

MARIAN ŻENKIEWICZ

Akademia Bydgoska im. Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
Instytut Techniki, Zakład Inżynierii Materiałowej
85-064 Bydgoszcz, ul. Chodkiewicza 30
e-mail: marianzenkiewicz@ic.torun.pl

Wybrane zagadnienia modyfikowania materiałów polimerowych za pomocą promieniowania elektronowego o dużej energii

SOME PROBLEMS OF POLYMERIC MATERIALS MODIFICATION WITH HIGH ENERGY ELECTRON RADIATION

Summary — Some problems concerning the titled subject, including the characteristics of results of electron radiation interaction with polymers, were presented. Significance of crosslinking and degradation processes dependently on the modification purpose has been marked. Attention has been paid to dependence of radiation results on the type of material irradiated as well as to importance of polymeric blends' modification causing significant improvement of the functional properties of a material. Present trends of application of electron irradiation, used for elaboration of new methods of materials' production and their new grades' preparation, were presented. It has been stated that one of such direction can be the use of electron irradiation in modern technologies of plastic wastes' utilization.

Key words: polymeric materials, electron irradiation, modification of polymers, new applications.

Badania wpływu metod chemicznych i promieniowania jonizującego na zmiany struktury materiałów polimerowych prowadzi się od ponad pięćdziesięciu lat w wielu ośrodkach akademickich i w koncernach przemysłowych na całym świecie. Są one naturalną kontynuacją pionierskich prac nad promieniotwórczością, rozpoczętych przez Marię Skłodowską-Curie i Piotra Curie ponad sto lat temu i odkrycia w 1898 roku dwóch pierwiastków promieniotwórczych — radu i polonu. Po okresie nadmiernych oczekiwań, jakie towarzyszyły tym badaniom w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku, skoncentrowano je głównie w tych obszarach, gdzie istnieją realne szanse praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników. Wraz z rozwojem wiedzy o skutkach wpływu promieniowania jonizującego na materię ujawniają się coraz to nowe możliwości zastosowań technologii radiacyjnych w przemyśle [1—3].

W początkowym okresie badań korzystano z naturalnych źródeł promieniowania zawierających rad lub radon. Wraz z rozwojem techniki zostały one wyparte przez stosowane obecnie izotopowe źródła promieniowania gamma [takie jak kobalt (^{60}Co) lub, w mniejszym zakresie, cez (^{137}Cs)] i źródła promieniowania elektronowego, jakimi są akceleratory elektronów. Aktualnie źródła izotopowe wykorzystuje się głównie w procesach pasteryzacji radiacyjnej żywności i materiałów me-

dycznych, natomiast akceleratory — w celu modyfikowania materiałów polimerowych. Istotną różnicą między tymi dwoma rodzajami źródeł promieniowania jest to, że promieniowanie gamma wnika głębiej w modyfikowany materiał, natomiast czas napromieniania (w odniesieniu do takich samych wartości dawek) jest znacznie krótszy w przypadku promieniowania elektronowego [3—5].

Podstawowe parametry akceleratorów to moc oraz energia kinetyczna generowanych elektronów. Moc zawiera się w przedziale 5—300 kWh, a energia elektronów przybiera wartości od 50 keV do 15 MeV. W zależności od tej energii wyróżnia się akceleratory niskoenergetyczne (do 0,3 MeV), średnioenergetyczne (0,3—2 MeV) i wysokoenergetyczne (>2 MeV). Wraz ze wzrostem energii elektronów zwiększa się głębokość ich wnikiwania w modyfikowany materiał, a wraz z mocą akceleratora zwiększa się wydajność procesu modyfikowania. Dlatego do modyfikowania folii tworzywowych lub innych produktów cienkościennych należy stosować akceleratory niskoenergetyczne, natomiast do modyfikowania wytworów grubościennych (>5 mm) wymagane są już akceleratory wysokoenergetyczne. Istnieje wiele różnych typów i odmian akceleratorów elektronów, których charakterystyki przedstawiono w opracowaniach [3, 4].

