

ANDRZEJ WAŚICKI

Akademia Techniczno-Rolnicza
Zakład Technologii Polimerów
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Wpływ temperatury wygrzewania i wzajemnego stosunku składników na stopień usieciowania mieszanin polietylenu wysokociśnieniowego z terpolimerem etylen/propylen/norbornen

THE DEGREE OF CROSSLINKING OF LDPE—ETHYLENE/PROPYLENE/NORBORNENE TERPOLYMER BLENDS IN RELATION TO ANNEALING TEMPERATURE AND BLEND COMPONENT PROPORTIONS

Summary — The crosslinking degree was studied in relation to the terpolymer proportion in the blend and annealing temperature. The reactions were run at a temperature from within the range 110—180°C in the presence of 1,1-di-*tert*-butylperoxy-3,5,5-trimethylcyclohexane as crosslinker and triallyl cyanurate as crosslinking controller (Figs. 1—9). The crosslinking degree was determined by measuring the content of the crosslinked fraction (extraction with boiling xylene) or by a vulcametric method (measurement of torsional moment M). With the crosslinker used in identical amounts, the degree of crosslinking of LDPE was higher than that of the terpolymer. As the terpolymer proportion in the blend was raised, the degree of crosslinking decreased, but not in direct relation. When added in a small amount, the controller was found to reduce the crosslinkability of LDPE and to enhance that of the terpolymer. The blends cross-linked with the controller added showed the xylene-insoluble fraction to attain a minimum, when the terpolymer proportion was 60 weight parts. The results suggest the crosslinking of LDPE and of the terpolymer to follow different mechanisms and the two polymers to fail to cross-link with each other in the blend.

Key words: polyolefin blends, LDPE, ethylene/propylene/norbornene terpolymer, crosslinking degree, vulcametric measurements.

Przedmiot niniejszego artykułu stanowią polimery zaliczane do grupy poliolefin, dominującej obecnie w przemyśle tworzyw sztucznych. Mimo, że monomerami w tej grupie są na ogół nienasycone węglowodory o prostej budowie, to produkty ich polimeryzacji addycyjnej mogą mieć bardzo zróżnicowane właściwości mechaniczne — od sztywnych i twardych do elastycznych i miękkich [1—3]. Dalsze zróżnicowanie właściwości może być następstwem kopolimeryzacji lub stosowanej później, w trakcie przetwarzania, modyfikacji chemicznej i fizycznej [4].

Jednym z często stosowanych sposobów modyfikacji chemicznej jest sieciowanie makrocząsteczek [5, 6]. Wytworzenie w polimerach chemicznej sieci przestrzennej może w sposób zasadniczy zmieniać ich właściwości. Tracą one wtedy zdolność do rozpuszczania się i możliwość przejścia w stan lepkopłynny, rośnie natomiast ich odporność na działanie podwyższonej temperatury i zdolność do przenoszenia obciążeń mechanicznych.

W poliolefinach procesy sieciowania zachodzą w następstwie reakcji rekombinacji powstających makrorodników. Reakcje te można wywołać wprowadzając do poliolefin związki małowcząsteczkowe, łatwo rozpadające się na wolne rodniki. Ocena efektu końcowego takich reakcji, zachodzących w różnej temperaturze w mieszaninach polietylenu wysokociśnieniowego (PE-LD) z terpolimerem etylen/propylen/norbornen, tj. wyznaczenie stopnia usieciowania takich mieszanin i przesłedzenie jego zmian w funkcji zawartości terpolimeru było celem badań przedstawionych w niniejszym artykule.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badane mieszaniny sporządzano z następujących składników:

— PE-LD typu „Malen E” ($MFR = 9$; 50 N/190°C), prod. Petrochemia Płock SA Polska;

— terpolimer etylen/propylen/norbornen (typu EPDM) „Keltan 512”, prod. DSM Holandia;

— nadtlenuk 1,1-di-(*tert*-butylo)-3,5,5-trimetylocykloheksanu „Trigonox 29/40” — inicjator reakcji sieciowania, prod. Akzo Nobel Holandia;

— cyjanuran triallilowy „Perkalink 300” — regulator sieciowania, prod. Akzo Nobel Holandia.

