

INSTYTUT TECHNOLOGII ORGANICZNEJ I TWORZYW SZTUCZNYCH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport Ser. PRE-200

OTRZYMYWANIE, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI
TRANSPORTOWE MEMBRAN Z POLIETYLENU
MODYFIKOWANEGO KWASEM METAKRYLOWYM.

mgr inż. Marek Bryjak

Praca przedłożona Radzie Naukowo-
Dydaktycznej Instytutu Technologii
Organicznej i Tworzyw Sztucznych
Politechniki Wrocławskiej
w celu uzyskania stopnia naukowego
doktora nauk chemicznych

Promotor: Doc. dr inż. Witold TROCHIMCZUK

Recenzenci: Prof. dr hab. Anna NARĘBSKA

Prof. dr hab. Maciej LESZKO

A. CEL PRACY.	str. 1
B. PRZEGLĄD LITERATURY.	
I. Wstęp.	2
II. Kopolimeryzacja szczepiona	3
II.1. Definicja polimeru szczepionego	3
II.2. Analiza statystyczna procesu szczepienia	4
II.3. Mechanizm polimeryzacji szczepionej.	7
II.3.1. Mechanizm szczepienia inicjowanego rodnikami powstałymi z termicznego rozpadu inicjatorów	7
II.3.2. Rodnikowe szczepienie na poliolefinach	8
II.4. Otrzymywanie poliolefin modyfikowanych przez szczepienie kwasem metakrylowym / lub akrylowym /	10
III. Mieszanki polimerów.	13
III.1. Mieszalność polimerów a ich jednorodność	14
III.1.1. Metody bezpośredniego badania mieszalności polimerów	19
IV. Dyfuzja w polimerach	21
IV.1. Zjawisko przenoszenia masy	22
IV.2. Podstawy dyfuzji w polimerach	24
IV.3. Mechanizm dyfuzji	24
IV.4. Dyfuzja par związków organicznych przez membrany	25
C. CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA.	
I. Charakterystyka surowców	27
II. Modyfikacja PE kwasem metakrylowym	28
II.1. Kopolimeryzacja w stopie	28
II.2. Interpolimeryzacja w spęcznionym żelu	28
II.3. Kopolimeryzacja w roztworze	29
III. Oznaczanie zawartości PKM w modyfikacji	32
IV. Oznaczanie średniej masy cząsteczkowej \bar{M}_n -PKM	32

V.	Oznaczanie rozrzutu mas cząsteczkowych PE wysokociśnieniowego	33
VI.	Oznaczanie temperatur przejść fazowych metodą derywatograficzną	34
VII.	Oznaczanie temperatur przejść fazowych metodą TSC	34
VIII.	Oznaczanie stopnia krystaliczności i średniego wymiaru krystalitów metodą WAXS	36
IX.	Analiza wąskokątowego rozpraszania światła wi- dzialnego / SALS /	37
X.	Metoda sorpcji - desorpcji	38
XI.	Metoda dynamicznego pomiaru współczynników dyfuzji	38
D.	OMOWIENIE WYNIKÓW.	
I.	Modyfikacja PE kwasem metakrylowym	42
I.1.	Dobór warunków modyfikacji	44
I.2.	Mechanizm szczepienia	46
I.3.	Określenie budowy kopolimeru szczepionego metodą analizy statystycznej	47
II.	Analiza struktury fazowej modyfikatu	51
III.	Określenie struktury fazowej membran otrzymanych z modyfikatu	54
IV.	Dyfuzja przez membrany polimerowe	60
IV.1.	Wybór penetranta	61
IV.2.	Badania zjawiska dyfuzji przez membrany	62
IV.3.	Matematyczny model transportu przez membrany	63
IV.3.1.	Profil stężeniowy	69
IV.3.2.	Weryfikacja modelu	71
IV.4.	Dyfuzja par metanolu przez membrany	71
IV.5.	Weryfikacja modelu dyfuzji par metanolu przez membrany	75
V.	Wnioski	76
E.	STRESZCZENIE	78

F. DODATKI.

I. Dodatek 1	79
II. Dodatek 2	84
III. Dodatek 3	86
IV. Dodatek 4	87
G. LITERATURA	89

A. CEL PRACY

Do rozdzielania mieszanin lub separacji jednego składnika /bądź to w celu jego usunięcia z układu, bądź też zwiększenia stężenia/ ostatnio coraz częściej stosuje się metody permeacyjne [1,2].

Ze względu na dostępność, taniść, łatwość przygotowania oraz warunki eksploatacyjne powszechnie stosuje się polietylen /PE/ jako podstawowe tworzywo membranowe. Tworzy on albo membranę albo też matrycę, do której wprowadza się składniki modyfikujące właściwości transportowe. Bezpośrednim czynnikiem decydującym o przebiegu procesu transportu przez membrany jest ich struktura /w przypadku membran, w których można wyróżnić kilka faz, pod pojęciem struktury rozumie się strukturę fazową/. Tylko dokładne poznanie budowy membrany pozwala przewidywać a następnie i sterować procesami zachodzącymi przy przenoszeniu masy.

Przedstawiona praca miała na celu otrzymanie jednorodnych membran z PE modyfikowanego innym polimerem o właściwościach znacznie różniących się od właściwości poliolefinowej matrycy, określenie ich struktury a następnie powiązanie struktury ze zjawiskami transportowymi, zachodzącymi przy przenoszeniu par substancji organicznych.

B. PRZEGLĄD LITERATURY.

I. Wstęp.

Jednym ze sposobów modyfikowania właściwości transportowych membran z PE jest wrowadzenie do nich innego polimeru, posiadającego właściwości fizykochemiczne różniące się od właściwości matrycy. Największe zmiany właściwości transportowych powinny się pojawić w przypadku gdy wprowadzony polimer będzie polarny. Jednym z przedstawicieli tej grupy polimerów jest poli(kwas metakrylowy) /PKM/. Otrzymanie mieszaniny PE i PKM przez zmieszanie obu polimerów jest praktycznie niemożliwe ze względu na znaczne różnice właściwości fizykochemicznych, -temperatur zeszklenia i topnienia, parametrów rozpuszczalności. Jedynym wyjściem w tej sytuacji wydaje się sposób polegający na wprowadzeniu do PE kwasu metakrylowego /KM/ a następnie jego interpolimeryzacja w żelu. Sposób ten nie stwarza jednak możliwości utworzenia produktu o maksymalnym rozproszeniu PKM w matrycy głównie ze względu na niekorzystny współczynnik podziału KM pomiędzy PE i utworzone już domeny PKM. Prowadzi to w konsekwencji do tworzenia makroniejednorodności produktu w wyniku makroskopowej separacji faz [100].

Najprostszym sposobem uniknięcia powyższych trudności jest szczepienie KM na PE, prowadzące do powstania wiązania kowalentnego między łańcuchami PE i PKM, które uniemożliwia taką separację.

Poznanie powstałego w wyniku szczepienia podstawowego elementu budowy kopolimeru - cząsteczki kopolimeru szczepionego - oraz określenie sposobu organizacji struktury fazowej produktu pozwala odpowiedzieć na pytanie : czy i jak wprowadzony do PE poli(kwas metakrylowy) zmienia właściwości transportowe otrzymanych membran. W związku z tym w części tej oraz w całej pracy uwagę skoncentrowano na następujących zagadnieniach:

- otrzymywanie i charakterystyka kopolimeru szczepionego KM na PE,
- określenie struktury fazowej mieszanin polimerów,
- zjawiskach przenoszenia masy przez membrany polimerowe.

II. Kopolimeryzacja szczepiona.

II.1. Definicja polimeru szczepionego.

Polimery szczepione są polimerami grzebieniowymi, w których boczne odgałęzienia różnią się pod względem chemicznym od łańcucha głównego. Do grupy tej należą również kopolimery blokowe [3]. Dla scharakteryzowania polimeru szczepionego niezbędne są trzy podstawowe wielkości: długość łańcucha głównego /polimer A/, długość łańcucha zaszczipionego /polimer B/ oraz gęstość szczepienia, czyli liczba łańcuchów bocznych polimeru B, przypadających na jeden łańcuch polimeru A, który uległ szczepieniu. Do pełnej charakterystyki cząsteczki kopolimeru szczepionego konieczna jest znajomość rozrzutu mas cząsteczkowych polimerów A i B, liczbowego rozkładu łańcuchów bocznych przypadających na wszystkie cząsteczki polimeru A oraz rozkładu przestrzennego łańcuchów bocznych [3]. Do wyznaczenia powyższych wielkości niezbędne jest zatem wydzielenie kopolimeru szczepionego /A-g-B/ z mieszaniny homopolimerów /hA, hB/ oraz jego frakcjonowanie w celu poznania liczbowego rozkładu łańcuchów bocznych przypadających na cząsteczkę polimeru A. Procesy te są pracochłonne /a często niemożliwe do realizacji/ a wyniki obarczone są dużym błędem. W ostatnich latach do określenia struktury A-g-B coraz powszechniej stosuje się statystyczne modelowanie zjawiska szczepienia.

II.2. Analiza statystyczna procesu szczepienia.

Analizę przeprowadza się przy założeniu, że łańcuchy boczne powstają na cząsteczce polimeru A losowo, niezależnie od obecności /lub braku/ innych, zaszczipionych już łańcuchów polimeru B /g-B/. Dla danego segmentu polimeru A możliwe jest zdefiniowanie prawdopodobieństwa α , że łańcuch boczny pojawi się na nim [4]:

$$\alpha = \frac{m}{k} \quad 1$$

gdzie:

m - liczba zaszczipionych łańcuchów polimeru B w układzie,

k - liczba wszystkich segmentów polimeru A w układzie.

Z założenia, że zdarzenia "segment ulegnie szczepieniu" są niezależne wynika, iż prawdopodobieństwo m-krotnego szczepienia cząsteczki o n segmentach ma rozkład Bernoulliego:

$$P_m^n = \binom{n}{m} \alpha^m (1 - \alpha)^{n-m} \quad 2$$

który dla $n \rightarrow \infty$ i $m \ll n$ może być przybliżony rozkładem Poissona:

$$P_m^n = (n\alpha)^m \frac{\exp(-n\alpha)}{m!} \quad 3$$

Jeżeli w wyjściowym polimerze A znormalizowany udział wagowy cząsteczek o masie M wynosi $W_A /M, 0/$, to udział cząsteczek, ulegających m-krotnemu szczepieniu wynosi $W_{Am} /M, \alpha/$:

$$W_{Am} /M, \alpha/ = P_m^n W_A /M, 0/ \quad 4$$

Zachodzi przy tym związek:

$$\sum_{m=1}^{\infty} W_{Am} /M, \alpha/ + W_{A0} /M, \alpha/ = W_A /M, 0/ \quad \text{dla wszystkich } m \geq 1 \quad 5$$

gdzie:

$W_{Ao}/M, \alpha /$ - udział wagowy cząsteczek polimeru A o masie M nie ulegających szczepieniu.

Powyższe zależności otrzymał również Ikada [3] wychodząc z ogólnych równań opisujących proces szczepienia:

$$\frac{\partial W_{Ao}/M, \alpha /}{\partial \alpha} = - M W_{Ao}/M, \alpha / \quad 6$$

$$\frac{\partial W_{Am}/M, \alpha /}{\partial \alpha} = - M W_{Am}/M, \alpha / + M W_{Am-1}/M, \alpha / \quad 7$$

Równania 6 i 7 opisują zależność udziału wagowego cząsteczek o masie M, posiadających m łańcuchów bocznych, od prawdopodobieństwa szczepienia. Równanie 4 można otrzymać rozwiązując układ równań 6 i 7 przy założeniu, że rozkład mas cząsteczkowych polimeru A jest rozkładem "najbardziej prawdopodobnym".

Na podstawie rozważań teoretycznych Ikada [3] stwierdził, że należy zaszczepić około 75% wag. polimeru A aby otrzymać średnio jeden łańcuch boczny w cząsteczce kopolimeru. Poza tym stosunek średniej liczbowej masy cząsteczkowej wyjściowego polimeru A do średniej liczbowej masy cząsteczkowej tej części polimeru A, która w wyniku szczepienia tworzy kopolimer z jednym łańcuchem bocznym wynosi dwa i rośnie wraz ze wzrostem liczby łańcuchów polimeru B. Wraz ze wzrostem rzeczywistej liczbowo średniej gęstości szczepienia $\langle m \rangle_n^G$ rośnie polidispersyjność tej części polimeru A, która uległa zaszczepieniu.

Wiley i Tung [4], badając rozkład masy cząsteczkowej polimeru A m-krotnie szczepionego, stwierdzili wzrost średniej liczbowej masy cząsteczkowej przy wzroście gęstości szczepienia.

Interesujący sposób określania budowy kopolimeru

szczepionego podał Kotaka [5]. Stosując analizę statystyczną wyznaczył on wszystkie niezbędne parametry, charakteryzujące makrocząsteczkę A-g-B. Rozważania swoje oparł jedynie na trzech danych opisujących układ: rozkładzie mas cząsteczkowych polimeru A, średniej masie cząsteczkowej polimeru B oraz zawartości g-B w modyfikacji (g).

W zestawieniu poniżej podano /za Kotaką/ parametry opisujące układ hA, A-g-B.

Udział wagowy polimeru A m-krotnie szczepionego - W_A^m :

$$W_A^m = \int_0^{\infty} (q M)^m \exp(-q M) / m! \cdot W_A / M, 0 / dM \quad 8$$

Średnia liczbowa masa cząsteczkowa części polimeru A z m łańcuchami bocznymi - $\langle M_A^m \rangle_n$:

$$\langle M_A^m \rangle_n = \frac{\int_0^{\infty} (q M)^m \exp(-q M) / m! \cdot M W_A / M, 0 / dM}{\int_0^{\infty} (q M)^m \exp(-q M) / m! \cdot W_A / M, 0 / dM} \quad 9$$

Liczbowa średnia gęstość szczepienia, liczona na wszystkie cząsteczki polimeru A - $\langle m \rangle_n$:

$$\langle m \rangle_n = q \langle M_n^A \rangle \quad 10$$

Rzeczywista liczbowa średnia gęstość szczepienia - $\langle m^G \rangle_n$:

$$\langle m^G \rangle_n = \frac{q}{\frac{1}{\langle M_n^A \rangle} - \frac{W_A^0}{\langle M_n^0 \rangle}} \quad 11$$

gdzie: q - prawdopodobieństwo szczepienia jednostki masy polimeru A,

$$q = \alpha / M_a = g / \langle M \rangle_n^{BG} \quad 12$$

M_a - masa segmentu polimeru A,

$\langle M_n^A \rangle$ - średnia liczbowa masa cząsteczkowa wyjściowego polimeru A,

$\langle M \rangle_n^{BG}$ - średnia liczbowa masa cząsteczkowa polimeru B.

II.3. Mechanizm polimeryzacji szczepionej.

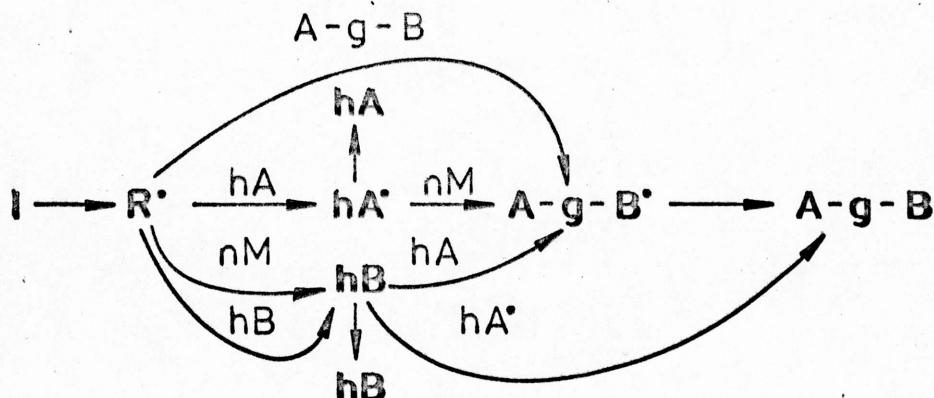
Ze względu na sposób powstawania kopolimeru szczepionego można wyróżnić dwie grupy procesów.

Do pierwszej należą wszystkie procesy, w wyniku których na cząsteczce polimeru powstają centra aktywne. Na nich rozpoczyna się polimeryzacja monomeru, prowadząca do powstania kopolimeru grzebieniowego. Kennedy [6] ten typ kopolimeryzacji nazwał "szczepieniem z" /ang. grafting from/. Do tej grupy można zaliczyć szczepienie inicjowane metodami radiacyjnymi, mechanochemicznymi, przy użyciu inicjatorów itd.

Do drugiej grupy /wg. Kennedy'ego "szczepienie na" - ang. grafting into/ należą procesy te, w których następuje wiązanie utworzonych już łańcuchów polimerów posiadających reaktywne grupy funkcyjne lub "żywe rodniki". Zaliczyć do niej również można procesy, w których następuje reakcja przeniesienia centrum aktywnego z rosnącej makrocząsteczki na nieaktywną makrocząsteczkę drugiego polimeru, z utworzeniem kopolimeru szczepionego.

II.3.1. Mechanizm szczepienia inicjowanego rodnikami powstałymi z termicznego rozpadu inicjatora.

Mechanizm szczepienia za pomocą inicjatorów rodnikotwórczych nie różni się od klasycznego mechanizmu polimeryzacji. Schematycznie proces ten można przedstawić następująco:



gdzie: M - monomer, R[·] - rodnik, A[·], B[·] i A-g-B[·] - makrorodniki.

Na skutek reakcji zakończenia, obok kopolimeru szczepionego i homopolimerów, mogą powstać dwa typy produktów usieciowanych. Są to makrocząsteczki, w których fragmenty polimeru A są połączone odcinkiem polimeru B oraz produkty sieciowania samego A. Można szacunkowo określić liczbę wiązań poprzecznych [n] znając zawartość frakcji rozpuszczonej S [7]:

$$[n] = \frac{1.85 \times 10^{-2}}{S + S^{0.5}}$$

13

Nie stwierdzano sieciowania polimerem B [8].

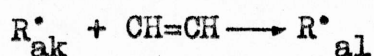
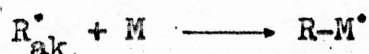
II.3.2. Rodnikowe szczepienie na poliolefinach.

W wyniku działania rodnika R[·] na polimer A wytwarzają się na nim centra dwóch typów: alkilowe i allylowe. Sposób ich powstawania oraz ich reaktywność badano naświetlając poliolefinę promieniowaniem γ [9, 10, 11, 14].

Stwierdzono, że mniej stabilny rodnik alkilowy przemieszcza się wzdłuż łańcucha dotąd, aż nie napotka bądź wiązania podwójnego, bądź też węgla trzeciorzędowego. W obu przypadkach rodnik ulega

stabilizacji, z energią równą -42.6 kJ/mol dla wiązania nienasyconego i -12.6 kJ/mol dla miejsca rozgałęzienia łańcucha poliolefiny. Seguchi [11] zauważył, że po przerwaniu naświetlenia zawartość rodników alkilowych maleje zgodnie z kinetyką reakcji drugiego rzędu, natomiast wzrasta zawartość rodników allilowych /wg kinetyki reakcji pierwszego rzędu/. Pozwoliło to autorowi wnioskować o tworzeniu wiązań podwójnych przez dwa rekombinujące rodniki alkilowe, znajdujące się na tym samym łańcuchu PE a następnie o tworzeniu nowego rodnika allilowego [12].

Reakcję szczeplenia można przedstawić schematycznie:



gdzie: R_{ak}^{\bullet} - rodnik alkilowy,

R_{al}^{\bullet} - rodnik allilowy,

M - monomer.

Stwierdzono [12], że w reakcji szczeplenia rodniki allilowe znikają szybciej niż rodniki alkilowe. Prawdopodobnie w przypadku szczeplenia z zastosowaniem inicjatorów rodnikotwórczych będą występowały na cząsteczce PE podobne zjawiska.

Jeżeli prawdopodobieństwo wytwarzania rodnika na każdym segmencie jest takie samo, to prawdopodobieństwo, że na cząsteczce o n segmentach powstało m rodników ma rozkład Poissona [13]:

$$\left(P_n^m\right)_i = \left(\frac{R}{N}\right)^m \exp\left(-\frac{R}{N}\right) / m! \quad 14$$

gdzie: $\frac{R}{N}$ - liczba centrów rodnikowych przypadających na jedną cząsteczkę polimeru A,

- N - liczba cząsteczek polimeru A w układzie,
 R - liczba wszystkich makrorodników występujących w układzie.

Dla poliolefin możliwe jest oszacowanie zmian entalpii reakcji ataku rodnika na polimer [7]. W przypadku stosowania inicjatorów nadtlenkowych entalpia reakcji tworzenia rodnika alkilowego wynosi -84 kJ/mol , natomiast rodnika allilowego -126 kJ/mol . Podobne obliczenia, przeprowadzone dla inicjatorów azowych, wykazały zerową zmianę entalpii przy tworzeniu rodnika alkilowego a -84 kJ/mol przy powstaniu rodnika allilowego.

Potwierdzeniem danych zawartych w [7] są wyniki otrzymane przez Severiniego [14] dla szczepienia metakrylanu metylu na poliolefinach, inicjowanego dwunitrylem kwasu azobisizobutyloвого /AIBN/ lub nadtlenkiem benzoilu /NB/. W przypadku stosowania AIBN nie obserwowano powstania kopolimeru szczepionego.

II.4. Otrzymywanie poliolefin modyfikowanych przez szczepienie kwasem metakrylowym / lub akrylowym /.

W literaturze znajduje się niewiele doniesień na temat otrzymywania kopolimerów szczepionych kwasu akrylowego lub metakrylowego na poliolefinach. Najczęściej stosowane metody modyfikacji można podzielić na dwie grupy.

Do pierwszej z nich należą metody szczepienia w roztworze.

Rugg i Potts [17] rozpuszczali PE w cykloheksanie lub w benzenie, w temperaturze wrzenia rozpuszczalników i dodawali kwas metakrylowy wraz z inicjatorem /NB/. Reakcję polimerizacji prowadzono w czasie od 0.5h do 29.5 h. Po jej zakończeniu z mieszaniny poreakcyjnej usuwano homo-poli(kwas metakrylowy) /hPKM/

przez odmycie gorącym metanolem. Modyfikat wydzielano, suszono a zawartość szczepionego poli(kwasu metakrylowego) /g-KM/ określano za pomocą analizy w IR. Stwierdzono, że proces szczepienia przebiegał w czasie do 12 h reakcji a zawartość g-KM zmienia się do 10% wag.

