

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

MARIAN ŻENKIEWICZ

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Metalchem
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

Wybrane właściwości i zastosowania materiałów polimerowych modyfikowanych radiacyjnie

SOME PROPERTIES AND APPLICATIONS OF RADIATION MODIFIED POLYMERIC MATERIALS

Summary — A review of properties and applications of radiation modified polymers was done. Such modification improves the mechanical, thermal and mechanical properties both of thermoplastics and elastomers. There were presented the processes of crosslinking of cables and wires insulation as well as pipes and thermally shrinkable films, then radiation effects in polymer blends, radiation curing of coatings, paints and polymeric adhesives. Processes of radiation sterilization of most important polymeric materials used in medicine (PP, PVC and UHMW-PE) as well as some possibilities of radiation modifying of new polymeric materials were also described.

Key words: radiation modification of polymeric materials, cables and wires insulation, pipes and thermally shrinkable films, polymer blends, polymer coatings, medical materials, new polymeric materials.

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie metodami radiacyjnego modyfikowania materiałów polimerowych. Wynika ono zarówno z istotnego znaczenia przemysłowego tych metod, jak i z szybkiego postępu osiągniętego w ostatnich latach w konstrukcji i budowie akceleratorów niskoenergetycznych. Postęp ten polega przede wszystkim na zmniejszaniu energochłonności i poprawie bezpieczeństwa eksploatacji akceleratorów, co ułatwia stosowanie ich w liniach technologicznych [1—4]. Oprócz modyfikowania za pomocą promieniowania elektronowego stosuje się metody izotopowe, gdzie źródłem promieniowania γ jest najczęściej kobalt-60. Zmiany jakościowe zachodzące w napromienianym materiale polimerowym są w obu przypadkach podobne, natomiast czas napromieniania i zmiany ilościowe są różne [5, 6].

Modyfikowaniu radiacyjnemu poddawane są na ogół materiały polimerowe charakteryzujące się wydajnością sieciowania znacznie większą od wydajności degradacji. Dotyczy to głównie materiałów i wytworów z polietylenu małej gęstości (PE-LD), w którym mechanizmy zmian radiacyjnych są najlepiej poznane [7—9]. Podstawowym celem modyfikowania radiacyjnego jest sieciowanie materiału polimerowego, powodujące korzystne zmiany właściwości mechanicznych, cieplnych i chemicznych [6, 10]. Duże zainteresowanie wzbudzają również procesy radiacyjnego modyfikowania mieszanin polimerowych, umożliwiające uzyskiwanie materiałów o lepszych właściwościach użytkowych [11, 12]. Ważnym obszarem zastosowań technik radiacyjnych jest utwardzanie powłok ochronnych, lakierów i klejów

[13, 14]. Odrębną grupę stanowią materiały i wytwory polimerowe używane w medycynie, poddawane działaniu promieniowania jonizującego (głównie promieniowania γ) w celu sterylizacji [15,16]. Obiecujące są także próby zastosowania promieniowania jonizującego w celu uzyskania nowych materiałów polimerowych [17], a także w procesach przetwarzania odpadów tworzywowych [18].

Efekty radiacyjnego sieciowania materiału polimerowego zależą głównie od rodzaju tego materiału oraz od dawki i warunków napromieniania. Sieciowanie korzystnie zmienia właściwości mechaniczne materiału, a w szczególności naprężenie przy zerwaniu i wytrzymałość na zginanie, moduły sprężystości wzdłużnej i poprzecznej, twardość oraz odporność na ścieranie. Podobnie zmieniają się właściwości cieplne, z których najważniejsze to: zwiększenie stabilności wymiarów i kształtu sieciowanych wytworów podczas zmian temperatury, podwyższenie temperatury topnienia, wzrost odporności na zmiany struktury materiału zachodzące pod wpływem ciepła oraz zwiększenie odporności na starzenie w warunkach podwyższonej temperatury. Ponadto sieciowanie zmniejsza rozpuszczalność materiału polimerowego w różnych rozpuszczalnikach oraz zwiększa odporność na pęcznienie i na degradację zachodzącą pod wpływem czynników środowiskowych [5, 6].