Otrzymywanie mieszanin i próbek do badań

Składniki mieszanin homogenizowano w wyniku walcowania w temp. ok. 100°C w ciągu 12 min, wprowadzając na walce kolejno: „Keltan 512” i „Malen E” (w różnym stosunku wzajemnym, łącznie 100 cz. mas.), inicjator (7 cz. mas.) i regulator (0,31 cz. mas.).

Fragmety uformowanych na walcach taśm wygrzewano w komorze cieplnej z wymuszonym obiegiem powietrza w temp. 110–180°C przez 30 minut, chłodzono do temperatury otoczenia, kondycjonowano w ciągu 24 h i następnie skrawano je na ścinki grubości 0,2 mm.

Metodyka badań

Odważone na wadze analitycznej próbki ścinków o masie 0,15 g ekstrahowano wrzącym ksylenem w zamkniętych koszyczkach z siatki miedzianej przez 6 h. Nierozpuszczoną pozostałość suszono do stałej masy w temp. 100°C, ważono i obliczano procentowy udział frakcji usieciowanej.

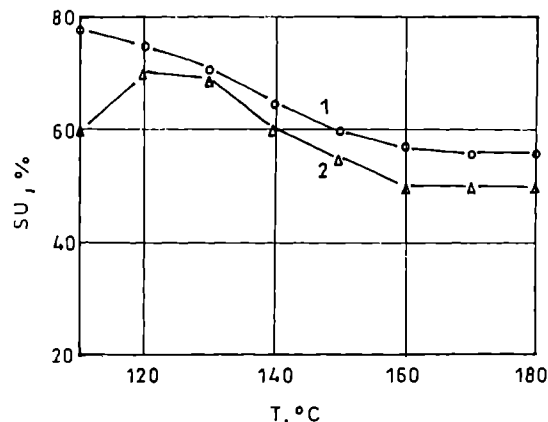
Za pomocą wulkametry Monsanto zbadano szybkość sieciowania „Keltanu 512” i wybranych mieszanin; czas trwania pomiarów w wulkametrze wynosił 30 min, a temperatura oznaczeń mieściła się w przedziale od 110°C do 180°C. W trakcie pomiarów badane próbki umieszczano w komorze pomiarowej urządzenia, między dwiema metalowymi tarczami — ruchomą i nieruchomą. Dokonywano pomiaru momentu skręcającego, jaki należy przyłożyć do tarczy ruchomej, aby obrócić ją względem tarczy nieruchomej o kąt równy 3°. Moment ten rośnie w miarę zwiększania sztywności próbki i pozwala dzięki temu na pośrednie prześledzenie zmiany stopnia usieciowania badanych mieszanin. Po badaniach wulkametrycznych rozdrobnione krążki ekstrahowano wrzącym ksylenem i także oznaczano w nich udział frakcji usieciowanej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zastosowany jako chemiczne źródło wolnych rodników „Trigonox 29/40” jest substancją umożliwiającą reakcje sieciowania zarówno PE-LD, jak i terpolimerów EPDM. Do badanych mieszanin wprowadzano go w ilości zbliżonej do górnej granicy zalecanej przez producenta w przypadku polietylenów oraz do dolnej granicy, proponowanej w odniesieniu do terpolimerów

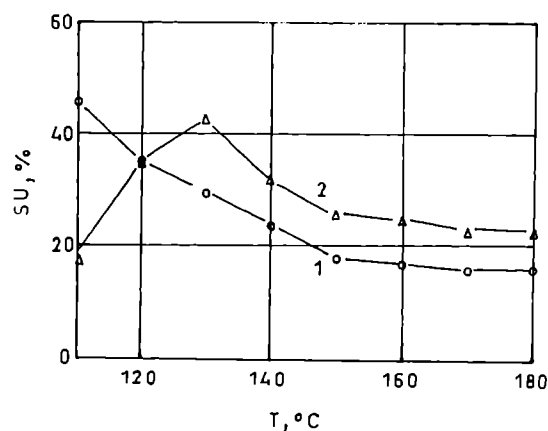
EPDM [7]. Regulator reakcji sieciowania („Perkalink 300”) wprowadzano w stężeniu bliskim dolnej granicy jego stosowania.

