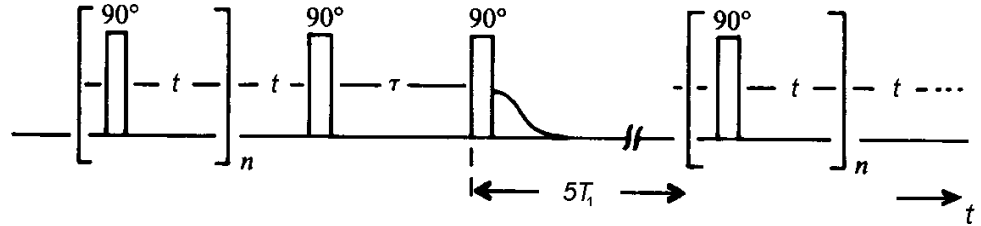
$$\tau_{(\frac{\pi}{2})} = 3,5 \mu\text{s}$$

$$u(T) = \pm 0,5 \text{ K}$$

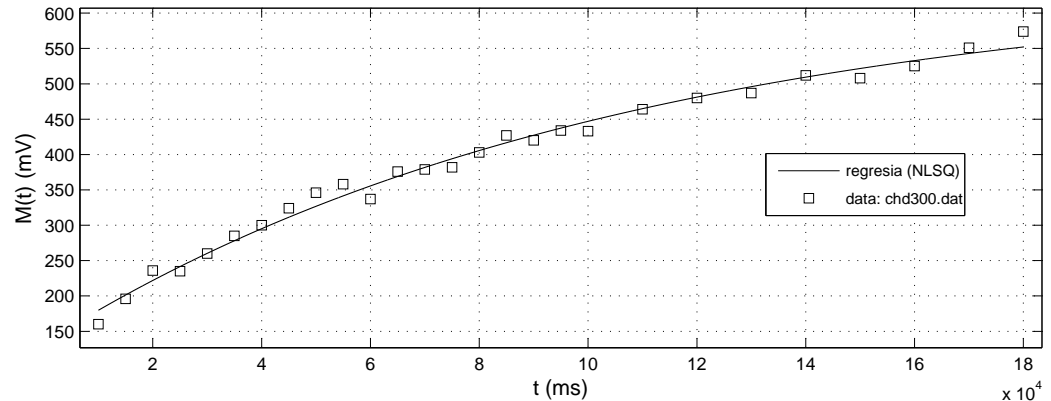
$$\alpha = \gamma B_1 t_p$$

$$B_1 = \frac{\pi}{2\gamma \tau_{(\frac{\pi}{2})}} = 17 \text{ G}$$

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - \alpha e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right)$$



(c) L. Sevcovic 2011

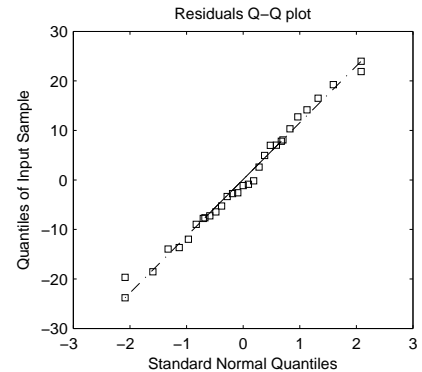
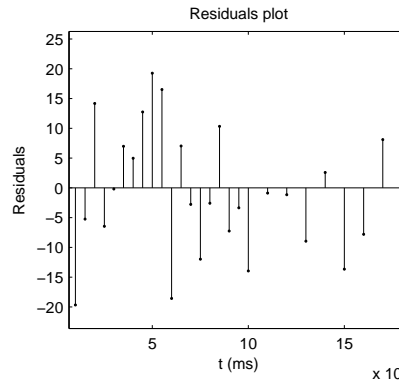


The model function:  
 $y = a - a \cdot \alpha e^{-x/c}$

$R^2 = 0.98959$   
 $\chi^2/(n-k) = 35.580$   
 $n-k = 24$

$T_1 = 105098.15$   
 $\pm 10594.34 \text{ ms}$

$a = 644.2869$   
 $a \cdot \alpha = 510.9965$   
 $\alpha = 0.7931$



Čas registrácie relaxačnej krivky bol 11 h. 30 min.