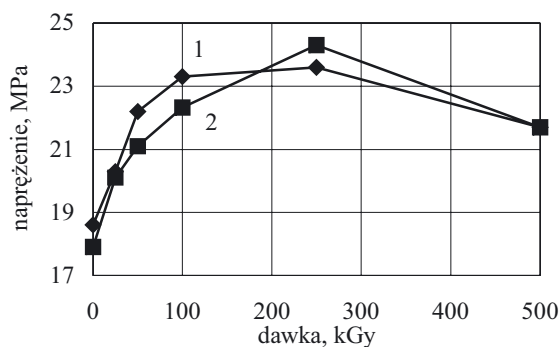
Oddziaływania promieniowania gamma i elektronowego z materią są podobne. Polegają one na przekazywaniu energii fotonów lub elektronów wnikałych w modyfikowany materiał głównie elektronom znajdującym się na zewnętrznych orbitalach atomów tego materiału. Efektem wymiany energii jest powstawanie w modyfikowanym materiale jonów dodatnich i wolnych elektronów (wówczas gdy elektrony są wybijane z orbitali) lub powstawanie wzbudzonych atomów (wówczas gdy elektrony te są przemieszczane na orbitale o większej energii). Te właśnie jony i wzbudzone atomy (lub cząsteczki), zwane produktami pierwotnymi radiolizy, dają początek reakcjom powodującym zmiany struktury materiału napromienianego i prowadzącym do powstania produktów wtórnych radiolizy. Pod wpływem promieniowania jonizującego w polimerach zachodzą reakcje syntezy, sieciowania, degradacji i modyfikowania ich właściwości fizykochemicznych [5].

Promieniowanie jonizujące działa szkodliwie na organizmy żywe, co z jednej strony wykorzystuje się w procesach pasteryzacji radiacyjnej różnych materiałów i żywności, ale z drugiej strony wymaga zachowania odpowiednich środków ostrożności przez personel obsługujący źródła promieniowania. W szczególności promieniowanie jonizujące powoduje uszkodzenia łańcuchów DNA, prowadzące w przypadku większości mikroorganizmów do natychmiastowej śmierci [6, 7].

NIEKTÓRE EFEKTY ODDZIAŁYWANIA PROMIENIOWANIA ELEKTRONOWEGO NA POLIMERY

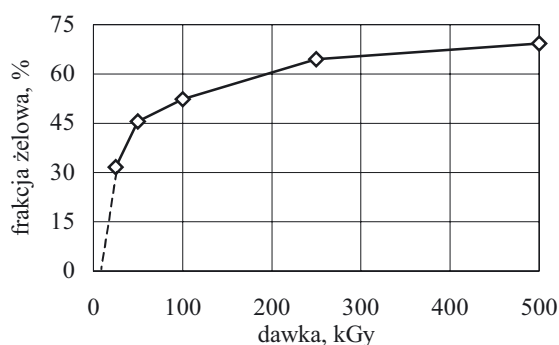
Ze względu na rodzaj polimeru i skutki oddziaływania promieniowania elektronowego można wyróżnić trzy podstawowe przypadki, mianowicie wzrost, zmniejszenie lub brak zmiany średniego ciężaru cząsteczkowego danego polimeru. Przypadek pierwszy dotyczy polimerów sieciujących pod wpływem promieniowania, drugi występuje wówczas gdy promieniowanie elektronowe powoduje degradację polimeru, a trzeci ma miejsce wtedy gdy polimer jest odporny na działanie tego promieniowania. Przewidywany wyżej podział jest wyidealizowany, gdyż w większości polimerów procesy sieciowania i degradacji przebiegają jednocześnie z różną wydajnością [3, 5].

Procesy sieciowania i degradacji wykorzystuje się w różnych celach. Takie właściwości polietylenu małej gęstości (PE-LD) jak wytrzymałość mechaniczna (statyczna i dynamiczna), współczynnik sprężystości wzdłużnej, odporność na ścieranie, twardość, odporność chemiczna, wytrzymałość dielektryczna, odporność cieplna bądź przepuszczalność par i gazów, ulegają istotnej poprawie wskutek sieciowania. Na rysunku 1 przedstawiono wyniki naszych badań dotyczących zależności naprężenia przy zerwaniu folii z PE-LD od dawki promieniowania elektronowego [8]. Naprężenie to wzrasta w obu wzajemnie prostokątnych kierunkach w podobny sposób wraz ze zwiększaniem dawki pro-



