

DANUTA ŻUCHOWSKA, WANDA MEISSNER, RYSZARD STELLER

Politechnika Wroclawska

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Właściwości reologiczne styrenowych elastomerów termoplastycznych modyfikowanych radiacyjnie

Pani prof. dr hab. inż. Bożenie N. Kolarz z okazji Jubileuszu pracę tę dedykują autorzy.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF RADIATION MODIFIED THERMOPLASTIC STYRENE ELASTOMERS

Summary — The results of rheological investigations of triblock copolymers styrene/butadiene/styrene (SBS) and styrene/ethylene-co-butylene/styrene (SEBS), i.e. steady shear viscosity (η), storage modulus (G') and loss factor ($\text{tg}\delta$) measured at temp. 200°C before and after electron beam irradiation (dose 0, 60 and 100 kGy) were presented. Irradiated and non-irradiated samples were also investigated before and after thermal treatment (60 min at 200°C) in rheometer without shearing. On the basis of viscosity, elastic modulus and loss factor changes (Table 1, Figs. 1—7) it has been stated that SBS copolymer is more susceptible to radiation and thermal treatments than SEBS. Both treatments lead to decrease in flowability of SBS and SEBS copolymers with simultaneous increase in their elastic properties. Results of η , G' and $\text{tg}\delta$ measurements were also used for the interpretation of probable molecular structure changes caused by radiation and thermal treatments.

Key words: styrene/butadiene/styrene block copolymer, styrene/ethylene-co-butylene/styrene block copolymer, radiation modification, thermal treatment, structure changes.

Wysokoenergetyczne promieniowanie elektronowe wykorzystuje się do modyfikacji właściwości, zwłaszcza zaś odporności termicznej wielu polimerów o dużym znaczeniu technicznym. Napromieniowanie wiązką szybkich elektronów inicjuje w polimerach procesy sieciowania, degradacji lub kopolimeryzacji szczepionej. Najczęściej procesy te przebiegają jednocześnie, przy czym jeden z nich jest dominujący. Radiacyjna modyfikacja materiałów, w tym również polimerów, znana jest od połowy dwudziestego wieku dzięki pionierskim pracom Charlesby'ego [1]. Od kilkudziesięciu lat obserwuje się dynamiczny rozwój tej dziedziny wiedzy spowodowany postępowaniem technicznym w budowie liniowych akceleratorów o dużej wydajności [2—4].

Zachowanie reologiczne triblokowych kopolimerów styren/dien/styren o strukturze liniowej lub gwiazdzistej oraz kopolimerów styren/olefina/styren, otrzymanych metodą uwodornienia centralnego bloku polidienowego, w tych pierwszych znacznie różni się od odpowiednich właściwości statystycznych kopolimerów o takim samym udziale komonomerów, co jest wynikiem

wielofazowej struktury kopolimerów blokowych [5, 6]. Kopolimery triblokowe mają mianowicie w stanie stopionym lepkość większą od lepkości każdego z homopolimerów lub statystycznych kopolimerów o takim samym składzie chemicznym i rozkładzie ciężarów cząsteczkowych. Lepkość ta zależy od wielu czynników strukturalnych, takich jak wymiary i kształt domen, ciężar cząsteczkowy poszczególnych bloków oraz skład chemiczny [7—14].

Termoplastyczne elastomery charakteryzują się dobrymi właściwościami termomechanicznymi, które jednak radykalnie pogarszają się w podwyższonej temperaturze. Jedną ze skutecznych metod polepszenia odporności cieplnej jest użycie wysokoenergetycznego promieniowania, np. wiązki szybkich elektronów, której działanie inicjuje procesy sieciowania w temperaturze pokojowej. Gęstość usieciowania zależy od dawki promieniowania i budowy chemicznej polimeru. Oprócz usieciowania napromieniowanie powoduje również degradację polimeru o intensywności także zależnej od dawki oraz budowy makrocząsteczki.

Styrenowe elastomery termoplastyczne, zwłaszcza triblokowe kopolimery styren/butadien/styren (SBS) będące najczęściej obiektem badań, są podatne na procesy radiacyjnego sieciowania, które zachodzą w wyniku rekombinacji lub dysproporcjonowania makrorodników powstających w wyniku oderwania atomu wodoru w położeniu α w stosunku do wiązania podwójnego lub znajdującego się przy atomie węgla w miejscach rozgałęzień łańcucha.

Wraz ze zwiększeniem dawki napromieniowania obserwuje się przesunięcie temperatury zeszklenia (T_g) bloków polibutadienowych w kierunku wyższych wartości, podczas gdy T_g bloków polistyrenowych nie ulega zmianie [12]. Można zatem wnioskować, że usieciowaniu ulegają te pierwsze, natomiast bloki polistyrenowe są mniej podatne na radiacyjne sieciowanie.