## Meranie spinovo-mriežkového relaxačného času $T_{1\rho}$

$$f_0 = 30,0 \text{ MHz}$$

$$\tau_{(\frac{\pi}{2})} = 3,5 \mu\text{s}$$

$$B_{1y'} = B_{SL} = 17 \text{ G}$$

$$u(T) = \pm 0,5 \text{ K}$$

$$\alpha = \gamma B_1 t_p$$

$$B_1 = \frac{\pi}{2\gamma\tau_{(\frac{\pi}{2})}}$$

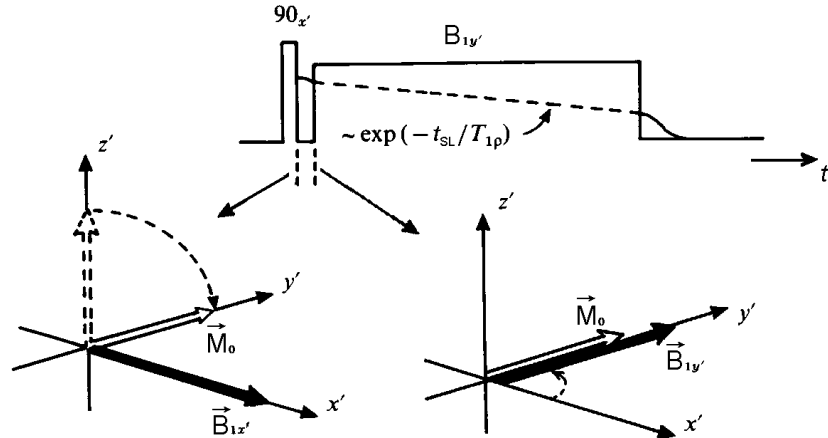
$$B_1 \approx 3\sqrt{\frac{P_1 Q}{V f_0}}, \quad P_1 \sim U_1^2$$

$$\frac{B_1}{B_{SL}} = \frac{U_1}{U_{SL}}$$

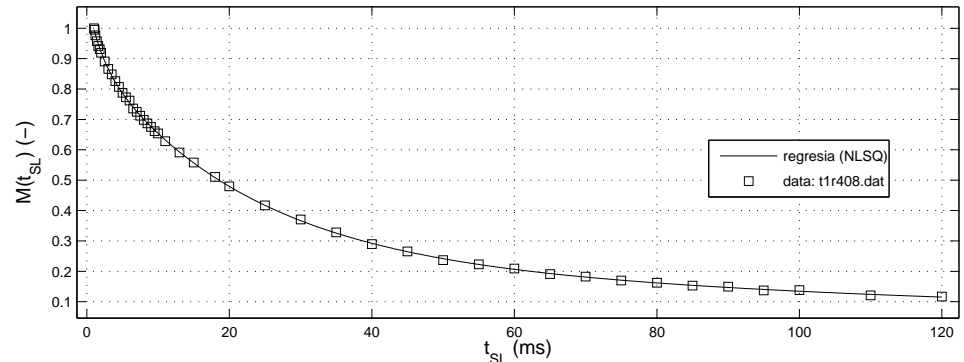
$$B_{SL} = \frac{U_{SL}}{U_1} \frac{\pi}{2\gamma\tau_{(\frac{\pi}{2})}}$$

$$M(t_{SL}) = M_0 \sum_{i=1}^3 p_i e^{-\frac{t_{SL}}{T_{1\rho}^i}}$$

$$\sum_{i=1}^3 p_i = 1$$



(c) L. Sevcovic 2010



The model function:  
 $y = \sum_{i=1}^3 a_i e^{-x/b_i}$

$$R^2 = 0.99985$$

$$\chi^2 = 184.467$$

$$\chi^2/\text{DoF} = 4.612$$

$$N - P = 40$$

$$T_{1\rho}^a = 1.95 \pm 0.17 \text{ ms}$$

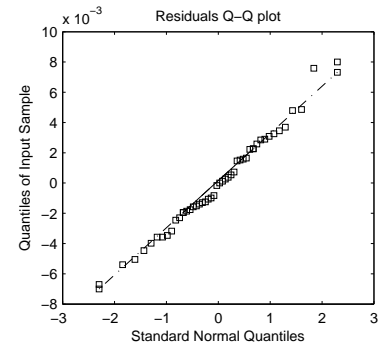
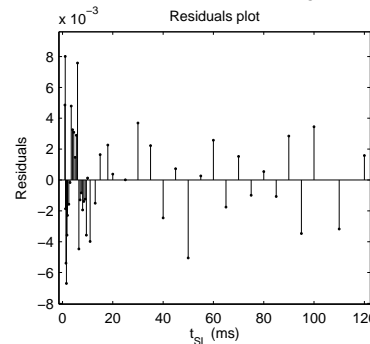
$$T_{1\rho}^b = 21.18 \pm 0.83 \text{ ms}$$

