

25/1981

Krzysztof A. Kunert

BADANIA WPŁYWU
DUŻYCH STĘŻEŃ NADTLLENKÓW
NA WŁASNOŚCI FIZYCZNO-MECHANICZNE
USIECIOWANEGO POLIETYLENU

Praca habilitacyjna

P. 269



WARSZAWA 1981

ISSN 0208-5658

Praca habilitacyjna

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 4 czerwca 1981r.

Zarejestrowana pod nr 25/1981



57088

Pracę tę dedykuję mojemu
synowi Marcinowi w USA



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 160 egz. Ark.wyd.6,6. Ark.druk. 8,25.
Oddano do drukarni w lipcu 1981 r.
Nr zamówienia 386/0/81

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul.Śniadeckich 8

WPROWADZENIE

Niniejsze opracowanie zawiera obszernie wyniki różnych badań przeprowadzonych przeze mnie nad usieciowanymi poliolefinami. Badania te miały na celu zbadanie struktury i własności tych polimerów za pomocą różnych metod badawczych oraz ewentualnie znalezienie optymalnie sieciujących związków chemicznych.

W niniejszej pracy zamieszczone zostały rezultaty badań nad wysoko usieciowanym chemicznie polietylenem produkcji polskiej o niskiej gęstości. Ponadto podjęto próby interpretacji dość szczególnych struktur powstałych w przygotowanym przeze mnie polimerze pod wpływem różnych dawek środka sieciującego. W miarę możliwości starałem się własności usieciowanego polietylenu tłumaczyć w oparciu o nasze spostrzeżenia uczynione w czasie badań nad strukturą i własnościami innego poliolefinu, a mianowicie usieciowanego polipropylenu.

WSTĘP

Mimo popularności jaką usieciowany polietylen zdobył sobie na świecie, wyniki badań fizyczno - mechanicznych tego polimeru nie są zbyt często publikowane w literaturze fachowej. W związku z tym istnieje wiele niejasności na temat struktury i własności fizyczno-mechanicznych usieciowanego w sposób chemiczny a nie radiacyjny polietyleny.

Jedynym, dostępnym dla mnie, opracowaniem własności fizyczno-mechanicznych polietyleny o niskim stopniu usieciowania są prace Manleya T.R. i Qayyuma M. M. [1,2,3]. Podobnych badań nad polietylenem o niskiej gęstości i wysokim stopniu usieciowania nie znalazłem w literaturze. Badania Manleya nie zostały jednak przeprowadzone wyczerpująco, co jest zrozumiałe z uwagi na obszerność tematu. W związku z tym podjęliśmy się ponownie zbadać wyżej wymienione własności, koncentrując się szczególnie na własnościach mechanicznych i badaniach fizycznych polskiego wysokociśnieniowego polietyleny o wysokim stopniu usieciowania. Badania eksperymentalne polietyleny usieciowanego zawęziliśmy

do dużych zawartości żelu / w granicach 60-90% /. gdyż zakres ten ma znaczenie praktyczne.

1. CEL PRACY NA TLE AKTUALNYCH BADAN

1.1. Własności fizyczno - mechaniczne polietylenu usieciowanego.

Z polietylenu sieciowanego metodą chemiczną czyli nadtlenkami otrzymuje się wiele produktów jak pręty, osłony kablowe, rury i elementy codziennego użytku. Przedmioty te cechuje wyższa temperatura pracy ciągłej do około 90°C. Na przykład izolacja z polietylenu usieciowanego - PEU wytrzymuje krótkie przeciążenia w temperaturze 130°C, oraz szoki termiczne do 250°C. Poza tym PEU poza innymi cechami dodatnimi posiada bardzo małe pełzanie. Szerzej własności PEU i jego przetwórstwo opisano w pracy [4].

Do sieciowania polietylenu używa się nadtlenuków organicznych. Wchodzące w grę nadtlenuki mają zbliżoną energię aktywacji rzędu 36-40 kcal/mol [4]. Poza tym ich aktywność w procesie sieciowania tzn. reaktywność powstających rodników względem polietylenu jest zbliżona. Natomiast szybkość rozpadu nadtlenuku lub stopień przereagowania nadtlenuku jest zależny od rodzaju polietylenu, który w tym przypadku jest rozpuszczalnikiem tych związków. Od typu polietylenu faktycznie zależy czas półtrwania nadtlenuków w danej temperaturze.

O ile czasy półtrwania nadtlenuków w niskomolekularnych roztworach zostały dokładnie zbadane [4], jak również badano aktywność chemiczną tych związków 5, o tyle wpływ nadtlenuków na własności mechaniczne, reologiczne, fizyczne i strukturę polietylenu usieciowanego nie był dotąd zbyt dokładnie badany.

Działanie nadtlenuku w polietylenie podajemy na schemacie teoretycznym na następnej stronie.

Praktycznie trudno jest ustalić wszystkie reakcje zachodzące podczas sieciowania.

Sieciowanie polietylenu jest reakcją następczą, gdyż rozpad nadtlenuku jako najwolniejszy etap procesu limituje szybkość całej reakcji.

1. $R' + R'$ rozpad nadtlenu
2. $R' + PH$ $RH+P'$ oderwanie wodoru
3. $R' + P'$ $R - P$
4. $R' + R'$ $R - R$
5. $P' + P'$ $P - P$ sieciowanie.

Badania widm w podczerwieni przeprowadzone na sporządzonych przez mnie próbkach usieciowanego polietylenu nie wykazały, aby reszta nadtlenuka wbudowywała się w łańcuch polietylenu [6]. Stwierdzono natomiast brak zmian liczby grupy CH_3 , co może świadczyć, że sieciowanie PEu zachodzi przekrojami. W związku z tym można przyjąć, że reakcja 3. ze schematu sieciowania nie zachodzi. Teoretycznie 2g nadtlenu dwukumylu w 100g PE dają 350ml metanu [7], a w masie polietylenu po rozkładzie nie powinno zostawać więcej niż 0,02%. Stąd można przyjąć, że całość nadtlenu podczas sieciowania w temperaturze rzędu 150-200°C rozkłada się na gaz.

Badania własności fizyczno-mechanicznych przeprowadzono zasadniczo tylko dla zakresu stężenia nadtlenu od 0,1 do 0,7% w polietylenie [1,2,3]. Innych prac na temat sieciowania chemicznego w literaturze fachowej nie zdołano znaleźć. Zakres powyższych stężeń nadtlenu ma duże znaczenie poznawcze, nie jest to jednak zakres stężeń stosowany przy praktycznym sieciowaniu polietylenu. Dlatego też w naszej pracy zastosowaliśmy zakres stężeń nadtlenu od 0,5 do 2,5%.

W praktyce przy sieciowaniu polietylenu na osłony kabli stosuje się 2-2,5% wagowych nadtlenu dwukumylu [7]. Badania fizyczno-mechaniczne wykonane w pracach [1,2,3] opierały się na polietylenie o wysokiej gęstości sieciowanym w procesie Engla [1,4]. Dlatego też może on się nieco różnić od polietylenów sieciowanych innymi technikami [4]. W poniżej omówionych badaniach zastosowaliśmy dostępny w Polsce polietylen o niskiej gęstości /wysoko ciśnieniowy/, który posiada więcej rozgałęzień niż PE o wysokiej gęstości.

Jak wykazały badania [1] gęstość PE usieciowanego maleje wraz ze wzrostem stężenia nadtlenu od 0,1 do 0,7%. Dlaczego to jednak następuje nie wyjaśniono w pracy [1]. W pracy [8] w odniesieniu do obniżenia się gęstości radiacyjnie sieciowanego

polimeru podano, że może to być powodowane powstaniem grup winylowych w PEu lub powstaniem odgałęzień w łańcuchu głównym PE na skutek naświetlania. Zawartość frakcji żelowej wraz ze wzrostem ilości nadtlenu zwiększa się lecz nie wprost proporcjonalnie. Należy zaznaczyć, że w zależności od rozpuszczalnika otrzymuje się różne zawartości frakcji żelowej. Początkowo wzrost ilości frakcji żelowej do około 0,3% nadtlenu jest szybki, a następnie maleje. Dalej wzrost żelu jest bardzo powolny i nieproporcjonalny do wzrastającej ilości nadtlenu. Zależność zawartości frakcji żelowej od zawartości nadtlenu nie jest zupełnie jasna. Początkowy proporcjonalny wzrost frakcji żelowej jest zrozumiały, gdyż każde nowe wiązanie wpływa na wzrost tej frakcji. Większa ilość wiązań pomiędzy dwiema mikrocząsteczkami już związanymi nie zwiększa ilości frakcji żelowej i stąd mamy prawdopodobnie powyżej 0,3% nadtlenu nieproporcjonalny wzrost frakcji żelowej /rodzaj plateau/. Ponadto może zaistnieć pewna degradacja, która ma wpływ na spłaszczenie się krzywej zależności ilości żelu od ilości zastosowanego do sieciowania nadtlenu [4].

Własności mechaniczne polietylenu usieciowanego nie są dobrze opracowane [4]. W pracy [1] podano, że dynamiczny moduł /ścinnania/ dla PEu maleje wraz ze wzrostem ilości nadtlenu w temperaturze pokojowej. Powyżej temperatury topnienia krystalitów w PEu nie zachodzi żadna wyraźna korelacja między zawartością nadtlenu a modułem sprężystości. Wy tłumaczenia tego zjawiska nie podano, wynikało by jednak, że zasadniczą rolę w PEu do temperatury topnienia krystalitów spełniają w tym polimerze krystality. Praca [9] podaje, że powyżej temperatury topnienia krystalitów w PEu nie obserwuje się wyraźnej korelacji między zawartością nadtlenu a modułem sprężystości. Jak z tego widać poglądy na tę sprawę są różne.

Wraz ze wzrostem zawartości nadtlenu spada temperatura topnienia krystalitów w PEu [1,8]. Mandelkern [8] tłumaczy to zjawisko zmniejszaniem się ilości łańcuchów w polu krystalicznym na skutek sterycznych warunków wprowadzonych przez sieć w masie łańcuchów PE. To powoduje dodatnią entropię powtarzającej się jednostki krystalicznej. Ponadto usieciowania powodują wzrost entropii topnienia na jeden mol powtarzającej się jed-

nostki łańcucha. Wytrzymałość na zerwanie PEu maleje wraz ze wzrostem zawartości nadtlenu, zależność ta w badaniach Manley'a [1] nie jest jednak zbyt wyraźna. Podobnie wartość wydłużenia do zerwania spada wraz ze wzrostem ilości nadtlenu [1]. Jest to zjawisko wspólne dla wszystkich układów usieciowanych. Dla opisanych powyżej niekompletnych własności mechanicznych PEu nie znaleziono w literaturze żadnych interpretacji strukturalnych.

Różnicowa analiza termiczna [2] wykazuje, że temperatura topnienia krystalitów obniża się wraz ze wzrostem ilości nadtlenu. To samo dotyczy ciepła topnienia, ciepła krystalizacji temperatury krystalizacji. Sytuacja jest różna, gdy usieciowanie prowadzi się radiacyjnie poniżej temperatury topnienia PE [8]. W tym przypadku temperatura topnienia krystalitów nie spada wyraźnie wraz ze wzrostem zawartości frakcji żelowej. Powodem tego jest prawdopodobnie różnica w stanie skupienia PE podczas sieciowania oraz w sposobie uzyskiwania wolnych rodników. Chemiczne sieciowanie przebiega w stopie i następnie występuje krystalizacja podczas chłodzenia usieciowanego stopu. Krystalizacja ta widocznie jest modyfikowana przez istniejącą sieć czy pozostałości po nadtlenukach. W procesie radiacyjnym sieciowania, sieciowanie prowadzi się w ciele stałym i prawdopodobnie stąd wynika różny wpływ sieci na krystalizację. Badania rentgenowskie w odniesieniu do sieciowania chemicznego PE mogły by w pewnym stopniu wyjaśnić ten problem. Za pomocą termograwimetrii [2] ustalono szereg ciekawych cech usieciowanego PE. Stwierdzono, że w zakresie temperatur 150-170°C występuje reakcja rozrywania się słabych wiązań w PEu. Temperatura ta maleje wraz ze wzrostem ilości nadtlenu w PE. Słabe wiązania w PEu składają się głównie z hydronadtlenków i nadtlenuków, które rozrywają się powodując powstanie mikrocząsteczkowych węglowodorów typu butanu lub heptanu. Po rozerwaniu się słabych wiązań termiczna stabilność PEu wzrasta. Druga reakcja zachodzi w temperaturze 300-375°C i jest reakcją szybkiej degradacji na skutek utleniania się wszystkich łańcuchów węglowodorowych.

Badania dynamiczne stopów polietylenu sieciującego się [3] dają możliwość wyznaczenia kinetyki sieciowania w zależności od ilości stosowanego nadtlenu i temperatury, z tym jednak, że

interpretacja kinetyki sieciowania PE jest bardzo złożona [10,11]. Można przyjąć, że z całej grupy reakcji towarzyszących sieciowaniu PE [12], urzędzeniami mechanicznymi mierzymy w stopie reakcję końcową sieciowania.

Zagadnienie doboru samego polietylenu do sieciowania też ma swoje znaczenie. Przy polimerze takim jak polietylen nisko-cząsteczkowym długo mniemano, że miejsca rozgałęzień /trzeciorzędowy węgiel/ są wyjątkowo nieodporne na działanie rodników i sprzyjają sieciowaniu. Później stwierdzono, że rozgałęzienia mogą wprowadzać przeszkody steryczne, które utrudniają sieciowanie [13] lub umożliwiają degradację. Liniowy nierozgałęziony polietylen np. polietylen o dużej gęstości, a więc o dużym ciężarze cząsteczkowym może być podatniejszy na sieciowanie, a także wymaga mniej nadtlenu w porównaniu do polietylenu o małym ciężarze cząsteczkowym. Czynniki decydującymi przy wyborze polietylenu do sieciowania jest ilość rozgałęzień, ciężar cząsteczkowy i rozrzut ciężaru cząsteczkowego, gdyż od tych parametrów zależy wielkość i szybkość sieciowania jak i też stopień degradacji. Szerzej opisano te zagadnienia w pracy [4].

1.2. Własności wytrzymałościowe układów usieciowanych.

Wpływ usieciowania na własności wytrzymałościowe tworzywa pełniej opracowany jest teoretycznie i wyjaśniony w odniesieniu do elastomerów. Dla plastomerów i termoutwardzalnych tworzyw dokonano tego w mniejszym stopniu, natomiast dla polietylenu brak jest takiego opracowania. Pierwsze próby takiego opracowania dla polietylenu uczynił Walasek [14].

W dużym przybliżeniu kinetyczna teoria sprężystości kauczuku usieciowanego, dotyczy sieci idealnej nie zawierającej defektów może być użyta jako wskaźnik własności wytrzymałościowych kauczuku usieciowanego [15,16]. Dla wytrzymałości na rozciąganie z teorii tej wynika następujące równanie:

$$/1/ \quad \sigma = \frac{\rho R T}{\bar{M}_c} \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n} \right) \left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L}{L_0} \right)^2 \right]$$

gdzie σ naprężenie w stosunku do początkowego przekroju próbki, ρ gęstość, R stała gazowa, T temperatura bezwzględna w K, M_c średni liczbowy ciężar cząsteczkowy polimeru pomiędzy węzłami sieci, M_n średni liczbowy ciężar cząsteczkowy polimeru przed usieciowaniem, L_0 długość próbki przed rozciąganiem, L długość próbki po rozciąganiu. Wydłużenie kauczuku usieciowanego zdefiniowane jest wyrażeniem w nawiasach kwadratowych. Jest ono praktycznie większe niż dla plastomerów i dlatego wzór ten między innymi nie jest prawdziwy dla polietylenu usieciowanego. Wyrażenie $2M_c$ jest współczynnikiem biorącym pod uwagę defekty struktury usieciowanej takiej jak wolne łańcuchy.

Pierwszymi autorami, którzy uwzględnili wpływ defektów takich jak pętle i swobodne łańcuchy na własności mechaniczne układów usieciowanych byli Ziabicki i Klonowski [17,18,19] oraz Tonelli i Helfland [20,21]. Natomiast jedyną pracą ujmującą wpływ całej możliwej gamy defektów sieci na własności sprężyste polietylenu, przy założeniu, że sieć składa się z węzłów czterofunkcyjnych jest praca Walaska [14]. Walasek zakłada, że za elastyczne własności sieci odpowiada część efektywna żelu tzn. zbiór takich łańcuchów, z których obu końców prowadzą co najmniej dwa nieprzecinające się trakty zbieżące do nieskończoności, czyli do brzegów próbki. Częścią nieefektywną żelu są defekty sieci. Za efektywne węzły autor ten uważa takie węzły, z których co najmniej trzy niezależne trakty prowadzą do nieskończoności, inne kombinacje topologiczne węzłów są już defektami [14]. Dalej Walasek uważa, że przy łączeniu się łańcuchów przekrojami, a nie końcami łańcuchów /tak jak to się dzieje w polietylenie/, liczba defektów wzrasta wraz z gęstością usieciowania, co ma wpływ na własności elastyczne sieci. Wydaje się jednak, że nie wzrost gęstości usieciowania w sposób praktyczny może powodować powstawanie defektów sieciowych lecz tylko zwiększająca się ilość środka sieciującego. W świetle ostatnich badań, które opiszemy nieco dalej, traktowanie sieci efektywnej polimeru jako sięgającej swoimi traktami z jednego węzła brzegów próbki jest zbyt idealizowaniem, gdyż w niektórych polimerach sieć składa się z oddzielnych faz /domen/, z których trakty nie mogą wychodzić do brzegów próbki. Dalej autor [14] stwierdza, że obszarem, w

którym potencjał elastyczny sieci idealnej różni się zasadniczo od potencjału sieci z defektami jest zakres małej gęstości usieciowania. Dzieje się to dlatego, gdyż w tym zakresie sieć jest najbardziej zdefektowana przez istnienie dużej liczby swobodnych łańcuchów. Przy większych gęstościach usieciowania różnice te są mniejsze. Ogólnie jednak biorąc teoria ta przewiduje, że wraz ze wzrostem gęstości usieciowania potencjał elastyczny sieci rośnie mimo wzrostu ilości defektów.

Mimo, że tego rodzaju wnioski jest niezgodny dla szczególnego przypadku własności sprężystych polietylenu i polipropylenu usieciowanego, gdyż potencjały elastyczne tych polimerów maleją wraz ze wzrostem gęstości usieciowania, to jest to jednak jedyna teoria, którą można się jakościowo posłużyć w celu interpretowania niektórych własności sprężystych poliolefin usieciowanych.

Kinetyczna teoria sprężystości kauczuku usieciowanego przewiduje dla modułów sprężystości następujące wyrażenia:

$$/2/ \quad G = \frac{\rho RT}{M_c}$$

$$/3/ \quad E = \frac{3\rho RT}{M_c}$$

Zgodnie z tą teorią, jak i teorią Walaska, moduł sprężystości układu usieciowanego wraz ze wzrostem stopnia usieciowania rośnie, tzn. M_c maleje. Przy dużych deformacjach teorie te [15,16] niedokładnie przewidują kształt krzywej naprężenie wydłużenie kauczuku usieciowanego. Logicznym też jest zjawisko występujące w kauczuku usieciowanym, że wraz ze wzrastaniem stopnia usieciowania wydłużenie przy zerwaniu maleje. Mniej logicznym jest zachowanie się wytrzymałości na rozciąganie kauczuku usieciowanego. Mianowicie, przy małych ilościach środka sieciującego 0-2,0% wytrzymałość wykazuje maksimum a następnie przy większych ilościach środka sieciującego np. siarki stopniowo spada do wartości niższej niż dla czystego kauczuku [22-27]. Spadek wytrzymałości przy wzroście stopnia usieciowania kauczuku usieciowanego częściowo tłumaczy się rozrzutem

ciężaru cząsteczkowego M_c między węzłami sieci, co powoduje, że przy wzrastającej gęstości usieciowania zmniejsza się ilość łańcuchów pomiędzy węzłami, które przenoszą naprężenie i które najwcześniej pękają. Przypuszcza się także, że istnieje duża różnica własności mechanicznych pomiędzy siecią z węzłami trójfunkcyjnymi, która powinna mieć większe wydłużenie do zerwania niż sieć z węzłami czterofunkcyjnymi.

Wytrzymałość na zerwanie zgodnie z niektórymi teoriami [28-30] powinna być proporcjonalna do efektywnej ilości usieciowań łańcucha na jednostkę objętości v_e lub do v_e^2 przy małym stopniu usieciowania, ale przed osiągnięciem maksimum wytrzymałości na zerwanie. Eksperymentalnie udowodniono, że wykładnik potęgowy 0,6 lub 0,5 świadczy o różnej topologii usieciowania [31,32]. Zależności te mają dla nas małą wartość, gdyż dotyczą zagadnienia małego stopnia usieciowania. Teoretycznie v_e zależy od ciężaru cząsteczkowego pomiędzy węzłami sieci w sposób następujący:

$$/4/ \quad v_e \cong \frac{QN_0}{M_c}$$

gdzie N_0 jest liczbą Avogadry.

1.3. Wpływ usieciowania na moduł statyczny

Wszystkie informacje na ten temat dotyczą elastomerów, przy których moduł w zakresie kauczukopodobnym, tzn. powyżej temperatury zeszklenia wzrasta wraz ze wzrostem stopnia usieciowania. Niestety zjawiska tego, jak wynika z obecnych badań, nie spotykamy ani przy polietylenie usieciowanym, ani przy poli-propylenie usieciowanym. Przy dużych stopniach usieciowania następuje wzrost temperatury zeszklenia elastomerów i tworzyw termoutwardzalnych, co jest zupełnie logiczne, gdyż sieciowanie zmniejsza swobodę ruchów makrocząsteczkowych, a tym samym wolną objętość. Przesunięcie temperatury zeszklenia powoduje, że spadek modułu następuje w wyższych temperaturach. Poniżej temperatury zeszklenia T_g wpływ usieciowania na moduł jest znikomy.

1.4. Wpływ sieciowania na dynamiczny moduł sprężystości

Zarówno duże jak i małe usieciowanie ma powodować duże zmiany modułu dynamicznego. Moduł ten wraz ze wzrostem stopnia usieciowania rośnie [33]. Drugim parametrem czułym na sieciowanie jest tłumienie [34-36]. W temperaturach powyżej T_g tłumienie zmniejsza się wraz ze wzrostem usieciowania. Dane uzyskane dla żywicy fenolowoformaldehydowej sieciowanej heksametylenotetraaminą wskazują na równomierny wzrost modułu sprężystości wraz ze wzrostem stosowanej "heksy". Maksimum tłumienia czyli T_g przesuwają się w kierunku wyższych temperatur ze wzrostem zawartości "heksy" w żywicy, aby w końcu zniknąć [37]. Takie same zmiany zachodzą w żywicach epoksydowych [38]. Należy zaznaczyć, że w polimerach termoutwardzalnych struktura sieci jest tak heterogeniczna, że występują dwie fazy [33,39,40,41]. Składają się one z fazy mikrożelowej zanurzonej w matrycy szkieletu usieciowanego. Układy te dają podwójne maksimum tłumienia co dowodzi istnienia dwufazowej struktury [42]. W elastomerach podobne zjawisko układu mikroheterogennego składającego się z mikroobszarów o różnej gęstości sieciowania stwierdzono, w sieciowanym polibutadienie [43].

Stosownie do kinetycznej teorii elastyczności kauczuku usieciowanego [15,16,44,45] równowagowy dynamiczny moduł ścinania wyrażony jest zależnością

$$/5/ \quad G = \left(\frac{\bar{r}^2}{r_0^2}\right) \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right),$$

gdzie \bar{r}^2/r_0^2 jest stosunkiem średniej kwadratu odległości między węzłami sieci i średniej kwadratu odległości końców łańcucha w stanie nieusieciowanym, czyli tzw. współczynnikiem kontrakcji, który na ogół wynosi 1. Czynniki $2M_c/M_n$ jest jak we wzorze /1/ współczynnikiem korekcyjnym ujmującym wpływ wolnych łańcuchów. Upraszczając powyższy wzór można napisać, że

$$/6/ \quad G \approx \frac{\rho RT}{M_c} \approx nRT \approx 2C_x RT$$

gdzie n jest liczbą moli polimeru usieciowanego w jednostce

objętości, natomiast C_x liczbą moli czterofunkcyjnego środka sieciującego na jednostkę objętości polimeru. Zgodność teorii z praktyką wyrażona tymi wzorami jest zadawalająca przy niskich stopniach usieciowania jakie istnieją w gumie. Dla kauczuków o dużym stopniu usieciowania teoria przewiduje moduły o wiele za małe niż są w rzeczywistości [46,47]. Za pomocą tych wzorów można by w oparciu o pomiary modułu obliczyć M_c zasadniczy parametr struktury usieciowanej, niestety w związku z innym zachowaniem się modułu polietylenu usieciowanego w funkcji stopnia usieciowania pkt.1.1. stało się to niemożliwe.

Ograniczony zasięg powyższej teorii spowodował konieczność znalezienia pewnych zależności dla układów wysoko usieciowanych, takich jak żywice epoksydowe, lub żywice fenolowoformaldehydowe. Nielsen [42] zaproponował następujące wyrażenie empiryczne dla polimerów wysoko usieciowanych,

$$/7/ \quad \log_{10} G \cong 7,0 + \frac{2430}{M_c}$$

Nie znajduje ono zastosowania dla polimerów sieciowanych monomerami dwuwiniłu [47]. W związku z tym znaleziono inne wyrażenie empiryczne, które jednak nie jest spełniane w żywicach epoksydowych [33]

$$/8/ \quad \log_{10} = 700 + 23,60 X_x$$

gdzie X_x - frakcja molowa usieciowanych atomów, M_x - ciężar trójfunkcyjnego atomu w sieci plus atom wodoru, M_c - ogólny ciężar cząsteczkowy sieci między węzłami.

Jak z powyższych rozważań wynika żadna z dotychczas opracowanych teorii lub równań empirycznych nie uwzględnia własności typowych dla poliolefin usieciowanych.

1.5. Obliczanie efektywnej gęstości usieciowania

Jak wiadomo najważniejszym parametrem strukturalnym wpływającym na własności usieciowanego polimeru jest oprócz fizycznych własności wyjściowego polimeru, rodzaj i ilość wiązań poprzecznych, czyli tzw. efektywna gęstość usieciowania. Wyraża się ona w molach na gram lub cm^3 polimeru [48]

$$/9/ \quad v = \frac{1}{M_c} \quad [\text{mol/g}]$$

lub

$$/10/ \quad v' = \frac{\rho}{M_c} \quad [\text{mol/cm}^3]$$

gdzie ρ - oznacza gęstość.

Ten podstawowy parametr można wyznaczyć za pomocą różnych metod, z których podane zostaną tutaj tylko niektóre.

1. Metody oparte na pomiarach naprężenia przy różnych odkształceniach próbki.
2. Metody oparte na pomiarach pęcznienia równowagowego.
3. Inne metody jak np. metoda chemiczna [48].

Do pierwszej grupy należą metody oznaczania efektywnej gęstości usieciowania na podstawie pomiarów stałej elastyczności C_1 oraz modułu równowagowego E . Można tu stosować wzór /1/, ze względu jednak na duże odstępstwa wulkanizatów i polimerów usieciowanych od statycznej teorii elastyczności kauczuku usieciowanego większe zastosowanie znajduje zależność empiryczna ustalona przez Mooneya i Rivlena [49]

$$/11/ \quad F = 2A_0(\lambda - \lambda^{-2}) (C_1 + C_2 \lambda^{-1})$$

gdzie F - siła rozciągająca, λ - wydłużenie względne i C_1 oraz C_2 stałe elastyczne. Stała C_1 może być wykorzystana do obliczenia efektywnej gęstości usieciowania

$$/12/ \quad v = \frac{2C_1}{\rho RT}$$

Wartość stałej C_1 zależy nie tylko od gęstości usieciowania

kauczuku, ale również od składu wulkanizatu i temperatury pomiaru, w związku z czym należy wnosić odpowiednie poprawki [50]. A więc nie jest to metoda zupełnie wiarygodna i uniwersalna. Barteniew podał inną zależność wiążącą naprężenie ze stopniem wydłużenia próbki [51]

$$/13/ \quad \sigma = \frac{F}{A_0} = E_m (1 - \lambda^{-1})$$

gdzie: F - siła, A_0 - przekrój próbki, E_m - moduł równowagowy. Na podstawie pomiarów modułu równowagowego można wyznaczyć efektywną gęstość usieciowania zgodnie ze znaną zależnością.

$$/14/ \quad v = \frac{E_m}{3\rho RT}$$

Drugą grupę metod oceny efektywnej gęstości usieciowania reprezentują sposoby oparte na pomiarach modułu próbek spęcznionych do stanu równowagi, np.

$$/15/ \quad \frac{P V_r}{2A_0(\lambda - \lambda^{-2})} = C_1 + C_2/\lambda$$

gdzie P - siła rozciągająca próbkę w kg , A_0 - powierzchnia przekroju niespęcznionej próbki w m^2 , V_r udział objętościowy polimeru w spęcznionej próbce, C_1, C_2 stałe w kg/m^3 . W przypadku próbek spęcznionych do stanu równowagi $C_2 = 0$ [50]. Związek między C_1 , a liczbowo średnią masą łańcucha sieci $M_c/\text{kg}/\text{mol}$ ujmuje wzór

$$/16/ \quad 1/2 M_c = C_1/(\rho RT)$$

Można stosować także równanie Florego, Rehnera [52]

$$/17/ \quad v = \frac{1}{\rho V_0} \frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \mu v_r^2}{v_r^{1/3}}$$

gdzie V_0 objętość molowa rozpuszczalnika, a μ parametr Hugginsa.