Modyfikację radiacyjną prowadzi się promieniowaniem gamma lub wiązką szybkich elektronów w atmosferze tlenu z powietrza lub w atmosferze beztlenowej. Moduł sprężystości triblokowego kopolimeru SBS po przekroczeniu określonej wartości dawki napromieniowania (ok. 0,8 MGy) gwałtownie rośnie ze wzrostem dawki. Zaobserwowano również polepszenie wytrzymałości elastomeru SBS po napromieniowaniu małymi dawkami (30 oraz 60 kGy), co może także być skutkiem procesu sieciowania tego produktu; utworzona struktura usieciowana nie wpływa jednak na procesy relaksacyjne bloku polibutadienu w blokowym kopolimerze SBS. Napromieniowanie dużymi dawkami może też wywołać pogorszenie właściwości wytrzymałościowych omawianego kopolimeru (zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i odkształcalności) w wyniku zmniejszenia oddziaływań pomiędzy usieciowaną matrycą polibutadienu a skupiskami segmentów PS. Podczas napromieniowania dawką >100 kGy może dochodzić również do degradacji PS [14–17].

We wcześniejszych badaniach metodą EPR stwierdziliśmy, że w napromieniowanym blokowym kopolimerze SBS powstaje jeden rodzaj rodników, nieulegający przemianom w żaden inny produkt paramagnetyczny [18]. Wskazuje na to taki sam kształt widm EPR otrzymanych bezpośrednio po napromieniowaniu wiązką szybkich elektronów oraz po upływie kilku dni od chwili napromieniowania. Stężenie centrów paramagnetycznych jest niewielkie, a stabilność rodników w kopolimerze SBS jest większa niż w polibutadienie. Prawdopodobnie bloki PS zawarte w kopolimerze SBS nie tylko rozpraszają zaabsorbowaną energię jonizacyjną, ale decydują też o powstaniu efektu ochronnego w stosunku do ruchliwych łańcuchów polibutadienowych, powodując zwiększenie odporności na działanie promieniowania elektronowego. Zbadaliśmy też wpływ napromieniowania elektronowego na właściwości mechaniczne zarówno triblokowych kopolimerów SBS, jak i ich mieszanin z polipropylem [18, 19].

Celem naszej obecnej pracy było zbadanie wpływu napromieniowania wiązką szybkich elektronów na właściwości reologiczne oraz stabilność termiczną stopionych styrenowych elastomerów termoplastycznych różniących się budową chemiczną centralnego bloku elastycznego. Do badań wybrano dwa liniowe trójblokowe kopolimery: SBS oraz styren/(etylen/butylen)/styren (SEBS). Reologiczne charakterystyki kopolimerów w warunkach ścinania ustalonego i oscylacyjnego oznaczano po uprzednim napromieniowaniu dwoma różnymi dawkami szybkich elektronów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Blokowy kopolimer SBS o budowie liniowej — „Kraton D 1102” firmy Shell, zawartość styrenu 29%, gęstość $0,94 \text{ t/m}^3$, \overline{M}_n ok. 120 000 g/mol, $M_w/M_n = 1,04$.

— Blokowy kopolimer styren/(etylen/butylen)/styren (SEBS) — „Kraton G 1652” firmy Shell, zawartość styrenu 30%, gęstość $0,91 \text{ t/m}^3$, \overline{M}_n ok. 72 000 g/mol, $M_w/M_n = 1,03$.

Proces napromieniowania

Próbki grubości 1 mm przygotowywano metodą prasowania handlowych kopolimerów w temp. 190°C . Próbki te poddawano działaniu wiązki szybkich elektronów w liniowym akceleratorze elektronowym LAE 13/9, w temperaturze otoczenia, w atmosferze swobodnego dostępu powietrza. Dawka promieniowania wynosiła 60 kGy (jednorazowo) lub 100 kGy ($2 \times 50 \text{ kGy}$). Napromieniowanie przeprowadzono w Zakładzie Chemii i Techniki Radiacyjnej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie [18, 20].

Badanie właściwości reologicznych

Do oznaczania lepkości w warunkach ustalonego przepływu ścinającego oraz określania modułu zachowawczego G' i współczynnika stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w warunkach przepływu oscylacyjnego służył reometr „Rheolyst AR 1000-N” w przedziale szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ 10^{-2} – 10^2 s^{-1} lub częstotliwości oscylacji w zakresie ω 10^{-2} – 10^2 rad/s . Pomiaru prowadzono przy użyciu układu płytek równoległych.

Uzupełniające krzywe opisujące lepkość wyjściowych kopolimerów SBS i SEBS zarejestrowano w zakresie temp. 170 – 200°C . Podstawowe pomiary właściwości reologicznych kopolimerów zarówno wyjściowych, jak i napromieniowanych wykonano wyłącznie w temp. 200°C w dwóch wariantach:

— bezpośrednio po stopieniu w reometrze (właściwości po czasie 0),

— po ogrzewaniu w reometrze bez ścinania w ciągu 60 min (właściwości po czasie 60).

