

UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH  
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA

RNDR. LADISLAV ŠEVČOVIČ

Autoreferát dizertačnej práce

ŠTÚDIUM POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKIEN METÓDOU  
JADROVEJ MAGNETICKEJ REZONANCIE

na získanie akademického titulu doktor („philosophiae doctor“)

v doktorandskom študijnom programe:

Fyzika kondenzovaných látok

v študijnom odbore

4.1.3 Fyzika kondenzovaných látok a akustika

KOŠICE 2011

Dizertačná práca bola vypracovaná v externej forme doktorandského štúdia na Ústave fyzikálnych vied Univerzity Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach.

**Predkladateľ:** RNDr. Ladislav Ševčovič  
Katedra fyziky, Fakulta elektrotechniky a informatiky  
Technická univerzita v Košiciach, Letná 9  
040 01 Košice

**Školiteľ:** Doc. RNDr. Dušan Olčák, CSc.  
Katedra fyziky, Fakulta elektrotechniky a informatiky  
Technická univerzita v Košiciach, Letná 9  
040 01 Košice

**Oponenti:** Doc. RNDr. Pavol Jasem, CSc.  
Ústav lekárskej biofyziky, Lekárska fakulta  
Univerzita P. J. Šafárika, Tr. SNP 1, 040 66 Košice

Prof. Ing. Linus Michaeli, DrSc.  
Katedra elektroniky a multimediálnych telekomunikácií  
FEI TU v Košiciach, Letná 9, 040 01 Košice

RNDr. Jiří Spěváček, DrSc.  
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.  
Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6-Břevnov  
Česká republika

Obhajoba dizertačnej práce sa koná 30. augusta 2011 o 13.00 hod. pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v doktorandskom študijnom odbore 4.1.3 Fyzika kondenzovaných látok a akustika, vymenovanou dekanom Prírodovedeckej fakulty UPJŠ v Košiciach v budove PF UPJŠ, Jesenná 5, Košice, miestnosť VKM (2. poschodie).

**Predseda odborovej komisie:**

Dr.h.c. prof. RNDr. Alexander Feher, DrSc.  
Ústav fyzikálnych vied, PF UPJŠ v Košiciach  
Park Angelinum 9, 040 01 Košice

## Úvod

Polymérne materiály, najmä vlákna a fólie, patria medzi objekty intenzívneho výskumu použitím rôznych fyzikálnych metód (napr. röntgenografia, mikroskopické a svetelné optické metódy, spektrálne metódy, diferenčná termálna analýza, magnetické dynamické metódy a pod.). Okrem tradičného využitia polymérov ako izolantov v elektrotechnike sa perspektívne počíta so širokým uplatnením špeciálnych polymérnych materiálov ako vodičov a polovodičov, svetlovodných a piezoelektrických materiálov. Výskum polymérov predstavuje jeden zo smerov v oblasti materiálov s význačnými technickými a úžitkovými vlastnosťami. Enikolopjan so spolupracovníkmi (1989) referujú o možnosti supravodivosti okysličeného polypropylénu v oblasti 300 K. Ovčínikovi (1987) sa ako prvému podarilo vyrobiť feromagnetickú polymérnu látku na báze polydiacetylénu. Holmes a spol. (1992) pripravili kopolyméry, ktoré sa skladajú z konjugovaných a nekonjugovaných sekvencií a pri stimulácii elektrickým prúdom emitujú svetlo určitých farieb. Výsledky týchto výskumov boli použité pri vývoji a konštrukcii viacfarebných plochých elektronických displejov, v ktorých sa používajú organické polovodiče na báze polymérov.

Poznatky o štruktúre vlákien sú veľmi dôležité lebo umožňujú predvídať nielen ich vlastnosti, ale aj modifikácie, ktoré je potrebné urobiť na dosiahnutie štrukturálnych zmien. Aj v najjednoduchšom prípade polyméry obsahujú reťazce rovnakého chemického zloženia, rôznej dĺžky a rôznych konformácií (rozmiestnenia v priestore). Nad to všetko sa reťazce môžu vzájomne viac alebo menej zoskupovať, takže vytvárajú oblasti s perfektným trojrozmerným usporiadaním (kryštalické), celé spektrum horšie usporiadaných oblastí (prechodné alebo parakryštalické) a oblasti celkom neusporiadané (amorfné). Tieto oblasti môžu mať rôznu orientáciu vzhľadom na os vlákna. Pri opise štruktúry polymérnych vlákien sa uvažujú dve hierarchické úrovne:

1. molekulová štruktúra (stavba molekulových reťazcov),
2. nadmolekulová štruktúra (kryštalické, prechodné a amorfné oblasti, lamely, fibrily).

Obidve úrovne sú závislé od chemického zloženia polyméru, preto pri porovnávaní zmien spôsobených modifikáciou je výhodné ich uvádzať vzhľadom na nemodifikované vlákno. Technikou širokouhlovej röntgenovej difrakcie (WAXD) a densitometrickou metódou Stern a Segerman (1968) overovali dvojfázový<sup>1</sup> model štruktúry PP vlákien. Z výsledkov meraní

<sup>1</sup> Poznamenajme, že v ďalšom texte pod pojmi *fáza*, *fázová zmena* a *štrukturálna fáza* nebudeme označovať (rozumieť) fázu v termodynamickom zmysle. Toto pomenovanie je artefaktom experimentov JMR a umožňuje získať informácie o distribúcii korelačných časov. Môžeme ho rovnako dobre pozorovať

metódou WAXD zistili, že kryštalinita s rastúcim stupňom dĺženia zostala nezmenená, avšak kryštalinita tých istých vzoriek určená densitometriou vzrástla zo 49 % ( $\lambda = 3,0$ ) na 77 % ( $\lambda = 7,0$ ). Autori usúdili, že posun difrakčných pík v kontexte s densitometrickými dátami sú silným argumentom na predpoklad, že v PP vláknach existuje aj prechodná fáza v usporiadaní makromolekúl. Z toho dôvodu navrhli *parakryštalický model* štruktúry PP vlákien.

V súčasnosti sa veľký dôraz kladie na prípravu polymérnych vlákien s vysokou pevnosťou, ktorú môžeme dosiahnuť orientáciou reťazcov makromolekúl do jedného smeru, využitím pevnosti kovalentných väzieb v smere dĺženia. Dĺžením modifikované polypropylénové (PP) vlákna nachádzajú široké použitie v textilnom priemysle, ako výstužné materiály v doprave, v príprave konštrukčných materiálov pre strojárstvo a stavebníctvo, v poľnohospodárstve a v zdravotníctve. Štúdium procesov dĺženia na molekulovej úrovni umožňuje vypracovať nové postupy na účinnejšiu technologickú úpravu týchto materiálov. Jednou z metód, ktoré sa často používajú na študovanie polymérnych látok je jadrová magnetická rezonancia (JMR). V tuhých látkach väčšinou chýba rýchly izotropný pohyb typický pre kvapaliny a málo viskózne látky. Na tvar spektier JMR majú preto väčšinou vplyv priama dipólovo-dipólová interakcia, kvadrupólová interakcia a vlastne všetky interakcie, ktoré vykazujú anizotropný charakter. Výsledkom pôsobenia týchto interakcií je značné rozšírenie spektier JMR (typicky niekoľko desiatok až stoviek kilohertzov). JMR okrem vlastnej štruktúry látok (ABRAGAM, 1961) umožňuje sledovať aj rôzne typy pohybov, ktoré sa prejavujú na molekulovej úrovni danej polymérnej látky (СЛОНИМ И ЛЮБИМОВ, 1966). Je to umožnené tým, že medzijadrové interakcie môžu byť modulované alebo spriemerované vnútornými pohybmi, čo vo veľkej miere ovplyvňuje spektrá JMR, ale aj relaxačné procesy. Štúdium molekulového alebo segmentálneho pohybu je veľmi významné v prípade tuhých polymérov. Rozsah frekvencií pohybov, ktoré môžu byť pomocou JMR spektroskopie nízkeho rozlíšenia sledované, sa nachádza v širokom intervale  $10^3$ – $10^8$  Hz. Neekvivalentné štruktúrne modifikácie makromolekulových reťazcov, zamrznutie alebo uvoľnenie niektorých pohybov, zmeny konformačnej štruktúry, distribúcia korelačných časov, väzbových uhlov a dĺžok, čiže efekty, ktoré sú charakteristické pre polyméry v tuhom stave, spôsobujú, že spektrá a teplotné závislosti spinovo-mriežkových relaxačných časov sa ťažšie interpretujú, zvlášť v prípade viacfázových systémov.

---

aj pri registrácii signálu JMR technikou spojitého ožarovania vzorky, kde v registrovanom signále vidíme úzku čiaru (mobilná fáza) superponovanú na širokú čiaru (tuhá fáza), pričom intenzity oboch čiar sa menia s teplotou. Efekt *zdanlivej fázovej zmeny* je analogický účinku paramagnetických prímiesí, ktoré sú pri znižovaní teploty neúčinné na transverzálnu relaxáciu, pretože pohyby molekúl strácajú schopnosť priestorového spriemerovania.

V dizertačnej práci sme pomocou impulznej relaxometrie JMR zisťovali vplyv teploty pri dĺžení PP vlákna na molekulový pohyb polymérnych reťazcov, ako aj zmeny v nadmolekulovej štruktúre PP, ktoré vznikli pri úprave vlákien. Termín „relaxometria“ používame všeobecne v kontexte s meraniami spinovo-mriežkových relaxačných časov (KIMMICH A ANOARDO, 2004). Príslušné experimenty sme realizovali aj na nedĺženom PP vlákne. Vykonali sme ich na zariadeniach vlastnej konštrukcie (ŠEVČOVIČ A LAŠANDA, 1989; ŠEVČOVIČ, 2006), ich opis je uvedený v dizertačnej práci. Porovnaním našich experimentálnych výsledkov získaných na nedĺženom a na dĺžených PP vláknach, s výsledkami v doposiaľ publikovaných prácach sme zistili, že v teplotnej závislosti spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_1$  a  $T_{1\rho}$  sú určité odlišnosti od doteraz známych priebehov. Výrazné rozdiely v charakteristikách jadrovej magnetickej relaxácie v dĺžených PP vláknach sme zistili vo vysokoteplotnej oblasti nad teplotu sklovitého prechodu (MURÍN ET AL., 1988; ŠEVČOVIČ A MUCHA, 2009; MUCHA A ŠEVČOVIČ, 2010). Keďže príprava PP vlákien komerčného typu je založená na využití izotaktického stereoizoméneho polyméru, naše skúmanie sme zamerali na dĺžené PP vlákna pri rôznych teplotách, vyrobené z uvedeného typu polyméru a pozornosť sme upriamili na relaxačné procesy prebiehajúce v oblasti od sklovitého prechodu až po teplotu topenia polyméru.

## Ciele dizertačnej práce

Niektoré výsledky predložené v tejto práci sú časťou systematického fyzikálneho výskumu polypropylénových vlákien na Katedre fyziky FEI TU v Košiciach v rokoch 1985 až 2002. Získané experimentálne dáta boli po spracovaní a vyhodnotení v rokoch 2009 a 2010 publikované v časopisoch a prednesené na konferenciách.

So zreteľom na výskumné zámery, ktoré sa donedávna riešili na KF FEI TU v Košiciach, sme v predkladanej práci stanovili nasledujúce ciele:

1. Experimentálnymi metódami jadrovej magnetickej rezonancie nízkeho rozlíšenia v tuhej fáze vyšetriť súbor nedĺženého vlákna a dĺžených vlákien s pomerom dĺženia  $\lambda = 4$  pri rôznych teplotách, ktoré boli vyrobené z izotaktického polypropylénu (PP) a nájsť zmeny v štruktúre resp. vo fyzikálnych parametroch skúmaných vzoriek.
2. Vyhodnotením teplotných závislostí relaxačných časov  $T_1$  a  $T_{1\rho}$  a parametrov charakterizujúcich dynamiku makromolekulových procesov v PP vláknach podať fyzikálnu interpretáciu nameraných relaxačných časov a skúmať technologický vplyv dĺženia pri rôznych teplotách na zmeny molekulových pohybov.

3. Uskutočniť stavbu dvoch aparatúr na získanie experimentálnych dát:

- (a) relaxometera s pracovnou frekvenciou 30 MHz v teplotnom rozsahu 130 K až 530 K,
- (b) spektrometera so spojitým ožarovaním vzorky s pracovnou frekvenciou 10,5 MHz v teplotnom rozsahu 130 K až 530 K s rozmietaním frekvencie metódou fázového závesu.

Ciele sme formulovali v súlade s výskumnými úlohami a projektmi, ktoré boli zamerané na štúdium dlhých polymérnych vlákien metódami jadrovej magnetickej rezonancie.

## Spinovo-mriežková relaxácia v tuhých látkach

### Spinovo-mriežkový relaxačný čas $T_1$

Vo viacspinovom systéme rovnakých jadier s jedným korelačným časom zanedbaním malých odchýlok od neexponenciálneho charakteru relaxácie, môžeme podľa Abragama (1961) vyjadriť rýchlosť spinovo-mriežkovej relaxácie pre izotropnú distribúciu medzijadrových vektorov  $\mathbf{r}_j$  vzťahom (BLOEMBERGEN ET AL., 1948)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} M_2 \left[ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + (2 \omega_0 \tau_c)^2} \right], \quad (1)$$

kde  $M_2 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j r_j^{-6} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{20} \sum_j r_j^{-6}$  vyjadruje druhý moment spektra JMR pre protóny. Táto rovnica platí pre „krátke“ korelačné časy,  $\tau_c \ll T_2$ . Je to prípad *slabých kolízií*, tzn., že kým sa realizuje relaxačný proces, molekula vykoná veľa zmien reorientácií, pričom hamiltonián dipólovo-dipólovej interakcie môžeme považovať za malú poruchu Zeemanoveho hamiltoniánu v rotujúcom súradnicovom systéme (RSS).