$$T_{1\rho}^c = 153.72 \pm 18.30 \text{ ms}$$

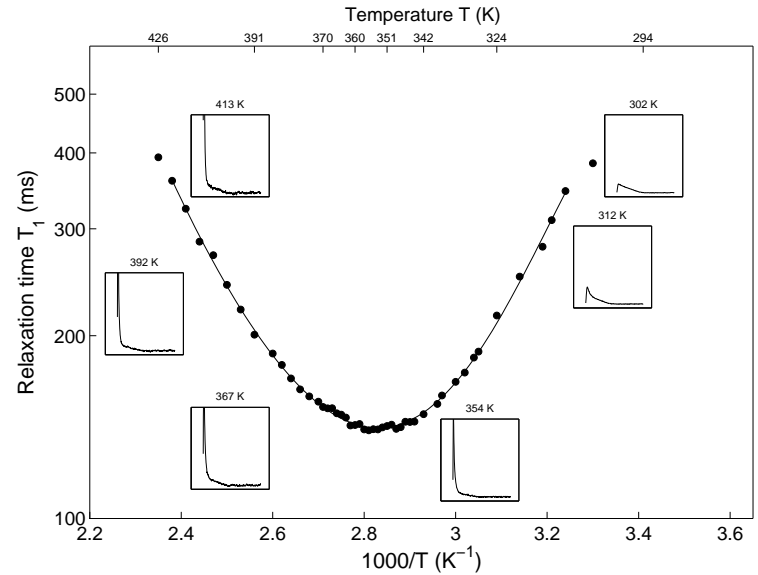
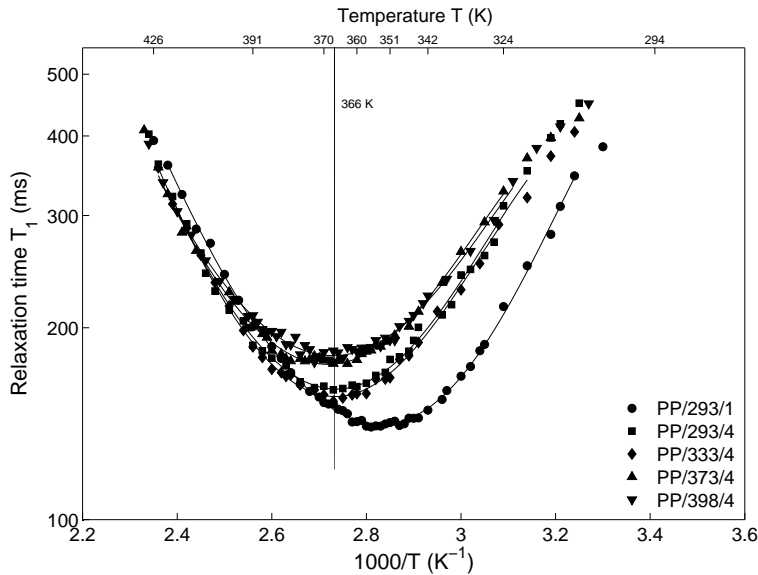
$$p_a = 0.160 \pm 0.007$$