Ocena względnej zmiany ciężaru cząsteczkowego

Względną zmianę ciężaru cząsteczkowego kopolimeru po napromieniowaniu (w stosunku do kopolimerów wyjściowych) można oszacować na podstawie względnej zmiany lepkości zerowej η_0 wykorzystując zależność

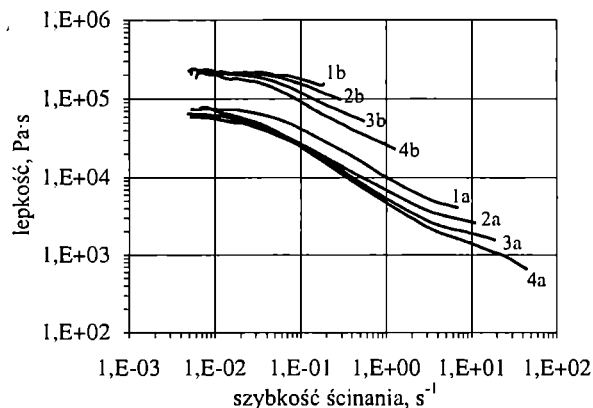
$$\frac{\eta_n}{\eta_0} \equiv \left(\frac{M_n}{M_0} \right)^{3,5} \quad (1)$$

gdzie: wskaźnik 0 odnosi się do kopolimeru wyjściowego, wskaźnik n — do kopolimeru napromienianego.

Równanie (1) wynika z powszechnie znanej zależności, zgodnie z którą lepkość newtonowska polimerów jest proporcjonalna do ciężaru cząsteczkowego w potęgę 3,5, będącej wartością uniwersalną dla wielu polimerów, niezależną od ich budowy chemicznej [6].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 1 przedstawia krzywe lepkości wyjściowych triblokowych kopolimerów SBS i SEBS w różnej temperaturze. Oba te kopolimery w obszarze małej szybkości ścinania ($<10^{-2} \text{ s}^{-1}$) zachowują się jak ciecze



Rys. 1. Krzywe lepkości nienapromieniowanych triblokowych kopolimerów SBS (a) i SEBS (b); temperatura: 1 — 170°C, 2 — 180°C, 3 — 190°C, 4 — 200°C

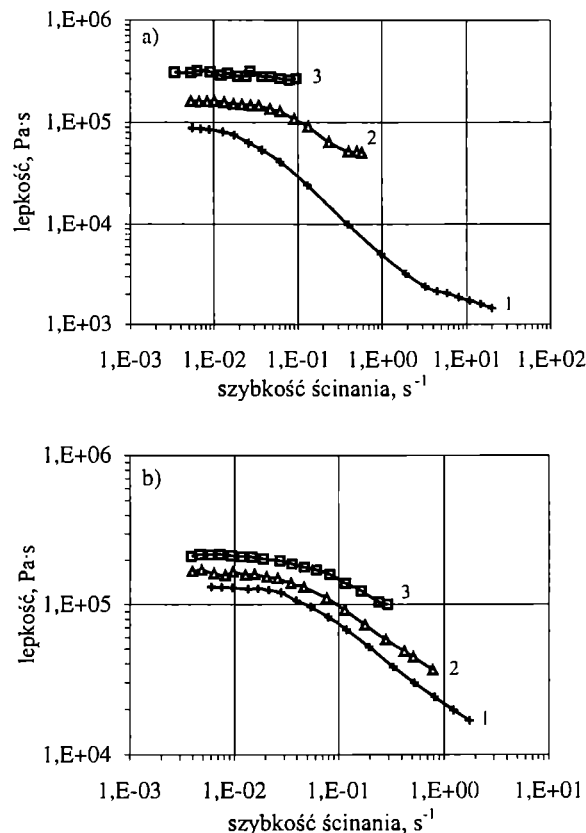
Fig. 1. Viscosity curves of non-irradiated triblock copolymers SBS (a) and SEBS (b); temperatures: 1 — 170°C, 2 — 180°C, 3 — 190°C, 4 — 200°C

newtonowskie, przy czym lepkość SEBS jest znacznie większa niż lepkość SBS; w warunkach wyższej szybkości ścinania oba te kopolimery wykazują typowe właściwości pseudoplastyczne.