Rys. 1. Wpływ dawki promieniowania elektronowego na naprężenie przy zerwaniu folii z PE-LD: 1 — kierunek wytłaczania folii, 2 — kierunek prostopadły do poprzedniego [8]

Fig. 1. Effect of electron irradiation dose on stress at break of PE-LD film: 1 — direction of film extrusion, 2 — direction perpendicular to the previous one [8]

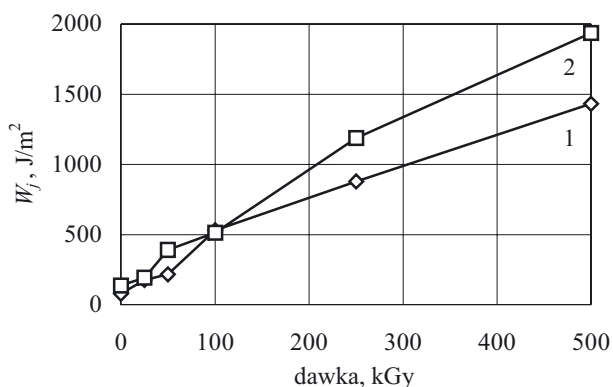


Rys. 2. Wpływ dawki promieniowania elektronowego na zawartość frakcji żelowej będącej miarą usieciowania folii z PE-LD [5]

Fig. 2. Effect of electron irradiation dose on gel fraction content, being the measure of crosslinking of PE-LD film [5]

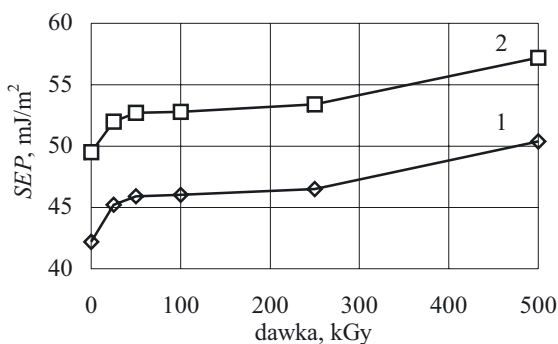
mieniowania aż do osiągnięcia przez nią wartości około 250 kGy. Wzrost wytrzymałości na rozciąganie folii w tym przedziale dawki wynika ze wzrastającego stopnia usieciowania PE-LD (rys. 2, [5]), natomiast spadek wytrzymałości, obserwowany w przypadku dawki >250 kGy jest spowodowany coraz większą degradacją polimeru. Pod wpływem promieniowania elektronowego poprawie ulegają właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej różnych polimerów (rys. 3, [9]) oraz wzrasta swobodna energia powierzchniowa (rys. 4, [10]).

Aczkolwiek procesy degradacji w większości przypadków wpływają niekorzystnie na właściwości użytkowe materiałów polimerowych, to jednak i one znajdują niekiedy zastosowanie w technologii przetwórstwa tworzyw. Znane jest zjawisko rozpadu politetrafluoroetyleny do postaci proszku, zachodzące pod wpływem dużych dawek (do 10 MGy) promieniowania elektronowego; proszek ten jest używany jako dodatek do smarów [11]. Promieniowanie elektronowe powoduje również znaczne zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej kauczuku butylowego, co ułatwia rozdrabnianie odpa-



Rys. 3. Wpływ dawki promieniowania elektronowego na wytrzymałość adhezyjną (W_j) połączeń folii z PE-LD (krzywa 1) lub BOPP (dwukierunkowo orientowanej folii PP) (krzywa 2) i kleju akrylowego [9]

Fig. 3. Effect of electron irradiation dose on adhesion strength (W_j) of joints of acrylic glue with PE-LD film (curve 1) or BOPP (bi-oriented PP film) (curve 2) [9]



Rys. 4. Wpływ dawki promieniowania elektronowego na swobodną energię powierzchniową (SEP) folii z PET 1 — obliczenia na podstawie wyników pomiarów kąta zwilżania wodą i di-jodometanem, 2 — obliczenia na podstawie wyników pomiarów kąta zwilżania wodą i α -bromonaftalenem [10]

Fig. 4. Effect of electron irradiation dose on surface free energy (SEP) of PET film: 1 — calculations based on the results of contact angle of water and di-iodomethane, 2 — calculations based on the results of contact angle of water and α -bromonaphthalene [10]

dów tego tworzywa i stosowanie ich jako dodatku do materiału pierwotnego [12].