$$p_b = 0.616 \pm 0.016$$

$$p_c = 0.224 \pm 0.020$$



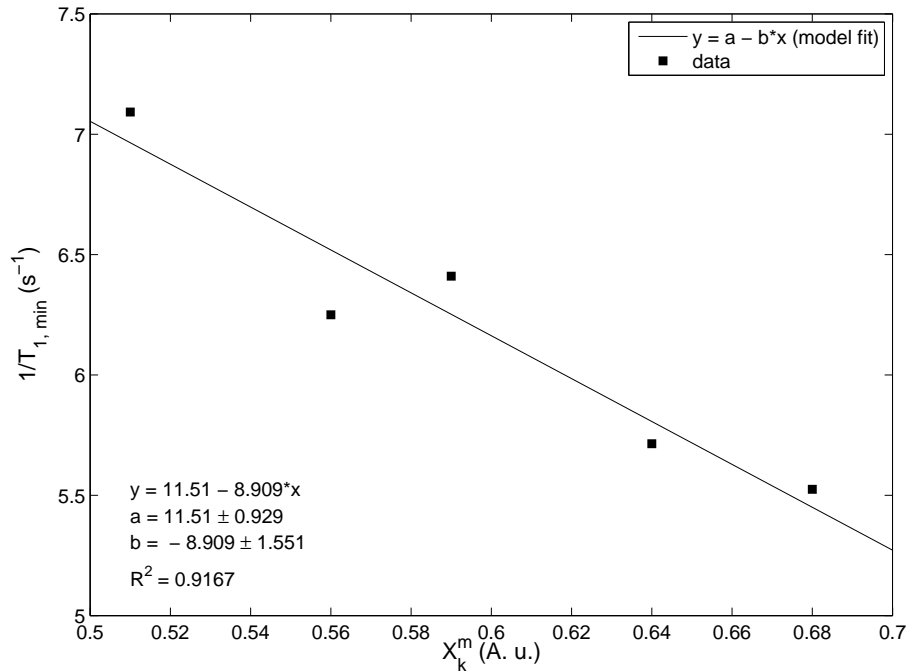
# Spinovo-mriežkový relaxačný čas $T_1$



$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{mFK}} = C \left(\frac{\alpha+\beta}{2\omega_0}\right) \sin\left(\frac{\alpha\pi}{\alpha+\beta}\right) \left[\frac{(\omega_0\tau_c)^\alpha}{1+(\omega_0\tau_c)^{\alpha+\beta}} + \frac{2(2\omega_0\tau_c)^\alpha}{1+(2\omega_0\tau_c)^{\alpha+\beta}}\right], \quad 0 < \alpha, \beta \leq 1, \quad \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{mFK}} \xrightarrow{\alpha=\beta=1} \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{BPP}}$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{mFK}} \xrightarrow{\min} \omega_0\tau_c = 0,62 \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{1}{\alpha+\beta}}$$

## Vplyv spinovej difúzie



$$\frac{1}{T_{1 \min}} = \frac{X_k}{T_{1k}} + \frac{(1 - X_k)}{T_{1n}}$$

$$\frac{1}{T_{1sd}} \gg \frac{1}{T_{1n}} \gg \frac{1}{T_{1k}}$$

$$\frac{T_{1 \min}^{(PP/293/4)}}{T_{1 \min}^{(PP/293/1)}} = 1,13$$

$$\frac{1}{T_{1 \min}} = \frac{1}{T_{1k}} - \left( \frac{1}{T_{1n}} - \frac{1}{T_{1k}} \right) X_k$$