Materiały i wytwory polimerowe sieciowane radiacyjnie znalazły wiele różnych zastosowań przemysłowych. Obejmują one głównie takie dziedziny jak m.in.:

- izolacja kabli elektrycznych i telekomunikacyjnych;
- instalacje do ogrzewania pomieszczeń (w tym instalacje do ogrzewania podłogowego), przesyłu zimnej i gorącej wody oraz do przesyłu gazu, wykonywane z usieciowanych rur poliolefinowych;
- opakowania i rury termokurczliwe;
- tworzywowe elementy konstrukcyjne różnych urządzeń, wytwarzane głównie metodą wtryskiwania;
- powłoki ochronne, farby, lakiery i kleje;
- implanty i materiały medyczne;
- nowe materiały polimerowe o niespotykanych dotychczas właściwościach.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie niektórych właściwości i zastosowań materiałów polimerowych modyfikowanych radiacyjnie.

SIECIOWANIE IZOLACJI KABLI I PRZEWODÓW

Sieciowanie polimerowych izolacji kabli i przewodów elektrycznych za pomocą wysokoenergetycznej wiązki elektronów zaczęto wykorzystywać w przemyśle kablowym już na początku lat 60. ubiegłego wieku. Technologia ta od początku swego istnienia stała się atrakcyjną alternatywą dla metod chemicznego sieciowania polimerów. Dużą jej zaletą, w stosunku do tej drugiej grupy metod, jest znacznie mniejsze zużycie energii, mniejsza powierzchnia wymagana pod urządzenia tech-

nologiczne, łatwiejsze sterowanie procesem oraz możliwość sieciowania dużej grupy tworzyw [19].

Klasyczna metoda sieciowania chemicznego za pomocą nadtlenu, przede wszystkim nadtlenu dikumylu o temperaturze rozkładu ok. 120°C, wymaga poddania tworzywa działaniu pary wodnej o temp. > 200°C i o wysokim ciśnieniu; proces sieciowania przebiega tu wg mechanizmu rodnikowego. Dwuetapowy proces sieciowania chemicznego związkami silanowymi stosuje się z reguły do sieciowania niskonapięciowych izolacji z PE-LD. Długi czas sieciowania w połączeniu ze stosunkowo krótkim czasem dopuszczalnego składowania takich związków stanowią istotne ograniczenia w stosowaniu tej metody. W ten sposób można sieciować jedynie PE-LD i niektóre rodzaje kauczuków, podczas gdy za pomocą promieniowania elektronowego sieciuje się znacznie większą grupę tworzyw, w tym różne rodzaje polietylenu, poliamidu (PA) i poli(chloroku winylu) (PVC), a także tworzywa fluorowe oraz kauczuki [20—22].

Oprócz dobrych właściwości mechanicznych, cieplnych i chemicznych, będących efektem sieciowania radiacyjnego, bardzo ważne są również właściwości dielektryczne materiału izolacyjnego, mianowicie wytrzymałość dielektryczna, rezystywność skrośna, względna przenikalność dielektryczna i współczynnik stratności dielektrycznej [23, 24].

Wytrzymałość dielektryczną określa się jako iloraz napięcia, powodującego przebicie elektryczne materiału izolacyjnego, i jego grubości. Przebicie następuje wskutek uzyskania dużej energii przez swobodne ładunki elektryczne znajdujące się w tym materiale, która to energia wystarcza do jonizacji jego atomów lub cząstek. Źródłem takiej energii jest zewnętrzne pole elektryczne. Wytrzymałość dielektryczna większości polimerów jest duża i może, teoretycznie biorąc, przekraczać wartość 1000 MV/m. Jednak z doświadczeń eksploatacyjnych wynika, że rzeczywista wytrzymałość dielektryczna jest znacznie mniejsza. Powodem tego są zanieczyszczenia materiału (obejmujące także składniki dodatkowe i środki pomocnicze), defekty strukturalne oraz wilgoć. Zmiany zachodzące pod wpływem obróbki radiacyjnej nie zmieniają w istotny sposób wytrzymałości dielektrycznej materiałów polimerowych.