Na podstawie wyników ekstrakcji próbek wygrzewanych w komorze cieplnej ustalono, że gdy „Malen E” i „Keltan 512” zawierają tylko inicjator, to w badanym przedziale temperatury wygrzewania 110–180°C wraz z jej wzrostem obniża się stopień usieciowania (SU), osiągając najmniejsze wartości w najwyższej temperaturze (rys. 1 i 2, krzywe 1). W warunkach wygrzewania w komorze cieplnej z wymuszonym obiegiem powietrza



Rys. 1. Wpływ temperatury wygrzewania (T) na stopień usieciowania (SU) PE-LD, zawierającego: „Trigonox 29/40” (inicjator) — krzywa 1 lub „Trigonox 29/40” i „Perkalink 300” (regulator sieciowania) — krzywa 2

Fig. 1. The crosslinking degree (SU) of LDPE (Malen) containing (1) Trigonox 29/40 (crosslinking initiator) and (2) Trigonox 29/40 + Perkalink 300 (crosslinking controller) in relation to annealing temperature

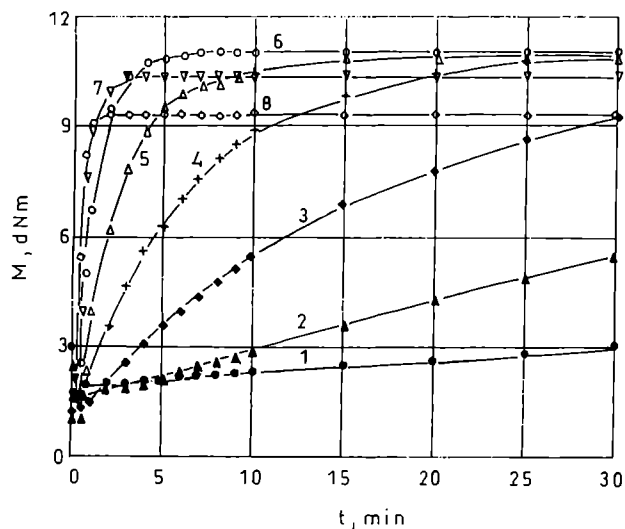


Rys. 2. Wpływ temperatury wygrzewania (T) na stopień usieciowania (SU) terpolimeru etylen/propylen/norbornen; oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig 2. The crosslinking degree of ethylene/propylene/norbornene terpolymer (Keltan 512) containing (1) Trigonox 29/40 (crosslinking initiator) and (2) Trigonox 29/40 + Perkalink 300 (crosslinking controller) in relation to annealing temperature

PE-LD „Malen E” w porównaniu z „Keltanem 512” osiąga znacznie wyższe wartości SU , co świadczy o większej skuteczności „Trigonoxu 29/40” w sieciowaniu PE-LD niż terpolimeru EPDM.

Jeśli do tych polimerów, obok inicjatora, wprowadza się dodatkowo regulator reakcji sieciowania, to zależność stopnia usieciowania od temperatury wygrzewania staje się inna. Niezależnie od temperatury wygrzewania, stopień usieciowania PE-LD zawierającego „Perkalink 300” jest zawsze mniejszy niż w przypadku, gdy do układu inicjującego reakcję sieciowania nie dodaje się tego regulatora (rys. 1, krzywa 2). Natomiast obniżenie wartości SU „Keltanu 512” w obecności „Perkalinku 300” obserwuje się tylko w temp. 110°C. W temp. 120°C stopień usieciowania próbek zawierających „Perkalink 300” i niezawierających go jest do siebie bardzo zbliżony. W wyższej temperaturze wygrzewania (>130°C) obecność „Perkalinku 300” zawsze zwiększa zawartość frakcji usieciowanej w „Keltanie 512” w porównaniu z próbkami bez niego (rys. 2, krzywe 1 i 2).



Rys. 3. Wpływ czasu (t) i temperatury wygrzewania na moment skręcający (M) podczas wulkametrycznego badania przebiegu sieciowania terpolimeru etylen/propylen/norbornen, zawierającego „Trigonox”; temperatura: 1 — 110°C, 2 — 120°C, 3 — 130°C, 4 — 140°C, 5 — 150°C, 6 — 160°C, 7 — 170°C, 8 — 180°C

Fig. 3. The torsional moment (M) evaluated from vulcanometric study of the crosslinking reaction of a Trigonox 29/40-containing terpolymer Keltan 512 in relation to time and temperature: 1 — 110°C; 2 — 120°C, 3 — 130°C, 4 — 140°C, 5 — 150°C, 6 — 160°C, 7 — 170°C, 8 — 180°C