$$\frac{1}{T_{1 \min}} = \frac{1 - X_k}{T_{1n}}$$

$$\frac{1 - X_k^{(PP/293/1)}}{1 - X_k^{(PP/293/4)}} = 1,11$$

$$T_{1k} = (385 \pm 8) \text{ms}$$

$$T_{1n} = (66 \pm 2) \text{ms}$$

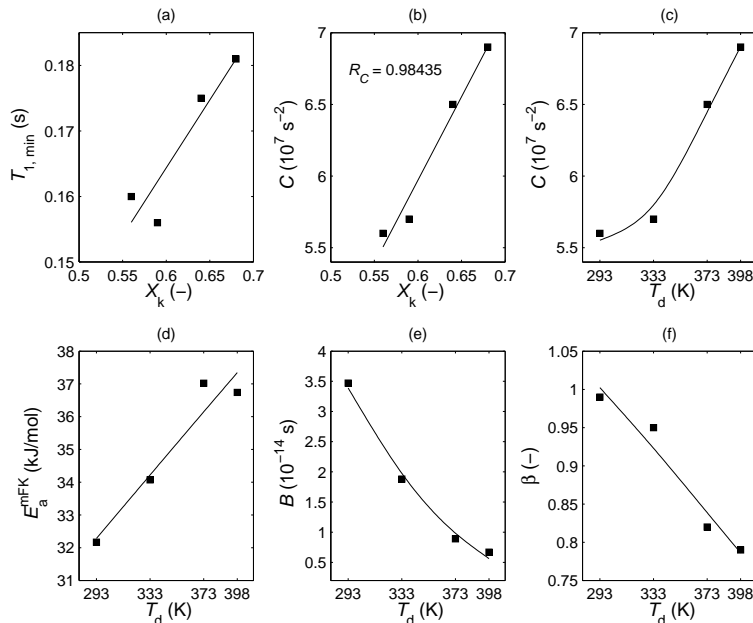
$$T_{1n} = (87 \pm 1) \text{ms}$$





# Odhady parametrov distribučních funkcí mFK a BPP

	PP/293/1	PP/293/4	PP/333/4	PP/373/4	PP/398/4
$E_a^{BPP}$ (kJ/mol)	12,8(5)	13,0(6)	13,5(7)	12,6(5)	12,0(4)
$E_a^{mFK}$ (kJ/mol)	37,6(3)	32,2(3)	34,1(4)	37,0(5)	36,7(6)
$\beta$	0,88(6)	0,99(15)	0,95(15)	0,82(14)	0,79(14)
$\delta$	0,33(2)	0,42(4)	0,41(4)	0,36(4)	0,33(4)
$E_a^{BPP} / E_a^{mFK}$	0,34(4)	0,40(5)	0,40(5)	0,34(4)	0,33(4)
$B$ ( $10^{-14}$ s)	0,26	3,47	1,88	0,89	0,67
$r_e$ (nm)	0,212	0,227	0,226	0,224	0,223
$T_{1min}$ (ms)	141(2)	160(2)	156(2)	175(2)	181(3)
$X_k$	0,51	0,56	0,59	0,64	0,68



$$\tau_c(T) = \tau_0 e^{F_a/RT}, \quad F_a = E_a^s - TS_a$$

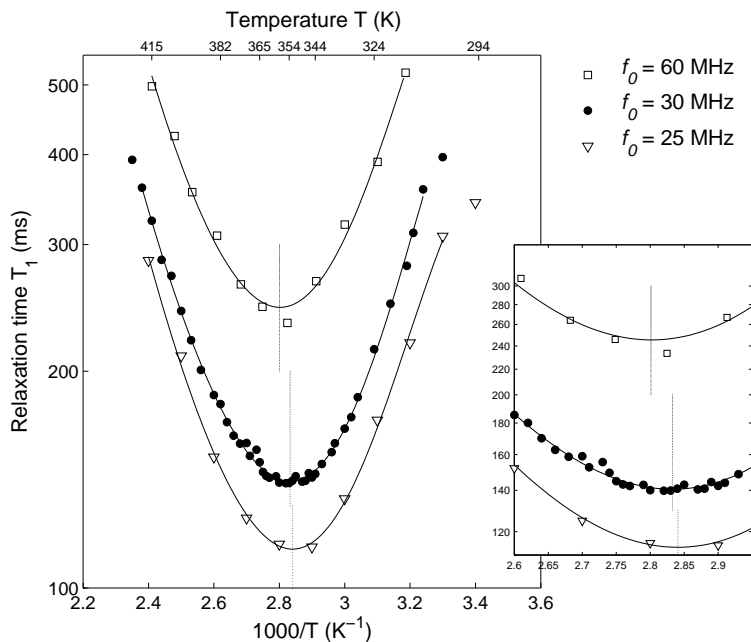
$$\tau_c(T) = \tau_0 e^{-S_a/R} e^{E_a^s/RT} = B e^{E_a^s/RT}$$

$$\delta^{PP/398/4} = \frac{J_{max}^{mFK}}{J_{max}^{BPP}} = \beta \sin\left(\frac{\alpha \pi}{\alpha + \beta}\right) \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha + \beta}} = 0,333(42)$$