Jedną z istotnych zalet sieciowania polimerów przy użyciu promieniowania elektronowego, w porównaniu z sieciowaniem chemicznym inicjowanym za pomocą nadtlenu, jest znacznie mniejsze zużycie energii. Jako przykład można podać proces sieciowania kauczuku, w którym podobne efekty można osiągnąć bądź za pomocą promieniowania elektronowego, bądź też dzięki zastosowaniu nadtlenu. W pierwszym przypadku jednostkowe zużycie energii wynosi 80 kJ/kg, a w drugim 280 kJ/kg, czyli jest ono w przybliżeniu 3,5-krotnie większe [13]. Również sterowanie przebiegiem procesu sieciowania chemicznego jest trudniejsze, co powoduje

konieczność poszukiwań nowych metod badania tego procesu [14, 15].

Wówczas gdy celem napromieniania jest sieciowanie lub sterylizacja materiału polimerowego albo sterylizacja produktu znajdującego się w opakowaniu tworzywowym, degradacja polimeru spowodowana napromienianiem jest szkodliwa. Dotyczy to w dużym stopniu polipropylenu i poli(chloru winylu). Aby zapobiegać temu niekorzystnemu zjawisku stosuje się różne sposoby modyfikowania obu tych polimerów [16–18].

RODZAJ MATERIAŁU POLIMEROWEGO A WPŁYW PROMIENIOWANIA

Charakter oddziaływania promieniowania elektronowego zależy od rodzaju materiału polimerowego. Można przyjąć, że w polimerach zawierających atomy wodoru przy każdym atomie węgla dominującym procesem jest sieciowanie, natomiast polimery zawierające czwartorzędowe atomy węgla, a także mające budowę $-CX_2-CX_2-CX_2-$, gdzie X jest fluorowcem, ulegają degradacji. Z kolei polimery aromatyczne, zwłaszcza polistyren i poliwęglan są dość odporne na działanie promieniowania elektronowego. W przypadku PS jest to spowodowane obecnością grupy fenylowej mającej zdolność pochłaniania a następnie rozpraszania energii promieniowania elektronowego [13].

Procesy sieciowania i degradacji polimeru pod wpływem promieniowania elektronowego zachodzą jednocześnie i dlatego końcowy efekt napromieniania zależy od wydajności każdego z tych procesów. Wydajności te zmieniają się w różny sposób wraz ze zmianami wartości pochłoniętych dawek. Zależą one również od szybkości dawkowania, zawartości tlenu w polimerze oraz od rodzaju i udziału masowego składników dodatkowych. To powoduje, że w określonym zakresie dawki końcowym efektem napromieniania jest wzrost stopnia usieciowania polimeru, natomiast w innym — wzrost stopnia degradacji. Przykładami polimerów zmieniających się w tak zróżnicowany sposób pod wpływem różnych dawek promieniowania elektronowego są m.in. PVC, PP i poli(tereftalan etylenu) (PET) [3, 13].

Znacznie bardziej złożony jest przebieg zmian zachodzących w mieszaninach polimerowych. Przedmiotem dotychczasowych badań tych zmian, a także wpływu kompatybilizatorów, były głównie mieszaniny typu polimer/napełniacz lub polimer/polimer. Najliczniejszą badaną grupę stanowią mieszaniny zawierające jako główny składnik polietylen [19]. Interesujące wyniki uzyskano badając mieszaniny PE-LD i polietylenu linowego małej gęstości (PE-LLD). Stwierdzono mianowicie, że już niewielki (<10 %) udział masowy PE-LD znacznie zwiększa wytrzymałość mechaniczną tak otrzymanego materiału [20]. Napromienianie mieszanin PE-HD i PP wraz z napełniaczami powoduje początkowo zmniejszenie, a następnie zwiększenie modułu sprężystości

wzdłużnej. Istnieje tu duża zgodność wyników pomiarów z wartościami wynikającymi z przyjętego modelu matematycznego [21].