Rezystywność skrośna zależy w dużym stopniu od składników dodatkowych i środków pomocniczych, a przede wszystkim od rodzaju oraz zawartości napelniaczy, opóźniaczy palenia, plastyfikatorów i przeciwdleniaczy. Na właściwość tę bardzo istotny wpływ wywiera też rodzaj tworzywa; np. w przypadku PE-LD wynosi ona ok. $10^{18} \Omega\text{m}$, a w przypadku plastyfikowanego PVC — od 10^{11} do $10^{14} \Omega\text{m}$. Defekty struktury materiału izolacyjnego, jakie powstają podczas napromieniania, powodują zmniejszenie rezystywności skrośnej.

Względna przenikalność dielektryczna materiałów polimerowych zmniejsza się pod wpływem promieniowania elektronowego średnio o 10—20% w porównaniu

z przenikalnością w stanie nieusieciovanym. Przenikalność PE-LD i plastyfikowanego PVC wynosi odpowiednio: w stanie nieusieciovanym 2,3 i 3,8, a w stanie usieciovanym 2,0 i 3,2. Wskutek tego promieniowania współczynnik stratności dielektrycznej zmniejsza się tylko nieznacznie.

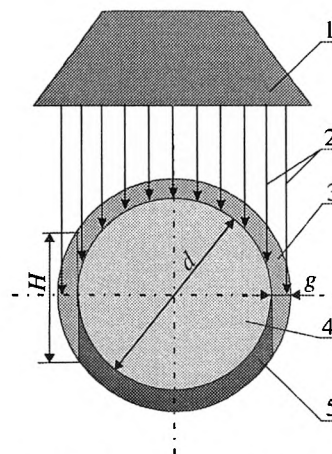
Niewielkie pogorszenie właściwości dielektrycznych, jakie może wystąpić po napromienieniu materiałów polimerowych, jest w pełni kompensowane znaczną poprawą właściwości mechanicznych i cieplnych. Ma to duże znaczenie w przypadku długotrwałego obciążenia cieplnego, a także w razie krótkotrwałego wzrostu temperatury, jaki występuje w kablach podczas zwarcia. Długotrwałe dopuszczalna temperatura użytkowania usieciovanego PE-LD wzrasta z ok. 70°C do ok. 140 °C. Podobne efekty osiąga się w przypadku plastyfikowanego PVC. Ważną właściwością izolacji jest także niepalność, którą zwiększa się wprowadzając do polimeru dodatki w postaci antypirenow [25, 26].

Typowe materiały izolacyjne kabli i przewodów poddawane modyfikowaniu radiacyjnemu to PE i PVC. W przypadku PE dawki promieniowania elektronowego mieszczą się w przedziale od 250 do 300 kGy. Zastosowanie katalizatorów sieciowania umożliwia zmniejszenie tych dawek o ok. 40%. Zwykły PVC nie nadaje się do sieciowania radiacyjnego, gdyż łatwo ulega degradacji; dopiero wprowadzenie specjalnych dodatków umożliwia jego sieciowanie. Stosowane w tym celu dawki są znacznie mniejsze niż podczas sieciowania PE i wynoszą na ogół 50–80 kGy.

Zakres grubości sieciowanych radiacyjnie izolacji kabli i przewodów na napięcia do 3 kV wynosi najczęściej 0,5–4 mm. W procesach modyfikowania radiacyjnego tych izolacji jest wymagana wiązka elektronów o energii do 2 MeV. Możliwe jest również radiacyjne sieciowanie kabli wysokonapięciowych z izolacją grubości do 15 mm, ale trzeba wówczas stosować akceleratory o mocy przekraczającej 100 kW i o energii elektronów ok. 5 MeV. Te wymagania ograniczają zakres sieciowania, przede wszystkim ze względu na duże koszty inwestycyjne.

