

20 / 1980

K. Kumert, J. Ranachowski, I. Chodak,  
H. Soszyńska, N. Piślewski, M. Jakubowska

FIZYKO-MECHANICZNE BADANIA  
USIECIOWANEGO CHEMICZNIE  
POLIPROPYLENU

P. 269



WARSZAWA 1980

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 23 maja 1980 r.

Zarejestrowana pod nr 20/1980



57153



N a p r a w a c h r ę k o p i s u

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 180 egz. Ark. wyd. 2,2. Ark. druk. 3.

Oddano do drukarni w czerwcu 1980 r.

Nr zamówienia 453/0/80

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul.Śniadeckich 8

Krzysztof Kunert, Jerzy Ranachowski

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN Warszawa

1/ Ivan Chodak, 2/ Hanna Soszyńska, 3/ Narcyz Piślewski, 4/ Maria Jakubowska

## FIZYKO-MECHANICZNE BADANIA USIECIOWANEGO CHEMICZNIE POLIPROPYLENU

### Wstęp.

Kontynuując nasze badania nad usieciowanymi poliolefinami w niniejszej pracy postaramy się przedstawić badania fizyko-mechaniczne usieciowanego polipropylenu. Musimy zaznaczyć, że do tej pory nie udało nam się napotkać w literaturze światowej badań fizyko-mechanicznych nad tego typu materiałem. Spowodowane jest to prawdopodobnie dużymi trudnościami jakie napotyka się przy usieciowaniu polipropylenu. Polimer ten w obecności nadtlenu nie sieciuje się lecz degraduje, za co prawdopodobnie odpowiedzialny jest węgiel trójrzędowy występujący w tym polimerze. Dopiero zastosowanie odpowiednich co-agentów w obecności nadtlenu powoduje sieciowanie tego polimeru. /1.2./

### Część eksperymentalna

#### 1. Przygotowanie mieszanek

Do przygotowania mieszanek sieciujących użyto polipropylenu w postaci proszku typ HP-F produkcji Slovnafta, Czechosłowacja. Ciężar cząsteczkowy tego polipropylenu 200 000 g/mol.

1/ Instytut Polimerów Słowackiej Akademii Nauk  
Bratysława Czechosłowacja

2/ Instytut Chemii Przemysłowej Warszawa

3/ Instytut Fizyki Molekularnej PAN Poznań

4/ OBR Przemysłu Rafineryjnego ,Płock.

Do sieciowania użyto stałej 2% ilości nadtlenu i zmiennej ilości co-agenta, którym był chinon /3/.

Do przygotowania mieszanek użyto każdorazowo 400 g proszku PP

#### Oznaczenia próbek

symbol próbek	0	1	2	3	4	5
procent wag nadtlenu	0	2	2	2	2	2
procent wag chinonu	0	0,5	1	1,5	2	3

Nasylenie proszku PP z związkami sieciującymi wykonano metodą impregancji. Związki sieciujące rozpuszczono w chloroformie, a następnie nasycono tak przygotowanym roztworem proszek PP, chloroform z kolei odparowywano.

Sieciowanie przygotowanych próbek PP wykonano w prasie hydraulicznej w temperaturze 433K: przez 22 min.

Oznaczenia zawartości żelu wykonano następująco:

najpierw sieciowany PP ekstrahowano wrzącym benzenem w celu usunięcia frakcji ataktycznej a następnie ekstrahowano wrzącym ksylenem z dodatkiem hydrochinonu jako stabilizatora. Wyniki podano w tabeli 1.

## 2. Badanie rengenograficzne.

Badanie rengenograficzne przeprowadzono przy użyciu aparatu Mikro Meta, metodykę pomiarów dokładnie opisano w poprzedniej naszej pracy /4/. W tabelach od 2 do 10 przedstawiono wyniki pomiarów dyfraktometrycznych dla poszczególnych próbek. W tabelach podano wartości kątów Bragga, intensywność linii odniesienia do linii maksymalnej intensywności oraz maksymalną intensywność poszczególnych linii halo amorficznego a także półówkowe szerokości i wartości odstępów płaszczyzn sieciowych. Na dyfraktogramach wszystkich badanych próbek wyodrębniono 8 linii dyfrakcyjnych, z których najsilniejszą w każdym przypadku okazała się druga z kolei linia o wskaźnikach Millera 040.

W tabeli 8 przedstawiono wartości stopnia krystaliczności próbek usieciowanych polipropyl nów. W tabeli 9 przedstawiono wartości odstępów płaszczyzn sieciowych dla trzech głównych linii dyfrakcyjnych. Wielkości krystalitów podano w tabeli 10. W tabeli tej podano wartości względne wielkości krystalitów

zmierzone na podstawie głównych linii dyfrakcyjnych badanych próbek polipropylenu usieciowanego.

### 3. Statyczne badania mechaniczne.

Badania mechaniczne wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej firmy Instron model TF-CM przy prędkości rozciągania  $V = 1,0$  cm/min. Szczegółową metodykę badań podano w pracach /5/. Oznaczone następujące parametry przy statycznym rozciąganiu: 1. Moduł Younga, 2. granicę plastyczności, 3. procentowe wydłużenie względne na granicy plastyczności, 4. procentowe wydłużenie względne przy zerwaniu.

Pomiary wykonano zgodnie z normą PN- 68/C-89034.

Wyniki podano w tabeli 11.

### 4. Dynamiczne badania mechaniczne

a. Do dynamicznych badań mechanicznych w funkcji temperatury od 220 K do 430 K użyto wahadła skrętnego. Badania wykonano w zakresie częstości od 0,3 do 1,9 Hz. Obliczenie modułu zachowawczego  $G'$  logarytmicznego dekrementu tłumienia  $\Delta$  i  $\tan \delta$  wykonano z pomocą ogólnie znanych wzorów, które podano w pracy /6/ b. Badanie dynamicznych własności mechanicznych w funkcji częstości w temperaturze pokojowej wykonano na reogoniometrze Weissenberga typ R-17. Obliczenia modułu zachowawczego przeprowadzono zgodnie z zaleceniami K. Weissenberga /6/.

### 5. Badania za pomocą Magnetycznego Rezonansu Jądrowego /NMR/

Badania za pomocą NMR próbek usieciowanego polipropylenu wykonano w spektrometrze Bruker SXP 4/100. Oznaczono czasy spin - spin  $T_2$  spin - siatka  $T_1$  oraz koncentrację frakcji wolno relaksującej  $f$ . Wyliczenia czasów relaksacji spin-spin  $T_2$  i spin - siatka  $T_1$  wykonano w oparciu o pomiary zależności logarytmu amplitudy sygnału swobodnej precesji od czasu. /7/ Wartości czasów  $T_2$  i  $T_1$  i ilości frakcji wolnorelaksującej  $f$  podano w tabelach 12 i 13 .

## Dyskusja wyników i wnioski

Na rysunku 1 i tabeli 1 przedstawiono zależność ilości żelu od zawartości procentowej chinonu. Jak widać z tego wykresu w granicy 1 do 2% zawartości chinonu występuje pewne maksimum w ilości powstałego żelu. Przy dalszym wzroście stężenia chinonu zawartość żelu maleje. Może być to spowodowane degradacyjnym wpływem zbyt dużych ilości chinonu. Podobne zjawisko w odniesieniu do nadtlenuków zaobserwowaliśmy przy usieciowanym polietylenie./6/. W tabeli 8 i na (rysunku 2) przedstawiono wartości stopnia krystaliczności obliczonych na podstawie oznaczeń rentgenograficznych w funkcji stężenia chinonu. Jak widać z rysunku 2 stopień krystaliczności usieciowanego PP wraz ze wzrostem stężenia chinonu nieznacznie maleje, wykazując w pobliżu stężenia chinonu 1,5% minimum, następnie rośnie. Minimum to odpowiada poprzednio zauważonemu maksimum zawartości żelu w usieciowanym PP (rysunek 1). Na obecnym naszym etapie badań nad usieciowanymi poliolefinami trudno jest powiedzieć jaka jest dokładna korelacja pomiędzy zawartością żelu, która tylko w przybliżeniu odzwierciedla gęstość usieciowania a stopniem krystaliczności w poliolefinach. Można jedynie stwierdzić na podstawie badań nad usieciowanym polietylenem przeprowadzonych przez Kunerta et.al./4/ że wraz ze wzrostem ilości żelu krystaliczność maleje /4.8/ co zostało potwierdzone w obecnych badaniach nad usieciowanym PP.

W tabeli 9 przedstawione porównanie wartości odstępów płaszczyzn sieciowych dla trzech głównych linii dyfrakcyjnych występujących w badanych próbkach usieciowanego PP. Jak łatwo zaobserwować zmierzone wartości we wszystkich próbkach są bardzo bliskie sobie. Podobnie zresztą zachowują się i pozostałe linie. Świadczy to o tym, że w każdym przypadku mamy do czynienia z tą samą formą struktury krystalograficznej. Wartości odstępów płaszczyzny dla każdej z głównych linii wykazują maksimum dla próbek o symbolu 2,3 i 4. Może to świadczyć o niewielkich zmianach parametrów komórki charakterystycznej kryształu, dowodzących zwiększenia się objętości komórki w tych próbkach. Może to być spowodowane wzrostem defektów

krystalitów - zmniejszeniem się stopnia upakowania krystalitu na skutek pewnego sieciowania przebiegającego w nie zupełnie stopionym krystalicicie, lub na skutek wbudowania się sieci w krystalit. Hipotetyczne to sieciowanie przebiega w zakresie maksymalnej ilości żelu rysunek 1 a więc tam gdzie aktywność sieciowania za pomocą chinonu jest największa. Poza maksymalnym zakresem sieciowania chinonem gdzie prawdopodobnie wpływ naprężeń sieci na powstające krystality jest mniejszy Rys. 1 krystaliczność rośnie Rys. 2 a więc sieciowanie wywiera mniejszy wpływ na proces powstawania krystalitów lub nie następuje sieciowanie w pół stopnionych krystalitach co pozwala na odbudowanie się struktury krystalitu po ochłodzeniu, bez zmian. Aby udzielić precyzyjnej odpowiedzi należałoby przeprowadzić systematyczne badania powyższych efektów. Podobnie jak w poprzednich wypadkach, również nieznaczne zmiany można zauważyć w wielkości krystalitów mierzonych w poszczególnych próbkach w stosunku do wielkości krystalitu nieusieciowanego PP tab.10 Widzimy tu, że głównie zmianom ulega wielkość krystalitu w kierunku prostopadłym do płaszczyzny krystalograficznej 110. Obserwujemy tu również maksimum wielkości krystalitu w próbkach oznaczonych numerami 2,14. Wielkości krystalitów oznaczone na podstawie linii dyfrakcyjnej 040 i 130 praktycznie nie wykazują zmian świadczących o istnieniu systematycznej zależności.

Rozpatrywanie statycznych własności mechanicznych usieciowanego PP rozpoczniemy od analizowania zależności wartości modułu Younga od stężenia chinanu (rysunek 3) Jak widać z (rysunku 3) wraz ze wzrostem zawartości chinonu moduł Younga maleje. Podobne zjawisko obniżania się wartości modułu Younga wraz ze wzrostem stężenia czynnika sieciującego w polietylenie usieciowanym zauważono w naszej poprzedniej pracy /5/. Obniżanie się wartości modułu Younga w przypadku usieciowanego PP może zachodzić na skutek podobnych czynników jak w sieci PE /5/J. Moduł ten może zależeć od zawartości tzw. sztywnej fazy amorficznej w usieciowanym PP. Ponieważ ilość frakcji wolno relaksującej zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia chinonu rysunek 20 więc ilość frakcji szybko relaksującej

musi się automatycznie zmniejszać, a tym samym podobnie jak w PE usieciowanym /7/ moduł zależy od ilości tej fazy. Dla lepszego zobrazowania tego twierdzenia należałoby przeprowadzić uzupełniające badania modułu w podwyższonej temperaturze aby sprawdzić czy wartości tego modułu korelują w tej temperaturze z zawartością fazy szybko relaksującej.