Napromieniane mieszaniny PE-LLD i PVC ze składnikami dodatkowymi (ditienuk tytanu, poliizopren lub poliwinylpirydyna), czyli układy trójskładnikowe, charakteryzują się zwiększoną udarnością. Jej wartość zależy nie tylko od udziału poszczególnych składników, ale również od warunków mieszania [22]. W przypadku mieszaniny PE-LD z kopolimerem etylen/octan winylu (EVA) oraz z kompatybilizatorem w postaci tetraakrylanu di(trimetylopropanu), napromienianej w powietrzu dawkami elektronów do 100 kGy dominuje sieciowanie, a po przekroczeniu dawki 100 kGy przeważa proces degradacji [23]. Badania efektów napromieniania w powietrzu dawkami do 120 kGy mieszaniny PE z udziałem od 25 % do 75 % kompatybilizatora w postaci trójblokowego kopolimeru styren/butadien/styren (SBS) są podstawą do wniosku, że efekty radiacyjne w tej mieszaninie nie są sumą prostą efektów występujących w każdym z jej składników [24].

Wprowadzenie do PP (jako osnowy) włókien szalowych uprzednio modyfikowanych za pomocą różnych kompatybilizatorów lub za pomocą NaOH i następne napromienianie tej mieszaniny dawkami do 70 kGy pozwala na zwiększenie wytrzymałości cieplnej tak wytwarzanego materiału [25]. Zastosowanie triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo-1,3-propanodiolu) jako środka przyspieszającego sieciowanie mieszaniny PVC i epoksydowanego kauczuku naturalnego, napromienianej następnie elektronami w zakresie dawek do 200 kGy, prowadzi do uzyskania materiału o dużym stopniu usieciowania, tzn. zawierającego >90 % frakcji żelowej. Efektem oddziaływania tych czynników jest istotne zwiększenie wartości modułu sprężystości wzdłużnej badanego materiału [26, 27].

Napromienianie w powietrzu mieszaniny PS i PP z udziałem kompatybilizatora (SBS) dawkami do 70 kGy powoduje zwiększenie modułu sprężystości wzdłużnej. Jest to efekt sieciowania PP i jednoczesnej jego ochrony przed degradacją przez PS [28]. Podobne efekty zaobserwowano podczas badań wytrzymałościowych mieszanin PP/SBS, przy czym w zakresie dawek do 60 kGy obserwuje się zwiększenie naprężenia zrywającego i wydłużenia względnego przy zerwaniu. Jednocześnie występuje korelacja tych wielkości ze zmianami struktury fizycznej badanych mieszanin [29].

NOWE KIERUNKI W MODYFIKOWANIU ELEKTRONOWYM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

W nowych zastosowaniach promieniowania elektronowego nadal podstawową rolę odgrywają procesy sieciowania, szczepienia i degradacji polimerów. W ostatnich latach przedmiot intensywnych i wszechstronnych badań to:

— napromienianie mieszanin różnych polimerów;

— procesy radiacyjnego szczepienia monomerów na podłożu polimerowym, prowadzące do powstawania warstw kopolimerowych;

— radiacyjne utwardzanie polimerowych powłok ochronnych, farb, lakierów i klejów;

— procesy radiacyjnego wytwarzania fotorezystorów polimerowych;

— litografia elektronowa;

— napromieniane polimerowe kompozyty wzmocnione włóknami węglowymi;

— nowe materiały uzyskiwane podczas napromieniania polimerów w wysokiej temperaturze i bez dostępu tlenu;

— materiały wytwarzane z mieszanin różnych tworzyw wtórnych.

Zagadnienia te znacznie wykraczają poza dotychczasowe dziedziny zastosowań promieniowania elektronowego [1, 2, 30–34]. Te nowe zastosowania wymagają również wprowadzania udoskonalonych metod napromieniania i pomiaru stosowanych dawek [35–37].

Głównym celem napromieniania różnych mieszanin polimerowych jest poprawa wzajemnej mieszalności polimerów będących składnikami tych mieszanin, sieciowanie z udziałem zarówno makrocząsteczek określonego polimeru, jak i makrocząsteczek różnych polimerów w danej mieszaninie oraz tworzenie kopolimerów szczepionych na granicach faz makrocząsteczek. Napromienianie powoduje także zmiany swobodnej energii powierzchniowej i swobodnej energii międzyfazowej na granicach faz oraz powstawanie grup polarnych. Wszystkie te procesy zwiększają adhezję między makrocząsteczkami polimerowych składników mieszaniny, co poprawia właściwości użytkowe wytworzonego z niej materiału. Oprócz napromieniania elektronowego można stosować również promieniowanie gamma [38].