Do wyliczenia V tą metodą należy oznaczyć parametr Hugginsa zależny nie tylko od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika, ale także od stopnia usieciowania poprzez stałą C_1 , mianowicie [53]

$$/18/ \quad \mu = \frac{1}{V_r} - \frac{\ln(1-V_r)}{V_r^2} - \frac{2V_0 C_1 V_r^{1/3}}{RTV_r^2}$$

co powoduje, że nie jest ona obiektywna. Porównanie obu metod wykonano w pracy [54] na pięciu różnych kauczukach. Wyniki tej pracy wykazały, że metody te nie dają porównywalnych wyników wielkości efektywnej gęstości usieciowania, a więc nie wiadomo jak stwierdził Ziabicki co się mierzy tymi metodami [55].

W związku z tym zrezygnowaliśmy z obliczania w polietylenie usieciowanym efektywnej gęstości usieciowania i zadowoliliśmy się oznaczaniem ilości żelu.

Niemozność dokładnego określenia ilości wiązań między łańcuchami plastomerów czy poliolefin jest tylko jedną z przyczyn wpływających na brak rozeznania wpływu sieciowania na własności tych polimerów. Drugim czynnikiem jest to, że obecnie tylko domyślamy się jedynie jakie są wiązania między łańcuchami tak w polietylenie usieciowanym jak i polipropylenie usieciowanym. Jak będzie się można przekonać dalej na podstawie naszych prac nad tymi polimerami, typ wiązania lub rodzaj mostku między łańcuchami ma decydujący wpływ na własności mechaniczne tych materiałów. Ponadto należy podkreślić, że podane tu fragmentaryczne elementy teorii układów usieciowanych nie obejmują wielu koncepcji opublikowanych na ten temat. Jednakże należy podkreślić, że żadna z dostępnych autorowi prac nie dotyczy usieciowanych poliolefin.

1.6. Podsumowanie

Sumując powyższe spostrzeżenia można stwierdzić co następuje:

1. Jak się wydaje nie badano wyczerpująco własności fizyczno-mechanicznych PEu w zakresie wyższych stężeń nadtlentków.
2. Podane statyczne własności mechaniczne nawet w zakresie małych stężeń nadtlentków są niekompletne.
3. Nie badano wyczerpująco mechanicznych własności dynamicznie PEu w zakresie małych stężeń nadtlentków. W zakresie dużych stężeń nadtlentków wogóle takich badań nie spotkano.
4. Nie istnieje wyczerpujące wyjaśnienie własności mechanicznych PEu, w oparciu o istniejące niekompletne dane strukturalne.
5. Nie znaleziono żadnej teorii, która tłumaczyłaby ilościowo lub jakościowo własności mechaniczne lub fizyczne usieciowanych poliolefin, a w szczególności PEu.
6. Jak się wydaje nie badano dokładnie zmian wymiarów kryształitów PE w zależności od stężenia zastosowanych nadtlentków.
7. Nie badano także za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego wysoko chemicznie usieciowanego polietylenu czy polipropylenu.
8. Nie przeprowadzono jak dotąd badań ultradźwiękowych usieciowanego polietylenu.

1.7. Zakres badań

1. Przygotowanie usieciowanego polietylenu.
2. Oznaczenie zawartości frakcji żelowej.
3. Badanie struktury w mikroskopie elektronowym.
4. Badania rentgenograficzne.
5. Oznaczenia deriwatograficzne.
6. Badania za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego.
7. Mechaniczne badania dynamiczne w funkcji temperatury.
8. Mechaniczne badania dynamiczne w funkcji częstotliwości od 0,005 do 5 Hz.
9. Mechaniczne badania dynamiczne w funkcji częstotliwości od 100 Hz do 900 Hz przy ścinaniu i ściskaniu.

10. Statyczne badania mechaniczne.

11. Badania ultradźwiękowe.

12. Obliczenia statystyczne.

W związku z tym, że użyte metody badań są typowe, nie opisano ich tu szczegółowo, skoncentrowano się natomiast na opisie wyników i ich interpretacji. Szczegóły na temat metod eksperymentalnych oraz wzorów i metod matematycznych obliczeń wyników można znaleźć w pracach, na których oparto poniższe opracowanie. Będą one cytowane przy każdym dalszych rozdziałach tej pracy.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Badania strukturalne PE usieciowanego

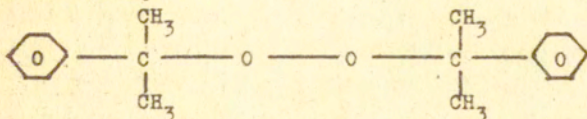
2.1.1. Przygotowania mieszanek PE do sieciowania

Do przygotowania mieszanek użyto polietylenu o małej gęstości i nazwie handlowej Petrolen typ WJG-47. Wskaźnik szybkości płynięcia, oznaczony wg PN-62/c-89069, wynosił dla stosowanego polietylenu 1,92 g/10 min, natomiast gęstość badana w kolumnie gradientowej wg PN-70/c-89035 wynosiła 0,919 g/cm³. Ciężar cząsteczkowy wynosił 32000 \bar{M}_n , natomiast ilość krótkich łańcuchów jako odgałęzień na 1000 C równa była - $M_g/1000C = 30$. Mieszanki przygotowano stosując cztery nadtlarki:

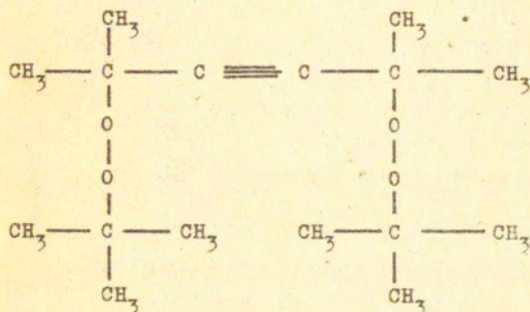
1. Nadtlenek dwukumylu o nazwie handlowej Di-Cup R o czystości 96-100%.
2. 2,5 dwumetylo /2,5 dwu /t-butylperoksy/ heksyn 3 o nazwie handlowej Luperox 130 i czystości 90%.
3. 2,5 dwumetylo /2,5 dwu /t-butylperoksy/ heksan 3 o nazwie handlowej Luperox 101 i czystości 90%.
4. a.a - bis /t-butylperoksy/ benzen o nazwie handlowej Perkadoks 14-40 i zawartości nadtlarku 40%, resztę stanowi węgiel wapnia.

Wzory strukturalne użytych nadtlenków są następujące:

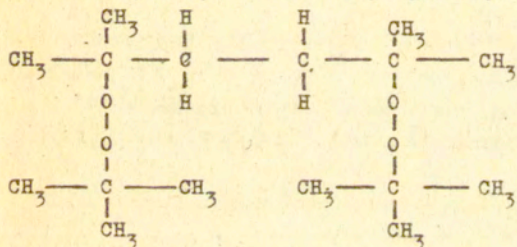
Nadtlenek dwukumylu



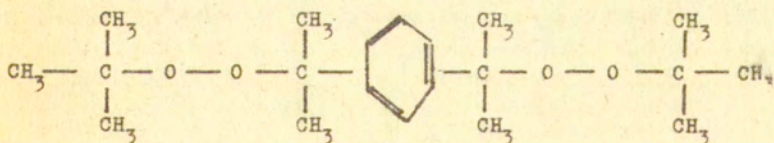
2,5 dwumetylo 2,5 dwa /t-butyloperoksy/ heksyn 3



2,5 dwumetylo 2,5 dwa /t-butyloperoksy/ heksan



α,α - bis /t-butyloperoksy izopropylo/ benzen



Dla potrzeb receptury wszystkie nadtlarki przeliczano na 100% czystości. Stosowano następującą recepturę:

PE - 100 cz.wag.

ZnO - 0,5 cz.wag.

kwaa stearynowy - 0,1 cz.wag.

Do badań, jak to wynika z przedstawionych wzorów strukturalnych, użyto nadtlarków o jednej grupie nadtlarkowej Di-Cup R, następnie nadtlarków mało różniących się budową chemiczną od siebie, jak Luperox 130 i 101 z dwoma grupami nadtlarkowymi oraz nadtlarku z pierścieniem aromatycznym. Do większości badań fizyko-mechanicznych użyto nadtlarków w ilości 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 % wagowych, w niektórych zaś badaniach trochę inne ilości, jak 0,1; 0,5; 1; 2,5 % wagowych.

Pierwszą czynnością przy przygotowaniu mieszanek do 1-szej serii badań było wytrząsanie odpowiedniej ilości PE, w naszym przypadku 2 kg z dodatkami, w celu równomiernego rozproszania się nadtlarku. Następnie tak przygotowane mieszaniny wytłaczano w wytłaczarce L/D w temperaturze 115°C, z tym że najwyższa temperatura, tzn. 120°C, panowała w trzeciej strefie wytłaczarki. Wytłoczone pręty następnie cięto, aby nadawały się do prasowania.

Mieszanie mieszanek do badań drugiej serii przeprowadzono w mikromieszarce Plasti-Corder, Bambury typ N-50 HNB. Parametry mieszania były następujące: liczba obrotów rotora 60 obr/min, temperatury mieszalnika 125°C i czas mieszania 7-12 min.

2.1.2. Prasowanie /sieciovanie/ [56]

Prasowanie płyt do pomiarów fizyko-mechanicznych wykonano w prasie hydraulicznej z płytami grzejnymi. Próbki prasowano w temperaturze $180 \pm 2^\circ\text{C}$ w czasie 12 min. pod ciśnieniem 200 kg/cm² i chłodzono pod ciśnieniem w przeciągu 10 minut w temperaturze 30°C. Z otrzymanych płyt wycinano wykrojnikami odpowiednie kształtki do badań mechanicznych. Czas i wysokość temperatury prasowania czyli sieciovania dobrano w oparciu o dane prospektowe nadtlarków, które zakładają, że należy użyć 8 czasów połowkowego rozpadu w danej temperaturze, aby usie-

ciowanie zaszło całkowicie. W naszym przypadku wzięto 10 czasów połówkowego rozpadu nadtlenu w temperaturze 180°C.

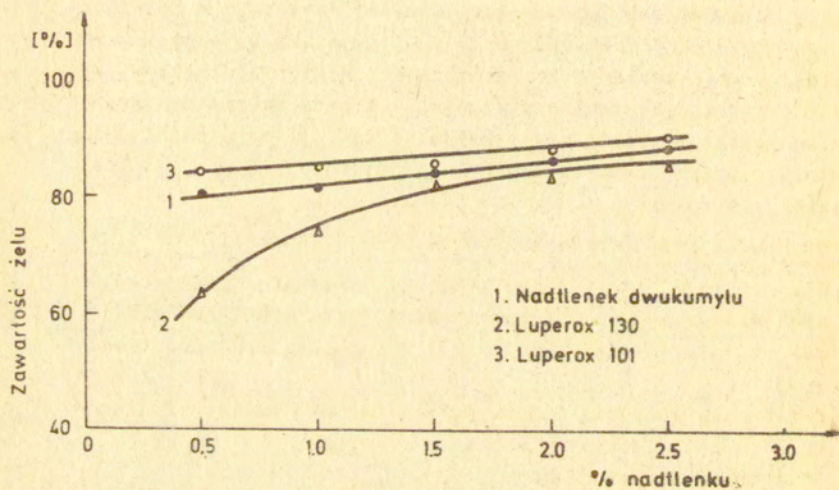
2.1.3. Oznaczanie zawartości frakcji żelowej [56,57]

Naważkę polietylenu usieciowanego umieszczono w kopercie z siatki miedzianej 100 mesh. Następnie gotowano próbkę pod ochłodnicą zwrotną przez 4 godziny w 150 ml ksylenu. Po wyekstrahowaniu, ksylen wylewano i próbkę zalewano 200 ml CH₃OH, gotując ją następnie przez 2 godziny. Po tym czasie próbki suszono w temperaturze 70°C przez 20 godzin. Następnie próbki ważono na wadze analitycznej. Wyniki podano w tablicy 1. Na rysunku 1 przedstawiono zależność między procentową zawartością nadtlenu, a stopniem usieciowania w procentach.

Tabela 1.

Wyniki badań zawartości frakcji żelowej

Oznaczenia próbki	Nadtlenek	Zawartość % nadtlenu	% frakcji żelowej
1a	Di-Cup R	0,5	81,9
1b		1,0	82,1
1c		1,5	85,2
1d		2,0	87,0
1e		2,5	89,4
2a	Luperox 130	0,5	64,0
2b		1,0	75,4
2c		1,5	83,3
2d		2,0	84,2
2e		2,5	86,5
3a	Luperox 101	0,5	85,7
3b		1,0	86,5
3c		1,5	87,7
3d		2,0	89,2
3e		2,5	91,3



Rys.1. Zależność między procentową zawartością naditlenków a procentową ilością żelu

Przedstawione na rysunku 1 zależności zawartości procentowej żelu w PE usieciowanym od udziału procentowego nadtlenu sieciującego wskazuje, że w zakresie stosowanych stężeń trzy przedstawione krzywe wskazują nieznaczne zmiany zawartości żelu przy jednocześnie bardzo wysokim stopniu usieciowania. Wyjątek stanowi krzywa 2 odnosząca się do Luperoxu 130, która w początkowym zakresie stężeń tego nadtlenu wykazuje stosunkowo małą zawartość żelu. Jak wynika z powyższych oznaczeń najbardziej efektywnym okazał się Luperox 101 czyli 2,5 dwumetylo /2,5 dwu/t-butyloperoksy/ heksan, następnie w kolejności występuje nadtlenek dwukumylu i na ostatnim Luperox 130. Ogólnie biorąc zdolność do sieciowania użytych nadtlenu jest bardzo wysoka. Jak wynika z rysunku 1 krzywe zawartości procentowej żelu znajdują się w zakresie tzw. spłaszczenia, jakie występuje przy większych ilościach nadtlenu. Pewne wytłumaczenie tego zjawiska podano w punkcie 1.1.

Otrzymane rezultaty można streścić następująco:

1. Nie istnieją duże różnice pomiędzy działaniem poszczególnych nadtlenu. Nadtlenek z jedną grupą nadtlenkową daje podobną ilość żelu co nadtlenki z dwiema grupami nadtlenkowymi.
2. W zakresie stężenia 0,5 do 2,5% nadtlenu zmiany zawartości żelu są małe /zakres plateau/.
3. Otrzymana zawartość żelu jest stosunkowo duża.
4. Nie obserwuje się żadnych przegięć krzywej zawartości żelu w funkcji stężenia nadtlenu w zakresie dużych stężeń tego czynnika, co może świadczyć, że wskaźnik ten nie jest czuły na zmiany w budowie sieci polietylenowej.

2.1.4. Badanie struktury w mikroskopie elektronowym [57,58]

Do badań użyto trzy próbki PEU o zawartości żeluz 0%, 61% i 91%. Materiał przygotowany w następujący sposób:

Próbki mrożono w temp. -186°C, w komorze próżniowej /napylarką/ i łupano metodą udurową. Następnie wybierano gładkie przełomy, które napyłano złotem i oglądano w mikroskopie elektronowym JMS-S1 Jeol. Dla interpretacji obrazu wybrano powiększenia 6000x.

Próbka 0% żeluz

fot.1 pow.6000 x W wybranych powiększeniach widać powierzchnię nieco pofalduwaną z dość licznymi, wąskimi, płytkimi spękaniem i nieregularnym przebiegu.

Próbka 61% żeluz

fot.2 pow.6000 x W próbce tej na powierzchni materiału zaobserwowano ziarniste wgłębienie, mniejsze jednak niż w próbce o 0% żeluz. Ponadto występują plackowate wgłębienia o nieregularnych kształtach. Część tych zmian wyraźnie występuje powyżej płaszczyzny przełamania, część zaś o równej wysokości poniżej powierzchni. Całość materiału zarówno w obszarze zmian plackowatych jak i pozostałych objęta jest bardzo drobnymi wgłębieniami.

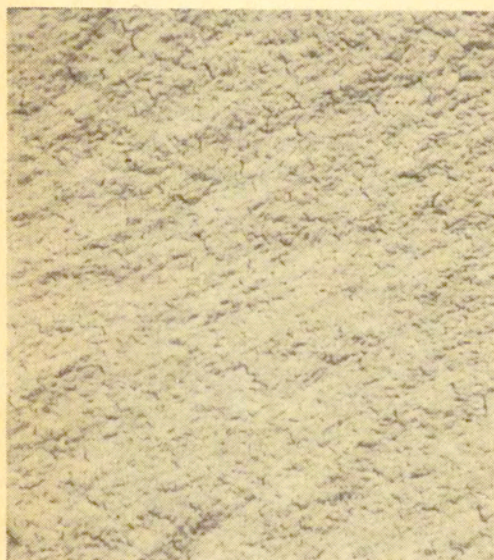
Próbka 91% żeluz

fot.3 pow.6000 x W próbce tej obserwowana powierzchnia pokryta jest małymi, drobnodziarnistymi wypukleniami identycznymi jak w próbce 61% żeluz. Zamiast jednak zmian plackowatych o nieregularnych obrysach w próbce 91% żeluz występują wgłębienia pierścienkowate w przybliżeniu o jednakowej wielkości, formując twory kraterowate.

Zdjęcie 1.

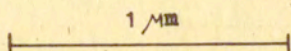
powiększenie 6000 x
zawartość żelu 0%

1 mm



Zdjęcie 2.

powiększenie 6000 x
zawartość żelu 61%



Zdjęcie 3.

powiększenie 6000 x
zawartość żelu 91%

1 μm



Analizując zdjęcia czystego polietylenu /zdjęcie 1/ należy stwierdzić, że w występujących płytkich zagłębieniach i pofałdowaniach znajduje prawdopodobnie swoje odbicie mikrostruktura materiału - lamele PE [59]. Ujemną cechą tego materiału są występujące mikrospeknięcia, niestety istnieją one w większości stałych polimerów.

Ciekawiej przedstawiają się zdjęcia usieciowanego polietylenu /zdjęcie 2/ o zawartości 61% żelu. Można przypuścić, że rozpatrywany przez nas polietylen jest układem trójfazowym, składającym się z fazy krystalicznej, amorficznej i fazy usieciowanej. Na zdjęciu 2, tak jak w czystym polietylenie, występują speknięcia i płytkie drobne pofałdowania, co może być odbiciem fazy krystalicznej tego materiału. Dochodzą do tego duże plackowate wgłębienia świadczące o istnieniu jak gdyby oddzielnej fazy PE. Może to być faza nieusieciowanego PE lub faza usieciowanego PE. Istnienie fazy usieciowanej w różnym stopniu w domenach zostało udowodnione dla kilku układów usieciowanych [43].

Wzrost stopnia usieciowania do zawartości żelu 91% powoduje zanik dużych wgłębień plackowatych. Pozwala to przypuszczać, że jedna faza zniknęła i chodzi tu prawdopodobnie o fazę amorficzną. Pierścieniowate małe wypukłości i zagłębienia istniejące na zdjęciu 3 przypuszczalnie są śladami jakiś zanieczyszczeń. Mogą to być drobinki ZnO wprowadzone z nadtlentkiem do PE.

Sumując powyższe spostrzeżenia można ogólnie stwierdzić co następuje:

1. We wszystkich podanych próbkach, tzn. tak w czystym jak i usieciowanym polietylenie występują speknięcia.
2. W polietylenie usieciowanym o zawartości żelu 61% stwierdzono jak gdyby występowanie dwóch faz.
3. Dwufazowość usieciowanego polietylenu przy dużych ilościach żelu zanika.

2.1.5. Badania rentgenograficzne [57,58]

Pomiary rentgenograficzne wykonywano w kamerze cylindrycznej o średnicy 114 mm, stosując promieniowanie CuK_{α} filtrowane folią Ni. Stosowano płaski preparat, umieszczony prostopad-

le do wiązki promieniowania pierwotnego. W kamerze oprócz preparatu badanego zawsze umieszczany był ten sam preparat wzorcowy, dający refleks na części filmu osłoniętej przed promieniowaniem pochodzącym od próbki badanej. Refleks ten był stosowany do sprawdzania mierzonych intensywności na rentgenogramach do wspólnej skali.

Rentgenogramy badano przy użyciu rejestracyjnego fotometru KIPP-MOLL. Zaczernienie rentgenogramu obliczano na podstawie zarejestrowanej intensywności przepuszczonego światła, stosując wzór:

$$/19/ \quad S = \frac{\ln(i_0/i)}{\ln(i_0/i_w)}$$

gdzie i_0 - intensywność światła padająca na film,
 i - intensywność światła przepuszczonego,
 i_w - intensywność światła przepuszczonego w miejscu, w którym zarejestrowano refleks pochodzący od preparatu wzorcowego.

Względną intensywność promieniowania rentgenowskiego przyjmowano w przybliżeniu równą wartości znormalizowanego zaczernienia:

$$/20/ \quad I \approx S$$

Stopień krystaliczności α wyznaczano na podstawie przybliżonego wzoru:

$$/21/ \quad \alpha = \frac{Y_{110}^\beta + Z_{200}^\beta}{X_a^\beta + Y_{110}^\beta + Z_{200}^\beta}$$

gdzie $X = I_1 - I_t$
 $Y = I_{110} - I_{a110}$
 $Z = I_{200} - I_{a200}$

w których: I_1 jest maksymalną intensywnością rozproszenia amorficznego, I_t - intensywnością tła w punkcie odpowiadającym maksimum amorficznemu, I_{hkl} - jest intensywnością w maksimum li-

ni o wskaźnikach hkl, zaś I_{ahkl} - jest intensywnością rozproszenia amorficznego w punkcie odpowiadającym maksimum odpowiedniej linii dyfrakcyjnej. Wartość I_{ahkl} wyznaczono na podstawie interpolacji liniowej.

Wartości h_{kl} są połówkowymi szerokościami linii dyfrakcyjnych o wskaźnikach hkl, zaś β_a jest połówkową szerokością krzywej rozproszenia amorficznego. Szerokości połówkowe wyznaczano bezpośrednio z krzywych fotometrycznych dla wartości intensywności światła przechodzącego, obliczanej wg wzoru:

$$/22/ \quad i_{1/2} = i_0 \exp(-\ln i_0 + \frac{1}{2} \ln i_m i_t)$$

gdzie i_m jest intensywnością światła przepuszczonego przez film w maksimum linii dyfrakcyjnej, natomiast i_t - jest intensywnością tła /dla krzywej amorficznej/ bądź intensywnością na linii odgraniczającej linię dyfrakcyjną od krzywej amorficznej.

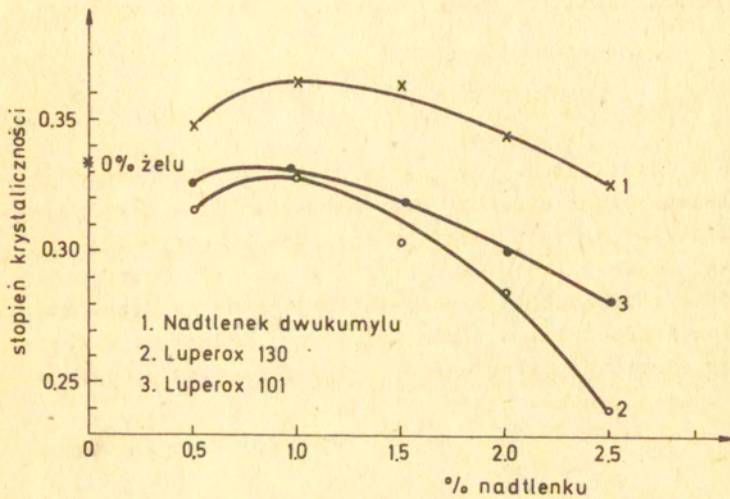
Odstępy płaszczyzn sieciowych obliczono ze wzoru Bragga. Wielkości krystalitów w kierunku prostopadłym do danej płaszczyzny sieciowej hkl oceniono w sposób względny, jako stosunek do wybranej próbki odniesienia.

$$/23/ \quad \frac{D_{hkl}}{D_{hkl}^0} = \frac{D_{hkl}^0}{\beta_{hkl}}$$

Przeprowadzono badania strukturalne dla wszystkich próbek otrzymanych bezpośrednio po sieciowaniu, oraz dla porównania, dla próbek uzyskanych przez wygrzanie materiału usieciowanego przez 6 godzin we wrzącej wodzie.

Wartość stopnia krystaliczności wyznaczono dla próbek surowych /czyli nie wygrzewanych/ przedstawiono w tabeli 2. Widać tu, że stopień krystaliczności usieciowanego polimeru wyraźnie zależy od rodzaju i stężenia nadtlenu użytego do sieciowania. Maksymalny stopień krystaliczności jest najwyższy w przypadku próbek sieciowanych przy zastosowaniu nadtlenu 1 /dwukumylu/ i jest większy od stopnia krystaliczności nieusieciowanego polietylenu w zakresie 0,5% zastosowanego nadtlenu. Najniższą krystaliczność wykazują próbki sieciowane za pomocą nadtlenu

2 /Luperox 130/. Rys.2 pokazuje przykładowo zależności stopnia krystaliczności od stężenia nadtlenków.



Rys.2. Zależność stopnia krystaliczności od procentowej zawartości nadtlenuku w PE /z badań rentgenowskich/

W tabelach 3 i 4 przedstawiono zależność odstępów płaszczyzn sieciowych d_{110} i d_{200} od stężenia i rodzaju nadtlenu użytego do sieciowania polietylenu. Z zamieszczonych wartości wynika, że zmiany odstępów płaszczyzn sieciowych kryształu są ogólnie biorąc nieznaczne. Jak wynika z tabeli 3, wartości d_{110} dla nadtlenu dwukumylu - 1 i Luperoxu 130 - 2 są nieznacznie większe niż dla Luperoxu 101 - 3. Obserwowano różnice przekraczającą granicę błędu doświadczalnego. Podobnie sprawa przedstawia się z d_{200} /tabela 4/. Dla nadtlenu dwukumylu - 1 i Luperoxu 130 - 2 notujemy nieznacznie mniejsze wartości niż dla polietylenu nieusieciowanego. Natomiast dla Luperoxu 101 - 3 wartości d_{200} są wyraźnie mniejsze dla PE usieciowanego, niż dla PE nieusieciowanego. Ogólnie biorąc wyraźne zmiany d_{110} i d_{200} przy stosowaniu Luperoxu 101 sugerują, że nadtlenek ten wprowadza zmiany w komórce krystalicznej PE.

Zmniejszanie się tych wartości dla obydwu płaszczyzn sieciowych mogłoby sugerować deformację komórki charakterystycznej kształtu, zachodzącą raczej poprzez zmianę kątów. Sugestię tę wspiera pojawienie się na rentgenogramie dodatkowych linii. W tabeli 5 podano wartości odstępów międzypłaszczyznowych dla czterech linii pojawiających się w wybranym fragmencie rentgenogramu. Jak widać, dwu z nich w ogóle nie można zauważyć na rentgenogramie nieusieciowanego polietylenu. Intensywność wszystkich tych linii wzrasta z przechodzeniem od nadtlenu 1 do 3, zaś ich położenie kątowe i związane z nim wartości odstępów płaszczyzn praktycznie nie zależą od rodzaju nadtlenu. Znaczy to, że linie te nie mogą pochodzić od domieszek, a muszą powstawać na skutek odchyień od symetrii komórki sieciowej kryształu polietylenu.

W tabeli 6 zamieszczono wartości względnej wielkości kryształu w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn sieciowych 110 i 200, odniesionych do wielkości kryształu próbki nieusieciowanej. Jak widać z tabeli 6, zmiany względnej wielkości kryształu są niewielkie. Na podkreślenie zasługuje fakt, że obserwowane różnice szerokości połowkowej są istotnie większe niż przedział błędów pomiarowych.

W tabeli 7 przedstawiono stopień krystaliczności próbek polietylenu wygrzewanych w wodzie, w zależności od rodzaju i stę-

zenia nadtlenu użytego do sieciowania. Porównując wyniki zamieszczone w tej tabeli z wynikami przedstawionymi w tabeli 2 łatwo można zauważyć, że stopień krystaliczności każdej z próbek wygrzewanych jest znacznie wyższy od stopnia krystaliczności odpowiedniej próbki surowej. Oznacza to, że podczas wygrzewania nastąpiła dodatkowa krystalizacja. Charakter zależności stopnia krystaliczności od stężenia nadtlenu pozostał przy tym niezmienny. Różnice stopnia krystaliczności, występujące przy różnych rodzajach nadtlenu uległy w tym wypadku zmniejszeniu. Jeżeli przyjąć, że próbki wygrzewane są bliższe stanu równowagi niż próbki surowe, można wyciągnąć stąd wniosek, że charakter chemiczny nadtlenu mało wpływa na stan równowagi, natomiast prawdopodobnie wpływa na kinetykę procesu krystalizacji polietylenu. Przyczyny pojawienia się maksimum krystaliczności przy pewnym stężeniu nadtlenu nie są w chwili obecnej oczywiste i wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga dalszych badań.