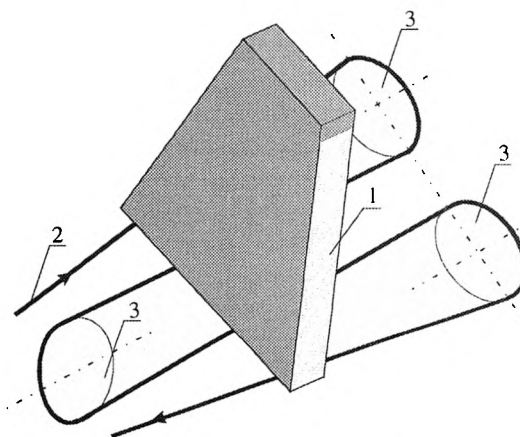
Rysunek 1 przedstawia schemat przewodu z izolacją sieciowaną radiacyjnie. Zgodnie z oznaczeniami przyjętymi na tym rysunku, podczas napromieniania jednostronnego izolacji z PE można określić niezbędną głębokość wnikania elektronów (H_{PE}) za pomocą zależności [26] $H_{PE} = 2[g(g + d)]^{0,5}$ (znaczenie symboli — por. rys. 1).

Jak wynika z rys.1, jednostronne napromienianie izolacji przewodów i kabli jest nieefektywne ze względu zarówno na niejednorodne sieciowanie materiału (efekt ekranowania), jak i na konieczność stosowania elektronów o dużej energii. Aby tego uniknąć stosuje się napromienianie kabli i przewodów z różnych stron. Można to realizować za pomocą kilku odpowiednio rozmieszczonych akceleratorów, ale takie postępowanie wymaga znacznych nakładów inwestycyjnych. Dlatego najczęściej stosuje się specjalne układy rolek prowadzących



Rys. 1. Zasięg wiązki elektronów w izolacji kabla: 1 — wylot skanera akceleratora, 2 — wiązka elektronów, 3 — izolacja przewodu, 4 — rdzeń metalowy przewodu, 5 — ekranowana część izolacji, d — średnica metalowego przewodu, g — grubość izolacji przewodu, H — wymagany zasięg elektronów
Fig. 1. Range of electron beam penetration of cable insulation: 1— scanning horn of accelerator, 2 — electron beam, 3 — wire insulation, 4 — metal core of a wire, 5 — shielded part of insulation, d — diameter of a metal wire, g — thickness of a wire insulation, H — required range of electrons

przewód w taki sposób, że jest on skręcany i kilkakrotnie przesuwany przez strefę promieniowania. Schemat odpowiedniego układu przedstawia rys. 2. Największą jednorodność sieciowania izolacji uzyskuje się wówczas, gdy przewód jest skręcany w sposób ciągły, podczas przechodzenia przez strefę promieniowania. Taki wariant jest przydatny zwłaszcza w przypadku przewodów z izolacją grubości >2 mm. Wówczas prędkość liniowa przesuwu przewodu, prędkość kątowa jego skręcania i częstotliwość skanera prowadzącego wiązkę



Rys. 2. Schemat czterostronnego układu napromieniania izolacji kabli: 1 — wylot skanera akceleratora, 2 — kabel, 3 — rolki obrotowe
Fig. 2. Scheme of four-side system of cable insulation irradiation: 1— scanning horn of accelerator, 2— cable, 3 — rotary rolls

elektronów muszą być dokładnie zsynchronizowane. W tym celu stosuje się serwomechanizmy, co powoduje wzrost kosztów całego układu. Jednak korzyści z tego są znacznie większe, gdyż w omawianym układzie można ograniczyć wnikanie elektronów do głębokości równej grubości izolacji i tym samym zmniejszyć koszty akceleratora.

Podczas sieciowania izolacji zachodzą w niej także niekorzystne zjawiska, mianowicie wydzielanie substancji lotnych (głównie wodoru) i powstawanie nadmiarowych ładunków elektrycznych. Substancje lotne powodują tworzenie się w materiale izolacji wolnych przestrzeni, które mogą stać się źródłem wyładowań niezupełnych powodujących uszkodzenia materiału. Przyczyną powstawania nadmiarowych ładunków elektrycznych są elektrony emitowane z akceleratora i depozowane w materiale izolacyjnym. Elektrony te przemieszczają się w nim pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego przyczyniając się do wzrostu prądu upływnościowego.

Kable i przewody elektryczne z izolacją sieciowaną radiacyjnie znajdują zastosowania w bardzo wielu dziedzinach techniki. Najważniejsze z nich to: sprzęt TV i gospodarstwa domowego, telefonia, sprzęt komputerowy i samochody (gdzie wymagana jest duża wytrzymałość na działanie ciepła oraz mała grubość tej izolacji), a także przewody układów sterowniczych i kontrolnych w instalacjach przemysłowych. Odrębną grupę zastosowań stanowi izolacja kabli i przewodów stosowanych w elektrowniach atomowych, w stosunku do której wymagania jakościowe są bardzo ostre.