V heterogénnom systéme relaxujúcich kinetických jednotiek, analogicky so spektrom relaxačných časov, môžeme hovoriť o spektre korelačných časov. Táto analógia je obzvlášť dôležitá pri vyšetovaní polymérov metódami JMR. Keď môžeme proces spojený s uvoľňovaním nejakého typu molekulového pohybu opísať pomocou jedného efektívneho (stredného) korelačného času, potom prevrátená hodnota tejto veličiny  $1/\tau_c = 2\pi f_c$  môže byť určená z experimentálnych dát. Pri interpretácii experimentálnych dát musíme zohľadniť tú skutočnosť, že spektrum korelačných časov má zložitú štruktúru.

Zohľadnením tejto skutočnosti môžeme výraz (1) prepísať na tvar

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} M_2 \left[ \int_0^\infty \frac{F(\tau_c) \tau_c d\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + 4 \int_0^\infty \frac{F(\tau_c) \tau_c d\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right], \quad (2)$$

kde  $F(\tau_c)$  je normovaná distribučná funkcia. Tento prístup je fenomenologický a nesúvisí priamo s nejakým modelom molekulového pohybu. Parametre, ktoré sú zavedené na charakterizovanie šírky distribúcie poskytujú možnosť kvalitatívneho posúdenia molekulových procesov.

Pri interpretácii teplotných závislostí spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_1$  sa v niektorých makromolekulových systémoch často používa nesymetrická Schneiderova distribučná funkcia (SCHNEIDER, 1991) (modifikovaná Fuossova-Kirkwoodova, mFK)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} M_2 \left( \frac{\alpha + \beta}{2\omega_0} \right) \sin\left(\frac{\alpha\pi}{\alpha + \beta}\right) \left[ \frac{(\omega_0 \tau_c)^\alpha}{1 + (\omega_0 \tau_c)^{\alpha + \beta}} + 2 \frac{(2\omega_0 \tau_c)^\alpha}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^{\alpha + \beta}} \right], \quad (3)$$

kde  $\alpha$  a  $\beta$  sú parametre, pre ktoré platí  $0 \leq (\alpha, \beta) \leq 1$ . V prípade, že jeden z parametrov  $\alpha$  alebo  $\beta$  je rovný 1, mFK distribúcia prechádza na Coleho-Davidsonovu ( $\alpha = 1$ ) alebo Fangovu ( $\beta = 1$ ) distribučnú funkciu korelačných časov. Pri zhode parametrov je distribúcia charakterizovaná Fuossovou-Kirkwoodovou funkciou (v tomto prípade sa zavedie označenie  $\alpha = \beta = \nu$ ). Relaxácia bude najintenzívnejšia pri teplote určenej z podmienky

$$\omega_0 \tau_c \approx 0,62 \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)^{1/(\alpha + \beta)}. \quad (4)$$

Rovnicu (3) môžeme použiť na výpočet rýchlosti spinovo-mriežkovej relaxácie v systémoch:

- ▶ s homogénnou distribúciou korelačných časov,
- ▶ s váhovaným relaxačným časom a nehomogénnou distribúciou korelačných časov,
- ▶ s homogénnou distribúciou korelačných časov a spinovou difúziou.

Model rýchlosti spinovo-mriežkovej relaxácie vyjadrený rovnicou (3) sme použili aj v našich viacerých prácach (OLČÁK ET AL., 1996; FRIČOVÁ ET AL., 1998) pri vyšetrení relaxačných procesov v modifikovaných PP vláknoch.

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

Pri formulovaní rovníc, ktoré viedli k vyjadreniu rýchlosti spinovo-mriežkovej relaxácie v RSS mala významný podiel Redfieldova práca (1955), snáď jedna z najdôležitejších prác

v oblasti JMR, v ktorej poukázal na to, že dovtedy prijímaná teória nasýtenia v JMR<sup>2</sup> nie je v stave vysvetliť niektoré experimentálne výsledky JMR v tuhých látkach a v podstate tieto protirečia druhému termodynamickému zákonu. Ukázalo sa, že v tuhých látkach v dostatočne silnom rezonančnom poli  $B_1$  je rýchlosť poklesu  $M_x$  charakterizovaná skôr časovou konštantou  $T_1$  ako  $T_2$ . Redfield objasnil prečo Blochove rovnice dobre opisujú rezonanciu v kvapalinách, ale strácajú platnosť v prípade tuhých látok.

Jones (1966), Look a Lowe (1966a; 1966b) ukázali, že v prípade slabých kolízií a pri splnení podmienok  $B_0 \gg B_1 \gg B_L$ ,  $\omega_1 = \gamma B_1$  a  $\omega_0 = \gamma B_0$ , môžeme rýchlosť relaxácie v RSS vyjadriť vzťahom

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = M_2 \left[ \frac{5}{3} \frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{2}{3} \frac{\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} + \frac{\tau_c}{1+(2\omega_1\tau_c)^2} \right]. \quad (5)$$

Pre oblasť nízkych teplôt ( $\omega_0\tau_c \gg 1$ ), rovnicu môžeme prepísať na tvar

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = M_2 \frac{\tau_c}{1+(2\omega_1\tau_c)^2}, \quad (6)$$

ktorý potvrdzuje, že minimum  $T_{1\rho}$  budeme pozorovať pri nižších teplotách ako minimum  $T_1$ , pričom  $M_2$  vo vzťahu vyjadruje druhý moment pre polykryštalickú alebo amorfnú štruktúru. V oblasti vysokých teplôt ( $\omega_1\tau_c \ll 1$ ) sú závislosti  $T_1$  a  $T_{1\rho}$  prakticky identické. Rovnica (5) pre  $T_{1\rho}$  a (1) pre  $T_1$  umožňuje určiť  $E_a$ ,  $\tau_0$  a  $\tau_c$  v širokom rozsahu teplôt. Vzhľadom na to, že  $\omega_1 \ll \omega_0$  je podľa vzťahov (1) a (5) aj  $T_{1\rho} \ll T_1$ , čiže spinovo-mriežková relaxácia prebieha v RSS rýchlejšie ako v LSS, preto sa z hľadiska rotujúcej sústavy nestihnú vyrovnáť energetické rozdiely medzi jednotlivými oblasťami polyméru procesom tzv. *spinovej difúzie* a sledujeme (registrujeme) niekoľko spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_{1\rho}$ , ktoré prislúchajú jednotlivým oblastiam (fázam) polyméru s rôznou pohyblivosťou. Z tohto dôvodu spinovo-mriežkový relaxačný čas  $T_{1\rho}$  podáva komplexnejšiu informáciu o heterogenite študovaného materiálu (systému). Pri nízkych teplotách, keď  $\tau_c \gg T_2$  však príspevok lokálneho poľa  $B_L$  k RF poľu  $B_1$  nie je zanedbateľný a musíme uvažovať o inej koncepcii relaxácie v RSS.<sup>3</sup>

<sup>2</sup> Pri analýze Blochových rovníc sú začiatkové podmienky stanovené pre  $T_1 \gg T_2$  v silnom RF poli, keď je vektor  $\mathbf{M}$  orientovaný pozdĺž  $B_1$ .

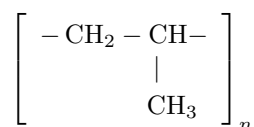
<sup>3</sup> Pri tomto predpoklade je rovnica (5) platná vo vysokoteplotnej oblasti, keď  $\tau_c \ll T_2$ . V nízkoteplotnej oblasti ( $\tau_c \gg T_2$ ), pri podmienke  $B_1 \lesssim B_L$  poruchovú teóriu nemôžeme použiť a spinovo-mriežková relaxácia v RSS sa opisuje teóriou silnej kolízie.



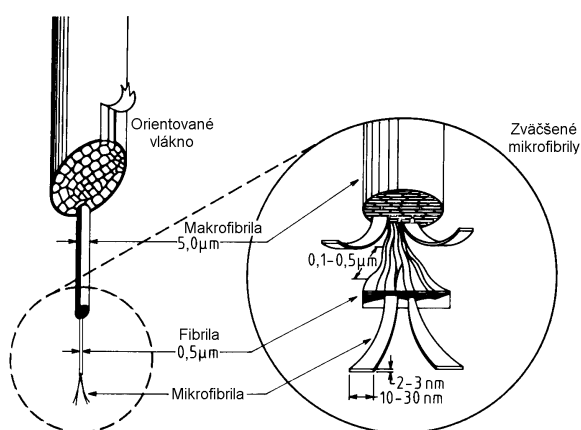
## Charakteristiky študovaného materiálu

### Fyzikálne vlastnosti a morfológia polypropylénu

Polypropylén [PP, patrí do triedy poly( $\alpha$ -olefínov), chemický názov podľa IUPAC je poly(1-methylethylene)] je polymér s makromolekulovým reťazcom charakterizovaným pravidelne sa opakujúcou monomérnou jednotkou



Najmenšiu energiu má konformácia *trans* a najväčšiu *cis*, pričom rozdiel týchto energií sa nazýva *rotačná bariéra*. Pre izotaktický polypropylén je výhodné, keď sa konformácia *trans* strieda s konformáciou *gauche pravá*. Reťazec potom vytvára špirálovú konfiguráciu, pričom jeden závit špirály je zložený z troch monomérnych jednotiek.<sup>4</sup> Bočné skupiny  $-\text{CH}_3$ , ktoré sú viazané na hlavný reťazec, sú navzájom pootočené o  $120^\circ$  s periódou identity 0,65 nm. Špirály sú uložené v mriežke vo dvojiciach, pričom jedna špirála sa otáča v smere a druhá proti smeru chodu hodinových ručičiek. Tým sa dosiahne lepšie vyplnenie priestoru. Nekryštalickú štruktúrnu modifikáciu polypropylénu môžeme zaznamenať len v tavenine. Stabilnú monoklinickú  $\alpha$ -modifikáciu môžeme získať temperovaním vlákna.



**Obrázok 1** Štruktúrny model dlženeho polymérneho vlákna s detailným zobrazením usporiadania a stavby makrofibrily

lúčovito vychádzajú z nukleačného centra. Lamely sú vzájomne oddelené vrstvami nekryštalického polyméru a zlúčené v jeden celok (sférolit) prechodnými molekulami, môžu byť aj

Štruktúrna  $\alpha$ -modifikácia sa objavuje pri zvlákňovaní pomalým chladením vlákna alebo pri dlžení izotropného vlákna s  $\beta$ -modifikáciou pri vyššej teplote prostredia. Štruktúru orientovaného vlákna znázorňuje Obrázok 1. *Fibrilárna štruktúra* tvorí základnú morfológickú jednotku orientovaného vlákna. Táto štruktúra vzniká pri deformácii izotropného vlákna z lamiel sférolitickej štruktúry. Sférolity sú guľovitého, valcovitého, resp. elipsovitého tvaru s rozmermi rádovo jednotiek  $\mu\text{m}$ . Sú tvorené fibrilárnymi útvarmi zloženými z lamiel, ktoré

<sup>4</sup> V izotaktickom polypropyléne však môžeme pozorovať aj také špirály, v ktorých na jeden závit pripadajú tri a pol alebo štyri monomérne jednotky.

stočené do formy špirály. Ploché lamely vytvárajú radiálne sférolity (napr. v polypropyléne) a špirálové lamely prstencové sférolity (napr. v polyetyléne). *Lamelárna štruktúra* reprezentuje zložitejší morfológický útvar, ktorý je tvorený vzájomne usporiadanými skladanými reťazcami. Lamely izotropného vlákna vykazujú sférickú symetriu. V Tabuľke 1 uvádzame fyzikálne charakteristiky vyšetovaných PP vlákien. V súlade s hodnotou teploty dĺženia  $T_d$  a dĺžiaceho pomeru  $\lambda$  sú vzorky označené ako PP/ $T_d$ / $\lambda$ .

**Tabuľka 1** Fyzikálne charakteristiky vyšetovaných PP vlákien

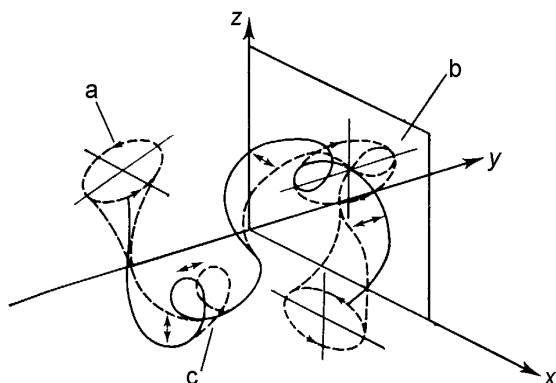
	PP/293/1	PP/293/4	PP/333/4	PP/373/4	PP/398/4
Teplota dĺženia $T_d$ (K)	293	293	333	373	398
Dĺžiaci pomer $\lambda$	1	4	4	4	4
Kryštalický podiel $K_p^m$ (%)	51	56	59	64	68
Priemer vlákna $\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	55,4	33,7	36,1	30,6	30,4
Objemová hmotnosť $\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,89	0,90	0,90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

## Teplota sklovitého prechodu a dynamika makromolekúl

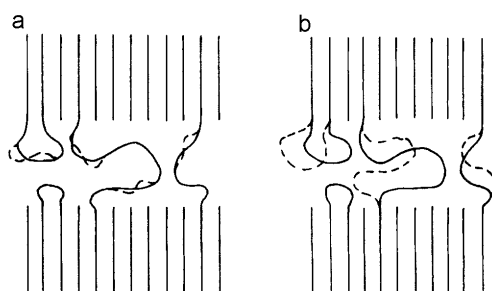
Tepelný pohyb makromolekulových systémov spôsobuje zmeny v ich mikro- a makrokonformácii. Tepelná energia v oblasti nízkych teplôt je postačujúca na vyvolanie vibračných a rotačných pohybov atómov, prípadne ich skupín okolo ich rovnovážnych polôh ale reťazce ako celok môžu ostať nehybné. V tomto stave je polymér sklovitý a vyznačuje sa tvrdosťou a krehkosťou. So zvyšovaním teploty, keď je už energia tepelného pohybu porovnateľná s energiou intermolekulových interakcií, polymér sa stáva deformovateľným a prechádza do *vysokoelastického stavu* (glass-to-rubber transition). Tento prechod je reverzibilný, pričom prechodná oblasť medzi sklovitým a vysokoelastickým stavom polyméru alebo vlákna reprezentovaná určitým teplotným rozmedzím, sa charakterizuje strednou teplotou tohto teplotného intervalu, *teplotou skelnenia*  $T_g$ . Sklovitý prechod je podmienený zmenou pohyblivosti segmentov polymérneho reťazca. Hodnotu  $T_g$  ovplyvňuje okrem chemickej a nadmolekulovej štruktúry v prevažnej miere aj morfológická stavba polymérnych vlákien (látok). V okolí teploty tohoto prechodu sa kvalitatívne nemení vnútorné usporiadanie (štruktúra) amorfnej oblasti, proces prechodu je dynamický a môže byť charakterizovaný aj z výsledkov meraní relaxačných parametrov JMR.