Zamieszczone w tabelach 8 i 9 wartości odstępów płaszczyzn sieciowych kryształu zmierzone w próbkach wygrzewanych, wykazują nadal bardzo małe różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami, można tu jednak zauważyć pewną tendencję do zmniejszania się wartości d_{hkl} ze wzrostem zawartości nadtlenu. Tendencja ta jest szczególnie wyraźna dla linii 110. Potwierdza to sugerowany przez Mandelkerna [8] wpływ usieciowania na niewielkie wprawdzie zmniejszenie kryształu.

Oprócz tego największe zmiany notuje się przy stosowaniu Luperoxu 101 - 3 podobnie jak poprzednio w próbkach nie wygrzewanych. Odstępy płaszczyzn sieciowych w stosunku do usieciowanego polietylenu są mniejsze dla tego nadtlenu, podczas gdy dla pozostałych niewiele różnią się w stosunku do nieusieciowanego polietylenu.

W tabeli 10 przedstawiono zależność względnej wielkości kryształu dla próbek wygrzewanych od charakteru i stężenia nadtlenu. Podobnie jak w przypadku próbek surowych, widoczne są tu różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami. Różnice te nie układają się jednak w systematyczny sposób.

W tabeli 11 podano wartości stosunku wielkości kryształu w próbce wygrzewanej do wielkości kryształu w odpowiedniej próbce surowej. Wszystkie zamieszczone tu wartości są bliskie

jedności, co oznacza, że zmiany wielkości kryształitów zachodzące przy wygrzewaniu są niewielkie. Niepokojące jest pojawienie się wartości mniejszych od jedności, które oznaczałyby, iż kryształy maleje. Fizycznie wydaje się to mało prawdopodobne, należy więc sądzić, że obserwowane różnice spowodowane są przez niejednorodność materiału próbek.

Brak istotnych zmian wielkości kryształitu podczas wygrzewania, przy wyraźnie zwiększającym się stopniu krystaliczności, może świadczyć o mechanizmie krystalizacji odbywającej się raczej przez powstawanie nowych niż wzrost istniejących kryształitów.

Jak widać z pomiarów krystaliczności metodą rentgenowską krystaliczność usieciowanego polietylenu wraz ze wzrostem stężenia nadtlenków maleje, za wyjątkiem nadtlenku dwukumylu, który daje maximum krystaliczności w zakresie 0,5%. Jak się przekonamy dalej - rozdziały 2.1.8 i 2.2.2 - maximum to jest regułą w przypadku przygotowanego do tych badań PEu. Niestety dokładne wyjaśnienie tego maximum jest w oparciu o nasze obecne badania niemożliwe. Prawdopodobnie jest ono powodowane przez specyficzną ilość lub jakość produktów rozkładu nadtlenków, które działają jako centra nukleacyjne. [60]

Stały spadek krystaliczności ze wzrostem stężenia środka sieciującego /co jest do pewnego stopnia równoznaczne gęstości usieciowania / pkt. 2.4. / zachodzi podobnie jak dla usieciowanego polipropylenu [61] oraz jak ma to miejsce dla polietylenu usieciowanego małymi ilościami nadtlenków [1]. Przy sieciowaniu radiacyjnym obserwuje się duży spadek krystaliczności jeżeli kryształy powstawały z naświetlonego stopu PE i bardzo mały spadek - jeśli naświetleniu poddano stały PE [8].

Z powyższych informacji można wyciągnąć pewne wnioski odnośnie tego zjawiska. Przy sieciowaniu chemicznym wprowadzone wiązania powodują nieregularność łańcuchów, opóźniając proces krystalizacji ze stopu i tym samym zmniejszając stopień krystaliczności. Powodem częściowego przyjęcia takiej hipotezy może być zanotowane w powyższych badaniach zjawisko zwiększania się proporcjonalnego krystaliczności na skutek wygrzewania. Ponadto wprowadzone wiązania mogą powodować zmniejszenie się ruchliwości łańcuchów w krystalizującym stopie PE i stąd mniejszą

możliwość ułożenia się ich w lamelę lub micelę.

Jak wynika z zamieszczonych badań sieciowanie w stopie nie tylko wpływa na stopień krystaliczności w zależności od zastosowanego nadtlenu, ale także na wymiary komórki charakterystycznej kryształu. Zmiany wymiarów komórki charakterystycznej kryształu w zakresie stężenia, w którym występuje duża aktywność środka sieciującego obserwowaliśmy także w usieciowanym polipropylenie [61,62]. Zjawisko to można wytłumaczyć następująco: w stopie PE lub polipropylenie nie następuje zupełne zniszczenie struktury kryształu lecz pewien specyficzny porządek krystaliczny nadal istnieje i w nim następuje usieciowanie, które po rekrytalizacji zmienia wymiary charakterystyczne kryształu. Natomiast różnice w tych zmianach są spowodowane tym, że w zależności od budowy środka sieciującego i jego aktywności, w danym środowisku otrzymujemy różne defekty sieci, różne odgałęzienia łańcuchów lub różne produkty degradacji tych środków i te elementy wbudowywane w strukturę jako defekty krystalitów powodują różne zmiany wymiarów tych jednostek. Na przykład w polipropylenie usieciowanym zmiany komórki charakterystycznej kryształu powstają w zakresie maksymalnej ilości żelu w tym materiale, a więc tam gdzie aktywność środka sieciującego jest największa; nie jest to jednak równoznaczne z największą ilością czynnika zastosowanego do sieciowania [60,61].

Naturalnie powyższe wyjaśnienia są fragmentaryczne, jednakże na obecnym etapie badań nad tymi polimerami nie istnieje możliwość podania innych wyjaśnień.

Reasumując powyższe spostrzeżenia należy stwierdzić, co następuje:

1. Podczas sieciowania chemicznego pewne czynniki związane z typem i ilością nadtlenu powodują wzrost krystaliczności PEu.
2. Intensywne sieciowanie chemiczne PE podobnie jak sieciowanie radiacyjne PE w stopie i sieciowanie chemiczne PE małymi ilościami nadtlenu zmniejsza krystaliczność tego polimeru.
3. Zmniejszanie krystaliczności następuje wraz ze wzrostem ilości żelu, jak to stwierdziliśmy dla sieciowanego przez

nas polietylenu i polipropylenu [58,62] .

4. W zależności od typu środka sieciującego i jego aktywności otrzymuje się różne zmiany wymiarów komórki charakterystycznej kryształu co zostało potwierdzone w naszych badaniach nad usieciowanym polipropylem [58,62] .

TABELA 2

Zależność stopnia krystaliczności próbek PE usieciowanego od stężenia i rodzaju nadtlenu /próbki surowe/

Nadtlenek Stęż. %	0	1	2	3
0	0,331	-	-	-
0,5	-	0,347	0,317	0,327
1,0	-	0,365	0,329	0,332
1,5	-	0,364	0,304	0,32
2,0	-	0,345	0,285	0,292
2,5	-	0,326	0,240	0,298

0 - czysty polietylen.

TABELA 3

Zależność d_{110} od stężenia i rodzaju nadtlenu
/próbki surowe/

Nadtlenek Stęż.,%	0	1	2	3
0	4,13	-	-	-
0,5	-	4,11	4,12	4,10
1,0	-	4,16	4,14	3,98
1,5	-	4,13	4,14	3,95
2,0	-	4,12	4,14	4,00
2,5	-	4,15	4,13	4,11

TABELA 4

Zależność d_{200} od stężenia i rodzaju nadtlenu
/próbki surowe/

Nadtlenek Stęż.,%	0	1	2	3
0	3,76	-	-	-
0,5	-	3,73	3,74	3,72
1,0	-	3,76	3,76	3,60
1,5	-	3,75	3,76	3,60
2,0	-	3,74	3,75	3,60
2,5	-	3,77	3,74	3,74

TABELA 5

Wartości odstępów międzypłaszczyznowych i kątów Bragga dla wybranych linii dyfrakcyjnych na rentgenogramach usieciowanego PE

0		1		2		3	
a	d	a	d	a	d	a	d
29.76	3.002	29.76	3.002	29.14	3.064	29.14	3.064
-	-	31.44	2.845	31.44	2.854	31.39	2.850
-	-	34.14	2.626	34.09	2.630	34.94	2.630
35.78	2.510	35.90	2.501	35.94	2.499	35.83	2.505

d - odstęp międzypłaszczyznowy

a - kąt Bragga

TABELA 6

Względny wymiar krystalitu usieciowanego PE
w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn /110/ i /200/
odniesiony do nieusieciowanego PE

Symbol	% nadtlenku	D/D_0 110	D/D_0 200
PE	0	1,0000	1,0000
1a	0,5	0,9661	1,1242
1b	1	1,0892	0,9679
1c	1,5	1,0892	0,9679
1d	2	1,0118	1,1529
1e	2,5	1,0240	0,9679
2a	0,5	1,0240	1,0226
2b	1	1,0621	1,1830
2c	1,5	1,0892	0,9235
2d	2	1,0240	0,9679
2e	2,5	1,0892	1,0838
3a	0,5	1,0621	0,9679
3b	1	0,9144	1,0226
3c	1,5	1,0240	0,9235
3d	2	1,0240	0,8380
3e	2,5	1,0755	1,0838

TABELA 7

Stopień krystaliczności
/próbki wygrzewane/

Nadtlen- ku Stęż.‰	0	1	2	3
0	0,387	-	-	,-
0,5	-	0,375	0,397	0,396
1	-	0,410	0,411	0,376
1,5	-	0,361	0,331	0,367
2	-	0,354	0,366	0,370
2,5	-	0,367	0,358	0,340

TABELA 8

Wartości odstępów płaszczyzn sieciowych
/próbki wygrzewane/

d_{110} λ

Hadtle- nek Stęż. %	0	1	2	3
0	4,135	-	-	-
0,5	-	4,16	4,11	4,11
1	-	4,12	4,09	4,08
1,5	-	4,12	4,10	4,07
2	-	4,11	4,11	4,08
2,5	-	4,11	4,00	4,05

TABELA 9

Wartości odstępów płaszczyzn sieciowych
/próbki wygrzewane/

d_{200} λ

Nadtlenek Stęż. %	0	1	2	3
0	3,73	-	-	-
0,5	-	3,71	3,73	3,73
1	-	3,71	3,84	3,71
1,5	-	3,73	3,72	3,71
2	-	3,72	3,72	3,66
2,5	-	3,73	3,66	3,68

TABELA 10

Zależność względnej wielkości krystalitów
w próbkach wygrzewanych od charakteru
i stężenia nadtlenku

Symbol	% nadtlenku	D/D_0 110	D/D_0 200
PE	0	1,0000	1,0000
1a	0,5	1,1274	0,7566
1b	1	1,0599	0,7773
1c	1,5	1,0599	0,1176
1d	2	1,1274	1,0892
1e	2,5	1,0351	0,1176
2a	0,5	1,0727	0,8906
2b	1	1,0473	0,8906
2c	1,5	1,0944	0,8724
2d	2	1,0473	0,8906
2e	2,5	1,0000	0,8301
3a	0,5	1,1132	0,9096
3b	1	1,0231	0,9096
3c	1,5	1,0231	0,9661
3d	2	1,0231	0,6706
3e	2,5	1,1274	0,9144

TABELA 11

Stosunek wielkości krystalitów próbki
wygrzewanej do wielkości krystalitu próbki surowej

D - wygrzewane

D_o - surowe

Symbol	% nadtlenku	D/D _o 110	D/D _o 200
PE	0	0.966	1.058
1a	0.5	1.127	0.712
1b	1	0.940	0.850
1c	1.5	0.940	1.222
1d	2	1.076	1.000
1e	2.5	0.977	1.222
2a	0.5	1.012	0.922
2b	1	0.953	0.797
2c	1.5	0.975	1.000
2d	2	0.988	0.974
2e	2.5	0.887	0.811
3a	0.5	1.013	0.995
3b	1	1.081	0.941
3c	1.5	0.965	1.107
3d	2	0.965	0.847
3e	2.5	1.013	0.893

2.1.6. Badanie gęstości i obliczenia stechiometryczne [58]

Badanie gęstości próbek polietylenu usieciowanego przeprowadzono w kolumnie gradientowej. Wyniki podano w tabeli 12 i na rysunku 3 i 4. Badania te miały na celu sprawdzenie poprzednich rentgenograficznych oznaczeń krystaliczności.

TABELA 12

Gęstość i krystaliczność usieciowanego polietylenu

Sym-bol próbki	Gęstość g/cm ³	Krystaliczność	Sym-bol próbki	Gęstość g/cm ³	Krystaliczność	Sym-bol próbki	Gęstość g/cm ³	Krystaliczność
1a	0,9165	43,7	2a	0,9155	43,0	3a	0,9150	43,7
1b	0,9153	42,9	2b	0,9150	42,7	3b	0,9144	42,2
1c	0,9150	42,7	2c	0,9145	42,3	3c	0,9140	42,0
1d	0,9141	42,0	2d	0,9130	41,3	3d	0,9135	41,6
1e	0,9133	41,5	2e	0,9120	40,6	3e	0,9125	41,1
0	0,9141	42,0						

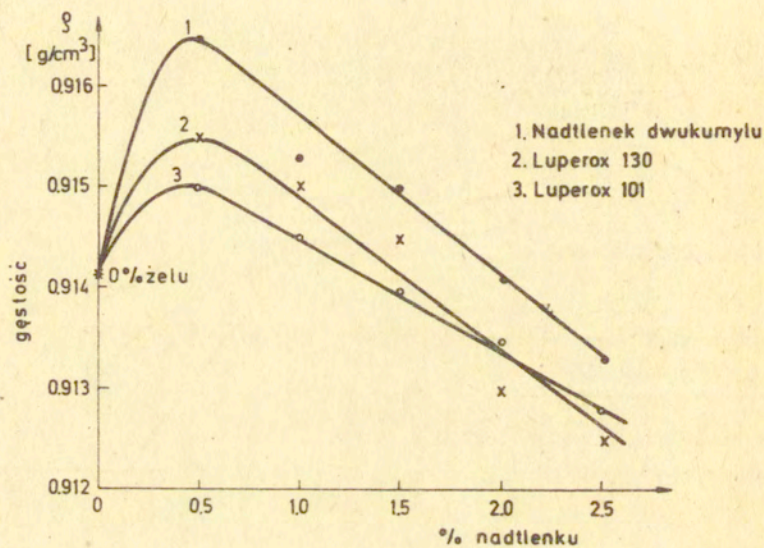
W tabeli tej podano stopień krystaliczności próbek obliczony na podstawie wzoru

$$x = \frac{q - q_a}{\Delta q}$$

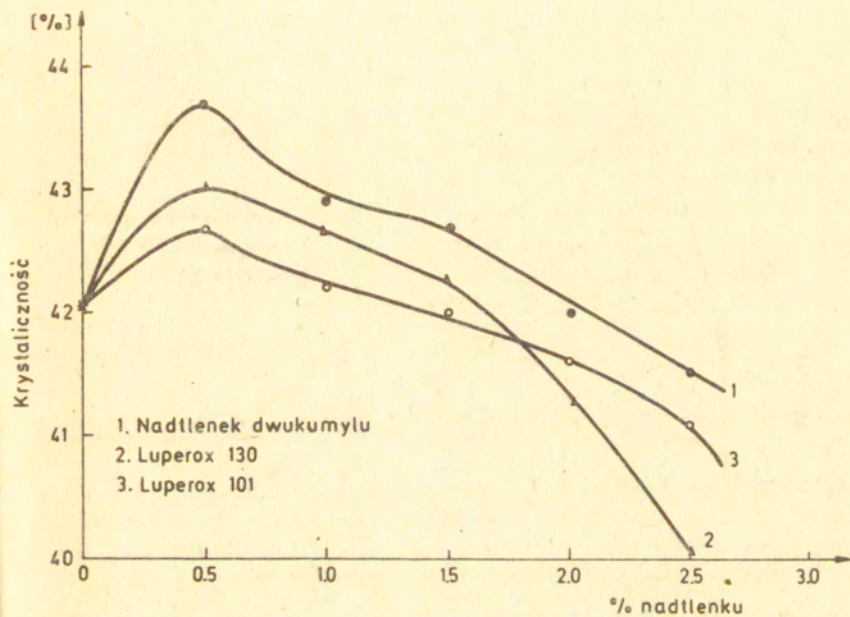
gdzie q - gęstość próbki

q_a - gęstość fazy amorficznej /wzięte z literatury 59 /
wynoszącą 0,854 g/cm³

$\Delta q = q_c - q_a = 0,143$ gdzie q_c - gęstość fazy krystalicznej



Rys.3. Zależność gęstości polietylenów różnie usieciowanych od zawartości procentowej nadtlenuków



Rys.4. Zależność stopnia krystaliczności różnie usieciowanych polietylenów od zawartości nadtlenu /% oznaczeń na kolumnie gradientowej/

Jak wynika z rysunku 4 i 5 gęstość i krystaliczność próbek usieciowanego PE w zakresie stężenia nadtlenu 0,5 jest większa niż dla czystego polietylenu.

Powyższe badania, Tabela 12, potwierdzają istnienie maximum krystaliczności w zakresie 0,5% nadtlenu dwukumylu oznaczonych metodą rentgenowską. Dodatkowo do badań strukturalnych obliczono liczbę cząsteczek nadtlenu przypadające na dwa łańcuchy polietylenu. Badania przeprowadzone nad sieciowaniem stopu polietylenowego nadtlakiem Perkadox 14-40 /dwie grupy nadtlakowe/ i nadtlakiem dwukumylu /jedna grupa nadtlakowa / [56], wykazały, że przy równych ilościach zastosowanych nadtlaków otrzymuje się prawie takie same moduły przy ścinaniu stopu co świadczy o prawie jednakowej ilości wiązań wprowadzonych przez te nadtlaki [56]. Ponadto na podstawie spostrzeżeń z rozdziału 2.1.3. punkt 1 wniosków można zauważyć, że każda cząsteczka nadtlaku powoduje powstanie jednego wiązania między dwoma łańcuchami. Obliczenia oparto na następującym wzorze :

$$/25/ \quad A = \frac{X \cdot M_{PE}}{m_{nad}}$$

- gdzie A - ilość cząsteczek nadtlaku przypadająca na dwa łańcuchy PE,
 M_{PE} - ciężar cząsteczkowy polietylenu wynoszący 32000 \bar{M}_n wg danych licencyjnych otrzymanych z OBR Przemysłu Rafineryjnego Płock,
 m_{nad} - ciężar cząsteczkowy nadtlaku,
 X - ilość gramów nadtlaku na 1 g PE.

TABELA 13

A - ilość sztuk nadtlenu przypadających na 2 łańcuchy PE

Sym-bol prób ki	Ilość sztuk nadtlenu przypadająca na 2 łańcuchy PE	Sym-bol prób ki	Ilość sztuk nadtlenu przypadająca na 2 łańcuchy PE	Sym-bol prób ki	Ilość sztuk nadtlenu przypadająca na 2 łańcuchy PE	
1a	0,294	2a	0,280	3a	0,276	0,5
1b	0,588	2b	0,559	3b	0,552	1
1c	0,882	2c	0,839	3c	0,828	1,5
1d	1,176	2d	1,119	3d	1,103	2
1e	1,471	2e	1,399	3e	1,379	2,5

Jak wynika z tabeli 13 dopiero stężenie 2% nadtlenu w PE daje jedną sztukę nadtlenu na dwa łańcuchy PE co odpowiada jednemu wiązaniu między tymi łańcuchami. Znajduje tu potwierdzenie praktyczna zasada stwierdzająca, że należy stosować 2-2,5% nadtlenu dwukumylu do dobrego usieciowania PE. Z tabeli tej widać, że najwięcej wiązań przy danym stężeniu nadtlenu daje nadtlenek dwukumylu, który w praktyce jest najefektywniejszym nadtlentem. Reasumując nasze spostrzeżenia z badań omawianych w tym rozdziale możemy przyjąć co następuje:

1. Podobnie jak w innych badaniach nad usieciowanymi polietylenami gęstość wraz ze wzrostem ilości środka sieciującego maleje [1,2,3]. Znaczy to, że zwiększenie gęstości wprowadzone przez usieciowanie jest mniejsze niż zmniejszanie się gęstości układu na skutek powstawania łańcuchów bocznych, pętli i innych defektów sieci oraz zwiększającej się ilości krótkich łańcuchów w wyniku procesów degradacyjnych. Tego rodzaju interpretacja znajduje swoje potwierdzenie w badaniach za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego przedstawionych w rozdziale 2.1.8.

2. Obliczona krystaliczność na podstawie wskazań gęstościowych jest prawdopodobnie bardziej precyzyjna niż stopień krystaliczności obliczony na podstawie badań rentgenowskich, stąd też maksimum krystaliczności występuje tutaj dla wszystkich trzech nadtlentów w zakresie stężenia nadtlenu 0,5% - rysunek 4.

3. Obliczenia stechiometryczne pokazały, że dopiero dla zakresu 2% nadtlenu w PE przypada jedno wiązanie na dwa łańcuchy użytego w tych badaniach PE. Wskazywać to może, że dopiero w tym zakresie stężenia nadtlenu powstaje równomierna sieć polietylenowa. Poniżej tego stężenia mogą dominować defekty sieci. Ponadto należy zaznaczyć, że praktycznie przy produkcji osłon kablowych stosuje się około 2% nadtlenu.

Jak się przekonamy w dalszych rozdziałach /2.1.8, 2.2.2/ powyższe założenie znajduje swoje odbicie w dynamicznych własnościach mechanicznych oraz we własnościach magnetycznych tego materiału.

2.1.7. Oznaczenia deriwatograficzne [56]

Badania deriwatograficzne wykonano na deriwatografie typ OD 102 produkcji Paulik-Paulik Erdly o zakresie grzania 20-500°C przy wzroście temperatury 5°/1 min. W niniejszej pracy wykonano różnicową analizę termiczną i termograwimetryczną. Wyniki pomiarów podano w tabeli 14.

Badania deriwatograficzne wykazują, że ze zwiększaniem się ilości żelu /zwiększanie się udziału nadtlenu w mieszaninie z PE/ występują jakieś zmiany strukturalne w PEu. Jak wynika z tabeli 14 wielkość początkowej temperatury topnienia i maksymalnej temperatury topnienia stopniowo maleją ze wzrostem ilości żelu. Powodem tego zjawiska może być zwiększenie się liczby defektów w kryształach lub zwiększenie się nieuporządkowania fazy amorficznej, co świadczyć może o dużym wpływie sieciowania na własności układu wielofazowego. Wytłumaczenie tego zjawiska podał szerzej Mandelkern [8].

Zjawisko to zauważyli Manley T.R. i Qayyum M.M. [2] w swojej pracy nad lekko usieciowanym PE. Badania deriwatograficzne tych autorów wykazały, że pierwszą reakcją jest reakcja utleniania 160-175°C i temperatury jej maleją ze wzrostem ilości stosowanego nadtlenu do sieciowania. Według pracy [2] w tej temperaturze pękają słabe wiązania hydro-nadtlenkowe i nadtlenkowe powodując powstawanie węglowodorów takich jak butan heksan itp. Po rozerwaniu się słabych wiązań termiczna stabilność PE usieciowanego wzrasta ze wzrostem ilości nadtlenu. W naszej pracy stwierdziliśmy podobne zależności, gdyż temperatura początku rozkładu i temperatury rozkładu rosną ze wzrostem ilości nadtlenu, tabela 14. Nie zgadza się tylko założenie dokonane przez autorów pracy [2], że reakcja w temperaturze 160-175°C jest cechą tylko PE usieciowanego. Myśmy stwierdzili, że pierwsza reakcja jest typowa dla PE czystego, podobnie jak temperatura rozkładu i są one tylko modyfikowane przez sieciowanie /tabela 14/.

W przeprowadzonych badaniach występują też nieznaczne różnice w temperaturach w zależności od stosowanych nadtlenu, co może ale nie musi świadczyć o pewnych różnicach w strukturze usieciowanego polietylenu.

TABELA 14

Zestawienie wyników badań deriwatograficznych

Oznaczenia Próbka	temp. pocz. topnie- nia	temp. max. topnie- nia	temp. pocz. utlenia- nia	temp. pocz. rozkła- du	temp. rozkła- du
	°C	°C	°C	°C	°C
1 Polietylen WJG-47, nieusieciowany	70	105	175	185	340
2 Polietylen + 0,1 cz.wag.Di-Cup R	65	103	167	186	335
3 Polietylen + 0,5 cz.wag.Di-Cup R	62	99	167	187	342
4 Polietylen + 1,0 cz.wag.Di-Cup R	65	98	168	138	
5 Polietylen + 1,5 cz.wag.Di-Cup R	61	85	155	181	341
6 Polietylen + 2,5 cz.wag.Di-Cup R	60	98	173	190	352
7 Polietylen + 0,1 cz.wag.Di-Cup R	65	95	160	175	331
8 Polietylen + 0,5 cz.wag.Perkadoxu 14-40	55	95	165	180	334
9 Polietylen + 1,0 cz.wag.Perkadoxu 14-40	63	94	162	190	349
10 Polietylen + 1,5 cz.wag.Perkadoxu 14-40	64	94	156	193	341
11 Polietylen + 2,5 cz.wag.Perkadoxu 14-40	60	84	160	194	345

Najważniejsze spostrzeżenia z badań deriwatograficznych są następujące:

1. Następuje obniżanie się początkowej temperatury topnienia jak i maksymalnej temperatury topnienia wraz ze wzrostem ilości użytego do sieciowania nadtlenu podobnie jak to się dzieje w PE sieciowanym radiacyjnie /w stopie/.
2. Powodem tego zjawiska może być zwiększenie się liczby defektów w kryształach lub zwiększenie się nieuporządkowania fazy amorficznej.
3. Stwierdzono, że temperatury początku rozkładu i temperatura rozkładu rosną wraz ze wzrostem ilości nadtlenu, a więc ilości żelu. Może to świadczyć o wzrastającej ilości fazy usieciowanej.

2.1.8. Badania za pomocą Magnetycznego Rezonansu Jądrowego - MRJ [63,64,65]

Badania za pomocą MRJ próbek nieusieciowanego i usieciowanego różnie polietylenu wykonano metodą impulsową w spektrometrze Bruker SXP 4/100. Oznaczono czas relaksacji spin-spin T_2 w temperaturze 298 K i 318 K. Pomiar czasu relaksacji T_2 dokonano metodą ciągu Carra et al [63] oraz przez analizę sygnału swobodnej procesji po impulsie $\pi/2$.

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

$$/26/ \quad M = M'_0 e^{-\frac{t}{T'_2}} + M''_0 e^{-\frac{t}{T''_2}}$$

gdzie M_0 oznacza składową sygnału swobodnej procesji pochodzącej od protonów relaksujących z czasem T'_2 , a M''_0 - składową relaksującą w dłuższym czasie T''_2 /po odpowiedniej ekstrapolacji do początku układu współrzędnych/.

Ponieważ $M_0 = M'_0 + M''_0$, równanie /26/ można zapisać w postaci:

$$/27/ \quad \frac{M}{M_0} = f e^{-\frac{t}{T'_2}} + (1-f) e^{-\frac{t}{T''_2}}$$

gdzie $f = \frac{M'_0}{M_0}$ jest koncentracją frakcji szybko relaksującej. Wartości T_2'' można obliczyć na podstawie nachylenia logarytmu sygnału swobodnej procesji w długich czasach τ . Ekstrapolacja tej samej prostej do czasu $\tau = 0$ pozwala wyznaczyć M_0'' i znając wartość M_0 z ekstrapolacji sygnału swobodnej procesji do wartości $\tau = 0$ można określić M'_0 oraz koncentrację f . Czas relaksacji T_2' frakcji szybko relaksującej oblicza się na podstawie zależności:

$$/28/ \quad M - M_0'' e^{-\frac{\tau}{T_2''}} = M'_0 e^{-\frac{\tau}{T_2'}}$$

który uzyskuje się przez odjęcie od wartości ekstrapolowanej M wartości ekstrapolowanych $M_0'' e^{-\frac{\tau}{T_2''}}$. Wyniki obliczeń parametrów T_2' i T_2'' oraz f dla badanych próbek polietylenu w obu wyżej nadmienionych temperaturach zebrano w tabeli 15.

Na podstawie danych zawartych w tabeli 15 sporządzono wykresy w funkcji stężenia użytych nadtlenuków, które pokazano na rysunkach 5-10. Przed omówieniem tych wykresów zrobimy krótkie wprowadzenie.

Badania polimerów stałych za pomocą MRJ są obecnie w początkowym stadium rozwoju [66]. W szczególności dotyczy to polimerów usieciowanych [66]. Podstawowe prace nad usieciowanym radiacyjnie polietylenem wykonali jedynie A. Charlesby et al [67]. Badania nad usieciowanym chemicznie polietylenem dotąd nie były prowadzone. Spostrzeżenia dotyczące zachowania się czasów spin-siatka T_1 i spin-spin T_2 opisano szeroko w pracach [66-69]. Sprowadzają się one do następujących faktów.