Moduł Younga w usieciowanym PP nie powinien jak nam się wydaje zależeć od stopnia krystaliczności ponieważ zmiany tego ostatniego parametru są nieznaczne (rysunek 2) natomiast zmiany modułu są dość wyraźne.

Na rysunku 4 pokazano zależność granicy plastyczności od stężenia chinonu. Jak widać z tego rysunku granica ta szybko zanika.

Podobnie się dzieje z wydłużeniem na granicy plastyczności rysunek 5. Porównanie tych wykresów do rysunku 20 gdzie pokazano frakcję wolno relaksującą wskazuje, że zjawisko to nie zależy od tej frakcji, tak jak to przyjęliśmy dla usieciowanego polietylenu. Jak wiemy frakcja wolno relaksująca reprezentuje krótkie łańcuchy i defekty sieci w polimerze usieciowanym. A więc zanik granicy plastyczności i wydłużenia musi być powodowany zwiększającym się udziałem w PP <sup>sieci</sup> co uniemożliwia poślizg między łańcuchami czy aglomeratami łańcuchów PP. W związku z tym założenie, że łańcuchy PP sieciują się przez mostki/składające się z części chinonu i nadtlenu/działające plastyfikujące na PP może być nieaktualne. Naturalnie nie można tego definitywnie stwierdzić, ponieważ łańcuchy PE jak się powszechnie podaje sieciują się bezpośrednio /przekrojami/ a mimo to wydłużenie na granicy plastyczności usieciowanego PE w funkcji stężenia nadtlenu rośnie /5/.

Zależność naprężenia zrywającego od stężenia chinonu podano na rysunku 6. Na rysunku tym widać, że przy małych ilościach chinonu naprężenie to jest najmniejsze - wykazuje pewne minimum, następnie wraz ze wzrostem zawartości chinonu rośnie. Wykres na rysunku 6 wykazuje tę samą tendencję co wykres na rysunku 2, a więc pewne minimum przedstawionych własności. Należy tutaj z góry zaznaczyć, że badania niszczące próbkę polimeru jakimi jest zrywanie wykazują duży rozrzut wyników, więc trudno tutaj mówić o bardzo dokładnych i powtarzalnych



kompletnie pomiarach. Przytaczając jako argument wyżej nadmienione minima można podobnie jak to zaobserwowaliśmy dla usieciowanego polietylenu /5.4/ przyjąć, że naprężenie przy zerwaniu jest zależne od ilości fazy krystalicznej w poszczególnych próbkach usieciowanego PP. Naprężenie to jest przenoszone przez fazę krystaliczną w związku z tym wprost proporcjonalne do ilości tej fazy w polimerze. Interpretacja zależności wydłużenia względnego przy zerwaniu od stężenia chinonu na skutek niesystematycznego rozrzsutu jest niemożliwa.

Rozpatrując zależność modułu zachowawczego  $G'$  dla różnie usieciowanych polipropylenów od temperatury rysunek 7. można stwierdzić, że przegięcia krzywych  $G' = f/T$  w zakresie 260 do 280 K wskazują na istnienie w tym zakresie tzw. strefy zeszklenia  $T_g$ .

Bardziej interesującymi wykresami są zależności logarytmicznego dekrementu tłumienia od temperatury dla różnie usieciowanych polipropylenów rysunek 8. Z uwagi na zbyt duże zagęszczenie krzywych niektóre maksima zaznaczono tylko dwoma krzywymi. Na wykresie tym widać pierwsze maksimum w granicy  $-33^{\circ}\text{C}$ , którego opisu nie znaleźliśmy w literaturze fachowej i trudno coś powiedzieć na ten temat bez badań uzupełniających. Następne maksimum w granicy 280K wskazuje tzw. temperaturę zeszklenia. Najbardziej interesujące i mało dotąd badane w usieciowanych poliolefinach jest maksimum w zakresie temperatury 340K. Maksimum to wskazuje na tak zwaną relaksację  $\alpha_1$ , która jest prawdopodobnie związana z przemianami mechano-termicznymi w krystalitach polipropylenu. Jak widzimy rozrzut temperatury relaksacji  $\alpha_1$  dla różnie usieciowanego PP jest duży co świadczy o pewnych zmianach zachodzących podczas sieciowania w krystalitach. Bardziej wyraziście zmiany temperaturowe w zakresie relaksacji  $\alpha_1$ , uwidocznione są za pomocą zależności  $\text{tg } \delta$  od temperatury rysunek 9. Aby lepiej zobrazować powyższe zmiany sporządzono na podstawie wykresów na rysunku 9 wykres maksymalnej temperatury w punkcie relaksacji  $\alpha_1$  dla poszczególnych próbek w zależności od stężenia chinonu (rysunek 10). Jak widać z tego rysunku wartości  $T_{\text{max}}$  dla usieciowanych polipropylenów są mniejsze niż dla polimeru nieusieciowanego

Podobne zjawisko zachodzi dla polietylenów usieciowanych jak to stwierdziliśmy w pracy /6/. Ponadto na rysunku 10 w zakresie 1,5 % chinonu występuje pewne maksimum zależności  $T_{max} = f(\% \text{ chinonu})$ .

Ponieważ nie istnieje zgodność w poglądach na temat mechanizmów powodujących relaksację  $\alpha_1$  w PP jak i w PE, stąd też trudno przeprowadzić jakąś wyczerpującą analizę tego zjawiska. Można tylko stwierdzić, opierając się na obecnych badaniach jak i badaniach naszych nad usieciowanym polietylenem /6.4/, że  $T_{max}$  do pewnego stopnia zależy od ilości fazy krystalicznej. W obydwu przypadkach, ogólnie biorąc, zmniejszeniu się ilości fazy krystalicznej /rysunek 2/ towarzyszy zmniejszenie się  $T_{max}$  w funkcji ilości środka sieciującego. Drugi mechanizm, który prawdopodobnie wpływa na wielkość tej temperatury, jest długość cząsteczki PP czy PE warunkującą częstość drgań a tym samym wysokość temperatury w punkcie relaksacji  $\alpha_1$ . Im cząsteczka czy aglomerat drgający dłuższy tym częstość drgań mniejsza i temperatura relaksacji mniejsza.

Na tego rodzaju założenie wskazuje maksimum na rysunku 10 i stwierdzone metodą rengenograficzną zwiększenie się objętości komórki krystalicznej PP w zakresie omawianego przez nas maksimum. Mianowicie, zachodzące prawdopodobnie sieciowanie wewnątrz kryształitu zwiększa objętość tego elementu ale jednocześnie skraca długość łańcucha czy aglomeratu PP drgającego i wewnątrz kryształitu stąd wzrost  $T_{max}$  notowana na rysunku 10 w zakresie od 1 do 2 % chinonu.

Z badań na reogoniometrze Wassenberga otrzymaliśmy zależności  $G = f(v)$  gdzie  $v$  - częstość które nie są jednak interesujące, gdyż są typowe dla polimerów. Dopiero sporządzone na tej podstawie wykresy zależności  $G'$  od stężenia chinonu w wybranych częstościach przedstawiają interesujący materiał do interpretacji rysunki 11 i 12. Należy zaznaczyć, że badania w reogoniometrze Wassenberga prowadzone są prawdopodobnie w zakresie liniowej lepkości /małe odkształcenia rzędu 200  $\mu\text{m}$ / co powoduje inne efekty mechaniczne niż oznaczenia przy stosunkowo dużych odkształceniach jakie spotyka się np. w wahadle torajnym.

Przedstawione na rysunkach 11 i 12 zależności wskazują, że

moduły  $G'$  dla usieciowanego PP są mniejsze niż dla nieusieciowanego PP. Sytuacja przedstawia się akurat odwrotnie do podobnych oznaczeń jakie przeprowadziliśmy nad usieciowanym PE /6/. Sieciowanie bezpośrednie w PE /przekrojami/ prawdopodobnie usztywnia strukturę sieci w badaniach dynamicznych /w zakresie liniowym/, natomiast sieciowanie za pomocą mostków obniża sztywność dynamiczną sieci czy układu PP.

Z badań tych wynikałoby, że jednak mamy do czynienia z sieciowaniem za pomocą mostków w przygotowanym przez nas PP. Podobnie także jak w analogicznych badaniach nad PE /6/ występują tutaj ekstrema.

Na rysunkach 11 i 12 widzimy wyraźnie występowanie minimum w zakresie 1% stężenia użytego do sieciowania chinonu.

Ponieważ istnieje prawdopodobieństwo, że sieciowanie mostkami struktury PP powoduje jednak pewną plastyfikację i obniżenie sztywności dynamicznej więc możemy przyjąć, że powyższe minimum jest spowodowane maksymalną ilością żelu powstającą w usieciowanym PP /rysunek 1/ w dalszej kolejności moduł  $G' = f$  /% chinonu/ nieznacznie rośnie przybierając w zakresie od 1,5 % do 3 % chinonu prawie niezmienną wartość. Tego rodzaju plateau może być spowodowane współdziałaniem dwóch czynników na sztywność dynamiczną usieciowanego PP. Mianowicie z jednej strony występuje tutaj duży spadek ilości żelu, co powoduje zwiększenie sztywności, a z drugiej strony ilość frakcji wolno relaksującej /w temperaturze 298K/ w funkcji stężenia chinonu zwiększa się co powinno powodować obniżenie się sztywności układu usieciowanego PP w rezultacie otrzymujemy plateau zmian wartości  $G'$  w funkcji stężenia chinonu.

Na ogół w polimerach usieciowanych jak i nieusieciowanych występują dwa czasy relaksacji spin - spin, czas krótki  $T_2'$ , który reprezentuje sztywną fazę amorficzną, w której skład wchodzi sieć polimeru powstała na skutek sieciowania lub splećcia /7/ oraz czas długi  $T_2''$ , który reprezentuje miękką fazę amorficzną polimeru usieciowanego /jak to przyjęliśmy w pracy /7/ składającą się z krótkich łańcuchów powstałych w efekcie degradacji lub defektów sieciowych/. Czas relaksacji spin - siatka  $T_1$  jest czuły na drgania o wyższej częstotliwości powstające w próbce polimeru rzędu  $10^7$  Hz. Badania nad

tym czasem wskazały, że jest on zasadniczo niezależny od ciężaru cząsteczkowego polimeru lub lepkości i zależy w głównej mierze od ruchów segmentów łańcucha, lub ruchów rotacyjnych grup funkcyjnych w łańcuchu a w związku z tym też sieciowanie ma mały wpływ na ten parametr, /9,/. Dopiero duże stopnie usieciowania powodują zmiany tego parametru /10/. Ponadto czas relaksacji spin - siatka jest bardzo czuły na temperaturę w stosunku do mniejszej czułości czasu relaksacji spin-spin na ten czynnik.