SIECIOWANIE RUR I FOLII TERMOKURCZLIWYCH

Tworzywa sieciowane, zwłaszcza zaś PE, charakteryzują się tzw. zjawiskiem powrotu poodkształceniowego. Zjawisko to występuje wskutek wzajemnego przenikania fazy krystalicznej i bezpostaciowej w polimerze; wiąże się ono także z usieciowaną przestrzenną strukturą materiału polimerowego. Aby je spowodować należy ogrzać usieciowane uprzednio tworzywo do temperatury przekraczającej temperaturę mięknięcia fazy krystalicznej. Następnie tak ogrzany materiał trzeba odpowiednio rozciągnąć, co powoduje powstanie w nim naprężeń mechanicznych. Ochłodzenie takiego tworzywa, znajdującego się wciąż w stanie rozciągniętym, prowadzi do powstania w nim krystalitów uniemożliwiających zmiany uzyskanego już kształtu. Ponowne ogrzanie powoduje zanik tych krystalitów i tym samym powrót materiału do pierwotnej postaci.

Zjawisko powrotu poodkształceniowego powszechnie wykorzystuje się do wytwarzania folii i rur termokurczliwych. Folie takie znalazły szerokie zastosowanie jako materiał opakowaniowy ładunków zbiorczych oraz jako opakowania indywidualne środków spożywczych i artykułów powszechnego użytku. W pierwszym przypadku przedmioty pakowane zbiorczo układa się w od-

powiednie bryły i owija folią termokurczliwą, którą następnie ogrzewa się gorącym powietrzem lub za pomocą promienników podczerwieni. Pod wpływem ciepła folia termokurczliwa kurczy się, co powoduje szczelne jej przyleganie do pakowanego materiału. Opakowania indywidualne z folii termokurczliwej są powszechnie wykonywane w postaci torebek, stanowiących np. opakowanie środków spożywczych. Niekorzystnym zjawiskiem zachodzącym w radiacyjnie sieciowanych opakowaniach tych środków jest wydzielanie produktów gazowych, charakteryzujących się niekiedy nieprzyjemnym zapachem. Dotyczy to głównie folii z PE-LD, a w mniejszym stopniu folii z PE-HD i folii wielowarstwowych z udziałem poli(tereftalanu etylenu) (PET) [27].

Innym zastosowaniem obróbki radiacyjnej jest sieciowanie rur z PE przeznaczonych na osłony termokurczliwe. Służą one z reguły do izolowania miejsc połączeń kabli i przewodów elektrycznych. W takich przypadkach odcinek usieciowanej rury nakłada się na miejsce, w którym są łączone dwa fragmenty przewodu lub kabla i następnie ogrzewa się go, najczęściej za pomocą palnika gazowego. Po ostygnięciu rura przylega szczelnie do miejsca połączenia, chroniąc je skutecznie przed czynnikami zewnętrznymi. W ten sposób znacznie skraca się czas i koszty układania sieci kablowych, a także usuwania ich uszkodzeń. Podobnie wykonuje się uszczelnienia połączeń w sieciach ciepłowniczych.