Pegoraro [18] modyfikował polipropylen /PP/ kwasem akrylowym /KA/ w roztworze o-dwuchlorobenzenu w temperaturze 393 K /120°C/, stosując jako inicjator NB. Po szczepieniu z mieszaniny poreakcyjnej tworzą cienne błony /1 - 40 μm/ przez odparowanie rozpuszczalnika z warstw naniesionych na szklane powierzchnie. Stwierdzono, że po usunięciu homopoli(kwasu akrylowego) /hPKA/ w membranach pozostawało jeszcze około 46% wag.g-KA, który tworzył domeny o średnicy 50 nm.

Do drugiej grupy należą wszystkie te procesy, w których modyfikacja prowadzona jest w fazie spęcznionego żelu.

Ricke i Hart [16] stosowali niskociśnieniowy PE nie zawierający dodatków. Polimer poddany był aktywacji przez umieszczenie w strumieniu elektronów, pochodzących z akceleratora Van de Graaffa. Aktywację prowadzono w powietrzu a całkowita dawka promieniowania zmieniała się od 0.8 do 2.0 magaradów. Tak zaaktywowany PE był następnie dyspergowany w roztworze toluenu i kwasu akrylowego. Po usunięciu powietrza temperaturę podnoszono, w zamkniętym reaktorze, do 393 - 413 K /120° - 140°C/ i przeprowadzano polimeryzację. Otrzymany produkt ekstrahowano wodą i oznaczono zawartość g-KA za pomocą analizy w IR. Stwierdzono, że produkt zawiera 8% wag. g-KA.

Podobną techniką posługiwali się Ricke i Moore [15,20]. Przeprowadzali oni wstępną aktywację poliolefiny w akceleratorze Van de Graaffa a następnie umieszczali ją w toluenowym roztworze kwasu akrylowego lub metakrylowego, w temperaturze

343 K /70°C/. Modyfikację prowadzono w tych warunkach przez kilka godzin. Zawartość g-KA lub g-KM oznaczano metodą wagową. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia monomeru w mieszaninie z toluenem wzrasta zawartość g-KA /do 20% wag./ a g-KM /do 25%wag/.

Sundari [19] szczepił KA na orientowanym polipropyle. PP umieszczano w naczyniu szklanym, z którego usuwano powietrze do około / 1.75×10^{-2} Torr/ a następnie poddawano działaniu, w temperaturze pokojowej, promieniowania X lub strumienia elektronów. Po aktywacji do naczynia z polimerem wprowadzano KA. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 313 - 373 K / 40 - 100°C/, w czasie 15 - 240 min. Otrzymany modyfikat przemywano gorącą wodą a w pozostałości oznaczano stopień szczepienia metodą wagową. Stwierdzono, że zawartość g-KA zależy od czasu trwania procesu oraz od obecności tlenu podczas aktywacji. Otrzymane modyfikaty zawierały do 25% wag. g-KA i wykazywały większą zawartość wody oraz większą sorpcję barwnika niż PP.

Pegoraro [22] modyfikował PP kwasem akrylowym. Stosował on dwa rodzaje folii PP: orientowaną dwuosiowo oraz nieorientowaną. Szczepienie prowadził on na aktywowanej folii, zawierającej 0.2 - 0.3% grup hydroksylonadtlenkowych, w temperaturze 348 K /75°C/, przez 20 godzin. W trakcie polimeryzacji stosował n-heksan jako substancję spęczniającą PP oraz naftenian kobaltu jako inhibitor reakcji homopolimeryzacji KA. Po modyfikacji membrany przemywał wodą. Zawartość g-KA wynosiła do 80% wag. Autor stwierdził, że w obu typach membran wprowadzony g-KA tworzy warstwy /PP orientowany/ lub pasma /PP nieorientowany/.

Innym wariantem modyfikacji w żelu jest wstępne spęcznie poliolefiny monomerem z inicjatorem a następnie polimeryzacja termiczna. Tym sposobem posługiwała się Czarczyńska [21] przy otrzymywaniu folii polietylenowych modyfikowanych KM.

Po spęcznieniu folii PE monomerem z nadtlentkiem tertbutylu, w temperaturze 353 - 358 K /80-85°C/ przez 5 min., poddawano układ polimeryzacji w temperaturze 373 - 383 K /100-110°C/ przez 2 godz. Otrzymany modyfikat zawierał około 20 % wag. PKM z czego tylko połowę w postaci g-KM. Po ponownym spęcznieniu modyfikatu i po ponownej polimeryzacji, w podanych wyżej warunkach, otrzymano produkt zawierający ok. 45 % wag. PKM przy czym znowu tylko połowa polikwasu była zaszczipiona. Otrzymane tą metodą folie były makroniejednorodne.

III. Mieszaniny polimerów.

Szczepienie KM na PE w roztworze prowadzi do cząsteczkowego rozproszenia jednego polimeru w drugim, które ma miejsce już w mieszaninie poreakcyjnej. Należy jednak przypuszczać, że ze względu na możliwość tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych przez grupy karboksylowe PKM [99], powstawać mogą asocjaty wielu cząsteczek polikwasu tworząc domeny. Tego typu zjawiska znane są w przypadku innych kopolimerów szczepionych [23]. Powolne ochładzanie mieszaniny poreakcyjnej a następnie formowanie folii ze stopu, bez naprężeń ścinających, zachowuje znaczne rozproszenie domen PKM w PE.

W transporcie masy przez mieszaniny polimerowe istotną rolę odgrywa budowa materiału a głównie występowanie mikroszczelin między obszarami obu polimerów [24]. Ostatnie zjawisko jest związane bezpośrednio z oddziaływaniami między polimerami w mieszaninie. Dlatego też niezbędne wydaje się krótkie omówienie literatury dotyczącej mieszalności i określenia budowy mieszanin polimerowych, oraz przedstawienie wieloznacznego pojęcia jednorodności w układach polimerowych.

III.1. Mieszalność polimerów a ich jednorodność.

W klasycznej chemii mieszalność dwóch związków definiowana jest jako całkowite cząsteczkowe wymieszanie [112]. Niestety w stosunku do makrocząsteczek, których wymiary są znaczne, przedstawiona definicja traci sens. Wiele heterogennych mieszanin polimerowych tzn. tworzących dwie, widoczne w mikroskopie elektronowym fazy, w świetle przedstawionej definicji należałoby uznać za mieszalne. Jak z powyższego wynika pojęcia mieszalności nie można tu bezpośrednio przenosić z chemii związków małych cząsteczkowych. Jednak przy badaniu mieszanin polimerowych potrzebne są pewne kryteria pozwalające oceniać otrzymane układy pod względem jednorodności. Niżej przedstawiono krótki przegląd definicji częściej spotykanych w literaturze.

Jednorodność termodynamiczna.

Opierając się na analogii do mieszanin substancji małych cząsteczkowych przyjęto, iż warunkiem mieszalności jest ujemna wartość swobodnej energii mieszania

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad 15$$

Przez wiele lat uważano, że jedynymi zmianami entropii mieszania są zmiany kombinatoryjne, które dla mieszanin polimerów przybierają małe wartości dodatnie. Aby zatem mógł być spełniony warunek

$$\Delta G_m < 0$$

istotną rolę musi odgrywać entalpia mieszania.

Jednym ze sposobów szacowania zmian entalpii mieszania jest porównanie parametrów rozpuszczalności. Schneier [29] wykazał, że:

$$\Delta H_m = \left[v_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 v_2^2 \right]^{0.5} \quad 16$$

gdzie: V_1 - objętość molowa polimeru 1,
 v_2 - udział objętościowy polimeru 2,
 δ_1, δ_2 - parametry rozpuszczalności polimerów 1 i 2.

Z przedstawionej zależności wynika, że w przypadku gdy $\delta_1 - \delta_2 \approx 0$ istnieje termodynamiczna możliwość utworzenia jednorodnej mieszaniny. Można zatem powiedzieć, że dla wstępnej i przybliżonej oceny oddziaływań między polimerami w mieszaninie wygodne jest stosowanie kryterium różnicy parametrów rozpuszczalności [27, 28].

Dokładne badania [25] entropii mieszania wykazały jednak, że przyjmuje ona niekiedy wartości ujemne.

Tagerowa [26] wykazała, iż ujemna wartość swobodnej energii mieszania nie jest warunkiem wystarczającym do otrzymania jednorodnej mieszaniny polimerów. Według autorki niezbędne jest spełnienie trzech warunków:

a/ $\Delta S_m < 0$ tzw. warunku strukturalnego, z którego wynika, że cząsteczki obu polimerów w mieszaninie są w większym uporządkowaniu niż w homopolimerach przed zmieszaniem. Muszą zatem w mieszaninie występować w formie wyprostowanych łańcuchów.

b/ $\Delta H_m < 0$ tzw. warunku energetycznych oddziaływań międzycząsteczkowych. Wynika z niego, że jedynie w wyniku egzotermicznego mieszania mogą tworzyć się mieszaniny jednorodne. Efekt ten związany jest z energią oddziaływań segmentów łańcuchów polimerów 1 z 1 $/E_{11}/$, 1 z 2 $/E_{12}/$ oraz 2 z 2 $/E_{22}/$

$$|2 E_{12}| > |E_{11} + E_{22}|$$

Do podobnych wniosków doszedł McMaster [39] określając mieszalność za pomocą energetycznego parametru oddziaływań segmentów X_{12} .

c/ $\Delta G_m < 0$ omówiony już termodynamiczny warunek jednorodności.

Z warunku tego wynika nierówność

$$|\Delta H_m| > |T \Delta S_m|$$

Wyda się jednak, że podane przez Tagerową warunki należy rozszerzyć o warunek stabilności mieszaniny [126].

d/

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} > 0$$

gdzie:

ϕ_1 - udział objętościowy fazy 1 w polimerze.

W celu określenia warunków tworzenia jednorodnych / termodynamicznie / mieszanin dogodnie jest stosowanie modelu sieciowego Flory'ego - Hugginsa. Metoda ta, mimo ograniczonej teorii do mieszanin polimerów posiadających porównywalne zredukowane zmienne / stany odpowiadające sobie /, umożliwia nawet ilościowe określenie warunków mieszalności. Scott [127] dla mieszaniny monodispersyjnych polimerów obliczył swobodną energię mieszania :

$$\Delta G_m = \frac{RTV}{V_r} \left[\frac{\phi_1}{x_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{x_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right] \quad 17$$

gdzie: V - objętość układu,

V_r - objętość odniesienia / równa molowej objętości najmniejszej powtarzającej się jednostki łańcucha /

x_1, x_2 - stopnie polimeryzacji polimerów 1 i 2 wyrażone za pomocą V_r .

Z dobrym przybliżeniem wartości x_1 i x_2 można określić ze wzoru [128] :

$$x_1 = \frac{M_1}{100}$$

gdzie: M_1 - masa cząsteczkowa.

Przedstawiona zależność / rów. 16.2 / może posłużyć do obliczania, dla danego układu polimerów, krytycznych wielkości cząsteczek tak by występowała jeszcze mieszalność w całym zakresie składów.

Określoną powyżej jednorodność termodynamiczną można nazwać mieszalnością segmentalną / warunki Tagerowej, model sieci Flory'ego-Hugginsa, oddziaływania między segmentami w modelu McMastera /.

Jednorodność strukturalna.

Przedstawione powyżej kryterium mieszalności termodynamicznej nie jest niestety zbyt przydatne z punktu widzenia eksploatacyjnych właściwości mieszanin. Było to główną przyczyną pojawienia się w literaturze innych definicji mieszalności. Wśród nich można wyróżnić trzy grupy [128] :

1/. Mieszanina jest jednorodna gdy homopolimery są wymieszane na poziomie cząsteczkowym. Omawiana definicja dopuszcza tworzenie aglomeratów kilku - kilkunastu cząsteczek jednego polimeru.

2/. Mieszaniny polimerowe są jednorodne gdy posiadają oczekiwane właściwości fizyczne po zmieszaniu / np. jedno T_g /.

3/. Układ polimerów uważa się za jednorodny gdy brak jest dużej liczby oznak separacji faz. Jednym ze sposobów ograniczenia separacji jest szczepienie, sieciowanie czy też tworzenie IPN - ów. Krause [128] wykazała, że podane definicje jednorodności są powiązane ze sobą.

Ten sposób pojmowania jednorodności jest dość popularny wśród badaczy zajmujących się mieszaninami polimerów. Kaplan [129] stwierdził, że jednorodność mieszaniny można jedynie określić w zależności od techniki pomiarowej zastosowanej do badania układu. Autor ten wprowadził pojęcie liczby mieszalności zdefiniowanej jako stosunek eksperymentalnie mierzonej wielkości do wielkości domen :

$$N_c = \frac{\text{wielkość sondy}}{\text{wielkość domen}}$$

jeżeli:

- $N_c \rightarrow \infty$ to do czynienia ma się z układem mieszalnym,
 $N_c \rightarrow 1$ to do czynienia ma się z układem semimieszalnym,
 $N_c \rightarrow 0$ to do czynienia ma się z układem niemieszalnym.

Kaplan zaobserwował również istnienie krytycznego wymiaru domen. Jeżeli wielkości domen były mniejsze od wielkości krytycznej to obserwuje się jedno T_g , natomiast w przypadku gdy wymiary domen były większe - dwa T_g . Dla większości mieszanin polimerów krytyczny wymiar domen wynosi / wg. Kaplana / 15 nm.

Przedstawiną w tej części jednorodność można nazwać jednorodnością strukturalną / mieszalnością cząsteczkową /.

Jednorodność dyfuzyjna.

Wśród badaczy zajmujących się problemem dyfuzji przez membrany dość popularne jest traktowanie membrany jako "czarnej skrzynki" opisywanej za pomocą odpowiedniej liczby parametrów. Metoda ta nie potrafi udzielić informacji dotyczącej struktury membran oraz nie mówi o mechanizmie procesu transportu [130]. Może być ona jedynie punktem wyjścia do dalszych badań zjawiska transportu.

Badania tą metodą przeprowadza się dla makroskopowo niejednorodnych układów membrana polimerowa - penetrant, przy czym zakłada się "fenomenologiczną jednorodność" [131] części membranowej. Jednorodność tę definiuje się następująco: średnie stężenie składników membrany w dowolnym jej miejscu oraz strumienie przechodzące przez dowolną powierzchnię jednostkową są takie same.

Założenie to jest akceptowane nawet wtedy gdy jest jaskrawie przybliżone. W celu wyjaśnienia tak definiowanej jednorodności można posłużyć się modelem warstwowym zaproponowanym przez Mc Cullama i

Mearesa [132]. Autorzy ci opisywali membranę jonowymienną. Membranę można podzielić na "n" warstw, każda o odpowiednio małej grubości. Średnie stężenie obu polimerów w każdej z tych warstw, przy statystycznym rozmieszczeniu jednego polimeru w drugim, pozostaje takie same. Proces dyfuzji zachodzi prostopadle do powierzchni membrany. Jeżeli przyjęto, że na drodze swojej wędrówki cząsteczki penetranta napotykają warstwy zbudowane w ten sam sposób to można wykazać, iż charakter dyfuzji w każdym miejscu membrany również nie ulega zmianie. Można zatem mówić o pewnej jednorodności membrany. Jednorodność tę dla odróżnienia od innych nazwano jednorodnością dyfuzyjną.

Powyżej omówiono trzy rodzaje jednorodności:

jednorodność termodynamiczną / JT /, jednorodność strukturalną / JS/ oraz jednorodność dyfuzyjną / JD /.

Mieszanki polimerów wykazujące JT są również homogenne biorąc pod uwagę kryteria JS i JD. Natomiast mieszanki będące JS są jedynie jednorodne w sensie JD.

III.1.1. Metody bezpośredniego badania mieszalności polimerów.

Bezpośrednimi metodami pozwalającymi stwierdzić mieszalność polimerów są, między innymi, metody termiczne oparte o pomiar temperatur przejść fazowych. W przypadku gdy badany układ jest mieszalny obserwuje się jedną temperaturę przejścia fazowego, natomiast w przypadku układu niemieszalnego występuje kilka temperatur odpowiadających temperaturom przejść fazowych składników mieszaniny. W rozdziale III.1 omówiono już różne definicje jednorodności. Należy jeszcze raz podkreślić, że mierzone temperatury przejść fazowych / a zatem i kryteria mieszalności / zależą od metody badawczej.

Obecnie znanych jest wiele metod pozwalających dość precyzyjnie określać temperatury przejść fazowych [30]. W ostatnich latach

dołączono do nich metodę prądów stymulowanych termicznie /TSC/ [31,32,33,34] opartą o pomiary prądów przepływających przez wzbudzony dielektryk wraz ze zmianami temperatury. Występowanie prądów w dielektryku tłumaczy się za pomocą pasmowego modelu budowy materii, z pułapkami elektronów i dziur w paśmie wzbronionym [35].

Pojawienie się prądów, w przypadku PE, związane jest z istnieniem wiązań podwójnych w łańcuchu oraz z defektami sieci krystalicznej.

Badając temperaturową zależność określonej właściwości fizycznej PE stwierdzono występowanie trzech przedziałów temperatur związanych z relaksacjami łańcuchów. Ustalono [36], że γ -relaksacja występująca w temperaturach 153 - 173 K, jest związana z zwiększeniem ruchliwości grup $-\text{CH}_2/\text{n}-$ dla $n \geq 3$ w obszarze amorficznym PE; są to tzw. ruchy Schatzkiego [133]. Temperatura, przy której występuje ta relaksacja niekiedy nazywana jest drugą temperaturą zeszklenia / T_g II/ [134]. Kolejnym przedziałem występowania relaksacji / tzw. β -relaksacji / są temperatury 213-253 K. Relaksacja ta związana jest z ruchami ok. 30 monomerycznych segmentów. Często tę właśnie relaksację wiąże się z temperaturą zeszklenia / bywa, że nazywa się ją T_g I / [134]. Trzecia relaksacja / tzw. α -relaksacja / wynika z dwóch procesów: wzrostu ruchliwości zgięć łańcuchów oraz z reorientacji / wraz z translacją / fragmentów makrocząsteczek w obszarach krystalicznych. Może być ona również spowodowana skręcaniem cząsteczek polimeru. [37]. Relaksacja ta związana jest z temperaturą mięknienia polimeru.

W podanych powyżej temperaturach obserwuje się pojawianie prądów stymulowanych termicznie. Świadczy to o związku między temperaturą, przy której pojawiają się prądy a relaksacją. Wartości otrzymane metodą TSC różnią się średnio o 20°C od temperatur relaksacji otrzymanych innymi metodami [30]. Fakt ten można wytłumaczyć różnicami w częstotliwościach stosowanych technik pomiarowych. Metoda TSC charakteryzuje się częstotliwościami rzędu $10^{-2} - 10^{-4}$ Hz [38].

Jednocześnie metoda TSC "widzi" w badanym materiale segmenty zbudowane z 50 - 100 atomów węgla gdyż właśnie te fragmenty łańcucha są odpowiedzialne za relaksację w temperaturze T_g [134]. Można zatem powiedzieć, że pomiary temperatury β -relaksacji dla polietylenu dostarczyć mogą informacji o segmentalnej mieszalności omawianej poliolefiny z innym polimerem.

III.2. Metody posługujące się rozproszeniem promieniowania elektromagnetycznego.

Metody posługujące się rozproszeniem światła widzialnego mogą posłużyć do określania mieszalności polimerów [50], jednak najczęściej stosowane są przy określaniu budowy polimerów oraz ich mieszanin. Nie mogą jednak stanowić jedyne źródła informacji o badanym układzie [101].

Podstawy zjawiska rozproszenia fali elektromagnetycznej zostały podane między innymi w monografii Kerker'a [41] oraz w licznych pracach Steina [40,42, 49, 52,53].

Badając rozproszenie fal o długościach zawartych w przedziale 400 - 700 nm możliwe jest określenie średniego wymiaru niejednorodności [43,44,45,46,47,48] a w przypadku sferolitycznej budowy materiału również wymiarów sferolitów [40, 51,52,53].

Badając rozproszenie promieniowania rentgenowskiego można określić wielkości domen, wielkość fazy przejściowej [135] a w przypadku polimerów krystalicznych - stopień krystaliczności oraz średni wymiar krystalitów [30,56].

IV. Dyfuzja w polimerach.

Dyfuzję penetranta w polimerze opisać można dwoma sposobami:
- jako dyfuzję w materiale porowatym ze wznoszeniem typu Poissona lub Knudsen'a [57],

- jako wzajemną dyfuzję dwóch mediów, z których jedno jest praktycznie nieruchome [58].

V.1. Zjawisko przenoszenia masy.

Matematyczna teoria dyfuzji opiera się na hipotezie, że szybkość przenoszenia substancji przez jednostkową powierzchnię jest wprost proporcjonalna do gradientu stężeń:

$$q = - D \text{ grad } /c/ \quad 20$$

gdzie: q - strumień na jednostkę powierzchni,

D - współczynnik dyfuzji.

Zmiany stężenia w elemencie objętości opisywane są za pomocą równania:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad 21$$

Dla wielu układów współczynnik dyfuzji zależy od stężenia. W tym przypadku oraz wtedy, gdy materiał nie jest izotropowy, współczynnik dyfuzji zmienia się w zależności od miejsca a II prawo Ficka opisane jest równaniem:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad 22$$

Dla dyfuzji ^Yjednokierunkowej, gdy gradient stężenia występuje jedynie wzdłuż osi x , II prawo Ficka upraszcza się do postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 23$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad 24$$

Równania 23 i 24 spełnione są w przypadku, gdy w mieszaninie dwóch składników nie następuje zmiana objętości w trakcie mieszania. W tym układzie proces dyfuzji opisuje się za pomocą jednego współczynnika dyfuzji, tzw. współczynnika dyfuzji wzajemnej D .

Występowanie tego współczynnika jest związane z faktem, że równe ilości dwóch składników są przenoszone w przeciwnych kierunkach przez ustaloną objętość. W mieszaninach mogą występować związki o różnych właściwościach. Z tego powodu w celu dostosowania układu do powyższego opisu wprowadzono pojęcie strumienia masowego. Tak więc całkowita szybkość przenoszenia jednego składnika przez ustaloną objętość jest sumą strumienia masowego i dyfuzji wynikającej ze statystycznych ruchów cząsteczek. Powyższe ustalenia były przyczyną wprowadzenia do opisu układu wewnętrznych współczynników dyfuzji, D_a i D_b , oddzielnie dla każdego składnika [59]. Współczynniki te są miarą szybkości przenoszenia przez ustalony przekrój, który przesuwają się w ten sposób, że nie pojawia się strumień masowy. Współczynnik D jest związany ze współczynnikami D_a i D_b równaniem [60]:

$$D = V_a c_a (D_b - D_a) - D_a \quad 25$$

gdzie: c_a - stężenie składnika a, V_a - jego objętość jednostkowa.