Segmenty alebo slučky makromolekúl môžu vykonávať rotačný aj postupný pohyb, ktorý nazývame *segmentálnym pohybom* alebo *difúznym pohybom blízkeho dosahu*. Vo vysoko-

elastickom stave je segmentálny pohyb veľmi intenzívny, pričom *molekulový pohyb* (t.j. pohyb molekuly ako celku) je obmedzený z dôvodu zauzlení a záhybov úsekov makromolekuly, pozri Obrázky 2 a 3.



**Obrázok 2** Znáročnenie modelu segmentálneho pohybu v oblasti sklovitého prechodu. Pohyb koncovej časti (a), slučiek (b) a ohnutých úsekov makromolekuly (c). Pre ohnuté úseky makromolekuly je charakteristický difúzny pohyb blízkeho dosahu



**Obrázok 3** (a) Náčrt molekulového pohybu lokalizovaného na určitú časť úsekov makromolekuly v amorfnej oblasti s predpokladaným mechanizmom zodpovedným za  $\gamma$ -relaxáciu. (b) Zovšeobecnený model segmentálneho pohybu v amorfnej oblasti predstavujúci základ  $\beta$ -relaxácie (glass-rubber relaxation)

Oblasť okolo teploty  $T_g$  je bohatá na relaxačné javy, lebo relaxačné procesy v polyméroch sú viazané na pohyblivosť makromolekulových segmentov (БАРТЕНЕВ И ФРЕНКЕЛЬ, 1990). V čiastočne kryštalických polyméroch v oblasti blízkej teplote  $T_g$  pozorujeme obvykle tri badateľné relaxačné procesy:

- $\alpha$ -relaxácia dominuje nad teplotou  $T_g$  a je základným relaxačným procesom zviazaným s prechodom zo sklovitého stavu do stavu s vysokou elasticitou. Proces je podmienený veľkými konformačnými zmenami úsekov polymérneho reťazca (napr. mechanizmom brzdenej rotácie okolo chemických väzieb hlavného reťazca). V semikryštalických polyméroch je tento proces silne ovplyvnený faktormi prípravy materiálu a defektmi v kryštalickej oblasti. Teplota, pri ktorej je proces pozorovaný, závisí a rastie od zväčšovania dĺžky záhybov hlavných reťazcov.
- $\beta$ -relaxácia je proces prebiehajúci v blízkom okolí teploty  $T_g$ , ktorý kvalifikujeme ako sekundárny proces, zviazaný so sklenením polyméru. Tento relaxačný proces je podmienený brzdenou rotáciou bočných skupín molekúl alebo segmentov hlavného reťazca, pozri Obrázok 3 (b).
- $\gamma$ -relaxácia je proces prebiehajúci pod teplotou  $T_g$  v neusporiadaných oblastiach polyméru (amorfná a prechodná oblasť), pozri Obrázok 3 (a).

Teplotná závislosť relaxačných procesov v polyméroch sa môže modelovať dvoma rozdielnymi teóriami; *teóriou voľného objemu* a *energetickou teóriou*. Pri vyšších teplotách ako  $T_g + 100\text{ K}$  voľný objem prestáva byť limitujúcim faktorom a pohyb častíc môžeme opísať použitím *energetickej teórie*. Podľa tejto teórie sa preskok častice môže uskutočniť len vtedy, keď táto častica v priebehu tepelného pohybu získa istú nadbytočnú alebo tiež *aktivačnú energiu*  $E_a$ , ktorá jej umožní prekonať energetickú bariéru, oddeľujúca jej polohu od vakancie. Pre jednoduchý model mriežkového pohybu je korelačný čas aktivovaný tepelným pohybom vyjadrený Arrhéniusovým vzťahom

$$\tau_c(T) = \tau_0 e^{E_a/RT}, \quad (7)$$

kde  $\tau_0$  je predexponenciálny faktor,  $E_a$  je aktivačná energia pohybu,  $T$  je teplota a  $R$  je univerzálna plynová konštanta. Pre zložité kinetické jednotky, akými sú aj segmenty makromolekúl, je vhodné proces aktivácie charakterizovať Helmholtzovou voľnou energiou aktivácie  $F_a = E_a^s - TS_a$  a rovnicu (7) prepísať na tvar

$$\tau_c(T) = \tau_0 e^{F_a/RT}, \quad (8)$$

dosadením a úpravou dostaneme

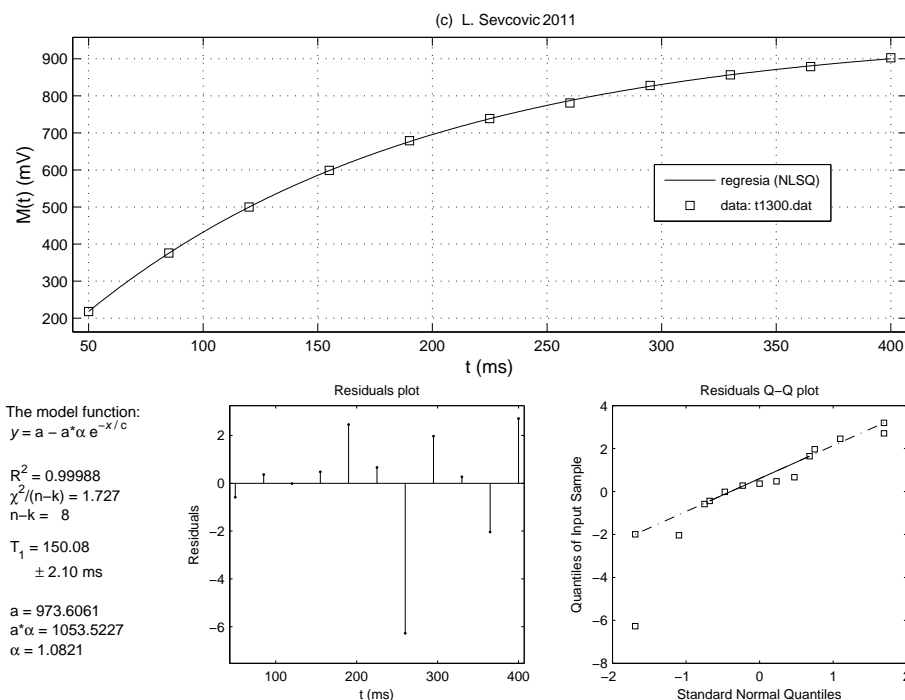
$$\tau_c(T) = \tau_0 e^{-S_a/R} e^{E_a^s/RT} = B e^{E_a^s/RT}, \quad (9)$$

kde  $E_a^s$  je skutočná aktivačná energia. Pre predexponenciálny faktor  $\tau_0$  platí vzťah  $\tau_0 = B e^{S_a/R}$ , kde  $B$  je charakteristická časová konštanta pohybu a  $S_a$  je aktivačná entropia, ktorá je mierou zmeny usporiadanosti/neusporiadanosti aktivovaného systému a taktiež vyjadruje mieru možných voľných susedných orientačných polôh (БАРТЕНЕВ И ФРЕНКЕЛЬ, 1990). Nárast aktivačnej entropie indikuje veľa orientačných možností – vakancií. Všeobecne však, tak ako aktivačná energia, môže závisieť od teploty.

## Metodika merania a spracovania dát

### Metodika merania spinovo-mriežkového relaxačného času $T_1$

Impulzné metódy umožňujú rôznymi spôsobmi merať časovú konštantu  $T_1$  v širokom rozmedzí hodnôt. Keď je  $T_1 \gg T_2$  najčastejšie sa používa impulzná sekvencia  $90_x^\circ - \tau - 90_x^\circ$ .



**Obrázok 4** Priebeh relaxačnej krivky pri meraní  $T_1$ , pre vlákno z izotaktického PP pri teplote 300 K. Relaxačný čas bol vypočítaný programovým systémom MATLAB<sup>®</sup> použitím nelineárnej regresie

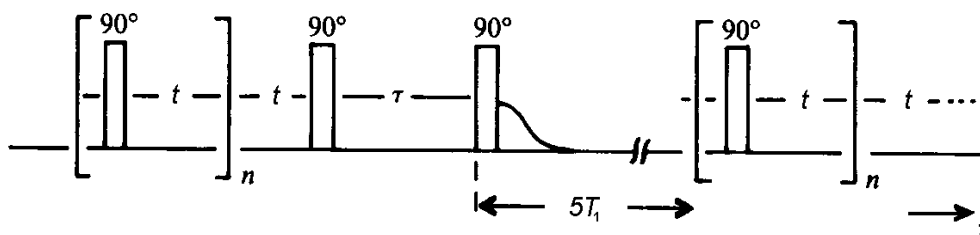
Kvalitatívne sa tlmenie  $M_z$  stanoví z Blochovej rovnice, keď ju riešime pri podmienke vypnutia RF poľa. Integrácia tejto rovnice so začiatočnou podmienkou  $M_z = 0$  pre  $\tau = 0$  dáva výsledok

$$M_z(\tau) = M_0 \left( 1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right), \quad (10)$$

kde  $M_z(\tau)$  je začiatočná hodnota signálu voľnej precesie (FID) po  $90^\circ$ -ovom impulze v časovom okamihu  $\tau$  a  $M_0$  je limitná hodnota magnetizácie pre veľmi dlhý čas<sup>5</sup> medzi dvoma  $90^\circ$ -ovými impulzmi. Relaxačný čas  $T_1$  určíme fitovaním rovnice (10) použitím nelineárnej metódy najmenšieho súčtu štvorcov odchýlok pre modelovú funkciu  $y = a[1 - \alpha \exp(-x/b)]$ , kde  $\alpha$  je faktor vyjadrujúci nepresnosť nastavenia  $90^\circ$ -ového impulzu. Grafické zobrazenie  $M_z(\tau)$  v závislosti od  $\tau$  je vyjadrené exponenciálou, z ktorej sa určí  $T_1$  tak, ako je to znázornené na Obrázku 4.

Naše merania spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  sme vykonali použitím tzv. *saturačnej metódy*, ktorá sa realizuje impulznou sekvenciou  $[(90_x^\circ - t - 90_x^\circ - t - \dots - t - 90_x^\circ)_{\text{SPS} = 20 \text{ ms}} - \tau - 90_x^\circ]_n$ , kde SPS (*saturation pulse sequence*) vyjadruje sériu  $90^\circ$ -ových impulzov, ktoré sa

<sup>5</sup> Prakticky musí byť splnená podmienka  $\tau \gg 5T_1$ .



**Obrázok 5** Znáznornenie impulznej sekvencie na meranie spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  saturačnou metódou SPS (*Saturation PulseSequence*)

aplikujú na vzorku počas 20 ms s prestávkami medzi impulzmi  $t = 100 \mu\text{s}$ , pozri Obrázok 5.

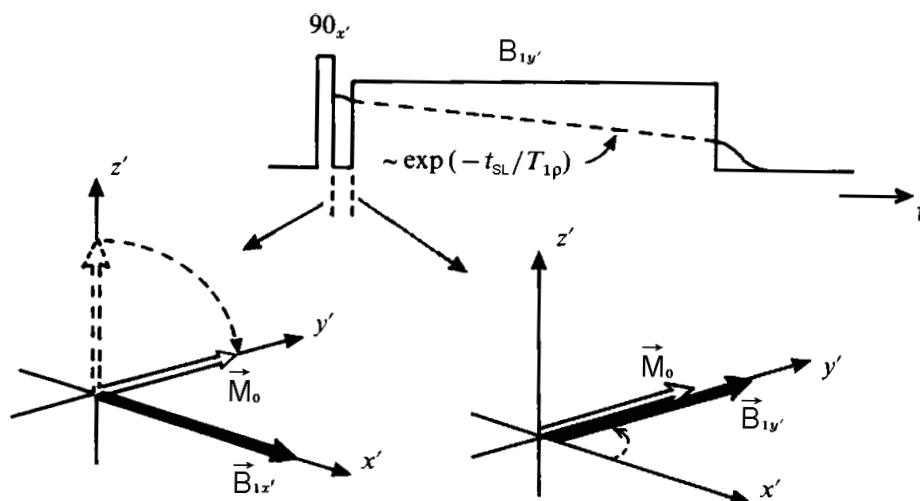
## Metodika merania spinovo-mriežkového relaxačného času $T_{1\rho}$

Rádiofrekvenčné pole  $\mathbf{B}_1$  má v rotujúcom súradnicovom systéme konštantný smer a veľkosť. Môžeme teda použiť analógiu impulzného experimentu, ktorý sme už opísali v predošlej časti na meranie  $T_1$ . V tejto analógii pole  $\mathbf{B}_1$  preberá úlohu vonkajšieho magnetického poľa  $\mathbf{B}_0$ . Keďže  $B_1 \ll B_0$ , precesné frekvencie, ktoré sa vyskytujú v experimente v RSS, sú o niekoľko rádov menšie ako frekvencie v experimente v laboratórnom súradnicovom systéme (LSS).