Obserwuje się również stosunkowo niewielki wpływ temperatury na zmianę lepkości. Jest to widoczne zwłaszcza w przypadku SEBS, którego lepkość newtonowska prawie nie zależy od temperatury. Zachowanie takie świadczy o dużej trwałości mikronejednorodnej struktury fazy stopionej. W obszarze małej szybkości

ścianania (małych naprężeń ścinających) mikrodomeny PS działające jako węzły sieci fizycznej prawdopodobnie nie ulegają rozpadowi w badanym zakresie temperatury. Rozpad ten następuje dopiero pod wpływem wzrostu naprężeń ścinających (większych wartości szybkości ścinania), kiedy to wpływ temperatury na lepkość staje się zauważalny. Trwałość mikrodomenowej struktury kopolimeru SBS jest prawdopodobnie nieco mniejsza, o czym świadczy wyraźniejsze zróżnicowanie lepkości ze wzrostem temperatury w zakresie bardzo małych wartości szybkości ścinania.

Z rysunku 2 i tabeli 1 widać, że lepkość triblokowych kopolimerów SBS i SEBS mierzona natychmiast po stopieniu próbki w reometrze (czas 0) zwiększa się wraz ze



Rys. 2. Krzywe lepkości w temp. 200°C triblokowych kopolimerów SBS (a) i SEBS (b) napromieniowanych dawką: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy (pomiary bezpośrednio po stopieniu)

Fig. 2. Viscosity curves of triblock copolymers SBS (a) and SEBS (b) irradiated with doses: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy, at temp. 200°C (measurements just after melting)

zwiększaniem dawki napromieniowania wiązką elektronów. Jak wynika z tabeli 1, napromieniowanie dawką 100 kGy powoduje ponad trzykrotne zwiększenie lepkości kopolimeru SBS, podczas gdy w przypadku kopolimeru SEBS wzrost ten nie przekracza wartości dwa. Jest to spowodowane różnicą w budowie chemicznej obu kopolimerów. Mianowicie, blok polibutadienu

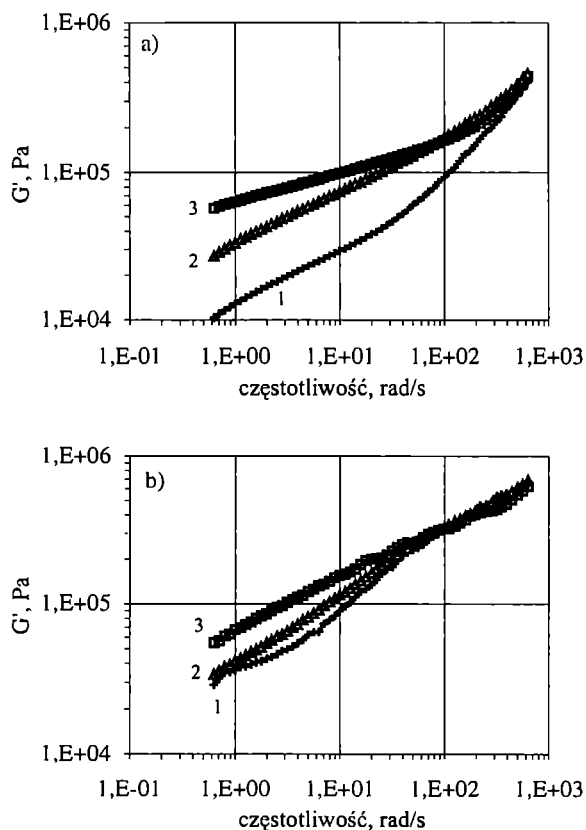
Tabela 1. Wpływ napromieniowania wiązką szybkich elektronów na właściwości reologiczne triblokowych kopolimerów SBS i SEBS w temp. 200°C

Tabela 1. Effect of electron beam radiation on the rheological properties of triblock SBS and SEBS copolymers at temp. 200°C

Właściwości	Czas ogrzewania w temp. 200°C, s	Dawka napromieniowania, kGy					
		kopolimer SBS			kopolimer SEBS		
		0	60	100	0	60	100
Lepkość zerowa η_0 , kPa · s	0	90	150	300	120	150	220
	60	600	500	900	220	160	270
Względny ciężar cząsteczkowy	0	1,0	1,16	1,41	1,0	1,07	1,19
	60	1,72	1,63	1,93	1,13	1,09	1,26
Moduł zachowawczy ^{*)} , Pa	0	12	33	63	35	40	70
	60	110	110	220	53	40	110
Częstotliwość ω odpowiadająca $\text{tg}\delta_{\text{max}}$, rad/s	0	50	40	**)	11	5	**)
	60	140	78	**)	8	4	**)

^{*)} W warunkach $\omega = 1,0 \text{ s}^{-1}$.

^{**)} Zależność $\text{tg}\delta = f(\omega)$ bez wyraźnego maksimum.