Na rys. 3 przedstawiono wyniki badań wulkametrycznych „Keltanu 512”, zawierającego „Trigonox 29/40”. W ciągu pierwszych 40 sekund od chwili uruchomienia wulkametru obserwuje się zawsze spadek momentu skręcającego (M) związany z uplastycznianiem się próbki ogrzewanej do temperatury, w jakiej prowadzi się pomiar. Następnie, gdy temperatura po-

miaru zostanie osiągnięta i przebiegają reakcje sieciowania, mierzona wartość M zwiększa się. Prędkość wzrostu oraz czas trwania przyrostów są różne i zależą od temperatury oznaczania.

Krzywa 1 na rys. 3 ilustruje przebieg zmian M w funkcji czasu, w temp. 110°C. Po osiągnięciu minimum na początku pomiaru, następuje stały powolny jego wzrost. Przebieg krzywej ma charakter niemal liniowy; wskazuje on, że reakcje sieciowania zachodzą w tej temperaturze w ciągu całego 30-minutowego czasu trwania pomiaru i nie zostają zakończone.

Podwyższenie temperatury o 10°C (krzywa 2) przyczynia się do wzrostu szybkości sieciowania. Podobnie jak poprzednio, obserwuje się prawie liniowy przyrost M w funkcji czasu, aż do końca trwania pomiaru. Ostatnia odczytana wartość M jest znacznie większa od uzyskanej w temp. 110°C, co świadczy o wyższym stopniu usieciowania próbki, niż miało to miejsce poprzednio.

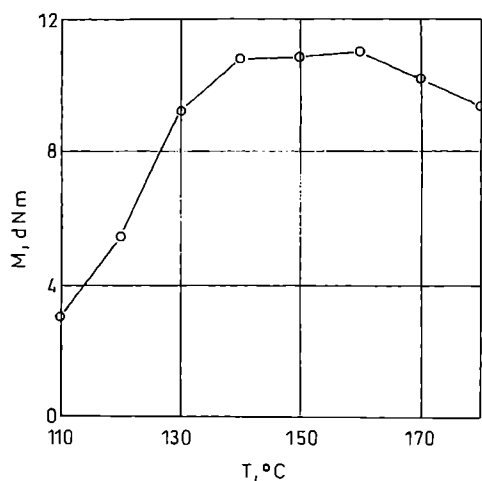
W temp. 130°C (krzywa 3) następuje dalszy przyrost szybkości sieciowania, przy czym zależność $M = f(t)$ traci uprzedni prostoliniowy charakter. W miarę postępu procesu sieciowania przyrosty M stopniowo maleją. Odczytana w trzydziestej minucie pomiaru wartość M jest trzykrotnie większa od zarejestrowanej w temp. 110°C.

Na krzywej 4 (temp. 140°C) widoczny, szybki wzrost M ma miejsce w ciągu pierwszych dziesięciu minut pomiaru, a później szybkość sieciowania maleje. W ostatnich pięciu minutach wzrost jest już niewielki. Do końca pomiarów udaje się go jednak rejestrować, z czego wynika, że procesy chemiczne w „Keltanie 512” nie zakończyły się jeszcze w ciągu 30 minut.

Gdy temperatura oznaczania wynosi 150°C (krzywa 5), sieciowanie ulega dalszemu znacznemu przyspieszeniu. Już po sześciu minutach od rozpoczęcia pomiarów moment skręcający osiąga 90% wartości końcowej. Przyrosty M obserwuje się jeszcze do dwudziestej minuty, a w ciągu ostatnich 10 minut M zachowuje już wartość stałą.

Podobny kształt do otrzymanego w temp. 150°C mają krzywe zarejestrowane w temperaturze wyższej (krzywe 6, 7 i 8, temperatura odpowiednio 160°C, 170°C i 180°C). Różnice dotyczą jedynie czasów, po upływie których ustają przyrosty M (odpowiednio po ok. siedmiu, czterech i dwóch minutach) oraz końcowych wartości momentu skręcającego.