V RSS sa pri rezonancii pole  $\mathbf{B}_0$  kompenzuje fiktívnym polom  $\omega/\gamma$  a na spiny pôsobí len pole  $\mathbf{B}_1$ . Redfield ukázal, že keď je  $B_1 \gg B_L$ , potom sa magnetické momenty nerozfázujú s časovou konštantou  $T_2$ , ale s  $T_{1\rho}$ . Táto podmienka orientovania vektora  $\mathbf{M}$  v poli  $\mathbf{B}_1$  sa označuje ako „zamknutie spinov“ (*Spin locking*), pričom hovoríme o *vynútenej prechodnej precesii spinov* (*Forced Transitory Precession: „Spin locking“*). Konverzia  $\mathbf{M}_0$  do stavu vynútenej precesie sa v tuhých látkach môže vykonať nasledujúcim postupom: v časovom okamihu  $t = 0$  aplikujeme na vzorku  $90^\circ$ -ový RF impulz  $t_p = (\pi/2 \gamma B_1) \ll T_2, T_1$  v smere osi  $x'$ , ktorý otočí  $\mathbf{M}_0$  do roviny  $x'y'$ . V okamihu ukončenia  $90^\circ$ -ového impulzu sa za krátky čas  $t \ll 2\pi/\gamma B_1$  elektronicky posunie fáza RF poľa  $B_1$  o  $90^\circ$ -ov vzhľadom na frekvenciu  $90^\circ$ -ového impulzu a udržuje sa ďalej s konštantnou amplitúdou. Druhá možnosť je tesne po ukončení  $90^\circ$ -ového impulzu v priebehu  $t \ll 2\pi/\gamma B_1$  zapnúť impulz vyplnený frekvenciou s fázou RF poľa posunutou o  $90^\circ$ -ov vzhľadom na frekvenciu  $90^\circ$ -ového impulzu, takže  $\mathbf{B}_1$  je teraz nasmerovaný pozdĺž osi  $y'$  a jeho amplitúda sa udržuje počas trvania konštantná, ako je to znázornené na Obrázku 6.

Pretože  $\mathbf{M}_0$  a  $\mathbf{B}_1$  sú rovnobežné, na  $\mathbf{M}_0$  nepôsobí moment sily a  $\mathbf{M}_0$  zotrúva v preklopenom stave.<sup>6</sup> Keď sa  $B_1$  vypne neadiabaticky po čase  $t$ , ktorý je porovnateľný s  $T_{1\rho}$ , potom

<sup>6</sup> Pri vypnutí  $\mathbf{B}_1$  sa magnetické momenty rozfázujú z dôvodu  $T_2$  procesov a nehomogenity  $\delta B_0$ .



**Obrázok 6** Znáznorenie impulznej sekvencie na meranie spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_{1\rho}$ . Keďže amplitúda magnetizácie v čase trvania „spin-lock“ impulzu klesá podľa vzťahu  $M(t_{SL}) = M_0 \exp(-t_{SL}/T_{1\rho})$ , opakovaným použitím impulznej sekvencie, po čakacej dobe aspoň  $5T_1$ , s inou hodnotou  $t_{SL}$  môžeme zostrojiť relaxačnú krivku

môžeme merať signál FID, ktorý sa objaví s amplitúdou vyjadrenou vzťahom

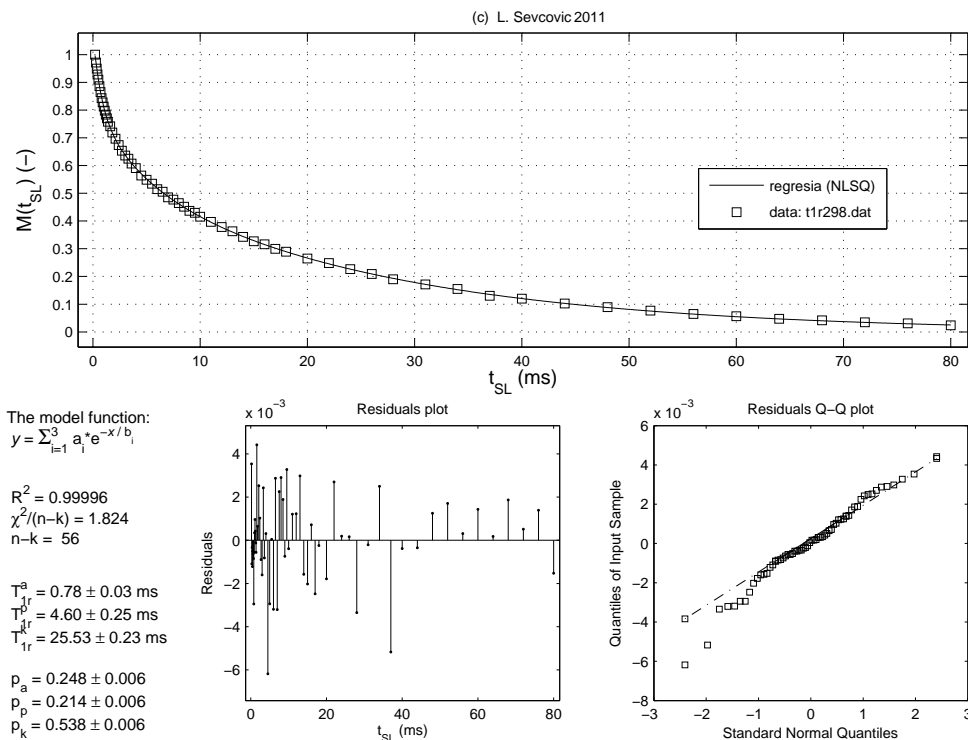
$$M(t_{SL}) = M_0 \exp(-t_{SL}/T_{1\rho}), \quad (11)$$

kde  $t_{SL}$  je dĺžka trvania „spin-lock“ impulzu a  $M_0$  je amplitúda magnetizácie pre  $t_{SL} = 0,05$  až  $0,1$  ms, keď je magnetizácia po zmene fázy RF impulzu v „ustálenom“ stave. Keď systému umožníme vrátiť sa do rovnovážneho stavu tým, že počkáme aspoň  $5T_1$  a zopakujeme impulznú sekvenciu s inou hodnotou  $t_{SL}$ , môžeme určiť rýchlosť tlmenia  $M(t_{SL})$ . Hodnotu  $T_{1\rho}$  určíme fitovaním rovnice (11) prípadne (12), použitím nelineárnej metódy najmenšieho súčtu štvorcov odchýlok pre modelovú funkciu  $y = \sum_{i=1}^3 a_i \exp(-x/b_i)$ .

Na Obrázku 7 je znázornená relaxačná krivka pre typický systém s viacerými štruktúrnymi oblasťami, akým je aj heterogénny izotaktický PP, pričom v takýchto systémoch môžu spravidla jednotlivé štruktúrne oblasti relaxovať nezávisle, čiže každej môžeme priradiť vlastný relaxačný čas  $T_{1\rho}$  a amplitúdu signálu voľnej precesie vyjadriť vzťahom

$$M(t_{SL}) = M_0 \sum_{i=1}^3 p_i \exp(-t_{SL}/T_{1\rho}^i), \quad (12)$$

kde  $p_i$  sú relatívne intenzity jednotlivých zložiek magnetizácie, pričom platí  $\sum_i p_i = 1$ . Keď je rovnovážna magnetizácia  $M_0$  tvorená magnetickými momentmi rezonujúcich jadier, napr. protónov, mohli by sme predpokladať, že relatívne intenzity  $p_i$  vyjadrujú množstvo rezonujúcich jadier v jednotlivých oblastiach a pre semikryštalické polyméry by sme takto



**Obrázok 7** Graf zobrazuje dáta a polyexponenciálny priebeh relaxačnej krivky (12) pre vlákno z izo-taktického PP pri teplote 298 K. Takúto krivku môžeme vyjadriť ako superpozíciu troch exponenciálnych zložiek

mohli jednoducho určiť kryštalický podiel  $K_p^m$ . Výsledky experimentov však ukazujú, že relatívne intenzity  $p_i$  sú závislé od teploty, pozri Obrázok 11. Táto závislosť je spôsobená tým, že okrem spinovo-mriežkovej relaxácie dochádza k prenosu energie medzi oblasťami polyméru prostredníctvom spinovej difúzie. Relatívne intenzity  $p_i$  jednotlivých oblastí teda vyjadrujú, aká časť energie absorbovaná vzorkou bola prislúchajúcou oblasťou polyméru odovzdaná mriežke.

## Dosiahnuté výsledky a ich vyhodnotenie

### Experimentálne podmienky meraní

Spinovo-mriežkové relaxačné časy na protónoch boli získané meraním relaxometrom vlastnej konštrukcie s operačnou frekvenciou 30 MHz (ŠEVČOVIČ A LAŠANDA, 1989). Relaxačný čas  $T_1$  sme merali viacimpulzovou saturačnou metódou, pričom saturácia spinového systému bola vykonaná sledom  $90^\circ$ -ových impulzov, ktorý trval 20 ms, pričom impulzy boli



oddelené intervalmi s dĺžkou  $100 \mu\text{s}$ . Aby sme dosiahli pomer signál/šum lepší ako 1 000, spriemerovali sme 4 až 32 signálov voľnej precesie. Hodnoty  $T_1$  sme získali fitovaním experimentálnych dát na relaxačnú funkciu (10) nelineárnou metódou najmenších štvorcov.

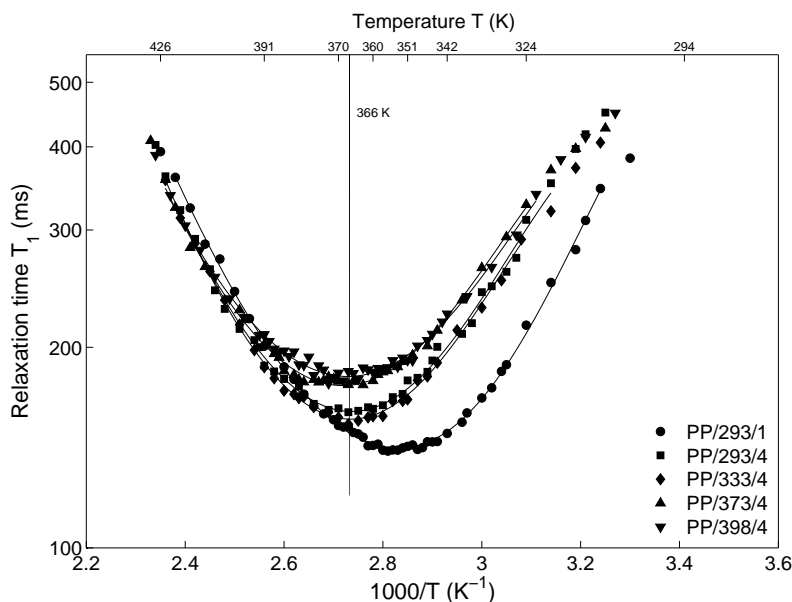
Spinovo-mriežkový relaxačný čas  $T_{1\rho}$  sme merali použitím „spin-lock“ impulznej sekvencie  $90_x^\circ - (\text{SL})_y$ . Počas merania sme zaznamenávali „viaczložkový“ signál voľnej precesie a rádiovfrekvenčné pole  $B_{\text{SL}}$  sme udržiavali na stálej hodnote  $1,7 \text{ mT}$  ( $17 \text{ G}$ ). Hodnoty  $T_{1\rho}$  sme získali fitovaním dát na relaxačnú funkciu (12). Magnetizáciu vzorky na určenie relaxačných dát sme merali na vhodne vybranom mieste signálu voľnej precesie, tzv. „single point“ metóda. Dĺžka  $90^\circ$ -vého RF impulzu bola  $3,5 \mu\text{s}$  a čas oživenia sústavy hlavica/prijímač po excitácii spinového systému RF impulzom bol  $\sim 6 \mu\text{s}$ . Teplota vzorky bola stabilizovaná v prietokovom termostate s presnosťou  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  regulátorom teploty UNIPAN 660.

Širokočiarové merania derivačných záznamov spektier sme vykonali spekrometrom vlastnej konštrukcie s operačnou frekvenciou  $10,5 \text{ MHz}$  pri týchto podmienkach: modulačná frekvencia  $f_m = 39 \text{ Hz}$ , amplitúda modulácie  $B_m = 0,22 \text{ G}$  a časová konštanta  $\tau = 0,1 \text{ s}$  (ŠEVČOVIČ, 2006). Teplota vzorky bola stabilizovaná prietokovým termostatom s presnosťou  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  stabilizátorom teploty OXFORD ITC-4. Vzorky na meranie sme pripravili tesným navinutím polymérneho vlákna v tvare solenoidu na teflónový držiak, ktorý sa vložil do sklenenej skúmavky. Takýmto usporiadaním sme vylúčili efekt anizotropie vlákna vzhľadom na vonkajšie magnetické pole.

## Výsledky štúdia PP vlákien pomocou $T_1$

Dĺžením PP vlákien pri nižších teplotách vznikajú vo vnútornej fibrilárnej štruktúre mikrodefekty. Týmto spôsobom upravené polymérne vlákno je vlastne viacfázový systém pozostávajúci z hľadiska usporiadania reťazcov z oblastí trojakého druhu, ktoré tvoria tri rôzne štrukturálne fázy polyméru, kryštalickú, amorfnú a prechodnú, ktorá zodpovedá reťazcom s obmedzenou pohyblivosťou. Takéto reťazce môžu prislúchať hraničným oblastiam medzi kryštalickými a nekryštalickými oblasťami, orientovaným reťazcom nekryštalických oblastí a väzbovým makromolekulám medzi kryštalitmi, pozri Obrázok 10. Táto viacfázovosť a dynamika pohybov sa následne prejavuje aj v spektrách JMR a v teplotnom priebehu spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_1$  a  $T_{1\rho}$  (pozri Obrázky 8 a 11).