Rys. 3. Moduł zachowawczy G' w temp. 200°C triblokowych kopolimerów SBS (a) i SEBS (b) napromieniowanych dawką: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy (pomiarzy bezpośrednio po stopieniu)

Fig. 3. Storage moduli (G') of triblock copolymers SBS (a) and SEBS (b) irradiated with doses: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy, at temp. 200°C (measurements just after melting)

w kopolimerze SBS ze względu na obecność wiązań nienasyconych jest bardziej podatny na procesy radiacyjne-

go sieciowania niż blok etylen/butylen w kopolimerze SEBS. Bloki PS w obu kopolimerach raczej nie ulegają usieciowaniu, wiadomo bowiem, że do usieciowania PS jest konieczna znacznie większa dawka niż 100 kGy [15–17].

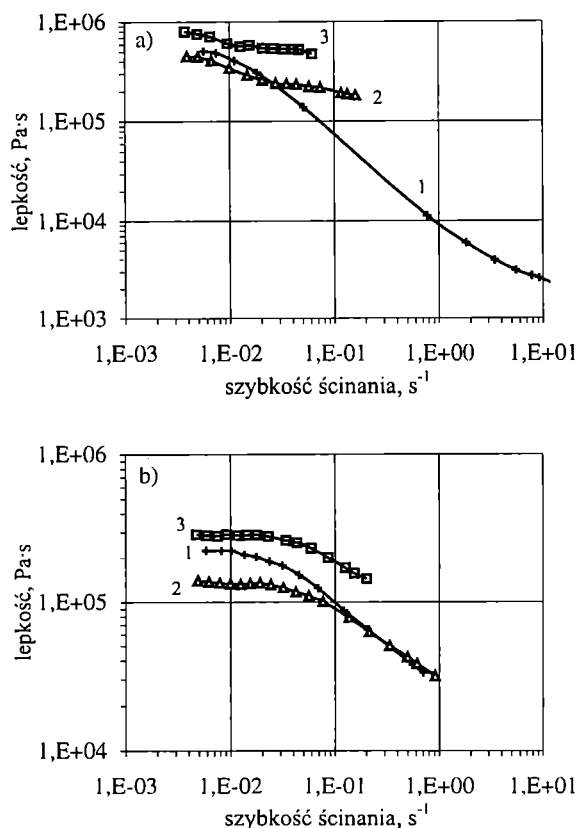
Po napromieniowaniu charakter krzywych płynięcia kopolimeru SBS, prawdopodobnie na skutek większych wahań ciężaru cząsteczkowego, zmienia się w bardziej widoczny sposób niż kopolimeru SEBS.

Podane w tabeli 1 wartości względnego ciężaru cząsteczkowego wskazują, że jego zmiany w przypadku SBS są dwukrotnie większe niż odnoszące się do SEBS.

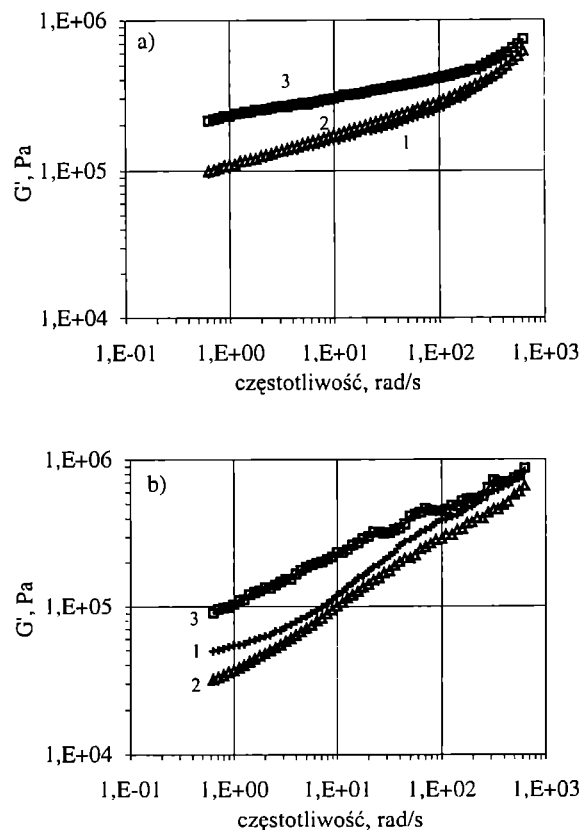
Opisanym prawidłowościom przebiegu lepkości w warunkach ścinania prostego po napromieniowaniu odpowiadają również wyniki pomiarów modułu zachowawczego w przepływie oscylacyjnym (rys. 3, tabela 1). Wzrost dawki zwiększa wartość G' (sprężystość) obu kopolimerów w całym zakresie częstotliwości. Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika ponadto, że w przypadku SBS obserwuje się większe względne zmiany modułu (czas 0). Potwierdza to poprzednio stwierdzony fakt, że jest on bardziej podatny niż SEBS na procesy sieciowania radiacyjnego zwiększające zarówno lepkość, jak i sprężystość układu.