Pomiary szybkości dyfuzji dla układu polimer- penetrant przeprowadza się przy założeniu, że współczynnik dyfuzji polimeru wynosi zero. W takim przypadku współczynnik dyfuzji penetranta wynosi D_a^b i związany jest ze współczynnikiem dyfuzji wzajemnej [60]

$$D = D_a (1 - V_a c_a) = D_a \varphi_b \quad 26$$

$$D_a^b = D_a \varphi_b^3 \quad 27$$

gdzie: φ_b - udział objętościowy polimeru w mieszaninie.

Ponadto do rozważań dotyczących dyfuzji przez membrany wprowadzono dodatkowo tzw. całkowity współczynnik dyfuzji \bar{D} . Jest on związany z współczynnikiem dyfuzji wzajemnej równaniem :

$$\bar{D} = 1/(c_1 - c_2) \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc \quad 28$$

gdzie: c_1, c_2 - stężenia penetranta po obu stronach membrany.

Z ostatniego równania wynika, że w przypadku gdy współczynnik dyfuzji nie jest funkcją stężenia, między całkowym i wzajemnym współczynnikiem dyfuzji zachodzi równość.

V.2. Podstawy dyfuzji w polimerach.

Podstawy dyfuzji w polimerach zostały opracowane przez Bueche'a [61]. Opierając się na teoriach wolnych objętości oraz procesów stochastycznych [62] uzależnił on dyfuzję penetranta od ilości i wielkości tworzących się w polimerze wolnych objętości. Objętości te powstają na skutek lokalnych chwilowych fluktuacji gęstości spowodowanych ruchliwością łańcuchów polimerów. Inni autorzy dyfuzję w polimerach tłumaczą również w oparciu o teorię wolnych objętości [63,64,65,66,67,68,69], wykorzystując energetyczne zależności procesu przenoszenia [70,71] lub posługując się teorią zmian entropowych [72].

V.3. Mechanizm dyfuzji.

Ze względu na mechanizm można ogólnie wyróżnić dwa typy dyfuzji:

- dyfuzję przebiegającą zgodnie z prawem Ficka, w której stężenie penetranta w polimerze /w stanie nierównowagowym/ zmienia się w sposób ciągły wraz ze zmianą miejsca,
- dyfuzję anormalną /nazywaną przez Alfreya [73] Case II Diffusion/, w której ustala się ostra granica między spęcznionym żelem a polimerem praktycznie nie zawierającym penetranta.

Bezpośrednim kryterium pozwalającym klasyfikować mechanizm dyfuzji jest pomiar zmian masy układu / metodą sorpcji / w funkcji czasu. Zależność tę można opisać równaniem wykładniczym:

$$M_t \propto t^n$$

28

gdzie: M_t - masa próbki po czasie t sorpcji.

Jeżeli zależność 28 jest prostoliniowa dla $n=0.5$, to proces dyfuzji zachodzi zgodnie z prawami Ficka. Natomiast występowanie liniowej zależności dla $n=1$ świadczy o przebiegu procesu wg mechanizmu Case II. Dla $n > 1$ Hopfenberg [74] wyróżnił trzeci proces, nazywając go Super Case II.

Typ pierwszy można podzielić z kolei na dwie grupy [75]:

A - Dyfuzja nierozpuszczalnych /lub rozpuszczalnych w znikomym stopniu/ gazów nie wykazujących stężeniowej zależności współczynnika dyfuzji ani zależności temperaturowej energii aktywacji;

B - Dyfuzja dużych cząsteczek organicznych, charakteryzująca się stężeniową zależnością współczynnika dyfuzji i temperaturową zależnością energii aktywacji. Do grupy tej zaliczyć można również dyfuzję cząsteczek plastyfikatorów i barwników [76,77].

V.4. Dyfuzja par związków organicznych przez membrany.

W przypadku dyfuzji cząsteczek organicznych wielu autorów [78,79,80,81,82] stwierdziło zależność współczynnika dyfuzji od stężenia $/c_1/$. Zależność tę można przedstawić trzema równaniami [83]:

$$D = D_0 (1 + \gamma c_1) \quad 29$$

$$D = D_0 \exp \gamma c_1 \quad 30$$

$$D = D_0 (1 + \gamma c_1) \exp \gamma c_1 \quad 31$$

gdzie: D_0 - współczynnik dyfuzji przy zerowym stężeniu penetran-
ta w polimerze,

γ - stała charakteryzująca układ polimer - penetrant.

Niektórzy autorzy wiążą stałą γ z wolną objętością układu [84]:

$$\gamma = \frac{B(\phi_1 - \phi_2)}{\phi_2^2}$$

32

gdzie: B - stała,

ϕ_1, ϕ_2 - udziały wolnych objętości rozpuszczalnika i polimeru.

Główną przyczyną występowania zależności stężeniowej współczynnika dyfuzji jest nieliniowa sorpcja par w polimerze [85,86,87].

Stwierdzono trzy rodzaje zmian współczynnika D wraz ze stężeniem:

a/ zwiększenie współczynnika wraz ze wzrostem stężenia, co jest charakterystyczne dla układów: polarny polimer - polarny penetrant [88,89] lub niepolarny polimer - niepolarny penetrant [90,91];

b/ zmniejszenie współczynnika wraz ze wzrostem stężenia penetranta. Zależność ta jest charakterystyczna dla niektórych słabo polarnych polimerów podczas penetracji polarnych cząsteczek rozpuszczalnika [92,93]. Zjawisko to tłumaczyć można tworzeniem aglomeratów /ang. cluster [94]/ penetranta przez co obniża się jego ruchliwość [95]. Aglomeraty mogą tworzyć się na centrach polarnych polimeru a dla polimerów w temperaturze poniżej T_g również w wolnych przestrzeniach matrycy. Wymiary ich są ograniczone przeszkodami sterycznymi [96]. Stwierdzono również występowanie aglomeratów w układach: niepolarny polimer - niepolarny penetrant [97];

c/ brak zmian współczynnika dyfuzji wraz ze zmianą stężenia [98].

C. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

I. Charakterystyka surowców.

Stosowano następujące surowce:

- polietylen wysokociśnieniowy /LDPE/ w postaci proszku, produkowany przez Plastic Coatings Ltd./Anglia/, o następujących właściwościach: $M = 19600$ /oznaczona metodą osmometryczną/, średnio 4,9 grup CH_3 na 100 atomów węgla w łańcuchu głównym /oznaczono za pomocą spektroskopii IR [121]/,
- polietylen niskociśnieniowy /HDPE/ w postaci granul, produkowany, pod handlową nazwą Politen II 003/G0, przez ZCh Blachownie /Polska/ o następujących właściwościach: średnio 10 grup CH_3 na 1000 atomów węgla w łańcuchu głównym i o temperaturze topnienia 397 K /124°C/,
- kwas metakrylowy produkcji radzieckiej /REACHIM/, destylowany przed każdą modyfikacją, o współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1.4288$ i o gęstości $d_4^{20} = 1.015 \text{ g/cm}^3$,
- nadtlenek benzoylu /NB/ produkcji polskiej /Argon-Łódź/, krystalizowany z chloroformu, zawierający 97% NB /oznaczono jodometrycznie [122] /,
- 2,2'-metyleno-dwu-/4-etyleno-6-III rz.butylfenol//CYANOX-425/ produkcji amerykańskiej /American Cyanamid Co/,
- dwunitryl kwasu azobisizobutyloвого /AIBN/ produkcji niemieckiej /Merck/, zawierający 98% AIBN,
- Toluen cz.d.a. produkcji polskiej/PCh Gliwice/,
- n-heptan cz. produkcji niemieckiej /VEB JENAPHARM/.

II. Modyfikacja PE kwasem metakrylowym.

Kopolimer szczepiony otrzymano trzema sposobami:

- 1/ przez kopolimeryzację w stopie,
- 2/ przez interpolimeryzację w spęcznionym żelu,
- 3/ przez kopolimeryzację w roztworze.

II.1. Kopolimeryzacja w stopie.

Modyfikację PE kwasem metakrylowym wykonano w wyłaczarce typu S-025 produkcji Polkabel /Polska/. Stosowano PE /LDPE/ w postaci proszku, który wstępnie spęczniano w temperaturze pokojowej KM i inicjatorem z /lub bez/ inhibitora. Jednorazowo do wyłaczarki wprowadzano 100 g tak przygotowanej mieszaniny. Modyfikację prowadzono w temperaturze 393K /120°C/. Mieszanina reakcyjna przebywała w wyłaczarce przez 10-20 min. Modyfikat otrzymywany w postaci pręta chłodzony był na powietrzu do temperatury pokojowej. Z pręta losowo wybierano 6-7 odcinków o długości 1 cm, które następnie prasowano w celu uzyskania membran o grubości 50-80 μm , w temperaturze 393 K, pod ciśnieniem $1 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ i w czasie 10 sek. W celu usunięcia hPKM otrzymane membrany ekstrahowano metanolem w temperaturze pokojowej przez 50 h.

II.2. Interpolimeryzacja w spęcznionym żelu.

Sposób modyfikacji opracowano w oparciu o metodę zastosowaną przez Gajka [102] dla układu PE-winylopirydyna. Wkolbie stożkowej /250 ml/ umieszczono 10 g PE w postaci proszku. Po dodaniu odpowiednich ilości KM, inicjatora i inhibitora kolbę

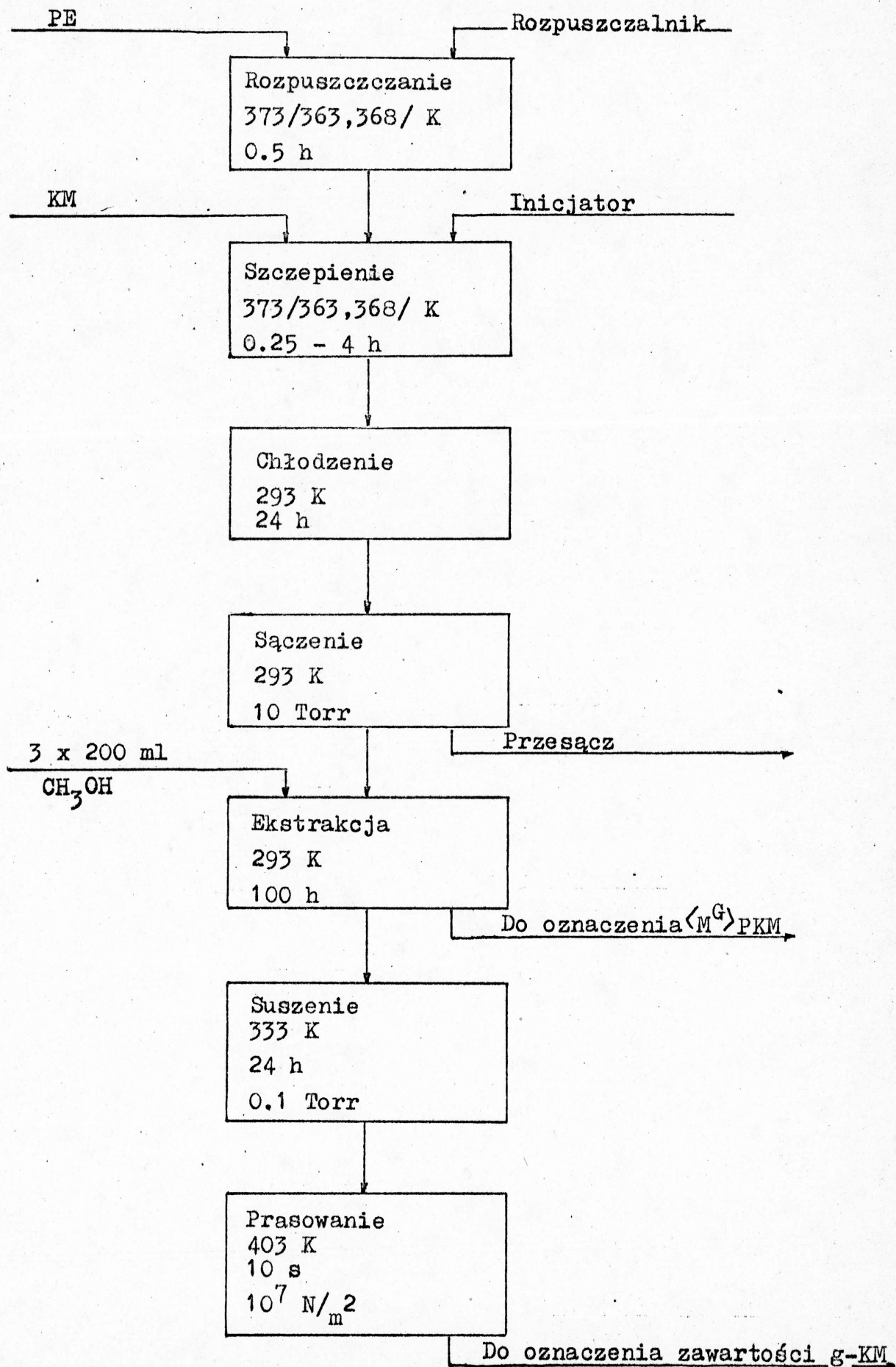
mocowano w uchwycie wyparki próżniowej i mieszano wstępnie substraty w temperaturze pokojowej przez 1 h. Następnie kolbę umieszczano w łaźni w temperaturze 368 K /95°C/ i, ciągle mieszając jej zawartość, polimeryzowano KM zawarty w PE przez 8 h. Po zakończeniu procesu uzyskany modyfikat wytrząsano ze 150 ml metanolu przez 5 h. Roztwór dekantowano, wprowadzano nową porcję alkoholu i pozostawiano na 100 h. Operację powtarzano trójrotnie. Po ostatniej ekstrakcji modyfikat suszono a membrany formowano przez prasowanie w warunkach podanych przy kopolimeryzacji w stopie.

II.3. Kopolimeryzacja w roztworze.

Reakcję szczepienia prowadzono według schematu przedstawionego na rys.1. W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło, umieszczono 10 g PE wraz z 200 ml rozpuszczalnika /toluen lub n-heptan/. Po ogrzaniu mieszaniny do określonej temperatury do kolby wprowadzano, w czasie około 2 min, odpowiednią ilość monomeru i inicjatora rozpuszczonego w 10 ml toluenu. Polimeryzację KM prowadzono w atmosferze obojętnej w czasie od 15 min do 4 h. Mieszaninę poreakcyjną wylewano do zlewki i pozostawiono do ochłodzenia. Po przesączeniu i rozdrobnieniu modyfikat umieszczano w kolbie stożkowej i wlewano metanol. Roztwór dekantowano i ponownie dodawano metanol. Operację powtarzano trójrotnie. Z zebranych roztworów, po odparowaniu metanolu, wydzielano hPKM. Po wysuszeniu formowano z modyfikatu membrany przez prasowanie. Grubości membran zawarte były w przedziale 40-60 μm .

W przypadku badania zawartości i średniej masy cząsteczkowej g-KM w zależności od czasu działania inicjatora na PE,

postępowanie było analogiczne a zmiana nastąpiła jedynie w procesie samej modyfikacji. Po rozpuszczeniu PE w toluenie w temperaturze 373 K /100°C/ dodawano do mieszaniny 0.129 g inicjatora /NB lub AIBN/ rozpuszczonego w 5 ml toluenu a następnie, po pewnym czasie, 4.365 g KM również w 5 ml toluenu. Różnice czasów między wprowadzeniem inicjatora i monomeru zmieniano w zakresie od 15 min do 2 h. Następnie postępowano zgodnie z procedurą opisaną uprzednio.



Rys.1. Schemat modyfikacji w roztworze.

III. Oznaczenie zawartości PKM w modyfikacie.

Zawartość PKM w modyfikacie oznaczano za pomocą spektroskopii IR wg metody podanej przez Mac Knighta i współ. [99]. Przy wyznaczaniu współczynnika ekstynkcji molowej w paśmie absorpcji grupy - COOH /1700 cm⁻¹/ posłużono się wzorcami małowcząsteczkowymi [103]. Jako wzorzec wybrano n-heptan i kwas metakrylowy.

Pomiary wykonano za pomocą aparatu SPECORD 71 IR produkcji Karl Zeiss - Jena /NRD/. Średnią grubość membran mierzo- no za pomocą ultrametru A 9 produkcji INCO /Polska/. Wyniki przed- stawiono w tabeli 1 .

Tabela 1. Zależność między stężeniem KM a zredukowaną absorpcją w paśmie 1700 cm⁻¹.

Stężenie KM [mol ^x /10 ⁴ cm ³]	46.97	93.57	139.84	185.71	231.22
A ¹⁷⁰⁰ /d [μm ⁻¹]	18.51	36.12	49.03	66.09	80.92

Obliczony współczynnik ekstynkcji molowej wynosi 3.64 · 10⁵ cm²/mol.

IV. Oznaczenie średniej masy cząsteczkowej h-PKM.

Średnią masę cząsteczkową PKM wyznaczono metodą wiskozymetryczną w absolutnym metanolu, w temperaturze 299 K /26°C/, posługując się wzorem Marka-Houwinka-Khuna:

$$[\eta] = K M_V^{\alpha}$$

i stałymi [104]: $K = 24.2 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$,

$$\alpha = 0.51.$$

V. Oznaczenie rozrzutu mas cząsteczkowych PE wysokociśnieniowego.

Rozrzuty mas cząsteczkowych wyznaczono metodą frakcjonowania dla dwóch prób PE /LDPE/: polietylenu stosowanego podczas modyfikacji /PE-1/ oraz tego samego polietyleny poddanego działaniu 3% wag. NB w roztworze toluenu, w temperaturze 373 K przez 6 h /PE-17/. W trakcie frakcjonowania jako rozpuszczalnik stosowano ksylen, natomiast jako wytrącalnik eter etyloglikolowy /cellosolve/. Proces prowadzono w kolumnie wypełnionej grafitem, w temperaturze 401 K /128°C/. Masę cząsteczkową każdej frakcji oznaczano wiskozymetrycznie w dekalinie, w 408 K /135°C/, według zależności [105]:

$$[\eta] = 4.6 \times 10^{-4} M_v^{0.73}$$

34

Wyniki przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Tabela 2. Wyniki frakcjonowania PE-1.

Nr frakcji	Udział wag. %	M_v
PE- 1	-	23300
1	5.76	970
2	9.07	1570
3	19.51	13450
4	54.33	36300
5	9.07	41410
6	2.27	42460

Tabela 3. Wyniki frakcjonowania PE-17.

Nr frakcji	Udział wag. %	M_v
PE-17	-	20660
1	3.57	950
2	4.05	1570
3	5.86	4390
4	17.62	6830
5	44.82	27440
6	20.80	41410
7	3.26	42460

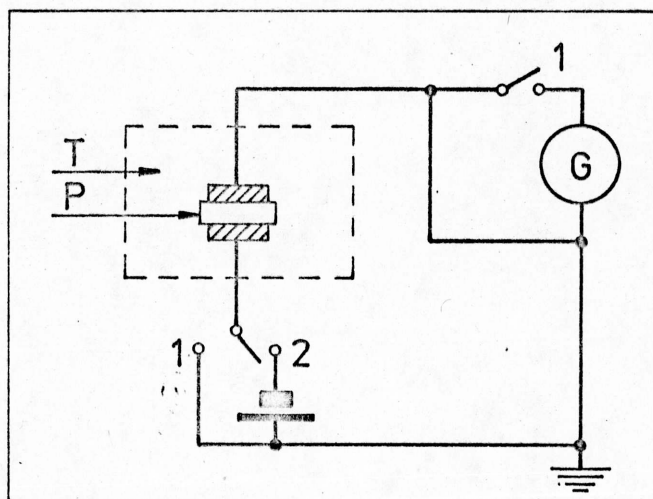
Oznaczenia rozrzutu mas cząsteczkowych /MWD/ wykonano w Zakładzie Polietylenu i Polipropylenu Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej w Blachowni Śląskiej.

VI. Oznaczenie temperatur przejść fazowych metodą derywatograficzną.

Badania wykonano za pomocą aparatu MOM produkcji węgierskiej przy następujących parametrach: naważka 100 mg, szybkość ogrzewania próbki $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, czułości rejestracji krzywej DTA $1/15$. Rejestrowano krzywą DTA.

VII. Oznaczenie temperatur przejść fazowych metodą TSC.

Schemat aparatu do pomiarów prądów stymulowanych termicznie przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat aparatu do pomiarów prądów stymulowanych termicznie. Przełącznik 1-- pomiar, 2- polaryzacja .
P - próbka, T-termostat, G-galwanometr.

Na próbki w postaci membran o grubości 40-45 μm , dwustronnie napyłano elektrody z glinu o powierzchni 2 cm^2 . Tak przygotowane próbki przechowywano w eksykatorze nad P_2O_5 przez 6-7 dni.

Po zamocowaniu próbek w uchwytach aparatu polaryzowano je w polu 1.25 MV/m przez 0.5 h, w temperaturze 363 K a następnie ochładzająco do temperatury ciekłego azotu. Po odłączeniu źródła pola próbkę ogrzewano ze stałą szybkością 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$ i rejestrowano natężenie prądu rozładowania. Rejestrację prowadzono w sposób ciągły. Wyniki pomiarów przedstawiono jako zależność natężenia prądu od temperatury jego wzbudzenia.

Pomiary wykonano w Instytucie Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej.

VIII. Oznaczanie stopnia krystaliczności i średniego wymiaru krystalitów metodą WAXS.

Pomiary szerokokątowego rozproszenia promieniowania rentgenowskiego wykonano za pomocą aparatu DRON 2 produkcji radzieckiej w następujących warunkach:

lampa: 40 kV/20 mA, promieniowanie $K_{\alpha}Cu$, filtr Ni,
przesłony: 0.7 9x5 1.2 9x3 9x9 0.38,
licznik: 1.8×10^4 imp/min, okienko 0.2 dyskr. 0.15,
taśma: 600 mm/h.

Metodą WAXS posłużono się przy wyznaczaniu stopnia krystaliczności oraz określenia średniego wymiaru krystalitów / pod pojęciem krystalit w pracy tej, zgodnie z Hosemannem [106], określono te obszary polimeru semikrystalicznego, które charakteryzują się najbardziej uporządkowaną budową /.