V priebehoch teplotných závislostí spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  nameraných na PP vláknach pozorujeme len  $\beta$ -relaxačný proces aktivovaný vo vysokoteplotnej oblasti pri teplotách  $T \gtrsim T_g$ , kde  $T_g$  je teplota sklovitého prechodu polyméru. V nízkoteplotnej

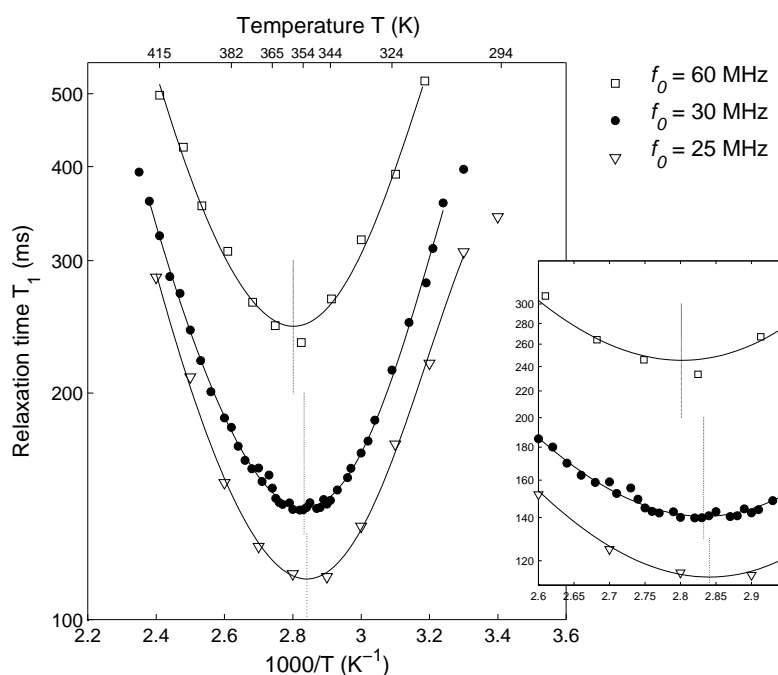


**Obrázok 8** Teplotné závislosti spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  celého súboru skúmaných vzoriek PP. Spojité krivky predstavujú teoretickú teplotnú závislosť  $T_1$ , ktoré sme získali fitovaním experimentálnych dát funkciou (3)

oblasti sú efektívnymi relaxačnými centrami rotujúce skupiny  $\text{CH}_3$  (MURÍN ET AL., 1988; JURKIEWICZ ET AL., 1982) a vo vysokoteplotnej oblasti túto úlohu zohrávajú pohyblivé reťazce nekryštalických (hlavne amorfných) oblastí (LINDBERG A TÖRMÄLÄ, 1982). Pre naše merania sme zvolili taký teplotný rozsah, aby sme mohli vyšetriť účinok teploty dĺženia  $T_d$  na  $\beta$ -relaxáciu. Vplyv teploty pri dĺžení vlákna sa odráža v posunutí minimálnych priebehov  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$ , pozri Obrázok 8. Z posunutia minimálnych smerom k vyšším teplotám vyplýva, že na vybudenie segmentálneho pohybu s korelačnou frekvenciou  $f_c = f_r$ , v prípade dĺžených vlákien je potrebná vyššia teplota ako pre nedĺžené vlákno. Dĺženie a vyššia teplota dĺženia  $T_d$  teda spôsobuje obmedzenie pohybu segmentov reťazcov v prechodných aj amorfných oblastiach polyméru v porovnaní s nedĺženým vláknom. S rastúcou teplotou dĺženia rastie aj hodnota  $T_{1\min}$  v závislostiach  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$ . Minimá  $T_1$  pre dĺžené vlákna sú na teplotnej osi posunuté oproti minimu  $T_1$  pre nedĺžené vlákno, ktoré považujeme za referenčné a lokalizujú sa v okolí teploty  $T = (366 \pm 3)$  K, ktorá je strednou hodnotou minimálnych  $T_1$  všetkých dĺžených vlákien. To znamená, že segmentálny pohyb reťazcov PP v nekryštalických oblastiach sa nevyznačuje jedným korelačným časom pre všetky vzorky, tak ako to vyplýva z podmienky minima pre BPP teóriu  $\omega_0\tau_c \approx 0,62$ . V každej vzorke má segmentálny pohyb iný charakteristický stredný korelačný čas prakticky pri tej istej teplote  $T = (366 \pm 3)$  K. Minimá závislostí vykazujú priamo úmerný nárast s teplotou dĺženia  $T_d$ , pričom nárast  $T_{1\min}$  javí koreláciu s nárastom kryštalinity vlákien. Koeficient korelácie  $R(T_{1\min}, X_k) = 0,9263$ .

Posun teplôt  $T_{\min}$  k vyššej hodnote indikuje nárast prekážok molekulovému pohybu oproti referenčnému stavu a naopak, pokles  $T_{\min}$  naznačuje zníženie zábran pre molekulový pohyb. Zmeny sa pozorujú nárastom šírky distribúcie korelačných časov na nízkoteplotnej strane priebehu  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$ . O náraste šírky distribúcie svedčí pokles parametra  $\beta$ . Pri teplote 366 K sa na priebehu vzorky PP/293/1 objavuje vo forme pleca náznak druhého minima. Spinovo-mriežkový relaxačný proces v študovaných vláknach je pri každej teplote charakterizovaný len jednou časovou konštantou  $T_1$  čo naznačuje, že medzi jadrami rôznych atomárnych skupín a reťazcami rôznych štruktúrnych oblastí sa uplatňuje mechanizmus *spinovej difúzie* (MCBRIERTY, 1974).

Aktivačnú energiu  $E_a^{\text{BPP}}$  určenú z fitovania experimentálnych dát funkciou (1), v ktorej nie je uvažovaná distribúcia korelačných časov, môžeme podľa našich záverov pokladať za zdanlivú aktivačnú energiu  $E_a$  a analogicky energiu  $E_a^{\text{mFK}}$  pokladáme za skutočnú aktivačnú energiu  $E_a^{\text{s}}$  potrebnú na vybudenie molekulových procesov podmienujúcich  $\beta$ -relaxáciu. Na Obrázku 9 sú znázornené teplotné závislosti  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$  vzorky PP/293/1 pre



**Obrázok 9** Teplotné závislosti spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  vzorky PP/293/1 pre tri rezonančné frekvencie 25 MHz, 30 MHz a 60 MHz. Zvislé bodkované úsečky zobrazujú polohy mínim voči vodorovnej osi. Spojité krivky predstavujú teoretickú teplotnú závislosť  $T_1$ , získali sme ich fitovaním experimentálnych dát funkciami (3) a (9). Odhadovaný parameter  $B$  bol použitý na výpočet aktivačnej energie zo smernice závislosti  $\ln(\frac{T_1}{B})$  vs.  $10^3/T$ . Takto získaná hodnota  $E_a^{\text{s}}$  sa rovná  $(36 \pm 1)$  kJ/mol

tri rezonančné frekvencie 25 MHz, 30 MHz a 60 MHz. Experimentálne dáta pre najmenšiu a najväčšiu frekvenciu sme použili z našich starších prác len pre túto vzorku. Dáta

pre rezonančnú frekvenciu 25 MHz sú prevzaté z práce (ŠEVČOVIČ ET AL., 1989) a pre frekvenciu 60 MHz z práce (MURÍN ET AL., 1988). Fitovaním dát funkciou (3) sme určili polohy miním, odhadli parametre  $B$  a z podmienky (4) vypočítali príslušné  $\tau_c$ . Použitím Arrhéniovského vzťahu (9) sme zo smernice závislosti  $\ln(\frac{\tau_c}{B})$  vs.  $10^3/T$  odhadli metódou najmenších štvorcov skutočnú aktivačnú energiu  $E_a^s = (36 \pm 1)$  kJ/mol. V rámci presnosti odhadu je uvedená veličina v dobrom súlade s hodnotou  $E_a^{mFK} = (37,6 \pm 0,3)$  kJ/mol. Domnievame sa, že aktivácia príslušných molekulových pohybov má charakter, ktorý je určený energetickými faktormi, čiže procesy majú Arrhéniovský charakter a na dynamiku štruktúrnych elementov makromolekulového pod systému našich vzoriek môžeme v skúmanej teplotnej oblasti použiť model energetickej teórie.

Nárast aktivačnej energie  $E_a^{mFK}$  so vrastajúcim stupňom dĺženia je zrejme v súlade so zmenou spektra korelačného času  $\tau_c$  molekulového pohybu. Hodnoty aktivačnej energie  $E_a^{mFK}$  so zvyšujúcou sa teplotou dĺženia rastú. Nárast aktivačnej energie možno vysvetliť ako dôsledok stálosti lokálneho voľného objemu a súčasného tesnejšieho usporiadania makromolekulových reťazcov v nekryštalických oblastiach,  $X_k$  resp.  $K_p$  narastá.

Tesnejšie usporiadanie orientovaných reťazcov pri dĺžiacich pomeroch  $\lambda > 2,5$  (MUCHA A ŠEVČOVIČ, 2010) vedie k zvýšeniu energie medzireťazcových interakcií, ktorú prevýšia súčasný pokles vnútroreťazcových interakcií, takže tieto protichodné zmeny môžu viesť k pozorovanému výsledku. Zo zmien hodnôt  $T_{1\min}$  sme pre jednotlivé vzorky vypočítali efektívne medziprotónové vzdialenosti  $r_e$ . Rozdiely medzi hodnotami  $r_e$  sú v súlade s predpokladom, že v neusporiadanej štruktúre (napr. vzorka PP/293/1 oproti vzorke PP/293/4) a tiež zmeny vedúce k tesnejšiemu usporiadaniu reťazcov majú za následok pokles efektívnej medziprotónovej vzdialenosti.

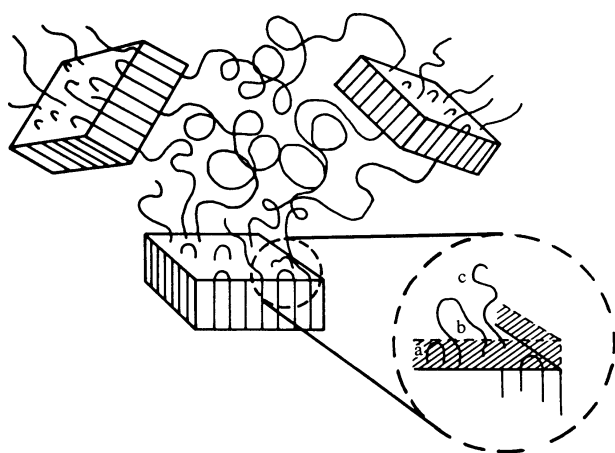
Podľa Starkweathera (1991) je dolná hranica aktivačnej energie pohybov v polyméroch definovaná takým vzťahom, v ktorom aktivačná entropia odpovedá nulovej hodnote. Autor spojil túto charakteristiku s nekooperatívnym pohybom makromolekulových segmentov s dĺžkou najviac niekoľkých základných jednotiek makroreťazca. Konštatuje, že pri teplotách ďaleko nad hodnotou  $T_g$  sa zdanlivá aktivačná energia približuje k takej hodnote, ktorá odpovedá nulovej aktivačnej entropii. Na určenie typu pohybu zaviedol tzv. stupeň kooperativity pohybu  $n$  s hodnotami od jedna (nekooperatívny pohyb) do dva alebo tri. Možno ukázať, že člen  $e^{-S_a/R}$  zo vzťahu (9) korešponduje so stupňom kooperativity  $n$ . Ak uvážime, že hodnota predexponenciálneho faktora  $\tau_0$  je rádovo  $10^{-14}$  s, potom zaokrúhlenú hodnotu podielu  $B/\tau_0$  považujeme za stupeň kooperativity pohybu. Môžeme teda vysloviť predpoklad, že vo vzorkách PP/293/4 ( $n=3$ ) a PP/333/4 ( $n=2$ ) sú aktivované pohyby, ktorých povaha má pravdepodobne kooperatívny charakter. Naopak, vo vzorkách

PP/373/4 a PP/398/4 sú dominantnými relaxačnými mechanizmami pohyby nekooperatívneho charakteru ( $n = 1$ ), čiže kinetické jednotky sú tvorené krátkymi úsekmi hlavných reťazcov s dĺžkou nanajvýš niekoľkých mérov. Tento proces zmeny typu pohybu je sprevádzaný aj vznikom nových vakancií v štruktúre PP, dôsledkom čoho je pokles zdanlivej aktivačnej energie, čo v našom prípade pozorujeme. Zmenu charakteru pohybov z kooperatívneho na nekooperatívny pozorujeme v tých vzorkách, ktorých teplota dĺženia prevýšila teplotu  $\alpha_a$ -relaxačného procesu  $T_{\alpha_a} \approx 353 \text{ K}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) v amorfnej oblasti referenčnej vzorky PP/293/1, Obrázok 11(a).

Namerané teplotné závislosti spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_1$  majú asymetrický tvar, ktorý ako sme zistili, vyplýva z existencie distribúcie korelačných časov  $\tau_c$ . Zmenšovanie parametra  $\beta$ , ktorý závisí od sklonu lineárnych úsekov závislosti  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$  v nízko-teplotnej oblasti priebehu je príznakom nárastu šírky distribúcie korelačných časov  $\tau_c$ , pozri Obrázok 8.

### Výsledky štúdia PP vlákien pomocou $T_{1\rho}$

Amorfná fáza čiastočne kryštalických polymérov je spravidla kryštalitmi rozčlenená na množstvo oblastí, ktoré sa líšia svojimi fyzikálnymi vlastnosťami, pozri Obrázok 10.