Pierwsza i jedyna dotychczas instalacja przemysłowa do radiacyjnego sieciowania rur z PE-LD została uruchomiona w Polsce w 1982 roku. Jest ona wyposażona w akcelerator typu IELU-6 (moc 20 kW, energia elektronów 2 MeV) i służy do sieciowania rur średnicy mieszczącej się w przedziale od 1 do 250 mm oraz grubości ścianek do 7 mm. Proces wytwarzania rur sieciowanych składa się z kilku operacji technologicznych. W przypadku rur cienkościennych (zwanymi też przewodami), operacje takie obejmują: wytłoczenie przewodu, sieciowanie go w komorze akceleratora w procesie ciągłym dawką 120 kGy, ogrzanie przewodu za pomocą promienników podczerwieni, rozciąganie za pomocą sprężonego powietrza (głównie w kierunku promieniowym — wskutek rozciągania średnica przewodu wzrasta do 300% wartości początkowej), ochładzanie przewodu w stanie rozciągniętym i wreszcie nawijanie przewodu na szpulę. Rury o grubszych ściankach, które z tego powodu nie mogą być nawijane, po wytłoczeniu rozcina się na odpowiednie odcinki, instaluje je na specjalnym wózku i wprowadza do komory akceleratora, gdzie ulegają sieciowaniu w procesie periodycznym. Podczas sieciowania odcinki tych rur wprawia się za pomocą napędu zainstalowanego w tym wózku w ruch obrotowy wokół własnej osi symetrii. Po zakończeniu procesu sieciowania odcinki rur osadza się na specjalnym mechanizmie służącym do ich rozciągania (rys. 3) i wprowadza do komory grzewczej. Po ogrzaniu i mechanicznym rozciągnięciu są one ochładzane i zachowują w przekroju kształt sześciokąta foremego. Tak rozciągnięte odcin-

Dotyczy to zwłaszcza folii, w tym folii termokurczliwych używanych powszechnie jako materiał opakowaniowy, oraz utwardzania tworzywowych powłok ochronnych, lakierów, farb drukarskich i klejów. Radiacyjne sieciowanie cienkościennych izolacji kabli i przewodów elektrycznych uzyskało nowe impulsy dalszego rozwoju. Ważnym obszarem jest również sieciowanie rur tworzywowych do przesyłu gazów i cieczy oraz termokurczliwych rur cienkościennych.

Modyfikowanie mieszanin polimerowych za pomocą promieniowania jonizującego umożliwia uzyskanie materiałów bardziej jednorodnych niż w przypadku tradycyjnego mieszania. Procesy rodnikowe zachodzące pod wpływem tego promieniowania prowadzą do powstawania wiązań sieciujących zarówno w obrębie makrocząsteczek poszczególnych polimerów wchodzących w skład mieszaniny, jak i między makrocząsteczkami różnych polimerów. Ma to duże znaczenie nie tylko podczas wytwarzania nowych produktów z polimerów pierwotnych, ale także w procesach przetwórstwa odpadów tworzywowych. Umożliwia również uzyskanie cennych właściwości mieszanin polimerów termoplastycznych i elastomerów.

Napromienianie polimerów w podwyższonej temperaturze i bez dostępu tlenu jest efektywnym sposobem uzyskiwania nowych materiałów o niespotykanych dotychczas właściwościach. Dobierając odpowiednio dawkę, szybkość dawkowania i atmosferę napromieniania można wpływać na zmiany właściwości fizycznych, a tym samym i użytkowych, różnych materiałów polimerowych. Stanowi to obecnie duże wyzwanie w sferze badań podstawowych oraz w obszarze nowych wdrożeń i aplikacji.

Badania przedstawione w niniejszym artykule zostały sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu badawczego nr 7 T08E 052 20.