Szczepienie radiacyjne monomerów do podłoża polimerowego ma na celu przede wszystkim zmiany właściwości warstwy wierzchniej danego polimeru. Wykorzystuje się je m.in. podczas wytwarzania membran polimerowych oraz materiałów medycznych, w tym implantów z PP [39].

Radiacyjne utwardzanie polimerowych powłok ochronnych, farb, lakierów i klejów nanoszonych na tworzywo, papier, drewno lub metal ma wiele zalet. Powoduje ono nie tylko sieciowanie materiału wewnątrz tych pokryć ale także powstawanie wiązań kowalencyjnych między cząsteczkami pokryć i materiału podłoża. Wskutek tych procesów następuje przejście danego pokrycia w stan stały i jednocześnie zwiększa się adhezja do podłoża. Do utwardzania pokryć z materiałów polimerowych należy stosować akceleratory niskoenergetyczne, w których konstrukcji i technologii nastąpił ostatnio istotny postęp [1, 40, 41].

Efekty radiacyjnego wytwarzania fotorezystorów polimerowych stanowią bardzo ważny czynnik w rozwoju procesów wytwarzania elektronicznych układów o wielkiej skali integracji. Te fotorezystory umożliwiają

budowę układów mikroelektronicznych zawierających ponad 10^6 obwodów scalonych o objętości zaledwie kilku cm^3 . Z kolei zastosowanie promieniowania elektronowego w litografii umożliwia uzyskanie znacznie większej rozdzielczości niż w przypadku stosowania promieniowania ultrafioletowego [2].

Napromienianie elektronami polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi, a także innymi rodzajami włókien, ma na celu głównie zwiększenie adhezji między osnową polimerową a wzmacniającym ją napełniaczem włóknistym. W tym samym celu napromienia się również kompozyty polimerowe zawierające napełniacze proszkowe. Wzrost naprężenia zrywającego kompozytu PP zawierającego 30 % mas. CaCO_3 i napromienianego dawką 8 kGy przekracza 20 % w stosunku do kompozytu nienapromienianego. Kompozyt PP zawierający 30 % mas. włókien celulozowych i 20 % mas. włókien szklanych, napromieniany taką samą dawką, wykazuje wzrost znacznie większy, bo przekraczający 30 % [2]. Także napromienianie kompozytów o osnowie z politetrafluoroetyleny (PTFE) wyraźnie zwiększa ich wytrzymałość mechaniczną, w tym wytrzymałość na zginanie [42].

Bardzo interesujące wyniki uzyskano podczas napromieniania niektórych tworzyw w wysokiej temperaturze. Napromienianie to należy prowadzić w atmosferze beztlenowej aby zapobiegać utlenianiu polimeru. W przypadku PTFE napromienianego w temp. $340\text{ }^\circ\text{C}$ (tzn. w temperaturze wyższej od temperatury topnienia) i w atmosferze azotu następuje sieciowanie polimeru, co znacznie zwiększa wytrzymałość mechaniczną tego tworzywa, w tym odporność na zużycie ściernie. Jest to jednak proces dość kosztowny, gdyż oprócz doprowadzenia ciepła w celu uplastycznienia i utrzymania wysokiej temperatury PTFE oraz prowadzenia procesu w atmosferze azotu, należy jeszcze stosować duże (do 2 MGy) dawki promieniowania elektronowego [43]. Napromienianie poliwęglanu (PC) i polisulfonu w temperaturze zeszklenia (odpowiednio: $149\text{ }^\circ\text{C}$ i $178\text{ }^\circ\text{C}$) i pod zmniejszonym ciśnieniem (10^{-2} Pa) niewielkimi dawkami (3–4 kGy) powoduje zwiększenie twardości tych tworzyw o ok. 30 % oraz polepszenie odporności na zużycie ściernie. Ma to duże znaczenie wówczas, gdy te tworzywa stosuje się jako implanty [33]. Z kolei napromienianie włókien polikarbokrzemowych dużymi dawkami (>10 MGy) w atmosferze helu, a następnie poddanie ich procesowi pirolizy pozwala na uzyskanie włókien ceramicznych o bardzo dużej wytrzymałości mechanicznej (naprężenie przy zerwaniu wynosi ok. 2,8 GPa) i odporności cieplnej. Temperatura użytkowania tych włókien może dochodzić do $1700\text{ }^\circ\text{C}$, co przewyższa o ok. $500\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturę użytkowania włókien ceramicznych wytwarzanych metodami tradycyjnymi [32].