Ponadto chcielibyśmy wyjaśnić, że dobór temperatur badania za pomocą NMR miał na celu zbadać zachowania się wyżej wymienionych czasów w charakterystycznych dla polipropylenu temperaturach. Mianowicie 258<sup>o</sup>K temperatura zeszklenia PP., 298K zakres kauczukopodobny poza temperaturą zeszklenia, 353K zakres relaksacji  $\alpha_1$  oraz 448K temperatura topnienia. Badania PP w tej ostatniej temperaturze miały na celu wyeliminować wpływ kryształitów na parametry uzyskiwane za pomocą NMR. Rozpatrując pierwszą zależność z tej serii badań, a mianowicie zależność czasu  $T_1$  od temperatury rysunek 13 należy stwierdzić że powtarzalność oznaczeń  $T_1$  jest duża. Z rysunku 13 widać wyraźnie, że czas  $T_1$  w sposób nadzwyczaj wyraźny wskazuje na wszystkie charakterystyczne temperatury w PP poprzez ostre ekstrema w zakresie 258K temp zeszklenia minimum, 298K stan kauczukopodobny-maximum 353K relaksacja  $\alpha_1$  - minimum oraz temperatura topnienia /stan stopiony PP/ - maksimum  $T_1$ . Oprócz dużej czułości czasu  $T_1$  na temperaturę jaką zanotowano na rysunku 13 widać ponadto, że czasy relaksacji dla usieciowanego PP w zakresie zeszklenia są porównywalne z tymi czasami dla zakresu relaksacji  $\alpha_1$  związanej z przemianami w kryształitach. Z tym, że czasy w temp. 258K są nieco większe niż w temp. 353K. Równocześnie czasy w stanie kauczukopodobnym i stanie stopionym są także porównywalne i podobnie jak poprzednio czasy  $T_1$  dla temp. 298K są nieznacznie większe niż dla temperatury 448K.

Porównania te potwierdzają w PP usieciowanym znaną dla innych polimerów niewrażliwość  $T_1$  na zmiany lepkości polimeru różnice pomiędzy wartościami  $T_1$  dla temperatury 298K i 448K są nieznaczne mimo, że różnice w lepkości między tymi temperaturami

dla PP są znaczne, to samo dotyczy temperatur 258K i 353K. Zanotowane zjawisko zmian  $T_1$  można w przybliżeniu wytłumaczyć opierając się na założeniach wolnej objętości. Mianowicie wolna objętość w temperaturze zeszklenia PP i w zakresie relaksacji  $\alpha_1$ , która zachodzi w krystalitach jest porównywalna a więc drgania segmentów łańcucha PP muszą być takie same i czasy  $T_1$  też. To samo dotyczy strefy kauczukopodobnej i stanu stopionego PP. W tym wypadku na skutek dużej stosunkowo swobodnej objętości drgania segmentów łańcucha PP są duże i podobne jak to wynika z rysunku 13.

Naturalnie istnieją duże różnice w swobodnej objętości pomiędzy np. stanem zeszklenia i stanem kauczukopodobnym co wyraźnie jest wskazywane przez różne czasy  $T_1$  w tych zakresach.

Jak z tego wynika badanie zależności  $T_1$  od temperatury w PP daje wyraźny obraz przemian pierwszo i drugo rzędowych w tym polimerze. Zależności czasu relaksacji  $T_1$  od stężenia chinonu w poszczególnych temperaturach podano poniżej. Jak widać w temperaturze 258K rysunek 14 wpływ sieci powstałej na skutek sieciowania chinonem nie ma zasadniczo wpływu na  $T_1$  z uwagi na znajdowanie się usieciowanego PP poniżej temperatury zeszklenia/ zbyt mała wolna objętość/. Zupełnie inaczej zachowuje się czas relaksacji  $T_1$  w temperaturze 298K gdzie wolna objętość jest prawdopodobnie stosunkowo duża co umożliwia obserwowanie zmian w drganiach segmentów łańcucha PP. Mianowicie w tej temperaturze dość duży stopień usieciowania PP wpływa już na  $T_1$  stopniowo obniżając wartość tego parametru wraz ze wzrostem zawartości chinonu. Takie zachowanie  $T_1$  zostało potwierdzone już poprzednio dla innego polimeru /11/.

Podobnie jak w strefie zeszklenia zachowuje się czas relaksacji  $T_1$  w zakresie relaksacji  $\alpha_1$ , rysunek 16. Można to podsumować następująco, przy małej wolnej objętości polimeru wpływ sieci na czas  $T_1$  jest minimalny. To samo zjawisko jak na rysunku 15 powtarza się na rysunku 17 gdzie pokazano zależność  $T_1$  od stężenia chinonu w temperaturze 448K.

Tutaj podobnie jak poprzednio duża wolna objętość powoduje ujawnienie się wpływu sieci PP na czas  $T_1$ .

Obecnie przystąpimy do analizy czasów relaksacji spin - spin  $T_2$  charakteryzujących ruchy łańcucha o dużym zasięgu.

Jak wynika z tabeli 13 w temperaturze 258K występuje największa różnorodność zmian czasu relaksacji spin - spin. Mianowicie w czystym i lekko usieciowanym PP występują klasyczne już dwa czasy  $T_2$  i frakcja wolno relaksująca przy wyższych stopniach usieciowania /zawartości żelu/ występuje tylko jeden czas relaksacji  $T_2$  a frakcja wolno relaksująca zanika.

Jak z tego wynika prawdopodobnie przy występowaniu w PP małej objętości swobodnej większe usieciowanie łańcuchów PP /od próbki 2/ powoduje związanie w strukturze sieci frakcji małowcząsteczkowej, która w sposób fizyczny związana z siecią zwiększa w pewnym stopniu jej gęstość, czego dowodem jest zbliżona wartość czasu  $T_2''$  dla próbki 1 i  $T_2$  dla próbki 3, co kasuje rozdzielność magnetyczną fazy miękkiej i fazy sztywnej amorficznej dając jeden czas relaksacji spin - spin  $T_2$ .

Na rysunku 18 pokazano, że w temperaturze 298K na skutek zwiększenia się wolnej objętości wpływ usieciowania jest już mniejszy i występują dwa czasy  $T_2$  w całym zakresie stężenia chinonu. Obserwujemy tutaj wzrost wartości czasu  $T_2'$  wraz ze wzrostem stężenia chinonu świadczy, że mimo wzrostu usieciowania następuje zmniejszenie się gęstości sztywnej fazy amorficznej /stąd prawdopodobnie <sup>spadek</sup> wartości modułu Younga wraz ze wzrostem stężenia chinonu rysunek 3/ na skutek przeważającego wpływu powstających produktów degradacji łańcuchów i defektów sieci, czego wyrazem jest wzrost ilości frakcji wolno relaksującej przy wzroście stężenia chinonu rysunek 20.

Zachowanie się drugiego czasu spin - spin tzn  $T_2''$  w funkcji stężenia chinonu trudne jest do wytłumaczenia w tej temperaturze pomiarów. Na rysunku 19 przedstawiono zależność czasów  $T_2'$  i  $T_2''$  od stężenia chinonu w temperaturze 353K. Ogólnie biorąc czas  $T_2'$  maleje a czas  $T_2''$  pozostaje bez zmian wraz ze wzrostem stężenia chinonu. Podobnie jak to stwierdzono dla usieciowanego PE występują duże różnice w przebiegu czasu  $T_2'$  w funkcji stężenia środka sieciującego w zakresie kauczukopodobnym i w zakresie relaksacji  $\alpha_1$ . Prawdopodobnie w zakresie temperaturowym relaksacji  $\alpha_1$ , na skutek małej objętości swobodnej, gdyż procesy magnetyczne przebiegają w krystalitach PP wpływ frakcji wolno relaksującej jest stały /jej

ilość w krystalitach nie zwiększa się wraz ze wzrostem ilości chinonu rysunek 20/ co powoduje, że wzrastające usieciowanie czy gęstość usieciowania powoduje wzrost gęstości układu PP i czas  $T_2'$  maleje.

Ruchy drgające łańcuchów na skutek sieciowania w przestrzeni pomiędzy lamelami w krystalitach zostają jeszcze bardziej ograniczone. Przebieg czasu  $T_2''$  na rysunku 19 pokazuje to co poprzednio powiedziano, a mianowicie, że ilość fazy wolno relaksującej pozostaje bez zmiany rysunek 20 prawdopodobnie na skutek tego, że po procesie sieciowania powstające krystality eliminują ze swoich przestrzeni między lamelarnych funkcję małowcząsteczkową czy defekty sieci. Jedynie w zakresie dużej sieciującej aktywności chinonu, gdzie krystaliczność jest najmniejsza rysunek 2 następuje wniknięcie frakcji wolno relaksującej do krystalitów, co powoduje obniżenie ich gęstości i wzrost czasu  $T_2''$ . Uwidacznia się to wystąpieniem maksimum wartości  $T_2''$  w zakresie 1,5% chinonu rysunek 19. Zjawisko to zostało poprzednio potwierdzone do pewnego stopnia badaniami rentgenograficznymi, które wskazały na zwiększenie się objętości krystalitu w tym zakresie stężenia chinonu. W temperaturze 448K gdzie wyeliminowano krystality i jest bardzo duża wolna objętość wyniki są tak niesprecyzowane, że trudno podać jakąkolwiek interpretację i pomiary w tej temperaturze należy powtórzyć. Na rysunku 20 podano zależność ilości frakcji wolno relaksującej w temperaturze 298K i 353K od stężenia chinonu, interpretację tych wykresów podano już wyżej.

Na rysunku 21 pokazano zmiany czasu  $T_2'$  w funkcji temperatury od 253K do 453K dla niektórych próbek PP. Jak z tego wynika czas krótki  $T_2'$  nie jest czuły na temperaturę i zasadniczo mało wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, w przeciwieństwie do czasu spin - siatka  $T_1$ , który jest bardzo czuły na temperaturę.

Sumując nasze spostrzeżenia, należy podkreślić co następuje: Struktura i własności usieciowanego polipropylenu w pewnym stopniu są podobne do struktury usieciowanego polietylenu/8/. Koncepcja sieciowania polipropylenu przez mostki w obecności

chinonu i nadtlenu nie została w ostateczności potwierdzona. Wydaje się, że aktywność sieciowania chinonu związana z jego stężeniem posiada swoje optimum.

Ponadto stwierdzono prawdopodobnie, że przy niektórych stężeniach chinonu część sieci narusza strukturę kryształów, lub zostaje w nie wbudowana.

Przy maksymalnej aktywności sieciującej chinonu krystaliczność usieciowanego PP jest najmniejsza.

Stwierdzono jak poprzednio dla usieciowanego PE /7/ istnienie sztywnej i miękkiej fazy amorficznej w usieciowanym PP.

Ustalono także, że w zależności od ilości kryształitów, ilości amorficznej fazy miękkiej i sztywnej, oraz ilości żelu zmieniają się odpowiednio różne mechaniczne własności usieciowanego PP.

Autorzy pragną podziękować Prof. Dr. A. Ziabickiemu i Dr.

S. Wasiakowi za sugestie i owocne dyskusje związane z niniejszą pracą.



Literatura

1. I. CHODAK, K. PABIANOVA, E. BORSING, M. LAZAR  
Die Angewandte Makromolekular Chemie 69.107 1978
2. E. BORSING, A. FIEDLEROWA, M. LAZAR, Macro Mainz 1979.
3. I. CHODAK, Patent Czechoslowacki.
4. K.A. KUNERT, A. WASIAK, H. SOSZYŃSKA, Prace IPPT PAN  
23/1978.
5. K.A. KUNERT, M. JAKUBOWSKA, J. BOJARSKI, Prace IPPT  
PAN 51/1977.
6. K.A. KUNERT, Prace IPPT PAN 8/1978.
7. K.A. KUNERT, Prace IPPT PAN 36/1979.
8. K.A. KUNERT, Journal of Polymer Sci. Polymer Letters  
Edition vol. 17, 363. 1979.
9. R. FOLLAND, A. CHARLESBY, Rad-iat.Phys. Chem. vol.  
8.55. 1976.
10. R. FOLLAND, A. CHARLESBY, Radiat, Phys. Chem. vol.  
10.61. 1977.