Krystaliczność próbki określono metodą Hermansa-Weidingera [107] mierząc pola pod pikami pochodzącymi od płaszczyzn sieciowych $\{110\}$, $\{200\}$ oraz tła amorficznego.

Średni wymiar krystalitów / L / wyznaczono z szerokości połówkowej refleksu płaszczyzny $\{110\}$ zgodnie z równaniem Scherrera:

$$L = \frac{k \lambda}{B \cos \theta_{hkl}} \quad 35$$

gdzie: λ - długość fali,

k - stała zależna od kształtu kryształu / dla PE k=1.0 /

B - szerokość połówkowa,

θ_{hkl} - kąt pojawienia się refleksu pochodzącego od płaszczyzn $\{hkl\}$.

Szerokość połówkową korygowano metodą zaproponowaną przez Warrena [108] :

$$B = (\beta^2 - b_{ap}^2)^{0.5}$$

gdzie: β - mierzona szerokość połówkowa,
 b_{ap} - poszerzenie aparaturowe wyznaczone przy pomocy
 azotynu sodowego.

Badania wykonano w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki
 Technicznej Politechniki Wrocławskiej.

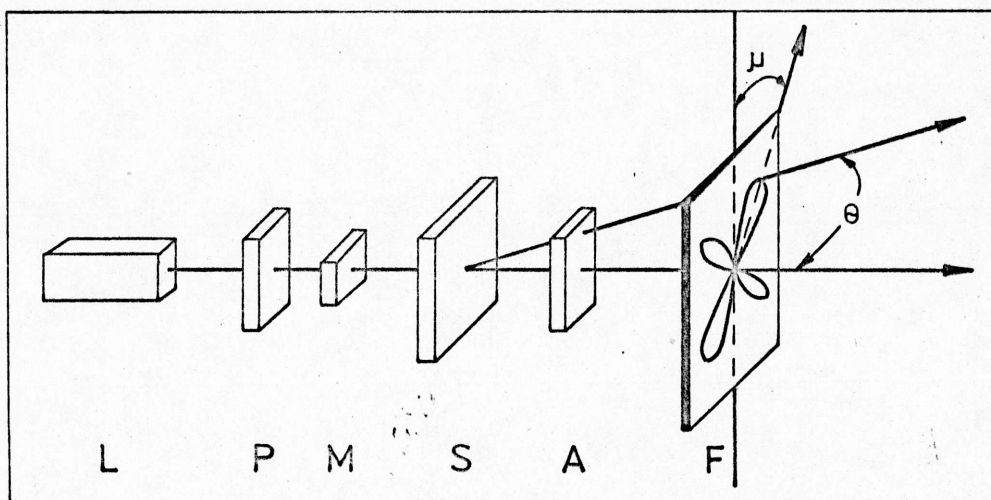
IX. Analiza wąskokątowego rozpraszania światła widzialnego /SALS/.

Schemat aparatu do badania rozpraszania światła
 widzialnego przedstawiono na rys. 3.

W celu uniknięcia wielokrotnego wewnętrznego rozpro-
 szenia do pomiarów stosowano próbki o maksymalnej grubości 50 μm .
 Rozpraszanie na powierzchni badanej membrany eliminowano pokrywając
 ją warstewką olejku imersyjnego /olejek cedrowy/ i nakładając
 szkiełko przykrywkowe o grubości 0.15 mm. Prowadzono fotogra-
 ficzną rejestrację wyników a otrzymane klisze fotometrowano.
 Odległość między próbką i kliszą wyznaczano za pomocą siatki
 dyfrakcyjnej, rejestrując miejsca pojawienia się prążków inter-
 ferencyjnych na kliszy fotograficznej.

Badano dwie składowe światła spolaryzowanego: H_V
 i V_V . Stosując analizę składowej H_V określano
 średni promień sferolitów dla próbek o różnej zawartości
 g-KM, poddanych wygrzewaniu w 373 K. Stosując analizę składowej V_V
 badano zmiany kąta μ , dla którego przy $\Theta = \text{const}$ intensywność pro-
 mieniowania rozproszonego osiąga minimum, wraz ze zmianami
 zawartości g-KM.

Badania przeprowadzono w Instytucie Podstawowych
 Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.



Rys.3. Schemat aparatu do pomiarów metodą SALS.

L - laser He-Ne typ IG 200 / $\lambda = 632.8$ nm/

P - polaryzator, A - analizator typ MPI 3 Zs 4

M - migawka, F - błona fotograficzna Fotopan F /16 DIN/.

S- próbka.

X. Metoda sorpcji - desorpcji.

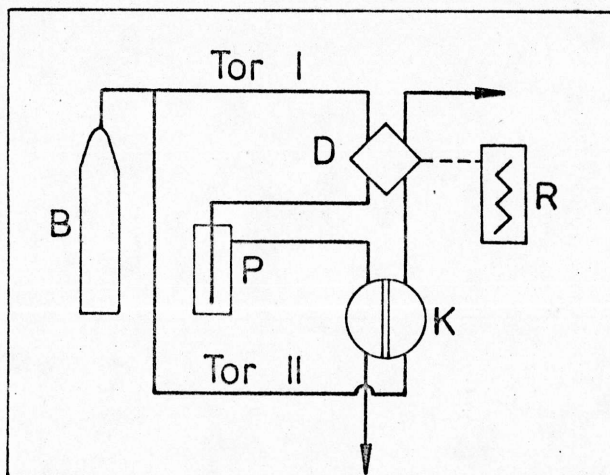
Pomiary współczynnika dyfuzji metodą sorpcji - desorpcji wykonano podwieszając paski membran, o sumarycznej powierzchni ok. 150 cm^2 i masie $0.66-0.67 \text{ g}$, na spirali kwarcowej umieszczonej w zamkniętym szklanym naczyniu. Następnie w naczyniu zmniejszono ciśnienie do $10^{-4} - 10^{-5}$ Torra i wygrzewano próbki w temperaturze $318 \text{ K} /45^\circ\text{C}/$ przez 4 h . Po ochłodzeniu naczynia do $298 \text{ K} /25^\circ\text{C}/$ wprowadzano do niego pary metanolu albo benzenu. Aktywności ciśnieniowe (P_i/P_o) obu rozpuszczalników wynosiły odpowiednio 0.692 i 0.904 .

Pomiary przyrostu masy próbki w czasie wykonywano mierząc katetrometrycznie wydłużenie spirali.

XI. Metoda dynamiczna pomiarów współczynnika dyfuzji.

Badania przepuszczalności par przez membrany wykonano posługując się metodą opracowaną przez Ziegla [109] i Izidor-

czyka [110]. Wykorzystano chromatograf N-503 (produkcji polskiej) jako detektor. Na rys. 4 przedstawiono schemat ideowy aparatu do określania parametrów opisujących dyfuzję.



Rys. 4. Schemat aparatu do pomiarów przenikalności par.
B - butla z argonem, P - termostatowana płuczka,
K - termostatowana komórka dyfuzyjna, D - detektor różnicowy, R - rejestrator.

W celu otrzymania dostatecznie dużych sygnałów detektora ustalono przepływ w obu torach na $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Przepływy te różnią się od optymalnych, wyznaczonych przez Izydorzycza [110] i Matysa [111], wynoszących w torze I- $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ a w torze II- $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. Prężności par regulowano przez zmiany temperatury płuczki P. Wybrano dwie temperatury termostatowania płuczki 293 K /seria 1/ i 303 K /seria 2/.

Pomiary przepuszczalności par prowadzono w czterech temperaturach: 308, 313, 318 i 323 K. Stosowano membrany nieodgazowane.

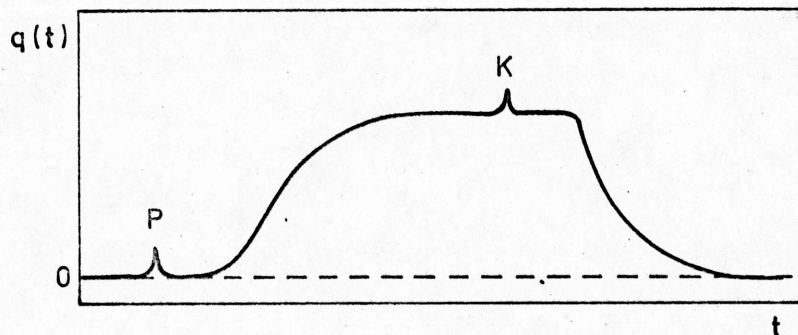
Komórkę dyfuzyjną oraz płuczkę termostatowano z dokładnością do 0.1°C .

Prężności par w temperaturach pomiaru właściwości dyfuzyjnych określano ze wzoru Van der Waalsa [112].

Omawianą metodą mierzono czasy opóźnień /time lag/ oraz strumienie w stanie stacjonarnym .

Sposób określania czasu opóźnienia.

Zależności zmian strumienia penetranta w czasie pomiaru przedstawiono schematycznie na rys.5



Rys. 5. Zmiany strumienia penetranta w czasie.

P - włączenie, K - wyłączenie przepływu gazu nośnego przez płuczkę, 0 - linia zerowa.

Zakładając, że w dowolnej chwili strumień $q/t/$ jest wprost proporcjonalny do sygnału detektora $S/t/$:

$$q/t/ = K S/t/ \quad 37$$

można oznaczyć całkowitą ilość przeniesionej masy $Q/t/$:

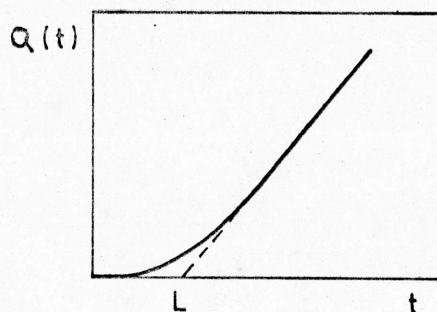
$$Q/t/ = \int_0^t q/t/ dt = \int_0^t K S /t/ dt \quad 38$$

przez pomiar powierzchni pod krzywą na rys. 5 a następnie z liniowej zależności:

$$Q/t/ \propto t$$

wyznaczyć czas opóźnienia.

Sposób wyznaczania wartości czasu opóźnienia przedstawiono na rys. 6.



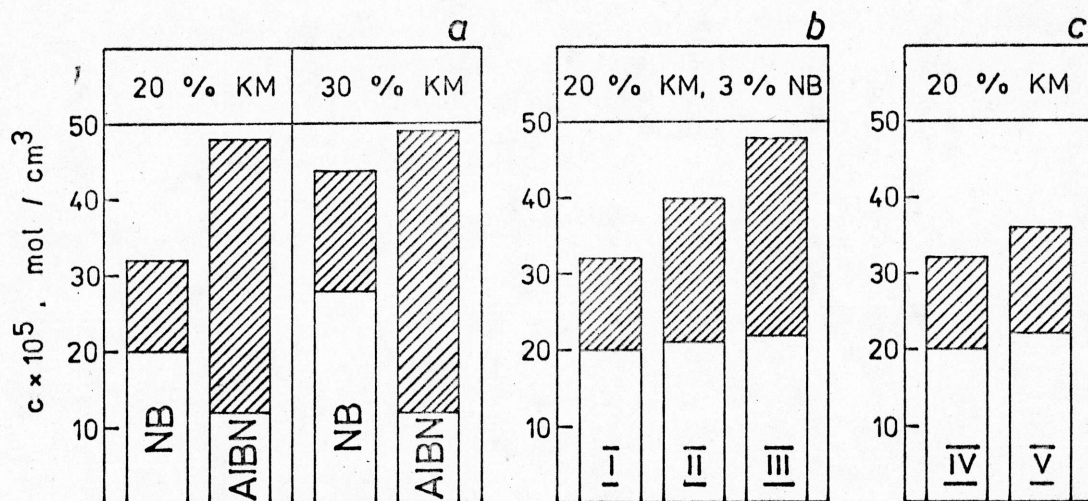
Rys. 6. Sposób wyznaczania czasu opóźnienia $/L/$.

Liczbowa wartość strumienia w stanie stacjonarnym wyznaczono, określając zawartość penetranta w gazie nośnym, za pomocą ilościowej analizy chromatograficznej.

D. OMOWIENIE WYNIKÓW.

I. Modyfikacja PE kwasem metakrylowym.

Zawartość PKM w modyfikacji, przy kopolimeryzacji w stopie, w zależności od stosowanego inicjatora, ilości KM, inhibitora i inicjatora przedstawiono na rys. 7. CYNOX-425 stosowany był w celu zatrzymania polimeryzacji w pierwszym stadium homogenizacji mieszanki w wytlaczarce, co powinno spowodować lepsze wymieszanie substratów.



hPKM g-KM

Rys. 7 a. Wpływ udziału wagowego monomeru i rodzaju inicjatora /1% wag/ na zawartość PKM w modyfikacji /c/.

Rys. 7 b. Wpływ udziału wagowego inhibitora na zawartość PKM. I - 0%, II - 0.5%, III - 2%. CYANOX-u 425.

Rys. 7 c. Wpływ udziału wagowego inicjatora na zawartość PKM. IV - 1% NB, V - 2% NB.

Udziały wagowe podano w stosunku do PE.

Na podstawie rys. 7 można stwierdzić, że NB jest lepszym inicjatorem niż AIBN w reakcji szczepienia KM na PE. Zgodne jest to z danymi literaturowymi przedstawionymi na str. 10 .

Poza tym zwiększenie ilości NB nie powoduje istotnych różnic w zawartościach g-KM i hPKM. Wprowadzenie do układu inhibitora w widoczny sposób zwiększa zawartość hPKM, natomiast nie wpływa na zawartość g-KM. Efekt ten spowodowany jest inhibicją procesu polimeryzacji w pierwszym okresie przebywania materiału w wytłaczarce, co prowadzi do lepszego wymieszania substratów. Dzięki temu cząsteczki KM mają ułatwiony dostęp do obszarów, w których przebiega polimeryzacja. Jednocześnie liczba powstałych centrów rodnikowych na PE nie zmienia się w istotny sposób. Powoduje to brak zmian w zawartości g-KM wraz ze wzrostem ilości dodanego inhibitora.

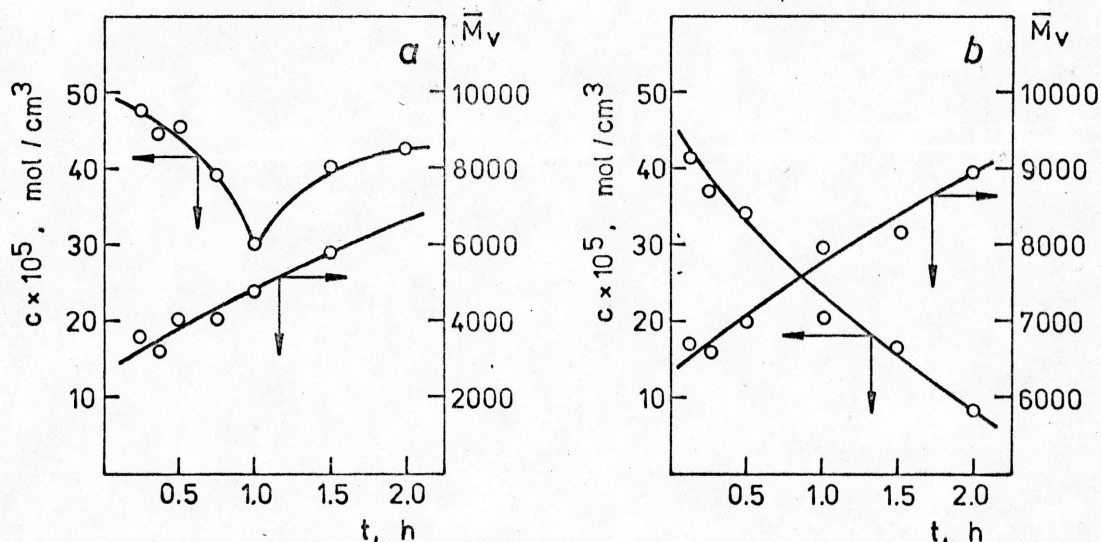
Kolejną metodą otrzymywania PE modyfikowanego KM była interpolimeryzacja kwasu metakrylowego w spęcznionym żelu. W metodzie tej stosowano CYANOX-425 w celu zatrzymania homopolimeryzacji KM na zewnątrz ziarna PE. Badając pecznienie PE w kwasie metakrylowym Czarczyńska [21] wykazała, że dopiero w temperaturach 353 - 363 K około 25% monomeru rozpuszcza się w badanym materiale. W tych temperaturach proces polimeryzacji jest znacznie szybszy niż procesy dyfuzyjne, tak że większa część KM polimeryzuje jednak na zewnątrz ziarna PE. Z tego powodu, mimo stosowania inhibitora, membrany otrzymane z modyfikatu charakteryzowały się makroniejednorodnościami.

Kolejną metodą otrzymywania kopolimeru szczepionego była metoda kopolimeryzacji w roztworze. Membrany otrzymane tą metodą wykazywały jednorodność* oraz stosunkowo dużą /w porównaniu do membran otrzymanych podczas modyfikacji w stopie/ zawartość g-KM. Z tego powodu wybrano ten proces modyfikacji jako metodę otrzymywania membran z PE modyfikowanego KM.

*

I.1. Dobór warunków modyfikacji.

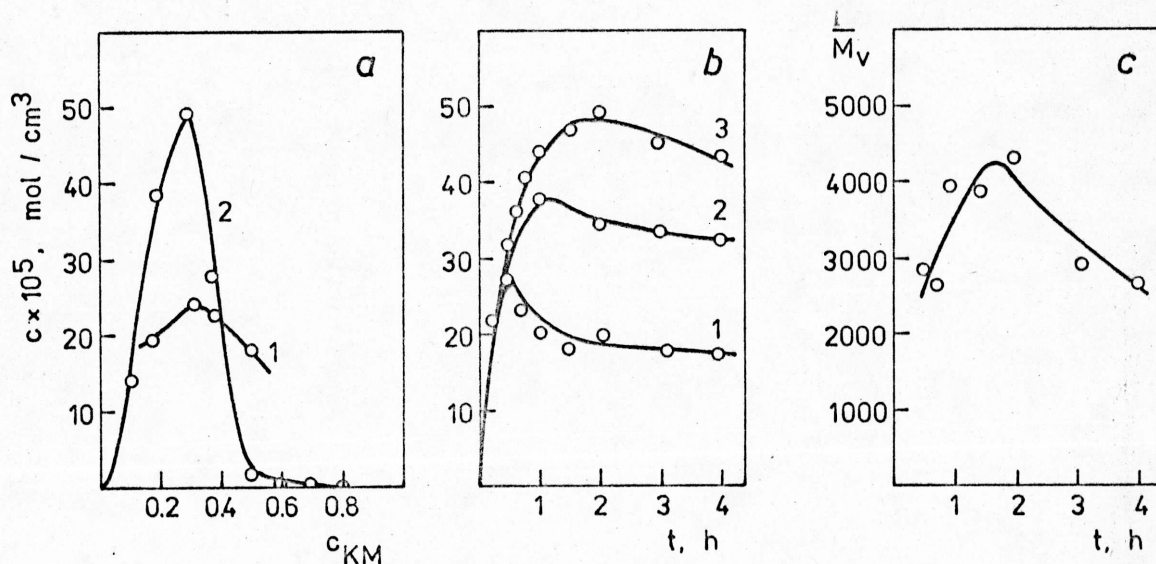
Na rys. 8, 9 przedstawiono wpływ rodzaju i czasu działania inicjatora, rodzaju rozpuszczalnika oraz temperatury i czasu reakcji na zawartość g-KM w modyfikacie.



rys. 8. Wpływ czasu działania inicjatora $/t/$ na zawartość $/c/$ i średnią masę cząsteczkową $/\bar{M}_v/$ g-KM.
a- inicjator NB, b- inicjator AIBN.

Stwierdzono, że w przypadku stosowania NB /rys.8/, po jednoczesnym wprowadzeniu inicjatora i KM, liczba łańcuchów g-KM jest prawie trzy razy większa niż przy stosowaniu AIBN. Wraz ze wzrostem różnicy czasów między wprowadzeniem do układu monomeru i inicjatora stosunek ten zwiększa się. Większe zawartości g-KM w modyfikacie otrzymywano stosując jako rozpuszczalnik toluen /rys.9a/. Badając wpływ ilości dodanego do układu KM stwierdzono występowanie na krzywej, przedstawionej na rys. 9a, maksimum przy zawartości około 30% wag. monomeru. Dla większych stężeń KM

prawdopodobnie dominuje konkurencyjna reakcja tworzenia hPKM.



Rys. 9a. Wpływ udziału wagowego KM, liczonego względem PE, $\frac{c_{KM}}{c_{PE}}$ oraz rodzaju rozpuszczalnika na zawartość g-KM c w modyfikacie. 1 - n-heptan, 2 - toluen.

Rys. 9b. Wpływ czasu t , w różnych temperaturach, na zawartość g-KM. 1- 363 K, 2- 368 K, 3- 373 K.

Rys. 9c. Wpływ czasu t na średnią masę cząsteczkową g-KM /temp. 373 K/.

Zgodnie z oczekiwaniami wraz ze wzrostem temperatury wzrasta zawartość g-KM w układzie /rys.9b/. Jednocześnie dla tej samej temperatury przebiegu reakcji obserwuje się pojawienie maksimum zawartości g-KM. Fakt ten tłumaczyć można destruktywnym działaniem rodników na powstały, po określonym czasie, łańcuch PKM /rys.9c/.

Ze względu na ilość modyfikatu, zawartość g-KM oraz jednorodność (strukturalną) membran, wybrano następujące parametry syntezy: temperatura 373 K, rozpuszczalnik-toluen, inicjator NB w ilości 3% wag. względem KM, 30% wag. monomeru /liczone względem PE/, 10g PE na 100 ml rozpuszczalnika oraz czas reakcji 2 h. Otrzymany w tych warunkach modyfikat zawierał 50×10^{-5} mola grup COOH w jednym cm³ próbki /tj. ok.

5.6% wag. g-KM/a średnia masa cząsteczkowa g-KM / równa masie hPKM/ wynosiła 4600.

I.2. Mechanizm szczepienia.

Z przeglądu literatury / str. 8 / wynika, że szczepienie na PE zachodzić może na rodnikach allilowych lub alkilowych.