1. Czas T_1 nie odzwierciedla zmian strukturalnych o dużym zasięgu, w związku z czym nie ulega dużym zmianom podczas sieciowania.
2. Czas T_2 jest podstawowym czasem jaki mierzono w polimerach usieciowanych; daje on obraz dynamicznych ruchów łańcuchów o dużym zasięgu.
3. W polimerach usieciowanych można wyodrębnić dwa czasy T_2 , czas krótki T_2' , który odzwierciedla splątanie lub usieciowanie polimeru oraz czas długi T_2'' , który związany jest z frakcją małocząsteczkową /nieusieciowaną/ w usieciowanym polimerze.

TABELA 15

Zestawienie wartości krótkich T_2' i długich T_2'' czasów relaksacji spin-spin i koncentracji frakcji szybko-relaksującej f w różnie usieciowanych próbkach PE

Nr próbki	Temperatura 298K 25°C			Temperatura 318K 45°C		
	T_2' us	T_2'' us	f	T_2' us	T_2'' us	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

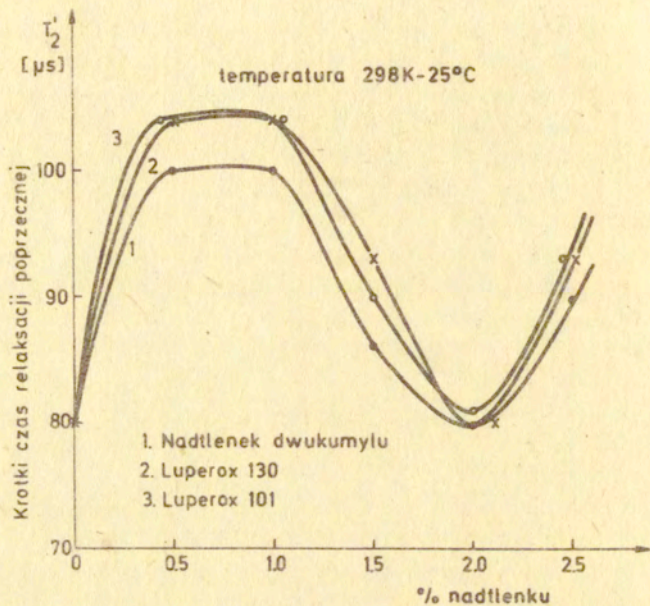
4. Dotychczasowe badania za pomocą MRJ radiacyjnie sieciowanego polietylenu [67] nie dały wyczerpującej analizy zmian T_2 w funkcji ilości żelū czy stopnia napromieniowania.
5. Czas T_2 występuje dopiero od gęstości usieciowania równej jednemu wiązaniu na łańcuch polimeru i jest proporcjonalny do ciężaru cząsteczkowego pomiędzy węzłami sieci [66-69].

Jeśli chodzi o najnowsze spostrzeżenia na temat struktury nieusieciowanego polietylenu badanego za pomocą MRJ, to Zachman [70] i Schneider et al [71] wskazali na istnienie w tym polimerze dwóch faz amorficznych o różnej konsystencji.

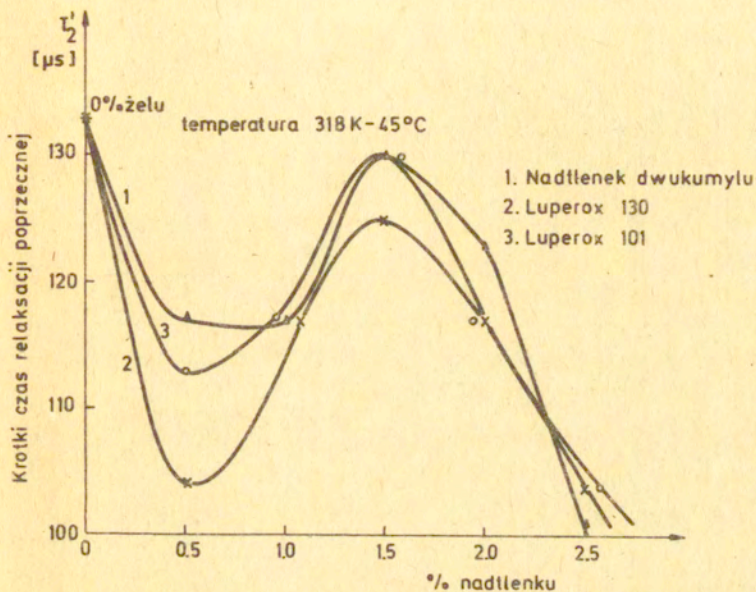
Według Charlesby et al [66] w polietylenie nieusieciowanym występują albo jeden czas T_2 albo dwa czasy T_2 , czym jest to spowodowane niewiadomo.

Przechodząc do omówienia rysunków zależności czasów relaksacji T_2' , T_2'' i f od stężenia użytego nadtlenu, a więc pośrednio od gęstości usieciowania należy zaznaczyć, że przedstawiają one obraz tych zależności dotychczas nieznanych w literaturze /rys.5-10/. Próbę częściowego wytłumaczenia kształtu powyższych krzywych oparto na poprzednich niekompletnych badaniach usieciowanych polimerów za pomocą MRJ [66-69], rezultatach badania struktury z poprzednich rozdziałów, oraz przeprowadzonych badaniach mechanicznych, które zaprezentujemy w następnych rozdziałach. Ponadto ogólnie oparto się na znanej zależności T_2 od stopnia lepkości lub gęstości materiału. Istnieje tutaj odwrotna proporcjonalność. Rozaptrując wpierw zależność krótkiego czasu T_2' od stężenia nadtlenu w temperaturze 25°C i 45°C /rys.5,6/ widzimy wyraźnie, że mamy do czynienia z dwiema strefami zmian tego parametru. Pierwsza strefa obejmuje w przybliżeniu zakres stężenia nadtlenu od 0 do 1,2%, a druga strefa od około 1,2 do 2,5%. Ponadto $T_2' = f / \% \text{ nadtlenu} /$ w temperaturze 45°C ma przebieg w przybliżeniu odwrotny niż w temperaturze 25°C.

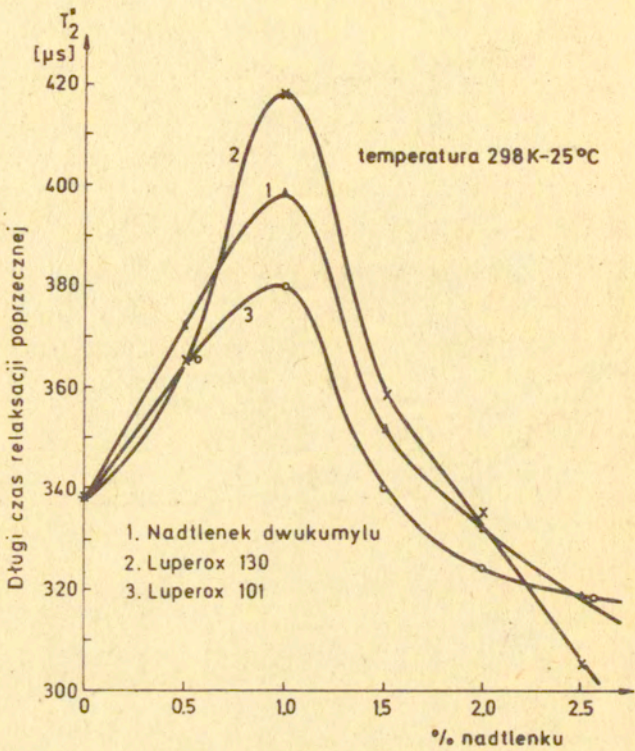
Z obliczeń stechiometrycznych wiemy, że dopiero powyżej stężenia 2% nadtlenu przypada jedno wiązanie na dwa łańcuchy polietylenu, czyli prawdopodobnie tworzy się w miarę regularna /w domenach/ sieć cztero-funkcyjna. Ponadto jak wykazały mechaniczne badania dynamiczne /rozdział 2.2.2/ $G' = f / \% \text{ nadtlenu} /$ w zakresie 2% ma swoje drugie maksimum, które tłum-



Rys.5. Zależność krótkiego czasu relaksacji poprzecznej T_2' /spin-spin/ w temperaturze 25°C od procentowej zawartości nadtlenuków użytych do sieciowania polietylenu

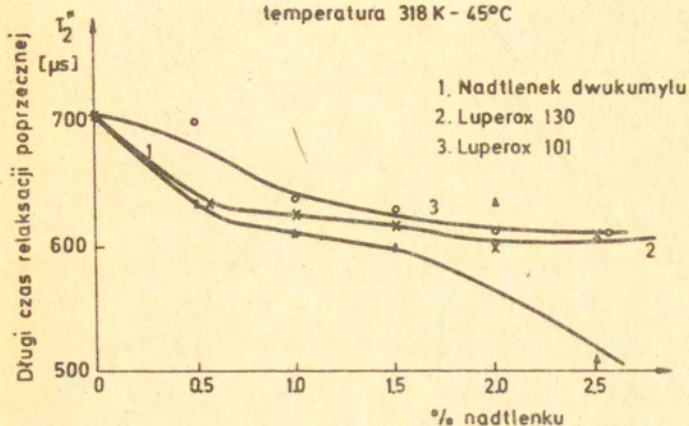


Rys.6. Zależność krótkiego czasu relaksacji poprzecznej T_2' /spin-spin/ w temperaturze 45°C od procentowej zawartości nadtlenu użytych do sieciowania polietylenu

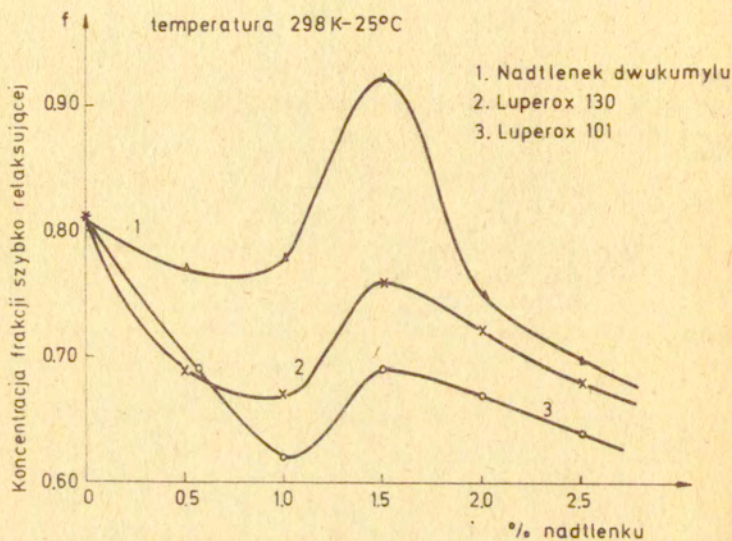


Rys.7. Zależność długiego czasu relaksacji poprzecznej T_2' /spin-spin/ w temperaturze 25°C od procentowej zawartości nadtlenuków użytych do sieciowania polietylenu

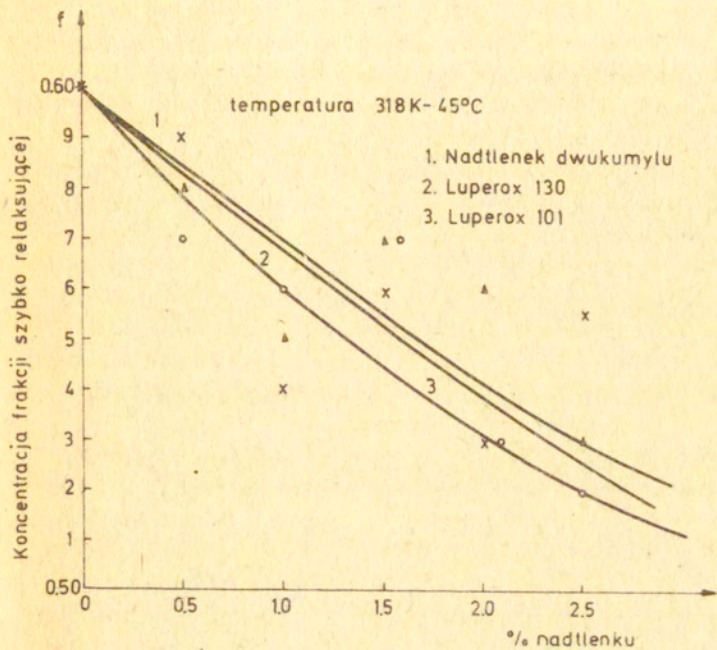
temperatura 318 K - 45°C



Rys.8. Zależność długiego czasu relaksacji poprzecznej T_2'' /spin-spin/ w temperaturze 45°C od zawartości nadtlenków użytych do sieciowania polietylenu.



Rys.9. Zależność koncentracji frakcji szybko relaksującej "f" w temperaturze 25°C od procentowej zawartości nadtlenu użytych do sieciowania polietylenu



Rys.10. Zależność koncentracji frakcji szybko relaksującej "f" w temperaturze 45°C od procentowej zawartości nadtlenu użytych do sieciowania polietylenu

czyć można powstaniem w tym zakresie regularnej i sztywnej cztero-funkcyjnej sieci. W związku z tym można przyjąć, że pierwsza strefa zmian $T'_2 = f$ /% nadtlenu/ w swojej głównej mierze nie dotyczy fazy regularnie usieciowanej lecz amorficznej fazy sztywnej składającej się prawdopodobnie z nieregularnego usieciowania, splątań jak również fibryl lub układów łańcuchów PE ułożonych podobnie jak w ciekłych kryształach. Wytrzymałość mechaniczna PE kończy się w temperaturach o kilkanaście stopni poniżej początku topnienia krystalitów, w związku z tym prawdopodobnie nie krystality decydują w PE o małym c.c.z. o własnościach mechanicznych tego polimeru.

Natomiast w drugiej strefie minimum T'_2 wpływa z istnienia sztywnej fazy amorficznej opierającej się w głównej mierze na regularnej sieci cztero-funkcyjnej.

Rozpatrując zależności T'_2 od stężenia nadtlenu w temperaturze 25°C /rys.5/ musimy stwierdzić, że wzrost 0,5 - 1% musi być związany z obniżeniem się gęstości czy lepkości sztywnej fazy amorficznej. Jak wiemy w tym zakresie stężenia nadtlenu występuje wzrost krystaliczności, więc wzrost T'_2 może dotyczyć nie fazy krystalicznej lecz amorficznej. Wzrost T'_2 wskazuje, że w temperaturze 25°C gęstość tej fazy ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem krystaliczności. Podobne zjawisko zmniejszania się gęstości fazy amorficznej na skutek wzrostu krystaliczności zanotowano dla nylonów w pracy [72].

W strefie drugiej /rysunek 5/ występuje minimum T'_2 co sugeruje, że nastąpiło zwiększenie gęstości ośrodka w stosunku do strefy pierwszej. Może to wynikać z istnienia regularnej sieci z węzłami czterofunkcyjnymi dając w konsekwencji raptowne zmniejszenie się ciężaru cząsteczkowego pomiędzy węzłami - powstanie gęstej sieci. Poza zakresem minimum $T'_2 = f$ /% nadtlenu/ istnieją prawdopodobnie duże ilości defektów sieci powstałych na skutek degradacji łańcuchów PE, co powoduje spadek gęstości fazy amorficznej i wzrost T'_2 .

Wytlumaczenie przebiegu zależności $T'_2 = f$ /% nadtlenu/ w temperaturze 45°C nastrocza duże trudności /rysunek 6/. Ogólnie można wnosić, że nastąpiła zasadnicza zmiana w strefie struktury polietylenu, mającej wpływ na magnetyczne własności tego polimeru i pośrednio na T'_2 .

Wszystkie zmiany parametru T'_2 w polietylenie usieciowanym zachodziły w temperaturze 25°C powyżej wartości dla czystego polietylenu, natomiast w temperaturze 45°C zachodzą poniżej powyższej wartości. Głównym powodem tych zmian jest jak się wydaje fakt /rozdział 2.2.1/, że usieciowany polietylen wykazuje w pobliżu temperatury 45°C tzw. relaksację α zachodzącą w fazie krystalicznej tego polimeru.

Różne teorie na temat relaksacji α w polietylenie podaje Wards [73]. Mimo braku zgodności co do tego w jakiej części krystalitu zachodzi relaksacja α można ogólnie - jak to podałem w pracy [74] - stwierdzić, że jest ona związana z wielkością i ilością fałd na powierzchniach lamel lub z ruchami łańcuchów w siatce lameli. Spadek wartości T'_2 w stosunku do czystego polietylenu w obydwu przedziałach wskazuje, że nastąpił wzrost gęstości fazy odpowiedzialnej za zmiany T'_2 . Ponieważ wzrost gęstości ze wzrostem temperatury jest niemożliwy więc zmiany T'_2 w temperaturze 45°C nie mogą zachodzić w tej samej części struktury tego polimeru w jakiej zachodziły w temperaturze 25°C . W zakresie relaksacji α zmiany T'_2 zależą prawdopodobnie od gęstości fałd na powierzchniach lamel lub od ruchów łańcuchów wewnątrz lamel, a nie od dalej położonej i nie tak gęstej sztywnej fazy amorficznej. Podobne zjawisko zależności zmian czasów T'_2 od temperatury¹ w rzeczywistości prawdopodobnie od wolnej objętości polimeru zanotowaliśmy także w usieciowanym polipropylenie [60,61,65]. Minimum T'_2 - f /% nadtlenu/ w zakresie 0,5 do 1% nadtlenu /w temperaturze 45°C /, rys.6, spowodowane jest wzrostem gęstości /ilości/ fałd na skutek wzrostu ilości krystalitów. Natomiast maksimum w drugim przedziale zmian T'_2 /rys.6/ gdzie zależą one od sieci polietylenowej wskazują na duży spadek gęstości fałd lub fazy amorficznej w pobliżu lamel, co prawdopodobnie spowodowane jest wejściem tej fazy w skład regularnej sieci o węzłach czterofunkcyjnych, a więc w skład innej fazy w polietylenie usieciowanym. Dowód, że pojedyncze fałdy na powierzchniach lamel mogą brać udział w reakcjach chemicznych podał Keller [75]. Nie chodzi tutaj naturalnie o znane zjawisko trawienia lecz o przyłączanie grup funkcyjnych do poszczególnych fałd. Poza tym zakresem na skutek defektów regularnej sieci, gęstość

fazy amorficznej w pobliżu lamel rośnie i T_2 ostro maleje.

Następną ważną zależnością jest zależność długiego czasu relaksacji T_2^* od stężenia użytych do sieciowania nadtlenu. Pomiary tej zależności podobnie jak poprzednio, wykonano w dwóch temperaturach a mianowicie: 25°C i 45°C - rysunek 7 i 8. Jak widzimy na rysunku 7 dominującą charakterystyką zależności T_2^* - f /% nadtlenu/ w temperaturze 25°C jest maksimum w zakresie 1% stosowanych nadtlenu, a następnie wystąpienie spadku tej wartości. A więc w zakresie 1% musiał nastąpić spadek ilości frakcji małowcząsteczkowej lub zmniejszyć się musiała jej gęstość. Wydaje się, że prawdopodobnie powodem tego zjawiska jest wzrost ilości kryształów. Absorbują one część łańcuchów należących do amorficznej fazy miękkiej, co powoduje spadek gęstości tego układu. Tak jak ma to miejsce w Nylonie [72]. Natomiast w przedziale wpływów sieci polietylenowej notujemy ostry spadek wartości T_2^* w zależności od stężenia nadtlenu. Spowodowane to jest wzrostem ilości czy gęstości frakcji małowcząsteczkowej. W tym miejscu należy zaznaczyć, że zależność ta dla usieciowanego polipropylenu z niewiadomych powodów rośnie a nie maleje [65].

Powodem powyższego zachowania się T_2^* w usieciowanym polietylenie może być wzrastająca ilość produktów degradacji i defektów sieci na skutek zwiększającej się dawki nadtlenu.

Zależność długiego czasu relaksacji T_2^* od stężenia użytych do sieciowania nadtlenu w temperaturze 45°C pokazano na rysunku 8. Na rysunku tym nie można wyróżnić specjalnie żadnych ekstremów. Ogólnie biorąc wartość T_2^* ze wzrostem stężenia nadtlenu w niedużym stopniu maleje. Wzrost gęstości fazy małowcząsteczkowej, a więc spadek T_2^* w tej temperaturze jest prawdopodobnie spowodowany tymi samymi czynnikami co w temperaturze 25°C. Świadczy to prawdopodobnie, że w temperaturze relaksacji α frakcja małowcząsteczkowa nie jest specjalnie uzależniona od stopnia usieciowania. Z tym samym zjawiskiem spotkałem się w usieciowanym polipropylenu [61, 62, 65], gdzie w temperaturze krystalicznej relaksacji α , czas T_2^* w małym stopniu zależy od ilości zastosowanego środka sieciującego. Stąd można wyciągnąć wniosek o pewnej zależności czasu T_2^* od wielkości tzw. swobodnej objętości. Im mniejsza swobodna objętość układu usie-

ciowanego tym mniejszy wpływ sieci na czasy T_2' i T_2'' . Wniosek ten znalazł pełniejsze odzwierciedlenie w naszych badaniach za pomocą MRJ nad usieciowanym polipropylenem [61,62,65].

Ostatni ze wskaźników magnetycznych struktury usieciowanego polietylenu tzw. ilości frakcji szybko-relaksującej f w funkcji stężenia nadtlenu przedstawiono na rys.9 i 10. Ogólnie biorąc f w obydwu temperaturach tzn. 25°C i 45°C ze wzrostem stężenia nadtlenu stopniowo spada. A więc amorficzna faza sztywna, którą reprezentuje f , maleje wraz ze wzrostem zawartości żelu w polietylenie usieciowanym.

Rozpatrując wpieryw zależność $f = f / \% \text{ nadtlenu} /$ w temperaturze 25°C /rysunek 9/ musimy stwierdzić wyraźne występowanie dwóch ekstremów. Minimum ilości frakcji szybko-relaksującej w zakresie 0,5 do 1% nadtlenu potwierdza występowanie maksimum w tym samym zakresie zależności $T_2' = f / \% \text{ nadtlenu} /$ /rys.5/. Maksimum $f = f / \% \text{ nadtlenu} /$ występujące w zakresie 1,5% nadtlenu przypada w zasadzie /jest trochę przesunięte/ na minimum $T_2' = f / \% \text{ nadtlenu} /$ w tym zakresie stężenia nadtlenu /rysunek 5/. W powyższym zakresie stężenia nadtlenu sieć cztero-funkcyjna jest prawdopodobnie najgęstsza, a tym samym ciężar cząsteczkowy łańcuchów pomiędzy węzłami jest prawdopodobnie najmniejszy. W temperaturze 45°C zależność $f = f / \% \text{ nadtlenu} /$ - rysunek 10 cechuje takie ułożenie punktów pomiarowych, że trudno przy stosowanych trzech nadtlenukach wykryć jakieś ekstrema. Można tylko stwierdzić, że ze wzrostem stężenia nadtlenu ilość fazy szybko-relaksującej w temperaturze 45°C szybko się zmniejsza. Dlaczego jednak w tej temperaturze nie mamy odzwierciedlenia zależności T_2'' od stężenia nadtlenu /w temperaturze 45°C / trudno wyjaśnić.

Należy tutaj dodatkowo stwierdzić, że w usieciowanym polipropyle w temperaturze zakresu kauczukopodobnego, ilość fazy szybko-relaksującej także maleje, natomiast w zakresie relaksacji α na ogół nie wykazuje dużych zmian ze wzrostem ilości środka sieciującego [61,62,65].

Reasumując ogólnie powyższe spostrzeżenia na temat oznaczeń struktury usieciowanego polietylenu za pomocą MRJ można stwierdzić co następuje:

1. W usieciowanym polietylenie wykryto dwa czasy relaksacji

- spin-spin, czas krótki T_2' i czas długi T_2'' .
2. W polietylenie usieciowanym oprócz fazy krystalicznej istnieją prawdopodobnie jeszcze dwie fazy amorficzne, faza sztywna i faza miękka. Podobnie rzecz się ma w polietylenie nieusieciowanym.
 3. W usieciowanym polietylenie w zależności od stężenia użytego nadtlenu do sieciowania faza sztywna składa się z dwóch struktur. Przy małych stężeniach nadtlenu składa się ona ze splecionych i niesplecionych długich łańcuchów lub fibryl. Przy dużych stężeniach użytego do sieciowania nadtlenu składa się ona w pierwszym rzędzie z łańcuchów usieciowanych w różny sposób.
 4. Faza miękka składa się prawdopodobnie z krótkich nieusieciowanych łańcuchów i defektów sieci.
 5. W zależności od temperatury, zależność czasów T_2' i T_2'' od stężenia użytych środków sieciujących jest różna. To samo zjawisko stwierdziłem w polipropylenie usieciowanym [61, 62] i w związku z tym można dokonać pewnego uogólnienia. Mianowicie czasy T_2 bardzo silnie zależą od tzw. wolnej objętości polimeru i w zakresie małej wolnej objętości jaka np. występuje poniżej temperatury zeszklenia lub w kryształach /zakres relaksacji α / wpływ zmian gęstości sieci na te czasy jest stosunkowo mały lub inny niż w zakresie dużej wolnej objętości.
 6. Ilość fazy szybko relaksującej w obydwu zastosowanych temperaturach ulega zmniejszeniu w funkcji stężenia użytych nadtlenu, a więc ilość fazy sztywnej zmniejsza się ze wzrostem ilości zastosowanego środka sieciującego. Może to następować na skutek zwiększającej się ilości defektów sieci. Podobne zjawisko zanotowałem dla usieciowanego polipropylenu w temperaturze 25°C [61, 65].

2.2. Badania mechaniczne

2.2.1. Mechaniczne badania dynamiczne usieciowanego polietylenu w funkcji temperatury [74, 76, 77]

Do badań dynamicznych własności mechanicznych w funkcji temperatury od 17°C do 105°C użyto wahadła skrętnego. Badania wykonano w zakresie częstości od 0,3 Hz do 1,9 Hz. Obliczenie wyników wykonano zgodnie z następującymi wzorami

Tłumienie czyli tzw. logarytmiczny dekrement tłumienia obliczono z następującego wzoru

$$/29/ \quad \Delta = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} = 2,303 \log \frac{A_n}{A_{n+1}}$$

gdzie A_n amplituda dowolnego drgania z położenia równowaznego /zerowego/ w dowolnych jednostkach, natomiast A_{n+1} jest amplitudą następnego drgania w tę samą stronę.

Moduł G' zachowawczy przy ścinaniu próbek w postaci taśmy, obliczono ze wzoru

$$/30/ \quad G' = It^2 f_g^2 F_d - Se \quad [\text{dyn/cm}^2]$$

gdzie I - moment bezwładności dysku $g \text{ cm}^2$

f - częstotliwość drgań sek^{-1}

F_g - współczynnik zależny od wymiarów próbki, w którego skład wchodzi wysokość, szerokość i długość próbki

F_d - współczynnik wyrażający wpływ tłumienia na częstotliwość drgań

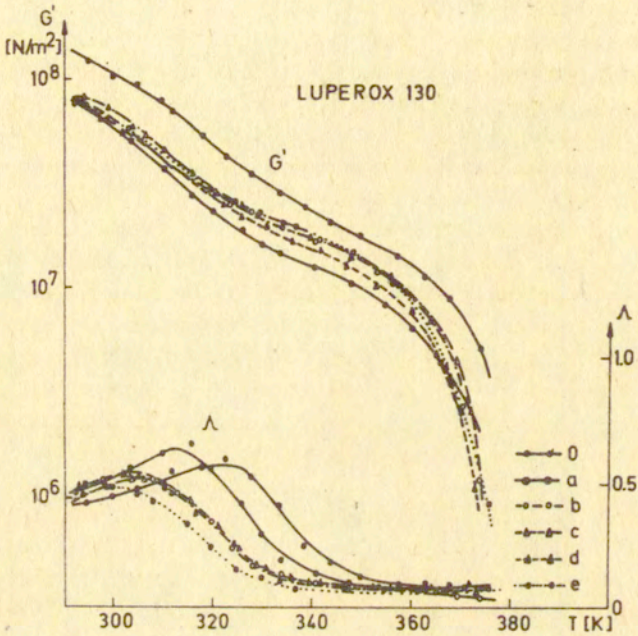
$$/31/ \quad F_d = 1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2}$$

Se - współczynnik wpływu przyciągania ziemskiego na moment skręcania pomijany w przypadku ciał stałych.

Efektywna amplituda /wychylenie/ - $2,5^\circ \approx 468 \mu\text{m}$

Wyniki badań podano w pracy [74] natomiast w niniejszym opracowaniu podane zostaną wykresy wskazujące na interesujące własności usieciowanego polietylenu.

Pierwszy z tego cyklu rysunek 11 przedstawia wykres zależności G' od temperatury oraz wykres zależności logarytmicznego dekrementu tłumienia od temperatury.