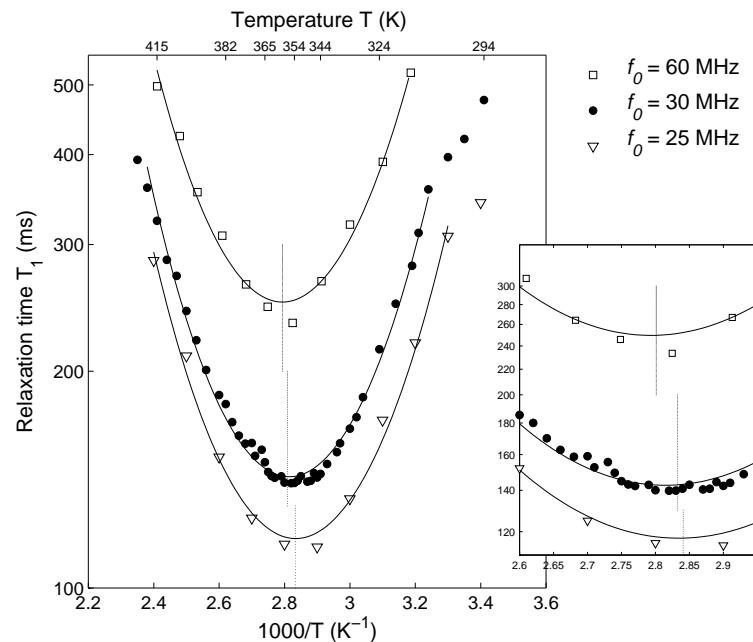
$$\frac{E_a^{BPP}}{E_a^{mFK}} = 0,327(1)$$

# Aktivačná energia molekulových pohybov

## mFK model



## BPP model



$$\frac{1}{T_1} = C \left( \frac{\alpha + \beta}{2\omega_0} \right) \sin\left(\frac{\alpha\pi}{\alpha + \beta}\right) \left[ \frac{(\omega_0\tau_c)^\alpha}{1 + (\omega_0\tau_c)^{\alpha + \beta}} + \frac{2(2\omega_0\tau_c)^\alpha}{1 + (2\omega_0\tau_c)^{\alpha + \beta}} \right]$$

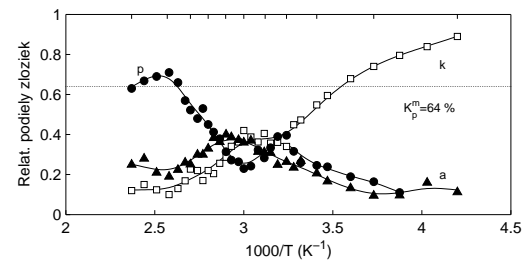
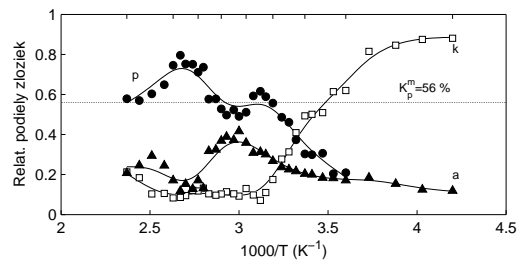
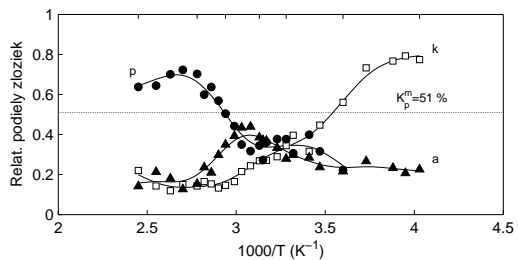
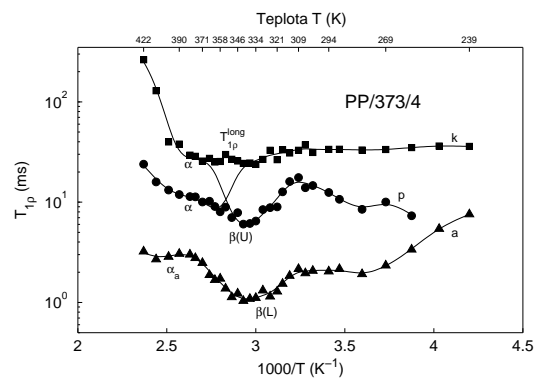
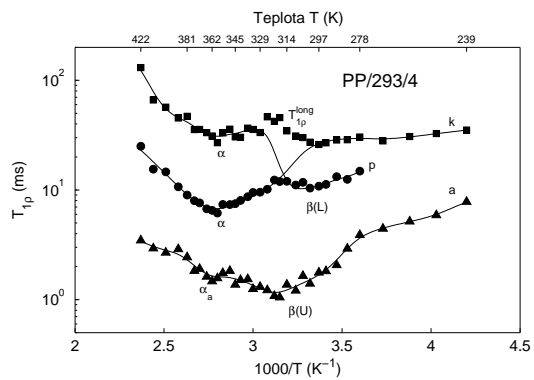
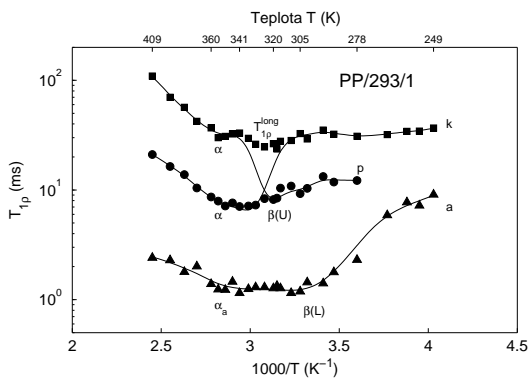
$$E_a^S \equiv E_a^{\text{mFK}} = (36 \pm 1) \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{1}{T_1} = C_{\text{BPP}} \left[ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0\tau_c)^2} \right]$$

