

Krzysztof A. Kunert

BADANIA ZA POMOCĄ MAGNETYCZNEGO
REZONANSU JADROWEGO — MRJ
USIECIOWANEGO CHEMICZNIE
POLIETYLENU

36 / 1979

P. 269



WARSZAWA 1979

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 3 lipca 1979 r.

Zarejestrowana pod nr 36/1979



57207



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 170 egz. Ark.wyd.2,5. Ark.druk. 3,75.

Oddano do drukarni w sierpniu 1979 r.

Nr zamówienia 510/0/79

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul.Śniadeckich 8

Krzysztof A. Kunert
Zakład Akustyki Fizycznej

BADANIA ZA POMOCĄ MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO - MRJ
USIECIOWANEGO CHEMICZNIE POLIETYLENU

Wstęp

W niniejszej pracy przedstawiono badania wysoko chemicznie usieciowanego polietylenu za pomocą Magnetycznego Rezonansu Jądrowego. Obliczono czasy relaksacji spin - spin oraz zawartość frakcji szybko relaksującej. Badania te podjęto, gdyż dotąd podobnych badań nad chemicznie sieciowanym polietylenem, jak nam wiadomo nie prowadzono. Podano pełną interpretację uzyskanych rezultatów badań.

I. Teoria zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego

Zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego oznaczono zazwyczaj skrótem MRJ zostało odkryte w roku 1946 w USA niezależnie przez dwie grupy badaczy: Blocha, Hansena i Packarda oraz Parcel-la, Torre'ya i Pounda [1]. Polega ono na rezonansowej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez materię zawierającą jądra posiadające moment magnetyczny $\vec{\mu}$ i umieszczoną w zew- nętrznym polu magnetycznym \vec{B}_0 . Moment magnetyczny jądra $\vec{\mu}$ związany jest z momentem pędu jądra \vec{K} scharakteryzowanym liczbą spinową I następującą równością:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{K} = I h \quad /1/$$

gdzie γ jest współczynnikiem magnetogyrycznym $\hbar = h/2\pi$
oznacza stałą Plancka w jednostkach 2π .

Liczba spinowa I może przyjmować wartości połówkowe i całkowite. Moment pędu \vec{K} oraz moment magnetyczny $\vec{\mu}$ są skwantowane, tzn. w zewnętrznym polu magnetycznym przyjmują $2I + 1$ różnych położeń. Różnym położeniom momentu magnetycznego jądra względem kierunku zewnętrznego pola magnetycznego odpowiadają różne wartości energii.

Jądra, które charakteryzują liczbą spinową $I = \frac{1}{2}$ posiadają w zewnętrznym polu magnetycznym tylko dwie wartości energii związane z dwoma różnymi ustawieniami momentu magnetycznego względem kierunku pola magnetycznego /rys. 1/. Między poziomami energetycznymi zachodzą przejścia kwantowe, podczas których jądro pochłania lub emituje kwant energii $h\nu$ równy różnicy energii pomiędzy poziomami:

$$h\nu_0 = \frac{\mu B_0}{I} \quad /2/$$

Po wykorzystaniu równości /1/ równanie /2/ można przekształcić do postaci:

$$2\pi\nu_0 = \gamma B_0 \quad /3/$$

Z wzoru /3/ można, znając współczynniki magnetogiryczne dla różnych jąder, określić wartości częstości rezonansowych dla wybranych wartości indukcji zewnętrznego pola magnetycznego. W tabeli I przedstawiono częstości rezonansowe dla jąder częściej badanych w zjawisku MRJ dla trzech wartości indukcji magnetycznej 0.587, 1.409 i 2.114 Tesli.

Częstości te leżą w przedziale częstości radiowych i dlatego spektroskopia MRJ zaliczona jest do obszerniejszej dziedziny radiospektroskopii wspólnie ze spektroskopią rezonansu elektronowego /EPR/ i rezonansu kwadrupolowego /NQR/.

Dla lepszego zrozumienia zjawiska MRJ przeprowadziliśmy rozważania klasyczne nad zachowaniem się momentu magnetycznego w polu magnetycznym. Na umieszczony w polu magnetycznym o indukcji B_0 moment magnetyczny jądra $\vec{\mu}$ działa moment siły $\vec{\mu} \times B_0$ powodujący zmianę momentu pędu jądra $d\vec{K}/dt$. Ponieważ moment siły jest skierowany prostopadle do $\vec{\mu}$ i B_0 , powoduje on precesję

wektora $\vec{\mu}$ wokół kierunku pola \vec{B}_0 z częstością $\omega_0 = \gamma B_0$ zwaną częstością Larmora.

Tabela 1

Lp.	Nazwa pierwiastka	Symbol izotopu	Spin I	Hz - T	MHz przy		
					0.587T	1.409T	114T
1	wodór	^1H	1/2	$2,67 \cdot 10^8$	25,00	60,00	90,00
2	fluor	^{19}F	1/2	$2,52 \cdot 10^8$	23,51	56,44	84,67
3	węgiel	^{13}C	1/2	$0,67 \cdot 10^8$	6,28	15,08	22,63
4	azot	^{14}N	1	$0,19 \cdot 10^8$	1,80	4,33	6,50
5	fosfor	^{31}P	1/2	$1,08 \cdot 10^8$	10,12	24,29	36,43
66	tlen	^{17}O	5/2	$0,36 \cdot 10^8$	3,39	8,13	12,20
7	krzem	^{27}Si	1/2	$0,53 \cdot 10^8$	4,96	11,92	17,88
8	sód	^{23}Na	3/2	$0,71 \cdot 10^8$	6,61	15,87	23,81

Jeżeli jednak na moment $\vec{\mu}$ będzie działać także dodatkowe wirujące pole magnetyczne \vec{H}_1 , którego wektor natężenia leży w płaszczyźnie $\perp \vec{\mu}, \vec{B}_0/$ i jest prostopadły do \vec{B}_0 , wówczas wektor $\vec{\mu}$ będzie wykonywać precesję także wokół kierunku pola \vec{H}_1 . Prowadzić to będzie do zwiększenia się kąta θ między $\vec{\mu}$ i \vec{B}_0 . Pole \vec{H}_1 spowoduje zmianę kierunku ustawienia wektora $\vec{\mu}$ tylko wtedy, gdy będzie leżeć w tej samej płaszczyźnie co wektor $\vec{\mu}$, tzn. gdy będzie wirować wokół \vec{B}_0 z częstością ω_e . Na rys.2 przedstawiono zachowanie się momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ w polu magnetycznym \vec{B}_0 i prostopadłym do niego polu \vec{H}_1 . Gdy częstości wirowania pola \vec{H}_1 będzie równa częstości Larmora $\omega_e = \omega_0/$, wtedy wektor $\vec{\mu}$ będzie w spoczynku wobec wektora \vec{H}_1 i nastąpi najsilniejsze między nimi oddziaływanie.

Z powyższych rozważań wynika sposób realizacji zjawiska MRJ. Próbkę zawierającą jądra posiadające moment magnetyczny należy umieścić w zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B}_0 i działać na nią wirującym w płaszczyźnie prostopadłej do \vec{B}_0 polem \vec{H}_1 , którego częstość jest bliska ω_0 . Wypadkowy wektor namagnesowania \vec{M} będący sumą geometryczną momentów jądrowych $\vec{\mu}$ w tak dobranych polach wykonuje precesję wokół \vec{B}_0 zwiększając swój kąt θ względem kierunku \vec{B}_0 . Rosnące wartości składowej namagnesowania w płaszczyźnie prostopadłej

→

Bo wywołuje coraz większą siłę elektromotoryczną w cewce odbiorczej leżącej w tej płaszczyźnie.

Praktycznie wirujące pole H_1 wytwarzane jest przez cewkę zasilaną prądem o częstotliwości radiowej i leżącą w płaszczyźnie /x,y/ /patrz rys. 3/. Pole drgające wytwarzane przez tę cewkę jest superpozycją dwóch pól wirujących w przeciwnych kierunkach a zjawisko rezonansu wywołuje tylko ta składowa, która wiruje zgodnie z kierunkiem precesji wektora \vec{M} . Aby sygnał MRJ zarejestrować za pomocą układów rejestrujących należy zamieniać wartość pola magnetycznego przy ustalonej częstotliwości generatora pola H_1 , lub odwrotnie, zmieniać częstotliwość generatora pola H_1 , przy ustalonej wartości pola magnetycznego.

Przy spełnieniu warunku rezonansu, tzn. gdy $2\pi\nu_0 = \gamma B_0$ uzyskuje się maksymalną siłę elektromotoryczną odbieraną przez cewkę odbiorczą. Na rys. 4 przedstawiono typowy kształt sygnału MRJ uzyskanego dla prostej cieczy /np. H_2O /. Opisuje go krzywa rezonansowa Lorenza.

Opisane powyżej w wielkim skrócie metoda obserwacji zjawiska MRJ cechująca się ciągłym działaniem na próbkę pola częstotliwości radiowej H_1 i wolną zmianę pola B_0 tak, aby przejść przez wartość rezonansową nazywa się metodą stacjonarną. Stosowane w tej metodzie pola H_1 mają natężenie rzędu $10^{-6} - 10^{-5}$ Tesli a wolna zmiana pola B_0 następuje w czasie 10-30 minut i obejmuje zazwyczaj przedział pola B_0 wynoszący $10^{-2} - 10^{-4}$ Tesli. Metoda ta została rozwinięta szczególnie dla badań chemicznych widmo MRJ uzyskane w polu B_0 o dużej jednorodności $\Delta B_0/B_0 = 10^{-6} - 10^{-7}$ składa się z szeregu linii pochodzących od jąder znajdujących się w położeniach chemicznie nierównoważnych w molekuły.

Inną metodą obserwacji MRJ jest metoda impulsowa, zapoczątkowana przez E.L. Hahna w 1950 roku [2].

Przyłożenie do próbki znajdującej się w polu B_0 prostokątnego impulsu częstotliwości rezonansowej powoduje obrót wektora namagnesowania \vec{M} od położenia równoległego do B_0 wokół kierunku działania pola H_1 o kąt opisany równaniem

$$\gamma = \gamma H_1 t_p$$

14/

gdzie t_p oznacza czas trwania impulsu pola H_1 . Impulsy obracające magnetyzację o kąty 90° i 180° noszą nazwę impulsów $\pi/2$ i π i są najczęściej stosowane w tych metodach. Po zakończeniu działania impulsu pola H_1 wektor namagnesowania wiruje wokół pola B_0 wytwarzając w cewce odbiorczej /bardzo często to ta sama cewka, która wytwarza pole H_1 /, siłę elektromotoryczną zwaną sygnałem swobodnej precesji /FID/. Sygnał ten wskutek niejednorodności pola B_0 oraz zjawisk relaksacyjnych maleje szybko do zera. Po wykonaniu jego analizy fourierowskiej uzyskuje się widmo analogiczne do widma uzyskanego w metodzie stacjonarnej. Spektrometry tego typu współpracują zazwyczaj z szybkimi komputerami i coraz częściej wypierają spektrometry z falą ciągłą /spektrometry stacjonarne/.

Na rys. 5 przedstawiono zjawiska zachodzące, gdy do próbki przyłożony jest kolejno dwa impulsy $\pi/2$ i π . Impuls pierwszy obraca magnetyzację M z położenia równoległego do B_0 o kąt 90° , tzn. na osi y układu rotujących razem z polem H_1 współrzędnych $/a, b, c/$. Wskutek niejednorodności pola B_0 część spinów znajduje się w polach nieco silniejszych od pola średniego a inna część w polach nieco słabszych i dlatego precesując z różnymi częstotliwościami Larmora doprowadzają magnetyzację do rozmycia się w wachlarz $/c/$.

Szybkość zaniku sygnału swobodnej precesji jest w tym przypadku zależna od niejednorodności pola B_0 . Jeżeli po czasie τ przyłożony zostanie impuls π/d , wtenczas "wachlarz spinów" zostanie odwrócony o 180° przy czym częstotliwości precesji zostaną zachowane. W ten sposób te paczki spinów, które wyprzedzały w swym ruchu precesyjnym inne, znalazły się na końcu i precesując dalej najszybciej dogonią pozostałe po czasie τ . Zatem po czasie 2τ licząc od momentu przyłożenia pierwszego impulsu uzyska się maksymalną wartość sygnału, który nazywa się sygnałem echa spinowego.

Wskutek zachodzących przez cały czas procesów relaksacyjnych amplituda sygnału echa spinowego zależy od długości odstępu pomiędzy impulsami. Wzór opisujący zanik amplitudy echa spinowego od czasu τ ma postać:

$$A = A_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

/5/

gdzie czas T_2 nazywamy czasem relaksacji poprzecznej jest miarą zaniku składowej poprzecznej magnetyzacji wskutek przejść energetycznych typu spin-spin, które nie zmieniają energii układu spinów. W cieczech organicznych ten czas jest rzędu sekund i ulega skróceniu pod wpływem domieszek paramagnetycznych. Obserwując na ekranie oscyloskopu cykl impulsów oraz sygnały emitowane przez próbkę można mierzyć czas relaksacji T_2 oraz amplitudę swobodnej precesji, która jest miarą ilości badanych spinów zawartych w próbce.