Tabela 1. Procentowa zawartość irakcji żelowej

Symbol próbki	0	1	2	3	4	5
Zawartość żela	0	79,7	98,3	89,9	88,7	61,3

Tabela 2. Wyniki pomiarów dyfraktometrycznych próbki 0

$I_a = 26,5$                        $\beta_a = 38$                        $x = 0,49$

$2\theta$	$I - I_a$	$\beta$	$d$	$I$
14,4	95,5	7,5	16,15	84
17,2	113,5	5,5	5,16	100
18,9	48,5	5,5	4,70	43
21,5	33,0	8	4,13	29
22,1	47,0	8	4,02	41
25,75	16,0	6	3,46	14
28,9	11,0	8,5	3,09	10
43,0	9	14,0	2,10	8

gdzie :

$I_a$  = intensywność halo amorficznego, części amorficznej

$2\theta$  = kąt Bragga

$\beta_a$  = półowkowa szerokość krzywej rozproszenia amorficznego

$I - I_a$  = intensywność amksymalna minus intensywność amorficzna  
co daje intensywność krystaliczną.

$d$  = odległość międzypłaszczyznowa obliczona z wzoru Bragga

$\tilde{I}$  = intensywność względna,

$x$  = stopień krystaliczności.

Tabela 3.

Wyniki pomiarów dyfraktometrycznych próbka 1

$I_a = 27$

$\beta_a = 85$

$x = 0.48$

---

2	I- $I_a$	$\beta$	d	I
14.4	106	7.5	6.15	82
17.15	129.5	5	5.17	100
18.85	43	6	4.71	33
21.3	23	7.5	4.13	18
22.05	34.5	7.5	4.04	27
25.7	17	6.5	3.47	13
28.9	10	9.5	3.09	8
43.0	8.5	17	2.10	7

---

Tabela 4

Wyniki pomiarów dyfraktometrycznych próbka 2

$I_a = 23$

$\beta_a = 94$

$x = 0.47$

$2\theta$	$I - I_a$	$\beta$	$d$	$I$
14.2	80	6.5	6.24	73
17.0	109	5	5.22	100
18.65	35	6	4.76	32
21.2	29	9	4.19	27
21.9	44	8.5	4.06	40
25.55	12	7	3.49	11
28.63	6	13	3.12	6
42.75	6	16	2.12	6

Tabela 5

Wyniki pomiarów dyfraktometrycznych próbka 3

$I_a = 24$

$\beta_a = 85$

$x = 0.45$

$2\theta$	$I - I_a$	$\beta$	$d$	$I$
14.15	66	7	6.26	74
16.9	89	5	5.25	100
18.6	29	5	4.77	33
21.2	26	8	4.19	29
21.85	43	9	4.07	48
25.4	9.5	7	3.51	11
28.6	7	13	3.12	8
42.75	5.5	16	2.12	6

Tabela 6

Wyniki pomiarów dyfraktometrycznych próbka 4

$I_a = 24$		$\beta_a = 93$	$x = 0.46$	
$2\theta$	$I - I_a$	$\beta$	$d$	$I$
14.2	83	6.5	6.24	68
17.0	122	5	4.22	100
18.6	36	6	4.77	30
21.25	25	7.5	4.18	20
21.85	40	8.5	4.07	33
25.6	14	7	3.48	11
29.3	7	13	3.05	6
43.7	6	18	2.07	5

Tabela 7

Wyniki pomiarów dyfraktometrycznych próbka 5

$I_a = 42$		$\beta_a = 80$	$x = 0.49$	
$2\theta$	$I - I_a$	$\beta$	$d$	$I$
14.45	145	7.5	6.13	50
17.20	290	5	5.16	100
19.0	62	6	4.67	21
20.3	9	7	4.37	3
22.0	15	18	4.04	5
25.8	33	7	3.45	11
29.0	12	10	3.08	4
43.0	9	16	2.10	3

Tabela 8

Stopień krystaliczności próbek usieciowanego PP

Próbka	Stopień krystaliczności
0	0.49
1	0.48
2	0.47
3	0.45
4	0.46
6	0.49

Tabela 9

Odstępy płaszczyzn sieciowych trzech głównych linii w próbkach usieciowanego PP

Próbka	110	040	130
0	6.15	5.16	4.70
1	6.15	5.17	4.71
2	6.24	5.22	4.76
3	6.26	5.25	4.77
4	6.24	5.22	4.77
5	6.13	5.16	4.67

Tabela 10

Stosunek wielkości krystalitu próbki usieciowanego PP do wielkości krystalitów próbki nieusieciowanej prostopadle do trzech kierunków krystalograficznych

Próbka	110	040	130
1	1.0	1.10	0.92
2	1.15	1.10	0.92
3	1.07	1.10	1.10
4	1.15	1.10	0.92
5	1.0	1.10	0.92

Tabela 11

Statyczne własności mechaniczne

Symbol próbki	0	1	2	3	4	5
typ oznaczenia	PP					
Er moduł Younga MPa	1700	1530	1430	1400	1220	1330
MPa Rplr granica plastyczności	36,5	36	34.0	-	-	-
Wydłużenie na granicy plasty- czności Eplr %	5,1	4.3	4.3	-	-	-
naprężenie zrywa- jące $\sigma$ MPa	33.0	19.4	21.5	25.9	31.9	35.2
Wydłużenie przy zerwaniu $\epsilon$ %	11	7.7	11.7	11	5.1	6

Tabela 12.

Czasy relaksacji spin - siatka  $T_1$ ,  $\mu$ s

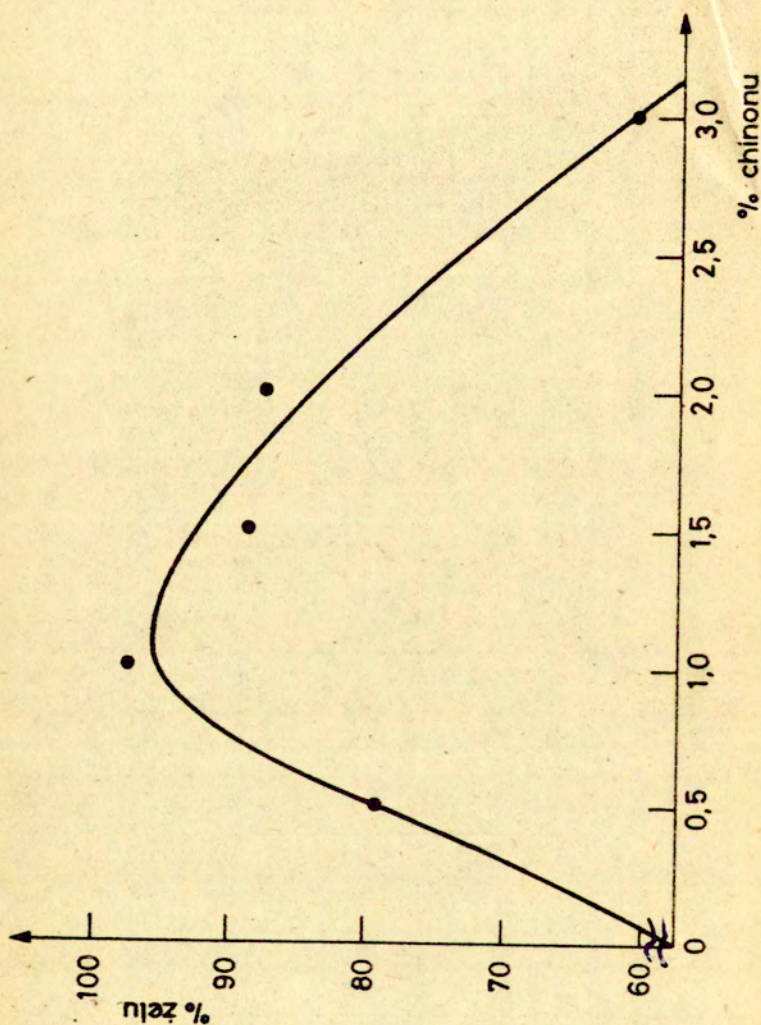
Symbol próbki	258 K	298 K	353 K	448 K
0	440	840	440	760
1	450	800	390	712
2	460	780	410	720
3	420	760	390	640
4	480	780	400	690
5	420	750	420	640



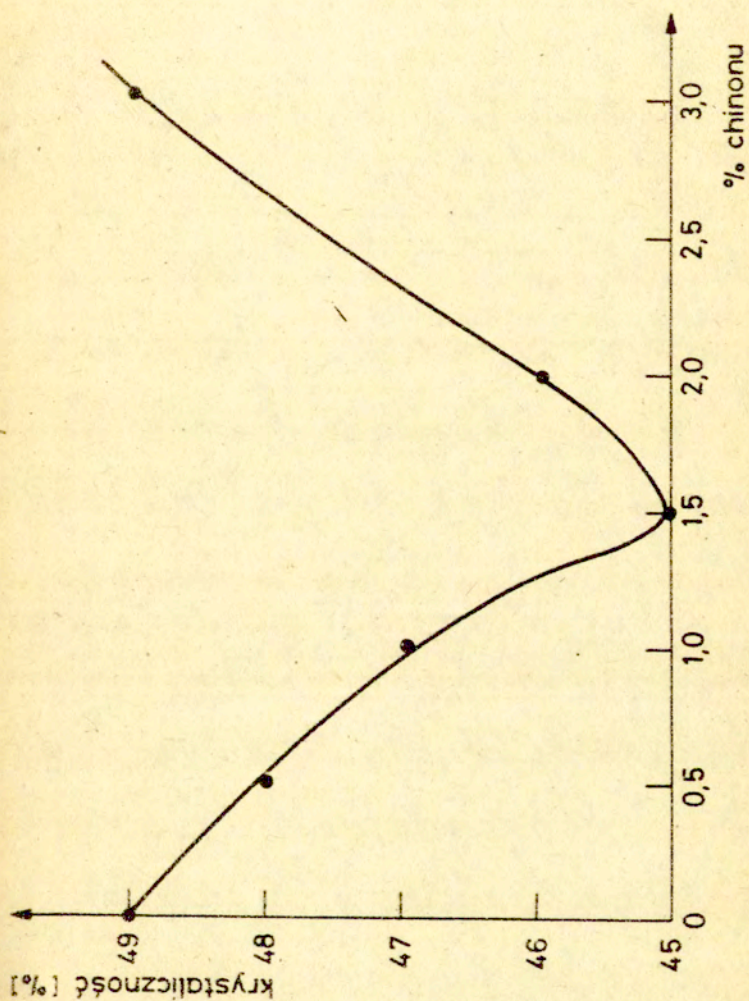
Tabela 13

Czasy relaksacji spin - spin  $T_2$  w  $\mu$ s i ilosc frakcji wolno relaksujacej  $f$