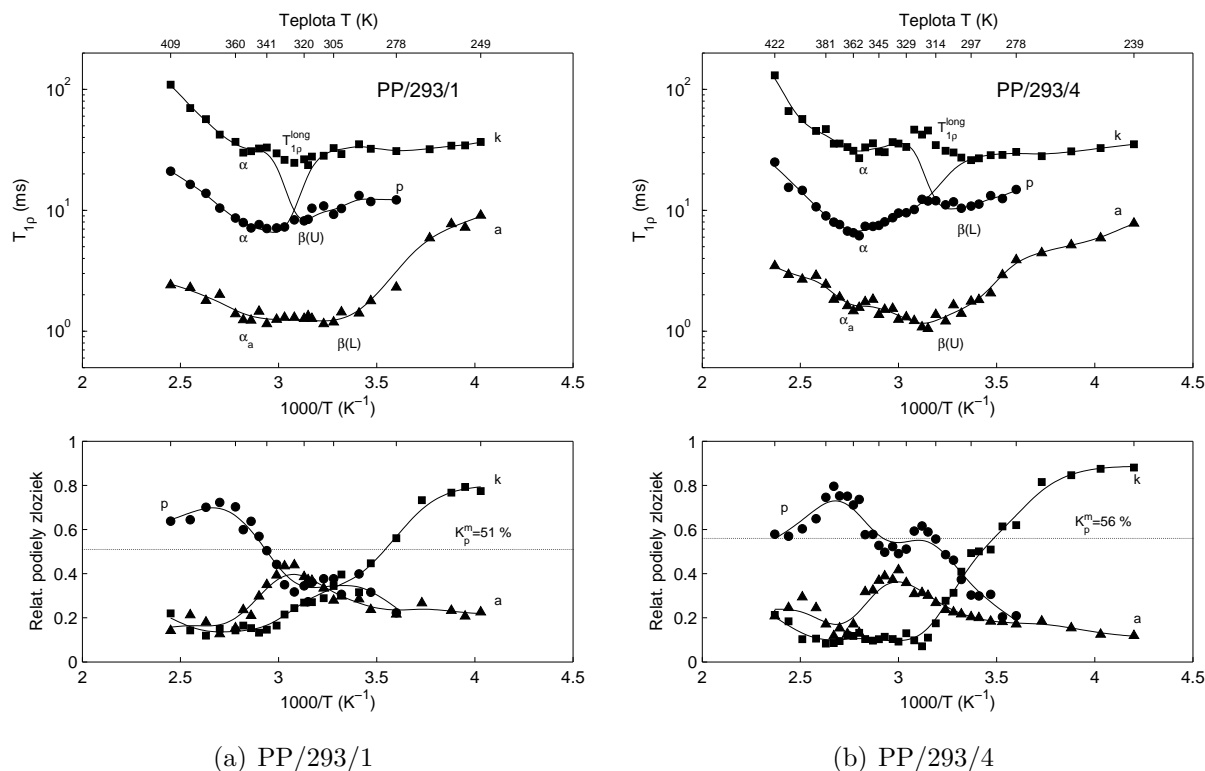
**Obrázok 10** Znázornenie kryštalických a amorfných oblastí v semikryštalickom polyméri: (a) pevný (tesný) záhyb, (b) voľný (pohyblivý) záhyb, (c) voľný reťazec (cilium) alebo časť väzbovej makromolekuly. Takéto usporiadanie umožňuje zaviesť predstavu prechodnej fázy na povrchu kryštalitu, tak ako je to zvýraznené vyšrafovanou oblasťou

Mikroštruktúra amorfných oblastí orientovaného polyméru vyhovuje lokálnemu minimu konformačnej voľnej energie reťazcov. V tejto oblasti sa vyskytujú tri základné typy reťazcov, ktoré sú upevnené alebo sa ukončujú na povrchu kryštalitov: (a) slučky, krátke pevné záhyby reťazcov; (b) dlhšie voľné úseky (pohyblivé záhyby) reťazcov a (c) voľné neukončené reťazce alebo prechodné (väzbové) segmenty medzi kryštalitmi. Z toho dôvodu môže amorfná fáza vykazovať viac sklovitých prechodov. V izotaktickom PP boli pozorované dva sklovité prechody, pre ktoré Boyer (1973) zaviedol označenie *dvojité sklovité prechod*. Meraním relaxačného času  $T_{1\rho}$  sme detego-

vali pohyby, ktorých oblasť korelačných frekvencií je veľmi blízko ku korelačným frekvenciám pohybov detegovaných pomocou širokočiarových JMR spektier, rádovo  $10^4$ – $10^5$  Hz. Z podmienky minima pre  $T_{1\rho}$ ,  $\omega_1\tau_c = 0,5$  vyplýva, že pri nami aplikovanom RF „spin-lock“ poli s amplitúdou  $B_1 = 1,7$  mT, minimá  $T_{1\rho}$  budeme pozorovať pri korelačných frekvenciách pohybov  $f_c \approx 900$  kHz. Pozorovaná teplotná oblasť miním je v dobrej zhode s teplotnou oblasťou poklesu druhých momentov  $\Delta M_2$  širokočiarových JMR spektier (ŠEVČOVIČ A MUCHA, 2009).

Meraniami  $T_{1\rho}$  sa nám podarilo vo všetkých vzorkách registrovať  $\alpha$ -relaxačný a  $\beta$ -relaxačný proces. Na ukážku sme zo súboru skúmaných vlákien vybrali tri vzorky PP/293/1, PP/293/4 a PP/373/4, pričom vzorka PP/293/1 nám slúži ako referenčná. Teplotné priebehy spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_{1\rho}$  sú zobrazené na Obrázku 11. Od najnižšej pracovnej teploty relaxometra až do teploty 278 K sme pozorovali dva priebehy  $T_{1\rho}$  vs.  $10^3/T$ . Avšak nad teplotou 278 K sme zaregistrovali v závislostiach  $T_{1\rho}$  tri zložky, kryštalickú (k), amorfnú (a) a prechodnú (p). Predpokladáme, že v závislostiach  $T_{1\rho}^a$  a  $T_{1\rho}^p$  dĺžkových vlákien sme detegovali relaxačný proces súvisiaci s dolným sklovitým prechodom  $\beta(L)$  a relaxačný proces súvisiaci s horným sklovitým prechodom  $\beta(U)$ . Teplotné závislosti  $T_{1\rho}^a$  a  $T_{1\rho}^p$  odpovedajúce pohybu v neusporiadaných oblastiach PP môžeme vysvetliť pomocou Boyerovho modelu dvojitého sklovitého prechodu. Podľa tohoto modelu je horný sklovitý prechod zapríčinený procesmi prebiehajúcimi v nekryštalických častiach polymérneho materiálu, v ktorom je pohyb obmedzený kryštalitmi (prechodná oblasť polyméru) a dolný sklovitý prechod je spôsobený pohybmi v nekryštalických oblastiach (amorfná oblasť polyméru), ktoré nie sú ovplyvnené kryštalitmi polymérneho materiálu. Obidva  $\beta$ -relaxačné procesy súvisia s dvojitým sklovitým prechodom. Pomocou teplotnej závislosti  $T_{1\rho}^a$  pozorujeme aj relaxačný proces v amorfných oblastiach PP, ktorý sa nachádza v oblasti teploty  $\alpha$ -relaxačného procesu.

Podobné pozorovania boli publikované v práci Olčáka a spol.(1995) avšak vo vzorkách granulovaného PP metódou impuznej JMR. V teplotnej oblasti 375–382 K autori práce zaregistrovali  $\alpha$ -relaxačné procesy v kryštalickej ( $\alpha_k$ -proces) ako aj v amorfnej ( $\alpha_a$ -proces) oblasti PP. Takéto relaxačné procesy sme zaregistrovali aj v našich PP vláknoch, na priebehoch  $T_{1\rho}^k$  a  $T_{1\rho}^p$  sme ich označili ako  $\alpha$ -relaxačný proces. V teplotnej závislosti  $T_{1\rho}^a$  sme tento proces označili ako  $\alpha_a$ -relaxačný proces. Interpretujeme ho ako relaxačný proces spojený s prechodmi z amorfného stavu, ktorý je charakterizovaný brzdenou rotáciou v dôsledku pôsobenia susedných reťazcov do iného amorfného stavu, v ktorom sa môže vyskytovať relatívne voľná rotácia celých reťazcov (*liquid-liquid transition*) (BOYER, 1975).



**Obrázok 11** Teplotné závislosti spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_{1\rho}$   $^1\text{H}$  vzoriek PP/293/1 a PP/293/4 (horné obrázky) a relatívnych intenzít  $p_i$  z rovnice (12) (dolné obrázky). Relatívne intenzity (a), (p) a (k) jednotlivých oblastí vyjadrujú, aká časť energie absorbovaná vzorkou bola prislúchajúcou oblasťou polyméru odovzdaná mriežke. Legenda: ■  $-T_{1\rho}^k$  ▲  $-T_{1\rho}^a$  ●  $-T_{1\rho}^p$ ,  $B_1 = B_{SL} = 1,7$  mT,  $f_1 = 72,4$  kHz

Teplota  $T_\alpha$ , pri ktorej sa pozoruje  $\alpha$ -relaxačný proces je vo vzťahu s teplotou topenia polyméru  $T_m$  a podľa Boyera (1975) ju môžeme vyjadriť rovnicou  $T_\alpha \cong (0,82 \div 0,85) T_m$ . Keďže teplota topenia PP závisí od kryštalinity vzorky a pre semikryštalický PP sa uvádza interval  $T_m = 403 \div 444$  K, potom teploty  $T_\alpha$  určené touto reláciou sú v súlade s našimi pozorovaniami.

Rozštiepenie relaxačnej krivky na tri komponenty nám umožnilo odhaliť  $\alpha$ -relaxačný proces v semikryštalických PP vláknach. Na rozdiel od  $\beta$ -procesu, ktorý súvisí s kooperatívnym pohybom segmentov,  $\alpha$ -relaxačný proces súvisí s pohybom skupín hlavných reťazcov, ktoré môžu byť indukované rotačnými alebo oscilačnými pohybmi týchto reťazcov nachádzajúcich sa v kryštalických oblastiach polyméru. Väčšia dĺžka relaxujúcich kinetických jednotiek je teda príčinou posunutia minima k vyšším teplotám vzhľadom na minimum, ktoré súvisí s  $\beta$ -relaxačným procesom, pozri Obrázok 11.

S touto interpretáciou teplotných závislostí spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_{1\rho}$  korešpondujú priebehy relatívnych intenzít (podielov zložiek), ktoré majú zložitý prie-

beh odrážajúci molekulový pohyb v rôznych štrukturálnych fázach polyméru a procesy spinovej difúzie. V intervale teplôt  $250 \div 340$  K intenzita  $p_k$  s rastúcou teplotou klesá od hodnoty 0,8, ktorá je väčšia ako kryštalinita vzorky  $K_p$ , až po hodnotu 0,3, ktorá je zase menšia ako  $K_p$ . V tejto teplotnej oblasti pri prakticky nemeniacej sa hodnote  $p_p \approx 0,3 \div 0,4$  s rastúcou teplotou narastá hodnota intenzity  $p_a$ . Je zrejmé, že hodnoty intenzít nie sú určené len štruktúrou a molekulovým pohybom, ale uvedené priebehy odrážajú situáciu, keď časť energie spinového systému kryštalickej oblasti je prenášaná prostredníctvom spinovej difúzie do spinového systému najrýchlejšie relaxujúcich amorfných oblastí. Skutočnosť, že intenzita  $p_p$  sa v tejto teplotnej oblasti prakticky nemení, môžeme vysvetliť tým, že  $p_p$  vyjadruje relatívne zastúpenie prechodných oblastí, ktoré majú dobrý kontakt s kryštalickými a amorfnými oblasťami a prostredníctvom spinovej difúzie prenášajú energiu zo spinového systému kryštalických oblastí do spinového systému amorfných oblastí. Môže však nastať aj zložitejšia situácia, pri ktorej hodnota  $p_p$  bude výsledkom tepelnej aktivácie molekulového pohybu v prechodných oblastiach a procesu spinovej difúzie.

Teplotné závislosti spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_{1\rho}$  ukazujú, že zvýšená teplota dĺženia a dĺžiaci pomer značne ovplyvňujú pohyb reťazcov v prechodných a amorfných oblastiach PP. Posun minimálnym smerom k vyšším teplotám naznačuje zvýšenie obmedzenia pohyblivosti makromolekúl. Prejav  $\beta(U)$ -relaxačného procesu v amorfnej oblasti vo vzorke PP/293/4 svedčí o tom, že kryštalita pri dĺžení výrazne ovplyvňujú štrukturálnu transformáciu vlákna.

## Hlavné výsledky dizertácie

Predložené výsledky sú súčasťou systematického výskumu polymérnych materiálov na Katedre fyziky FEI TU v Košiciach. V práci sa zaoberáme štúdiom rezonančných relaxačných procesov v dĺžených polypropylénových vláknach v teplotnej oblasti 238–430 K, meraných relaxometrom JMR s pracovnou frekvenciou 30 MHz a s indukciou rádiovfrekvenčného poľa  $B_1 = B_{SL} = 1,7$  mT. Derivačné záznamy absorpčných spektier boli získané spektrometrom so spojitým ožarovaním na pracovnej frekvencii 10,5 MHz. Výsledky úspešnej činnosti aparátúr JMR dokumentujeme v Prílohe C dizertačnej práce zoznamom publikácií, v ktorých boli experimentálne dáta získané meraním na týchto zariadeniach.

Hlavné výsledky môžeme zhrnúť do nasledujúcich bodov:

1. Vo vyšetrovaných PP vláknach sme teplotnými závislosťami spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  pozorovali  $\beta$ -relaxačné procesy, ktoré sú viazané na nekryštalické oblasti PP vlákien.