Odczytane w trzydziestej minucie pomiarów wulkametrycznych wartości M , w zależności od temperatury pomiaru, układają się w krzywoliniową zależność przedstawioną na rys. 4. Największe wartości M odpowiadają najwyższym stopniom usieciowania badanych próbek „Keltanu” z dodatkiem „Trigonoxu” i występują w przedziale temperatury wygrzewania 140–160°C. Bardzo podobną krzywą otrzymano także w przypadku próbek „Keltanu” zawierającego oprócz „Trigonoxu” również „Perkalink”. Różnice M obu rodzajów próbek, odczytywane w takiej samej temperaturze, mieściły się w granicach błędów pomiarów.



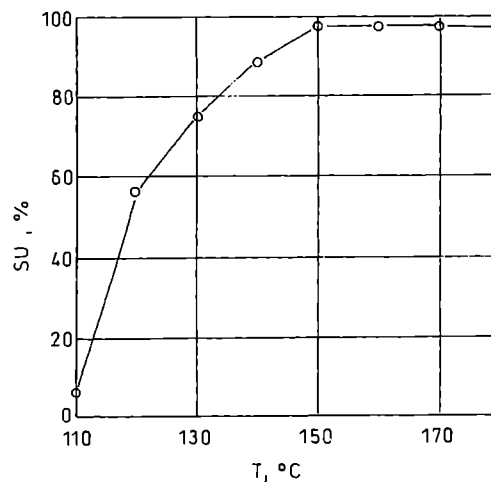
Rys. 4. Zależność momentu skręcającego (M) od temperatury (T) w trzydziestej minucie pomiaru podczas wulkametrycznego badania terpolimeru etylen/propylen/norbornen zawierającego „Trigonox”

Fig. 4. The torsional moment (M) as a function of temperature (T), determined at the 30th minute of vulcetric measurement carried out for Trigonox 29/40-initiated terpolymer Keltan 512

Wyniki te znacznie odbiegają od przedstawionych na rys. 1 i 2 wyników ekstrakcji wrzącym ksylenem fragmentów wygrzewanych taśm. Z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 2 wysunięto wniosek o uzyskaniu wyższych wartości SU „Keltanu” zawierającego sam inicjator, jedynie w niskiej temperaturze wygrzewania. Badania wulkametryczne wykazały jednak, że w tej temperaturze proces sieciowania nie przebiegał do końca, a stopnie usieciowania badanych próbek są stosunkowo niewielkie. Przyczyn tych rozbieżności można dopatrywać się w zróżnicowanych warunkach przebiegu sieciowania. W metodzie wulkametrycznej próbki ściśnięte między dwiema metalowymi tarczami są, praktycznie biorąc, zabezpieczone przed oddziaływaniem tlenu, natomiast umieszczone w komorze cieplnej z wymuszonym obiegiem powietrza pozostają w wysokiej temperaturze w stałym kontakcie z tlenem przez cały czas wygrzewania.

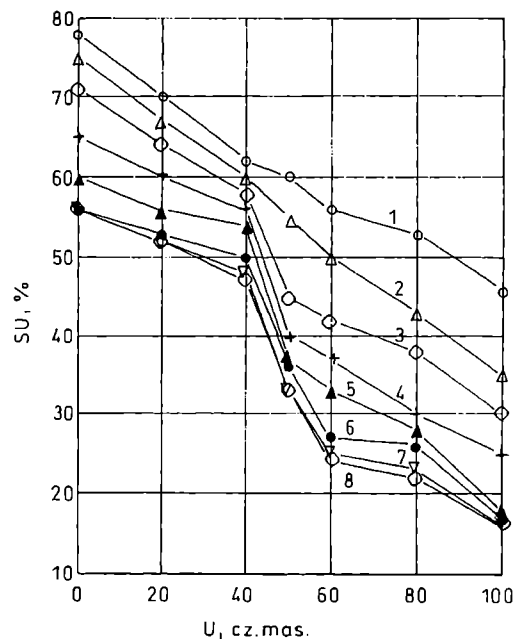
Wyższe stopnie usieciowania fragmentów taśm wygrzewanych w komorze cieplnej w niższej temperaturze nasuwały również przypuszczenie, że w próbkach, w których sieciowanie nie zachodziło do końca, reakcje mogą przebiegać dalej, w spęczniałym polimerze, w początkowej fazie ekstrakcji. Hipotezę tę zweryfikowano poddając ekstrakcji wrzącym ksylenem rozdrobione próbki „Keltanu” zawierające „Trigonox”, które badano wcześniej metodą wulkametryczną. Wyniki oznaczeń ich stopnia usieciowania przedstawia rys. 5.