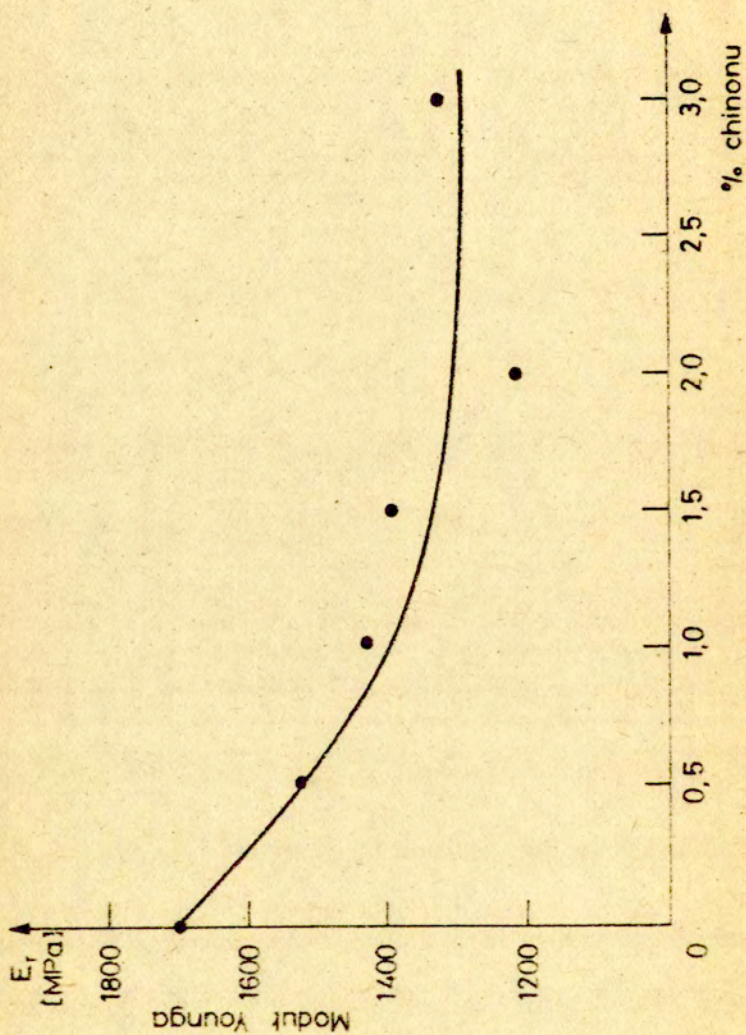
symbol	-15°C			25°C			80°C			175°C		
	$T_2'$	$T_2''$	$f$	$T_2'$	$T_2''$	$f$	$T_2'$	$T_2''$	$f$	$T_2'$	$T_2''$	$f$
0	3,29	9,41	1,58	6,15	13,95	44,52	8,7	28,47	2,54	13,68	36,6	1,6
1	4,88	9,41	2	7,5	15,76	5,9	7,71	23,59	1,93	$T_2 =$	34,16	-
2	$T_2$	7,92	-	7,2	16,60	6,6	8,05	27	1,78	10,7	28,90	1,4
3	$T_2$	8,18	-	8,38	31,18	10	6,74	28,84	3,2	$T_2 =$	34,16	-
4	$T_2$	7,5	-	7,35	31,87	7,54	9,64	42,73	4	$T_2 =$	27,11	-
5	$T_2$	6,82	-	8,05	28,47	9,55	2,08	18,15	2,5	27,89	16,10	1,82



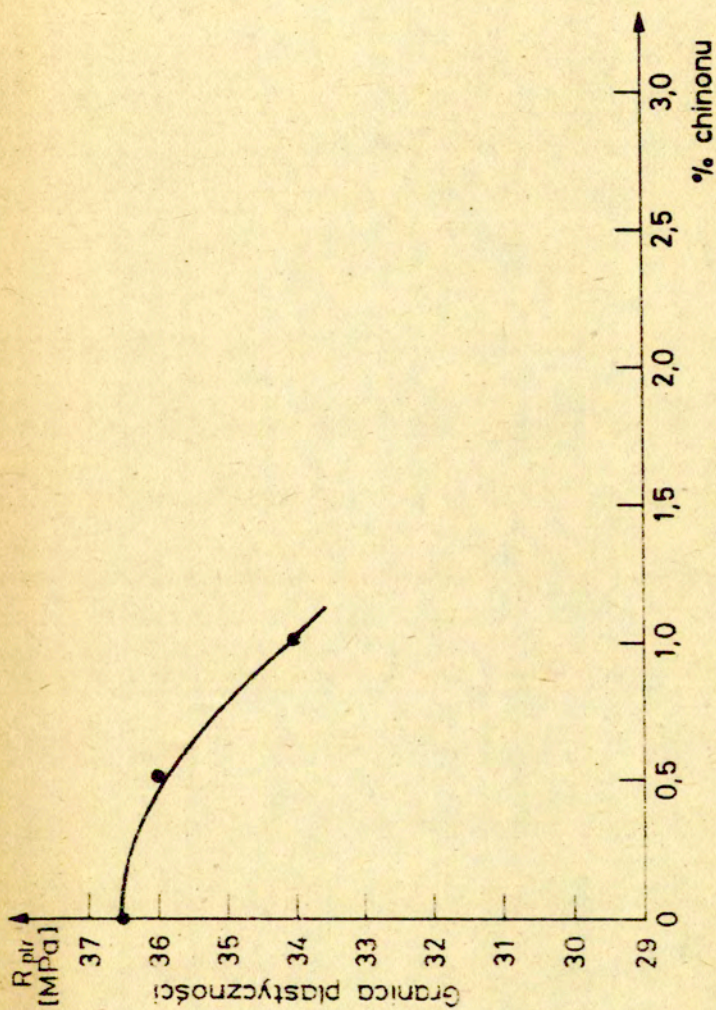
Rysunek 1. Zależność ilości żelu w usieciowanych PP od zawartości chinonu zastosowanego do sieciowania.



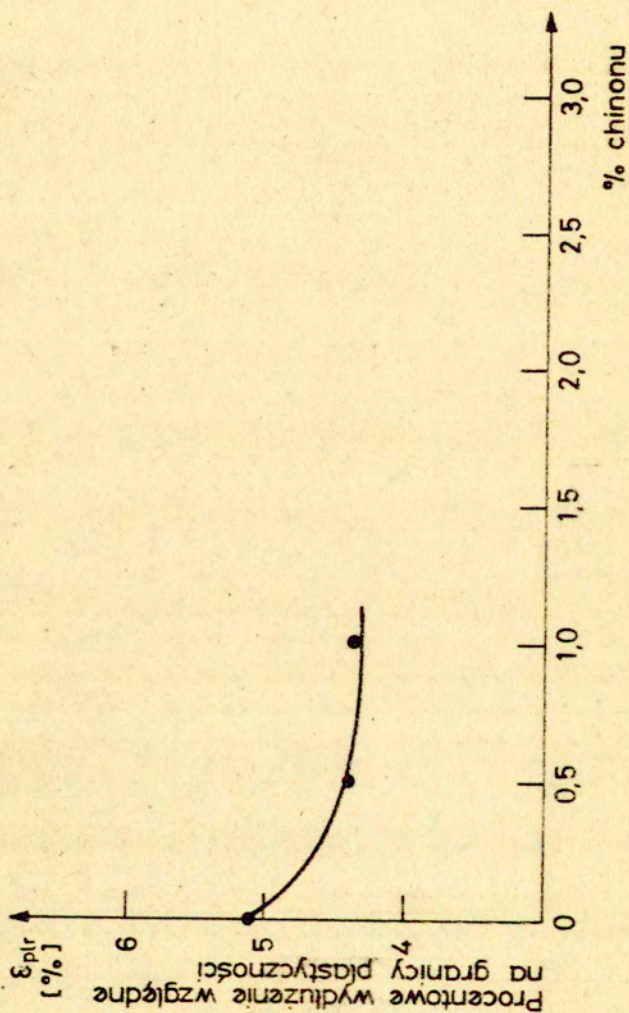
Rysunek-2. Zależność stopnia krystaliczności w usieciowanych PP od zawartości chinonu zastosowanego do sieciowania.



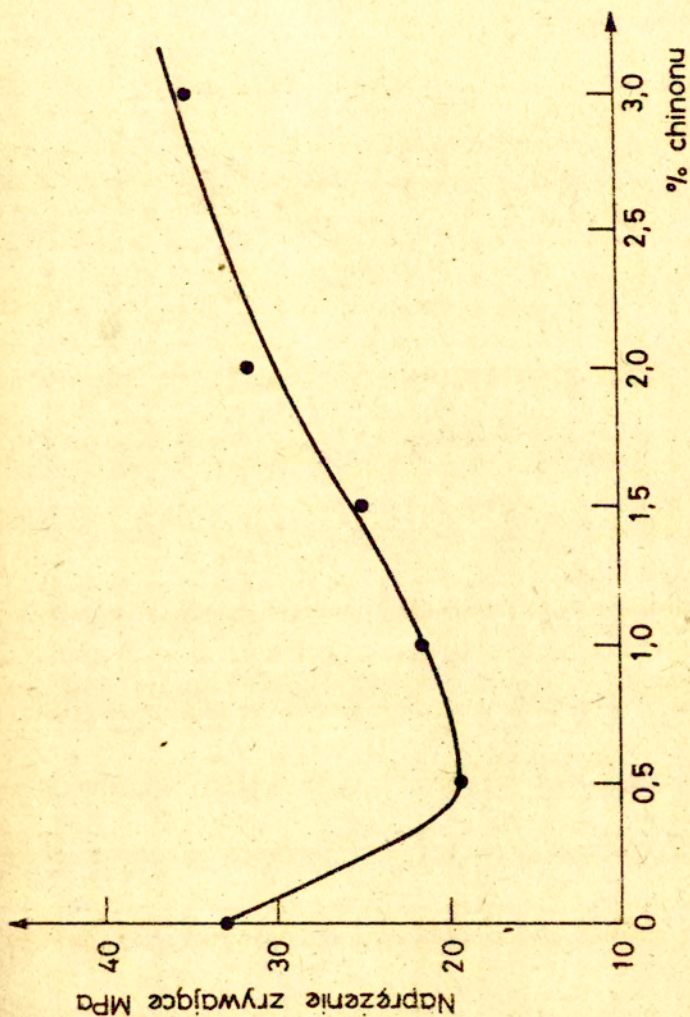
Rysunek 3. Zależność modułu Younga mieszczywanych PP od zawartości chinonu nastosowanego do rzeźbienia:



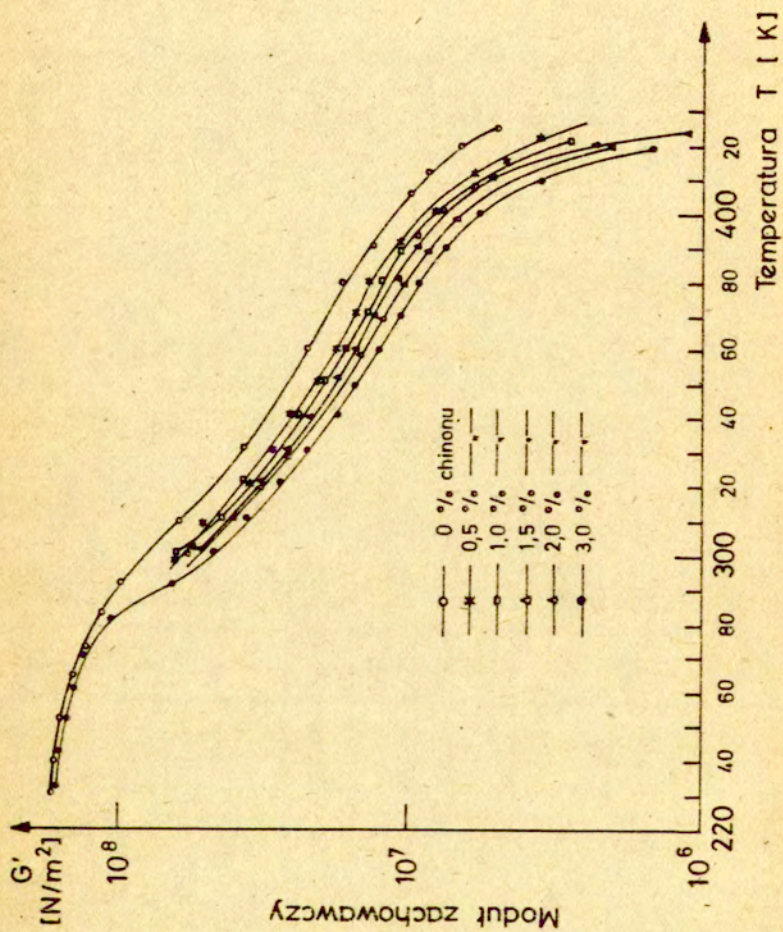
Rysunek 4. Zależność granicy plastyczności utlenionych H<sub>2</sub> od zawartości chinonu w stosunku do siarczku



Rysunek 5. Procentowe wydłużenie względne na granicy plastyczności usieciowanych PP w zależności od zawartości chinonu zastosowanego do sieciowania.