W celu określenia miejsc na których, w wyniku szczepienia, tworzą się łańcuchy boczne PKM przeprowadzono serię doświadczeń, badając wpływ czasu działania inicjatora /NB lub AIBN/ na średnią masę cząsteczkową oraz zawartość g-KM /rys.8/. W obu przypadkach wraz ze wzrostem różnicy czasu między wprowadzeniem inicjatora i monomeru obserwowano monotoniczny wzrost średniej masy cząsteczkowej g-KM, przy czym dla polimeryzacji inicjowanej przez AIBN średnia masa jest prawie trzy razy większa niż przy modyfikacji z użyciem NB. Związane jest to ze stałymi rozpadu inicjatorów, które wynoszą odpowiednio 1.4×10^{-3} dla AIBN 2.9×10^{-4} dla NB [113] w 373 K. Zawartość g-KM, przy polimeryzacji inicjowanej NB, maleje wraz ze wzrostem czasu działania inicjatora, w czasie około 1 h osiąga minimum a następnie wzrasta. Zjawisko to tłumaczyć można zanikiem rodników alkilowych, które w trakcie przemieszczania się wzdłuż łańcucha PE spotykają się ze sobą i rekombinują tworząc wiązanie π . Dalsze działanie inicjatora powoduje powstanie bardziej stabilnych rodników allilowych, będących nowymi centrami polimeryzacji. Stosując AIBN nie obserwowano podobnego zjawiska, ponieważ inicjator ten nie wytwarza rodników alkilowych na PE.

Badano również wpływ rodzaju stosowanego polietylenu na ^Yzawartość g-KM.

Dla porównania wyników z danymi otrzymanymi przez Pegoraro [18], przy szczepieniu KA na PP, reakcję prowadzono w o-dwuchlorobenzenu w temperaturze 393 K. Wyniki zebrano w tabeli 4.

Tabela 4. Zawartość g-KM w modyfikacji w zależności od rodzaju PE.

	HDPE	LDPE	PP*
zawartość g-KM % wag.	1.8	6.2	50

* Wartość podana przez Pegoraro.

Przedstawione dane pozwoliły przyjąć tezę, iż w przypadku szczepienia inicjowanego przez NB łańcuchy g-KM tworzą się w miejscach rozgałęzień cząsteczek PE. Ten mechanizm szczepienia KM na PE tłumaczy stosunkowo małą zawartość g-KM w modyfikacji oraz brak możliwości jej zwiększenia w omawianych warunkach modyfikacji.

I.3. Określenie budowy kopolimeru szczepionego metodą analizy statystycznej.

Próby rozdzielania mieszaniny PE i PE-g-KM różnymi metodami frakcjonowania nie dały rezultatu, ponieważ nie znaleziono rozpuszczalnika ani mieszaniny rozpuszczalników przydatnych do tego celu. Z tego powodu, w celu poznania budowy cząsteczki kopolimeru szczepionego, posłużono się analizą statystyczną. Zastosowano sposób obliczeń zaproponowany przez Kotake [5].

Dla badanego układu przyjęto następujące założenia:

- a/ szczepienie zachodzi na węglach trzeciorzędowych,

b/ liczba rozgałęzień w segmencie 50- merowym odpowiada liczbie grup CH_3 przypadających na 100 atomów węgla w łańcuchu głównym,

c/ rozgałęzienia są rozłożone statystycznie, tj. dla badanego PE / LDPE / przypada jedno rozgałęzienie na 10 merów,

d/ średnie wagowe masy cząsteczkowe każdej frakcji PE są równe średnim masom liczbowym,

e/ poli(kwas metakrylowy), który uległ szczepieniu jest monodispersyjny a jego średnia masa cząsteczkowa jest równa średniej masie cząsteczkowej h-PKM,

f/ oznaczona zawartość PKM w modyfikacie odpowiada zawartości g-KM.

Stwierdzono, że rozrzuty mas cząsteczkowych PE- 1 oraz PE- 17 spełniają równanie rozkładu logarytmiczno-normalnego / Dodatek 1 /:

$$W/M,0/ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[- \frac{(\lg M - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad 39$$

gdzie:

μ - wartość średnia,

σ - wariancja.

Parametry rozkładu wyrażonego rów. 39 obliczono metodą momentów Pearsona [114]. Dla rozkładu z próby wartość średnia wyraża się równaniem na moment zwykły pierwszego rzędu:

$$\bar{x} = \sum_i x_i P/x=x_i/ \quad 40.1$$

natomiast wariancja równaniem na moment centralny drugiego rzędu:

$$s^2 = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 P/x=x_i/ \quad 40.2$$

gdzie: $P/x=x_i/$ - prawdopodobieństwo, że zmienna x przybierze wartość x_i .

Obliczone estymatory parametrów rozkładu przedstawiono w tab.5.

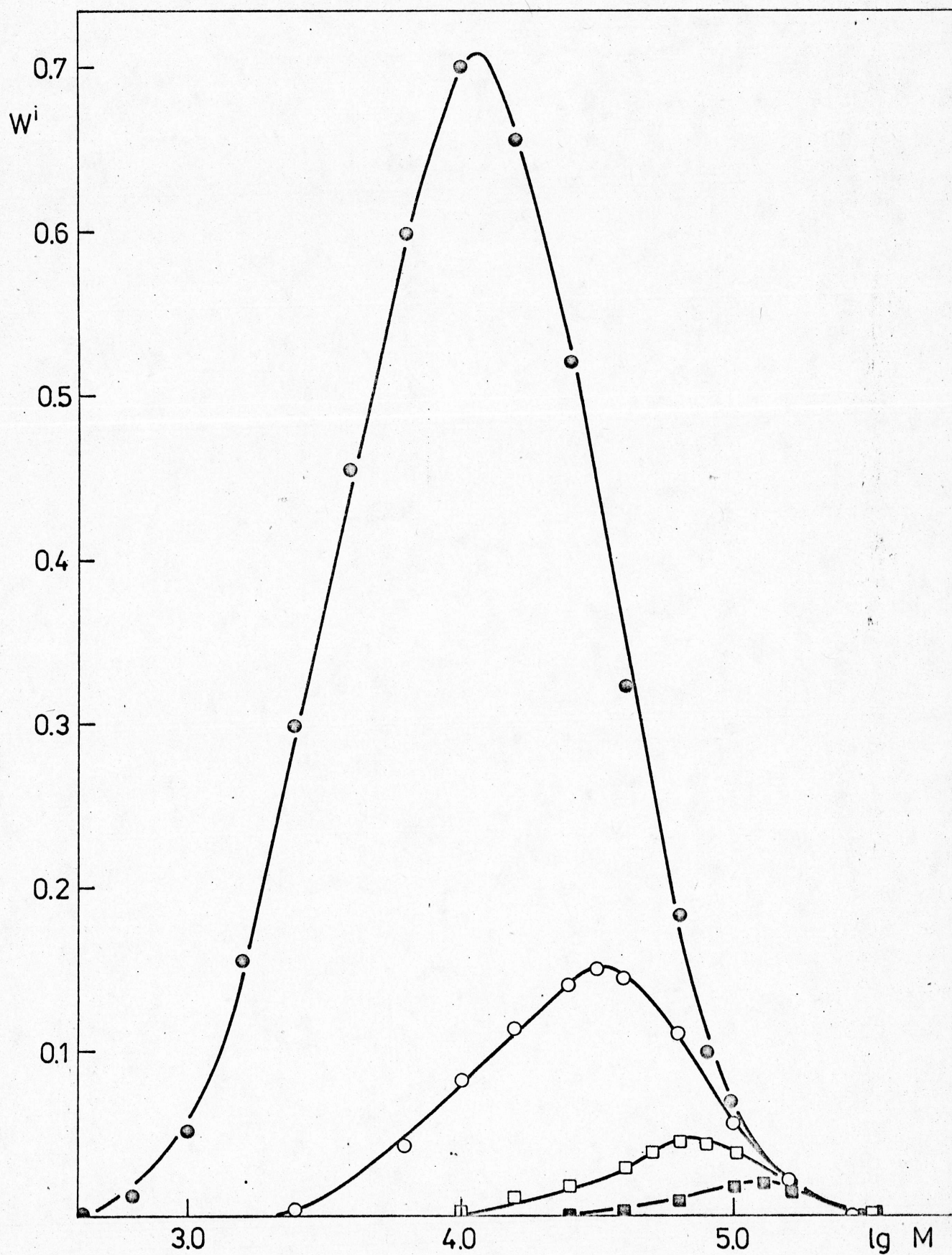
Tabela 5. Estymatory parametrów rozkładu przedstawionego równ. 39

	s^2	\bar{x}
PE-1	0.2793	4.2613
PE-17	0.2419	4.1365

Stwierdzono, że MWD prób PE-1 i PE-17 na poziomie istotności 0.05 nie różnią się /Dodatek 2/. Pozwoliło to przyjąć tezę, iż w trakcie szczepienia rozrzut mas cząsteczkowych PE nie ulega zmianie. Do dalszych obliczeń przyjęto MWD próby PE-17:

$$W/M, 0/ = 0.8111 \exp \left[- \frac{(\lg M - 4.1365)^2}{0.4838} \right]. \quad 41$$

Wybór podyktowany był lepszą zgodnością rozkładu dyskretnego i teoretycznego /test χ^2 dla PE-1 wymagał połączenia skrajnych klas/. Opierając się na schemacie obliczeń proponowanym przez Kotakę oraz na podanych założeniach obliczono MWD polietylenu, który nie uległ zaszczepieniu $W_0/M, \alpha /$ oraz PE jedno- $W_1/M, \alpha /$, dwu- $W_2/M, \alpha /$ i trój- $W_3/M, \alpha /$ -krotnie szczepionego. Wyniki przedstawiono na rys.10.



Rys. 10. Rozkłady mas cząsteckowych polietylenu nieszczepionego /●/, jedno- /○/, dwu- /□/ i trójrotnie /■/ szczepionego w modyfikacji zawierającym 5.6% wag. g-KM.

W tabeli 6 przedstawiono obliczone na podstawie rów. 8, 9 wartości udziałów wagowych frakcji trój-, dwu-, jedno- i nieszczepionego PE oraz odpowiadające im średnie masy cząsteczkowe.

Tabela 6. Udziały wagowe oraz średnie masy cząsteczkowe PE jedno-, dwu-, trój-, i nieszczepionego w modyfikacie /5.6% KM /.

	m=0	m=1	m=2	m=3
W_{PE}^m	0.7456	0.1818	0.0534	0.0176
$\langle M_{PE}^m \rangle_n$	19200	33230	63470	116800

Obliczona średnia rzeczywista gęstość szczepienia w przypadku modyfikatu zawierającego 5.6 % wag. g-KM wynosiła 1.6 / Dodatek 3 /. Biorąc pod uwagę przybliżony charakter obliczeń można przyjąć, że w cząsteczce kopolimeru szczepionego przypada jeden łańcuch g-KM na jeden łańcuch PE.

II. Analiza struktury fazowej modyfikatu.

W klasycznej definicji stosowanej w fizykochemii związków małowagowych faza to część układu posiadająca te same właściwości fizykochemiczne / a w szczególności to samo równanie stanu / i oddzielona od pozostałej części układu wyraźną granicą. W przypadku mieszaniny wielu związków pojęcie fazy jest ściśle związane z pojęciem roztworu rzeczywistego, tzn. układu o cząsteczkowym rozproszeniu składników [112]. Jak wykazano już uprzednio proste przeniesienie pojęć z klasycznej chemii fizycznej roztworów do układów polimerowych traci sens wtedy kiedy rozważania prowadzi się na poziomie cząsteczek polimerów. Uzasadnione jest natomiast rozpatrywanie układu polimerowego w ten sposób by segmenty łańcuchów spełniały taką samą rolę jak cząsteczki w mieszaninach substancji małowagowych. Można zatem zdefiniować fazę dla układu polimerów.

Faza to część układu, w której występuje mieszalność segmentalna. Definicja powyższa dopuszcza tworzenie faz z jednego lub wielu rodzajów polimerów. W ostatnim przypadku do czynienia ma się z jednorodnością termodynamiczną. Rozważając kształt cząsteczek w przypadku mieszanin jednofazowych można stwierdzić, iż układ ten powinien być utworzony z wyprostowanych / niesklebionych / łańcuchów obu polimerów, gdyż jedynie w takim przypadku możliwe są oddziaływania segmentu polimeru 1 z segmentami polimeru 2.

Mieszanina jednofazowa jest, jak to wynika z definicji, układem posiadającym to samo równanie stanu w każdej części. Zatem układ taki musi posiadać temperatury przejść fazowych różniące się od temperatur przejść poszczególnych składników. Jednak jak wykazano doświadczalnie [129, 136], występowanie pojedynczej temperatury przejścia fazowego nie zawsze jest związane z istnieniem mieszaniny jednofazowej. Np. pojedyncza temperatura przejścia szklistego dla mieszaniny dwóch polimerów może występować wtedy gdy obszary zajęte przez jeden z polimerów mają wymiary dostatecznie małe.

Można przypuszczać, że w modyfikacie otrzymanym w wyniku kopolimeryzacji w roztworze, ze względu na asocjację cząsteczek PKM [125], powstają domeny polikwasu rozmieszczone statystycznie w całej masie. W trakcie prasowania modyfikatu, w temperaturach wyższych od T_m polietylenu, otrzymuje się stop o znacznych lepkościach w którym przemieszczanie domen PKM / będącego w stanie szklistym / jest procesem długotrwałym. Z tego powodu można przyjąć, że w wyniku prasowania, prowadzonego w czasie kilkudziesięciu sekund, wymiary domen PKM zasadniczo nie ulegają zmianie a ich rozmieszczenie w całej masie nadal pozostaje statystyczne. Po szybkim ochłodzeniu stopu struktura fazowa membran zostaje zamrożona dzięki wykryształizowaniu PE i utworzeniu sferolitów.

Badania strukturalne tak otrzymanych membran przeprowadzono w celu stworzenia modelu budowy mieszaniny PE i PE-g-KM.

Z przeglądu literatury / str. 14 / wynika, że przybliżonym kryterium mieszalności jest porównanie parametrów rozpuszczalności polimerów tworzących mieszaninę. W przypadku gdy różnica parametrów \mathcal{J} jest mniejsza od $1 \times 10^3 (J/m^3)^{0.5}$ [115, 116, 117] można oczekiwać mieszalności układu. Traktując modelowo modyfikat, otrzymany po szczepieniu KM na PE, jako mieszaninę fizyczną oraz porównując parametry rozpuszczalności / $\mathcal{J}_{PE} = 16.2 \times 10^3$, $\mathcal{J}_{PKM} = 24.4 \times 10^3 (J/m^3)^{0.5}$ [113] / można stwierdzić, że oba polimery są termodynamicznie niemieszalne, oraz że należy spodziewać się separacji faz [100].

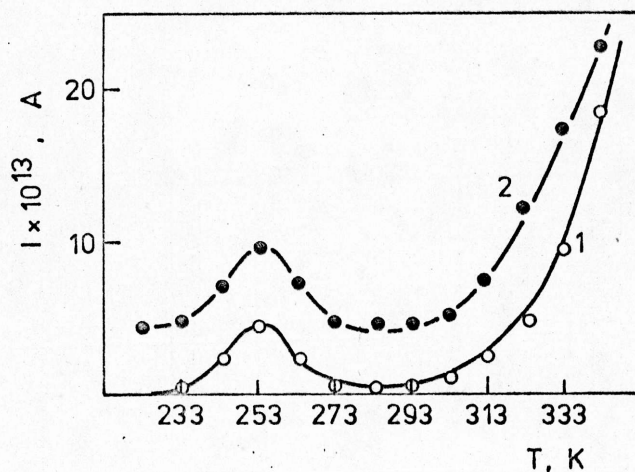
Dla bezpośredniego określenia mieszalności polimerów stosowano pomiary temperatur przejść fazowych metodą derywatograficzną oraz TSC.

Z krzywej DTA dla PE oraz modyfikatu zawierającego 5.6 % wag. g-KM wyznaczono temperaturę T_m dla PE. Wynosiła ona 381 K / 108°C /.

Dla PKM nie można było wyznaczyć T_g , gdyż jest ona wyższa od temperatury rozkładu polikwasu. W literaturze [118] podaje się szacunkową wartość T_g PKM 503 - 513 K / 230-240°C /.

Oprócz tego temperatury przejść fazowych określono metodą pomiarów prądów termicznie stymulowanych.

Metodą tą oznaczono temperatury β -relaksacji w PE i w modyfikacie zawierającym 5.6 % wag. g-KM. Wyniki przedstawiono na rys. 11 .



Rys. 11. Zależność natężenia prądu I od temperatury T dla PE / 1 / i modyfikatu zawierającego 5.6% wag. g-KM. / 2 /

Stwierdzono, że dla obu materiałów temperatury β -relaksacji są takie same i wynoszą 253 K $/-20^{\circ}\text{C}/$.

Dane otrzymane z badań derywatograficznych i TSC pozwoliły wnioskować o całkowitej niemieszalności PE i PKM.

III. Określenie struktury membran otrzymanych z modyfikatu.

Wyniki pomiarów stopnia krystaliczności i średniego wymiaru krystalitów za pomocą WAXS przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Stopień krystaliczności α_k oraz wielkość krystalitów L wyznaczone metodą WAXS. Próbki niewygrzewane.

próba	zawartość g-KM $\times 10^5$ [mol/cm ³]	α_k [%]	$L_{\{110\}}$ [nm]
PE	0	49.6	12.0
M-42	41.8	45.4	13.0
M-45	44.5	52.9	11.0
M-47	47.3	46.9	12.5
M-50	50.3	45.9	12.0

Nie stwierdzono wpływu obecności domen PKM na stopień krystaliczności oraz na wielkość krystalitów PE. Prowadzi to do wniosku, że obszary poli(kwasu metakrylowego) znajdują się w części amorficznej PE i nie zakłócają budowy krystalicznej.

Wyniki badań nadstruktury membran za pomocą SALS przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Wielkości sferolitów obliczone na podstawie obrazów H_V .

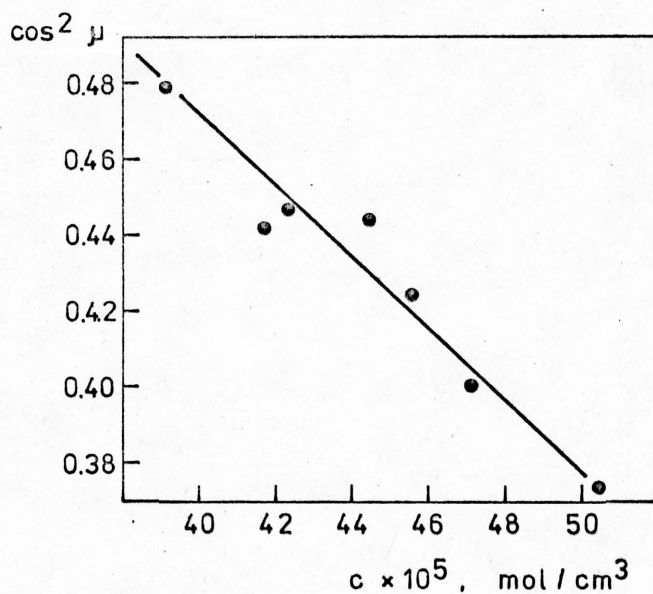
próba	czas wygrzewania [h]	promień sferol. [μ m]
PE	0	8.1
	50	8.0
	150	8.0
	250	8.1
M-42	0	7.9
	250	7.8
M-45	0	7.7
	250	7.9
M-47	0	7.9
	250	8.1
M-50	0	8.2
	50	8.4
	150	8.0
	250	8.1

Oznaczenia jak w tabeli 7.

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 8 można stwierdzić, że domeny PKM nie uczestniczą w procesie nukleacji krystalitów

PE oraz , że membrany po zdjęciu z prasy i ochłodzeniu mają tej samej wielkości sferolity.

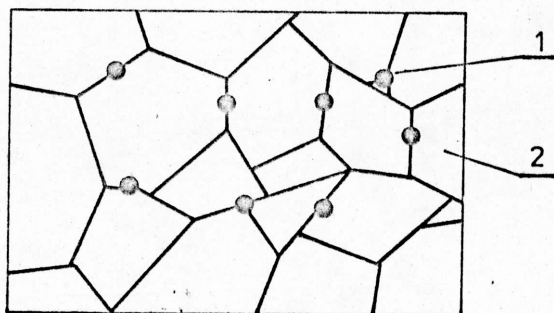
Dla składowej V_V światła spolaryzowanego wykazano zależności między kątem μ , dla którego intensywność światła rozproszonego osiąga minimum, a zawartością g-KM w modyfikacji. W Dodatku 4 uzasadniono teoretycznie związek między kątem μ a zawartością g-KM. Związek ten dla otrzymanych danych doświadczalnych przedstawiono na rys.12.



Rys. 12. Zależność $\cos^2 \mu$ od stężenia g-KM $/c/$ otrzymana metodą SALS. Składowa V_V światła spolaryzowanego.

Zmiany kąta μ wraz ze stężeniem g-KM, a co za tym idzie wraz ze zmianami polaryzowalności otoczenia sferolitów d_s , pozwoliły wnioskować o rozmieszczeniu domen PKM poza sferolitami.

Na podstawie wyników otrzymanych za pomocą metod TSC, WAXS i SALS stwierdzono, że w modyfikacji domeny PKM znajdują się w obszarach międzysferolitycznych PE i stanowią fazę. Schematycznie model budowy przedstawiono na rys. 13.



Rys.13. Model budowy modyfikatu.
1- domeny PKM, 2- sferolity.

Z przedstawionego materiału doświadczalnego wynika, że cały /lub prawie cały/ PKM znajduje się w obszarach międzysferolitycznych. W modyfikacji M-50 znajduje się 50×10^{-5} mola/cm³ merów $-\text{CH}_2-\text{CH}/\text{CH}_3//\text{COOH}-$ licząc na cały modyfikat. Pojawia się zatem pytanie czy rzeczywiście PKM może znajdować się między sferolitami, czy może jest jego na tyle dużo, iż wchodzi on w obszary amorficzne sferolitu.

Pomiary SALS udzieliły częściowej odpowiedzi, wskazując na obecność domen PKM w obszarach międzysferolitycznych natomiast nie dostarczyły wiarygodnej informacji o ich braku w innych częściach układu. W celu sprawdzenia prawdziwości proponowanego modelu budowy modyfikatu przeprowadzono następujące rozumowanie.

Założono, że, cały materiał membran składa się ze sfer o promieniu $8 \mu\text{m}$ /tab.8/ ułożonych w sieć o największym upakowaniu. Dla ułatwienia rozważań przyjęto płaski model budowy takiej sieci / typ sieci grafitu/. W takim przypadku w kwadracie o wymiarach $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ znajduje się 5100 sfer. Obwód każdej sfery wynosi $50,3 \mu\text{m}$, tak że całkowity obwód wszystkich sfer w

kwadracie wynosi $256530 \mu\text{m}$.