Drugim bardzo ważnym parametrem określającym próbkę jest czas relaksacji, spin-siatka oznaczony symbolem T_1 .

Czas ten opisuje zmianę wektora namagnesowania równoległego do pola B_0 . Np. po wprowadzeniu próbki do silnego pola B_0 wektor namagnesowania M pojawia się ze stałą czasową T_1 wg następującego prawa:

$$M = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$$

/6/

które opisuje szybkość, z jaką następuje ustalenie się boltzmanowskiego rozkładu obsadzeń dwóch poziomów energetycznych. Szybkość ta związana jest z istnieniem lokalnych zaburzeń pola magnetycznego, która powoduje przejścia pomiędzy poziomami "z dołu w górę" i "z góry w dół" z przewagą tych ostatnich. Po ustaleniu się równowagi boltzmanowskiej /tzn. po czasie $t = 5T_1$ / ilości przejść energetycznych w obydwu kierunkach jest taka sama. Ponieważ zaburzenia lokalne są wynikiem ruchów termicznych molekuł zawierających badane jądra, czas T_1 będący stałą czasową zmian składowej podłużnej wektora namagnesowania bywa nazywany również czasem termiczny relaksacji podłużnej. Jego pomiar w metodzie echa spinowego jest bardzo prosty. Przez przyłożenie pierwszego impulsu $\pi/2$ odwraca się magnetyzacją o 180° co jest równoznaczne z antyboltzmanowskim obsadzeniem poziomów energetycznych. Procesy relaksacji spin-siatka powodują skracanie się wektora - M_0 ,

który poprzez wartość zerową zmierza do wartości $\rightarrow M_0$ i każdy eksperyment echa spinowego wykonany po pewnym czasie τ od pierwszego impulsu π pozwoli zarejestrować amplitudę echa spinowego, której wartość opisana jest wzorem:

$$M = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad /7/$$

z wzoru /7/ łatwo obliczyć czas T_1 wykonując kilka eksperymentów z różnymi wartościami czasu τ . W cieczech czas T_1 jest zazwyczaj równy czasowi T_2 , obydwie wielkości charakteryzują siłę oddziaływań pomiędzy badanymi jądrami oraz ruchy molekularne. W ciałach stałych czas T_2 jest znacznie krótszy od T_1 . W kryształach jest on rzędu kilkunastu - kilkudziesięciu mikrosekund i praktycznie zanik swobodnej procesji nie zależy od niejednorodności pola magnetycznego lecz od czasu T_2 . Ze względu na to, nie można w ciałach stałych zaobserwować zjawiska echa spinowego, a pomiar T_1 odbywa się poprzez obserwację sygnału indukcji swobodnej.

W przedstawionych badaniach korzystano z impulsowego spektrometru MRJ firmy Bruker. Spektrometr ten umożliwia badania zarówno ciał stałych jak i cieczy i to w warunkach bardzo dużej jednorodności pola magnetycznego. Na rys. 6 przedstawiono jego schemat blokowy. Aparatura składa się z następujących zasadniczych części:

- elektromagnesu z zasilaczem i stabilizacją,
- generatora programów,
- nadajnika,
- głowicy nadawczo-odbiorczej NMR,
- odbiornika,
- układu obróbki danych,
- układu stabilizacji i pomiaru temperatury.

Elektromagnes o średnicy nabiegunków 0-380 wytwarza w szczelinie o szerokości $d = 30$ mm pole magnetyczne o indukcji rzędu 2 Tesli. Kilkustopniowy system stabilizacji pola magnetycznego z końcowym stabilizatorem MRJ pozwala na długoczasowe utrzymanie wartości rezonansowej z dokładnością rzędu 10^{-8} . Jednorodność pola magnetycznego jest w zastosowanym elektromagnesie dodatkowo

poprawiono poprzez układ cewek korekcyjnych. Na podstawie widm MRJ dużej zdolności rozdzielczej oceniono jednorodność /włącznie z rotacją próbki/ pola na 10^{-7} .

Generator programów sterowany częstością zegarową 10 MHz z wysokostabilnego generatora kwarcowego umożliwia wytworzenie szeregu zaprogramowanych lub nastawianych przez eksperymentatora ciągów impulsów w czterech niezależnych kanałach. Ich czas trwania oraz odstępy między nimi można zmieniać odpowiednio od 0,5 μ s do 10 ms oraz 1 μ s do setek sekund. Czas trwania impulsów jest dobierany analogowo natomiast nastawy czasu pomiędzy impulsami cyfrowo. Również cyfrowo nastawiane są okresy repetycji. Przykładowo, za pomocą generatora programów można wytworzyć ciąg impulsów do pomiarów T_2 metodą Cerr-~~Purcell~~ i Meiboom-Gill [3], do pomiarów T_1 metodą nasycenia, metodą zerową oraz metodą z odwróceniem adiabatycznym / π - τ - $\pi/2$ /, do pomiarów czasów T_D oraz T_S oraz do badań widm dużej zdolności rozdzielczej w ciałach stałych metodą wieloimpulsową.

Nadajnik umożliwia wytworzenie odpowiedniej częstości rezonansowej /za pomocą syntetyzera przestrojonego od 4 do 100 MHz skokowo co 1 kHz oraz płynnie z dokładnością do 50 Hz. Przesuwniki fazowe w czterech niezależnych kanałach /od 0 do 360°/ oraz wzmacniacze buforowe i wzmacniacz mocy są układami szerokopasmowymi. W 2 kW wzmacniaczu mocy są zastosowane dwie ceramiczne pentody mocy zasilane napięciem anodowym rzędu 800 V.

Impulsy pola wysokiej częstości są przykładane do cewki nadawczo odbiorczej umieszczonej w głowicy MRJ poprzez układ skrzyżowanych diod oddzielających układ nadawczy od odbiorczego w przerwach pomiędzy impulsami.

Sygnal rezonansu jądrowego po impulsie elektromagnetycznego pola rezonansowego /FID/ rejestrowany jest jako siła elektromotoryczna indukowana w cewce odbiorczej /jest to ta sama cewka, w której wytworzono impuls pola rezonansowego wskutek ruchu wektora namagnesowania próbki. Dodatkowy układ skrzyżowanych diod na wyjściu obwodu rezonansowego ze strojonym kondensatorem kwarcowym pozwala skrócić znacznie tzw. czas martwy spektrometru. Dla dobrze dobranej cewki nadawczo-odbiorczej czas martwy na częstości 90 MHz rzędu 3-4 μ s. Celem pokrycia całego pasma częstości roboczej sprktrometru, stosowanych jest pięć wymiennych układów dopasowujących oraz dziesięć różnych głowic. Cewki nadawczo-

odbiorcze są nawinięte na karkasach umożliwiających ich termostatowanie.

Sygnal MRJ odbierany w cewce odbiorczej jest wzmocniony w wąskopasmowym przedwzmacniaczu dostrojonym do częstości pomiarowej, poddawany detekcji amplitudowej lub fazowej i wzmacniany we wzmacniaczu niskiej częstości.

Układ obróbki danych jest w spektrometrze SXP₄-100 bardzo rozbudowany i umożliwia obserwację wizyjną sygnału MRJ na ekranie oscylografu z pamięcią termiczną, analizą sygnału MRJ za pomocą box-eara i woltomierza cyfrowego oraz analizę sygnału MRJ za pomocą minikomputera. Układ obróbki danych pozwala na wprowadzenie wielkości uzyskanych ze spektrometru na taśmie rejestratora.

W badaniach fizycznych najczęściej zmienianym parametrem jest temperatura. W spektrometrze Bruker SXP₄/100 układ odczytu i regulacji temperatury wykorzystującej azot gazowy jako ośrodek termostatującego pozwala utrzymać temperaturę próbki w granicach od 100 do 500 K z dokładnością ± 1 K. Z daną temperaturę wybiera się cyfrowo z dokładnością do jednego stopnia. Czujnikiem temperatury jest termopara umieszczona w pobliżu próbki.

Przedmiotem niniejszego opracowania są rezultaty badań MRJ próbek polietylenu usieciowanego. Badanym parametrem były czasy relaksacji T_2 i ich zmiana w zależności od rodzaju próbki dla dwóch temperatur: pokojowej i 318K.

Pomiar czasu relaksacji T_2 dokonywano metodą ciągu Carra-Purcella-Meibooma-Gilla /dla temperatury pokojowej/ oraz poprzez analizę sygnału swobodnej precesji po impulsie $\pi/2$ w temperaturze 318K^o oraz w temperaturze pokojowej.

Dla badanego polietylenu metody te dają jednoznaczne informacje.

Metoda Carr -Purcell -Meiboom -Gill polega na przyłożeniu do próbki serii impulsów π oddzielonych czasem 2τ i poprzedzanych impulsom $\pi/2$ w czasie τ .

Metoda ta przedstawiona jest schematycznie na rys. 7. Po pierwszym impulsie π poprzedzonym impulsem $\pi/2$ formuje się po czasie τ sygnał echa spinowego opisany równaniem /5/. Przyłożenie kolejnych impulsów π w różnych odstępach 2τ powoduje pojawienie się ciągu ech, których zanik opisuje wzór:

$$A_n = A_0 e^{-\frac{2n}{T_2}} \quad /8/$$

gdzie A_n - oznacza amplitudę echa spinowego po n-tym impulsie π , A_0 maksymalną wartość sygnału indukcyjnego swobodnego, T_2 - czas relaksacji spin-spin. W opisanym sposobie celem uniknięcia dodawania się błędów związanych z niewłaściwą długością impulsu π pierwszy impuls $\pi/2$ jest przesunięty w fazie o 90° względem ciągu impulsów.

Często zanik ciągu echa lub sygnału swobodnej precesji jest bardziej skomplikowany i np. może być superpozycją dwóch krzywych eksponencjalnych /4/.

$$\frac{A(t)}{A(0)} = \alpha \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right) + \beta \exp\left(-\frac{t}{T_{2b}}\right) \quad /9/$$

lub eksponentą z różnym od 1 wykładnikiem potęgowym:

$$A(t) = A(0) e^{-\left(\frac{t}{T_2}\right)^x} \quad /10/$$

Szczegółowa analiza rezultatów eksperymentalnych pozwala na określenie poszczególnych stałych w równaniu /9/ lub /10/.

II. Wyniki eksperymentów

Na rysunkach 8 - 23 przedstawiono wykresy zależności sygnału swobodnej precesji od czasu τ dla próbek oznaczonych jak w pracach poprzednich /4/. Ponieważ rezultaty uzyskane metodą ciągu Carr - Purcell - były identyczne z wynikami uzyskanymi metodą obserwacji sygnału swobodnej precesji, dlatego dalsza analiza opiera się na rezultatach uzyskanych po dziesięciokrotnej kumulacji sygnału swobodnej precesji i odjęciu sygnałów pasożytniczych po wyjęciu badanej próbki w głowicy. Badania wykonano w dwóch temperaturach 298K i 318K stabilizując ją każdorazowo przez 30 minut.

Otrzymane dla poszczególnych próbek rezultaty można przedstawić w postaci złożenia dwóch krzywych wykładniczych:

$$M = M_0' e^{-\frac{\tau}{T_2'}} + M_0'' e^{-\frac{\tau}{T_2''}} \quad /11/$$

gdzie M_0' oznacza składową sygnału swobodnej precesji pochodzącej od protonów relaksujących z czasem T_2' a M_0'' składową relaksującą z dłuższym czasem T_2'' /po ekstrapolacji odpowiednio do początku układu współrzędnych/.

Ponieważ $M_0 = M_0' + M_0''$, równanie /11/ można zapisać w postaci:

$$\frac{M}{M_0} = f e^{-\frac{\tau}{T_2'}} + (1-f) e^{-\frac{\tau}{T_2''}} \quad /12/$$

gdzie $f = \frac{M_0'}{M_0}$ jest koncentracją frakcji szybko relaksującej. Wartości T_2'' można obliczyć na podstawie nachylenia logarytmu sygnału swobodnej precesji dla długich czasów. τ .

Ekstrapolacja tej samej prostej do czasu $\tau = 0$ pozwala wyznaczyć M_0'' i znając wartość M_0 z ekstrapolacji sygnału swobodnej precesji do wartości $\tau = 0$ można określić M_0' oraz koncentrację f .

Czasy relaksacji T_2' frakcji szybko relaksującej oblicza się na podstawie wykresu:

$$M - M_0'' e^{-\frac{\tau}{T_2''}} = M_0' e^{-\frac{\tau}{T_2'}} \quad /13/$$

który uzyskuje się przez odjęcie od wartości eksperymentalnej M wartości ekstrapolowanych $M_0'' e^{-\frac{\tau}{T_2''}}$. Prosta opisana równaniem /13/ na wykresach 8 - 23 przedstawiono dla krótkich czasów kółkami niewypełnionymi 0.