2. Analýzou závislosti rýchlosti minimálnej hodnoty spinovo-miežkového relaxačného času  $1/T_{1\min}$  od kryštalického podielu  $X_k^m$  sme určili spinovo-mriežkové relaxačné časy v nekryštalických oblastiach a v kryštalických oblastiach vyšetovaných PP vlákien. Hodnoty týchto časov sú:  $T_{1n} = (87 \pm 1)$  ms a  $T_{1k} = (385 \pm 8)$  ms. Z výsledkov vyplýva, že v nekryštalických oblastiach sa uskutočňuje intenzívny pohyb reťazcov, ktorý pri nízkych teplotách dĺženia je vyvolaný poklesom relatívneho podielu rezonujúcich jadier v kryštalických oblastiach  $X_k$ , resp. zvýšením podielu  $X_n$  nekryštalických oblastí. Pomer podielov nekryštalických oblastí skúmaných vlákien PP/293/1 a PP/293/4 určený z kryštalinity vzoriek je v dobrom súlade s pomerom váhových podielov  $w_b$  určených analýzou spektier širokočiarovej JMR a pomerom minimálnym spinovo-mriežkových relaxačných časov  $T_{1\min}$ . Z výsledkov je zrejmé, že hodnota spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  v okolí  $T_{1\min}$  je určená prevažne rýchlejšími relaxujúcimi nekryštalickými oblasťami polyméru.
3. Podľa našich výsledkov môžeme aktivačnú energiu  $E_a^{\text{BPP}}$  určenú fitovaním experimentálnych dát považovať za zdanlivú aktivačnú energiu potrebnú na vybudenie molekulových procesov. Namerané teplotné závislosti  $\ln T_1$  vs.  $10^3/T$  majú asymetrický tvar, ktorý je dôsledkom distribúcie korelačných časov. Modelovaním závislostí pomocou Schneiderom modifikovanej Fuossovej-Kirkwoodovej distribučnej funkcie (mFK) sme zistili, že distribúcia korelačných časov v nízkoteplotnej oblasti priebehu je široká a účinkom zvýšenej teploty dĺženia vlákien sa distribúcia zužuje. Aktivačnú energiu  $E_a^{\text{mFK}}$ , ktorú sme určili fitovaním experimentálnych dát, pokladáme za skutočnú aktivačnú energiu, potrebnú na vybudenie molekulových procesov podmieňujúcich  $\beta$ -relaxáciu. Tento predpoklad sa nám podarilo potvrdiť na nedĺženej vzorke PP/293/1, pre ktorú sme mali k dispozícii experimentálne dáta aj na rezonančných frekvenciách 25 MHz a 60 MHz. Použitím Arrhéniovho vzťahu zo smernice závislosti logaritmu pomeru korelačného času  $\tau_c$  a charakteristickej časovej konštanty pohybu  $B$  od reciprokej teploty  $10^3/T$  sme metódou najmenších štvorcov určili skutočnú aktivačnú energiu  $E_a^s = (36 \pm 1)$  kJ/mol. Zistili sme, že aktivácia príslušných molekulových pohybov má charakter určený energetickými faktormi, čiže procesy sme mohli opísať Arrhéniovym vzťahom a z týchto dôvodov sme pri skúmaní dynamiky štruktúrnych elementov makromolekulového procesu PP vlákien vo vyšetovanej teplotnej oblasti použili model energetickej teórie.
4. Pokles charakteristickej časovej konštanty pohybu  $B$ , ktorá súvisí so zmenou aktivačnej entropie v závislosti od teploty dĺženia, indikuje takú zmenu vnútorného

usporiadania nadmolekulovej štruktúry vlákien, ktorá je sprevádzaná vznikom nových porúch (vakancií) v štruktúre vlákna. Tento proces je sprevádzaný aj zmenou typu pohybu z kooperatívneho na nekooperatívny, dôsledkom čoho je pokles zdanelivej aktivačnej energie. Zmenu charakteru pohybov z kooperatívneho na nekooperatívny sme pozorovali v tých vzorkách, ktorých teplota dĺženia prevýšila teplotu  $\alpha_a$ -relaxačného procesu  $T_{\alpha_a} \approx 353 \text{ K}$  ( $80^\circ \text{C}$ ) v amorfnej oblasti referenčnej vzorky PP/293/1.

5. Skúmané polymérne vlákna tvoria z hľadiska pohyblivosti heterogénny systém, v ktorom sa vyskytujú oblasti trojakého druhu: kryštalické (parakryštalické), prechodné a amorfne. Teplotnými závislosťami spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_{1\rho}$  sme detegovali relaxačný proces v kryštalickej ( $\alpha_k$ ) ako aj amorfnej ( $\alpha_a$ ) oblasti a dva  $\beta$ -relaxačné procesy, dolný  $\beta(L)$  a horný  $\beta(U)$ . V amorfnej oblasti prebiehajúci  $\alpha_a$ -relaxačný proces interpretujeme ako proces spojený s prechodmi z amorfneho stavu, ktorý podlieha brzdenej rotácii v dôsledku pôsobenia susedných reťazcov do iného amorfneho stavu, v ktorom sa môžu vyskytovať relatívne voľné rotácie celých reťazcov (liquid-liquid transition). Na teplotných závislostiach  $T_{1\rho}^a$  sme od teploty 350 K zaregistrovali aj  $\alpha_a$ -relaxačný proces. Teplotné závislosti  $T_{1\rho}^a$  a  $T_{1\rho}^p$  odpovedajú pohybu v neusporiadaných oblastiach PP a minimá v oblasti ich prekríženia interpretujeme pomocou Boyerovho modelu dvojitého sklovitého prechodu. Pomocou týchto závislostí sme v oblasti teplôt  $\approx 290\text{--}345 \text{ K}$  zaznamenali  $\beta(U)$ - a  $\beta(L)$ -relaxačné procesy.
6. Modelovaním teplotných závislostí spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  použitím Schneiderovej distribučnej funkcie (mFK) sme určili relaxačnú konštantu  $C$ , ktorá je časťou druhého momentu  $M_2$  určeného flukтуаčnými dipólovo-dipólovými interakciami, ktoré sú charakterizované korelačným časom  $\tau_c$ . Pozorovali sme nárast relaxačnej konštanty  $C$  v závislosti od teploty dĺženia, pričom jej hodnoty korelujú s kryštalickým podielom vyšetovaných vlákien  $X_k$  resp.  $K_p^m$  s koeficientom korelácie  $R_C = 0,9844$ .
7. Navrhli sme a konštrukčne realizovali spektrometer so spojitým ožarovaním vzorky pracujúci na rezonančnej frekvencii 10,5 MHz v teplotnej oblasti od 130 K do 530 K. Na rozmietanie frekvencie oscilátora spektrometra sme použili metódu fázového závesu používanú v elektronickej praxi na stabilizáciu a syntézu frekvencie. Táto metóda umožňuje zväčšenie pomeru signálu k šumu spojitou akumuláciou signálov JMR so zachovaním veľkej šírky pásma priepustnosti aparatury. Krokovým rozmietáním frekvencie oscilátora sme zabezpečili jednoznačnú zhodu medzi adresou pamäte počítača a hodnotou frekvencie oscilátora pri opakovaných prechodoch rezonanciou.

8. Navrhli sme a konštrukčne realizovali relaxometer s pracovnou frekvenciou 30 MHz, ktorý v teplotnej oblasti od 130 K do 530 K umožňuje merať relaxačné časy nasledujúcimi metódami:

Meraný relaxačný čas	Metóda merania
$T_1$	$180_x^\circ - \tau - 90_x^\circ - \text{FID}$ $90_x^\circ - \tau - 90_x^\circ - \text{FID}$ $(90_x^\circ - t - \dots - 90_x^\circ)_{\text{SPS} = 20 \text{ ms}} - \tau - 90_x^\circ - \text{FID}$
$T_{1\rho}$	„Spin Locking“ $90_{x'}^\circ - (\text{SL})_{y'} - \text{FID}$
$T_{1e}$	„Solid Echo“ $90_x^\circ - \tau - 90_y^\circ - \text{echo}$
$T_2$	$90_x^\circ - \tau - 180_x^\circ - \text{FID}$
$T_2^*$	$90_x^\circ - \text{FID}$

9. Vypracovali sme programové prostriedky na riadenie týchto experimentálnych zariadení, ako aj na zber a spracovanie experimentálnych dát.

## Záver

Dizertačná práca je zameraná na štúdium relaxačných procesov v teplotnej oblasti nad teplotou sklovitého prechodu  $T_g$  v dĺžených PP vláknoch a na charakterizovanie zmien, ku ktorým dochádza v PP vláknoch po deformačnom procese dĺženia. Skúmaný súbor vlákien má zložitú morfológickú štruktúru. Vyskytujú sa v ňom oblasti trojakého druhu, ktoré tvoria tri rôzne štruktúralne fázy polyméru. Týmto fázam, ktoré sme označili ako amorfná, prechodná a kryštalická, zodpovedajú tri rôzne spinovo-mriežkové relaxačné časy  $T_{1\rho}$ . Meraním teplotných závislostí spinovo-mriežkového času  $T_{1\rho}$  sme zaznamenali  $\alpha$ -relaxačné a  $\beta$ -relaxačné procesy. Pomocou teplotných závislostí spinovo-mriežkového relaxačného času  $T_1$  sme vyšetrili vplyv teploty dĺženia vlákna na relaxačné procesy vo vysokoteplotnej oblasti. Výsledky meraní poukazujú na to, že metódami JMR nízkeho rozlíšenia je možné veľmi účinne sledovať zmeny vyvolané orientačnými procesmi v polymérnom systéme.

Merania teplotných závislostí  $T_{1\rho}$  a  $T_1$  sme realizovali impulzným relaxometrom JMR s pracovnou frekvenciou 30 MHz a širokočiarové merania sme vykonali spektrometrom so spojitým ožarovaním vzorky s rezonančnou frekvenciou 10,5 MHz vlastnej konštrukcie. Ako softvér vhodný na spracovanie experimentálnych dát a optimálny odhad hodnôt parametrov distribučných funkcií a spinovo-mriežkových relaxačných časov sme použili dva prog-

ramové systémy: MATLAB a R. Skripty na numerické spracovanie dát pre tieto programy boli vypracované autorom dizertačnej práce.

Syntetické vlákno môžeme z hľadiska fyziky tuhých látok chápať ako kvalitu s celkom špecifickou štruktúrou, ktorá vzniká na určitom stupni orientácie makromolekulových reťazcov, a ktorá má charakter fázového štruktúrneho usporiadania. Účelnou modifikáciou PP vlákien môžeme získať veľa žiadaných vlastností, na druhej strane je však potrebné uviesť, že neexistuje ideálna modifikácia. Vylepšenie nejakej vlastnosti vlákna na jednej strane je obyčajne sprevádzané istými zhoršeniami niektorých vlastností na strane druhej. Musíme si uvedomiť, že modifikácia polymérnych vlákien dĺžením je: (1) nevratný proces, (2) stav takto upraveného makromolekulového systému je veľmi vzdialený od skutočného rovnovážneho stavu, čo sťažuje interpretáciu experimentálnych dát.

Fyzikálny výskum syntetických vlákien teda nie je len prínosom pre prax, ale rozširuje aj naše všeobecné poznatky o správaní sa hmoty. Na optimálne využitie modifikovaných vlákien v priemysle je potrebné, aby výrobcovia a spracovatelia poznali vlastnosti týchto vlákien a čiastočne vedeli predvídať ich vlastnosti. Rozšírenie poznatkov o fyzikálnych vlastnostiach dĺžením modifikovaných PP vlákien bolo zámerom aj predkladanej práce.

## Zoznam publikovaných prác so vzťahom k skúmanej problematike

ADC vedecké práce v zahraničných karentových časopisoch

---

1. MURÍN, J. – GESHKE, D. – HOLSTEIN, P. – OLČÁK, D. – ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, L.: „Nuclear Magnetic Relaxation in Polypropylene Fibres.“ In: *Acta Polymerica*. 1988, vol. 39, pp. 389–391
2. OLČÁK, D. – ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, L. – ĎURČOVÁ, O.: „NMR Study of  $\beta$  Relaxation in Modified and Blended Isotactic Polypropylene.“ In: *Polymer Journal*. 1996, vol. 28, pp. 232–237
3. FRIČOVÁ, O. – OLČÁK, D. – ŠEVČOVIČ, L. – ĎURČOVÁ, O.: „NMR and Dynamic Mechanical Studied of Drawn Polypropylene Fibres.“ In: *Acta Polymerica*. 1998, vol. 49, pp. 495–501
4. MURÍN, J. – UHRIN, J. – ŠEVČOVIČ, L. – HORVÁTH, L.: „Blends of Polypropylene and Polyethylene Studied by NMR.“ In: *Molecular Physics Reports*. 2001, vol. 33, pp. 118–122

5. UHRIN, J. – MURÍN, J. – ŠEVČOVIČ, L. – CHODÁK, I.: „Temperature variations of NMR Second Moment for Drawn Tapes Based on Polypropylene and Polyethylene.“ In: *MACROMOLECULAR SYMPOSIA: Thermoplastics – Based Blends and Composites*, Editors: I. Chodák, I. Lacík. WILEY – VCH Verlag GmbH, 2001, vol. 170, pp. 123–129
6. OLČÁK, D. – FRIČOVÁ, O. – ŠEVČOVIČ, L.: „Study of  $\beta$  Relaxation in Polypropylene Fibres Modified by Several Techniques.“ In: *MACROMOLECULAR SYMPOSIA: Thermoplastics – Based Blends and Composites*, Editors: I. Chodák, I. Lacík. WILEY – VCH Verlag GmbH, 2001, vol. 170, pp. 131–138
7. ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, L.: „Study of stretched polypropylene fibres by  $^1\text{H}$  pulsed and CW NMR spectroscopy.“ In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. ISSN 0926-2040, 2009, vol. 36, no. 3, pp. 151–157
8. MUCHA, L. – ŠEVČOVIČ, L.: „Nuclear magnetic resonance investigation of the influence of drawing and drawing temperature on molecular mobility in iPP fibres.“ In: *Acta Physica Polonica A*. ISSN 1898-794X, 2010, vol. 118, no. 5, pp. 1057–1058, dostupné na: <<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/118/a118z5p141.pdf>>

#### ADD vedecké práce v domácich karentových časopisoch

---

1. OLČÁK, D. – ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, L.: „Broad Line NMR Study of Modified Polypropylene Fibres.“ In: *acta physica slovacica*. 2000, vol. 50, no. 2, p. 259
2. MURÍN, J. – UHRIN, J. – ŠEVČOVIČ, L. – HORVÁTH, L. – CHODÁK, I. – NÓGELLOVÁ, Z.: „Mechanical and Nuclear Magnetic Resonance Study of Low Density Polyethylene, Polypropylene and Their Blends.“ In: *acta physica slovacica*. 2005, vol. 55, no. 6, pp. 577–587