LITERATURA

- [1] Läuppi U. V.: „Ein kostengünstiger Electronentrockner”. ESI- ESH Seminar, Bielefeld 2000. [2] Rangwalla I., Sanders R.: *Ink World* 2000, April 31. [3] Aikawa Y.: *Rad. Phys. Chem.* 2000, 57, 609. [4] Korenev S.: „Compact electron accelerator for radiation technologies”. Proc. IEEE Particle Accelerator Conference (PAC '2001), Chicago 2001, str. 2509. [5] Dole M.: „The radiation chemistry of macromolecules” Academic Press, Nowy Jork 1972. [6] Woods R., Pikaev A. K.: „Applied radiation chemistry: radiation processing”, Wiley, Nowy Jork 1994. [7] Singh A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 56, 375. [8] Żenkiewicz M., Czupryńska J.: *Plast. Kauč.* 2001, 38, 263. [9] Czupryńska J.: *Polimery* 2002, 47, 8. [10] Silverman J.: „Radiation-induced and chemical crosslinking: A brief comparison” w pracy zbiorowej „Radiation processing of polymers” (red. Singh A., Silverman J.), Hanser, Monachium 1992, str. 15. [11] Żuchowska D., Zagórski Z. P.: *Polimery* 1999, 44, 514. [12] Singh A.: *Radiat. Phys. Chem.* 2001, 60, 453. [13] Thalacker V. P.: *Radiat. Phys. Chem.* 1990, 35, 18. [14] Salleh N. G. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 63, 475. [15] Williams J. L.: „Processing and mechanistic aspects of radiation sterilization of medical disposable plastics materials” w [10], str. 255. [16] Dorpema J. W.: *Radiat. Phys. Chem.* 1990, 35, 357. [17] Seguchi T. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 63, 35. [18] Burillo G. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 64, 41. [19] Bennet E. W.: *Radiat. Phys. Chem.* 1979, 14, 947. [20] Zyball A.: *Kunststoffe* 1977, 67, 461. [21] Zyball A.: *Kunststoffe* 1982, 72, 487. [22] Gehring J., Zyball A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1995, 46, 931. [23] Sasaki T. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 1979, 14, 821. [24] Ueno K. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 1991, 37, 89. [25] Basfar A. A.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 63, 505. [26] Yongxiang F., Zueteh M.: „Crosslinking of wire and cable insulation using electron accelerators” w [10], str. 71. [27] Riganakos K.A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 54, 527. [28] Miller A., Pedersen W. B.: *Radiat. Phys. Chem.* 1981, 18, 967. [29] Günthard C., Lee D. W.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, 57, 641. [30] Zyball A.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, 57, 543. [31] Przygocki W., Włochowicz A.: „Fizyka polimerów”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001, str. 193. [32] van Gisbergen J., Overbergh N.: „Radiation effects on polymer blend” w [10] str. 51. [33] Przybytniak G.K. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 55, 655. [34] Hui Z., Jiufu X.: *Radiat. Phys. Chem.* 1993, 42, 117. [35] Sharif J. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, 58, 191. [36] Wang Z. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 65, 87. [37] Czvikovszky T., Hargitai H.: *Nucl. Instr. Methods* 1997, B 131, 300. [38] Czvikovszky T., Hargitai H.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 55, 727. [39] Burillo G. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2001, 60, 73. [40] Burillo G. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 63, 241. [41] Dong W. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, 57, 27. [42] Holl P.: *Radiat. Phys. Chem.* 1995, 46, 953. [43] „Electron beam basics”, Materiały firmy ESI Energy Sciences Inc., Wilmington 1994. [44] „Arbeiten mit Elektronen”, Materiały firmy ESI Energy Sciences Inc., Wilmington 1999. [45] Czvikovszky T.: *Isotopenpraxis* 1985, 21, 379. [46] Allan N. S., Edge M.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 1990, 11, 438. [47] Czvikovszky T.: „Radiation processing of wood-plastic composites” w [10], str. 121. [48] Ruiz C.S.B. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 63, 481. [49] Buchalla R.: *Radiat. Phys. Chem.* 1995, 46, 579. [50] Yoshii F.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 55, 133. [51] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2003, 48, 66. [52] Khoylou F., Katbab A. A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1993, 42, 219. [53] Eken M. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 1995, 46, 809. [54] Zagórski Z. P.: „Mechanizm ochrony przed radiolizą polipropylenu” w Materiałach XV Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001, str. 93. [55] Mayer J., Szreder T.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 63, 161. [56] Genshuan W. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 1998, 52, 237. [57] Shukushima S. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2001, 60, 489. [58] Wojtyńska E. i in.: *Polimery* 1997, 42, 200. [59] Oblój-Muzaj M. i in.: „Polichlorek winylu”, WNT, Warszawa 1997, str. 104. [60] Ikada I. i in.: *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 159. [61] Tretinnikov O. N. i in.: *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.* 1999, 37, 1503. [62] Seguchi T.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, 57, 367. [63] Oshima A. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 1995, 45, 269. [64] Lunkwitz K. i in.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1995, 9, 297. [65] Oshima A. i in.: *Radiat. Phys. Chem.* 2001, 60, 467. [66] Yang J.: „Radiation recycling of butyl rubber wastes” w pracy zbiorowej „Environmental applications of ionizing radiation” (red. Cooper W. J. i in.), Wiley, Nowy Jork 1998, str. 601.