Wyniki obliczeń parametrów T_2' i T_2'' oraz f dla badanych próbek w obydwu temperaturach zebrano w tabeli II.

Tablica II

Nr próbki	Temp. 298K 25° C			temp. 318K 45° C		
	T'_2 / μ s/	T''_2 / μ s/	f	T'_2 / μ s	T''_2 / μ s	f
1a	100	372	0,77	117	637	0,58
1b	100	399	0,78	117	612	0,55
1c	86	352	0,92	130	600	0,57
1d	80	332	0,75	123	637	0,56
1e	90	319	0,70	100	500	0,53
2a	104	366	0,69	104	637	0,59
2b	104	419	0,67	117	630	0,54
2c	93	359	0,76	126	618	0,56
2d	80	335	0,72	117	600	0,53
2e	93	306	0,68	104	612	0,56
3a	104	366	0,69	113	700	0,57
3b	104	380	0,62	117	637	0,56
3c	90	340	0,69	130	630	0,57
3d	81	325	0,67	117	612	0,53
3e	93	319	0,64	104	612	0,52
0	80	339	0,81	133	705	0,60

III. Zastosowanie MRJ do badań stałych sieciowanych polimerów.

Badani \acute{e} za pomoc \acute{a} MRJ roztworów polimerów jak r $\acute{o$ wnie \acute{z} polimerów sp \acute{e} cznionych jest szeroko rozpowszechnione. Mniej natomiast znane jest badanie stopów polimerów. Niestety wyniki pomiarów sp \acute{e} cznionych polimerów tak usieciowanych jak i nieusieciowanych nie s \acute{a} reprezentatywne dla tych polimerów w postaci stałej. Badania i interpretacja wyników otrzymanych za pomoc \acute{a} MRJ w polimerach stałych jest obecnie w początkowym stadium rozwoju. Natomiast zupełnie do rzadkości nale \acute{z} ą badania za pomoc \acute{a} MRJ stałych polimerów usieciowanych. W niniejszej pracy nie badaliśmy sp \acute{e} czonego polietylenu usieciowanego, lecz tylko materiał ten w postaci stałej. Z dotychczasowych badań MRJ nad stałymi polimerami usieciowanymi mo $\acute{z$ na si \acute{e} zorientowa \acute{c} , \acute{z} e podstawowym parametrem który nale \acute{z} y mierzy \acute{c} w tych materiałach jest czas relaksacji spin-spin T_2 .

Z badań nad polidwumetylosiloksanem /7,9/ wiadomo, \acute{z} e kształt spadku T_2 zależy od drgań konfiguracyjnych o du \acute{z} ym zasięgu a w szczególności od translacji łańcuchów. Oprócz tych czynników jeszcze na wielkość czasu T_2 relaksacji poprzecznej ma wpływ kilka innych parametrów /8/. Mianowicie niejednorodnoś \acute{c} pola magnetycznego wewnątrz próbki zmniejsza czas T_2 . Na skutek oddziaływania magnetycznego dipol-dipol i ekranowania diamagnetycznego /zależnego od sąsiednich cz \acute{a} steczek/ które rośnie wraz ze wzrostem lepkości materiału czas T_2 maleje. Je $\acute{s$ li lepkoś \acute{c} jest niewielka i be \acute{z} ładny ruch cz \acute{a} steczek jest szybszy od precesji j \acute{a} der, to fluktuacje pól lokalnych uśredniają si \acute{e} do zera a czas T_2 rośnie.

W ciałach stałych i cieczach lepkich drugim czynnikiem wpływającym na T_2 s \acute{a} tzw. "zderzenia" spin-spin. Zderzenia te występują wtedy, kiedy dwa identyczne j \acute{a} dra wymieniają spiny, jedno j \acute{a} dro działa na drugie tak jak wirujący wektor pola magnetycznego.

"Zderzenia" spin-spin ograniczają czas, w ci \acute{a} gu którego w zbiorze jednakowych precesujących j \acute{a} der fazy pozostają spójne. Prowadzi to do zmniejszenia czasu T_2 .

Dotychczasowe badania wskazują, \acute{z} e w stałych usieciowanych elastometrach, takich jak kauczuk naturalny i kauczuk butylowy usieciowany siark \acute{a} /6/, oraz polidwumetylosiloksan sieciowany radiacyjnie /7, 9/ przy małych gęstościach usieciowania nie zachodzą


dzą żadne zmiany T_1 i T_2 . Zmiany tych parametrów występują dopiero przy dużych gęstościach usieciowania.

Bardzo ciekawymi i konstruktywnymi są badania czasu T_2 przeprowadzone w radiacyjnie sieciowanym polidwumetylosiloksanie [7, 9/12]. Prace te podają, że T_2 w funkcji czasu nie tworzy jednej krzywej wykładniczej lecz krzywą składającą się z dwóch części wykładniczych, krótkiej oznaczonej T_2' i długiej oznaczonej T_2'' . W badaniach tych ustalono, że czas relaksacji T_2' prawdopodobnie związany jest strukturą usieciowaną lub splątaną i wpływ tego usieciowania na ten parametr zaczyna się od gęstości usieciowania równego jednemu wiązaniu na łańcuch polimeru. Ponadto przypuszcza się, że T_2' jest proporcjonalnie do średniego ciężaru cząsteczkowego łańcucha między wiązaniami lub splątaniem. Natomiast długi czas relaksacji T_2'' spin-spin zależny jest prawdopodobnie od ilości frakcji nieusieciowanej w polimerze. Także koncentracja frakcji szybko relaksującej $f = \frac{M_0'}{M_0}$ ma mieć taką samą wielkość jak ilość zolu - s. Sprawdza się to tylko dla małych stopni usieciowania.

Jeśli średni ciężar cząsteczkowy pomiędzy węzłami sieci ulega zmniejszeniu, czyli gęstość usieciowania rośnie to jak wynika z badań [7, 14] czas relaksacji krótkiej T_2' maleje. Należy zaznaczyć, że czas T_2' istnieje też w czystym nieusieciowanym polidwumetylosiloksanie o dużym ciężarze cząsteczkowym co ma dowodzić, że czas ten związany jest ze splątaniem łańcuchów. Pierwsze badania nad stałym usieciowanym radiacyjnie polietylenem przeprowadził Charlesby et. al. [10]. Badania nad stałym chemicznie sieciowanym polietylenem nie były dotąd prowadzone. W pracy tej przeprowadzono badania nad polietylenem usieciowanym, który wyjściowo miał średni ciężar cząsteczkowy \bar{M}_w 5×10^6 . Spadek krzywej relaksacyjnej T_2 dla polietylenów hadlowych wykazał wyraźnie istnienie dwóch czasów T_2 , czasu krótkiego T_{2s} i czasu długiego T_{2L} . Natomiast krzywa relaksacji dla żelu /polietylen usieciowany/ wyekstrahowanego z usieciowanego radiacyjnie polietyleny była podobna w kształcie do początkowej strefy krzywych dla polietylenów nieusieciowanych. To dowodzi, że na podstawie tej pracy trudno wyróżnić co krótkie czasy T_2' reprezentują w polietylenie, czy splątania, czy też usieciowania.

Polietylen sieciowany radiacyjnie w próżni w tych badaniach wykazuje pojedynczą krzywą wykładniczą a więc jeden czas T_2 . Świadczy to wg autorów pracy /10/ że w próżni nie następuje degradacja tlenowa łańcuchów, podczas naświetlania. W związku z tym nie ma frakcji o małym ciężarze cząsteczkowym a więc nie ma także czasu długiego T''_2 . Natomiast w polietylenie sieciowanym radiacyjnie w powietrzu w temperaturze 150°C i mierzonym za pomocą MRJ w temp. 150°C występują jak gdyby dwa czasy T'_2 i T''_2 z tym, że T''_2 reprezentuje polietylen zdegradowany. Im więcej ten materiał jest naświetlany tym więcej posiada zdegradowanych łańcuchów polietylenu i średni czas długiej relaksacji T''_2 jest dłuższy. Należy zaznaczyć że powyższe badania MRJ zostały przeprowadzone w temperaturze 150°C co faktycznie wyeliminowało wpływ krystalitów na MRJ. We wszystkich tych badaniach nie przeprowadzono analizy zależności T'_2 i T''_2 od stopnia usieciowania czy stopnia naświetlania, co jest wielką szkodą gdyż nie wiemy dokładnie jak te parametry wzajemnie są od siebie uzależnione. Podając czasy relaksacji T'_2 i T''_2 tego materiału w temperaturach 150°C i 205°C nie zauważono zmian kształtu krzywych, natomiast zmieniły się tylko wartości tych czasów. Jak wielkie są te zmiany nie podano wyraźnie.

IV. Uwagi na temat struktury polietylenu.

Polimery takie jak polietylen składają się z fazy krystalicznej i amorficznej. Strukturę krystaliczną stosunkowo łatwo jest określić za pomocą promieni rentgena, co wielokrotnie zostało już uczynione na świecie, a my zrobiliśmy to dla czystego polietylenu WJG-47 i polietylenu usieciowanego w pracy /11/. Natomiast struktura fazy amorficznej w polietylenie nie jest dokładnie znana do tej pory. Za Zachmanem /13/ możemy tutaj przytoczyć rys.24, że faza amorficzna w polietylenie prawdopodobnie składa się z pętli zwisających z krystalitów t_1 , t_3 , t_4 fałd łańcuchów t_2 , łańcuchów wiążących dwa różne krystality t_1 i t_2 oraz łańcuchów o jednym wolnym końcu f. Do tego zespołu musimy dodać istnienie spletań łańcuchów  rys.25. Wydaje się nam także, że w zależności od rozrzutu ciężaru cząsteczkowego, ilości rozgałęzień i warunków

krystalizacji zależy jaki rodzaj łańcuchów przeważa w fazie amorficznej. Autor ten przyjmuje /13/ na podstawie badań MRJ, że polietylen, powyżej temperatury zeszklenia składa się z następujących dwóch frakcji. 1. Wąska część sygnału MRJ powodowana jest przez łańcuchy zawarte w niekrystalicznej części polimeru, które mogą powodować ruchy segmentów łańcuchów. 2. Szeroka część sygnału MRJ powodowana łańcuchami w krystalitach i łańcuchami stosunkowo sztywnymi takimi jak t_1 na rys.24. Powyższy autor nie wspomina /13/ nic jednak o splątaniach, których istnienie w fazie amorficznej jest powszechnie uznane. Ważnym elementem podanym przez Zachmana /13/ jest koncepcja istnienia sztywnej fazy amorficznej w polietylenie. Natomiast Schneider et. al. /16/ wyraźnie stwierdza z pomocą MRJ istnienie dwóch różnych faz amorficznych w PE. Według nas nie koniecznie musi się ona ograniczać tylko do łańcuchów w t_1 . Składa się ona z łańcuchów w regularnie zgiętych i ułożonych równolegle do siebie rys.25 lecz o odległościach między nimi wielokrotnie większymi niż w krystalitach- t_2 /można to obrazowo przedstawić jako pewnego rodzaju ciekłe kryształy/. Tego rodzaju założenie ma swoje praktyczne odzwierciedlenie. Mianowicie przy przesyłaniu rurami z polietylenu gorącej wody nie można przekroczyć temperatury 49°C , gdyż rury stają się zbyt miękkie. To mięknięcie musi zachodzić według nas w fazie sztywnej amorficznej i nie dotyczy krystalitów. Należy wziąć pod uwagę to, że temperatura topnienia krystalitów polietylenu zaczyna się od około 70°C , a temperatura zeszklenia wynosi - 70°C .

V. Dyskusja wyników i wnioski.

W oparciu o wyniki przedstawione w tabeli II wykreśliśmy krzywe zależności czasów T_2' i T_2'' oraz f od stężenia nadtlenu użytego do sieciowania polietylenu, a więc pośrednio od gęstości usieciowania. Wykresy te dotyczą dwóch różnych temperatur a mianowicie 25°C i 45°C . Uzyskane krzywe na rys. 26 - 31 dają obraz tych zależności dość zaskakujący i dotąd nie notowany w literaturze światowej. Zależności te w miarę naszych możliwości postaramy się mniej lub bardziej zrećtnie wyjaśnić. Analizując powyższe krzywe w oparciu o poprzednio przytoczone wyniki badań MRJ innych usieciowanych i nieusieciowanych polimerów /6,7,9,10,12,13,16/ jak i nasze badania

struktury polietylenu usieciowanego /14/ oraz analizy struktury tego materiału na podstawie dynamicznych badań mechanicznych /13/ doszliśmy do następujących wniosków:

A. Wnioski dotyczące czystego polietylenu.

Podobnie do rezultatów uzyskanych przez Charlesby /10/ polietylen WJG-47 posiada wyraźne dwa czasy relaksacji poprzecznej, czas krótki T_2' i czas długi T_2'' . W oparciu o poprzednie badania musimy uznać, że czas krótki T_2' reprezentuje bądź to splątania, bądź też określoną przez nas lub Zachmana /1 / fazę sztywną w fazie amorficznej polietylenu.