#### ADF vedecké práce v domácich nekarentových časopisoch

---

1. ŠEVČOVIČ, L. – MEDE, F.: „CW NMR Broad-Line Spectrometer with PLL Controlled Frequency Sweep.“ In: *Elektrotechnický časopis (Journal of Electrical Engineering)*. 1991, vol. 42, pp. 584–590
2. ŠEVČOVIČ, L.: *An Improved CW NMR Broad-Line Spectrometer for weak signal detection*. In: *Acta Electrotechnica et Informatica*. 2006, no. 4, vol. 6, pp. 43–46, elektronická verzia dostupá na: <<http://www.aei.tuke.sk/pdf/2006-04/Sevcovic.pdf>>

#### AED vedecké práce v domácich recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách

---

1. ŠEVČOVIČ, L. – LAŠANDA, J.: „Konštrukcia impulzného spektrometra JMR pre tuhé látky.“ In: *Zborník ved. prác VŠT v Košiciach*. 1989, zv. III, s. 89–97, elektronická verzia dostupá na: <[http://sevcovic.extel.sk/sevcovic\\_transaction.pdf](http://sevcovic.extel.sk/sevcovic_transaction.pdf)>

2. UHRIN, J. – MURÍN, J. – HORVÁTH, L. – ŠEVČOVIČ, L. – BUŠA, J.: „The Influence of the Linear Filtration of NMR Signals of Polymers on their Decomposition.“ In: *Transactions of the Universities of Košice*. 2004, no. 3–4, pp. 62–66

#### AFC publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

---

1. FRIČOVÁ, O. – OLČÁK, D. – ŠEVČOVIČ, L.: „Spin-Lattice Relaxation Studies of Drawn Polypropylene Fibres.“ In: *Materials XXX. Ogólnopolskiego Seminarium MRJ*. Krakow : IFJ, 1998, pp. 63–66
2. MURÍN, J. – UHRIN, J. – HORVÁTH, L. – ŠEVČOVIČ, L.: „Blends of polypropylene and polyethylene studied by NMR.“ In: *Magnetyczny rezonans jądrowego i jego zastosowan : 28. Ogólnopolskie seminarium*, Kraków, Poland, 3.–4. 12. 2000. Kraków : 2000, 5 s.

#### AFD publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

---

1. ŠEVČOVIČ, L.: „Spracovanie a vizualizácia experimentálnych dát.“ In: *6<sup>th</sup> International Conference APLIMAT, Part IV, Open Source Software in Research and Education*, Bratislava, 2007, s. 69–79, ISBN 978-80-969562-7-2, dostupné na: <<http://www.viskom.oeaw.ac.at/~milos/aplimat07/aplimat07-Sevcovic.pdf> >
2. ŠEVČOVIČ, L.: „Spracovanie dát vo fyzike open source programom **R**.“ In: *7<sup>th</sup> International Conference APLIMAT, Part IV, Open Source Software in Research and Education*, Bratislava, 2008, s. 141–167, ISBN 978-80-89313-04-4, dostupné na:<<http://sevcovic.extel.sk/aplimat08-sevcovic.pdf> >
3. MUCHA, E. – ŠEVČOVIČ, L.: „Study of polypropylene fibres by nuclear magnetic resonance.“ In: *APCOM 2009 : proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*. June 24.–26., 2009, KRÚ Bystrá, Liptovský Ján, Slovak Republic, Žilina : University of Žilina, 2009, ISBN 978-80-554-0057-0, pp. 198–201
4. ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, E.: „Study of influence the stretching on the molecular dynamics in polypropylene fibres by NMR spectroscopy.“ In: *17<sup>th</sup> Conference of Slovak Physicists : proceedings*. Bratislava, 16.–19. september 2009, Bratislava : Slovak Physical Society, 2009, 1 elektronický optický disk (CD–ROM), ISBN 978-80-969124-7-6, pp. 183–184
5. ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, E.: „Study of molecular dynamics in polypropylene fibres by NMR spectroscopy.“ In: *Physics of Materials'09 : proceedings of the scientific conference*. October 14.–16., 2009, Košice, Slovakia, Košice : Elfa, 2009, 1 elektronický optický disk (CD–ROM), ISBN 978-80-8086-122-3, pp. 145–151

## Citačný index autora podľa SCI (marec 2011)

J. Murín, D. Geschke, P. Holstein, D. Olčák L. Ševčovič, L. Mucha: Nuclear Magnetic Relaxation in Polypropylene Fibres. *Acta Polymerica* 39 (1988) 389–391

1. Romankiewicz A., Jurga J., Sterzynski T.: *Macromolecular Symposia* 202 (2003) 281–290

L. Ševčovič, J. Lašanda: Konštrukcia impulzného spektrometra JMR pre tuhé látky. In: *Zborník ved. prác VŠT v Košiciach*. 1989, zv. III, s. 89–97

1. Olčák D., Stančáková A., Špaldonová Z. and Katreniaková O.: *Polymer* 36 (3) 487–491 Feb 1995
2. S. Nagyová: *Acta Physica Slovaca* 47 (5) 1997 441–448
3. V. Hronský, J. Murín, J. Uhrin: *Czechoslovak Journal of Physics* 56 (3) 2006 289–302

L. Ševčovič, F. Mede: CW NMR Broad-Line Spectrometer with PLL Controlled Frequency Sweep. In: *Elektrotechnický časopis* (Journal of Electrical Engineering). 1991, vol. 42, pp. 584–590

1. Rehakova M, Chmielewska E, Nagyova S: *Solid State Phenomena* 90–91: 411–416, 2003
2. Rehakova M, Wadsten T, Nagyova S, et al.: *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 39 (1–2): 181–186, Feb 2001

D. Olčák, L. Ševčovič, L. Mucha and O. Ďurčová: N. m. r. study of beta relaxation in modified and blended isotactic polypropylene. *Polymer Journal* 28 (1996) 232–237

1. P. B. Smith, A. J. McKelvy, D. M. Meunier, S. W. Froelicher, F. C. Y. Wang: *Analytical Chemistry* 69 (12) (1997) 95–121
2. Romankiewicz A, Jurga J, Sterzynski T: *Macromolecular Symposia* 202 (2003) 281–290

O. Fričová, D. Olčák, L. Ševčovič and O. Ďurčová: NMR and Dynamic Mechanical Studies of Drawn Polypropylene Fibres. *Acta Polymerica* 49 (1998) 495–501

1. Volegova I. A., Konyukhova E. V., Godovsky Y. K.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 59 (1–2) (2000) 123–130
2. Drozdov A. D., Christiannsen J. D.: *Journal of Applied Polymer Science* 88 (2003) 1438–1450
3. C. Forte, M. Geppi, M. Malvaldi, V. Mattoli.: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 10832–10837

D. Olčák, L. Ševčovič, L. Mucha: Broad Line NMR Study of Modified Polypropylene Fibres. *Acta Phys. Slov.* 50 (2000) 259–266

1. Sajkiewicz P, Hashimoto T, Saijo K, et al.: *Polymer* 46 (2005) 513–521

Ševčovič L., Mucha L.: Study of stretched polypropylene fibres by  $^1\text{H}$  pulsed and CW NMR spectroscopy, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 36 (3) (2009) 151–157

1. Böhme, U., Gelfert, K., Scheler, U.: *AIP Conference Proceedings*, 1330 (2011) 109–112

## Summary

A set of stretched isotactic polypropylene fibres prepared with the draw ratio  $\lambda=4$  at four different stretching temperatures was investigated by  $^1\text{H}$  pulsed relaxation NMR methods. The proton spin-lattice relaxation times were measured using a home made pulse spectrometer operating at a frequency of 30 MHz. The relaxation time  $T_1$  was measured by a multiple-pulse saturation recovery method with a train of  $90^\circ$  pulses of 20 ms duration separated by 100  $\mu\text{s}$  intervals. The experimental values of  $T_1$  were obtained by non-linear least-squares routines fitted to an exponential recovery function. The rotating frame data  $T_{1\rho}$  were determined from  $90^\circ$ – $90^\circ$  (phase shift) spin-locking sequences. Multiple component decays were frequently observed. A radiofrequency field (rf) of  $B_1 = 1.7 \text{ mT}$  (17 G) was used throughout. The rotating frame data  $T_{1\rho}$  were fitted to sum of two or three exponentials. All relaxation data were obtained using a “single point” method, where only one sample is taken of each free induction decay. The sample temperature which was stabilised to an precision of  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  by a gas-flow thermostat, was determined by a platinum resistance temperature sensor.

We have studied the influence of the stretching temperature and draw ratio upon the changes of structure and molecular mobility. An analysis of the experimental data shows that the stretching of the fibres at different temperature results in a change of molecular mobility. Spin-lattice relaxation times in laboratory ( $T_1$ ) and rotating ( $T_{1\rho}$ ) frames were also measured on the set of the fibres in the temperature range 239–423 K at 30 MHz Larmor frequency. In the rotating frame spin-lattice relaxation time measurements in the temperature range above 278 K three relaxation times  $T_{1\rho}$  have been observed. The minima of the temperature dependences of the observed relaxation times reflect an  $\alpha$ -relaxation process in crystalline regions and  $\beta$ -relaxation process related to a double glass transition in the non-crystalline regions of the studied fibres.



## Zoznam použitej literatúry v autoreferáte

- ABRAGAM, A. 1961. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford : Clarendon Press, 1961. Ruské vydanie: АБРАГАМ, А. *Ядерный магнетизм*. Москва : ИИЛ, 1963
- БАРТЕНЕВ, Г. М. – ФРЕНКЕЛЬ, С. Я. 1990. *Физика полимеров*. Ленинград : Химия, 1990
- BLOEMBERGEN, N. – PURCELL, E. M. – POUND, R. V. 1948. *Phys. Rev.*, vol. 73, p. 679
- BOYER, R. F. 1973. *J. Macromol. Sci.–Phys.*, vol. B8(3–4), pp. 503–537
- BOYER, R. F. 1975. *J. Polymer Sci.: Symposium No. 50*, pp. 189–242
- ЕНИКОЛОПЯН, Н. С. – ГРИГОРОВ, Л. Н. – СМИРНОВА, С. Г. 1989. *Письма в ЖЭТФ*, том 49, вып. 6, стр. 326
- FRIČOVÁ, O. – OLČÁK, D. – ŠEVČOVIČ, L. – ĎURČOVÁ, O. 1998. *Acta Polymerica*, vol. 49, pp. 495–501
- HOLMES, A. B. et al. 1992. *Chem. and Eng. News*, vol. 70, p. 18
- JONES, G. P. 1966. *Phys. Rev.*, vol. 148, p. 332
- JURKIEWICZ, A. – PISLEWSKI, N. – KUNERT, K. A. 1982. *J. Macromol. Sci.–Chem.*, vol. A18(4), pp. 511–519
- KIMMICH, R. – ANOARDO, E. 2004. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 44, pp. 257–320
- LINDBERG, J. J. – TÖRMÄLÄ, I. J. 1982. *Pure & Appl. Chem.*, vol. 54, no. 3, pp. 627–633
- LOOK, D. C. – LOWE, I. J. 1966(a). *J. Chem. Phys.*, vol. 44, p. 2995
- LOOK, D. C. – LOWE, I. J. 1966(b). *J. Chem. Phys.*, vol. 44, p. 3437

- McBRIERTY, V. J. 1974. *Polymer*, vol. 15, p. 503
- MUCHA, L. – ŠEVČOVIČ, L. 2010. *Acta Physica Polonica A*, vol. 118, No. 5, p. 1057
- MURÍN, J. – GESCHKE, D. – HOLSTEIN, P. – OLČÁK, D. – ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, L. 1988. *Acta Polymerica*, vol. 39, p. 389
- OLČÁK, D. – STANČÁKOVÁ, A. – ŠPALDONOVÁ, Z. – KATRENIÁKOVÁ, O. 1995. *Polymer*, vol. 36, No. 3 pp. 487–491
- OLČÁK, D. – ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, L. – ĎURČOVÁ, O. 1996. *Polymer Journal*, No. 3, vol. 28, pp. 232–237
- OVCHINIKOV, A. A. 1987. *Nature*, vol. 326, p. 370
- REDFIELD, A. G. 1955. *Phys. Rev.*, vol. 98, p. 1787
- SCHNEIDER, H. 1991. *J. of Polym. Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 29, p. 1171
- СЛОНИМ, И. Я. – ЛЮБИМОВ, А. Н. 1966. *Ядерный магнитный резонанс в полимерах*. Москва : Химия, 1966
- STARKWEATHER Jr, H. W. 1991. *Polymer*, vol. 32, pp. 2443–2448
- STERN, P. G. – SEGERMAN, E. 1968. *Polymer*, vol. 9, pp. 471–477
- ŠEVČOVIČ, L. – MURÍN, J. – MUCHA, L. 1989. „Jadrová spinovo-mriežková relaxácia v dlžených PP vláknach.“ In: *5. vedecká konferencia EF VŠT v Košiciach*. Košice, august 1989, s. 18–23
- ŠEVČOVIČ, L. – LAŠANDA, J. 1989. *Konštrukcia impulzného spektrometra JMR pre tuhé látky*. In: *Zborník ved. prác VŠT v Košiciach*. 1989, zv. III, p. 89–97, dostupné na: <[http://sevcovic.extel.sk/sevcovic\\_transaction.pdf](http://sevcovic.extel.sk/sevcovic_transaction.pdf)>
- ŠEVČOVIČ, L. 2006. *An Improved CW NMR Broad-Line Spectrometer for weak signal detection*. In: *Acta Electrotechnica et Informatica*. 2006, No. 4, vol. 6, pp. 43–46, dostupné na: <<http://www.aei.tuke.sk/pdf/2006-04/Sevcovic.pdf>>
- ŠEVČOVIČ, L. – MUCHA, L. 2009. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 36, pp. 151–157