Następnie przyjęto /szacując wymiary sferolitów na zdjęciach w mikroskopie z kontrastem fazowym oraz w mikroskopie polaryzacyjnym, przedstawionych odpowiednio w pracach [123] i [101]/, że średnia grubość warstwy międzysferolitycznej wynosi 1% promienia sferolitu.

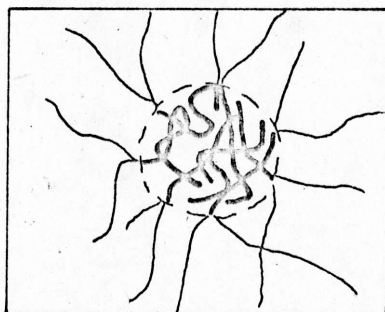
Zatem obliczony udział obszarów międzysferolitycznych w całym materiale wynosi 2.5%. Uwzględniając nakładanie się sferolitów /ang.truncation/ utworzono sieć składającą się z foremnych sześciątów, analogiczną z budową plastra miodu, a obliczenia przeprowadzone w identyczny sposób jak dla sfer. wykazały, że udział obszarów międzysferolitycznych wynosi 3.3%.

Biorąc pod uwagę fakt, iż obliczony z pomiarów SALS promień sferolitów jest wymiarem dużych /tj.około 4% różniących się od największych [119]/ sferolitów oraz nie znając funkcji rozkładu ich wielkości przyjęto, że udział obszarów międzysferolitycznych wynosi około 6-8% objętości całego układu. W wartości tej uwzględniono również fakt trójwymiarowej budowy modyfikatu. Następnie przy założeniu amorficznej budowy omawianych obszarów określono udział wagowy PKM w tych miejscach. Wynosi on 60-80%. Ze względu na różnice gęstości PKM i fazy amorficznej PE można przyjąć, że około połowy badanego obszaru jest zajęte przez domeny PKM.

Przedstawione powyżej rozumowanie wskazuje na poprawność przyjętego modelu budowy modyfikatu.

Kolejnym zagadnieniem, istotnym z punktu widzenia właściwości transportowych membran otrzymanych z modyfikatu jest odpowiedź na pytanie czy faza PKM jest ciągła w matrycy PE czy też występuje w postaci izolowanych obszarów. Bezpośrednią odpowiedź otrzymać można wykonując zdjęcia na mikroskopie elektronowym. Niestety z badanych membran, ze względu na bardzo

duże różnice twardości obu polimerów, nie udało się otrzymać dostatecznie cienkich skrawków. Z tego powodu w celu rozwiązania postawionego problemu posłużono się następującym rozumowaniem. Pegoraro [18] dla układu PP-g-KA otrzymanego w podobnych warunkach, wykazał istnienie domen PKA o wymiarach 50 nm. W pracy stwierdziłem, że średnia masa cząsteczkowa g-KM w modyfikacji M-50 wynosi 4600 co daje średni stopień polimeryzacji ok. 50. Domeny PKM /o wymiarach rzędu dziesiątek nanometrów/ muszą zatem być zbudowane z wielu łańcuchów poli(kwasu metakrylowego). Jednocześnie wykazano, że cząsteczka kopolimeru składa się z jednego łańcucha PKM doszczepionego do jednego łańcucha PE. Tak więc udział wielu łańcuchów g-KM w tworzeniu domen, już w trakcie reakcji polimeryzacji w roztworze, pociąga za sobą powstanie na zewnątrz asocjatu PKM warstwy, zbudowanej z wielu łańcuchów PE. Powstającą w ten sposób micelę kopolimeru szczepionego przedstawiono schematycznie na rys. 14 [23].



Rys. 14. Model miceli kopolimeru szczepionego.

Na podstawie danych zebranych w tabeli 6 wykazano, że średnia masa cząsteczkowa frakcji PE, zawierającej jeden łańcuch g-KM, jest 1.7 razy większa niż średnia masa cząsteczkowa polietylenu nieszczepionego. Istnieje zatem duże prawdopodobieństwo, że łańcuchy PE tworzące cząsteczki kopolimeru biorą udział w budowie krystalitów. Tak więc domeny PKM są izolowane / otoczone warstwą PE / a struktura modyfikatu charakteryzuje się stabilnością w temperaturach niższych od 253 - 263 K /temperatur zmian właściwości obu polimerów/.

IV. Dyfuzja przez membrany polimerowe.

Czynniki decydujące o charakterze przebiegu procesu transportu można, tak jak to zrobił Shur [137], podzielić na cztery grupy:

- A/ czynniki zależne od budowy polimeru,
- B/ czynniki zależne od natury penetranta,
- C/ czynniki zależne od oddziaływań polimer- penetrant,
- D/ dodatkowe czynniki / np. wpływ wypełniaczy, plastyfikatorów, innych polimerów /.

Jak z powyższego zestawienia wynika istotną rolę w procesie dyfuzji odgrywa budowa membran czy to wykonanych z jednego polimeru / grupa A / czy też z ich mieszanin / grupa D /.

Powiązanie właściwości transportowych membran z ich budową jest interesujące nie tylko z badawczego punktu widzenia. Ma ono duże znaczenie ze względów użytkowych, gdyż nawet jakościowo wyrażony związek między budową membran a ich zdolnością do przenoszenia masy może stanowić klucz do rozwiązania wielu problemów technologicznych.

Obecnie wyjaśnienie właściwości transportowych membran w oparciu o ich budowę zasadniczo nie stanowi problemu. Natomiast

sytuacja odwrotna, tzn. tworzenie modelu budowy membran jedynie w oparciu o poznane właściwości dyfuzyjne wydaje się wręcz niemożliwa / wskazał na to Staverman [130] /. Jednak w szczególnych przypadkach, gdy dane są pewne informacje dotyczące związku między dyfuzją a budową materiału można, z pewnym prawdopodobieństwem, określić strukturę membran. Przypadek taki może mieć miejsce np. w polimeach semikrystalicznych, gdzie dyfuzja zachodzi w obszarach o najmniejszym stopniu uporządkowania - w obszarach amorficznych. Są więc "uprzywilejowane" miejsca membrany, w których odbywa się przenoszenie masy. W przypadku, gdy membrany wykazują sferolityczną budowę, miejsc o najmniejszym stopniu uporządkowania jest jeszcze mniej. Są to obszary międzysferolityczne. W tej sytuacji nawet drobne / względem całej membrany / modyfikacje budowy zachodzące w miejscach międzysferolitycznych mogą spowodować widoczne zmiany właściwości transportowych.

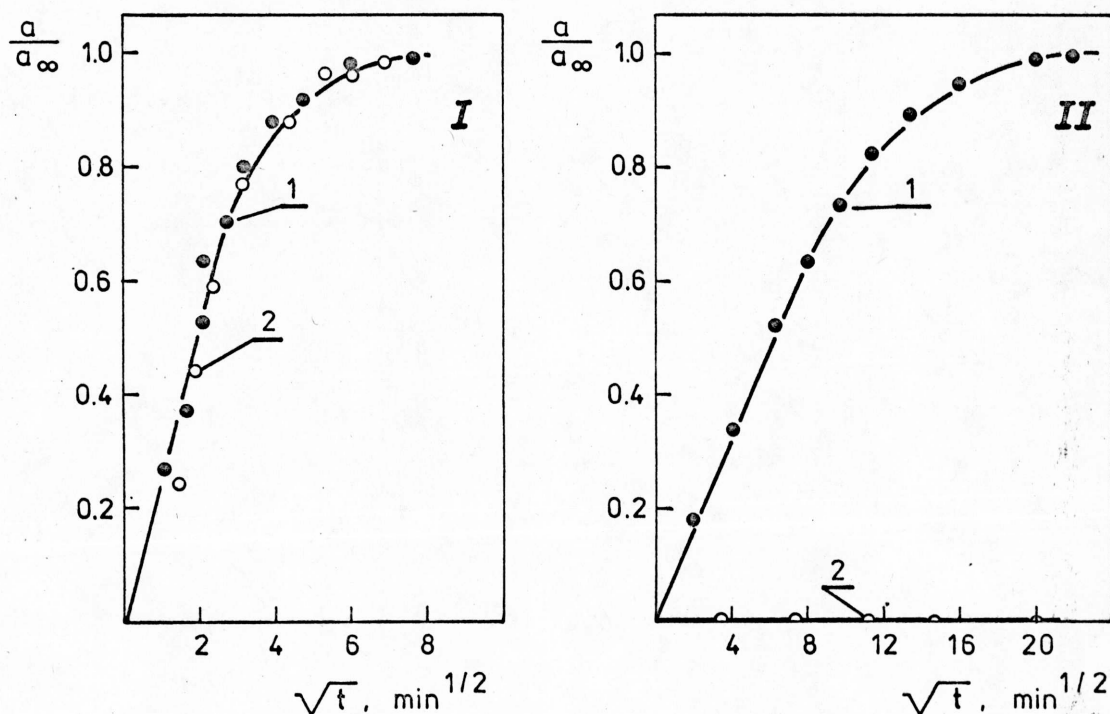
W części tej w oparciu o dane otrzymane za pomocą opracowanego modelu dyfuzji par przez membrany wykonane z PE lub modyfikatu oraz w oparciu o informacje dotyczące dyfuzji par w polietylenie o budowie sferolitycznej podjęto próbę utworzenia takiego modelu budowy modyfikatu.

IV.1. Wybór penetranta.

Określenie typu dyfuzji oraz wyboru penetranta dokonano metodą sorpcji. Zdecydowano się na pary dwóch związków / metanolu i benzenu / z następujących powodów:

- reprezentują one typowe rozpuszczalniki odpowiednio PKM i PE,
- mają znaczne prężności par w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej.

Izotermy sorpcji benzenu i metanolu przedstawiono na rys. 15.



Rys. 15. Izotermy sorpcji I - benzenu, II - metanolu dla PE / o / i modyfikatu M- 50 / ● /.

Z przedstawionego rysunku wynika, że jedynie w przypadku stosowania metanolu mechanizmy sorpcji i dyfuzji różnią się. Ponadto stwierdzono, iż metanol jest przenoszony przez membrany zgodnie z prawem Ficka. Z tych powodów do dalszych badań transportowych jako penetrant wybrano ten związek.

IV.2. Badania zjawiska dyfuzji przez membrany.

W literaturze spotkać można wiele sposobów obliczeń [60] współczynników dyfuzji w przypadku gdy są one zależne od stężenia. Często stosowany jest przybliżony sposób obliczeń proponowany przez Ziegla [109], w którym jednak zakłada się brak wpływu stężenia penetranta na współczynnik D . W przypadku dyfuzji par, jak to uprzednio pokazano, założenie to nie jest zawsze prawdziwe.

Rozważania dotyczące przenoszenia par przez membrany, przeprowadził Frisch [83]. Oparł on swój model dyfuzji na równaniu 31. Sporządzone przez niego nomogramy, niezbędne do obliczenia współczynników dyfuzji, są niestety za mało dokładne a konstruowanie ich wymaga numerycznego rozwiązywania układu złożonych równań. Z tego powodu w niniejszej pracy przedstawiono próbę obliczenia podstawowych parametrów opisujących zjawisko dyfuzji za pomocą innego, prostszego sposobu.

Posłużono się modelem procesu, w którym membrany polimerowe rozdzielają dwie objętości o dwóch różnych prężnościach par. Dla ułatwienia przyjęto, że po jednej stronie membrany prężność par praktycznie jest równa zero. W oparciu o tak utworzony model zjawisko transportu opisano posługując się metodą "czarnej skrzynki", w której zmiennymi są prężności par p_i a odpowiedziami układu stężenie q_i oraz czasy opóźnień L_i . Założono, że materiał membrany jest jednorodny dyfuzyjnie / str. 18 / a właściwości jego zmieniają się w sposób ciągły.

IV.3. Matematyczny model transportu przez membrany.

Opracowany model dyfuzji opiera się na następujących założeniach:

- współczynnik dyfuzji penetranta jest zależny od jego stężenia w danym miejscu membrany,
- zależność ta jest opisywana równaniem 29,

- czas ustalania się stężenia penetranta w dowolnym miejscu membrany jest znacznie krótszy niż czas ustalania się stanu stacjonarnego przepływu,

- dla dwóch różnych prężności par, takich że $p_2 > p_1$, stężenia penetranta w warstwie granicznej membrany są niewielkie i spełniają równanie Flory'ego-Hugginsa [120]

$$\ln \frac{p_1}{p_0} = \ln v_1 + (1 - v_1) + \chi (1 - v_1)^2 \quad 42$$

gdzie:

$\frac{p_1}{p_0}$ - aktywność ciśnieniowa penetranta,

v_1 - udział objętościowy penetranta w warstwie granicznej membrany,

χ - współczynnik oddziaływań penetranta z membraną.

a współczynniki sorpcji są sobie równe $S_1 = S_2$ i spełniają prawo Henry'ego. Zachodzi przy tym związek

$$c_2 = \frac{p_2}{p_1} \cdot c_1 = \beta c_1 \quad 43$$

Dla założonej funkcyjnej zależności współczynnika dyfuzji od stężenia strumień penetranta w stanie stacjonarnym wyraża się równaniem:

$$q_1 l = - c_i \int_0^l D dc = \int_0^{c_i} D_0 (1 + \gamma c) dc = D_0 (c_i + 0.5 \gamma c_i^2) \quad 44$$

Natomist czasy opóźnień równaniem [80]

$$L_i = \frac{l^2}{6 D_0} \frac{1 + 0.25 \gamma c_i}{1 + 0.50 \gamma c_i} \quad 45$$

gdzie: c_i - stężenie penetranta w warstwie granicznej,

l - grubość membrany.

Dla tej samej membrany w tych samych warunkach można wyznaczyć, na podstawie rów. 44 i 45, stosunek strumieni oraz stosunek czasów opóźnień dla dwóch różnych prężności par.

$$\lambda_q = \frac{2c_1 + \gamma c_1^2}{2c_2 + \gamma c_2^2} \quad 46$$

$$\lambda_L = \frac{(1 + 0.25 \gamma c_1) (1 + 0.5 \gamma c_2)}{(1 + 0.25 \gamma c_2) (1 + 0.5 \gamma c_1)} \quad 47$$

Przy przyjętych założeniach powyższe równania upraszczają się do

$$\lambda_q = \frac{2 + \gamma c_1}{2\beta + \beta^2 \gamma c_1} \quad 48$$

$$\lambda_L = \frac{(1 + 0.25 \gamma c_1) (1 + 0.50 \gamma \beta c_1)}{(1 + 0.25 \gamma \beta c_1) (1 + 0.50 \gamma c_1)} \quad 49$$

Z rów. 45 oraz rów. 48 można wyznaczyć współczynnik dyfuzji przy zerowym stężeniu penetranta / D_0 / :

$$D_0^1 = \frac{l^2}{6L_1} \frac{1 + 0.5 A/B}{1 + A/B} \quad 50$$

$$D_0^2 = \frac{l^2}{6L_2} \frac{1 + 0.5\beta(A/B)}{1 + \beta(A/B)} \quad 51$$

$$\bar{D}_0 = \frac{D_0^1 + D_0^2}{2} \quad 52$$

gdzie: D_0^1, D_0^2 - wartości obliczone przy prężnościach par p_1 i p_2

$$A = 1 - \lambda_q \beta \quad 53$$

$$B = \beta^2 \lambda_q - 1 \quad 54$$

Wyznaczone w ten sposób współczynniki dyfuzji spełniają równanie Arrheniusa

$$\bar{D}_0 / T = D_0 / \omega \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad 55$$

Z równań 44, 45, 52 wyznaczono stężenie penetranta w warstewce granicznej oraz współczynnik χ :

$$c_i = M(2K - 1) \quad 56$$

$$\chi = \frac{4(1 - K)}{M(2K - 1)^2} \quad 57$$

gdzie: $M = \frac{l c_i}{D_0/T/}$ 57.1

$$K = \frac{6L_1 \bar{D}_0/T/}{l^2} \quad 57.2$$

Równanie Flory'ego -Hugginsa przy przyjętych założeniach upraszcza się do postaci :

$$\ln \frac{p_i}{p_0} = \ln v_i + 1 + \chi \quad 58$$

Ułamek objętościowy penetranta w warstewce granicznej związany jest ze stężeniem c_i równaniem [85]:

$$v_i = \frac{c_i}{1 + c_i} \quad 59$$

gdzie: c_i podane jest w cm^3 penetranta na 1 cm^3 polimeru dla $c_i \ll 1$ rów. 59 przybiera postać :

$$v_i = c_i \quad 60$$

Z równań 56, 58, 60 wyznaczono współczynnik χ :

$$\chi = \ln \left[\frac{\frac{p_i}{p_0}}{M(2K - 1)} \right] - 1 \quad 61$$

Wyznaczone z równań 57, 61 parametry γ i χ bezpośrednio opisują zjawisko transportu. Posługując się nimi można przewidywać zmiany strumienia spowodowane określoną zmianą prężności par. Rów. 62 /wyprowadzone z rów. 44, 58 / opisuje tę sytuację

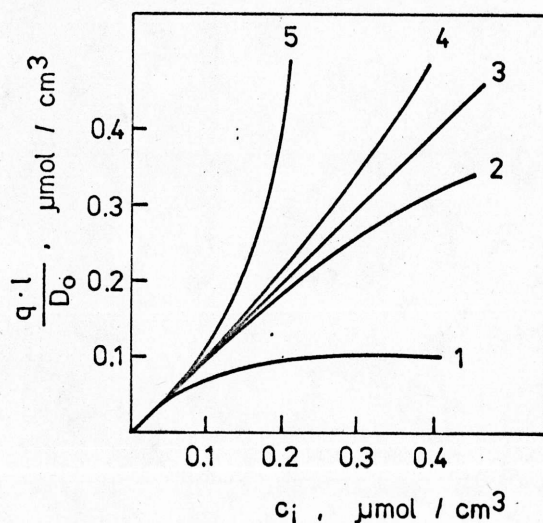
$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{2 \exp(1 + \chi)}{2 \exp(1 + \chi) + \frac{p_1}{p_0} \gamma} \beta + \frac{\gamma p_1/p_0}{2 \exp(1 + \chi) + \gamma p_1/p_0} \beta^2 \quad 62$$

W przypadku gdy współczynnik dyfuzji nie jest funkcją stężenia / $\chi = 0$ / zmiana strumienia jest równa zmianie prężności par; układ odpowiada liniowo na zadany impuls. W pozostałych przypadkach / $\chi < 0$ lub $\chi > 0$ / odpowiedź układu nie jest wprost proporcjonalna do zmiany prężności par. Zależność między γ a strumieniem wykazano rozważając zmiany strumienia w funkcji stężenia.

Przekształcając równanie 44 otrzymano;

$$\frac{q_1 l}{D_0} = c_i + 0.5 \gamma c_i^2 \quad 63$$

Na rys. 16 przedstawiono rozwiązanie powyższego równania stosując jako parametr współczynnik γ .



Rys. 16 . Zależność zredukowanego strumienia $\frac{q \cdot l}{D_0}$ / od stężenia penetranta w warstewce granicznej membrany c_i /
 1: $\beta = -5$, 2: $\beta = -1$, 3: $\beta = 0,4$; $\beta = 2$, 5: $\beta = 5$.

W zakresie małych stężeń można przyjąć, że c_i jest wprost proporcjonalne do prężności par. Zatem dla $\beta < 0$ następuje powolne ustalanie się przepływu wraz ze wzrostem prężności par. Dla dostatecznie małych β nie powinno się obserwować zmian ilości przeniesionej masy przez membranę mimo zastosowania znacznych gradientów stężeń. Odwrotne zjawisko zachodzi w przypadku gdy $\beta > 0$. Wtedy, zwiększenie prężności par powoduje znaczny wzrost strumienia, przewyższający zadany impuls /np. zwiększenie dwukrotne prężności par może spowodować czterokrotny wzrost strumienia/.

IV.3.1. Profil stężeniowy.

Zgodnie z II prawem Ficka zmiany stężenia w elemencie objętości w przypadku dyfuzji jednokierunkowej wyrażone są rów. 24

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

W stanie stacjonarnym w elemencie objętości membrany nie zachodzą zmiany stężenia

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad 64$$

Równanie 23.2 upraszcza się do postaci:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] = 0 \quad 65$$

Rozwiązanie powyższego równania różniczkowego sprowadza się do rozwiązania równania typu :

$$\frac{\partial D}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad 66$$

Dla liniowej zależności współczynnika dyfuzji od stężenia rozwiązaniem rów. 66 jest zależność :

$$c + 0.5 \gamma c^2 = (1 + 0.5 \gamma) - (1 + 0.5 \gamma) x \quad 67$$

gdzie: C - znormalizowane stężenie,

X - znormalizowana grubość membrany.

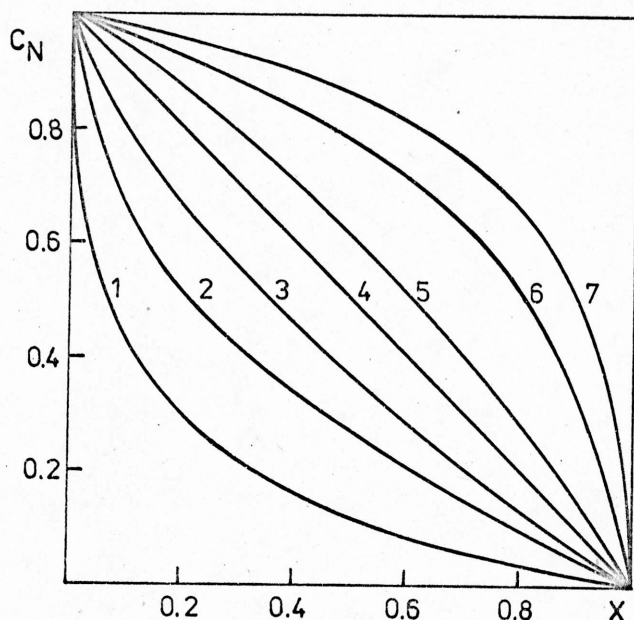
Funkcja 67 ma postać uwikłaną i jest mało przydatna przy określaniu stężenia w dowolnym miejscu membrany. Dlatego rozwiązując równanie 66 przyjęto eksponentialną zależność współczynnika dyfuzji od stężenia. Niżej przedstawiono kształt profilu stężeniowego gdy normalizacji poddano jedynie grubość membrany:

$$c_i = \frac{1}{\gamma} \ln \left[X (1 - \exp \gamma c_i) + \exp \gamma c_i \right] \quad 68$$

oraz gdy normalizowano i stężenie i grubość:

$$c = \frac{1}{\gamma} \ln \left[X (1 - \exp \gamma) + \exp \gamma \right] \quad 69$$

Na rys. 17 przedstawiono graficzny obraz profilu stężeniowego w przypadku gdy parametrem jest współczynnik γ .