$$E_a^S \equiv E_a^{\text{BPP}} = (12 \pm 1) \text{ kJ/mol}$$

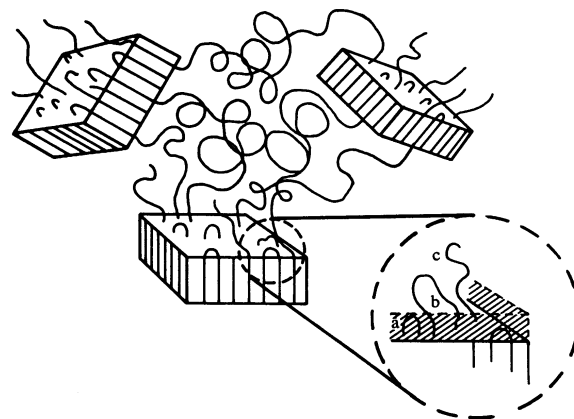


# Spinovo-mriežkový relaxačný čas $T_{1\rho}$



$$M(t_{SL}) = M_0 \sum_{i=1}^3 p_i \exp(-t_{SL}/T_{1\rho}^i)$$

$$\sum_{i=1}^3 p_i = 1$$



# Výsledky dizertačnej práce

## Výsledky dizertačnej práce

- ▶ Dĺženie a teplota dĺženia  $\implies$  zmena segmentálneho pohybu v nekryštalických oblastiach.

## Výsledky dizertačnej práce

- ▶ Dĺženie a teplota dĺženia  $\implies$  zmena segmentálneho pohybu v nekryštalických oblastiach.
- ▶ Určili sme relaxačné časy  $T_1$  kryštalických a nekryštalických oblastí.

## Výsledky dizertačnej práce

- ▶ Dĺženie a teplota dĺženia  $\implies$  zmena segmentálneho pohybu v nekryštalických oblastiach.
- ▶ Určili sme relaxačné časy  $T_1$  kryštalických a nekryštalických oblastí.
- ▶ Pre teploty  $T_d > T_{\alpha a} \approx 353 \text{ K}$  ( $80^\circ \text{ C}$ ) nastáva zmena charakteru molekulového pohybu: kooperatívny pohyb ( $T_d = 293 \text{ K}, 333 \text{ K}$ )  $\rightarrow$  nekooperatívny pohyb ( $T_d = 373 \text{ K}, 398 \text{ K}$ ).

## Výsledky dizertačnej práce

- Dĺženie a teplota dĺženia  $\implies$  zmena segmentálneho pohybu v nekryštalických oblastiach.
- Určili sme relaxačné časy  $T_1$  kryštalických a nekryštalických oblastí.
- Pre teploty  $T_d > T_{\alpha a} \approx 353 \text{ K}$  ( $80^\circ \text{ C}$ ) nastáva zmena charakteru molekulového pohybu: kooperatívny pohyb ( $T_d = 293 \text{ K}, 333 \text{ K}$ )  $\rightarrow$  nekooperatívny pohyb ( $T_d = 373 \text{ K}, 398 \text{ K}$ ).
- Modelovaním dát závislostí  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$  funkciou mFK sme:
  - pozorovali nárast relax. konštanty  $C(T_d)$ ; s  $X_k$  koreluje s koef.  $R_C = 0,9844$ ,
  - zistili rozšírenie distribúcie korelačných časov  $\tau_c$  molekulových pohybov,
  - určili skutočnú aktivačnú energiu molekulových pohybov  $E_a^s = (36 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ ,
  - zistili, že na opis dynamiky molekulových pohybov môžeme použiť model energetickej teórie (Arrhéniov vzťah).