Porównanie wartości SU wyznaczonych metodą ekstrakcyjną z wartościami SU tych samych próbek oszacowanymi na podstawie wartości M (danych z rys. 4 z założeniem proporcjonalności zmierzonego momentu skręcającego do stopnia usieciowania) wykazuje, że róż-



Rys. 5. Stopień usieciowania (SU) próbek terpolimeru etylen/propylen/norbornen zawierających „Trigonox”, wyznaczony metodą ekstrakcyjną, po badaniach wulkametrycznych w różnej temperaturze (T)

Fig. 5. The crosslinking degree of Trigonox 29/40-initiated Keltan 512 as determined by extraction following vulcetric measurements carried out at various temperatures (e.g., 150°C)



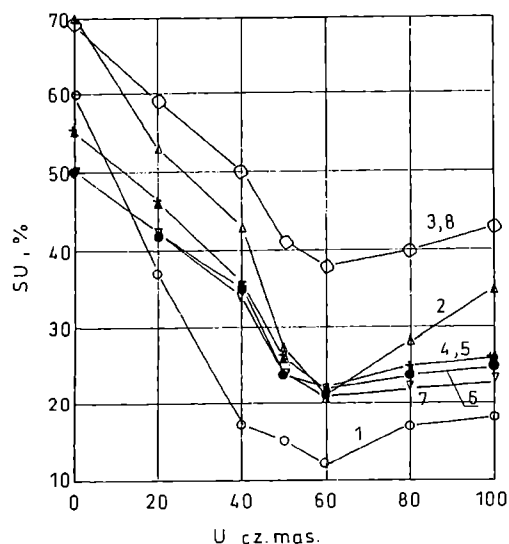
Rys. 6. Wpływ zawartości terpolimeru etylen/propylen/norbornen (U) i temperatury wygrzewania na stopień usieciowania (SU) jego mieszanin z PE-LD zawierających „Trigonox”; temperatura wygrzewania: 1 — 110°C, 2 — 120°C, 3 — 130°C, 4 — 140°C, 5 — 150°C, 6 — 160°C, 7 — 170°C, 8 — 180°C

Fig. 6. The crosslinking degree of Trigonox 29/40-containing LDPE—terpolymer blends in relation to terpolymer proportion and annealing temperature: 1 — 110°C; 2 — 120°C, 3 — 130°C, 4 — 140°C, 5 — 150°C, 6 — 160°C, 7 — 170°C, 8 — 180°C

nice między nimi są niewielkie. Jest to sprzeczne z założeniem, że reakcje sieciowania zachodzą intensywnie na początku ekstrakcji.

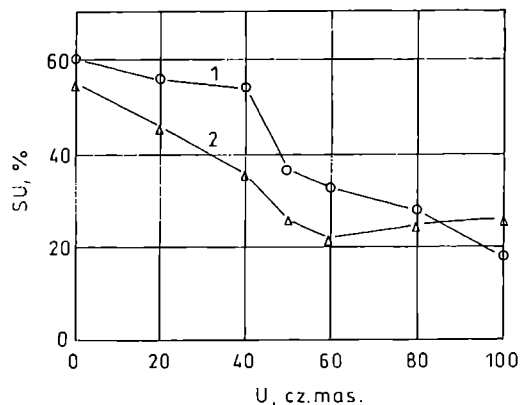
Zróznicowana skuteczność działania „Trigonoxu 29/40” w sieciowaniu obu badanych polimerów daje się także zauważyć w wynikach oznaczeń zawartości frakcji nierozpuszczalnej w mieszaninach tych polimerów. W miarę wzrostu udziału masowego „Keltanu”, stopień usieciowania mieszanin zmniejsza się (rys. 6). O ostatecznej wartości SU , obok stężenia „Keltanu”, decyduje także temperatura wygrzewania. W przypadkach gdy temperatura ta wynosi 110°C (krzywa 1) lub 120°C (krzywa 2), wraz ze wzrostem zawartości „Keltanu” obserwuje się spadek stopnia usieciowania zbliżony do proporcjonalnego. Po wygrzewaniu w temp. 130 , 140 i 150°C (krzywe, odpowiednio, 3, 4 i 5) następuje znacznie większy niż proporcjonalny spadek SU podczas przejścia od mieszaniny zawierającej 40 cz. mas. „Keltanu” do mieszaniny zawierającej 50 cz. mas. „Keltanu”. Jeżeli temperatura wygrzewania jest jeszcze wyższa i mieści się w przedziale 160 – 180°C , to największy spadek SU ma miejsce w przypadku mieszanin, w których udział „Keltanu 512” zmienia się od 40 do 60 cz. mas (krzywe 6–8).