Rys. 17. Profile stężeniowe penetranta w membranie.
1: $\gamma = -5$, 2: $\gamma = -2$, 3: $\gamma = -1$, 4: $\gamma = 0$, 5: $\gamma = 1$,
6: $\gamma = 3$, 7: $\gamma = 5$.

IV.3.2. Weryfikacja modelu.

Z równań 48, 49 otrzymano zależność:

$$L = \frac{(2P + \beta R)(R + P)}{(P + \beta R)(2P + R)}$$

gdzie: $P = \frac{q_2}{q_1} - \beta^2$

$$R = \beta - \frac{q_2}{q_1}$$

która posłużyła do weryfikacji modelu z rzeczywistością. Dla wartości λ_q określonej dla danego układu polimer-penetrant z rów. 49 można określić λ_L i porównać z λ_L otrzymanym bezpośrednio z doświadczenia.

IV.4. Dyfuzja par metanolu przez membrany.

W tabeli 9, 10 przedstawiono wartości q i L dla membran z PE oraz modyfikatu M-50

Tabela 9. Czasy opóźnień i strumienie dla membrany z PE o grubości 58 μm .

temp.K	L_1	L_2	$q_1 \times 10^4$	$q_2 \times 10^4$	q_2/q_1
308..	96	115	2.36	2.67	1.13
313..	71	84	3.03	3.51	1.16
318..	66	77	3.69	4.45	1.21
323.	58	66	4.40	5.52	1.25

L_1 i L_2 podano w sekundach,

q_1 i q_2 podano w μmolach metanolu na cm^2 powierzchni membrany i sekundę.

Tabela 10. Czasy opóźnień i strumienie dla membrany z M-50 o grubości 80 μm .

Temp. K	L_1	L_2	$q_1 \times 10^4$	$q_2 \times 10^4$	q_2/q_1
308.	794*	610	2.582*	4.14	1.60
313.	526	492	3.38	4.76	1.41
318.	428	437	4.00	5.56	1.39
323.	341	370	4.45	6.41	1.44

Symbolem* oznaczono wielkości ^{otrzymane} z pojedynczego pomiaru.

W kolejnej tabeli /tab.11/ przedstawiono obliczone wartości aktywności ciśnieniowych par metanolu.

Tabela 11. Aktywności ciśnieniowe par metanolu w komórce dyfuzyjnej.

Temp. K	308.	313.	318.	323.
p_1/p_0	0.1806	0.1510	0.1205	0.1006
p_2/p_0	0.2490	0.2080	0.1662	0.1382
p_2/p_1	1.379	1.377	1.379	1.374

p_1 , p_2 , p_0 - ciśnienia par w metanolu w temperaturze pomiaru odpowiednio dla serii 1 i 2 oraz ciśnienie pary nasyconej.

Obliczone wartości współczynników dyfuzji D_0 , stężeń w warstwie granicznej membrany c_i oraz współczynników γ i χ dla membran z PE i M-50 przedstawiono w tabeli 12, 13.

Tabela 12. Parametry opisujące proces dyfuzji w membranach z PE.

temperatura		308	313	318	323
c [$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$]	c_1	32.7	29.8	35.8	38.5
	c_2	47.5	44.0	53.3	57.4
$v \times 10^3$	v_1	1.34	1.22	1.48	1.58
	v_2	1.95	1.80	2.21	2.36
$D_0 \times 10^7$ [cm^2/s]		0.966	1.194	1.464	1.786
$\gamma \times 10^2$ [$\text{cm}^3/\mu\text{mol}$]		-3.13	-3.09	-2.91	-2.83
χ	χ_1	3.90	3.81	3.40	3.15
	χ_2	3.85	3.75	3.32	3.07

Tabela 13. Parametry opisujące proces dyfuzji w membranach z M-50.

temperatura		308	313	318	323
c [$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$]	c_1	254.2	208.3	198.4	172.4
	c_2	293.7	269.0	283.2	276.2
$v \times 10^3$	v_1	10.30	8.53	8.15	7.07
	v_2	11.85	11.00	11.66	11.38
$D_0 \times 10^8$ [cm^2/s]		3.891	4.629	5.476	6.448
$\gamma \times 10^3$ [$\text{cm}^3/\mu\text{mol}$]		-5.02	-6.03	-6.07	-6.52
χ	χ_1	1.96	1.87	1.69	1.66
	χ_2	2.04	1.94	1.66	1.60

D_0 - wartości przybliżone metodą najmniejszych kwadratów.

Otrzymanie dość dużych wartości parametru χ tłumaczyć można przybliżonym sposobem określania prężności par w komórce dyfuzyjnej. Dla obu typów membran obliczone parametry oddziaływań nie wykazują zależności od stężenia metanolu w danej temperaturze.

Wskazuje to na trafność przyjętego założenia o stałości χ . Przedstawione w powyższych tabelach dane wskazują na różny przebieg dyfuzji w membranach z PE lub M-50. Najbardziej widoczne są różnice współczynników dyfuzji oraz parametrów χ . Śledząc zmiany parametru χ wraz z temperaturą można, w przypadku obu typów membran, postawić tezę o lepszej mieszalności materiału membrany z penetrantem w wyższych temperaturach. Z tezy tej wynika wniosek, który można sformułować następująco: dla dobrych rozpuszczalników / $\chi = 0$ / współczynnik dyfuzji nie powinien wykazywać zależności stężeniowej. Im penetrant jest gorszym rozpuszczalnikiem tym powinno się obserwować zwiększenie / co do modułu / wartości parametru χ . W ten sposób wytłumaczyć można, na pozór sprzeczne, dane przedstawione przez Pragera [91] i Rogersa [78], którzy obserwowali zwiększenie / Prager / lub zmniejszenie / Rogers / parametru χ wraz ze wzrostem wartości χ . Kolejną wielkością charakteryzującą układ polimer-penetrant jest energia aktywacji. Dla membran z PE lub M-50 przedstawiono ją w tabeli 14.

Tabela 14. Energia aktywacji dyfuzji metanolu w membranach z PE lub z M-50 obliczona na podstawie rów. 55.

	PE	M-50
E_a [kJ/mol]	33.9	27.8

Przedstawione w tabelach 12, 13 wartości D_0 wskazują, że w przypadku membran wykonanych z modyfikatu na drodze dyfundujących cząsteczek metanolu znajdują się przeszkody opóźniające i hamujące ich ruchliwość.

Sharples [124] wykazał, że w przypadku polietylenu o strukturze sferolitycznej dyfuzja zachodzi głównie w obszarach międzysferolitycznych. W miejscach tych muszą zatem znajdować się przeszkody - domeny PKM. Jednocześnie wykazano, że strumienie w stanie stacjonar-

nym / tab. 9, 10 / są prawie równe. Świadczy to o występowaniu obszarów PE na drodze wędrówki cząsteczek metanolu, a co zatem idzie o nieciągłej fazie PKM.

W ten sposób opierając się na pomiarach dyfuzyjnych potwierdzono model otrzymany w wyniku badań strukturalnych.

IV.5. Weryfikacja modelu dyfuzji par metanolu przez membrany.

W celu sprawdzenia poprawności proponowanego modelu dyfuzji par obliczono z rów. 71 wartości λ_L i porównano z λ_L otrzymanym doświadczalnie. Wyniki przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Weryfikacja modelu dyfuzji na podstawie rów. 71.

temperatura		308	313	318	323
PE	λ_L^{ob}	1.13	1.11	1.08	1.06
	λ_L^{dos}	1.20	1.18	1.16	1.14
M-50	λ_L^{ob}	0.95	0.99	1.00	0.98
	λ_L^{dos}	0.77	0.94	1.02	1.08

Opierając się na rów. 62 obliczono zmiany strumieni q_2/q_1^{ob} spowodowane zmianami prężności par $P_2/p_1 = 1.38$ / tab. 11 /.

Wyniki przedstawiono w tabeli 16. Dla porównania w tabeli umieszczono wartości zmian strumieni otrzymane doświadczalnie q_2/q_1^{dos} .

Tabela 16 . Zestawienie obliczonych i rzeczywistych zmian strumieni dla membran z PE i M-50.

temp. K		308.	313.	318.	323.
PE	q_2/q_1 ^{ob}	1.38	1.38	1.38	1.38
	q_2/q_1 ^{doś}	1.13	1.16	1.21	1.25
M-50	q_2/q_1 ^{ob}	1.38	1.38	1.38	1.38
	q_2/q_1 ^{doś}	1.60	1.41	1.39	1.44

Przedstawione wyniki wskazują na dość dobrą zgodność modelu dyfuzji par przez membrany z rzeczywistymi zjawiskami zachodzącymi w trakcie procesu przenoszenia par metanolu.

V. Wnioski.

1. Szczerzenie kwasu metakrylowego na polietylenie inicjowane przez nadtlenek benzoilu zachodzi głównie na węglach trzeciorzędowych.
2. Powstająca w wyniku modyfikacji w roztworze cząsteczka kopolimeru szczepionego składa się z jednego łańcucha poli(kwasu metakrylowego) oraz z jednego łańcucha polietylenu.
3. Domeny poli(kwasu metakrylowego) są izolowane i rozmieszczone w obszarach międzysferolitycznych polietylenu.
4. Dyfuzja metanolu przez membrany wykonane z polietylenu modyfikowanego kwasem metakrylowym, do osiągnięcia stanu stacjonarnego przepływu, przebiega przy częściowym zatrzymaniu penetran- ta w obszarach zajętych przez poli(kwas metakrylowy).
5. Przedstawiony metematyczny model opisu zjawiska dyfuzji pozwala określić podstawowe parametry procesu z dwóch niezależnych pomiarów.

6. Przedstawiony model opisu zjawiska dyfuzji pozwala wyznaczyć parametry oddziaływań penetranta z materiałem, z którego wykonana jest membrana.
7. W szczególnych przypadkach membran otrzymanych z polimeru semikrystalicznego modyfikowanego innym polimerem, którego domeny stanowią oddzielną fazę, możliwe jest określenie struktury fazowej modyfikatu w oparciu o pomiary dyfuzyjne.
8. Membrany otrzymane z polietylenu modyfikowanego kwasem meta-krylowym, mimo widocznej różnicy w mechanizmach dyfuzji par metanolu nie nadają się do zastosowania jako membrany selektywne.

E. STRESZCZENIE.

W pracy przedstawiono trzy sposoby szczepienia kwasu metakrylowego na polietylenie: w stopie, spęcznionym żelu i w roztworze. Jako metodę modyfikacji wybrano kopolimeryzację w roztworze. Przeprowadzono dobór warunków syntezy określając czas i temperaturę, ilość monomeru, rodzaj inicjatora i rozpuszczalnika.

Za pomocą analizy statystycznej wykazano, że cząsteczki kopolimeru szczepionego zbudowane są średnio z jednego łańcucha poli(kwasu metakrylowego) oraz z jednego łańcucha polietylenu, przy czym średnia liczbowa masa cząsteczkowa frakcji PE posiadającej jeden łańcuch boczny PKM jest 1.7 razy większa niż średnia masa cząsteczkowa PE nieszczepionego.

Na podstawie pomiarów temperatur przejść fazowych oraz rozproszenia fali elektromagnetycznej /metoda WAXS i SALS/ opracowano fizyczny model budowy membran otrzymanych z modyfikatu.

Przedstawiono model zjawiska transportu par przez membrany umożliwiający, z dwóch niezależnych pomiarów, oznaczenie:

- współczynników dyfuzji,
- energii aktywacji procesu,
- współczynników χ ,
- współczynników oddziaływań χ penetranta z polimerem

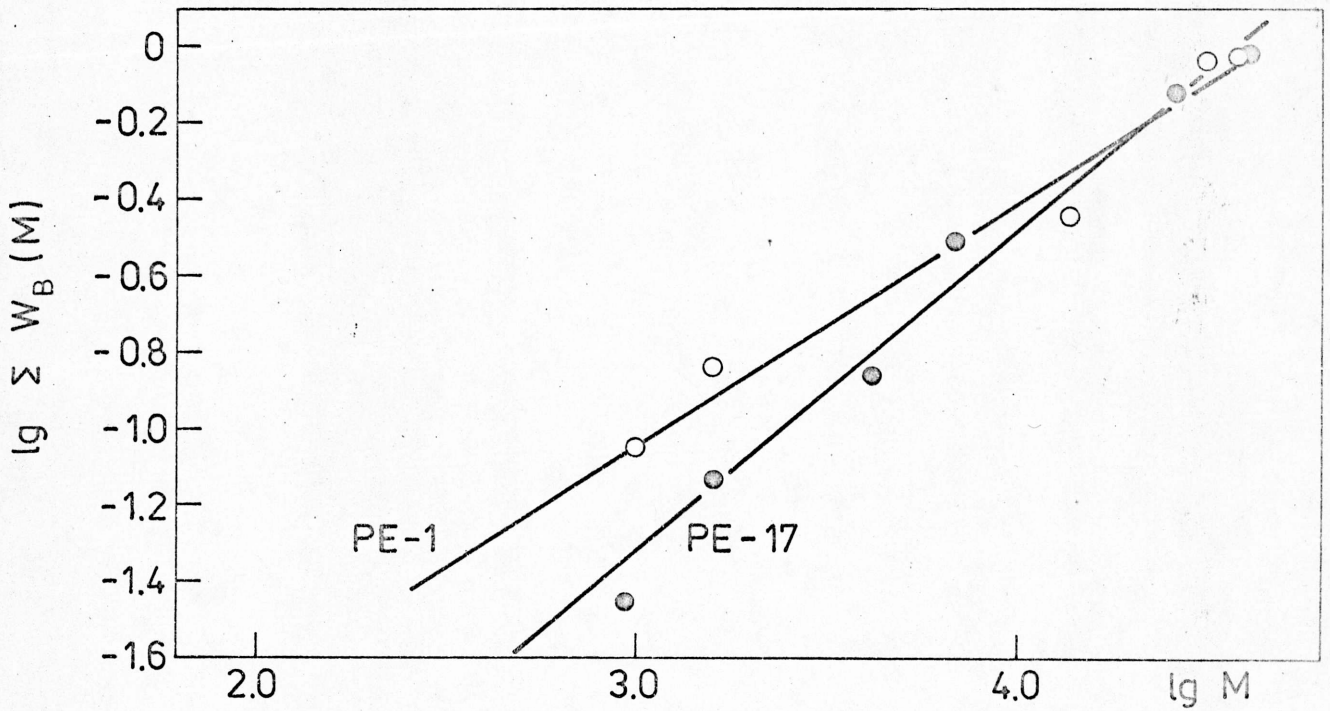
lub mieszaniną polimerów, z których wykonana jest membrana.

Badania zjawiska dyfuzji par metanolu przez membrany wykonane z modyfikatu, w oparciu o opracowany matematyczny model procesu, potwierdziły przyjęty uprzednio model budowy membran.

F. DODATKI.

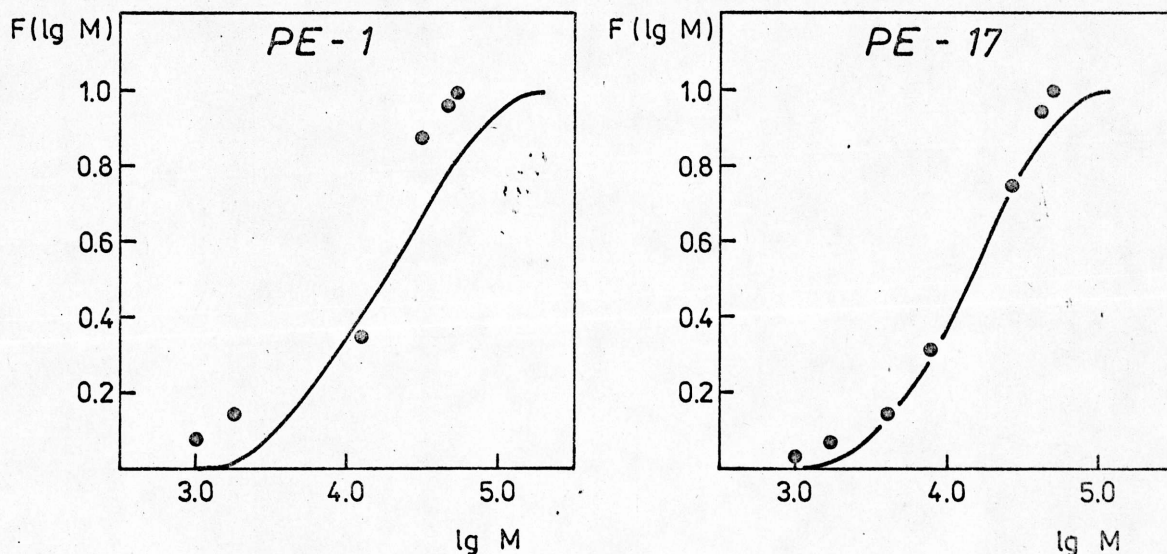
I. Dodatek 1.

Przedstawiając /rys.18/ na wykresie dwulogarytmicznym zależność dystrybuanty empirycznej od masy cząsteczkowej stwierdzono korelację liniową



Rys.18. Graficzna postać hipotezy o logarytmiczno-normalnym rozkładzie mas cząsteczkowych dla PE-1 i PE-17.

Na kolejnych rysunkach /19/ przedstawiono dystrybuanty rozkładów z próby i rozkładu teoretycznego dla PE-1 i PE-17



Rys. 19. Dystrybuanty rozkładów mas cząsteczkowych I ÷ PE-1, II ÷ PE-17

— dystrybuanta teoretyczna,
 ● dystrybuanta eksperymentalna.

Wyniki przedstawione na rys. 18 i 19 pozwoliły postawić hipotezę o logarytmiczno-normalnym rozkładzie mas cząsteczkowych obu polietylenów. Weryfikacji tak postawionej hipotezy zerowej H_0 dokonano posługując się testem χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$$

72

o $n-a-1$ stopniach swobody

gdzie: n - liczba pomiarów,

k - liczba klas,

n_i - liczebność klas,

p_i - prawdopodobieństwo teoretyczne w i -tej klasie,
 a - liczba parametrów, które należy oszacować.

W celu określenia p_i rozkłady z próby standaryzowano

$$u_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

73

Obliczone wartości statystyki χ^2 dla PE-1 i PE-17 przedstawiono w tabeli 17 i 18.

Tabela 17. Statystyka χ^2 dla PE-1.

x_i	u_i	p_i
2.9868	-2.4120	0.0218
3.1959	-2.0163	0.0522
4.1287	-0.2509	0.3866
4.5599	+0.5651	0.3401
4.6171	+0.6734	0.3180
4.6280	+0.6940	0.3136

n_i	p_i	np_i	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
2	0.3354	2.0124	0.0001
1	0.0522	0.3132	1.5060
1	0.3866	2.3196	0.7507
1	0.3401	2.0406	0.5306
1	0.3180	1.9080	0.4321
Suma			3.219

Przy obliczeniach połączono skrajne klasy /tab 17 B/.

Odczytana wartość χ^2 dla poziomu istotności 0.05 i dwóch stopni swobody wynosi

$$\chi^2_{2, 0.05} = 5.991$$

i jest mniejsza od wartości obliczonej. Nie ma zatem podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 .

Tabela 18. Statystyka χ^2 dla PE-17.

x_i	u_i	p_i	n_i	$n p_i$	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
2.9777	-2.3562	0.0248	1	0.1736	3.9339
3.1959	-1.9126	0.0640	1	0.4480	0.6801
3.6425	-1.0045	0.2409	1	1.6863	0.2793
3.8344	-0.6143	0.3303	1	2.3121	0.7446
4.4384	0.6139	0.3304	1	2.3128	0.7452
4.6171	0.9772	0.2475	1	1.7325	0.3097
4.6379	0.9992	0.2422	1	1.6954	0.2852
Suma					6.978

Odczytana wartość χ^2 dla poziomu istotności 0.05 i czterech stopni swobody wynosi

$$\chi^2_{4, 0.05} = 9.498$$

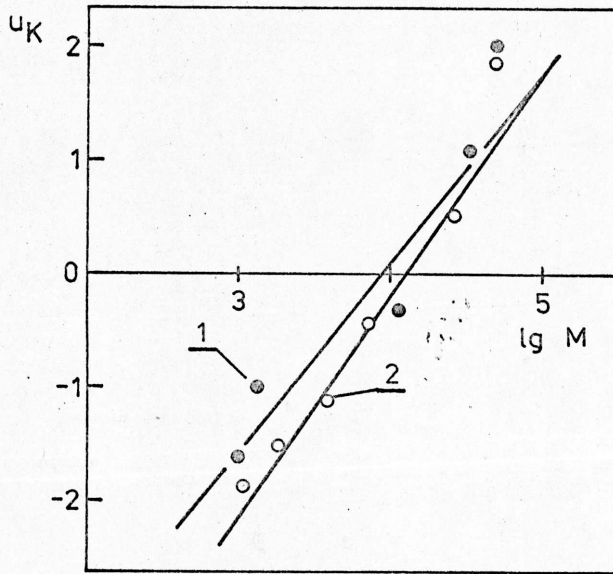
i jest większa od wartości obliczonej.

Nie ma zatem podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 .

Dość prostą metodą testowania hipotez o normalnym rozkładzie pewnej cechy w badanej populacji jest metoda graficzna [114]. Idea tej metody opiera się na założeniu równości między dystrybuantą empiryczną oraz teoretyczną. Wtedy

$$\Phi(u_i) = \Phi\left(\frac{x_i - \bar{x}}{s_i}\right) \quad 74$$

Przedstawiając zatem zależność $u_i = \alpha_i / x_i$ powinno się otrzymać linię prostą. Na rysunku /rys.20/ testowano w ten sposób hipotezę o rozkładzie normalnym lg M.



Rys. 20. Graficzna weryfikacja hipotezy o logarytmiczno - normalnym rozkładzie mas cząsteczkowych. ● - PE-1 /prosta 1/, ○ - PE-17 /prosta 2/.

Na podstawie przedstawionych wyników przyjęto, że rozrzuty mas cząsteczkowych obu polietylenów /PE-1 i PE-17/ spełniają rozkład logarytmiczno-normalny.