W celu określenia stabilności cieplnej stopionych kopolimerów SBS i SEBS (nienapromieniowanych i napromieniowanych), po wykonaniu pomiarów w warunkach przepływu ustalonego i oscylacyjnego w temp. 200°C w zakresie szybkości ścinania lub częstotliwości oscylacji 10^{-1} – 10^2 s^{-1} pozostawiano je w reometrze na okres 60 min i ponownie wykonywano pomiary. Z rysunku 4 i tabeli 1 wynika, że po 60 min ogrzewania w temp. 200°C lepkość wszystkich badanych próbek zwiększa się niezależnie od dawki napromieniowania. Świadczy to o procesach termicznego sieciowania podczas statycznego ogrzewania w reometrze.

Dane te wskazują jednak, że efektywność i przebieg sieciowania termicznego w bardzo istotny sposób zależy od wartości dawki wstępnego napromieniowania (powodującej usieciowanie radiacyjne). Jak można było oczekiwać, kopolimer SEBS niezawierający wiązań podwójnych jest mniej podatny na sieciowanie (w temperaturze przekraczającej temperaturę płynięcia), podobnie jak na procesy sieciowania radiacyjnego (w temperaturze $<T_g$ PS) w porównaniu z kopolimerem SBS (mniejsze zmiany lepkości SEBS). Wraz ze wzrostem stopnia wstępnego usieciowania radiacyjnego (zatem dawki napromieniowania) efektywność wtórnego sieciowania termicznego obu kopolimerów ulega znacznemu zmniejszeniu. Jest to zwłaszcza widoczne w przypadku SEBS, którego lepkość newtonowska po napromieniowaniu dawką 60 kGy nie ulega, praktycznie biorąc, zmianie w wyniku obróbki termicznej w reometrze. W przypadku obu kopolimerów lepkość końcowa uzyskana jedynie w wyniku obróbki termicznej próbki nieusieciowanej jest większa niż lepkość próbki poddanej wstępnie napromieniowaniu i następnie wygrzewanej.



Rys. 4. Krzywe lepkości w temp. 200°C triblokowych kopolimerów SBS (a) i SEBS (b) napromieniowanych dawką: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy (pomiarzy po 60 min od stopienia)
 Fig. 4. Viscosity curves of triblock copolymers SBS (a) and SEBS (b) irradiated with doses: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy, at temp. 200°C (measurements 60 min after melting)



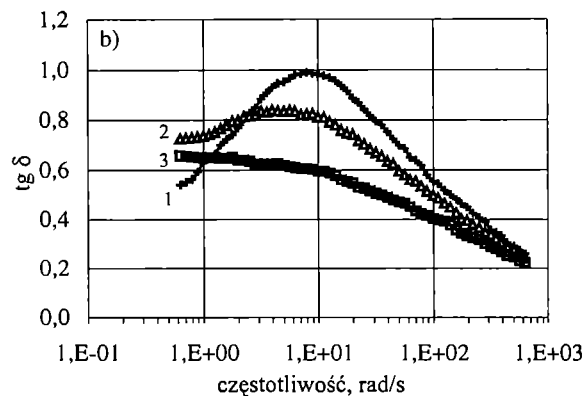
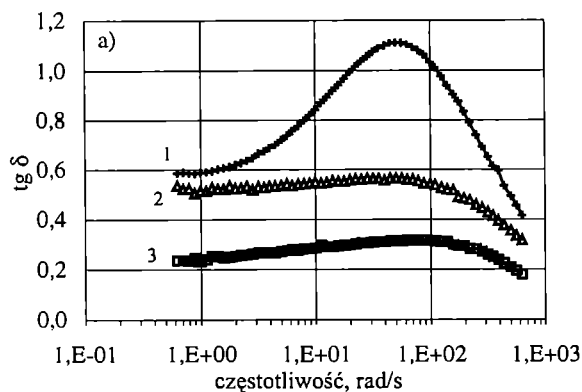
Rys. 5. Moduł zachowawczy G' w temp. 200°C triblokowych kopolimerów SBS (a) i SEBS (b) napromieniowanych dawką: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy (pomiarzy po 60 min od stopienia)
 Fig. 5. Storage moduli (G') of triblock copolymers SBS (a) and SEBS (b) irradiated with doses: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy, at temp. 200°C (measurements 60 min after melting)