Badania możliwości i efektów zastosowania promieniowania elektronowego oraz specjalnych kompatybilizatorów polimerowych w procesach zagospodarowania odpadów tworzywowych (stanowiących mieszaniny

różnych tworzyw) są jeszcze w stadium niezaawansowanym [34]. Wyniki dotychczasowych badań pozwalają jednak przypuszczać że promieniowanie to będzie mogło być wykorzystane również podczas utylizacji tego rodzaju odpadów. Głównym celem zastosowania tego rodzaju odpadów jest poprawa wytrzymałości mechanicznej materiału uzyskanego z odpadów w wyniku zwiększenia wzajemnej adhezji poszczególnych tworzyw, usieciowania ich, a także wskutek powstawania wiązań kowalencyjnych między ich makrocząsteczkami. Pozwoliłoby to także na wyeliminowanie kosztownej operacji sortowania tworzyw odpadowych. Szczególnie obiecujące jest to w przypadku odpadów po opakowaniach, których w naszym kraju powstaje ok. 650 tys. ton rocznie. Charakteryzują się one następującym udziałem masowym poszczególnych tworzyw: PE — 42 %, PET — 17 %, PP — 20 %, PS — 15 % i inne (w tym PVC) — 2 % [44]. Według publikacji [33] koszty sortowania takich odpadów wynoszą ok. 30 % kosztów ich przetwórstwa, podczas gdy suma kosztów kompatybilizatorów i napromieniania jest dwukrotnie mniejsza.

PODSUMOWANIE

Promieniowanie jonizujące, zwłaszcza promieniowanie elektronowe o dużej energii, jest ważnym, aczkolwiek jeszcze nie w pełni wykorzystywanym narzędziem technologii przetwórstwa tworzyw polimerowych. Główną przeszkodę powszechniejszego stosowania technologii radiacyjnych w przemyśle stanowi wysoki koszt akceleratorów i specjalne środki ostrożności, jakie muszą być stosowane podczas ich eksploatacji. Technologie te stają się opłacalne dopiero w przypadku instalacji technologicznych o dużej wydajności.

Postęp w konstrukcji niskoenergetycznych akceleratorów elektronów stymuluje systematyczne obniżanie ich ceny. Jednocześnie ostatnie odkrycia z zakresu fizykochemii polimerów i materiałów polimerowych, a także z zakresu ich przetwórstwa, wskazują na coraz to nowe możliwości stosowania technologii radiacyjnych. W szczególności dotyczy to modyfikowania i wytwarzania polimerów oraz materiałów kompozytowych o zupełnie nowych właściwościach, jak również przetwarzania mieszanin polimerowych. Obiecująco przedstawiają się też możliwości zastosowania technologii radiacyjnych do utylizacji odpadów tworzywowych.

Praca naukowa finansowana ze środków KBN w latach 2004–2007 jako projekt badawczy.

LITERATURA

1. Chapiro A.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **63**, 207.
2. Czvikovszky T.: *Radiat. Phys. Chem.* 2003, **67**, 437.
3. Praca zbiorowa: „Radiation processing of polymers” (red. Singh A, Silverman J.), Hanser, Monachium 1992.