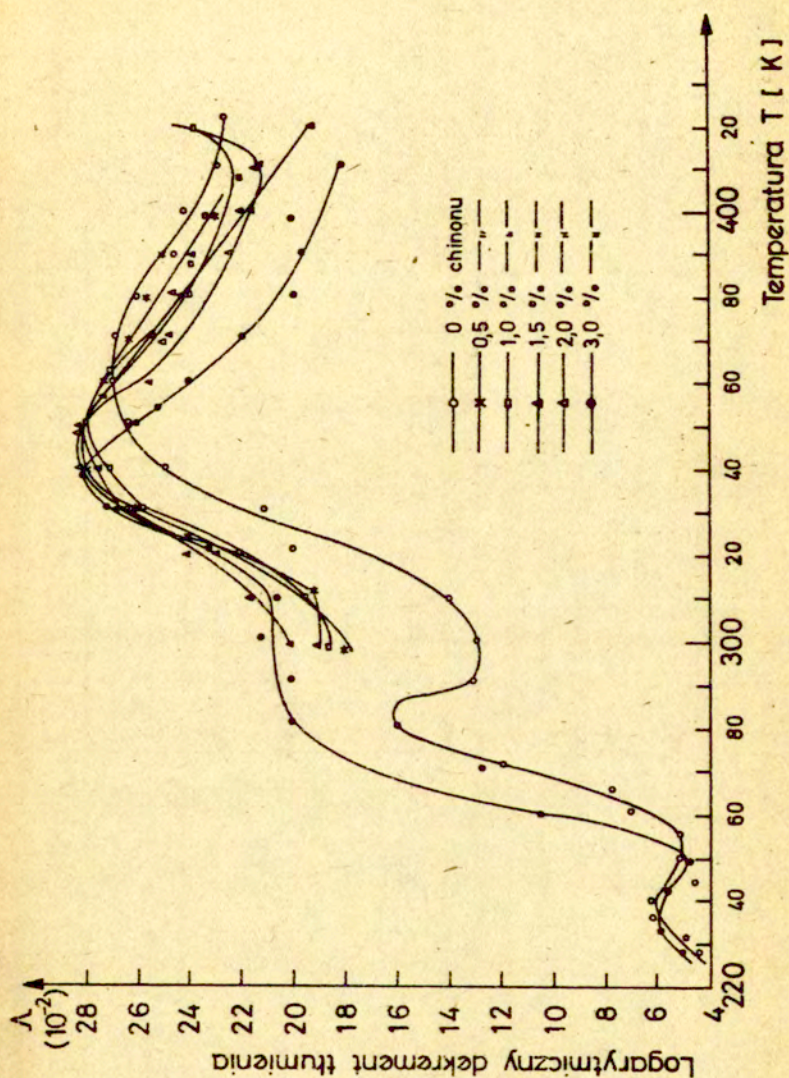


Rysunek 6. Zależność napięcia zrywającego usieciowanych PP od zawartości chinonu ujętego do sieciowania.

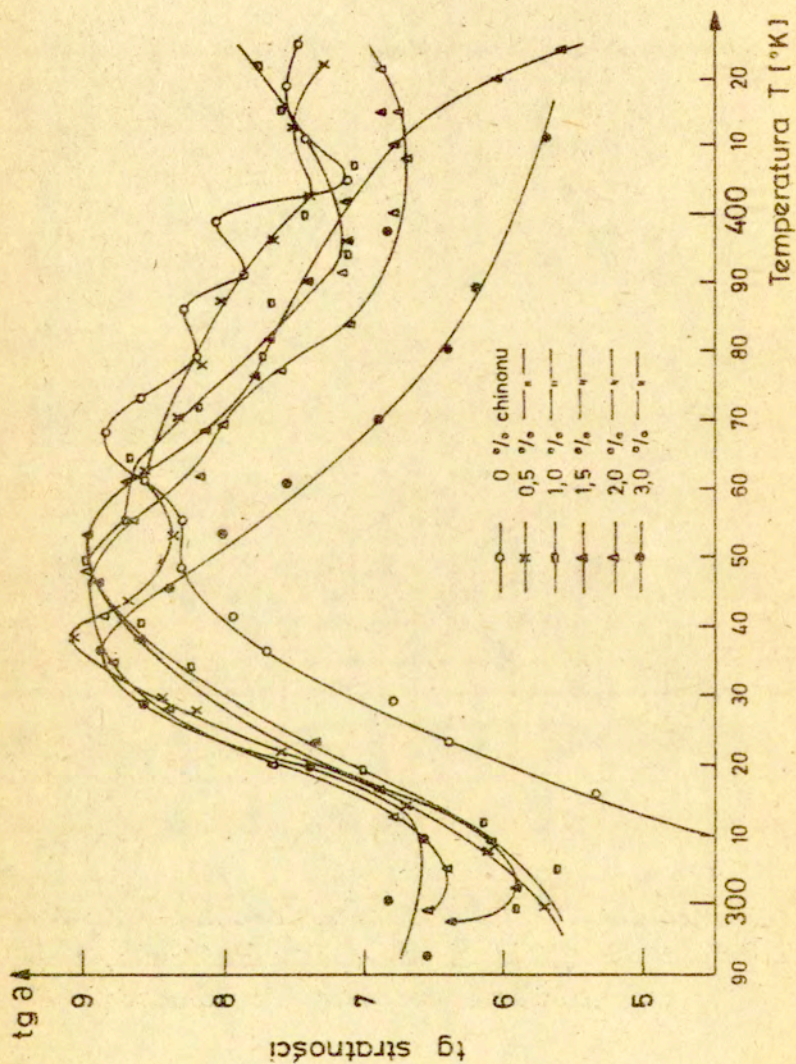


Rysunek 7. Zależność modułu zachowawczego usieciowanych PP od temperatury.

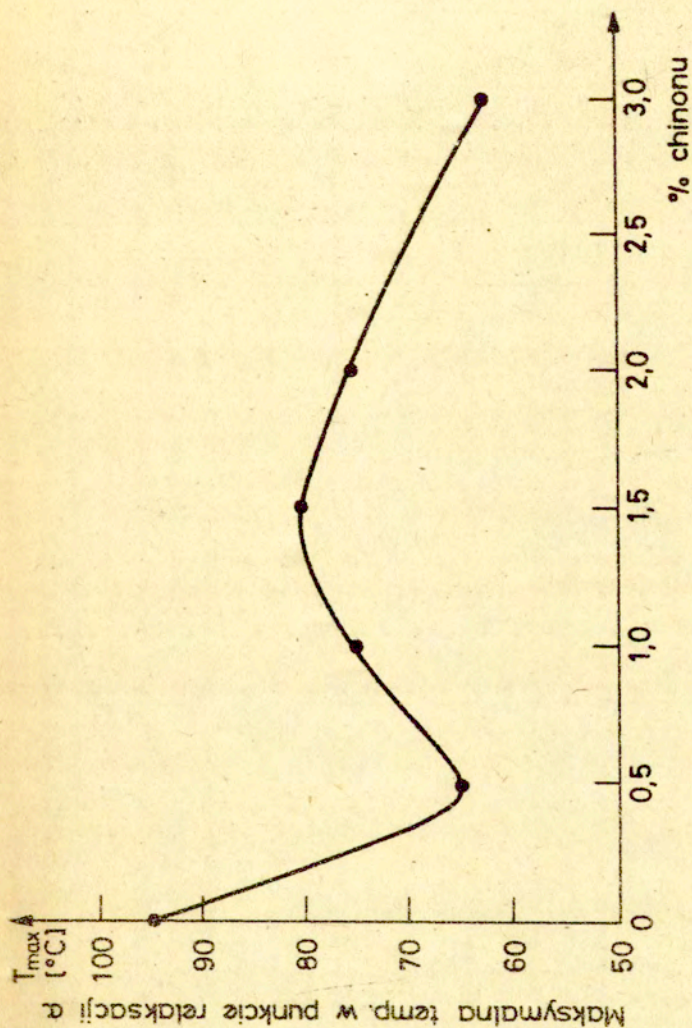




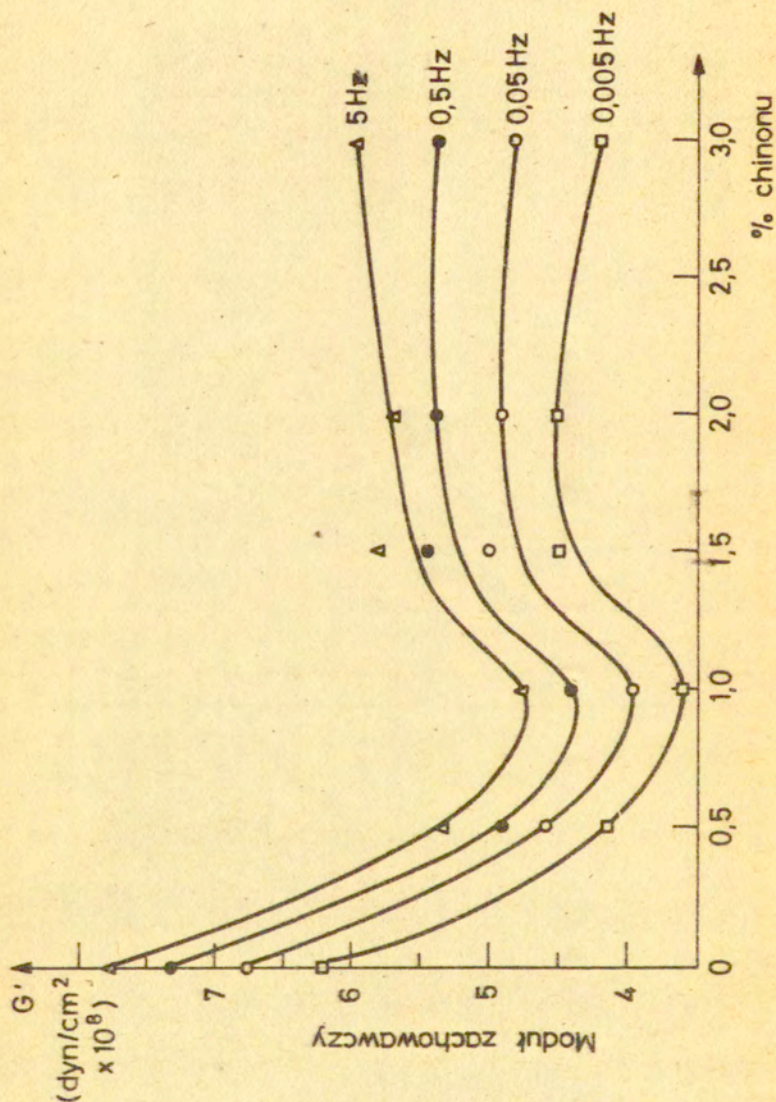
Rysunek 8. Zależność logarytmicznego dekrementu tłumienia usieciowanych PP od zawartości chinonu, zastosowanego do sieciowania, i temperatury.