Zachowanie takie świadczy prawdopodobnie o innym przebiegu sieciowania radiacyjnego i termicznego. W wyniku sieciowania radiacyjnego mogą od samego początku powstawać bardziej rozgałęzione i silniej usieciowane wewnętrznie, a tym samym mniej ruchliwe struktury, które ze względu np. na efekty steryczne są mniej podatne na końcowe procesy sieciowania termicznego. Wówczas, gdy kopolimer jest poddany jedynie obróbce termicznej, na początkowych etapach tego procesu tworzą się prawdopodobnie struktury o charakterze bardziej liniowym (mniej usieciowane wewnętrznie), które mimo zwiększonego ciężaru cząsteczkowego są ruchliwsze (a więc i bardziej reaktywne) niż struktury rozgałęzione (i bardziej usieciowane wewnętrznie) o podobnym ciężarze cząsteczkowym. W takim przypadku w wyniku dalszych procesów sieciowania termicznego możliwe jest powstanie końcowych struktur o większym ciężarze cząsteczkowym (większej lepkości) niż końcowe struktury kopolimerów uzyskanych w wyniku wstępnej obróbki radiacyjnej oraz następczej obróbki termicznej. Wskazują na to także oszacowane wartości względnych zmian ciężaru cząsteczkowego (tabela 1).

Taką możliwość potwierdzają również wyniki pomiarów modułu zachowawczego kopolimerów po ich

wygrzewaniu (rys. 5, tabela 1). Jak widać, obróbka termiczna prowadzi do zwiększenia wartości G' (sprężystości) wszystkich kopolimerów. Wzrost modułu w wyniku obróbki termicznej kopolimerów nienapromieniowanych jest jednak nieproporcjonalnie większy niż próbek usieciowanych radiacyjnie. W skrajnym przypadku końcowy moduł wyjściowego kopolimeru po obróbce termicznej przekracza końcowy moduł kopolimeru usieciowanego wstępnie dawką 60 kGy a potem termicznie. Jest to więc zachowanie identyczne jak omówione uprzednio w przypadku lepkości.

O wpływie wiązki elektronów na reologiczną charakterystykę stopionych kopolimerów świadczy również charakter zmian współczynnika stratności mechanicznej przedstawiony na rys. 6 i 7. Maksimum krzywej $\text{tg}\delta = f(\omega)$ kopolimerów SBS i SEBS przesuwają się w kierunku mniejszych częstotliwości oscylacji wraz ze zwiększeniem dawki napromieniowania. Oznacza to, że czas relaksacji określony jako $1/\omega$ ulega przedłużeniu. Po napromieniowaniu dawką 100 kGy zanika, praktycznie biorąc, maksimum. Zarówno zanik maksimum, jak i dłuższy czas relaksacji świadczą o obecności struktur o zmniejszonej ruchliwości, co jest zgodne z danymi omówionymi uprzednio.



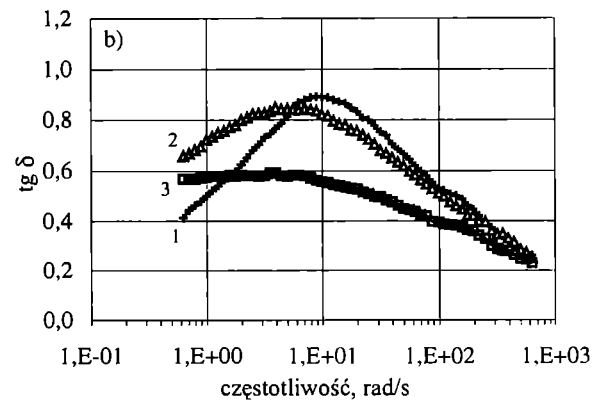
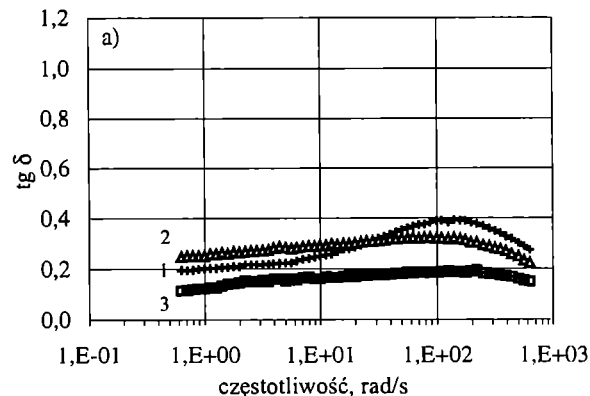
Rys. 6. Zależność współczynnika stratności ($\text{tg}\delta$) od częstotliwości oscylacji w temp. 200°C triblokowych kopolimerów SBS (a) i SEBS (b) napromieniowanych dawką: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy (pomiarzy bezpośrednio po stopieniu)

Fig. 6. Dependence of loss factor ($\text{tg}\delta$) of triblock copolymers SBS (a) and SEBS (b) irradiated with doses: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy on oscillation frequency at temp. 200°C (measurements just after melting)

Stwierdziliśmy też, że wraz z przedłużaniem czasu ogrzewania kopolimerów, niezależnie od dawki napromieniowania, wartości maksimum pików $\text{tg}\delta$ przesuwają się w kierunku większych częstotliwości, co oznacza, że czas relaksacji ulega skróceniu, czyli powstające struktury charakteryzują się jako całość większą ruchliwością. Zatem również i na podstawie różnego charakteru zmian zależności $\text{tg}\delta$ można wnioskować o odmiennym mechanizmie formowania się struktur w kopolimerach SBS i SEBS podczas obróbki termicznej oraz radiacyjnej. Także i w tym przypadku można sądzić, że obróbka termiczna sprzyja tworzeniu się struktur bardziej giętkich, o mniejszym stopniu wewnętrznego usieciowania niż struktury o podobnym ciężarze cząsteczkowym otrzymane w wyniku obróbki radiacyjnej.