Rys.11. Zależność modułu zachowawczego G' i logarytmicznego dekrementu tłumienia Λ różnie usieciowanych Luperoxem 130 polietylenów od temperatury

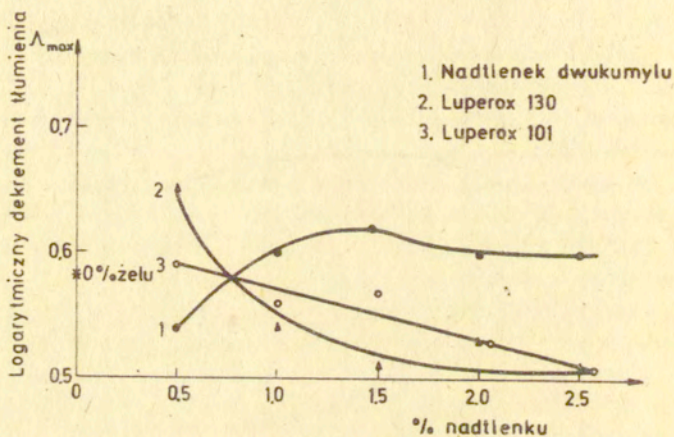
Wykres zależności $G' = f/T$ wykazuje typowe zachowanie się modułu G' polietylenu powyżej temperatury zeszklenia. Natomiast zależność $\Lambda = f/T$ w zakresie temperatury 45°C wskazuje tzw. relaksację α [73].

Na rys.12 podany jest wykres zależności maksymalnej wartości logarytmicznego dekrementu tłumienia od stężenia nadtlenków. Wykres ten opracowany został na podstawie wykresu 11 i podobnych wykresów dla pozostałych nadtlenków podanych w pracy [73]. Jak widać na tym wykresie wartość $\Lambda_{\text{max}} = f / \% \text{ nadtlenku}$ ogólnie biorąc stopniowo maleje. Jedną z przyczyn tego zjawiska może być zmniejszanie się ilości fałd na powierzchniach krystalitów wraz ze wzrostem stopnia usieciowania. Fałdy są prawdopodobnie wbudowywane w sieć polietylenową.

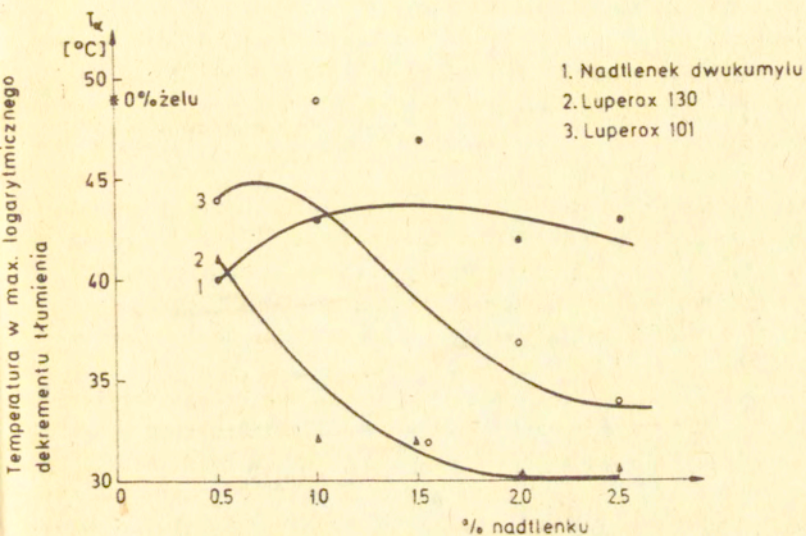
Wykres $T'_2 = f / \% \text{ nadtlenku}$ w temperaturze 45°C /relaksacja α / także wykazuje z grubsza obniżanie się tej wartości ze wzrostem koncentracji nadtlenków /rysunek 6/, co może sugerować, że mamy do czynienia z tym samym zjawiskiem wzrostu gęstości jakiejś sztywnej fazy w pobliżu lub na powierzchni lamel

Następnym wykresem związanym z relaksacją α jest zależność temperaturowa maksimum logarytmicznego dekrementu tłumienia od stężenia użytych do sieciowania nadtlenków, rysunek 13. Jak widać z tego wykresu, temperatura relaksacji stopniowo maleje wraz ze wzrostem stężenia nadtlenków. Jest to prawidłowe, chociaż dotychczas w usieciowanym polietylenie nie wykazano, że zwiększająca się gęstość usieciowania skraca długość fragmentów łańcuchów lub fałd znajdujących się na powierzchni micel lub lamel. Ze skróceniem się długości łańcucha w fałdzie można wiązać znane zjawisko istniejące w szeregach homologicznych związków organicznych polegające na tym, że im krótsza jest cząsteczka, tym temperatura wrzenia lub topnienia jest mniejsza. Ponadto długość fałd na powierzchni lamel wg Wunderlicha [62] jest odpowiedzialna do pewnego stopnia za temperaturowe zależności w układzie sieć krystaliczna, fałdy.

Zachowanie się modułu zachowawczego G' w zależności od stężenia użytych nadtlenków w dwóch znamienych dla usieciowanego polietylenu temperaturach pokazano na rysunkach 14, 15. Badania przeprowadzono w temperaturze 27°C /zakres kauczukopodobny dla polietylenu/ i w temperaturze 87°C , która jest



Rys.12. Zależność maksymalnej wartości logarytmicznego dekrementu tłumienia różnie usieciowanych polietylenów od stężenia użytych do sieciowania nadtlenuków

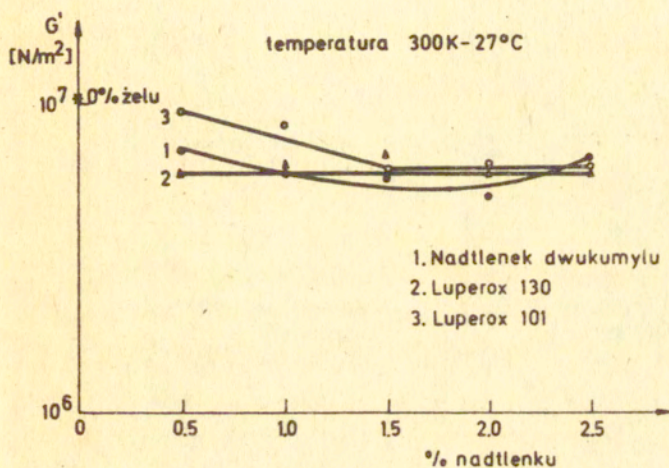


Rys.13. Zależność temperaturowa maksimum logarytmicznego dekrementu tężenia usieciowanych polietylenów od stężenia użytych do sieciowania nadtlenuków

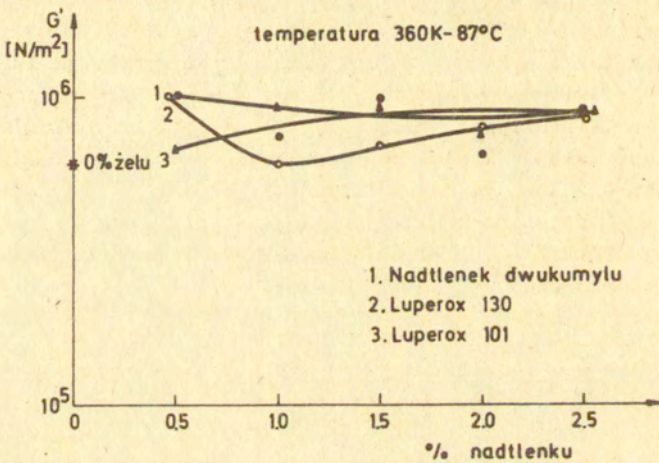
temperaturą wyższą od temperatury początku topnienia usieciowanego polietylenu /patrz tabela 14/. Jak widać z rysunku 14 moduł zachowawczy G' w temperaturze 27°C w całym przedziale stężenia nadtlenu raczej nie ulega zmianom /plateau/ i jest nieznacznie mniejszy niż w nieusieciowanym polietylenie.

Natomiast w temperaturze 87°C /rysunek 15/ moduły G' dla usieciowanego polietylenu są nieznacznie większe niż dla nieusieciowanego polietylenu i wykazują podobne plateau jak w temperaturze 27°C . W temperaturach niższych od 87°C moduły zachowawcze usieciowanego polietylenu zachowują się jak to ma miejsce w temperaturze 27°C , co zilustrowano w pracy [74]
Na tej podstawie można wysnuć następujące wnioski:

1. Tzw. relaksacja α nie ma wpływu na moduł G' , zjawisko to jest znane.
2. Decydujący wpływ na moduł G' poniżej temperatury topnienia usieciowanego polietylenu ma prawdopodobnie faza krystaliczna PE. W pobliżu temperatury topnienia usieciowanego PE i powyżej na skutek zniknięcia lub częściowego zaniku kryształitów decydujący wpływ na moduł G' ma faza usieciowanego PE.
3. Występowanie plateau modułu G' w funkcji stężenia nadtlenu we wszystkich zakresach temperatur świadczy, że pomiary modułu G' tą metodą uśredniają wpływ fazy usieciowanej i krystalicznej na powyższą stałą sprężystości. Gdyby tak nie było moduł ten powinien co najmniej wzrastać na skutek wzrostu ilości żelu, lub maleć wskutek spadku krystaliczności w tym polimerze. Zagadnienie to zostanie bliżej naświetlone w następnym rozdziale.
4. Uprzedzając nieco wnioski z następnego rozdziału 2.2.2. można przyjąć, że opisane wyżej uśrednianie jest spowodowane zbyt dużą amplitudą odkształceń co powoduje, że obliczony moduł G' obrazuje zakres nieliniowej sprężystości tego polimeru.



Rys.14. Zależność modułu zachowawczego G' w temperaturze 27°C dla różnie usieciowanych polietylenów od stężenia użytych do sieciowania nadtlenuków



Rys.15. Zależność modułu zachowawczego w temperaturze 87°C dla różnie usieciowanych polietylenów od stężenia użytych do sieciowania nadtlenków.

2.2.2. Mechaniczne badania dynamiczne usieciowanego polietylenu w funkcji częstotliwości od 0.005 do 5 Hz [74,76,77]

Ponieważ pomiary modułu zachowawczego G' metodą swobodnych drgań skrętnych jak się zdaje na skutek dużej efektywnej amplitudy drgań skrętnych, uśredniają wpływ poszczególnych faz na moduł zachowawczy, w związku z tym przeprowadzono badania przy bardzo małej efektywnej amplitudzie drgań skrętnych i małych częstościach. Takie małe amplitudy drgań można uzyskać przy zastosowaniu wymuszonych drgań skrętnych w reogoniometrze Weissenberga.

Badania takie wykonano w reogoniometrze Weissenberga R-17. Amplituda efektywna wynosiła $1,2^{\circ}$ tzn. $225 \mu\text{m}$. Badania próbek wykonano w temperaturze pokojowej. Do badań użyto pasków z polietylenu usieciowanego, co spowodowało pewne komplikacje w obliczaniu wyników, gdyż współczynniki kształtu w obliczeniach modułów wg K.Weissenberga nie obejmują prostokątnego kształtu /przekrój próbki/ Do obliczenia modułu zachowawczego G' użyto następującego wzoru [74]

$$/32/ \quad G' = \frac{\alpha}{d^3} \frac{K_T}{15K_V} \frac{\Delta_T}{\Delta_I} \cos \xi \quad \text{dyn/cm}^2$$

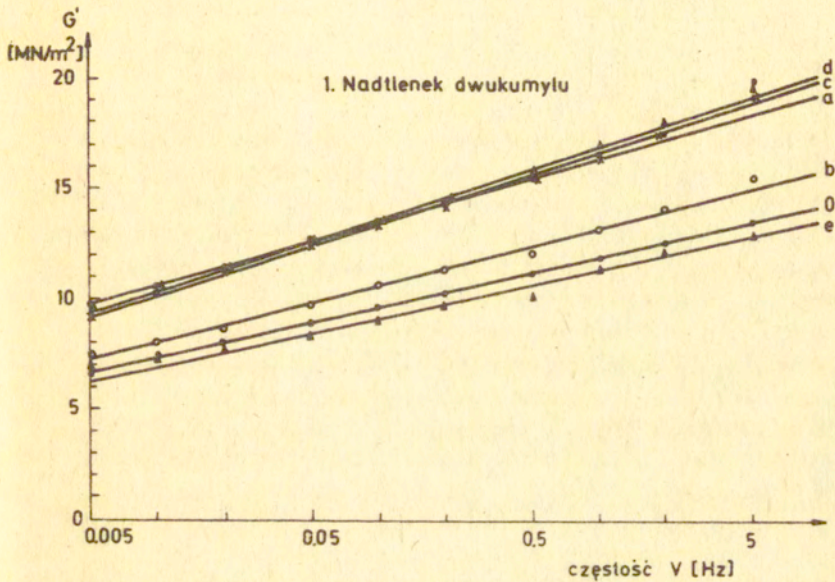
- gdzie K_V - stała przyrządu = $96,99 \times 10^{-6}$ radianów/mikron
 Δ_I - amplituda przemieszczenia przetwornika mierzącego drgania obrotowe danego elementu
 Δ_T - amplituda przemieszczenia przetwornika do pomiaru siły stycznej
 $\frac{\alpha}{d^3}$ - współczynnik kształtu dla układu stózek-płytki
 K_T - stała dynamometru do pomiaru siły statycznej = $2,002 \times 10^3$ dyn cm/mikron
 ξ - kąt przesunięcia w fazie odkształcenia względem naprężenia /radiany/

Współczynnik kształtu dla przekroju prostokątnego badanych pasków polietylenu usieciowanego obliczono w następującej przybliżonej drodze. Założono równość modułów zachowawczych zmierzonych za pomocą wahadła skrętnego i przy pomocy drgań skrętno-

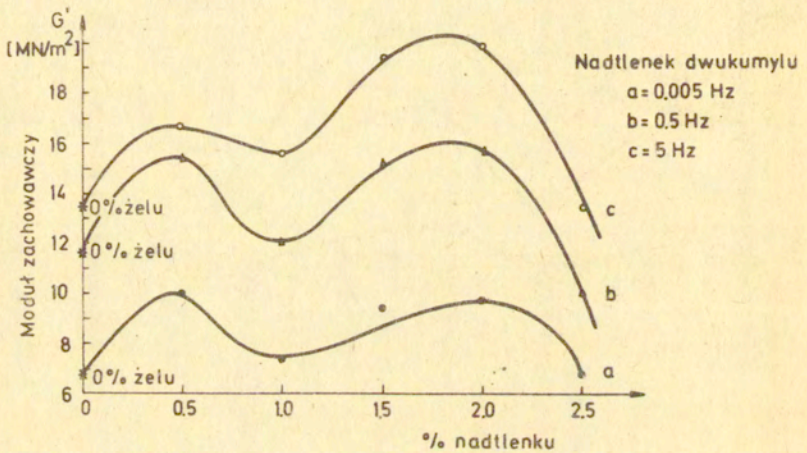
nych wymuszonych w reogoniometrze Weissenberga dla określonej próbki materiału przy tej samej częstotliwości i temperaturze. W związku z tym wartości modułu zachowawczego dla PE czystego otrzymane z wahadła skrętnego podstawiono do przekształconego wzoru /32/ i otrzymano wartość współczynnika kształtu - X dla przekroju prostokątnego we wzorze Weissenberga

$$/33/ \quad X = \frac{\alpha}{d^3} = \frac{15G'_w K_V}{K_T} \cdot \frac{\Delta_I}{\Delta_T \cos \theta}$$

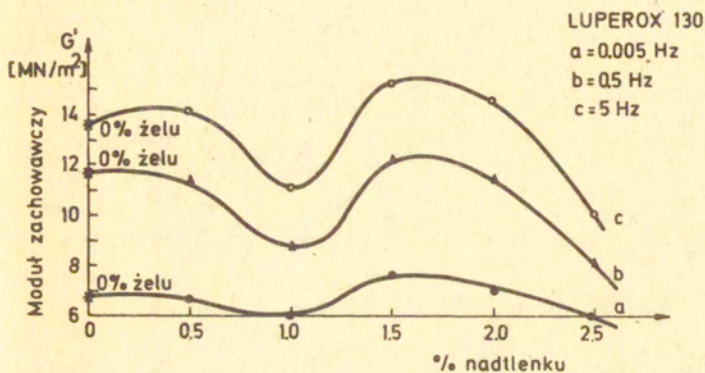
gdzie G'_w wartość modułu uzyskana na wahadle skrętnym. Tak obliczona wartość współczynnika X wynosi $0,84 \times 10^3$. Po podstawieniu wartości X do wzoru /32/ obliczano moduły zachowawcze usieciowanego polietylenu na podstawie danych z reogoniometru Weissenberga. Dokładność pomiarów około 3%. Wyniki oznaczeń podano w pracy [74] i na rysunkach 16-19. Na rysunku 16 podano wykresy zależności modułu zachowawczego G' nieusieciowanego polietylenu oraz polietylenów usieciowanych nadtlentkiem dwukumylu od zastosowanych częstotliwości. Ponieważ te same zależności dla pozostałych nadtlentków są podobne i mało istotne nie zamieszczono ich tutaj, można je znaleźć w pracy [74]. Jak widać z rysunku 16 zależność $G' = f / \sqrt{V} / \sqrt{V}$ -częstość/ dla wszystkich badanych polietylenów przebiega w sposób klasyczny dla polimerów, a więc moduł G' rośnie ze wzrostem częstotliwości. Dopiero zależności modułu zachowawczego G' od stężenia użytych do sieciowania nadtlentków w wybranych częstotliwościach wykazują prawdopodobnie na istnienie w usieciowanym polietylenie ciekawych struktur. Jak widać z rysunków 17-19 /wykresy $G' = f / \% \text{ nadtlentku} //$ dla wszystkich użytych nadtlentków są podobne. Wykazują one w zakresie 0,5% stężenia nadtlentku pierwsze maksimum $G' = f / \% \text{ nadtlentku} /$ związane ze wzrostem sztywności w tym zakresie powodowanym prawdopodobnie zanotowanym uprzednio maksimum krystaliczności /rozdział 2.1.5/. Drugie maksimum $G' = f / \% \text{ nadtlentku} /$ w zakresie stężenia użytych do sieciowania nadtlentków wynoszącym około 2% jest zjawiskiem bardzo ciekawym. Daje się ono wytłumaczyć tylko na drodze przyjęcia, że w polietylenie różnie sieciowanym istnieje sieć czterofunkcyjna o różnej regularności. Mianowicie, jak zanotowano na podstawie obliczeń stechiometrycznych dopiero przy zawartości 2% nadtlent-



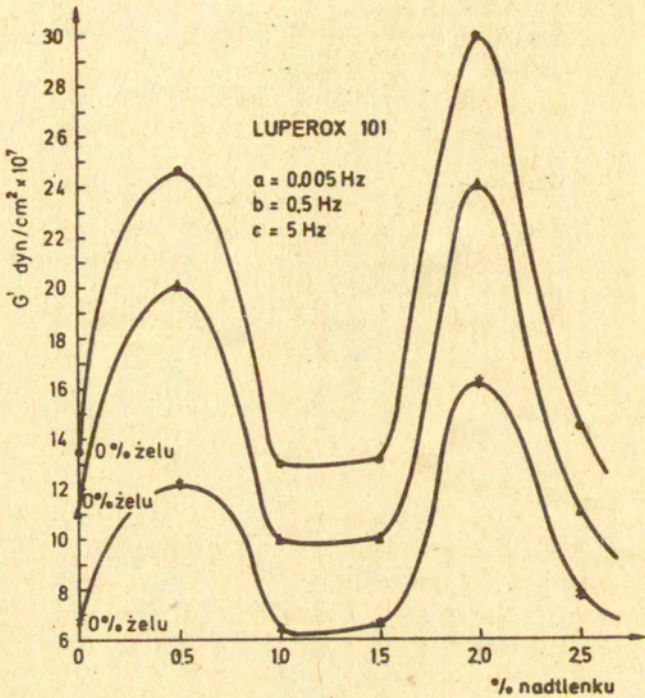
Rys.16. Zależność modułu zachowawczego G' dla polietylenów usieciowanych nadtlenkiem dwukumylu od częstości



Rys.17. Zależność modułu zachowawczego G' usieciowanych polietylenów dla trzech wybranych częstotliwości od stężenia nadtlenku dwukumylu, zastosowanego do sieciowania



Rys.18. Zależność modułu zachowawczego G' usieciowanych polietylenów dla trzech wybranych częstotliwości od stężenia Luperoxu 130 zastosowanego do sieciowania



Rys.19. Zależność modułu zachowawczego G' usieciowanych polietylenów przy trzech wybranych częstościach od stężenia Luperoxu 101 zastosowanego do sieciowania

ków otrzymuje się jedno wiązanie na dwa łańcuchy polimeru. Stąd możemy przypuścić, że dopiero w tym zakresie stężenia nadtlenków powstaje regularna sieć o węzłach czterofunkcyjnych bez łańcuchów swobodnych [74,76,77]. Sieci takie prawdopodobnie wykazują większą sztywność niż sieci o mniejszej regularności, stąd obserwowane drugie maksimum $G' = f$ /% nadtlenku/. Mianowicie przed tym zakresem stężenia nadtlenków sieć prawdopodobnie nie jest regularna i gęsta, stąd mały jest jej wpływ na własności mechaniczne usieciowanego polietylenu. Potwierdza to wniosek z badania za pomocą MRJ /rozdział 2.1.8. - rysunki 5 i 6/, na podstawie których wynika, że do stężenia nadtlenków około 1,2% nie mamy do czynienia z dominującym wpływem sieci na różne własności usieciowanego polietylenu. Obniżenie się wartości $G' = f$ /% nadtlenku/ poza zakresem stężenia nadtlenków 2% jest prawdopodobnie powodowane gwałtownym wzrostem defektów sieci. Powodem wzrostu defektów sieci nie jest jak się wydaje wzrost tzw. gęstości usieciowania lecz zbyt duże stężenie środka sieciującego, które powoduje powstawanie pętli, krótkich łańcuchów i innych odmian sieci o łańcuchach elastycznie nieefektywnych [14]. Sieć o łańcuchach elastycznie nieefektywnych daje prawdopodobnie spadek modułu $G' = f$ /% nadtlenku/ zanotowany na rysunkach 17-19. Spadek gęstości fazy polietylenu usieciowanego w zakresie stężenia nadtlenków 2,5% notuje się też w badaniach za pomocą MRJ /rozdział 2.1.8, rysunek 5 - zależność T'_2 od stężenia nadtlenków/.

Reasumując spostrzeżenia poczynione w powyższych badaniach należy stwierdzić co następuje.

1. Zastosowanie odkształceń dynamicznych o bardzo małej efektywnej amplitudzie pozwala prawdopodobnie dokładniej oznaczyć wpływ poszczególnych faz na własności usieciowanego polietylenu. Mała amplituda powoduje odkształcenia o bardzo małym zasięgu w strukturze polimeru i w związku z tym nie uśrednia wpływu poszczególnych faz na własności mechaniczne tego polimeru, ale wręcz przeciwnie - wyróżnia poszczególne układy strukturalne.
2. W polietylenie w różnym stopniu usieciowanym potwierdzono istnienie zakresu o większej krystaliczności oraz prawdopodobnie sieci o większej regularności.

3. Ponieważ powyższe struktury po raz pierwszy wykryto w usieciowanym polietylenie więc w rozdziale 2.2.3 postaramy się je zweryfikować.

2.2.3. Mechaniczne badania dynamiczne usieciowanego polietyleny w funkcji częstości od 100 do 900 Hz [78]

W celu sprawdzenia ciekawych rezultatów przedstawionych w poprzednim rozdziale, przeprowadzono dodatkowo mechaniczne badania dynamiczne. Zastosowano drgania wymuszone o bardzo małej amplitudzie lecz o wyższych częstościach jak poprzednio i przy innych typach odkształceń - jak poprzednio. Zastosowano mianowicie ściskanie i ścinanie. Ponadto do powyższych badań użyto oddzielnie sieciowanych próbek PE z uprzednio przygotowanych mieszanek. Do pomiarów zastosowano szybką jakościowo metodę rezonansową oznaczania modułu zachowawczego i tłumienia opracowaną przez Gadzałę [78]. Metoda ta nie wymaga zmiany wymiarów próbek ani obciążeń i polega na pomiarze transmitacji widmowej układu mechanicznego składającego się ze stołu wibracyjnego, próbki i obciążenia /dokładność pomiarów 10%/. Szczegóły na temat tej nowej metody i powyższych pomiarów można znaleźć w pracy [78].
Znajomość transmitancji widmowej pozwala wyznaczyć część rzeczywistą i urojoną zespolonego modułu sprężystości, opierając się na następujących wzorach

$$E'_{(\omega)} = \frac{m\omega^2}{S} \frac{P_{(\omega)}^2 + Q_{(\omega)}^2 - P_{(\omega)}}{(P_{(\omega)} - 1)^2 + Q_{(\omega)}^2}$$

$$\eta_{E(\omega)} = \frac{Q_{(\omega)}}{P_{(\omega)}^2 + Q_{(\omega)}^2 - P_{(\omega)}}$$

gdzie: $E'_{(\omega)}$ - moduł zachowawczy
 $\eta_{E(\omega)}$ - współczynnik strat
 $P_{(\omega)}$ - część rzeczywista transmitancji widmowej układu [78]

$Q_{(w)}$ - część urojona transmitancji widmowej układu [78]

$m = m_2 + \frac{1}{3}m$ - masa obciążenia

S - pole powierzchni próbki przylegającej do masy obciążającej

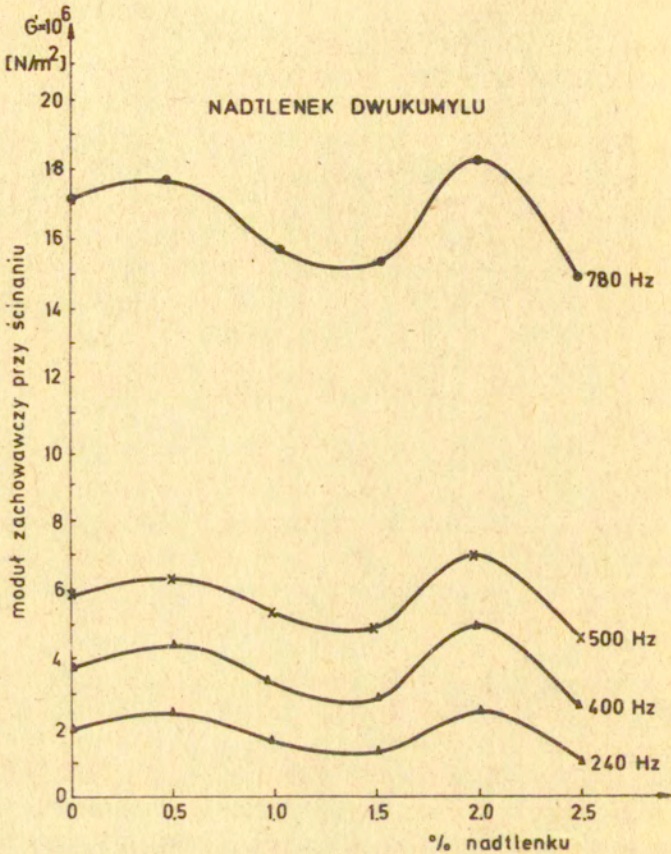
l - początkowa wysokość próbki

w - częstość kołowa.

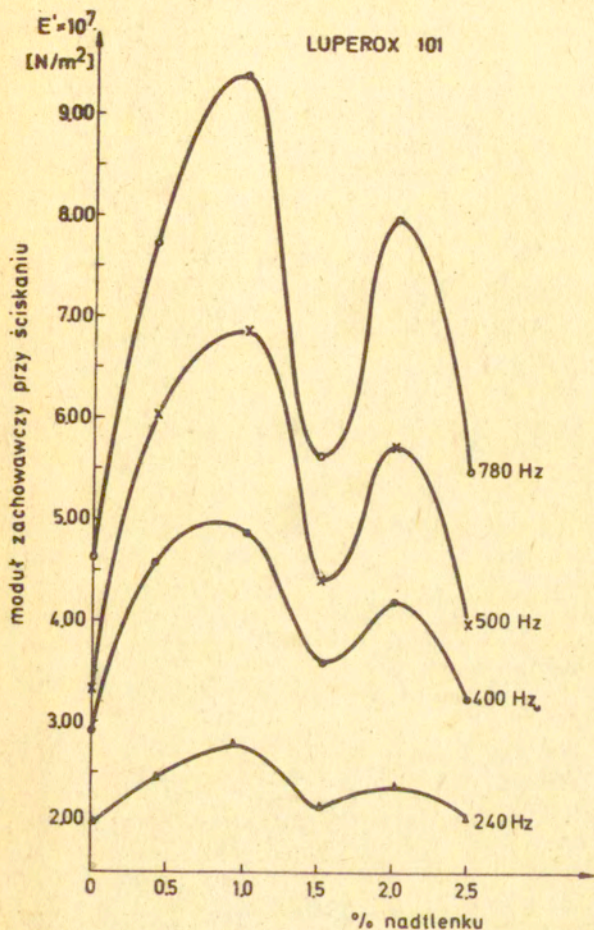
Dla ścinania wzory są podobne [78].

Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Rzeczywista wielkość amplitudy efektywnej wynosiła przy ściskaniu i przy ścinaniu 20-30 μm . Wyniki badań podano na rys. 20-23. Nie są tu podane wszystkie wykresy z pracy [78], lecz jedynie te z nich, które potwierdzają poprzednie badania dynamiczne lub wnoszą nowe ciekawe informacje do omawianych badań.

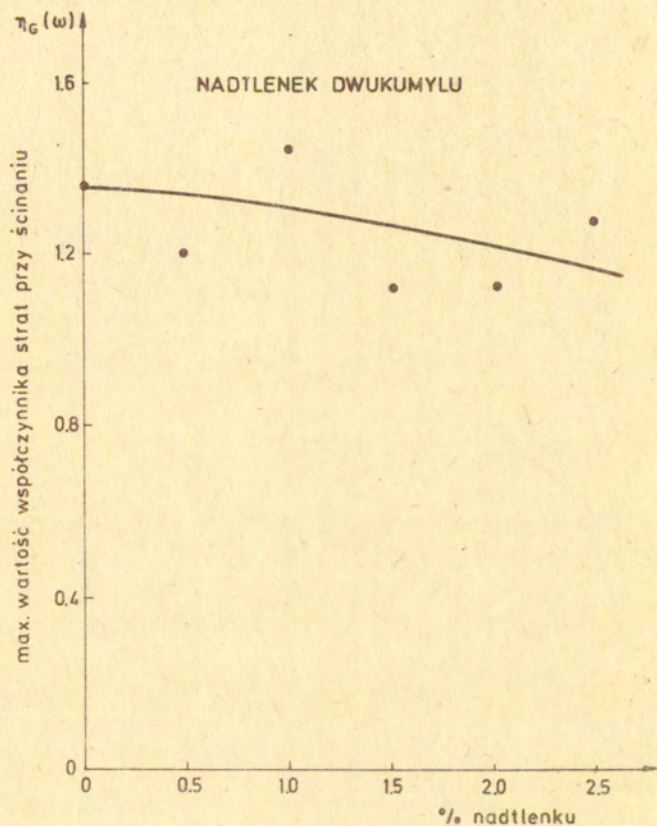
Wykresy zależności G' od częstości są typowe i podobne jak z badań w zakresie częstości 0,005 do 5 Hz. To samo dotyczy wykresów tłumienia w funkcji częstości, które w zakresie 200 Hz wykazują maksimum tłumienia związane prawdopodobnie z poprzednio już oznaczoną relaksacją α /rozdział 2.2.1/. Ponieważ zależności modułu zachowawczego dla wybranych częstości od stężenia użytych nadtlenków są podobne do rezultatów uzyskanych w poprzednim rozdziale /bez względu na stosowany rodzaj okształcenia/ więc także wszystkich ich nie będziemy tutaj przytaczać. Reprezentatywne wykresy G' i $E' = f/\%$ nadtlenku dla ściskania i ścinania /rysunki 20 i 21/ wykazują także dwa maksima tej zależności w tych samych zakresach stężenia nadtlenków jak przy poprzednich badaniach. Potwierdza to wiarygodność poprzednich badań i wyklucza ewentualny wpływ przygotowania próbek /prasowanie-sieciowanie/. Jednocześnie wskazuje, że na rozpatrywane maksima zależności $G' = f$ /% nadtlenku/ przy małych amplitudach nie ma wpływu sposób okształcenia. Przy powyższych badaniach zauważono jednak ciekawą zależność tłumienia w zakresie relaksacji krystalicznej od sposobu okształcania. W oparciu o rysunek 12 obrazujący tłumienie przy skręcaniu w zależności od stężenia użytych do sieciowania nadtlenków można przyjąć, że wartość ta stopniowo maleje. Podobnie stopniowo nieznacznie maleje tłumienie przy ścinaniu w punkcie relaksacji usieciowanego polietylenu badane metodą Gadzały, wykreślone w zależności od stężenia zastosowanego nadtlenku dwukumylu /rysunek 22/.



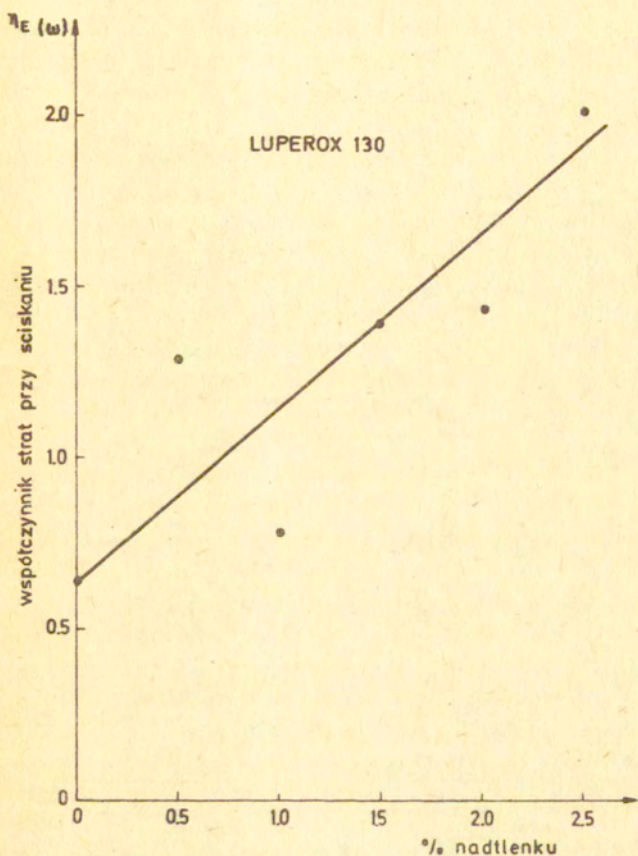
Rys.20. Zależność modułu zachowawczego G' przy ścinaniu od ilości zastosowanego do sieciowania nadtlenku dwukumylu w wybranych czterech częstotliwościach



Rys.21. Zależność modułu zachowawczego E' przy ścisaniu od ilości zastosowanego do sieciowania Luperoxu 101 w wybranych czterech częstościach



Rys.22. Zależność współczynnika strat /przy ścinaniu/ w punkcie relaksacji α od ilości użytego do sieciowania nadtlenku dwukumylu



Rys.23. Zależność współczynnika strat /przy ściskaniu/ w punkcie relaksacji α od ilości użytego do sieciowania Luperoxu 130

Dla pozostałych nadtlentków zależność ta ma charakter taki sam o czym można przekonać się w pracy [78]. Odwrotnie przebiega zależność tłumienia usieciowanego polietylenu badana tą samą metodą i w tym samym punkcie relaksacji α przy ściskaniu, od stężenia użytego nadtlentku. Jak widać z rysunku 23 pokazującego powyższą zależność dla Luperoxu 130 tłumienie wyrażone η_E szybko wzrasta. Dla pozostałych nadtlentków zależność ta przebiega podobnie [78]. Jak wiadomo, przy ściskaniu występują tylko siły normalne, a przy ścinaniu siły styczne. Tak zwane proste ścinanie jest sumą czystego ścinania i rotacji [79]. Dane eksperymentalne [79] wykazują, że ciało lekko sprężyste odkształcane za pomocą prostego ścinania staje się mniej lepkie, czyli tłumienie maleje. Prawdopodobnie główny udział w tym zjawisku ma rotacja makrocząsteczek. To samo ciało poddane dynamicznym oddziaływaniom poosiowym /ściskaniu/ staje się bardziej sztywne, a więc tłumienie rośnie. Powodem może być to, że przemieszczanie poosiowe translacyjne makrocząsteczek są bardziej ograniczone, tarcie wewnętrzne większe, niż przy ich przemieszczeniach rotacyjnych. Ponieważ zgodnie z oznaczeniami za pomocą MRJ /rozd.2.1.8. - rys.10/ ilość fazy szybko relaksującej tzn. sztywnej fazy amorficznej w temperaturze 45°C szybko zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości żelu w usieciowanych próbkach polietylenu, to możemy przypuszczać, że ilość fazy wolno relaksującej musi ulegać zwiększeniu. Zjawisko wzrostu ilości fazy o czasach wolno relaksujących w usieciowanym polipropylenie wraz ze wzrostem stężenia użytego do sieciowania związku chemicznego zanotowaliśmy w pracach [1,62]. Stąd też prawdopodobnie wzrost fazy miękkiej bardziej lepkiej przy odkształceniach ścinających i rotacji daje w efekcie zmniejszanie się tłumienia w coraz bardziej usieciowanym polietylenie. Równocześnie to samo tłumienie na skutek wzrostu ilości fazy wolno relaksującej w polietylenie o wzrastającym usieciowaniu, przy odkształceniach poosiowych - ściskaniu będzie rosło. Ponieważ powyższe tłumienie dotyczy jedynie zakresu relaksacji α w PE, to należy przypuszczać, że powyżej opisane w przybliżeniu procesy zachodzą prawdopodobnie w lamelach polietylenowych.

Podsumowanie powyższych badań można sprowadzić do dwóch punktów:

1. Potwierdzono spostrzeżenia z poprzedniego rozdziału, że prawdopodobnie przy małych odkształceniach oddziaływać dynamicznych mieszczących się w zakresie liniowej lepkości występują w usieciowanym przez mnie polietylenie wyraźnie dwie sztywne struktury PE. Mianowicie struktura o zwiększonej krystaliczności i struktura regularnej sieci czterofunkcyjnej. Tym samym w badanym w tej pracy usieciowanym polietylenie wyróżniono w sposób mechaniczny, a także za pomocą MRJ dwie strefy strukturalne w PEu.
2. Dalszym potwierdzeniem istnienia różnych struktur w poliolefinach usieciowanych są nasze prace [61, 62], w których wykazano w usieciowanym polipropylenie podobnie jak w PEu na istnienie ekstremum modułu G' w zakresie liniowej lepkości w funkcji zastosowanego środka sieciującego.
3. Na podstawie przeprowadzonych badań dynamicznych stwierdzono, że w zakresie relaksacji α w polietylenie usieciowanym, a więc prawdopodobnie w krystalitach, tłumienie wraz ze wzrostem ilości żelu przy ścinaniu maleje, natomiast przy ścisłaniu rośnie.

2.2.4. Statyczne badania mechaniczne usieciowanego polietyleny [56, 76, 80]

Statyczne badania mechaniczne usieciowanego polietyleny wykonano zgodnie z normą PN-68/C-89034 na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej firmy Instron model TT-CM. Używano głowic do rozciągania DM i CN o zakresie 0-500 kg i 0-50 kg. Odkształcenia mierzono ekstensometrem firmy Instron typ G-51-11 z dokładnością do 0,002 mm. Prędkość rozciągania wynosiła 1,0 cm/min. Mechaniczną charakterystykę usieciowanych polietylenów oparto na oznaczeniach następujących cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.

1. Moduł sprężystości Younga

$$/34/ \quad E_r \text{ w MN/m}^2 = \frac{P_E}{b \cdot h} \cdot \frac{l_0}{x}$$

2. Granica plastyczności

$$/35/ \quad R_{plr} \text{ w MN/m}^2 = \frac{P_{plr}}{b \cdot h}$$

3. Procentowe wydłużenie względne na granicy plastyczności

$$/36/ \quad plr = \frac{l_c}{l_0} \cdot 100$$

4. Naprężenie zrywające

$$/37/ \quad \sigma_r = \frac{P_r}{b \cdot h} \text{ MN/m}^2$$

5. Procentowe wydłużenie względne przy zerwaniu

$$/38/ \quad r = \frac{l}{l_0} \cdot 100$$

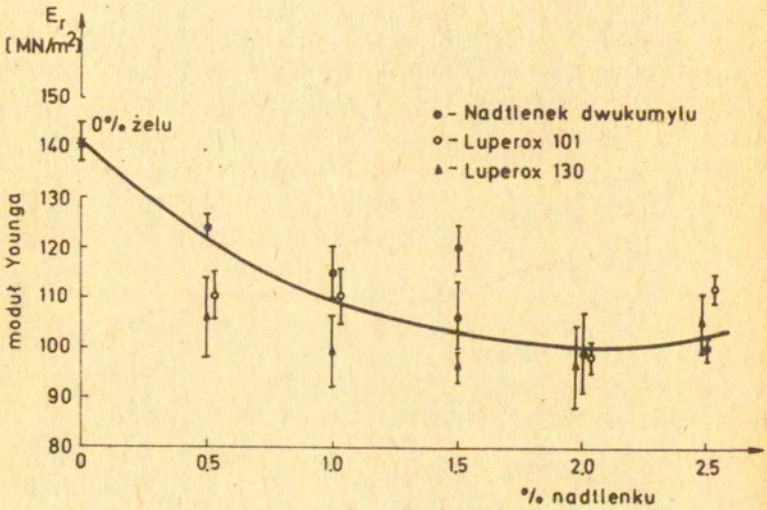
- P_E - siła rozciągająca przy określonym odkształceniu poniżej granicy proporcjonalności [MN]
- b - szerokość roboczej części próbki [cm]
- h - grubość roboczej części próbki [cm]
- l_0 - pierwotna długość pomiarowej części próbki [cm]
- x - powiększenie zapisu odkształcenia
- f - odkształcenie przy sile P_E [cm]
- P_{plr} - siła rozciągająca na granicy plastyczności [MN]
- l_c - wydłużenie bezwzględne na granicy plastyczności [cm]
- P_r - siła zrywająca [MN]
- l - wydłużenie bezwzględne przy zerwaniu [cm]

Wyniki podano w pracy [56] i na wykresach ujmujących powyższe wskaźniki mechaniczne w zależności od stężenia użytych do sieciowania nadtlenuków, rysunki 24-28.

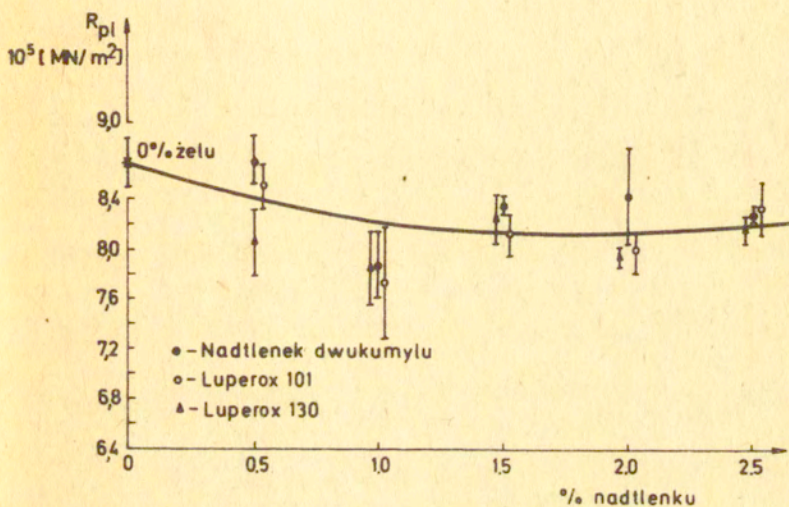
Bliższe szczegóły na temat powyższych oznaczeń mechanicznych można znaleźć w pracy [56] .

Analizując najważniejszą stałą sprężystości mianowicie moduł Younga w zależności od stężenia użytych do sieciowania nadtlenczków /Rys.24/ widzimy wyraźnie, że wraz ze wzrostem ilości użytego do sieciowania nadtlenczków moduł ten maleje. Nie dzieje się to jednak, jakby to na pozór wyglądało, z powodu zmniejszającej się krystaliczności, ponieważ w zakresie 0,5 zawartości nadtlenczków musiałoby wystąpić maksimum modułu E. A więc moduł Younga w polietylenie usieciowanym nie zależy od zawartości krystalitów /jest ich zresztą około 40%, a więc nie większość/, lecz prawdopodobnie główny wpływ na stałą sprężystości ma opisana poprzednio /rozd. 2.1.8/ sztywna faza amorficzna. Potwierdzają to wykresy zależności koncentracji frakcji szybko-relaksującej od stężenia nadtlenczków /rysunki 9,10/, gdzie koncentracja tej fazy szybko maleje. Podobnie zachowuje się moduł Younga usieciowanego polipropylenu w funkcji stężenia środka sieciującego [61, 62], i podobnie jak w PEu spowodowane jest to prawdopodobnie zmniejszającą się ilością fazy szybko-relaksującej określonej przez nas jako sztywna faza amorficzna. Podobnie niektóre własności mechaniczne nieusieciowanego polietylenu, a mianowicie zmiany modułu relaksacji tłumaczy Onogi [81]. Uważa on, że spadek wartości tego modułu jest powodowany zmianami struktur związanymi z magnetycznym rezonansem jądrowym.

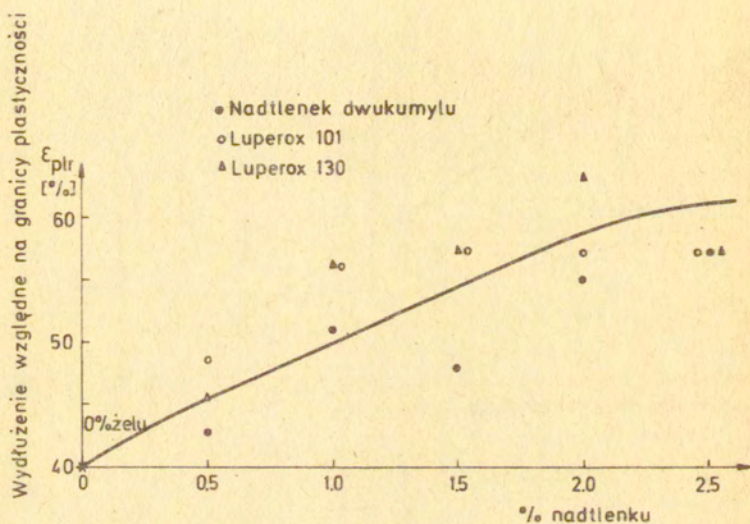
Następnym ciekawym wykresem jest zależność granicy plastyczności od stężenia nadtlenczków /Rys.25/. Jak widać z tego wykresu granica ta w usieciowanym polietylenie jest mniejsza w stosunku do nieusieciowanego polietylenu. Trudno jest wytłumaczyć zaistniałe zjawisko, ponieważ powstawanie granicy plastyczności i zimnego ciągnięcia nie jest jednoznacznie wyjaśnione [82]. Ogólnie można przyjąć, że na granicy plastyczności następuje plastyczna deformacja sferulitów oraz plastyczna deformacja struktury fibrylarniej polimeru z poślizgiem i pękaniem wiązań fizycznych w strukturze polimeru. Tłumacząc powyższy wykres trzeba wziąć pod uwagę, że procentowe wydłużenie względne na granicy plastyczności rośnie ze wzrostem stężenia nadtlenczków. Jeśli się weźmie pod uwagę badania MRJ /rozd.2.1.8/ to ogólnie biorąc zmniejszaniu się długiego czasu T_2' wraz ze wzrostem stężenia nadtlenczków /rysunki 7,8/ oraz spadek frakcji



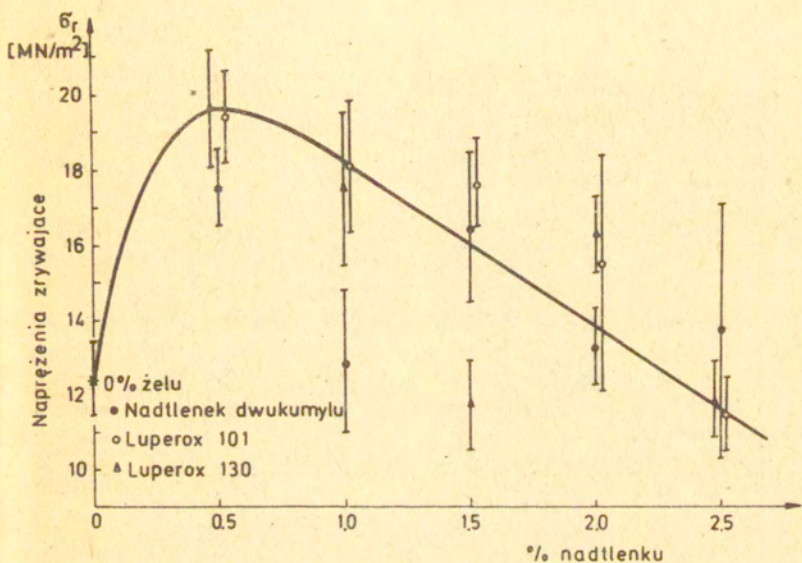
Rys.24. Zależność modułów Younga w usieciowanych polietylenach od ilości zastosowanych do sieciowania nadtlenuków



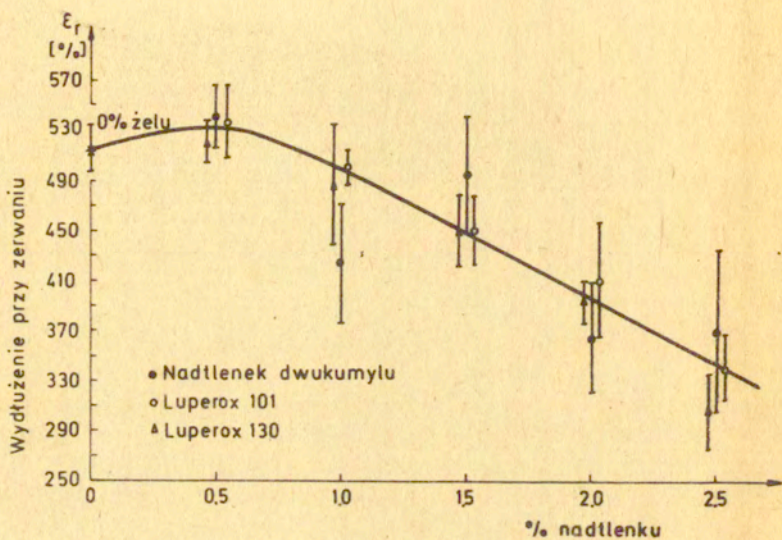
Rys.25. Zależność granicy plastyczności w usieciowanych polietylenach od ilości zastosowanych do sieciovania nadtlenków



Rys.26. Zależność procentowego wydłużenia względne na granicy plastyczności w usieciowanych polietylenach od ilości zastosowanych do sieciowania nadtlenuków



Rys.27. Zależność napężenia zrywającego w usieciowanych polietylenach od ilości zastosowanych do sieciovania nadtlenu



Rys.28. Zależność procentowego wydłużenia względnego przy zerwaniu w usieciowanych polietylenach od ilości zastosowanych do sieciowania nadtlenuków

szybko relaksującej f pozwala przypuścić, że gęstość i ilość fazy miękkiej i amorficznej rośnie. Składa się ona ze wzrastającej ilości - jak już podano - defektów sieciowych i produktów degradacji utleniającej oraz reakcji rodnikowych w łańcuchach polietylenowych. Wzrost tej fazy powoduje spadek naprężenia koniecznego do wywołania deformacji plastycznej struktury fibrylarniej polimeru oraz obniżenie się granicy plastyczności i jednocześnie wzrost wydłużenia względnego na granicy plastyczności. Faza ta działa jako plastyfikator. W polipropylenie usieciowanym, którego łańcuchy łączone są przez mostki chinonowe wpływ usztywniający mostków jest tak wielki w funkcji ich wzrastającego stężenia, że przewyższa wpływ plastyfikujący fazy wolno relaksującej. W konsekwencji wydłużenie na tej granicy maleje, przy wzrastającym stężeniu chinonu¹ zanika [61,62]. Następną grupę zależności stanowią efekty mechaniczne towarzyszące rozrywaniu usieciowanego polietylenu /rysunki 27,28/. Są one podobne do tych jakie się obserwuje w kauczuku usieciowanym /w funkcji stężenia środka sieciującego/ [82]. Rysunek 27 ilustrujący zależność naprężenia zrywającego od stężenia użytych do sieciowania nadtlenków, wskazuje że w zakresie 0,5% nadtlenku istnieje maksimum wartości tego wskaźnika. Podobne zjawisko występuje w kauczuku usieciowanym [82]. Równocześnie wydłużenie względne usieciowanego polietylenu przy zerwaniu stopniowo maleje ze wzrostem ilości środka sieciującego /rysunek 28/, to samo dzieje się z kauczukiem usieciowanym. Przed przystąpieniem do interpretacji tych zależności należy wyjaśnić, że rozrywanie próbki polimeru zachodzi na ogół przy dużych naprężeniach, w kranicowo zorientowanej fazie amorficznej /układ fibrylarny/ oraz krystalitach. Stąd staje się zrozumiała zależność naprężenia zrywającego od stężenia użytego nadtlenku. Naprężenie to zależy od ilości krystalitów w polietylenie usieciowanym i jest przez te krystality przenoszony. Do takiej konkluzji skłania podobieństwo krzywych zależności $\sigma_r = f / \%$ nadtlenków/ i stopnia krystaliczności odstężeń nadtlenków. Do pewnego stopnia podobne zjawisko zaobserwowaliśmy w usieciowanym polipropylenie [61], co może świadczyć o trafności przyjętej interpretacji. Niestety zależność $\sigma_r = f / \%$ środka sieciującego/ dla usieciowanego kau-

czuku dotąd nie jest wyczerpująco wytłumaczona.

Stopniowy spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu wraz ze wzrostem stężenia środka sieciującego, rysunek 28, można z dużym prawdopodobieństwem wytłumaczyć wzorując się na interpretacjach dla kauczuku usieciowanego. Przypuszczalnie na wydłużenie to ma duży wpływ stopień usieciowania lub inaczej ilości frakcji żelowej. Prawdopodobnie wzrastająca ilość węzłów wprowadza ograniczenia w przesuwaniu się łańcuchów PE pod wpływem przyłożonego naprężenia i w konsekwencji następuje spadek odkształcenia.

Podsumowując powyższe spostrzeżenia uczynione w statycznych badaniach mechanicznych usieciowanego polietylenu należałoby stwierdzić co następuje:

1. Najbardziej ciekawą cechą usieciowanego polietylenu jest obniżanie się wartości modułu Younga wraz ze wzrostem stopnia usieciowania.
2. Na podkreślenie także zasługuje fakt, że moduł Younga usieciowanego polietylenu nie zależy od stopnia krystaliczności tego polimeru, lecz od tzw. sztywnej fazy amorficznej.
3. W zakresie granicy plastyczności główną rolę, jak się wydaje, spełnia tzw. miękka faza amorficzna.
4. Przy rozrywaniu usieciowanego polietylenu dwa czynniki odgrywają pewną rolę. Mianowicie naprężenie zrywające zależy od ilości krystalitów w PEu, a wydłużenie przy zrywaniu od ilości żelu w tym polimerze.

2.3. Badania ultradźwiękowe [80,83,84]

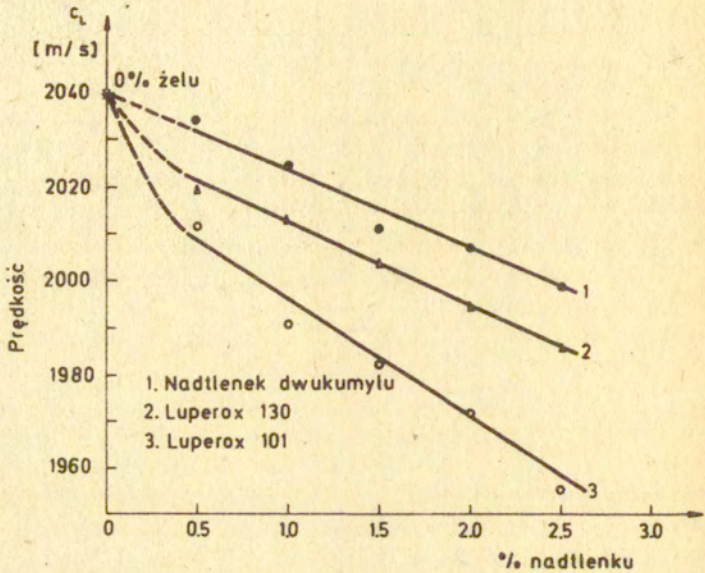
Przeprowadzone przeze mnie uprzednio ultradźwiękowe badania różnych polimerów w postaci stałej [85,86,87] wykazały, że oznaczania prędkości propagacji fal ultradźwiękowych jak i ich tłumienia mogą dostarczyć pewnych informacji o strukturze tych materiałów.

Ponadto wydało się interesujące porównanie wskazań uzyskanych na podstawie tego typu oznaczeń z wynikami uzyskanymi innymi metodami w tej pracy.