Czas długi T_2'' podobnie jak w pracy /10/ reprezentuje frakcje małowcząsteczkową nie związaną z fazą sztywną czy splątaniem w polietylenie.

B. Wnioski dotyczące usieciowanego polietylenu.

Jak wykazuje porównanie krzywych $\log M$ od czasu τ dla czystego polietylenu "O" rys.8 i dla maksymalnie usieciowanego tego materiału $1e$ kształt ich jest taki sam, jedynie wartość czasów relaksacji się zmienia. A więc przy sieciowaniu chemicznym polietylenu nie występują tak duże zmiany struktury jak przy sieciowaniu radiacyjnym w temp. 150°C i w obecności powietrza /12/. W podanym wyżej procesie kształt krzywych T_2 dla czystego i usieciowanego polimeru jest bardzo różny, gdyż następuje duża degradacja łańcuchów polietylenu.

Rozpatrując teraz zależności krótkiego czasu T_2' od stężenia nadtlenu w temperaturze 25°C i 45°C rys.26 - 27 widać na pierwszy rzut oka, że z grubsza biorąc mamy dwie strefy różnych zmian tego parametru. Pierwsza strefa obejmuje zakres stężenia nadtlenu od 0 do 1 - 1,5%, a druga strefa od 1 - 1,5 do 2,5% /strefy te nie są ściśle na obu rysunkach, gdyż badany polietylen jest materiałem handlowym przygotowanym do sieciowania w warunkach technicznych a nie laboratoryjnych/. Takie przygotowanie daje duży rozrzut wyników.

Ponieważ jak wiemy w pracy /10/ T_2 występuje dopiero od stężenia jednego wiązania na łańcuch polimeru, a w naszym przypadku występuje to teoretycznie w granicach 2% stężenia nadtlenu użytego do sieciowania, więc możemy założyć, że w granicach 1,5 do

2,5% nadtlenu mamy do czynienia z wyraźnym wpływem sieci na wartość relaksacji krótkiej T'_2 . Potwierdzeniem takiego założenia są poprzednie nasze wnioski z mechanicznych badań dynamicznych /14/. W związku z tym w zakresie od 0 do 1, 1,5% nadtlenu zmian T'_2 nie mamy do czynienia z wpływem sieci na ten parametr, lecz z wpływem sztywnej fazy amorficznej polietylenu - t_3 i t_1 jak to jest zilustrowane na rysunkach 24, 25. W tej strefie zmiany $T'_2 = f$ /% nadtlenu/ i w zależności od temperatury wręcz przebiegają odwrotnie niż w strefie gdzie T'_2 zależy od sieci polimeru.

Rozpatrując teraz krzywą zależności T'_2 ^{rys 26} od stężenia nadtlenu w pierwszej strefie - 0 do 1% nadtlenu musimy stwierdzić, że wzrost T'_2 w stosunku do czystego polietylenu musi być spowodowany obniżeniem się lepkości czy gęstości fazy mającej główny wpływ na relaksację krótką T'_2 . Ponieważ w tym zakresie stężenia nadtlenu jak wiemy z poprzednich naszych badań /14/ następuje wzrost krystaliczności więc wzrost T'_2 nie może dotyczyć fazy krystalicznej lecz fazy amorficznej i to o dużej gęstości, gdyż daje on krótki czas relaksacji. Wzrost T'_2 w tym zakresie wykazuje, że gęstość tej fazy uległa zmniejszeniu. Jest to możliwe jak wykazuje rysunek 28, że ze wzrostem krystaliczności gęstość fazy amorficznej sztywnej maleje. Przechodząc do wyższych stężeń nadtlenu decydującą rolę na własności dynamiczne w strefie drugiej spełnia sieć czterofunkcyjna polietylenu a nie krystaliczność /14/. W zakresie 1,5 do 2% nadtlenu występuje minimum T'_2 , a więc musiało nastąpić zwiększenie gęstości w stosunku do strefy pierwszej to wynikać może z powstania sieci o węzłach czterofunkcyjnych, oraz że zmniejszenie się raptownego ciężaru cząsteczkowego łańcuchów pomiędzy węzłami - powstanie gęstej sieci.

Takie zjawisko na skutek zmian topologicznych sieci polietylenu prawdopodobnie występuje w tym zakresie /14/. Poza tym zakresem na skutek istnienia dużej liczby defektów sieci co opisaliśmy w pracy /15/ gęstość maleje i T'_2 rośnie. Analiza zależności T'_2 od % zawartości nadtlenu użytych do sieciowania polietylenu w temperaturze wyższej jak poprzednio

bo w 45°C rys.27 nastęrcza duże trudności. Rozpatrywana zależność przebiega dokładnie odwrotnie niż w temp. 25°C. Z tego można wnosić, że nastąpiła zasadnicza zmiana w strukturze polietylenu usieciowanego, biorąc pod uwagę dynamiczne własności magnetyczne tego materiału, dodatkowym potwierdzeniem tego może być wskazanie, że wszystkie zmiany parametru T_2' w temperaturze 25°C zachodziły powyżej wartości T_2' dla czystego polietylenu, natomiast w temp.45°C zmiany te zachodzą poniżej tej wartości dla czystego polietylenu. Głównym powodem tych zmian jest jak nam się wydaje fakt, że polietylen usieciowany i czysty wykazuje w tej temperaturze zjawisko tzw. relaksacji α jak to wykazaliśmy w poprzedniej pracy /14/. Ostry spadek wartości T_2' w stosunku do czystego polietylenu i poprzednich zależności T_2' w temperaturze 25°C rys.26, musi mieć związek z równowagą dynamiczną pomiędzy fazą krystaliczną a sztywną fazą amorficzną w polietylenie usieciowanym. Ponieważ faza krystaliczna nie zwiększa swojej gęstości wraz ze wzrostem temperatury, więc musi to zachodzić w fazie sztywnej amorficznej. I tak właśnie prawdopodobnie się dzieje. Ilość segmentów łańcuchów, fałd czy konglomeratów sztywnych fazy amorficznej pomiędzy lamelami na skutek zgodności dynamicznej z drganiami termicznymi i mechanicznymi raptownie wzrasta i powoduje rezonans objawiający się relaksacją α . Ten wzrost raptowny czynnej dynamicznie fazy amorficznej powoduje wzrost gęstości w sensie magnetycznym i spadek raptowny T_2' . Naturalnie jest to spekulacja. Szersze wyjaśnienie wymagałoby szerokich badań korelacji czasów T_2 z mechanicznymi wskaźnikami dynamicznymi charakteryzującymi strukturę polimerów stałych. Badanie to wychodziłoby jednak poza ramy niniejszych badań nad usieciowanym polietylenem.

Wzrost temperatury ma też duży wpływ na własności magnetyczne sieci polietylenowej umieszczonej w fazie amorficznej tego polimeru. Mianowicie z rys.27 wynika, że w pobliżu 1,5% nadtemperatury w temp. 45°C T_2' posiada swoje maksimum. Z tego by wynikało, tłumacząc najprościej wszystko zmianami gęstości, że w zakresie teoretycznej możliwości istnienia sieci o węzłach czterofunkcyjnych zmiany gęstości są największe. Regularna sieć czterofunkcyjna jest pod względem dynamicznym na tyle gęsta,

że jej drgania termiczne silnie oddziałują na otoczenie zmniejszając jego gęstość, a tym samym zwiększając czas relaksacji T_2' . Poza tym obszarem sieć nie jest tak doskonała. Z jednej strony gęstość wiązań jest mniejsza niż jedno wiązanie na łańcuchach polimeru, a z drugiej strony występują defekty sieciowe. W sumie termiczne drgania tych układów muszą być małe, skoro T_2' maleje na skutek zwiększonej gęstości fazy amorficznej w tych zakresach.

Następną ważną zależnością do zinterpretowania jest zależność długiego czasu relaksacji T_2'' od stężenia użytych do sieciowania polietylenu nadtlenków. Pomiaru tej zależności podobnie jak poprzedniej wykonano w dwóch temperaturach a mianowicie 25° i 45° C rys. 29, 30. Jak widzimy na rys. 29 dominującą charakterystyką zależności $T_2'' = f(\% \text{ nadtlenku})$ w temp. 25° C jest maksimum w zakresie 1% nadtlenków,

Maksimum to w przybliżeniu wypada pomiędzy przedziały o silnym oddziaływaniu krystaliczności na strukturę fazy amorficznej polietylenu /zwiększonej w stosunku do czystego polietylenu/ i zakres w którym w sposób decydujący na własności tej struktury wpływa czterofunkcyjna sieć polietylenu. Pomiędzy tymi zakresami frakcja małocząsteczkowa nie jest specjalnie silnie wiązana z otoczeniem, posiada niską gęstość i stąd maksimum długiego czasu relaksacji T_2'' .

Zjawisko to znajduje swoje potwierdzenie w naszych poprzednich badaniach /14/ gdzie G' w funkcji % nadtlenku w pobliżu podanego powyżej przedziału stężenia nadtlenku wykazuje minimum.

Po bokach tego przedziału T_2'' jest bardzo niskie, gdyż na skutek oddziaływania wymienionych wyżej dwóch czynników gęstość frakcji niskocząsteczkowej rośnie. Analizując powyższe zależności w temperaturze 45° C rys. 30 widzimy od razu, że podwyższenie temperatury polietylenu usieciowanego eliminuje wpływ krystalitów i sieci na własności magnetyczne frakcji małocząsteczkowej w fazie amorficznej polietylenu usieciowanego. Prawdopodobnie w zakresie temp. 45° C powodującej relaksację α uaktywnienie dynamiczne fazy amorficznej pomiędzy krystalitami jest tak duże, że eliminuje wpływ krystalitów i stosunkowo sztywnej sieci

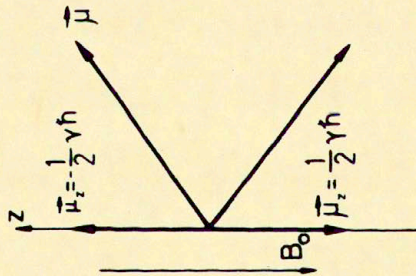
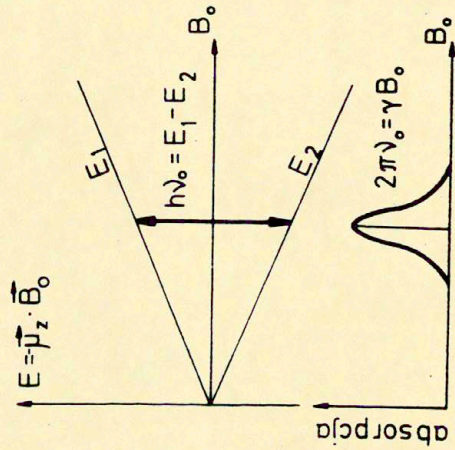
czterofunkcyjnej na otoczenie. Stąd brak ekstremów tej zależności magnetycznej. Wartość T''_2 w tej temperaturze stopniowo nieznacznie spada wraz ze wzrostem ilości żelu w polietylenie usieciowanym. Widocznie ilość frakcji małowcząsteczkowej w fazie amorficznej polietylenu usieciowanego wraz ze wzrostem żelu maleje. Ostatni ze znaczących wskaźników magnetycznych struktury usieciowanego polietylenu tzw. ilość frakcji szybko relaksującej $f = \frac{M_0}{M_c}$ w funkcji stężenia nadtlenu przedstawiono na rys.31, 32. Ogólnie biorąc f w obydwu zastosowanych temperaturach 25°C i 45°C wraz ze wzrostem usieciowania stopniowo spada. Rozpatrując wpiery zależność $f = f / \text{\%nadtlenu/}$ w temp. 25°C rys.34 musimy stwierdzić wyraźne występowanie dwóch ekstremów w założonych przez nas strefach o różnej strukturze polietylenu usieciowanego. Minimum ilości frakcji szybko relaksującej w zakresie 1,5% stężenia nadtlenu potwierdza występowanie maksimum zależności $T'_2 = f / \text{\% nadtlenu/}$ w zakresie 0,5 do 1% nadtlenu rys.26. Ponadto wskazuje ono wyraźnie, że w granicy wzrostu ilości kryształitów w polietylenie usieciowanym jak to wiemy z pracy /11/ następuje spadek frakcji szybko relaksującej, a więc nie są nią kryształity lecz założona przez nas sztywna faza amorficzna t_3 rys.25. W zakresie 1,5% nadtlenu następuje wzrost ilości fazy szybko relaksującej, co potwierdza naszą interpretację minimum w tym zakresie zależności $T'_2 = f / \text{\% nadtlenu/}$ rys.26. W zakresie tym tzn. 1,5 do 2,5% nadtlenu za własności polietylenu usieciowanego odpowiada utworzona chemicznie sieć łańcuchów polietylenu o dużym stopniu doskonałości. Zależność $f = f / \text{\% nadtlenu/}$ w temp. 45°C pokazana na rys.32 cechuje takie ułożenie punktów pomiarowych że trudno dla stosowanych trzech nadtlenu wykryć jakieś ekstrema. Można tylko stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia nadtlenu użytych do sieciowania polietylenu, ilość fazy szybko relaksującej w temp. 45°C bardzo szybko się zmniejsza. Dlaczego jednak w tej temperaturze nie mamy odzwierciedlenia zależności T'_2 od stężenia nadtlenu /w temp. 45°C / trudno wyjaśnić.