WNIOSKI

— Triblokowy kopolimer SBS jest bardziej niż triblokowy kopolimer SEBS podatny na procesy radiacyjnej



Rys. 7. Zależność współczynnika stratności ($\text{tg}\delta$) od częstotliwości oscylacji w temp. 200°C triblokowych kopolimerów SBS (a) i SEBS (b) napromieniowanych dawką: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy (pomiarzy 60 min od stopienia)

Fig. 7. Dependence of loss factor ($\text{tg}\delta$) of triblock copolymers SBS (a) and SEBS (b) irradiated with doses: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 kGy on oscillation frequency at temp. 200°C (measurements 60 min after melting)

modyfikacji za pomocą wiązki szybkich elektronów, jak również na proces obróbki termicznej; wynika to z różnej budowy chemicznej centralnego bloku elastycznego w tych produktach.

— Obróbka radiacyjna prowadzi prawdopodobnie do struktur o wyższym stopniu usieciowania wewnętrznego, mniej podatnych na wtórną obróbkę termiczną w porównaniu z wyjściowymi kopolimerami nieusieciowanymi, podczas gdy obróbka termiczna sprzyja raczej powstawaniu struktur bardziej elastycznych o mniejszym stopniu usieciowania wewnętrznego. Ciężar cząsteczkowy tych ostatnich struktur może jednak przekraczać ciężar cząsteczkowy struktur otrzymanych w wyniku obróbki radiacyjnej.

— Obróbka zarówno radiacyjna, jak i termiczna zmniejsza płynność kopolimerów, czemu towarzyszy wzrost ich cech sprężystych.

Autorzy dziękują Panu profesorowi Zbigniewowi P. Zagórskiemu za umożliwienie napromieniowania próbek triblokowych kopolimerów w liniowym akceleratorze.

LITERATURA

1. Charlesby A.: „Chemia radiacyjna polimerów”, WNT, Warszawa 1962.
2. Zagórski Z. P.: w „Radiation Processing of Polymers” (red. Singh A., Silverman J.), Hanser Publishers, Monachium 1992, 271.
3. Zagórski Z. P.: *Polimery* 1997, 42, 141.
4. Zimek Z.: *Polimery* 1997, 42, 148.
5. Kraus G., Naylor F. E., Rollmann K. W.: *J. Polym. Sci.* 1971, A2, 1839.
6. Folkes M. J.: „Processing Structure and Properties of Block Copolymers”, Elsevier, Nowy Jork 1985.
7. Chung C. I., Gale J. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1976, 14, 1149.
8. Kalfoglou N. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 23, 2385.
9. Baloch M. K., Rauf A.: *Makromol. Chem.* 1988, 189, 1517.
10. Fumatura S., Meinecke E. A.: *Polym. Eng. Sci.* 1977, 17, 563.
11. Horá Z., Kruliš Z., Večerka F.: *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1992, 56, 161.
12. Kanbara H., Huang S., Johnson J. F.: *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, nr 8, 691.
13. Huai Y., Zhudi Z., Xinfang Ch., Yunxia L., Jun X.: *Radiat. Phys. Chem.* 1993, 41, 491.
14. Xinfang Ch., Huai Y., Zhanchen C., Yunxia L., Shuhua L., Jun X.: *Radiat. Phys. Chem.* 1993, 42, 143.
15. Dakin V.: *Radiat. Phys. Chem.* 1995, 45, 715.
16. Huai Y., Zhudi Z., Xinfang Ch., Yunxia L., Jun X.: *Radiat. Phys. Chem.* 1993, 41, 491.
17. Xinfang Ch., Huai Y., Zhanchen C., Yunxia L., Shuhua L., Jun X.: *Radiat. Phys. Chem.* 1993, 42, 143.
18. Przybytniak G. K., Zagórski Z. P., Żuchowska D.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 55, 655.
19. Żuchowska D.: „Elastomers Modified by Electron Beam Irradiation” w: „New Trends in Rubber Industry”, 7th International Rubber Symposium, Zlin, 10—11 listopada 1998 r., str. 78-84.
20. Żuchowska D., Zagórski Z. P.: *Polimery* 1999, 44, 514.