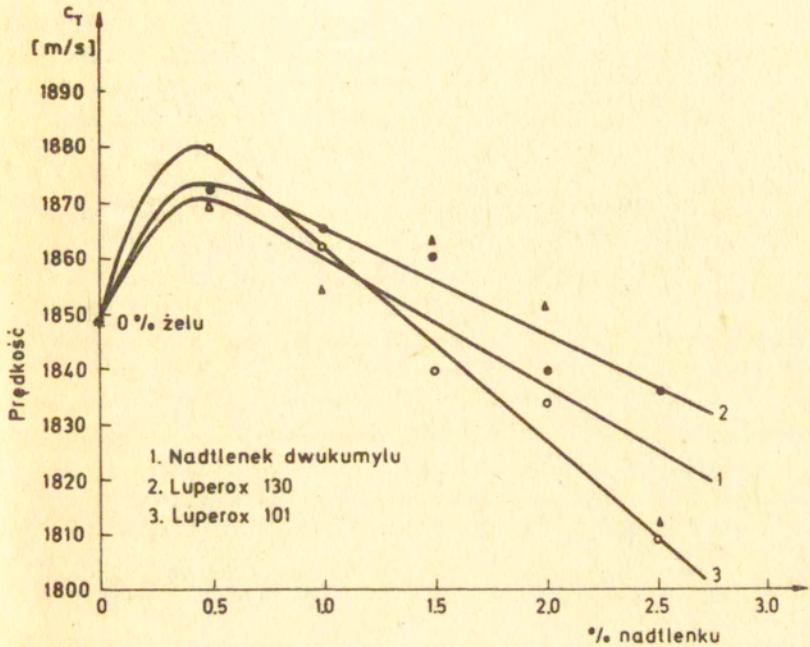
Pomiary prędkości propagacji podłużnych i poprzecznych fal ultradźwiękowych o częstotliwości 2,5 MHz wykonano metodą echa przy użyciu defektoskopu firmy Unipan 510. Podobnie pomiary tłumienia wykonano dla powyższych fal przy częstotliwości 2,5 MHz. Dokładność pomiarów wynosiła około 0,3%. Szczegóły dotyczące pomiarów można znaleźć w pracy [83].

Jak można się zorientować z rysunku 29, na którym pokazana jest zależność prędkości propagacji podłużnej fali ultradźwiękowej od stężenia użytych do sieciowania nadtlenków wielkość ta stopniowo maleje. Natomiast ta sama zależność dla fali poprzecznej /rysunek 30/ przebiega nieco inaczej. Mianowicie w zakresie 0,5% zawartości nadtlenku wykazuje ona maksimum. Stąd można przypuścić, że prędkość obydwu fal w tym polimerze zależy od innych czynników strukturalnych.

Fale poprzeczne wykazują maksimum prędkości w zakresie maksimum krystaliczności w usieciowanym przeze mnie polietylenie. Wykresy tych czynników w funkcji stężenia nadtlenku są bardzo podobne do siebie. Stąd można wysnuć dość śmiały wniosek, że fale poprzeczne w usieciowanym do tych badań polietylenie przenoszone są przez fazę krystaliczną. W odróżnieniu od fal poprzecznych fale podłużne są prawdopodobnie przenoszone przez sztywną fazę amorficzną, której ilość - jak wykazały poprzednio opisane badania za pomocą MRJ - stopniowo maleje ze wzrostem stężenia nadtlenków. Wytkumaczenie tego zjawiska jest dość złożone. Można częściowo oprzeć się na dwóch teoriach, które dają pewne podstawy do wyjaśnienia zmniejszania się prędkości fal ultradźwiękowych ze wzrostem ilości żelu. Pierwszą teorią jest teoria Lewandowskiego [88], która mówi, że wzrost dysper-



Rys.29. Zależność prędkości propagacji podłużnej fali ultradźwiękowej w usieciowanych polietylenach od stężenia użytych do sieciowania nadtlenu



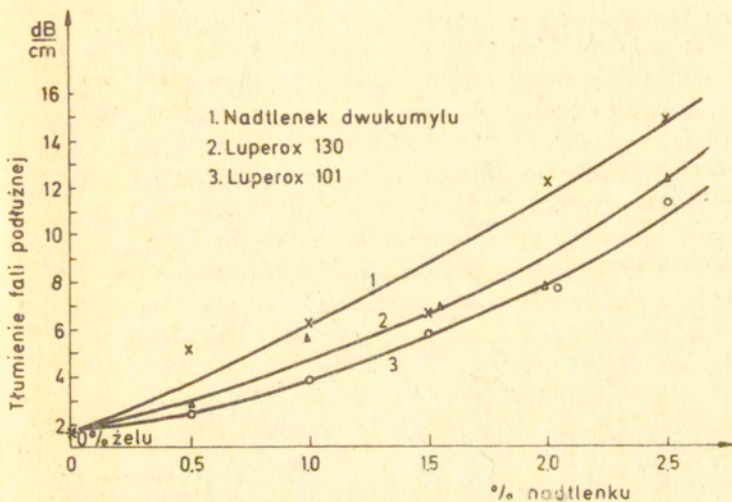
Rys.30. Zależność prędkości propagacji poprzecznej fali ultradźwiękowej w usieciowanych polietylenach od stężenia użytych do sieciowania nadtlenków

syjności układu na skutek fluktuacji gęstości może mieć swoje odzwierciedlenie w powstawaniu domen i powoduje obniżanie się prędkości fal ultradźwiękowych. Drugą teorią jest podana teoria Walaska [14], zgodnie z którą wzrost defektów sieci z jednej strony obniża moduł układu, a z drugiej - prawdopodobnie zwiększa dyspersyjność układu.

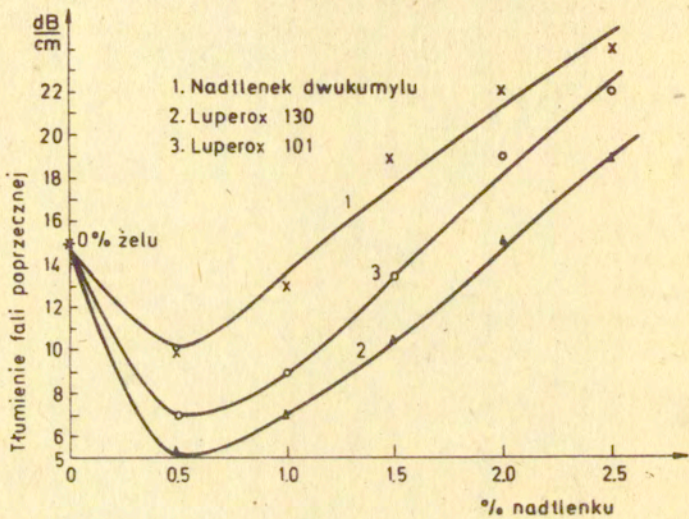
Różnice pomiędzy prędkościami opisanych fal ultradźwiękowych można do pewnego stopnia wytłumaczyć następująco: Fale podłużne związane są z deformacją objętościową, natomiast fale poprzeczne ze ścinaniem. W konsekwencji fale podłużne są związane z modułem Younga lub z modułem ściśliwości. Natomiast fale poprzeczne są związane z modułem ścinania. Stąd też można założyć, że ściskanie czy zmiany objętościowe nie będą wpływać na fazę krystaliczną, ponieważ jest ona w dużym stopniu nieściśliwa. Z drugiej jednak strony fale poprzeczne w mniejszym stopniu będą przenoszone przez lepkosprężystą fazę amorficzną, a w większym stopniu przez krystality [80].

Pomiary tłumienia wykonane dla obydwu typów fal są w zakresie 0,5% nadtlentków różne - rysunek 31 i rysunek 32. Tłumienie ultradźwiękowych fal podłużnych wzrasta wraz ze wzrostem ilości nadtlentków, co potwierdza zanotowany na rys.29 stopniowy spadek prędkości tego typu fali. Tłumienie ultradźwiękowej fali poprzecznej wykazuje minimum w zakresie 0,5% nadtlentku, a następnie rośnie. Potwierdza to również zachowanie się prędkości fali poprzecznej w funkcji stężenia nadtlentków [80].

Różnice między pomiarami ultradźwiękowymi i pomiarami dynamicznymi w obu przypadkach przeprowadzonymi w zakresie liniowej lepkosprężystości, sprowadzają się do następujących cech. Prędkość fal podłużnych czyli odkształcenia objętościowe nie wykazują maksimum w zakresie 0,5% nadtlentku. W badaniach dynamicznych przy tym samym typie odkształceń maksimum modułu dynamicznego występowało /rozdział 2.2.3/. Podobnie badania dynamiczne w zakresie liniowej lepkosprężystości bez względu na typ odkształceń wykazały maksimum modułu dynamicznego w zakresie 2% nadtlentków, natomiast żadne badania ultradźwiękowe tego ekstremum nie wykazały. Przy powyższych porównaniach założono, że moduł dynamiczny jest proporcjonalny do prędkości fal ultradźwiękowych. O ile pierwszej zanotowanej powyżej różnicy



Rys.31. Zależność tłumienia podłużnej fali ultradźwiękowej w usieciowanych polietylenach od stężenia użytych do sieciowania nadtlenu



Rys.32. Zależność tłumienia poprzecznej fali ultradźwiękowej w usieciowanych polietylenach od stężenia użytych do sieciowania nadtlenuków

nie można wytłumaczyć, o tyle druga różnica może być w pewnym stopniu wytłumaczalna [76].

Moim zdaniem częstość drgań fal ultradźwiękowych jest tak wielka w porównaniu do stosowanych w tej pracy drgań dynamicznych, że lepkosprężysty materiał jakim jest PEu zamienia się przy częstości 2,5 MHz w ciało szkliste, w którym uniemożliwione jest wszelkie rozróżnienie topologii łańcuchów lub różnic w ciężarze cząsteczkowym. Podobne zjawisko wykrył Pkowiec [89] w badaniach ultradźwiękowych modułów olejów silnikowych.

W podsumowaniu wyników badań ultradźwiękowych usieciowanego polietylenu uwypuklają się dwa zjawiska, a mianowicie: prawdopodobnie podłużne fale ultradźwiękowe są przenoszone przez inną strukturę w usieciowanym polietylenie niż poprzeczne fale ultradźwiękowe. Wydaje się także, że z uwagi na bardzo duże częstości jakie reprezentują oddziaływania ultradźwiękowe w stosunku do mechanicznych oddziaływań dynamicznych, te pierwsze nie są w stanie rozróżnić w stałym polimerze zmiany strukturalne jakie są notowane przez dynamiczne badania mechaniczne, nie mówiąc już o wskazaniach uzyskiwanych za pomocą Magnetycznego Rezonansu Jądrowego.

2.4. Końcowe uwagi na temat skali stężenia nadtlenku jako podstawy do interpretowania własności usieciowanego polietylenu

W rozdziale 1.5, starałem się pokrótce udokumentować pogląd, że obliczenie efektywnej gęstości usieciowania różnymi znanymi metodami, jako bazy do interpretowania własności usieciowanych kauczuków obecnie uważa się za mało wiarygodne. Tym bardziej ma to zastosowanie do poliiolefin. Opieranie się na oznaczonej ilości żel, jak wykazała ta praca, jak i nasze prace nad usieciowanym polipropylenem [61] byłoby zupełnie niewłaściwe. W stosunku do różnych polimerów, których sieciowanie przebiega na drodze polikondensacji, obecnie stosuje się z powodzeniem wyliczenia stechiometryczne i można odnosić własności tych usieciowanych polimerów do zmian stężenia jednego ze składników. Jak wiemy, reakcjami polikondensacji można bardzo

dokładnie sterować poprzez zmianę udziału poszczególnych składników i stąd łatwo na drodze stechiometrycznej wyliczyć otrzymaną gęstość usieciowania. Niestety reakcje rodnikowe w poliolefinach są niedokładnie znane w porównaniu do reakcji polikondensacji, stąd wydawało się do tej pory, że obliczenia stechiometryczne oraz stosowanie stężenia jednego ze związków sieciujących nie może być bazą do interpretowania zmian własności w usieciowanych poliolefinach.

W pracy [57] przekonaliśmy się jednak, że maksymalny moduł dynamiczny przy ścinaniu G usieciowanego stopu PE rośnie wraz ze wzrostem ilości nadtlenu i, co jest ważne, zależy w bardzo małym stopniu od ilości grup nadtlenkowych w zastosowanym nadtlenu. Badania w pracy [57] potwierdziły w pewnym sensie przyjęte w metodach mechanicznych założenia przy oznaczaniu gęstości usieciowania /rozdział 1.5/ i jednocześnie wskazały, że w taki sam niedokładny sposób można się oprzeć o skalę stężenia nadtlenu przy interpretacji własności PE usieciowanego, co o pracę chłonną do wyznaczenia i także niedokładnie wyznaczoną gęstość usieciowania.

Bezpośredniego, fizycznego potwierdzenia mojego założenia odnośnie przydatności skali stężenia nadtlenu do wskazywania pośrednio gęstości usieciowania jak dotąd dla polietylenu usieciowanego nie znaleziono. O logiczności tego założenia mogą świadczyć jednak przedstawione w tej pracy wyniki badań, które w oparciu o obliczenia stechiometryczne bazujące na stężeniu zastosowanego nadtlenu /Tabela 13/ dały możliwość, jak mi się wydaje, do dość spójnej i wyczerpującej interpretacji zaobserwowanych własności tego polimeru.

Drugim pośrednim dowodem słuszności mojego założenia są rezultaty naszych badań nad usieciowanym polipropylenem w funkcji stężenia chinonu [61]. W części tych badań obejmujących oznaczenie czasu relaksacji spin-siatka T_1 oraz energii aktywacji [90] uzyskano ciekawe rezultaty potwierdzające słuszność powyższego założenia w odniesieniu do polipropylenu. Najistotniejsze wyniki tych badań są następujące.

2.4.1. Oznaczenie czasu relaksacji spin-siatka T_1 oraz energii aktywacji w usieciowanym polipropylenie [90]

Do badania za pomocą MRJ usieciowanego polipropylenu użyto tej

tej samej aparatury, jaką opisano w rozdz. 2.1.8. Polipropylen sieciowany był za pomocą stałej 2% ilości nadtlenu - 1,4 - bis/tert - butyloperoxy/-dwoisopropylobenzenu oraz zmiennej ilości koagentów w postaci chinonu.

Oznaczenia czasu T_1 wykonano metodą $\pi - \tau - \pi/2$

Szczegóły obliczenia czasu T_1 oraz energii aktywacji podano w pracy [90].

Jak wynika z pracy I. Chodaka [91] polipropylen sieciowany w powyższy sposób posiada mostki sieciujące /łączące dwa łańcuchy PP/ w postaci pierścieni chinonowych.

Czasy relaksacji T_1 różnie usieciowanych próbek polipropylenu oznaczono w funkcji temperatury od 125 do 450 K i naniesiono na wykresy podobne jak wykres na rysunku 33 dla polipropylenu usieciowanego 3% chinonu. Na rysunku tym widać dwa wyraźne minima czasu relaksacji T_1 w funkcji odwrotności temperatury, występujące w pobliżu temperatury 210 K oraz 385 K.

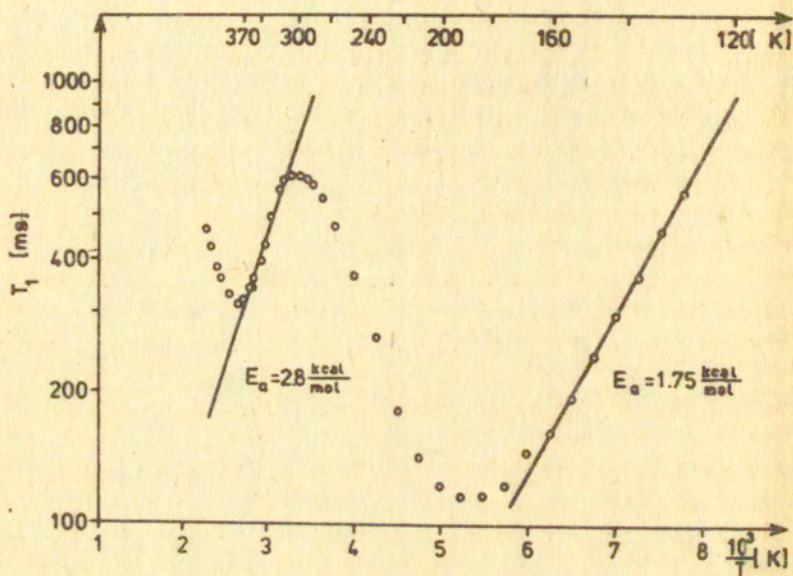
Pierwsze minimum wiąże się z rotacją grup CH_3 związanych z łańcuchem etylenowym, natomiast drugie minimum, które występuje powyżej temperatury zeszklenia polipropylenu związane jest, naszym zdaniem, z ruchami dynamicznymi lub rotacją segmentów łańcucha polipropylenowego.

Analiza pierwszego minimum w funkcji stężenia chinonu wykazuje, że nie zależy on od tego czynnika. Oznacza to, że sieciowanie nie wpływa na warunki dynamiki obrotu grup CH_3 wokół wiązania $\text{C}-\text{CH}_3$. Potwierdzeniem tego zjawiska jest też stałość energii aktywacji tych grup w funkcji stężenia chinonu [90].

Analiza drugiego minimum w funkcji stężenia chinonu wykazuje, że zależy on silnie od tego czynnika, a więc od stopnia usieciowania w polipropylenie.

Na rysunku 34 przedstawiono zależność energii aktywacji segmentów łańcucha w zależności od ilości chinonu zastosowanego do sieciowania. /Przedstawiona na tym rysunku energia aktywacji dotyczy oczywiście drugiego minimum z rysunku 33/.

Jak widać na tym rysunku energia aktywacji zgodnie z oczekiwaniami w sposób liniowy silnie maleje wraz ze wzrostem ilości chinonu użytego do sieciowania. Świadczy to, że na skutek sieciowania wzrasta ruch dynamiczny fragmentów łańcucha polipropylenowego, a nie maleje. Dowodzi to dwóch rzeczy, a mianowicie, że wiązania rozsuwają łańcuchy polipropylenowe oraz, że tymi wiązaniami muszą być duże cząsteczki typu chinonu. Te stwierdzenia znajdują



Rys.33. Zależność czasu relaksacji spin-siatka T_1 od odwrotności temperatury dla poli-propylenu usieciowanego 3% wag. chinonu

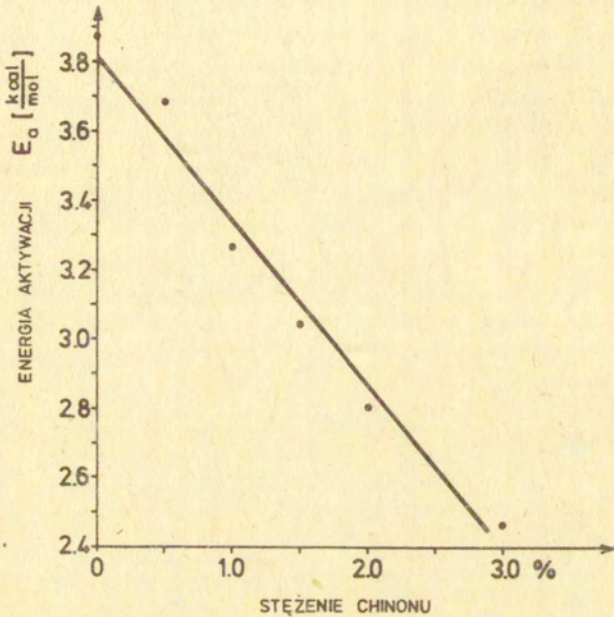
swoje szerokie uzasadnienie w naszych poprzednich badaniach [62] jak i w badaniach I.Chodaka [91].

Poza działaniem plastykującym sieci w polipropylenie, rys.34 wskazuje na drugą bardzo istotną cechę procesu sieciowania chinonem. Mianowicie spadek energii aktywacji jest proporcjonalny do wzrastającej ilości chinonu. A więc w całej rozciągłości potwierdziło się założenie, że wskaźnikiem gęstości usieciowania przy reakcjach rodnikowych w poliolefinach np. typu polipropylenu może być skala stężenia wagowego środka sieciującego. Dla ponownego zobrazowania, że nie można opierać się na ilości frakcji żelowej jako skali odniesienia przy interpretowaniu wpływu gęstości usieciowania na własności poliolefin przytaczamy rysunek 35. Jak widać z tego rysunku zależność frakcji żelowej w usieciowanym różnie polipropylenie od stężenia chinonu nie jest proporcjonalna, lecz posiada wyraźne maksimum [60]. Z uwagi na trochę inną strukturę łańcucha polietylenowego i inny typ mostków sieciujących /C-C/ nie udało nam się do tej pory uzyskać bezpośrednio takich samych zależności energii aktywacji od ilości zastosowanego nadtlenu. Chociaż niektóre własności usieciowanego polietylenu, jak to zostało wykazane w tej pracy, są podobne do własności usieciowanego polipropylenu, co pozwala sądzić, że reakcje rodnikowe przebiegają podobnie. Sumując powyższe rozważania można z dużą dozą prawdopodobieństwa stwierdzić, że przyjęcie w tej pracy skali stężenia nadtlenu jako wskaźnika gęstości usieciowania oraz bazy do interpretacji fizycznej własności usieciowanego polietylenu jest w dużej mierze słuszne.

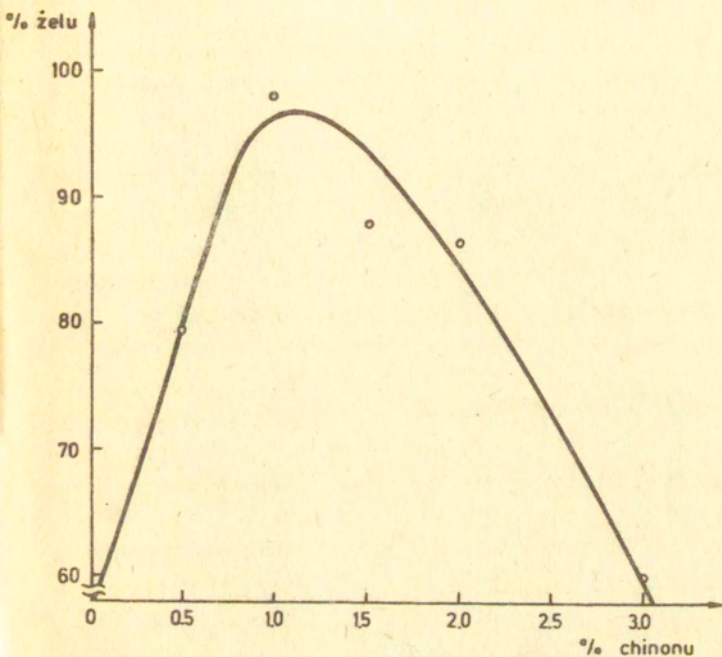
2.5. Podsumowanie badań eksperymentalnych

Podsumowanie powyższych badań eksperymentalnych w świetle naszych badań nad usieciowanym polietylenem nie może z natury rzeczy być zbyt szczegółowy. Dlatego też wskazane zostaną tylko nieznanne dotąd zjawiska zanotowane w moich pracach.

1. Nie istnieje proporcjonalność między ilością grup nadtlenujących w nadtlenu, a ilością powstających wiązań pomiędzy dwoma łańcuchami polietylenu. Zanotowano natomiast pewne różnice we własnościach fizyko-mechanicznych usieciowanego polietylenu w zależności od typu budowy chemicznej nadtlenu.
2. Wydaje się, że wbrew dotychczasowym przypuszczeniom usieciowany polietylen stanowi układ wielofazowy. Można tu wymienić fazę krystaliczną, fazę usieciowaną, sztywną fazę amorficzną i miękką fazę amorficzną.



Rys.34. Zależność energii aktywacji ruchów dynamicznych segmentów łańcucha polipropylenowego w zależności od stężenia użytego do sieciowania chinonu. Energie aktywacji obliczono z wykresów podobnych jak przedstawiono na rys.33



Rys.35. Zależność procentowej zawartości frakcji żelowej w różnie usieciowanym polipropylenie od stężenia użytego do sieciowania chinonu

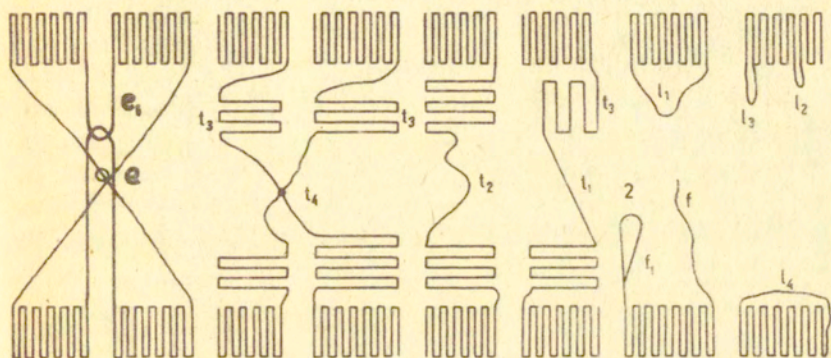
3. Stwierdzono ponad wszelką wątpliwość, że poszczególne własności mechaniczne usieciowanego polietylenu są zależne od różnych struktur fizycznych występujących w tym polimerze. Jest to równoznaczne ze stwierdzeniem, że za pomocą różnych oddziaływań fizyko mechanicznych można oznaczyć różne struktury w tym polimerze.
4. Za pomocą MRJ stwierdzono występowanie w chemicznie usieciowanym polietylenie dwóch czasów spin-spin, które mogą świadczyć o istnieniu w tym polimerze dwóch faz. Jedną fazę określiłem jako sztywną fazę amorficzną, a drugą jako miękką fazę amorficzną. Ponadto okazało się, że wskazania uzyskane za pomocą MRJ są bardzo pomocne w wyjaśnianiu własności mechanicznych badanego przeze mnie polimeru.
5. Na podstawie badań usieciowanego polietylenu i polipropylenu za pomocą MRJ można stwierdzić, że czasy spin-spin są w bardzo dużym stopniu uzależnione od tzw. wolnej objętości.
6. Zanotowano, że w zależności od typu chemicznego nadtlenku, a szczególnie od ilości i chemicznego typu produktów rozpadu nadtlenków oraz wynikających z tego różnych typów reakcji rodnikowych, otrzymuje się różną krystaliczność. Można otrzymać nawet wzrost krystaliczności w stosunku do nieusieciowanego polietylenu. Ponadto wyżej wymienione czynniki powodują pewne zmiany komórki podstawowej kryształu.
7. Wyżej opisane badania zależności modułu Younga od stężenia użytych do sieciowania związków chemicznych tak w przypadku polietylenu jak i polipropylenu wskazują na malenie tego wskaźnika sprężystości wraz ze wzrostem ilości zastosowanego czynnika sieciującego. Jak dotąd nie napotkano na tego rodzaju zjawisko w polimerach i elastomerach usieciowanych.
8. Stwierdzono, że w zależności od tego, czy oddziaływania dynamiczne są w zakresie liniowej lepkości sprężystości czy poza tym zakresem wyznacza się różne struktury w usieciowanym polietylenie. Przy oznaczeniach dynamicznych w zakresie li-

niowej lepkości wykryto dwa zakresy sztywnych struktur w polimerze przeze mnie przygotowanym. Jeden dotyczy fazy krystalicznej, a drugi prawdopodobnie regularnej czterofunkcyjnej sieci polietylenowej [92].

9. W zakresie relaksacji α usieciowanego polietylenu tłumienie w funkcji stężenia nadtlenu jest uzależnione od typu odkształcenia mechanicznego.
10. Wydaje się, że ultradźwiękowe badania struktury stałych polimerów w przeciwieństwie do badania struktury ciekłych polimerów mają ograniczony zasięg. Ponadto różne typy fal ultradźwiękowych wykrywają różne struktury w usieciowanym polietylenie.
11. Porównując własności usieciowanego polietylenu w funkcji środka sieciującego do własności usieciowanego polipropylenu w zależności od tego samego czynnika można stwierdzić, że są one w dużym stopniu podobne.
12. Wykryte przeze mnie własności usieciowanego polietylenu na tle własności usieciowanego polipropylenu nie muszą być ścisłą regułą w stosunku do innych usieciowanych polietylenów, gdyż znanym jest zjawisko wpływu na własności polimerów bliżej nieznanymi czynnikami występującymi przy przygotowaniu tych materiałów.
13. Wyżej opisane badania rzuciły nowe światło na własności i strukturę wysoko chemicznie usieciowanego polietylenu o niskiej gęstości. W najmniejszym stopniu jednak nie wyczerpują one poruszanego problemu i wydaje się, że dla celów praktycznych jak i poznawczych należałoby prowadzić dalsze badania fizyczno-mechaniczne usieciowanych poliolefin.
14. Malejąca liniowo zależność energii aktywacji segmentów łańcucha od stężenia środka sieciującego dla usieciowanego polipropylenu wydaje się być dobrym dowodem, że zastosowanie % wag. środka sieciującego do interpretacji własności polipropylenu jest właściwe i stanowi pośredni dowód prawidłowości zastosowania jej do interpretacji własności usieciowanego polietylenu. Naturalnie w celu pełnego wyświetlenia tego zagadnienia należy prowadzić dalsze badania.

15. W oparciu o powyższe badania spróbowałem zaproponować uproszczony model struktury polietylenu usieciowanego. Model ten bazuje w swojej koncepcji na prostym modelu struktury polietylenu nieusieciowanego zaproponowanym przez Zachmana [70]. Przedstawiony na rys.36 schemat obejmuje następujące elementy: 1/ krystalicity, 2/ fazę amorficzną. Faza amorficzna składa się z miękkiej fazy amorficznej o elementach takich jak, pętle zwisające z kryształów l_1, l_2, l_3, l_4 , regularne fałdy l_2 , luźne łańcuchy wiążące dwa kryształy t_2 , splątania o węzłach ruchomych e , wolne łańcuchy f , oraz pętle f_1 . Wolne łańcuchy i pętle są przedstawicielami całej gamy tzw. defektów sieci, które po raz pierwszy w sposób wyczerpujący zostały omówione przez Ziabickiego [55].