Sumując nasze spostrzeżenia można stwierdzić, co następuje:

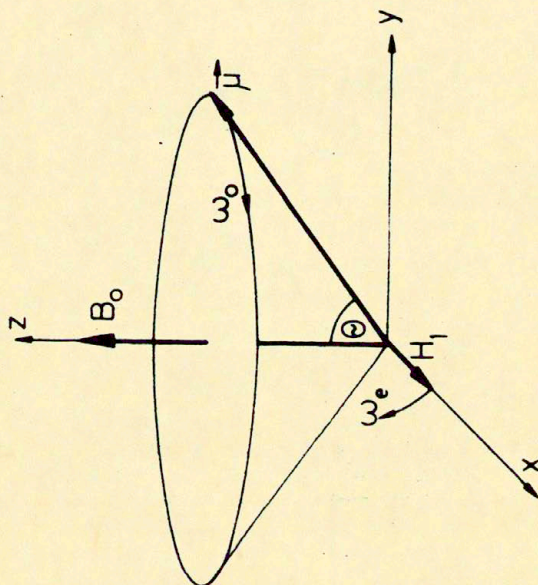
1. Badania krótkiego i długiego czasu relaksacji MRJ oraz ilości fazy szybko relaksującej wykonane prawdopodobnie po raz pierwszy dla usieciowanego chemicznie polietylenu, okazały się bardzo owocne przy wyjaśnianiu zależności strukturalnych w tym polimerze.
2. Badania powyższych wskaźników MRJ potwierdziły uprzednio wykryte przez nas zmienności struktury usieciowanego polietylenu.
3. Powyższe badania prawdopodobnie wskazały na istnienie uporządkowanej i sztywnej fazy amorficznej oraz zmiennej topologii sieci w tym polimerze.

Literatura

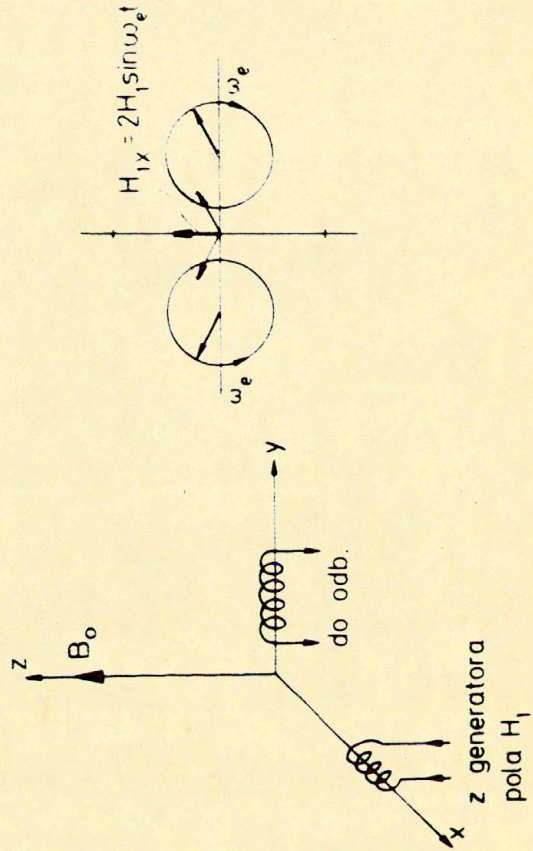
- 1 F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard - Phys. Rev. 69, 127 /1946/.
- 2 E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound-Phys.Rev. 69, 37 /1946/.
3. E.L. Hahn - Phys. Rev. 77, 746 /1950/.
4. H.Y. Carr, E.M. Purcell Meiboom, Gill - Phys.Rev. 94, 630 /1954/.
5. K.A. Kunert, M. Jakubowska, I. Bojarski, Prace IPPT - 51/77.
6. Komorski R.A. Mandelkern L., Journal of Polymer Science, Polymer Letter Edition 1976. Vol. 14, p. 253-256.
7. Folland R., Charlesby A., Radiation Physics Chemistry 1976 tom 8 str. 555-562.
8. Roberts J.D. Magnetyczny rezonans jądrowy zastosowanie w chemii organicznej. WNT Warszawa 1963 r.
9. Folland R., Charlesby A., Radiation Physics Chemistry 1977 tom 10, str. 61-68.
10. Charlesby A., Käfer R., Folland R., Radiation Physics Chemistry 1978 tom. 11 str. 81-91.
11. K.A. Kunert, A. Wasiak, H. Soszyńska, Prace IPPT 23/1978.
12. Charlesby A., Folland R., Steven J.H., Proc R. Soc.London 1977 A 355, 189-207.
13. Zachmann H.G., Journal of Polymer Science 1973. Symposium, Nr 43 str. 111-123.
14. K.A. Kunert. Prace IPPT 8/1978.
15. K.A. Kunert, Journal of Polymer Science 1979, tom 17 str 363 Letters Edition.
16. Schneider B. Jakeš J., Pivcová E., Doskočilová, Publikacja ma się ukazać w miesięczniku Polymer.



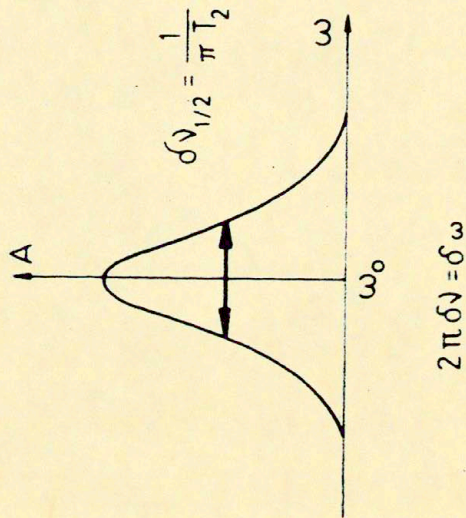
Rys. 1. Kwantowanie przestrzenne jądra o spinie $I = \frac{1}{2}$



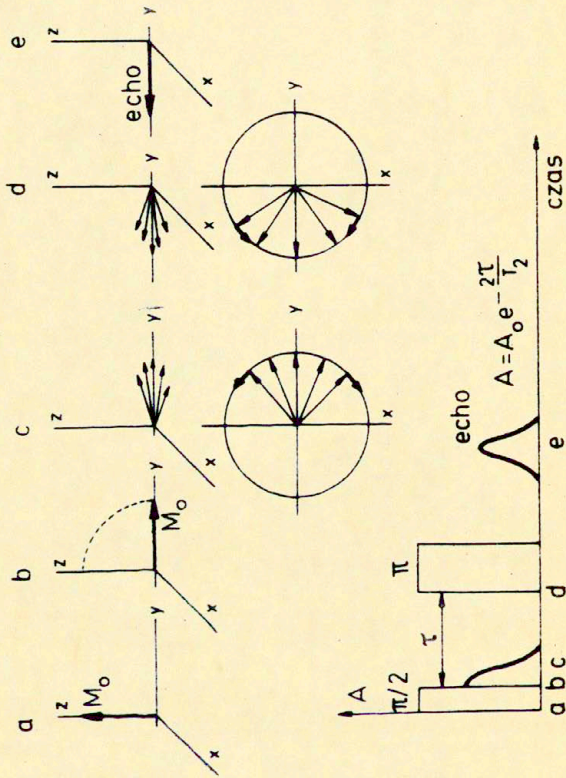
rys. 2. Procesja wektora $\vec{\mu}$ wokół pola B_0 .



Rys. 3. Schemat eksperymentu NMR,



rys. 4. kształt sygnału NMR,



Rys. 5. Schemat eksperymentu echa spinowego,

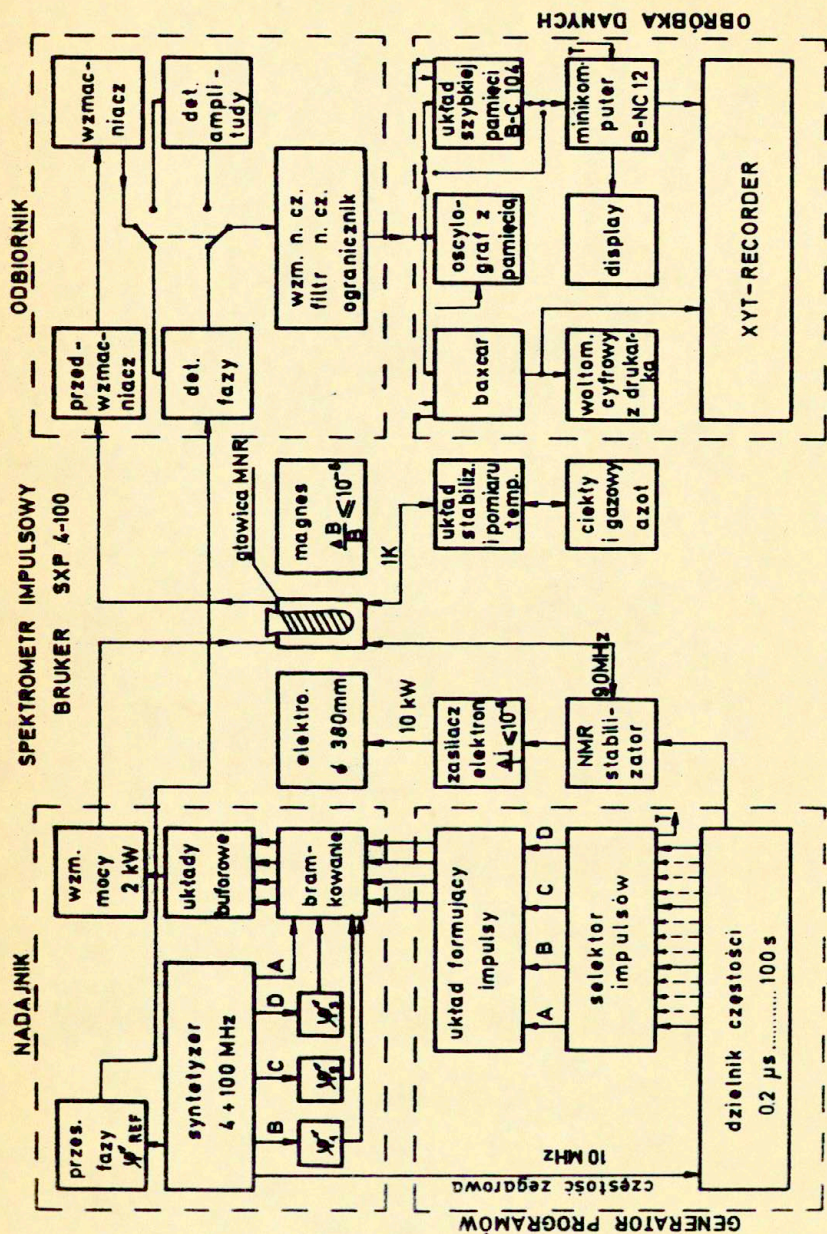
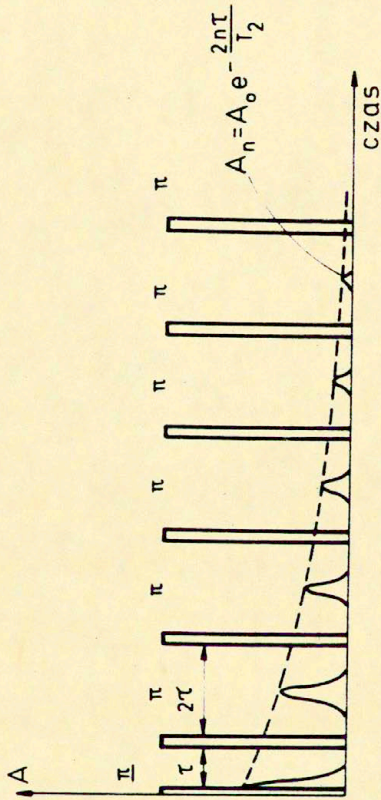
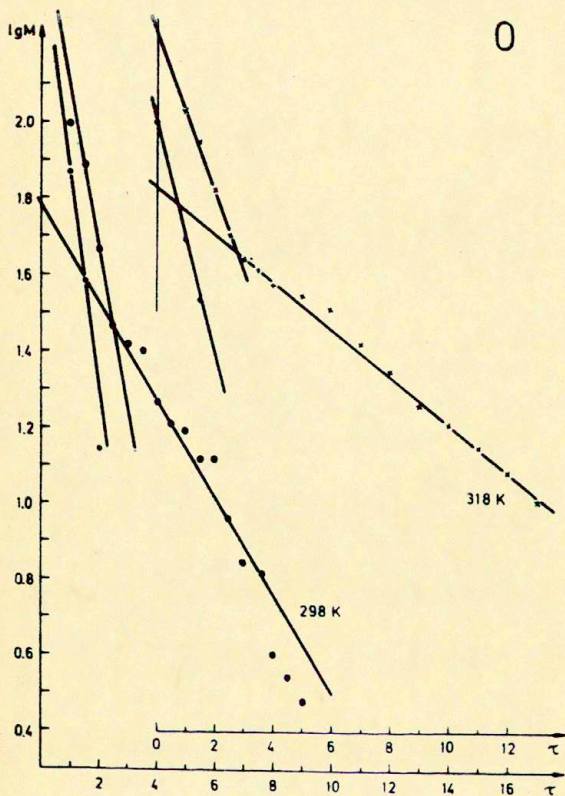