II. Dodatek 2.

Porównując oba rozkłady /dla PE-1 i PE-17/ postawiono hipotezę H_0 o równości wartości średnich oraz o równości wariancji obu MWD. Weryfikacji powyższej hipotezy dokonano w oparciu o testy t-Studenta i F-Sendecora.

Test F-Sendecora.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{dla } s_1^2 > s_2^2 \quad 75$$

z $n_1 - 1$ i $n_2 - 1$ stopniami swobody, n_1 i n_2 są liczebnościami prób, w których oszacowane wariancje wynoszą s_1^2 i s_2^2 odpowiednio.

Przy porównaniu prób o różnej liczebności $/n_1 \neq n_2/$ funkcja testowa ulega zmianie:

$$F = \frac{n_1 (n_2 - 1)}{n_2 (n_1 - 1)} \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad 76$$

W przypadku PE-1 i PE-17 obliczona wartość statystyki wynosiła $F = 1.187$.

Odczytana z tablic rozkładu F-Sendecora wartość krytyczna dla poziomu istotności 0.05 oraz dla $r_1=5$ i $r_2=6$ stopni swobody wynosiła $F_{0.05} = 4.39$. Jest ona większa od wartości obliczonej, zatem nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o równości wariancji.

Test t - Studenta.

Funkcja testowa dla testu t-Studenta przy rozdzielonych zmiennych ma postać:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\left[\frac{n_1 s_1^2 + n_2 s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \right]^{0.5} \left[\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right]} \quad 77$$

z $n_1 + n_2 - 2$ stopniami swobody.

Po podstawieniu odpowiednich wartości otrzymano $t = 1.3167$.

Z tablic rozkładu t-Studenta odczytano wartość krytyczną.

$$t_{11, 0.05} = 2.201$$

Jest ona większa od wartości obliczonej. Nie ma zatem podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich.

W ten sposób została znaleziona jednoznaczna odpowiedź na pytanie o działaniu NB na PE. Nadtlenek ten nie powoduje istotnych zmian /w warunkach przeprowadzonego eksperymentu/ w rozkładzie mas cząsteczkowych mimo, że obserwuje się zmiany w wyznaczonej średniej masie cząsteczkowej całego polimeru /tab.2, 3/.

III. Dodatek 3.

Kotaka [5] proponuje wyznaczać średnią rzeczywistą gęstość szczeplenia w oparciu o równ. 11. Wydaje się jednak, że dla małej zawartości g-KM ^{w modyfikacie,} oraz przy dużych rozrzutach mas cząsteczkowych PE sposób ten jest obarczony dużym błędem. Z tego powodu zaproponowano inny sposób obliczeń.

Z definicji-średnia rzeczywista gęstość szczeplenia to liczba cząsteczek g-KM przypadających na tę liczbę cząsteczek PE, która uległa szczepleni.

$$\langle m^G \rangle_n = \frac{n_{PKM}^G}{\sum_i n_{PE}^i} \quad 78$$

gdzie: n_{PE}^i - liczba cząsteczek PE i-krotnie szczeplonych.

W rozważanym przypadku udziały wagowe cząsteczek o więcej niż trzech łańcuchach g-KM są mniejsze od 0.01. Zatem w sumie mianownika równ. 78 uwzględniono trzy pierwsze wyrazy:

$$\langle m^G \rangle_n = \frac{n_{PKM}^G}{n_{PE}^1 + n_{PE}^2 + n_{PE}^3} \quad 79$$

Równ. 79 można zapisać

$$\langle m^G \rangle_n = \frac{W^G / \langle M^G \rangle_n}{W^1 / \langle M_1 \rangle_n + W^2 / \langle M_2 \rangle_n + W^3 / \langle M_3 \rangle_n} \quad 80$$

gdzie: W^i - masa frakcja PE i-krotnie szczeplonego o średniej masie cząsteczkowej $\langle M_i \rangle_n$,

W^G - masa g-KM w modyfikacie,

$\langle M^G \rangle_n$ - średnia masa cząsteczkowa PKM.

które po wprowadzeniu równ. 12 przybiera postać:

$$\langle m^G \rangle_n = \frac{q}{\sum_{i=1}^3 W_i / \langle M_i \rangle_n}$$

81

IV. Dodatek 4.

Badano przebieg funkcji $I(V_V)$ wyrażonej równ. 31.2 / w zależności od kąta μ .

$$\frac{\partial I(V_V)}{\partial \mu} = 2k V^2 \left[(d_t - d_s) A + (d_r - d_s) B - (d_t - d_r) \cos^2 \mu C \right] \cdot 2 (d_t - d_r) \sin \mu \cos \mu$$

82

gdzie: $A = (2 \sin U - U \cos U - \text{Si } U) \left(\frac{3}{U} \right)^2$

$$B = \text{Si } U - \sin U$$

$$C = (4 \sin U - U \cos U - 3 \text{Si } U) \cos^2 (\theta/2)$$

Warunkiem koniecznym występowania ekstremum funkcji $I(V_V)$ jest zerowanie równania 82.

Zachodzi to gdy:

$$\mu = 0 \quad \text{i} \quad \mu = \pi/2$$

lub

$$\mu = \arccos \left[\frac{d_t^A + d_r^B}{C(d_t - d_r)} - \frac{A + B}{C(d_t - d_r)} d_s \right]^{0.5}$$

83

Równ. 83 można przedstawić w postaci:

$$\cos^2 \mu = -k_1 d_s + k_2$$

84

Polaryzowalność jest proporcjonalna do objętości, zatem

$$\cos^2 \mu = -k_1 \frac{V_{PKM}}{V_{am}} + k_2'$$

85

gdzie: V_{PKM} - udział objętościowy PKM w modyfikacji,

V_{am} - udział objętościowy części amorficznej PE.

Uprzednio nie stwierdzono zmian w krystaliczności PE, co pozwoliło zaniedbać w rów. 85 V_{am} . Jednocześnie V_{PKM} ze względu na niemieszalność obu polimerów można przedstawić za pomocą stężenia PKM. Ostatecznie równ. 85 ma postać:

$$\cos^2 \mu = k_2'' - k_1'' c \quad 86$$

gdzie: c - stężenie g-KM w próbce.

W przypadku gdy stężenie wyrażone jest w molach/cm³ a kąt μ w radianach prosta regresji obliczona metodą najmniejszych kwadratów ma postać:

$$\cos^2 \mu = 0.8193 - 973.99 c \quad 87$$

a współczynnik determinacji wynosi:

$$r^2 = 0.9219$$

G. LITERATURA.

1. A.Solecki - "Rozdzielanie mieszanin. Metody niekonwencjonalne"
WNT 1972
2. R.L.Lacey, S.Loeb - "Industrial processing with membranes"
tłum. ros., Mir, Moskwa 1976
3. Y.Ikada - Polym.Adv.Sci., 29 , 47 / 1979 /
4. L.H.Tung, R.H.Wiley - J.Polym.Sci., A-2, 11 , 1414 / 1973 /
5. T.Kotaka - Makromol.Chem., 177 , 159 / 1976 /
6. J.P.Kennedy - J.Appl.Polym.Sci., Appl.Polym.Symp., 30 , 1/1977/
7. R.Rado - "Reakcje polimeów inicjowane przez nadtlenki"
WNT, Warszawa 1974
8. N.J.Burlant, A.S.Hoffman - "Block and Graft Polymers "
tłum. ros., Mir, Moskwa 1963
9. M.Dole, F.Cracco - J.Phys.Chem., 66 , 193 /1962/
10. M.Dole, C.Keeling, D.G.Rose - J.Am.Chem.Soc., 76 , 4304 /1954/
11. T.Seguchi, N.Takamura - J.Polym.Sci., A-2, 12 , 1671 /1974/
12. T.Seguchi, N.Takamura - J.Polym.Sci., A-2, 12 , 1953 /1974/
13. J.Palinec, M.Lazar, Z.Manasek, - J.Polym.Sci., C-16, 1113/1967/
14. F.Severini, M.Pegoraro, C.Tarazzini, G.Aurello - J.Polym.Sci.,
C-16, 2805 /1967/
15. J.K.Ricke, G.H.Hart - J.Polym.Sci., C-1, 117 /1963/
16. J.K.Ricke, C.Moor - pat.francuski 1255917 /1963/
17. F.M.Rugg, J.E.Potts - pat. USA 2970129 /1961/
18. H.Peneti, M.Pegoraro - J.Appl.Polym.Sci., 22 , 3213 /1978/
19. F.Sundari - J.Appl.Polym.Sci., 22 , 3163 /1978/
20. J.K.Ricke, C.Moor - pat. włoski 619444 /1961/
21. H.Czarczyńska, W.Trochimczuk - komunikat wygłoszony na Międzynarodowej Konferencji "Modifit Polymers, their Preparation and Properties" Bratysława 1975
22. M.Pegoraro, A.Peneti - Desalination, 26 , 63 /1978/
23. F.Horii, Y.Ikada, Y.Sakurada - J.Polym.Sci., A-1, 12, 323/1974/
24. Y.J.Shur, B.Ranby - J.Appl.Polym.Sci., 19, 1337 /1975/,
J.Appl.Polym.Sci., 20, 3121 /1976/

25. P.J.Flory, B.E.Eichinger, R.A.Orwoll, *Macromolecules*, 1 287 /1968/
26. A.A.Tager - *Vysokomol.Soedin.*, 19 , 1659 /1977/
27. A.G.Svarc - *Kolloid Zur.*, 18 , 755 /1956/
28. M.Kozłowski, T.Skowroński, W.Łaskawski, J.Pigłowski, *Prace naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej*, Nr 15, *Studia i Materiały* 12, 1974
29. B.Schneier - *J.Appl.Polym.Sci.*, 17 , 3175 /1973/
30. J.F.Rabek - "Experimental Methods in Polymer Chemistry, A Wiley Intersci. Pub., Chichester - New York - Brisbane - Toronto 1980
31. M.Kryszewski, J.Patora, A.Szymańska - *Polimery*, 12 , 453/1967/
32. T.Hashimoto, T.Sakai - *J.Polym.Sci.*, A-2, 16 , 1965/1978/
33. P.K.C.Pillai, Rashimi - *J.Polym.Sci.*, A-2, 17 , 1731 /1979/
34. P.Fischer, P.Rühl - *J.Polym.Sci.*, A-2, 14 , 531 /1976/
35. B.Hilczer, J.Małecki - "Elektrety" PWN, Warszawa 1980
36. N.P.Plate, K.B.Shibaev - *J.Polym.Sci., Macromol.Rev.*, 8, 117/1974/
37. H.K.Weish - *J.Polym.Sci.*, A-2, 8 , 289 /1970/
38. J.Van der Schueren - *J.Polym.Sci.*, A-2, 15, 873 /1977/
39. L.P.McMaster - *Macromolecules* 6 , 760 / 1973 /
40. R.S.Stein - w "Polymer Blends" ed. D.R.Paul, S.Newman, Academic Press, New York - San Francisco - London 1978
41. M.Kerker - "The Scattering of Light and other electromagnetic radiation", Academic Press, New York - London 1969
42. R.S.Stein, G.L.Wilkes - w "Structure and Properties of Oriented Polymers" ed. J.M.Ward, A.Halsted Press, New York - Toronto 1975
43. H.R.Kruyt - "Colloid Science", Elsevier Pub.Com., Amsterdam - London - New York 1952
44. B.F.Conaghan, S.L.Rosen - *Polym.Eng.Sci.*, 12 , 134 /1972/
45. W.Heller, H.L.Bhathanger, M.Nagakaki - *J.Chem.Phys.*, 36, 1163/1962/
46. S.U.Shugolev, W.J.Klenin - *Vysokomol.Soedin.*, 12, 2809/1971/
47. S.U.Shugolev, W.J.Klenin - *Optika i spekroskopia*, 31, 794/1971/
48. H.W.Storkweather - *J.Polym.Sci.*, A-2, 2 , 499 /1964/
49. J.J.Keane, R.S.Stien - *J.Polym.Sci.*, 20 , 327 /1956/

51. M. Goldstein, E. R. Michalik - J. Appl. Phys., 26, 1450 /1955/.
50. B. G. Rånby, J. Polym. Sci., C-51, 89 /1975/.
52. R. S. Stein, P. R. Wilson - J. Appl. Phys., 33, 1914 /1962/.
53. S. Clogh, J. J. Van Aartsen, R. S. Stein - J. Appl. Phys., 36, 3072 /1965/.
54. D. Yoon, R. S. Stein - J. Polym. Sci., A-2, 12, 735 /1974/.
55. S. Karesh, J. M. Schultz - Polym. Eng. Sci., 9, 5 /1969/.
56. G. W. Urbańczyk - "Izyka włókna", WNT, Warszawa 1970.
57. W. P. Butkov, W. P. Worobiev - Vysokomol. Soedin., 16, 2584 /1974/.
58. C. Robinson - Trans. Faraday Soc., 42B, 12 /1946/.
59. G. S. Hartley - Trans. Faraday Soc., 45, 820 /1959/.
60. J. Crank, G. S. Park - "Diffusion in Polymers" Academic Press, London-New York 1968.
61. F. Bueche - "Physical Properties of Polymers" Interscience Publishers, New York 1962.
62. S. Chandrasekhar - Rev. Mod. Phys., 15, 1 /1943/.
63. M. H. Cohen, D. Turnbull - J. Chem. Phys., 31, 1164 /1959/.
64. D. R. Paul, A. T. Di Benetto - J. Polym. Sci., C-10, 17 /1965/.
65. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto - Trans. Faraday Soc., 56, 424 /1960/.
66. P. Meares - J. Polym. Sci., 27, 391 /1958/.
67. T. Kwei, W. Arnheim - J. Polym. Sci., A-2, 2, 1873 /1964/.
68. A. K. Dolittle - J. Appl. Phys., 22, 1971 /1951/.
69. R. J. Pace, A. Datyner - J. Polym. Sci., A-2, 17, 437 /1979/.
70. R. M. Barrer - J. Phys. Chem. Wash., 61, 178 /1957/.
71. W. W. Brandt - J. Phys. Chem. Wash., 63, 1080 /1959/.
72. R. E. Barker, R. C. Tsai, R. A. Willency - J. Polym. Sci., C-63, 109 /1978/.
73. T. Alfrey, E. F. Garnee, W. G. Lloyd - J. Polym. Sci., C-12, 249 /1966/.
74. H. B. Hopfenberg, D. R. Paul - w "Polymer Blends" ed. D. R. Paul, S. Newman, Academic Press, New York-San Francisco-London 1978.
75. A. L. Frisch - J. Polym. Sci., B-3, 13 /1965/.
76. R. H. Peters - w "Diffusion in Polymers", ed. J. Crank, G. S. Park - Academic Press, London-New York 1968.

77. J.Klein, B.J.Briscoe - J.Polym.Sci., A-2, 15, 2065 /1977/.
78. C.E.Rogers, V.Stannett, M.Szwarc - TAPPI Monograph Series No 23, 78 /1962/.
79. O.F.Bielajev, W.S.Woewodskij, D.M.Bezrukownikowa, B.A.Majelis-Vysokomol.Soedin., 28, 1345 /1976/.
80. A.Aitken, R.M.Barrer - Trans.Faraday Soc., 51, 116 /1957/.
81. R.J.Kokes, F.A.Long - J.Am.Chem.Soc., 75, 6142 /1953/.
82. F.Meares - w "Polymers: Structure and Bulk Properties", D.Van Nostrand Company Ltd., London-Toronto-New York 1965.
83. A.L.Frisch - J.Phys.Chem., 61, 93 /1957/: J.Phys.Chem., 62, 401 /1958/.
84. A.Peterlin - w "Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors and Liquids", ed.H.B.Hopfenberg Plenum Press, New York 1974.
85. C.E.Rogers, V.Stannett, M.Szwarc J.Polym.Sci., 45, 61 /1960/.
86. A.Peterlin, J.L.Williams, V.Stannett - J.Polym.Sci., A-2, 5 /1967/.
87. J.L.Williams, A.Peterlin - J.Polym.Sci., A-2, 9, 1483 /1971/.
88. T.Asada, S.Onogi - J.Colloid, Sci., 18, 784 /1963/.
89. A.W.Myers, J.A.Myers, C.E.Rogers, V.Stannett, M.Szwarc-TAPPI, 44, 1961 /1961/.
90. M.J.Hayers, C.S.Park - Trans.Faraday Soc., 51, 1134 /1955/.
91. S.Prager, F.A.Long - J.Am.Chem.Soc., 73, 4072 /1951/.
92. J.A.Barrie, B.Platt - J.Polym.Sci., 4, 303 /1963/.
93. J.D.Williams, V.Stannett - J.Polym.Sci., A-2, 4, 593 /1966/.
94. B.H.Zimm, J.L.Landberg - J.Phys.Chem.Wash., 60, 435 /1956/.
95. P.E.Rause - J.Am.Chem.Soc., 69, 1068 /1947/.
96. R.M.Barrer, J.A.Barrie - J.Polym.Sci., 28, 377 /1958/.
97. M.Pegoraro, M.Nascimene, G.Pagani, A.Penati, -Europ.Polym.J., 14, 539 /1978/.
98. H.Yasuda, V.Stannett - J.Polym.Sci., 57, 907 /1962/.
99. W.J.MacKnight, L.W.McKenna, B.E.Read, R.S.Stein - J.Phys.Chem. 1122 /1968/.
100. T.K.Kwei, T.T.Wang - w "Polymer Blends" ed.D.R.Paul, S.Newman-Academic Press, New York-San Francisco-London 1978.
101. R.S.Stein - w "Structure and Properties of Polymer Films" ed. R.W.Lenz, R.S.Stein - Plenum Press, New York-London 1973.

102. R.Gajek, W.Trochimczuk - J.Polym.Sci., A-2, /1980/ w druku.
103. E.Otocka, T.K.Kwei - Macromolecules, 1, 244 /1968/.
104. N.M.Wiederhorn, A.R.Brown - J.Polym.Sci., 8, 651 /1952/.
105. P.M.Henry - J.Poly.Sci., 36, 3 /1959/.
106. R.Hoseman, - Polymer, 3, 349 /1962/.
107. J.P.Hermans, A.Weidinger - Makromol.Chem., 44/46, 24 /1961/.
108. B.E.Warren - J.Appl.Phys., 12, 375 /1941/.
109. K.D.Ziegel, H.K.Frensdorff, D.E.Blair - J.Polym.Sci., A-2, 7, 809 /1969/.
110. J.Izydorzycyk, J.Salwiński - komunikat wygłoszony na Jubileuszowym Zjeździe PTCh i SIITPCh 1979.
111. J.Matys - praca doktorska, Politechnika Wrocławska 1981 w druku.
112. K.Pigoń, Z.Ruziewicz - "Chemia fizyczna" PWN Warszawa 1980.
113. J.Brandrup, E.H.Immergut - "Polymer Handbook", A.Wiley Interscience Publication, New York-London-Sydney-Toronto 1975.
114. J.Czerwiński, A.Iwasiewicz, Z.Paszek, A.Sikorski - "Metody statystyczne w doświadczalnictwie chemicznym" Warszawa 1974.
115. D.Feldman, M.Rusu - Mater.Plast., /Bucharest/, 6, 8 /1969/.
116. D.J.Stein, R.H.Jung, K.H.Illers, H.Hendus - Angew.Makromol.Chem., 36, 89 /1974/.
117. S.Krause - J.Makromol.Sci., C-7, 251 /1972/.
118. D.O.Hummel - "Atlas der Kunststoff-Analyse, Hochpolymere und Harze", Carl Hanser Verlag, München und Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Bergstr. 1968.
119. W.G.Baranov, T.J.Wolkov, A.A.Shepielewsky - Vysokomol.Soedin., 9, 1876 /1967/.
120. P.J.Flory - "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press., Ithaca /1953/.
121. E.J.Słowiński, H.Walter, R.L.Miller - J.Polym.Sci., 19, 353 /1956/.
122. D.E.Weiss, J.Inst.Eng.Austr., 37, 193 /1965/.
123. H.D.Kheit, F.J.Padden, R.G.Vadimsky - J.Polym.Sci., A-2, 4, 267 /1966/.
124. A.Sharple, - w "Polymer Science" ed.A.D.Jenkins, North Holland Publishing Co., Amsterdam-London 1972.
125. J.Ostrowska - praca doktorska, Uniwersytet M.Kopernika, Toruń 1980.

126. D.R.Paul - w "Polymer Blends" ed. D.R.Paul, S.Newman
Academic Press, New York - San Francisco - London 1978
127. R.L.Scott - J.Chem.Phys., 17 , 279 /1949/
128. S.Krause - w "Polymer Blends" ed. D.R.Paul, S.Newman
Academic Press, New York - San Francisco - London 1978
129. D.S.Kaplan - J.Appl.Polym.Sci., 20 , 2615 /1976/
130. A.J.Staverman - w "Biological and Artificial Membranes and
Desalination of Water" ed. R.Passino, Elsevier Pub.Co.,
Amsterdam - Oxford - New York 1976
131. E.Sélégny - w "Charged Gels and Membranes" ed. E.Sélégny
D.Reider Pub.Co., Dordrecht - Boston 1976
132. C.McCallum, P.Meares - w "Biological and Artificial Membranes
and Desalination of Water" ed. R.Passino, Elsevier Pub.
Co., Amsterdam - Oxford - New York 1976
133. T.P.Schatzki - Polymer Preprints 6 , 646 /1965/
134. J.A.Brydson - w "Polymer Science" ed. A.D.Jenkins, North-
-Holland Pub.Co., Amsterdam - London 1972
135. T.Hashimoto, A.Todo, H.Itoi, H.Kawai - Macromolecules 10, 377
/1977/
A.Todo, T.Hashimoto, H.Kawai - J.Appl.Cryst., 11, 558 /1978/
136. W.J.MacKnight, F.E.Karasz, J.R.Fried - w "Polymer Blends"
ed. D.R.Paul, S.Newman Academic Press New York - San Fran-
cisco - London 1978
137. Y.J.Shur - materiały niepublikowane

Lista odbiorców

liczba egz.

1. Prof. dr hab. Anna Narębska
Uniwersytet Mikołaja Kopernika 1
2. Prof. dr hab. Maciej Leszko
Uniwersytet Jagielloński 1
3. Doc. dr inż. Witold Trochimeczuk
Politechnika Wrocławska 1
4. Biblioteka Główna 1
5. Dokumentacja Instytutu 1
6. ZB - 4 1
7. Autor 1

razem 7