Natomiast w skład sztywnej fazy amorficznej wchodzi: napięte łańcuchy wiążące dwa kryształy t_1 , splątania o nieruchomych węzłach e_1 , fibryle lub układy łańcuchów o budowie w przybliżeniu podobnej do ciekłych kryształów t_3 oraz sieć t_4 .



Rys.36. Model struktury usieciowanego polietylenu. Szczegółowe wyjaśnienia dotyczące tego modelu znajdują się w pkt.2.4. - 14.

3. OBLICZENIE RÓWNAŃ REGRESJI

Analiza statystyczna wyników wybranych badań fizyczno-mechanicznych usieciowanego polietylenu stała się konieczna z następujących względów.

1. Jak się można było zorientować w rozdziale 1.1. teoretyczna praca Walaska 14 nie obejmuje własności badanych w tej pracy poliolefin, w związku z tym nie można zastosować jej do teoretycznej interpretacji powyższych wyników badań. Także prowadzone obecnie pod kierunkiem A. Ziabickiego prace nad teoretycznym ujęciem zagadnienia krystalizacji w układach usieciowanych jak dotychczas nie dają się zastosować do usieciowanych poliolefin. Przykładem może być najnowsza praca Jareckiego i Ziabickiego [93], w której rozpatrywana jest krystalizacja w układzie usieciowanym, lecz niestety układ ten bardzo się różni od układu jaki stanowi usieciowany polietylen lub polipropylen. Chodzi tu głównie o to, że praca dotyczy powstawania kryształów na jednym łańcuchu oraz bardzo małego stopnia krystaliczności.
2. Nie istnieją czyste empiryczne ujęcia zależności różnych własności usieciowanych poliolefin [79].
3. Stworzenie opracowania teoretycznego lub ułożenie zależności empirycznych dla usieciowanych poliolefin jest niezmiernie kłopotliwe, gdyż - jak się można było przekonać z tej pracy oraz pracy [61] - sieciowane poliolefiny są układami wielofazowymi. Ponadto niewiadomo by było dla jakich oddziaływań budować teorię, gdyż jak wynika z przedstawionej pracy, różne oddziaływania fizyczno-mechaniczne powodują różne "uzewnętrznianie się" poszczególnych faz w tym materiale.

W oparciu o powyższe przesłanki zmuszony byłem podać tylko statystyczne opracowanie wyników, co sprowadza się, wyłącznie do pragmatycznego, a nie spekulatywnego ujęcia zagadnienia zależności różnych własności PEu od stężenia użytych do sieciowania nadtlenu.

Poniżej przedstawione zostaną równania regresji tylko dla

niektórych rezultatów badań własności usieciowanego polietyle-
na. Powodem, dla którego nie podane zostaną równania regresji
dla wszystkich rezultatów powyżej przedstawionych badań, jest
otrzymanie ujemnych wyników badań istotności równań jak i współ-
czynników tych równań. Całość moich badań statystycznych przed-
stawiona jest w pracy [94].

3.2. Metodyka obliczeń

W niniejszej pracy zastosowano szereg modeli wielomianów
regresyjnych, których współczynniki oszacowano metodą naj-
mniejszych kwadratów [95,96].

Metodę estymacyjną najmniejszych kwadratów możemy streścić
następująco; kwadraty wartości bezwzględnych błędów obliczenia
współczynników muszą być jak najmniejsze. Można to przedstawić
w poniższej postaci:

$$\text{/39/} \quad Q = \sum_{i=1}^N \eta_1^2 = \min \quad N - \text{ilość obserwacji}$$

gdzie

$$\text{/40/} \quad \eta_1 = \hat{y}_1 - (a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2)$$

$$\text{/41/} \quad \hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 \quad - \text{postać równania regresyj-}$$

nego; \hat{y} oznacza przewidywaną równaniem /41/ war-
tość obserwowanej doświadczalnie własności y.

Znajomość funkcji regresji obliczona powyższą metodą umożliwia
przewidywanie średniego zachowania się badanej własności, nie
umożliwia jednak oszacowania rozbieżności między przewidywaniami
a danymi doświadczalnymi.

W celu znalezienia miary związku między wartością \hat{y} prze-
widzwaną równaniem /41/ i wartością obserwowaną doświadczalnie
y stosujemy wskaźnik nazywany współczynnikiem korelacji okreś-
lany wzorem:

$$/42/ \quad R_{yy} = \frac{\sum_{n=1}^6 (y_n - \bar{y}) (\hat{y}_n - \bar{y})}{\left(\sum_{n=1}^6 (y_n - \bar{y})^2 \sum_{n=1}^6 (\hat{y}_n - \bar{y})^2 \right)^{1/2}}$$

gdzie

$$/43/ \quad \bar{y} = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 y_n$$

Wzór /42/ sprowadzić można do postaci:

$$/44/ \quad R_{yy} = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^6 (y_n - \hat{y}_n)^2}{\sum_{n=1}^6 (y_n - \bar{y})^2} \right)^{1/2}$$

z której widać, że wielkość R_{yy} może zmieniać się od 0 do 1. Jeśli równanie regresji w pełni opisuje wyniki doświadczalne to $y_n - \hat{y}_n = 0$ i $R_{yy} = 1$. Gdy $R_{yy} = 0$ mówi się o nieskorelowaniu zmiennych Y_n oraz X_n , nie są one związane jedna z drugą.

3.2.1. Sprawdzanie istotności funkcji regresji

Do badania istotności otrzymanych funkcji regresji służyć może test F, którego podstawą jest analiza wariancji w równaniu regresji \hat{y} . Test F bada stosunek oszacowania $s^2_{\hat{y}}$ wariancji funkcji regresji \hat{y} do oszacowania $s^2_y - \hat{y} = s^2_R$ wariancji resztowej.

$$/45/ \quad F = \frac{s^2_{\hat{y}}}{s^2_R}$$

Wariancję $s^2_{\hat{y}}$ funkcji regresji /w dalszej części opisu stosować będziemy symbol s^2_K , gdzie $K + 1$ jest liczbą współczynników regresji/ można oszacować przez sumę kwadratów odchyłek funkcji regresji \hat{y} od wartości średniej \bar{y} podzielonej przez liczbę stopni swobody K :

$$/46/ \quad s_K^2 = \frac{1}{K} \sum_{n=1}^N (\hat{y}_n - \bar{y})^2$$

Wariancję resztową s_K^2 zmiennej losowej $y - \hat{y}$ można oszacować jako sumę kwadratów odchylen y od funkcji regresji \hat{y} podzielonej przez liczbę stopni swobody $/N - K - 1/$:

$$/47/ \quad s_R^2 = \frac{1}{N-K-1} \sum_{n=1}^N (y_n - \hat{y}_n)^2$$

Związek testu F z współczynnikiem korelacji R jest następujący:

$$/48/ \quad F = \frac{R^2/K}{(1-R^2)/(N-K-1)}$$

gdzie: N - liczba pomiarów,
K + 1 - liczba współczynników regresji.

Jeśli zakłócenia są stochastycznie niezależne i mają rozkład normalny, to test F jest wielkością przypadkową o rozkładzie F - Snedecora o K oraz N-K-1 stopniach swobody.

Przyjmując pewien poziom istotności alfa np. alfa = 0,05, można dla konkretnej wartości liczby pomiarów N oraz ilości współczynników funkcji regresji $/K+1/$ wyznaczyć z tablic rozkładu F-Snedecora o K oraz N-K-1 stopniach swobody taką wartość krytyczną F_{kr} , że prawdopodobieństwo

$$/49/ \quad P/P_{N-K-1}^K \geq F_{kr} = \text{alfa}$$

jeśli otrzymana ze wzoru /48/ wartość F spełnia warunek

$$/50/ \quad F > F_{kr}$$

to należy odrzucić hipotezę o nieistotności funkcji regresji z ryzykiem błędu określonym poziomem istotności alfa.

Wnioskuje się wtedy, że funkcja regresji jest istotna.

W przypadku

$$/51/ \quad F < F_{kr}$$

nie można w zasadzie nie powiedzieć o funkcji regresji.

3.2.2. Sprawdzanie istotności współczynników równania regresji

Przy założeniu, że zakłócenia stanowią zmienne losowe stochastycznie niezależne o rozkładzie normalnym, można opisać rozkład prawdopodobieństwa współczynników regresji. Współczynniki regresji a_i przy $i=0,1,\dots,K$ są zmiennymi losowymi zależnymi od wyjść $y_n / n=1,2,\dots,K/$ jako zmiennych losowych, a więc jeśli y_n mają rozkład normalny, to współczynniki a_i mają również rozkład normalny.

Można stworzyć zmienną losową

$$/52/ \quad t_{N-K-1} = \frac{a_i - \beta_i}{(s_R^2 C_{11})^{1/2}}$$

gdzie: C_{11} - elementy macierzy odwrotnej niż $\underline{X}^T \underline{X}$,
 \underline{X} - macierz zmiennych niezależnych.

Zmienna t_{N-K-1} ma rozkład t-Studenta o $N-K-1$ stopniach swobody, można ją zastosować do przetestowania hipotezy $a_i = \beta_i$

W praktyce szczególne znaczenie ma hipoteza $\beta_i = 0$, która przyjmuje, że między wyjściem obiektu y /np. krystalicznością/ a danym wejściem x_1 /stężenie nadtlenu/ nie ma zależności liniowej.

W tym przypadku oblicza się wartość testu o powstaci

$$/53/ \quad t_{N-K-1} = \frac{|a_i|}{s_R C_{11}^{1/2}}$$

Jednocześnie wyznacza się z tablic t-Studenta wartość t_{kr} przy przyjętym poziomie istotności alfa /np. alfa = 0,05 / i liczbie stopni swobody $/N-K-1/$, spełniającą równość

$$/54/ \quad P(t_{N-K-1} > t_{kr}) = \text{alfa}$$

Jeśli wartość obliczona

$$/55/ \quad t_{N-K-1} > t_{kr}$$

to odrzuca się hipotezę o nieistotności danego współczynnika regresji. W przypadku przeciwnym

$$/56/ \quad t_{N-K-1} \leq t_{kr}$$

nie ma podstaw do odrzucenia tej hipotezy.

3.2.3. Wyniki obliczeń [94]

Krystaliczność

1. Równanie regresji dla zależności stopnia krystaliczności od stężenia nadtlenu dwukumylu. Krystaliczność obliczona metodą rentgenograficzną.

Postać wielomianu:

$$/57/ \quad y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4$$

wartości współczynników:

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
0,3309802	0,0076455	0,0786944	-0,0655185	0,013	0,9999

Przyjmując poziom istotności $\alpha = 0,05$ dla występujących w tym przypadku stopni swobody regresji i wariancji znaleźliśmy w tablicy $F_{kr} = 224,6$. Natomiast obliczone F wynosi 3304,3, tzn. że dając $F > F_{kr}$ co pozwala wnioskować, iż powyższa funkcja regresji jest istotna.

Badanie istotności współczynników równania regresji /57/ przedstawia się następująco.

Obliczone wartości t dla współczynników

a_1	a_2	a_3	a_4
3,29788	17,76708	23,43832	23,4

t_{kr} przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ wzięte z tablic wynosi 12,706. Jak z powyższych porównań wynika, za wyjątkiem współczynnika a_1 , dla wszystkich pozostałych współczynników odrzuca się hipotezę o ich nieistotności.

2. Równanie regresji dla zależności stopnia krystaliczności od stężenia Luperoxu 130. Stopień krystaliczności obliczony na podstawie gęstości.

Postać wielomianu

$$/58/ \quad y = a_0 + a_1x + a_2x^2$$

Wartości współczynników

a_0	a_1	a_2
42,2036	1,30357	-0,807143

W tym przypadku jak i dla pozostałych przytaczanych równań regresji nie będą już podawane dane porównawcze w celu potwierdzenia istotności tych równań, gdyż można je znaleźć w pracy [94].

Przyjmując ogólnie, że zależność krystaliczności od stężenia użytych nadtlenuków jest podobna /dla PE usieciowanego stosowanego w tej pracy/ należy stwierdzić, że równanie /58/ jest dogodniejsze do stosowania niż równanie /57/. Oba jednak równania jak wykazują przedstawione badania krystaliczności i zawartości żelu nie można stosować do aproksymacji poniżej stężenia nadtlenu 0,5%.

3. Równanie regresji dla zależności modułu zachowawczego G' od częstości. Dane do obliczeń pobrano z pracy [74], tabela 2/ Postać wielomianu

$$/59/ \quad Y = a_0 + a_1 \ln(x_1) + a_2 (\ln x_1)^2$$

Penieważ wartości współczynnika a_0 dla wszystkich stosowanych nadtlentków i dziesięciu badanych częstości okazały się podobne. W związku z tym obliczono średnią tych wartości. To samo dotyczy pozostałych współczynników regresji a_1 i a_2 .

Średnie współczynniki regresji posiadają następującą wartość:

a_0	a_1	a_2
14,0572	1,3411	0,055636

Analizy istotności wykazały, że przyjęta funkcja regresji prawidłowo opisuje analizowane wyniki pomiarów. Szczegółowe dane dotyczące wartości poszczególnych współczynników regresji można znaleźć w pracy [94].

Współczynniki regresji funkcji /59/ wskazują, że krzywe zależności G' od częstości dla różnych nadtlentków posiadają prawie ten sam kształt. A więc w zakresie liniowej lepkości sprężystości nie ma dużych różnic we wpływie różnej budowy chemicznej nadtlentków na strukturę usieciowanego polietylenu. Znajduje to zresztą swoje potwierdzenie w kształcie krzywych $G' = f / \nu$ na rysunku 16.

4. Równanie regresji dla zależności modułu zachowawczego G' od temperatury.

Dane do obliczeń pobrano z pracy [74].

Postać wielomianu

$$/60/ \quad y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$$

Wartości współczynników regresji przy zastosowaniu do sieciowanie nadtlentku dwukumylu.

Stężenie nadtlentku	a_0	a_1	a_2
0	319,075	-1,752	0,0024
0,5	211,826	-1,175	0,0016
1	196,131	-1,093	0,0015
1,5	191,181	-1,064	0,0015
2	151,732	-0,833	0,0011
2,5	227,882	-1,271	0,0018

Wartości współczynników regresji przy zastosowaniu do sieciowania Luperoxu 130.

Stężenie nadtlenu	a_0	a_1	a_2
0,5	180,316	-0,999	0,0014
1	145,735	-0,781	0,0010
1,5	200,133	-1,099	0,0015
2	175,376	-0,961	0,0013
2,5	126,643	-0,668	0,0008

Wartości współczynników regresji przy zastosowaniu do sieciowania Luperoxu 101.

Stężenie nadtlenu	a_0	a_1	a_2
0,5	371,053	-2,099	0,0030
1	257,639	-1,415	0,0020
1,5	198,495	-1,106	0,0015
2	207,190	-1,152	0,0016
2,5	181,034	-0,98	0,0014

Jak wynika z porównania wyżej przedstawionych współczynników regresji, nie można zastosować równania regresji ze stałymi współczynnikami regresji, dla dokładnych obliczeń wszystkich nadtlenu i stężeń, chociaż istnieje pewne podobieństwo między poszczególnymi równaniami regresji.

5. Równanie regresji dla zależności modułu Younga od stężenia Luperoxu 130. Dane do obliczeń pobrano z pracy [56].

Postać wielomianu

$$/61/ \quad y = a_0 + a_1x + a_2x^2$$

Wartości współczynników regresji

a_0	a_1	a_2
1371,43	-558,657	174,571

6. Równania regresji dla zależności wydłużenia na granicy plastyczności od stężenia Luperoxu 130 i Luperoxu 101.

Dane do obliczeń pobrano z pracy [56]

Postać wielomianu

$$/62/ \quad y = a_0 + a_1x + a_2x^2$$

Wartości współczynników regresji

Nadtlenek	a_0	a_1	a_2
Luperox 130	38,7286	21,3971	-4,40000
Luperox 101	40,3036	18,6607	-4,89286

Jak z powyższego zestawienia wynika współczynniki są zbliżone, co świadczy że powyższe równanie regresji można prawdopodobnie stosować dla wszystkich nadtlenków.

7. Równanie regresji dla zależności naprężenia zrywającego od stężenia Luperoxu 101.

Dane do obliczeń pobrano z pracy jak w p-kcie 6.

Postać wielomianu

$$/63/ \quad y = a_0 + a_1x + a_2x^2$$

Współczynniki regresji

a_0	a_1	a_2
134,679	94,9929	-41,9286

8. Równanie regresji dla zależności wydłużenia przy zerwaniu od stężeń nadtlenku dwukumylu i Luperoxu 130. Dane do obliczeń pobrano podobnie jak w p-kcie 6.

Postać wielomianu

$$/64/ \quad y = a_0 + a_1x + a_2x^2$$

Wartości współczynników regresji

Nadtlenek	a_0	a_1	a_2
Nadtlenek dwukwamylu	524.643	-37.0429	-11.8571
Luperox 130	514.929	-30.2000	-40.1429

Podobnie jak w punkcie 6, istnieje duże podobieństwo współczynników regresji dla obydwu nadtlenków, co pozwala wnosić, że powyższe równanie regresji może znaleźć zastosowanie także dla innych nadtlenków.

Sumując wyniki powyżej przedstawionych obliczeń równań regresji można stwierdzić co następuje:

1. Z uwagi na bardzo małą ilość danych eksperymentalnych w większości badanych przypadków opis tych eksperymentów funkcją kwadratową, a nawet wyższego stopnia okazał się nieistotny. Zwiększenie jednakże ilości punktów pomiarowych aby spełnić wymagania istotności funkcji okazało się zbyt kosztowne.
2. Z przedstawionych równań regresji najistotniejsze dla celów praktycznych, tzn. znajdowania pewnych własności polietylenu usieciowanego są prawdopodobnie równania regresji dotyczące krystaliczności oraz zależności modułu G' od temperatury i równania dotyczące statycznych własności mechanicznych tego polimeru.

Z tych ostatnich najbardziej wartościowe wydaje się równanie dotyczące zależności modułu Younga od stężenia nadtlenku, gdyż kształt krzywej jest prawie taki sam jak dla usieciowanego polipropylenu /59/. Stąd może ono dotyczyć ogólnie biorąc usieciowanych poliolefin.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T.R.Manley, M.M.Qayyum, Polymer 12,176,1971.
- [2] T.R.Manley, M.M.Qayyum, Polymer 13,587,1972.
- [3] T.R.Manley, M.M.Qayyum, Polymer 14,157,1973.
- [4] K.A.Kunert, Polimery 4,121,1978.
- [5] Elektrochem.Werke, München,Organische Peroxide Firmenscher 1969.
- [6] A.Janowski, A.Domska, J.Rzeszotarska, Sympozjum "Zastosowanie polimerów w elektrotechnice i elektronice", Jabłonna IPPT 1977.
- [7] L.W.Damen Noury Initiators Akzo 72/374 Deventer Holland.
- [8] L.Mandelkern, D.E.Roberts, J.C.Halpin, F.P.Price, Journal of Am.Chem.Soc.,82,46-53,1960.
- [9] II.Miltz, M.Narkis, Polymer 9,173,1968.
- [10] A.R.Prague, Plast Rubber Weekly 1144,293,1963.
- [11] A.T.Coran Rubber Chem.Technol. 37,689,1964.,1,38,1965.
- [12] C.G.Moore, W.F.Watson, J.Polymer Sci. 19,327,1956.
- [13] K.Wunsch, K.G.Koblman, Plast und Kautschuk 5,258,1966.
- [14] J.Walasek, Prace IPPT PAN 66/1977.
- [15] P.J.Flory, Principles of Polymers Chemistry, Cornell Univ., Ithaca, N.Y. 1953.
- [16] L.R.G.Treloar, The Physics of Rubber Elasticity,Clarendom Press, Oxford 1956.
- [17] A.Ziabicki, W.Klonowski, Rheol.Acta 14,105,1975.
- [18] A.Ziabicki ibid, 14,113,1975.
- [19] A.Ziabicki, W.Klonowski ibid, 14,698,1975.
- [20] A.E.Tonelli, J.Polymer Sci., 8,625,1970.
- [21] A.E.Tonelli, E.Helfand, Macromolecules, 1,59,1974.
- [22] T.L.Smith, W.H.Chu, J.Polymer Sci., A2,10,133,1972.
- [23] P.J.Flory, N.Rabjohn, M.C.Schaffer, J.Polymer Sci., 4,435,1949.

- [24] G.R.Taylor, S.R.Darin, J.Polymer Sci., 17,511,1955.
- [25] F.B.Hill, C.A.Young, J.A.Nelson, R.G.Arnold, Ind.Eng. Chem. 48,927,1956.
- [26] T.L.Smith, A.B.Magnusson, J.Polymer Sci.,42,391,1960.
- [27] T.J.Dudek, F.Bueche, J.Appl.Polymer Sci.,8,555,1964.
- [28] K.Fujimoto, N.Yoshimura, Rubber Chem.Tech.,41,1109,1968.
- [29] E.B.Atkinson, R.F.Eagling, Physical Properties of Polymers Soc.Chem.Ind Monograph No.5, Macmillan New York, 197,1959.
- [30] H.Hendus, K.H.Illers, E.Ropte, Kolloid Zeit,216,110,1967.
- [31] J.D.Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers 2nd Ed. Wiley New York 1970.
- [32] G.N.Estes, L.S.Cooper, A.V.Tobolsky, Macromol.Sci.Rev. Macromol.Chem. C.4 313,1970.
- [33] L.E.Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composition, Tom 1, Marcel Dekker Inc.New York 1974.
- [34] E.Jenckel, Kolloid Zeit 136,142,1954.
- [35] L.E.Nielsen, J.Appl.Polymer Sci.,8,511,1964.
- [36] T.Murayama, J.P.Bell, J.Polymer Sci. A2,8,437,1970.
- [37] Drumm,Dodge, L.E.Nielsen, Ind Eng.Chem. 48,76,1956.
- [38] S.Labana, Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers, Academic Press Inc. 1977.
- [39] A.S.Kenyon, L.E.Nielsen, J.Macromol.Sci.,A.3,275,1969.
- [40] D.E.Kline, J.Polymer Sci.,47,237,1960.
- [41] D.H.Solomon, B.C.Loft, J.D.Swift, J.Appl.Polymer Sci., 11,1593,1967.
- [42] E.L.Nielsen, J.Macromol.Sci.,C.3,69,1969.
- [43] D.Żuchowska, J.Kassner, Konwersatorium nt."Zastosowanie technik mikroskopowych w analizie i badaniach polimerów", Łódź 1977.
- [44] F.Bueche, Physical Properties of Polymers, Interscience New York 1962.
- [45] A.V.Tobolsky, Properties and Structures of Polymers, John Wiley and Sons, New York 1960.
- [46] D.Katz, G.Salee, J.Polymer Sci.,A2,6,801,1968.

- [47] L.Mullins, J.Polymer Sci., 19,225,1956.
- [48] J.D.Bell, J.Polymer Sci., A2,6,417,1970.
- [49] S.M.Gumbrell, L.Mullins, W.Scogeele, Kautschuk und Gumi 19,WT.347,1966.
- [50] C.M.Bristow, M.Porter, J.Appl.Polymer Sci., 11,2215,1967.
- [51] G.M.Bartieniew, Z.Tech.Fiz. 20,858,1950.
- [52] P.J.Flery, Principles of Polymer Sci.,19,237,1956.
- [53] W.Pechold, M.E.T.Hauber, E.Liska, Kolloid Z.U.Z. Polymere, 251,818,1973.
- [54] Z.Swiderski, D.Jaroszyńska, Polimery, 2,92,1972.
- [55] A.Ziabicki, Prace IPPT PAN 46/1975.
- [56] K.A.Kunert, M.Jakubowska, J.Bojarski, Prace IPPT PAN 51/1977.
- [57] K.A.Kunert, H.Soszyńska, N.Piślewski, Polymer , w druku 231/80.
- [58] K.A.Kunert, A.Wasiak, H.Soszyńska, Prace IPPT PAN, 23/1978.
- [59] B. Wunderlich, Macromolecular Physics, t1, Academic Press, 388,1976
- [60] I.Chodak et al, Die Ange. Makromol. Chem. 69, 107, 1978
- [61] K.A.Kunert, I.Chodak , H. Soszyńska, N. Piślewski J.Ranachowski, Polymer w druku, 1981 , 226/80.
- [62] K.A.Kunert, J. Ranachowski, I.Chodak, H.Soszyńska, N.Piślewski .Prace IPPT PAN 20/1980
- [63] K.A.Kunert, Prace IPPT PAN 36/1979
- [64] K.A.Kunert, J.Ranachowski, 7th Discussion Conference, Polymer Networks, Carlsbad, September 15-19,1980, Czechoslovakia.
- [65] K.A.Kunert, I.Chodak, J.Ranachowski, N.Piślewski, Polymer Bulletin 3,449-455,1980.
- [66] A.Charlesby, P.Kafer, R.Folland, Radiat.Phys.Chem.,11, 83,1978.
- [67] R.Folland, A.Charlesby, J.Radiat.Phys.Chem.,8,555,1976.
- [68] R.Folland, A.Charlesby, J.Radiat.Phys.Chem., 10,61,1977.
- [69] A.Charlesby, R.Folland, J.H.Steven, Proc.Roy.Soc. London, A.355,189,1977.

- [70] H.G.Zachman, J.Polymer Sci.,Symposium No 42,693,1973.
- [71] B.Schneider, J.Jakes, H.Pivcova, D.Doskocilova, Polymer, w druku
- [72] K.H.Illers, H.Haberkorn, Macromol.Chem.,192,31,1971.
- [73] J.W.Ward, Mechaniczne Własności Polimerów Jako Tworzywa Konstrukcyjnych PWN 1975.
- [74] K.A.Kunert, Prace IPPT PAN 8/1978.
- [75] A.Keller,W.Matreyek,F.W.Winslow,J.of Polymer Sci.62,291,1962.
- [76] K.A.Kunert, 9th Europhysics Conference on Macromolecular Physics, Structure and Properties of Polymer Networks, Jabłonna, Poland 23-28 April,1979.
- [77] K.A.Kunert, Journal of Polymer Science,Polymer Letter Edition, 17,363,1979.
- [78] K.A.Kunert, Prace IPPT PAN 13/1979.
- [79] R.H.Haward, The Physics of Glassy Polymers, Applied Science Pub.,Ltd.London 1973.
- [80] K.A.Kunert, J.Ranachowski, Acoustics Letters, t.4,2, 23-32,1980.
- [81] S. Onogi, T. Sato, T. Asada, Y. Fukui, Journal of Polymer Science, 62,292,1962
- [82] L.E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composition, Marcel Dekker Inc, . New York 1974 t.2
- [83] K.A.Kunert, Z.Kozłowski, Prace IPPT PAN 45/1977.
- [84] K.A.Kunert, Z.Kozłowski, The Second Congress of the Federation of Acoustical Societies of Europe, Warsaw, 18-22 wrzesień 1978, I - 56 str.283.
- [85] K.A.Kunert, E.Drescher, Z.Pawłowski, Prace IPPT PAN 72/1972.
- [86] K.A.Kunert, T.Nowara, J.Bursa, Die Technik, 10,641,1976.
- [87] K.A.Kunert, H.Zielenkiewicz, B.Kuśmider, Prace IPPT PAN, 60/1974.
- [88] J.Lewandowski, Prace IPPT PAN 18/1976.
- [89] R.Płowiec, Archives of Acoustics, 2,1,35,1977.
- [90] K.A.Kunert,A.Jurkiewicz,N.Piślowski,12th Europhysics Conf: on Macromolecular Physics,"Molecular Mobility in Polymer Systems", Leipzig 21-26 Sep.,1981.
- [91] I.Chodak, 5th Bratislava IUPAC Conference on Modified Polymers, Preprints, July 3-6,1979.

- [92] K.A.Kumert, *Journal of Macromolecular Science*, 1981, w druku.
- [93] L.Jarecki, A.Ziabicki, *Polymer* 20,411,1979.
- [94] K.A.Kumert, *Sprawozdanie SITChem*. Nr 3914,1980.
- [95] M.Volk, *Statystyka Stosowana dla Inżynierów*, WNT 1965.
- [96] N.R.Draper, A.Smith, *Analiza Regresji Stosowanej*, PWN 1965.

Autor dziękuje Instytutowi Podstawowych Problemów Techniki, Polskiej Akademii Nauk w Warszawie oraz wyraża wdzięczność Ośrodkowi Badawczo-Rozwojowemu Petrochemii Płockiej w Płocku za finansowanie wspólnie, powyżej opisanych badań. Równocześnie autor pragnie podziękować Instytutowi Chemii Przemysłowej w Warszawie, Instytutowi Fizyki Molekularnej, Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu oraz Instytutowi Polimerów Słowackiej Akademii Nauk za udostępnienie aparatury naukowej do badań usieciowanych poliolefin.