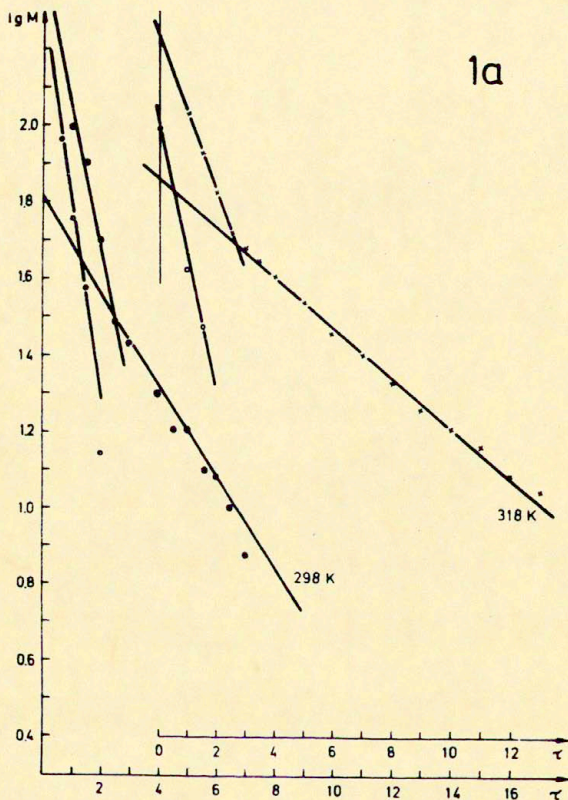
Fig. 6. Schemat blokowy spektrometru NMR Bruker SXP 4-100.



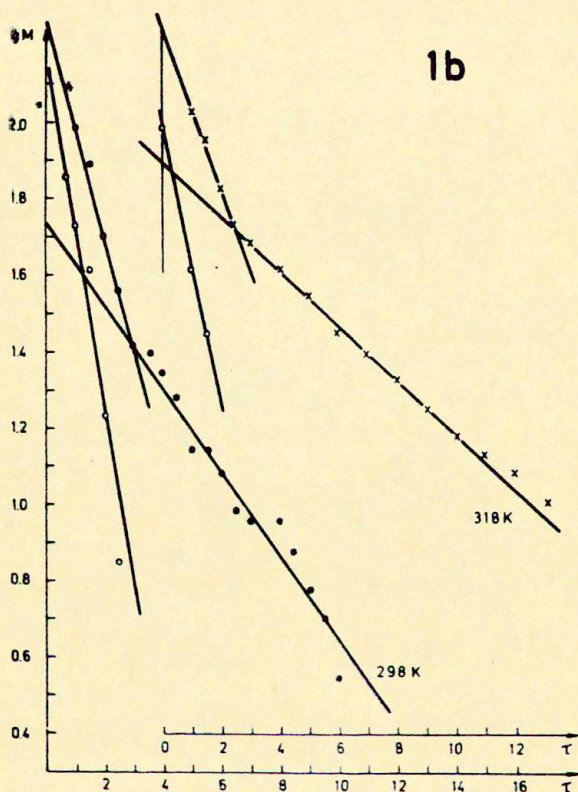
Rys. 7. Metoda Carrá-Purcellá pomiaru czasu T_2 ,



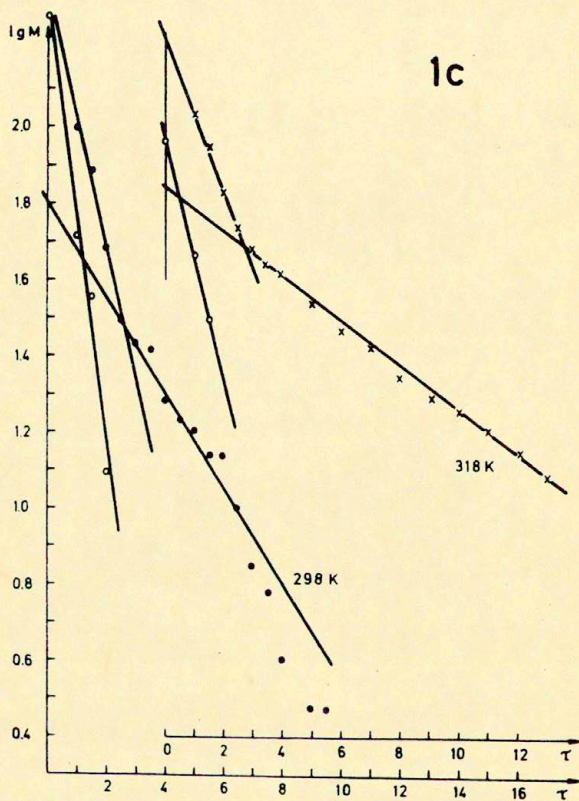
Rys. 8. Zależność \lg amplitudy swobodnej pręcesji od czasu τ w próbce "0" w temp. 298 i 318 K., / polietylen nieusieciowany /



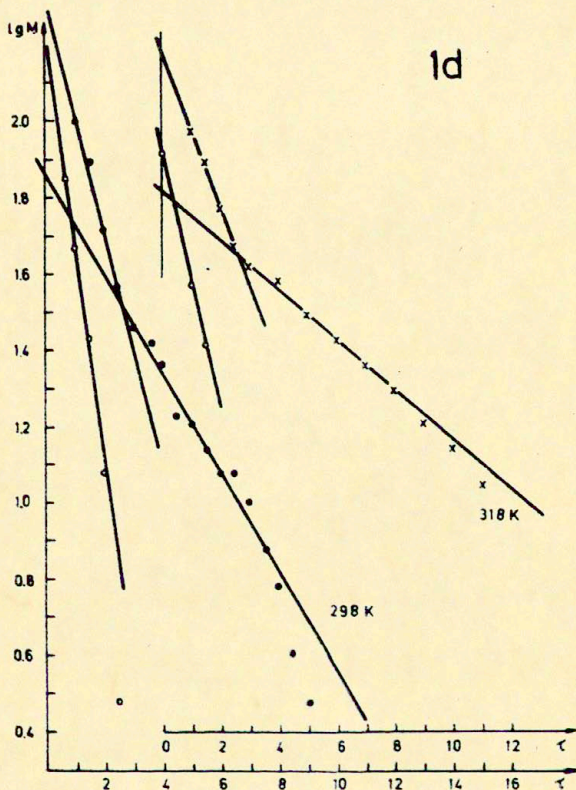
Rys. 9 Zależność $\lg M$ / amplitudy swobodnej precesji / od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Di-Cup R) w ilości 0,5 %, w temp 298° i 318° K.



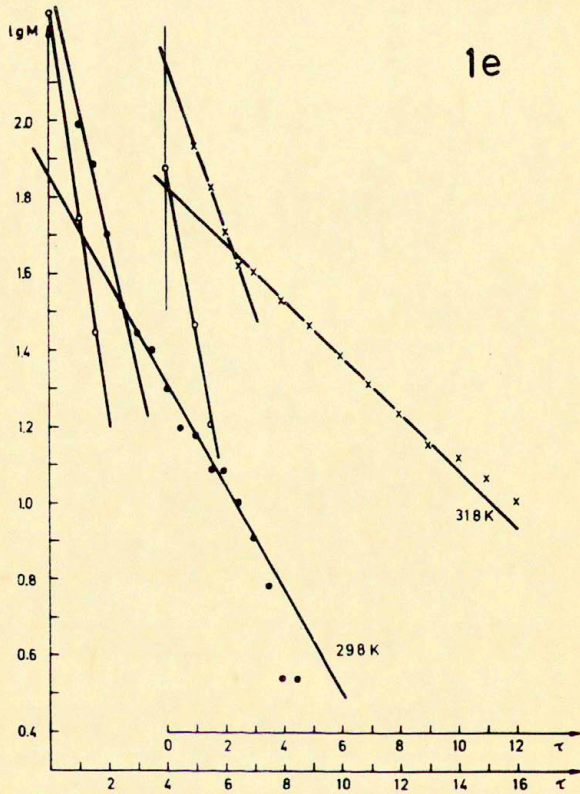
Rys. 10. Zależność $\log M$ / amplitudy swobodnej precesji /
od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Di-Cup R) w ilości
1 %, w temp. 298° i 318° K.



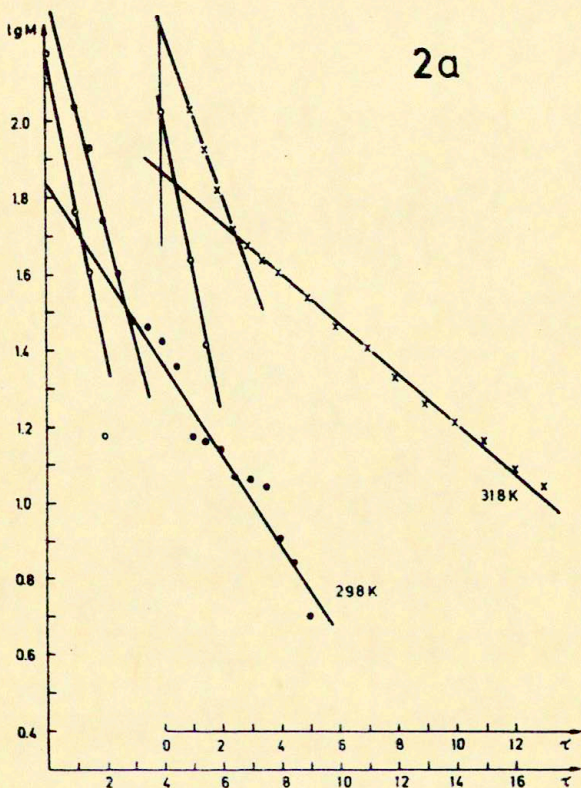
Rys. 11. Zależność $\lg M$ /amplitudy swobodnej precesji / od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Di-Cup R) w ilości 1,5 %, w temp 298° i 318° K.



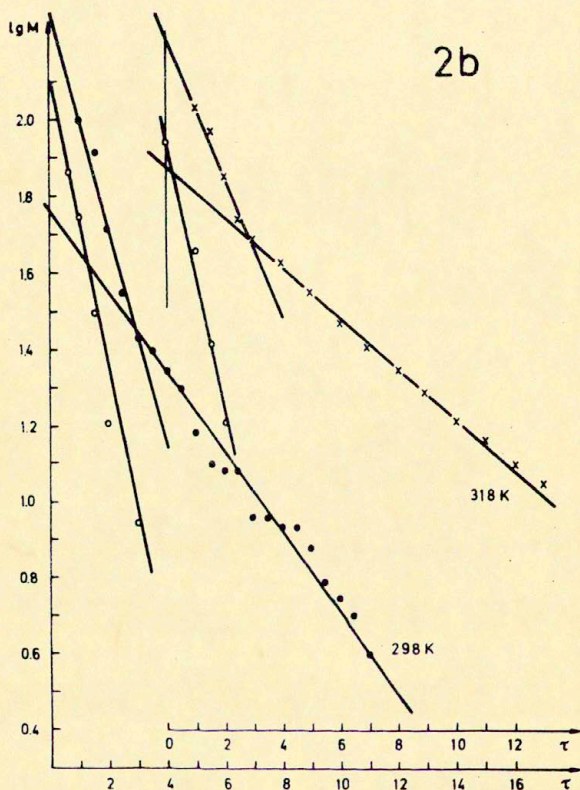
Rys. 12. Zależność $\log M$ /amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Di-Cup R) w ilości 2 %, w temp. 298° i 318° K.