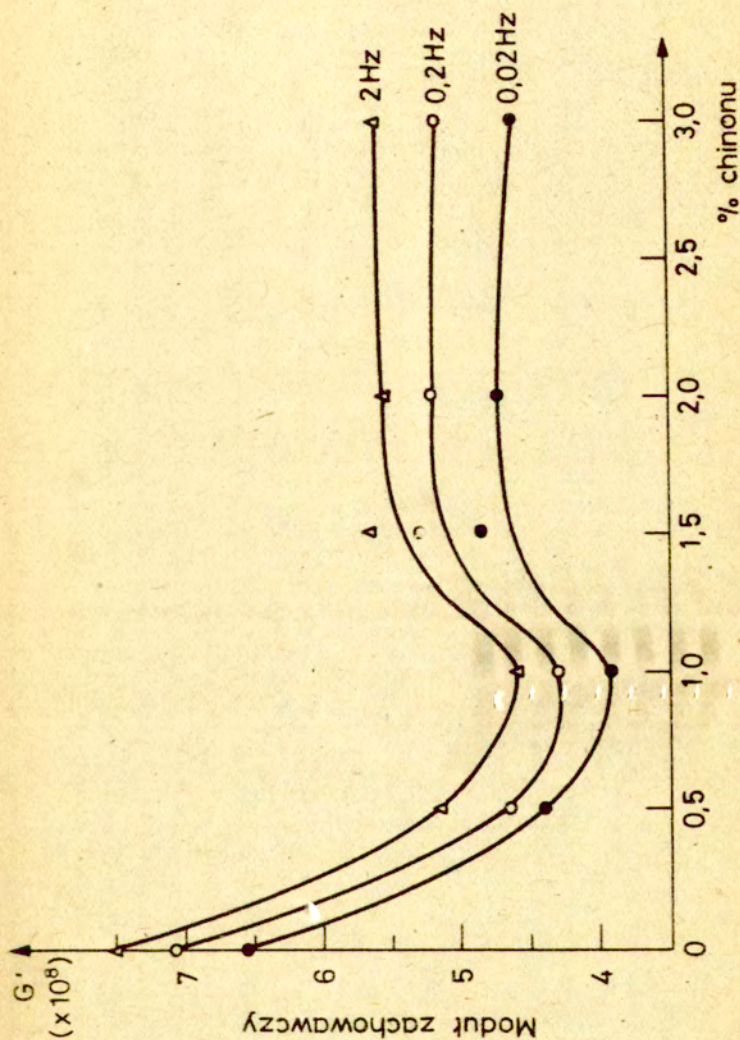
Rysunek 9. Zależność tangensa straconości usieciowanych PP od temperatury.



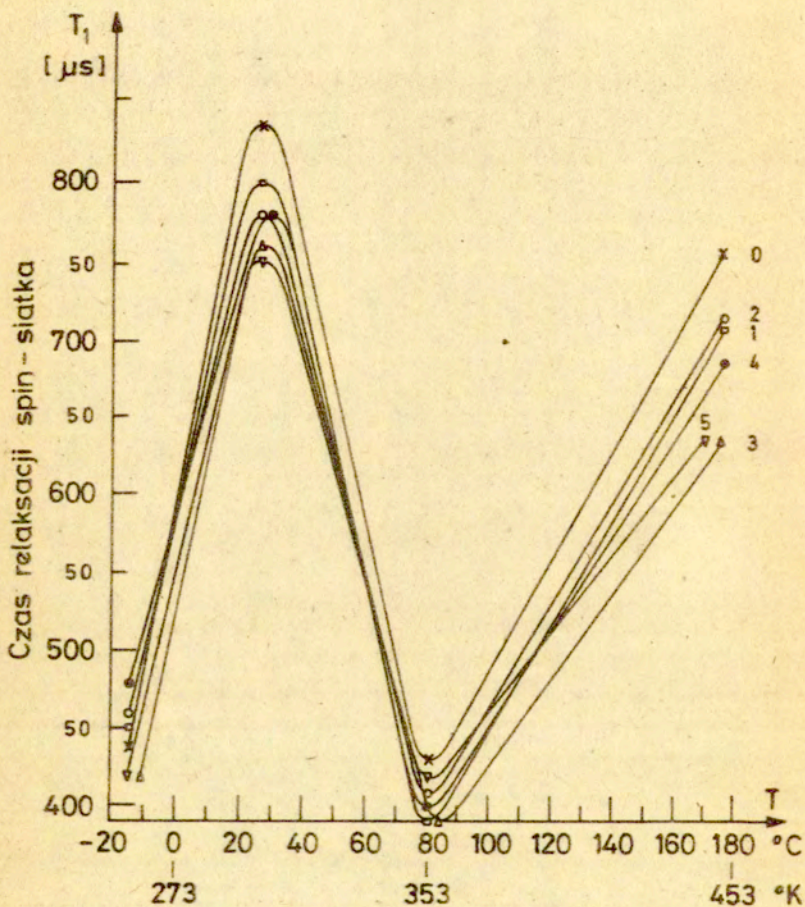
Rysunek 10. Zależność maksymalnej temp w punkcie relaksacji od zawartosci chinonu zastosowanego do sieclowania PF.



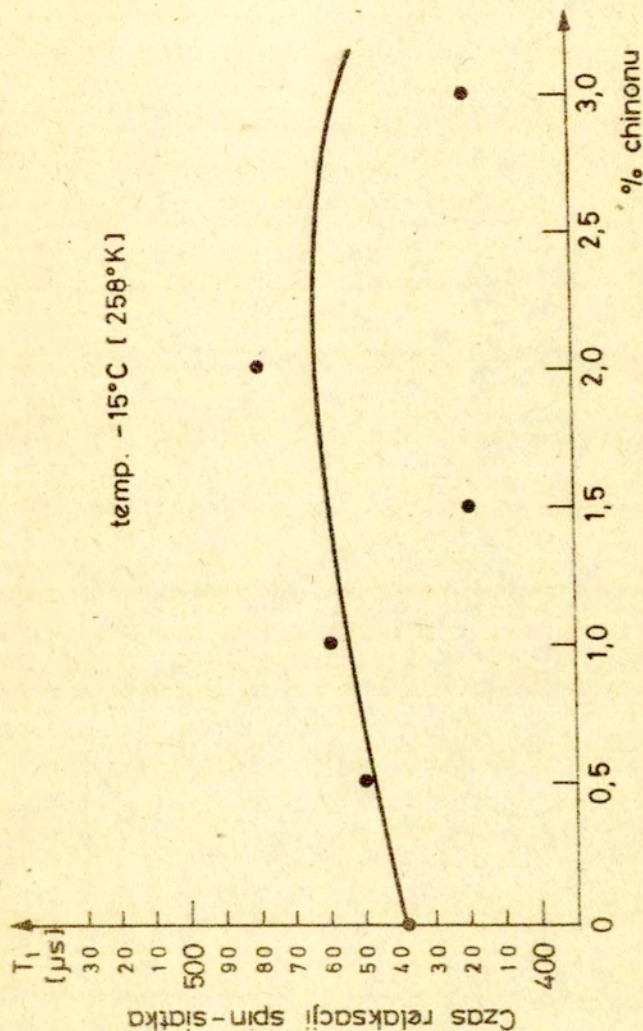
Rysunek 11. Zależność modułu zachowawczego usieciowanych PP od zawartości zastosowanego do sieciowania chinonu.



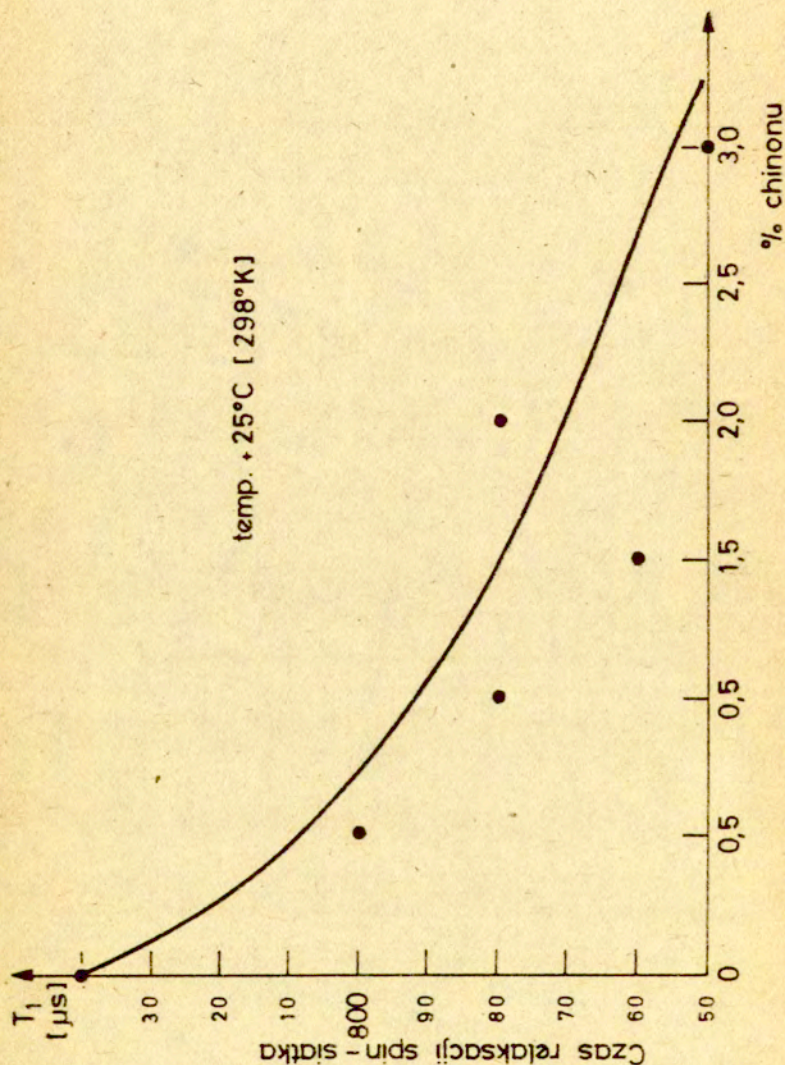
Rysunek 12. Zależność modułu zachowawczego usieciowanych PP od zawartości zastosowanego do sieciowania chinonu.



Rysunek 13. Zależność czasu relaksacji spin- siatka różnie usieciowanych PP od temperatury.

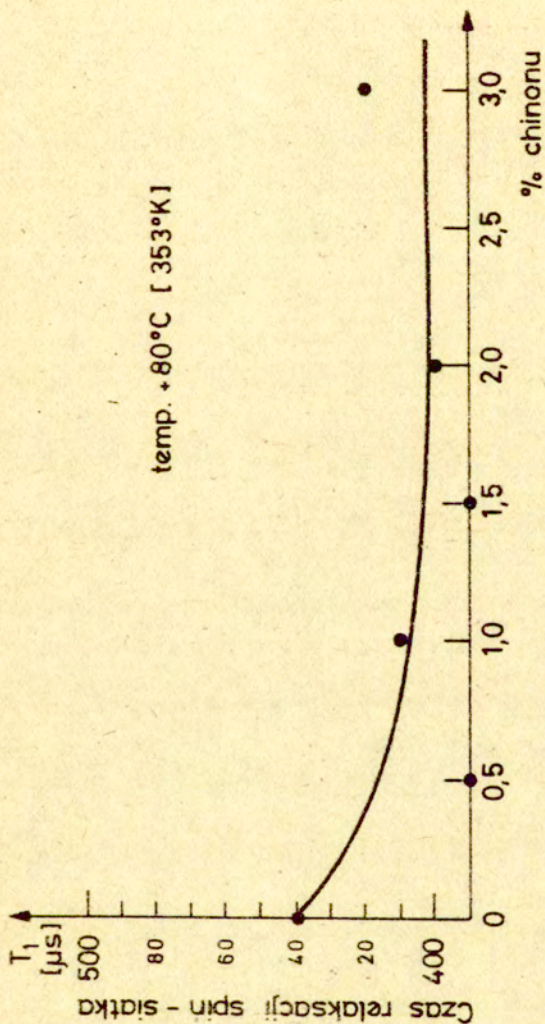


Rysunek 14. Zależność czasu relaksacji spin - siatki w usieciowanych PP od zawartosci chinonu użytego do sieciowania. w temp -15°C