Wprowadzenie do badanych mieszanin oprócz „Trigonoxu” również „Perkalinku 300” zmienia kształt krzywych charakteryzujących wpływ zawartości „Keltanu 512” na wartość SU (rys. 7). Niezależnie od temperatury wygrzewania, wzrost tej zawartości do 60 cz.



Rys. 7. Wpływ zawartości terpolimeru etylen/propylen/norbornen (U) i temperatury wygrzewania na stopień usieciowania (SU) jego mieszanin z PE-LD zawierających „Trigonox” i „Perkalink”; oznaczenia krzywych jak na rys. 6

Fig. 7. The crosslinking degree of Trigonox 29/40 and Perkalink 300-containing terpolymer Keltan 512—LDPE blends in relation to terpolymer proportion and annealing temperature: 1 — 110°C ; 2 — 120°C ; 3 — 130°C ; 4 — 140°C ; 5 — 150°C ; 6 — 160°C ; 7 — 170°C ; 8 — 180°C



Rys. 8. Wpływ zawartości terpolimeru etylen/propylen/norbornen (U) na stopień usieciowania (SU) jego mieszanin z PE-LD zawierających „Trigonox” (krzywa 1) oraz „Trigonox” i „Perkalink” (krzywa 2), wygrzewanych w temp. 150°C

Fig. 8. The crosslinking degree of LDPE—terpolymer Keltan 512 blends containing (1) Trigonox 29/40 and (2) Trigonox 29/40 + Perkalink 300, annealed at 150°C , in relation to Keltan 512 content

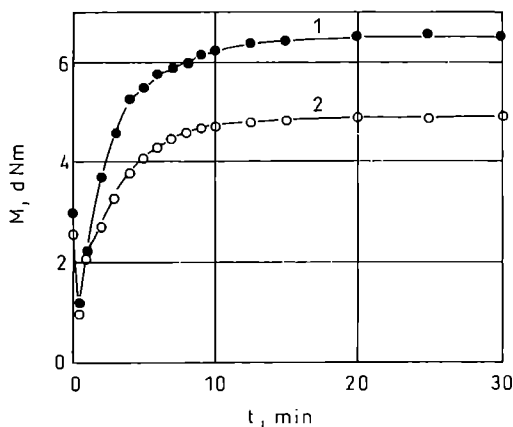
mas. powoduje zmniejszanie się stopnia usieciowania mieszanin, a po jej przekroczeniu — wzrost SU .

Na rys. 8 zestawiono krzywe ilustrujące zależność SU od zawartości „Keltanu” w mieszaninach zawierających „Trigonox” (krzywa 1) oraz „Trigonox” i „Perkalink” (krzywa 2), wygrzewanych w temp. 150°C , zalecanej jako temperatura przetwórstwa. W przypadku gdy mieszaniny zawierają tylko „Trigonox”, po wygrzewaniu stopnie ich usieciowania mieszczą się w przedziale, którego górną granicę wyznacza wartość charakterystyczna dla samego usieciowanego „Malenu”, a dolną — wartość charakterystyczna dla samego usieciowanego „Keltanu”.

Prawidłowość tę zmienia obecność „Perkalinku 300”. Jak już stwierdzono wcześniej, składnik ten zmniejsza skuteczność sieciowania PE-LD a zwiększa — terpolimeru. Efekty te widoczne są także w mieszaninach: stopień usieciowania osiąga minimum w mieszaninie zawierającej 60 cz. mas. „Keltanu”.

Można przypuszczać, że „Malen E” i „Keltan 512” nie ulegają współsieciowaniu, a proces ich sieciowania przebiega według różnych mechanizmów. Po zmieszaniu tworzą one układy dwufazowe, w których — w każdej fazie — polimer rozpraszany utrudnia sieciowanie polimeru rozpraszającego. Zmniejsza to sumaryczny stopień usieciowania mieszanin zwłaszcza wtedy, gdy udział „Keltanu” wynosi 50 lub 60 cz. mas.