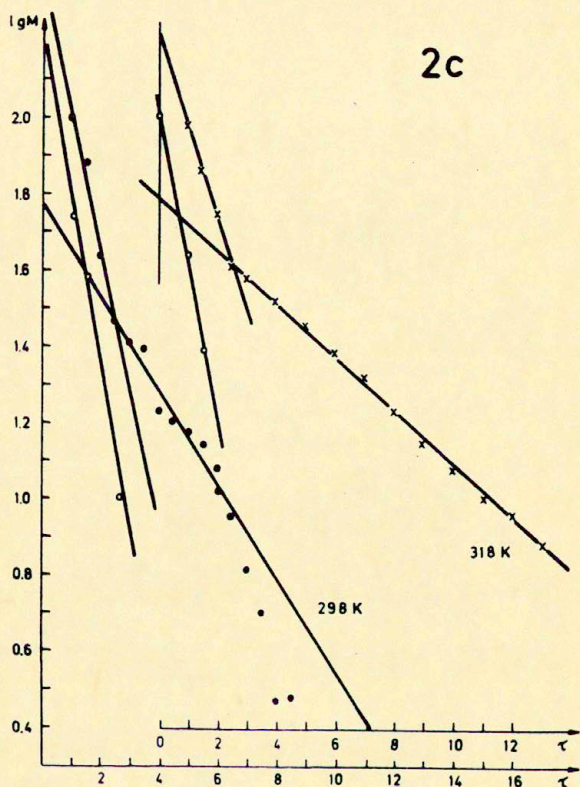
Rys. 13 . Zależność $\log M$ / amplitudy swobodnej precesji /
od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Di-Cup R) w ilości
2,5 %, w temp. 298° i 318° K.



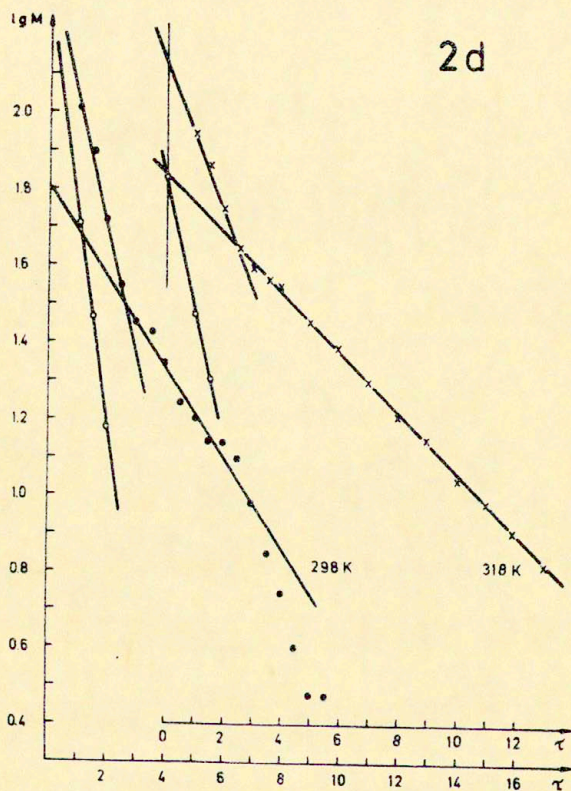
Rys. 14. Zależność $\log M$ /amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 130) w ilości 0,5 %, w temp. 298° i 318° K.



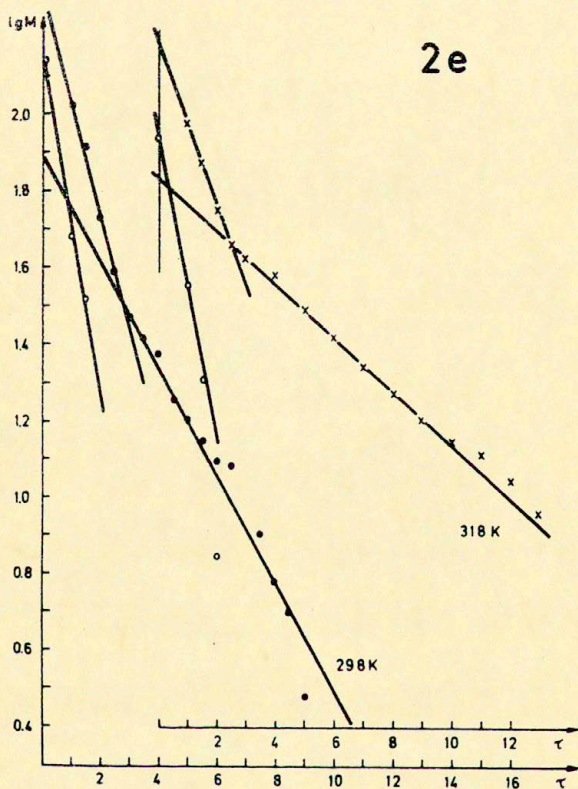
Rys. 15. Zależność $\log M$ / amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 130) w ilości 1 %, w temp. 298° i 318° K.



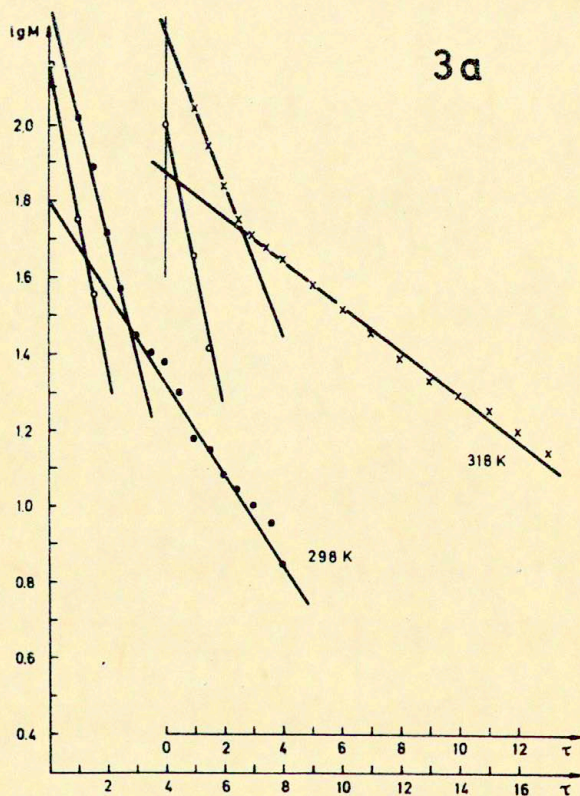
Rys.16. Zależność $\log M$ / amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 130) w ilości 1,5 %, w temp. 298° i 318° K.



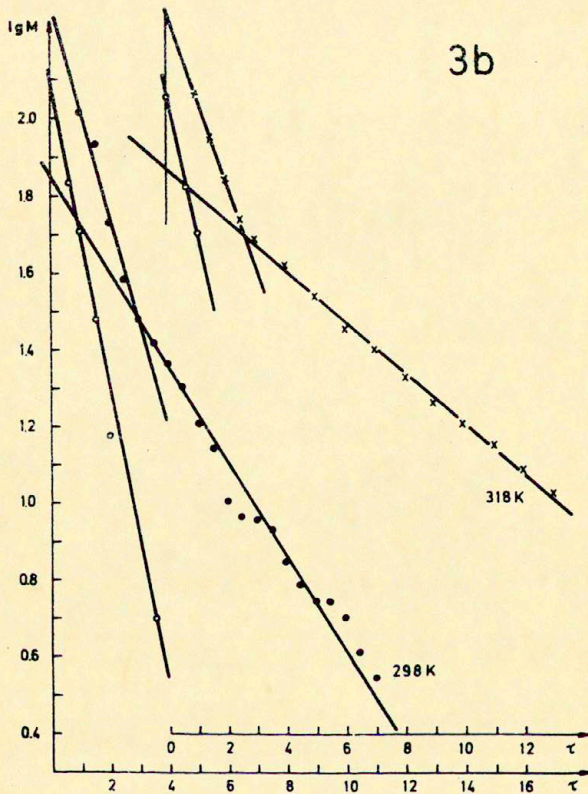
Rys.17. Zależność $\log M$ /amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 130) w ilości 2 %, w temp. 298° i 318° K.



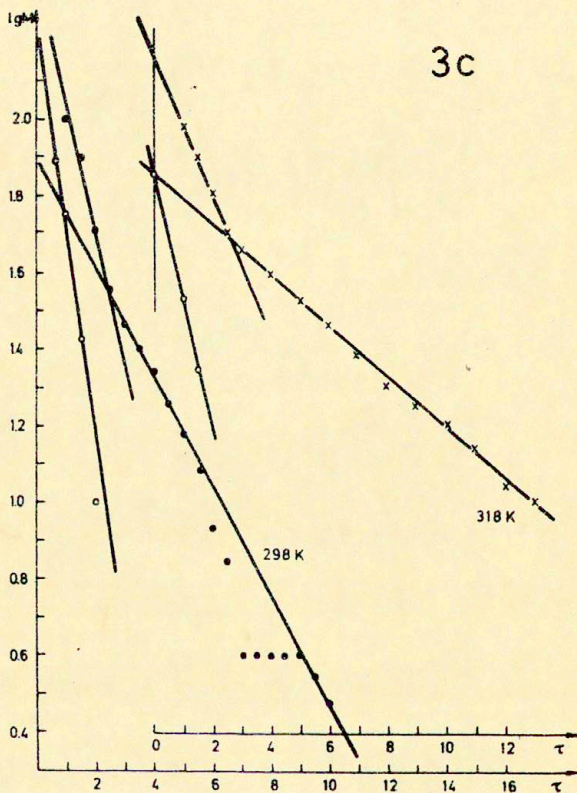
Rys. 18. Zależność $\log M$ / amplitudy swobodnej precesji / od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 130) w ilości 2,5 %, w temperaturze 298° i 318°K.



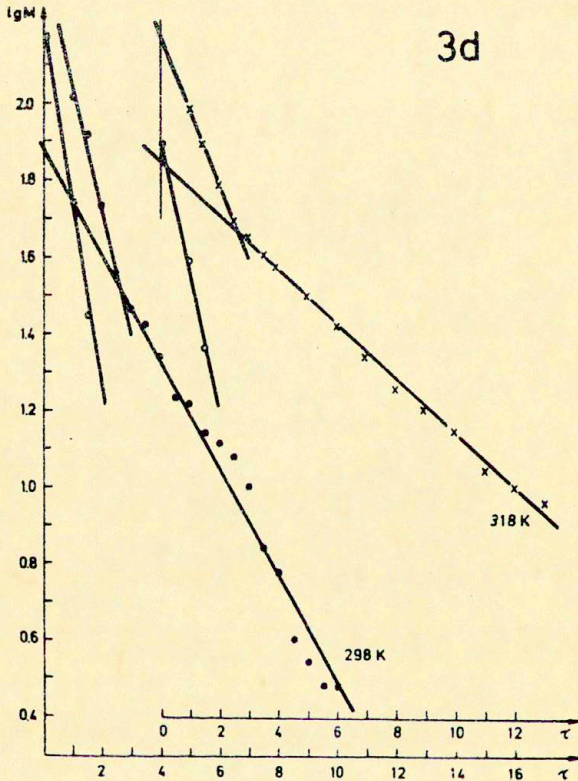
Rys. 19. Zależność $\log M$ / amplitudy swobodnej precesji / od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 101) w ilości 0,5 % w temperaturze 298° i 318° K.



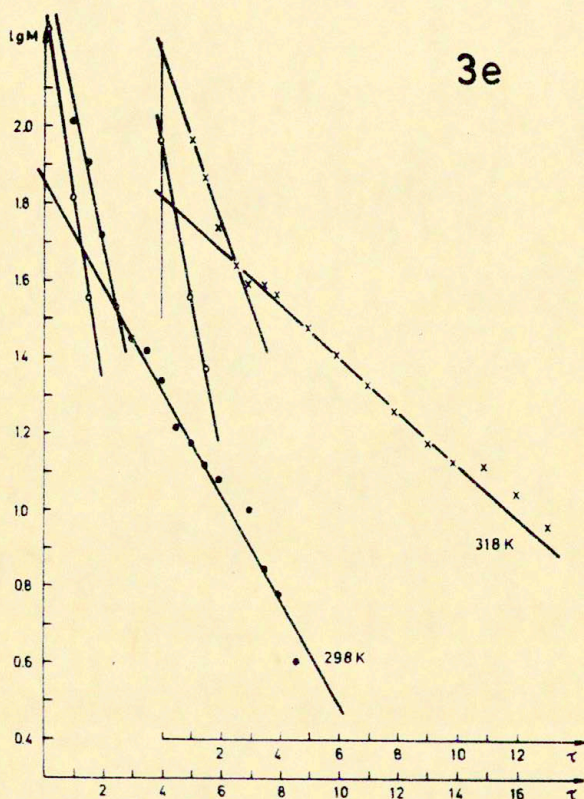
Rys.20. Zależność $\log M$ / amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 101) w ilości 1 %, w temp. 298° i 318° K.



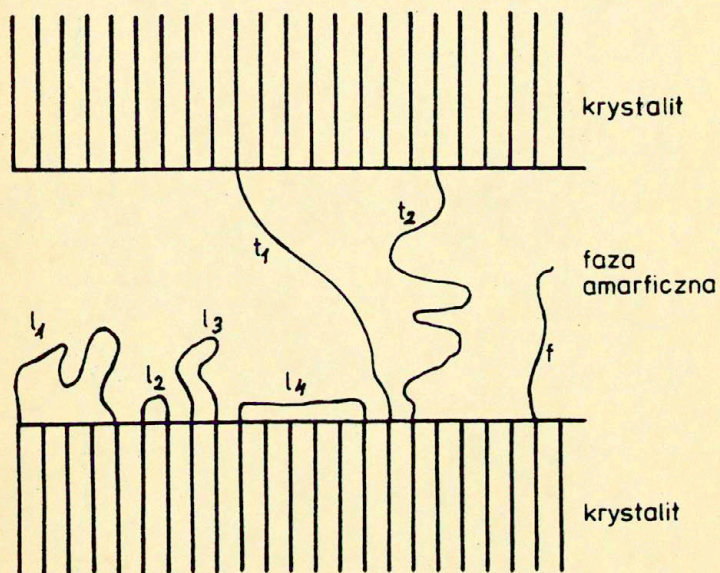
Rys.21. Zależność $\lg M$ / amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 101) w ilości 1,5 %, w temp. 298° i 318° K.