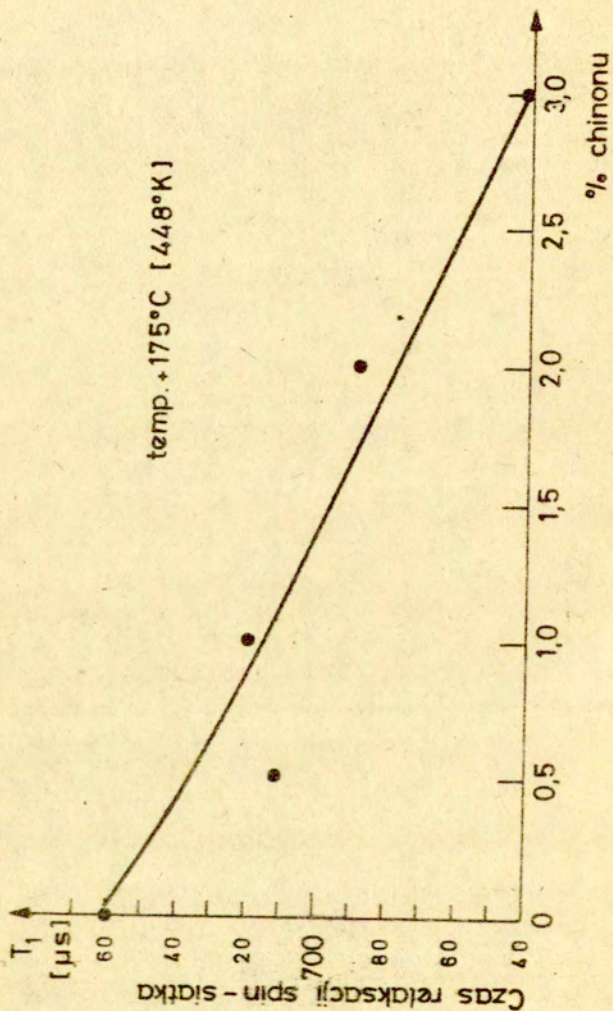


Rysunek 15. Zależność czasu relaksacji spin -siatka w temp 25°C usieciowanych PP od zawartości chinonu użytego do sieciowania.

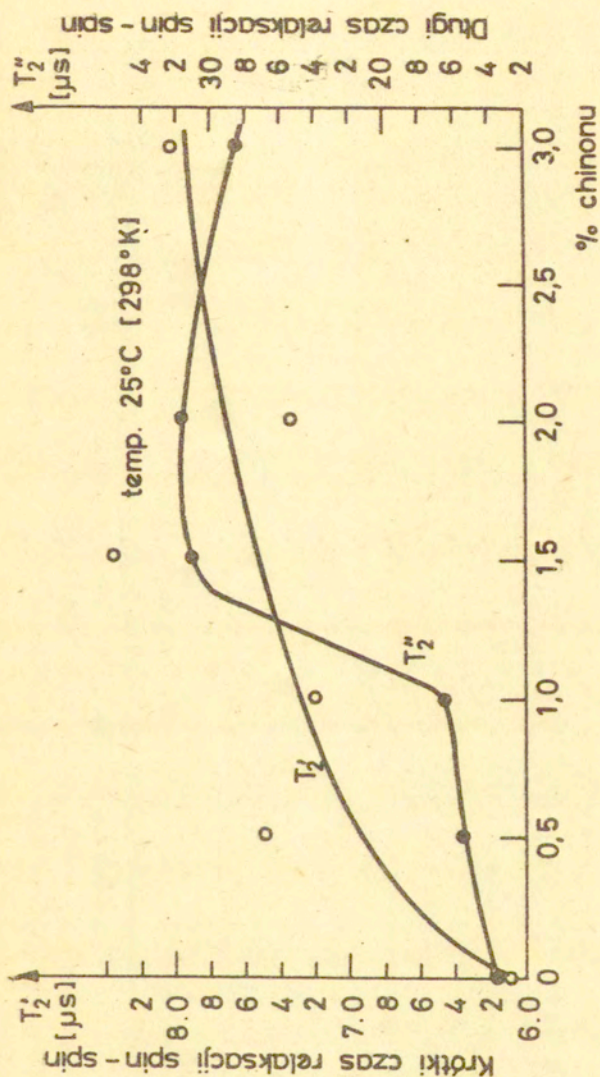




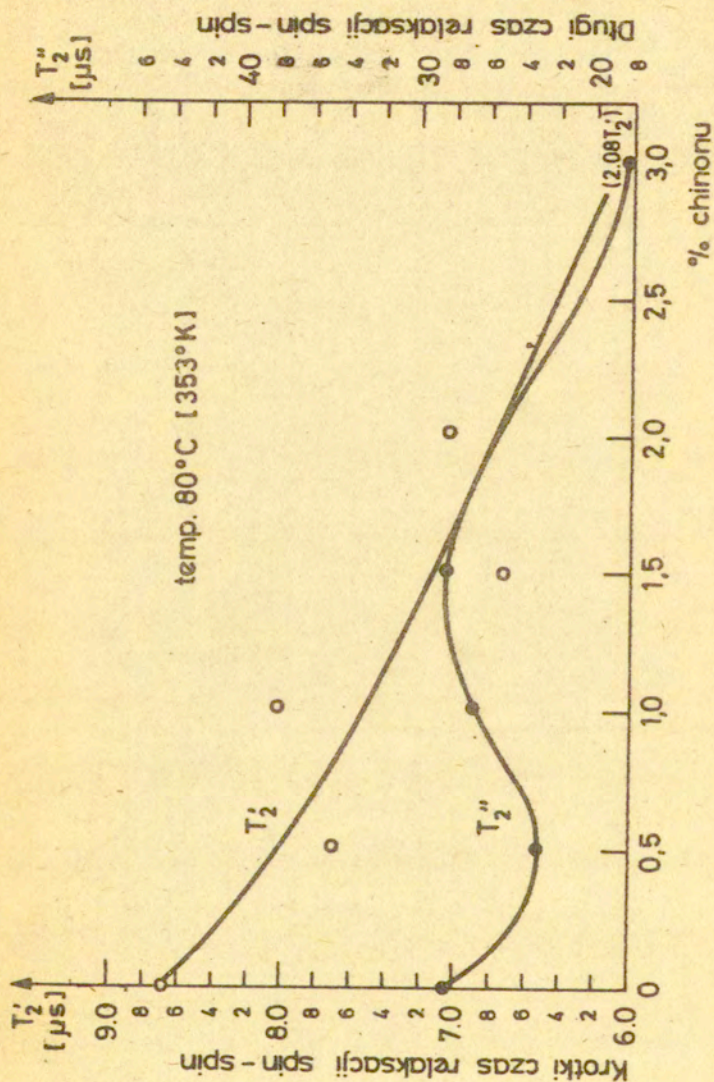
Rysunek 16. Zależność czasu relaksacji spin-siatka w temp. 80°C usieciowanych PP od zawartości chinonu zastosowanego do sieciowania.



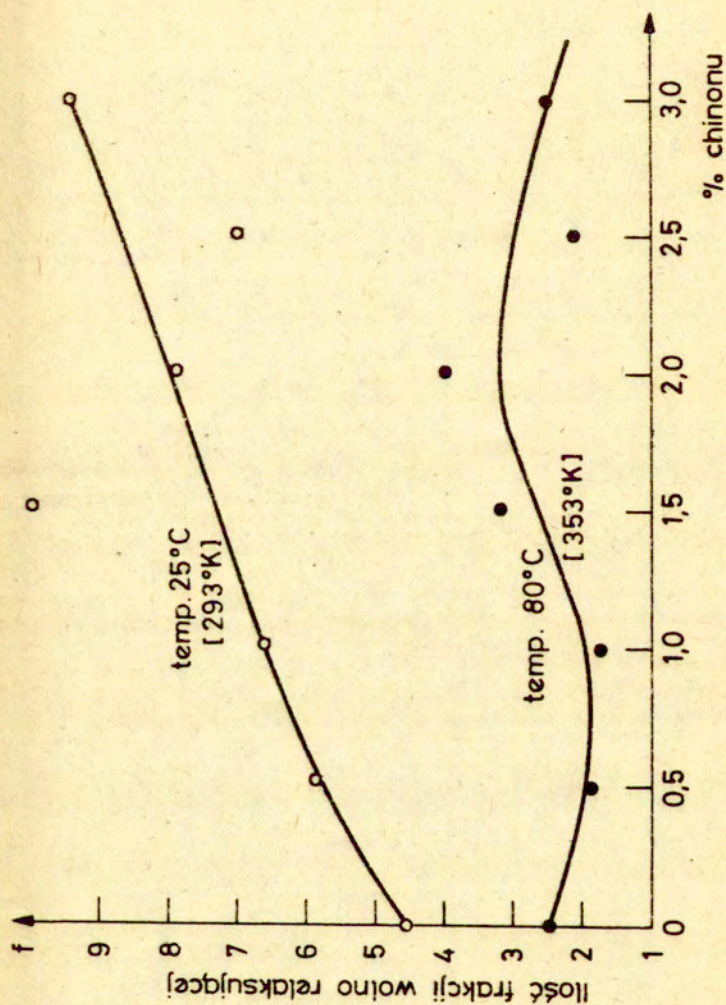
Rysunek 17. Zależność czasu relaksacji spin -siatki w temp. 175°C usieciowanych PP od zawartości chinonu zastosowanego do sieciowania.



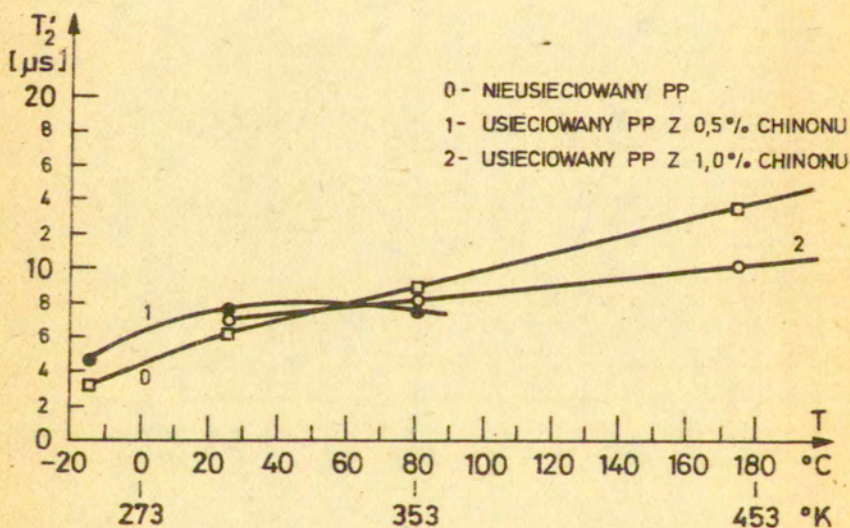
Rysunek 18. Zależność długiego i krótkiego czasu relaksacji spin -spin usieciowanych PP od zawartości chinonu zastosowanego do sieciowania. Pomiarzy wykonano w temp. 25°C



Rysunek 19. Zależność długiego i krótkiego czasu relaksacji spin-spin usieciowanych PP od zawartości chinonu zastosowanego do sieciowania. Pomiary wykonano w temp. 80°C



Rysunek 20. Zależność ilości frakcji wolno relaksującej w temp. 25° i 80°C usieciowanych PP od zawartości chinonu zastosowanego do sieciowania.



Rysunek 21. Zależność krótkiego czasu relaksacji spin - spin dla kilku usieciowanych PP od temperatury.