## Výsledky dizertačnej práce

- Dĺženie a teplota dĺženia  $\implies$  zmena segmentálneho pohybu v nekryštalických oblastiach.
- Určili sme relaxačné časy  $T_1$  kryštalických a nekryštalických oblastí.
- Pre teploty  $T_d > T_{\alpha a} \approx 353 \text{ K}$  ( $80^\circ \text{ C}$ ) nastáva zmena charakteru molekulového pohybu: kooperatívny pohyb ( $T_d = 293 \text{ K}, 333 \text{ K}$ )  $\rightarrow$  nekooperatívny pohyb ( $T_d = 373 \text{ K}, 398 \text{ K}$ ).
- Modelovaním dát závislostí  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$  funkciou mFK sme:
  - pozorovali nárast relax. konštanty  $C(T_d)$ ; s  $X_k$  koreluje s koef.  $R_C = 0,9844$ ,
  - zistili rozšírenie distribúcie korelačných časov  $\tau_c$  molekulových pohybov,
  - určili skutočnú aktivačnú energiu molekulových pohybov  $E_a^s = (36 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ ,
  - zistili, že na opis dynamiky molekulových pohybov môžeme použiť model energetickej teórie (Arrhéniov vzťah).
- Závislosť  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$  vykazuje pri teplote  $366 \text{ K}$  pre nedĺžené vlákno PP/293/1 **druhé minimum**, ktoré môžeme vysvetliť pomocou Boyerovho modelu dvojitého sklovitého prechodu (dolná a horná  $\beta$ -relaxačná oblasť).

## Výsledky dizertačnej práce

- Dĺženie a teplota dĺženia  $\implies$  zmena segmentálneho pohybu v nekryštalických oblastiach.
- Určili sme relaxačné časy  $T_1$  kryštalických a nekryštalických oblastí.
- Pre teploty  $T_d > T_{\alpha a} \approx 353 \text{ K}$  ( $80^\circ \text{ C}$ ) nastáva zmena charakteru molekulového pohybu: kooperatívny pohyb ( $T_d = 293 \text{ K}, 333 \text{ K}$ )  $\rightarrow$  nekooperatívny pohyb ( $T_d = 373 \text{ K}, 398 \text{ K}$ ).
- Modelovaním dát závislostí  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$  funkciou mFK sme:
  - pozorovali nárast relax. konštanty  $C(T_d)$ ; s  $X_k$  koreluje s koef.  $R_C = 0,9844$ ,
  - zistili rozšírenie distribúcie korelačných časov  $\tau_c$  molekulových pohybov,
  - určili skutočnú aktivačnú energiu molekulových pohybov  $E_a^s = (36 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ ,
  - zistili, že na opis dynamiky molekulových pohybov môžeme použiť model energetickej teórie (Arrhéniusov vzťah).
- Závislosť  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$  vykazuje pri teplote  $366 \text{ K}$  pre nedĺžené vlákno PP/293/1 **druhé minimum**, ktoré môžeme vysvetliť pomocou Boyerovho modelu dvojitého sklovitého prechodu (dolná a horná  $\beta$ -relaxačná oblasť).
- Meraniami  $T_{1\rho}$  sme:
  - detegovali  $\alpha$ -relaxačný proces v kryštalických a nekryštalických oblastiach,
  - zaznamenali dva  $\beta$ -relaxačné procesy – dolný  $\beta(L)$  a horný  $\beta(U)$ .



## **Prínos dizertačnej práce**

## Prínos dizertačnej práce

- Prispeli sme k rozšíreniu poznatkov:
    - o jadrovo-rezonančných relaxačných procesoch,
    - o molekulových pohyboch,
    - o štruktúrálom usporiadaní
- v dĺžených PP vláknach.

## Prínos dizertačnej práce

- Prispeli sme k rozšíreniu poznatkov:
  - o jadrovo-rezonančných relaxačných procesoch,
  - o molekulových pohyboch,
  - o štruktúrálom usporiadanív dĺžených PP vláknach.
- Navrhli sme a konštrukčne realizovali:
  - nízkošumový spinový detektor JMR,
  - elektronické bloky na rozmietanie frekvencie metódou PLL (fázový záves).