4. Schaff W.: „Akceleratory cząstek naładowanych. Zastosowania w nauce i technice”, PWN, Warszawa 1989.
5. Żenkiewicz M., Czupryńska J.: „Wybrane zagadnienia modyfikowania radiacyjnego materiałów polimerowych”, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej im. Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz 2003.
6. Martin J. E.: „Physics for radiation protection”, John Wiley, Nowy Jork 2000.
7. Messick J.: „Packing materials issue in irradiation processing of foods”, Proceedings of Society of Plastics Engineers Polyolefins, XII International Conference, 27 II—1 III 2000 r., Houston (<http://www.eabeeservices.com>).
8. Żenkiewicz M.: *Radiat. Phys. Chem.* 2004, **69**, 373.
9. Żenkiewicz M.: *Int. J. Adhesion and Adhesives* 2004, **24**, 259.
10. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2004, **49**, 94.
11. Lee D. W.: *Kunststoffe* 1991, **81**, 609.
12. Yang J.: „Radiation recycling of butyl rubber”, w „Environmental Applications of Ionizing Radiation” (red. Cooper W. J., Curry R. D., O’Shea K. E.), John Wiley, Nowy Jork 1998, str. 601.
13. Ivanov V. S.: „Radiation Chemistry of Polymers”, VSP, Utrecht 1992.
14. Uhnat M., Zemlak M., John J., Szulc R.: *Polimery* 2003, **48**, 709.
15. Uhnat M., Zemlak M., Kudła S., Balcerowiak W.: *Polimery* 2003, **48**, 816.
16. Bojarski J., Strzelczyk-Urlińska G., Zimek Z.: *Polimery* 1997, **42**, 189.
17. Wojdyńska E., Bułhak Z., Szablowska B.: *Polimery* 1997, **42**, 200.
18. Legocka I., Mirkowski K., Nowicki A., Zimek Z.: „Działanie ochronne wybranych dodatków do poli-propylenu przy zastosowaniu dawek sterylizacyjnych”, w „Modyfikacja polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003, str. 620.
19. Singh A.: *Radiat. Phys. Chem.* 2001, **60**, 453.
20. Aji A., Sammut P., Huneault M. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 3070.
21. Albano C., Reyes J., Gonzalez J., Ichazo M., Poleo R., Davidson E.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **73**, 39.
22. Wang W., Liang H., Favis B. D., Schreiber H. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 1891.
23. Chattopadhyay S., Chaki T. K., Bhowmick A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 1936.
24. Przybytniak K. G., Zagórski Z. P., Żuchowska D.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, **55**, 655.
25. Albano C., Reyes J., Ichazo M., Gonzalez J., Chipara M. I.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **73**, 225.
26. Ratman C. T., Nasir M., Baharin A., Zaman K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 1914.
27. Ratman C. T., Nasir M., Baharin A., Zaman K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 1926.
28. Albano C., Reyes J., Ichazo M., Gonzalez J., Hernandez M., Rodrigues M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **80**, 251.
29. Żuchowska D., Zagórski Z. P.: *Polimery* 1999, **44**, 514.
30. Gehring J.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, **57**, 361.
31. Ruiz C. S. C., Machado L. D. B., Pino E. S., Sampa M. H. O.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **63**, 481.
32. Seguchi T.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, **57**, 367.
33. Seguchi T., Yagi T., Ishikawa S., Sano Y.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **63**, 35.
34. Burillo G., Clough R. L., Czvikovszky T., Guven O., Moel A. L., Liu W., Singh A., Yang J., Zaharescu T.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **64**, 41.
35. Lisitsky A., Pismenesky S., Popov G., Rudyshev V.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **63**, 591.
36. Vázquez-Polo G., Lopez Valdivia H., Carraso Abrego H., Mijangos R. R., Garcia R.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **64**, 181.
37. Fuochi P. G., Lavallo M., Martelli A., Corda U., Kovács A., Hargittai P., Mehta K.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **67**, 593.
38. Brostow W., Castano V. M., Horta J., Martinez-Barreira G.: *Polimery* 2004, **49**, 9.
39. Kwon O. H., Nho Y. C., Chen J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 1726.
40. Korenev S.: „Compact electron accelerator for radiation technologies”. Proc. IEEE Particle Accelerator Conference (PAC '2001), Chicago 2001, str. 2509.
41. Kenneth P. F., Avnery T., Berejka A. J.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **63**, 605.
42. Oshima A., Udagawa A., Morita Y.: *Radiat. Phys. Chem.* 2001, **60**, 467.
43. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T.: *Radiat. Phys. Chem.* 1995, **45**, 269.
44. Żakowska H.: „Recykling opakowań z tworzyw sztucznych — krajowe bariery”, Materiały II Środkowo-Europejskiej Konferencji „Recykling Materiałów Polimerowych Nauka-Przemysł”, Toruń, 12—14 listopada 2003.

Otrzymano 3 II 2004 r.