W celu sprawdzenia wyników ekstrakcji wygrzewanych taśm, przeprowadzono badania wulkametryczne dwóch wybranych mieszanin, zawierających 40 lub 60 cz. mas. „Keltanu 512”, a także „Trigonox 29/40” oraz „Perkalink 300”. Wyniki badań przedstawia rys. 9. Porównanie maksymalnych wartości momentów skręcających, zarejestrowanych w odniesieniu do obu rodza-



Rys. 9. Zmiana momentu skręcającego (M) w funkcji czasu (t) podczas wulkametrycznego badania przebiegu reakcji sieciowania w temp. 150°C mieszanin PE-LD z 40 cz. mas. (krzywa 1) lub 60 cz. mas. (krzywa 2) terpolimeru etylen/propylen/norbornen zawierających „Trigonox” i „Perkalink”

Fig. 9. The torsional moment (M) as a function of time, evaluated in vulcanometric examination of (1) 60/40 (w/w) and (2) 40/60 (w/w) LDPE—terpolymer blends containing Trigonox 29/40 and Perkalink 300, crosslinked at 150°C

jów próbek, potwierdziło prawidłowość wyników ekstrakcji, wskazujących na mniejszy stopień usieciowania mieszaniny zawierającej 60 cz. mas. „Keltanu”. Z analizy krzywych wynika również, że w temp. 150°C reakcje sieciowania przebiegają bardzo szybko. Maksymalny stopień przereagowania osiąga się już po ok. 10 minutach i w ciągu dalszych 20 minut przebywania próbek w wulkametrze nie ulega on zmianie. Oznacza to, że po zakończeniu reakcji sieciowania nie obserwuje się częściowego rozpadu powstałych struktur chemicznych, a względnie małe w tych mieszaninach udziały frakcji nierozpuszczalnej w ksylene są skutkiem ograniczonej wydajności reakcji tworzenia się sieci przestrzennych.

WNIOSKI

Badane polimery, po wprowadzeniu do nich inicjatora „Trigonoxu 29/40” lub „Trigonoxu 29/40” wraz z re-

gulatorem sieciowania „Perkalinkiem 300” ulegają sieciowaniu w całym badanym przedziale temperatury od 110°C do 180°C . Osiągnięty stopień usieciowania oraz szybkość sieciowania w istotny sposób zależą od temperatury tego procesu.

Pod wpływem działania samego inicjatora, PE-LD ulega usieciowaniu w wyższym stopniu niż terpolimer etylen/propylen/norbornen. Różna skuteczność inicjatora w sieciowaniu obu tych produktów wpływa na zawartość frakcji nierozpuszczalnej w ich mieszaninach. Ze wzrostem zawartości terpolimeru stopień usieciowania mieszanin zmniejsza się. Spadek ten nie jest jednak proporcjonalny — największy występuje w przypadku, gdy udziały obydwu składników są do siebie zbliżone. O ostatecznym stopniu usieciowania, obok stężenia terpolimeru, decyduje również temperatura wygrzewania.

Obecność regulatora w niewielkim stopniu ogranicza możliwość sieciowania PE-LD, a zwiększa — terpolimeru. W mieszaninach usieciowanych z jego dodatkiem zawartość frakcji nierozpuszczalnej osiąga minimum, gdy udział terpolimeru wynosi 60 cz. mas. Można przypuszczać, że PE-LD i terpolimer nie ulegają współsieciowaniu, a mechanizmy reakcji sieciowania każdego z nich są odmienne.

LITERATURA

1. Buchholz V., Colwell M., Orton H. E., Wong J. Y.: *IEEE Transactions on Power Delivery* 1993, 8, 743.
2. Nado G. B., Thomas S., Patra B. B.: *Plast. Rubber Process. Appl.* 1988, 9, 29.
3. Anonim: „Dutral” — informacja techniczna, Montedison S.p.A., Włochy, 1984.
4. Żarczyński A.: *Elastomery* 1997, 1, 3.
5. Rado R.: „Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlarki”, WNT, Warszawa 1974.
6. Dogadkin B. A.: „Chemia elastomerów”, WNT, Warszawa 1976.
7. Wąsicki A.: *Polimery* 1997, 42, 404.

Wersja skorygowana 22 IX 2000 r.