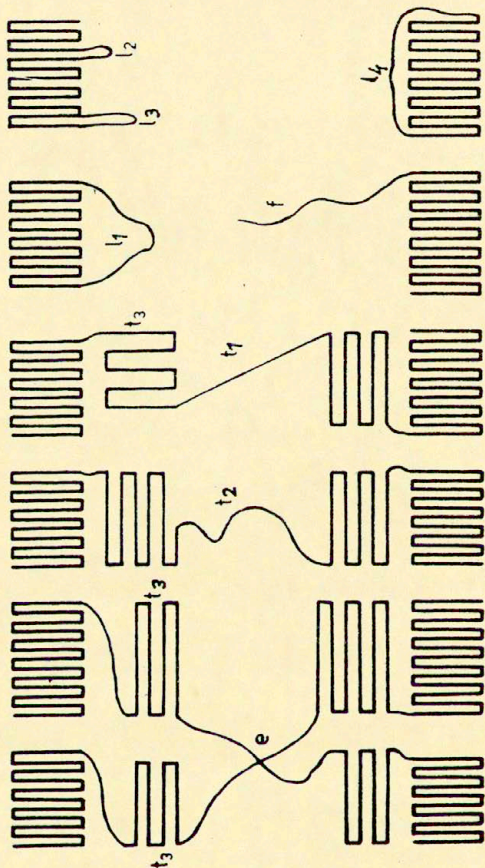
Rys. 22. Zależność $\log M$ / amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox101) w ilości 2 %, w temp. 298° i 318° K.



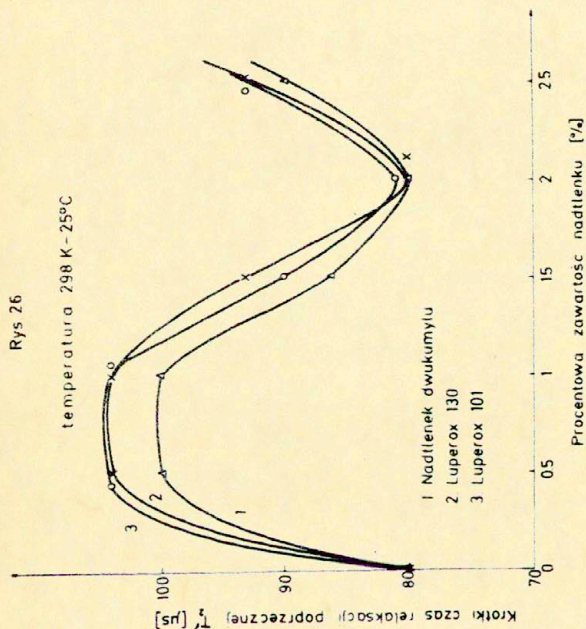
Rys. 23. Zależność $\lg M$ / amplitudy swobodnej precesji/ od czasu τ w próbce PE sieciowanego (Luperox 101) w ilości 2,5 %, w temperaturze 298° i 318° K.



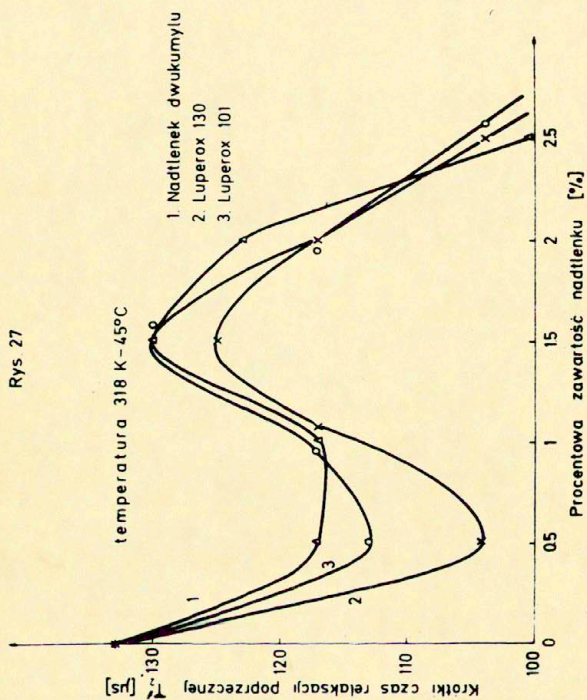
Rys.24. Schemat struktury polietylenu zaproponowany przez Zachmana /13/.



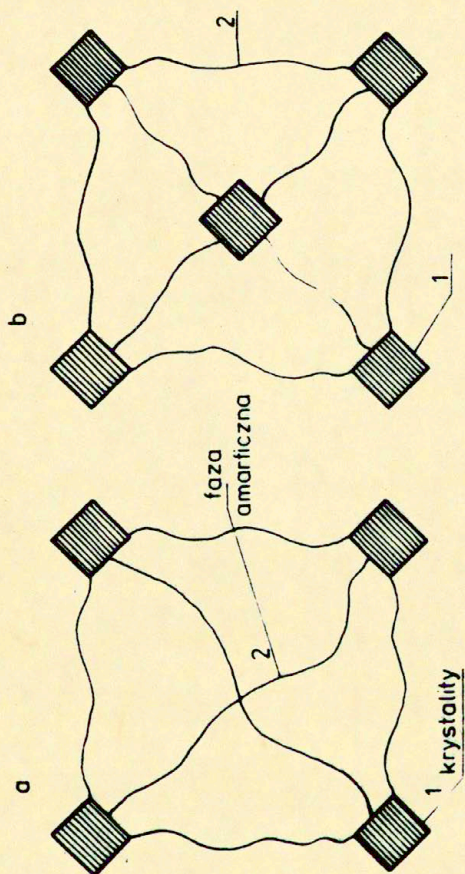
Rys.25. Schemat struktury polietylenu ujmujący oprócz elementów podanych przez Zachmana jeszcze splątania - e oraz sztywną fazę amorficzną t_3 .



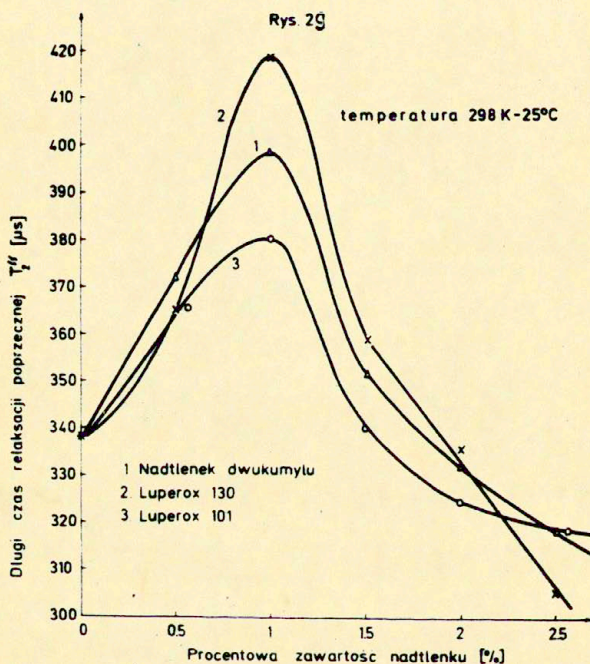
Rys.26. Zależność krótkiego czasu relaksacji poprzecznej T_2' w temp. 25°C od procentowej zawartości nadtlenu użytego do sieciowania PE.



Rys.27. Zależność krótkiego czasu relaksacji poprzecznej T_2' w temp. 45°C od procentowej zawartości nadtlenku użytego do sieciowania PE.

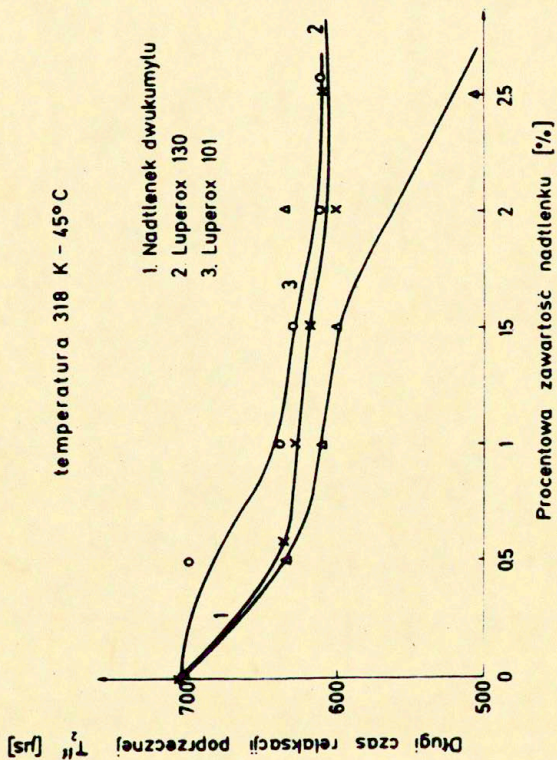


Rys.28. Schemat obrazujący zmniejszanie się gęstości fazy amorficznej na skutek wzrostu krystaliczności; a/ sytuacja wyjściowa, b/ sytuacja po wzroście krystaliczności.

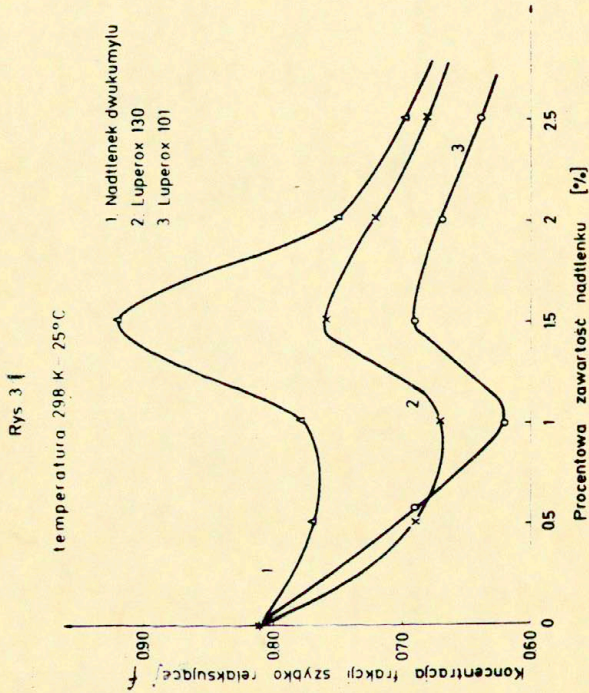


Rys.29. Zależność długiego czasu relaksacji poprzecznej T_2'' w temp. 25°C od procentowej zawartości nadtlenku użytego do sieciowania PE.

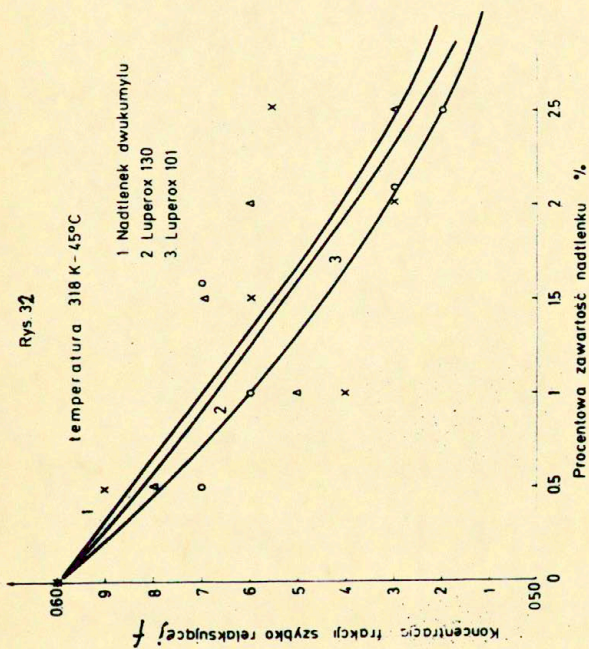
Rys.30



Rys.30. Zależność długiego czasu relaksacji poprzecznej T_2'' w temp. 45°C od procentowej zawartości nadtlenu użytego do sieciowania PE.



Rys. 31. Zależność koncentracji frakcji szybko relaksującej f w temp. 25°C od procentowej zawartości nadtlenu użytego do sieciowania PE.



Rys.32. Zależność koncentracji frakcji szybko relaksującej f w temp. 45°C od procentowej zawartości nadtlenuku użytego do sieciowania PE.