

TADEUSZ WÓDKA^{*)1)}, ROMAN JANTAS^{*)2)}

Jonomerowe kopolimery blokowe — otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie

IONOMERIC BLOCK COPOLYMERS — PREPARATION, CHARACTERISTICS AND APPLICATION

Summary — Block copolymers poly(ethylene oxide) — polyacrylonitrile (PEOX-*b*-PAN) and ionomeric block copolymers: poly(ethylene oxide) — copolymer of acrylonitrile/2-acrylamide-2-methylpropane sulphonic acid [PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)_{n+m}] or poly(ethylene oxide) — copolymer of acrylonitrile/acrylic acid [PEOX-*b*-(AN-*co*-AA)_{n+m}] were synthesized with the use of macro-azo-initiator (MAI) (Table 1) containing azo groups. MAI is a product of a reaction of poly(ethylene oxide) methyl ether and 2,2'-azobisisobutyronitrile [equation (1)]. The effects of molecular weight of initial PEOX used for MAI synthesis as well as the concentrations of MAI and AA or AMPS (Tables 2—4, respectively) on the conversion degree, composition and intrinsic viscosity of the product were investigated. The products obtained were characterized using FT-IR and ¹H NMR methods as well as GPC curves (Figs. 1—4). The fibers showing strength properties, suitable for technical goods (Table 5), were obtained from the solutions of the block copolymer PEOX-*b*-PAN and ionomeric block copolymer PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)_{n+m}.

Key words: ionomeric block copolymers, poly(ethylene oxide), acrylonitrile, 2-acrylamide-2-methylpropane sulphonic acid, acrylic acid, fibers, macro-azo-initiators.

Jonomery od wielu lat stanowią obiekt intensywnych badań ze względu na ich interesujące właściwości fizykochemiczne. Właściwości te wynikają z obecności w ich łańcuchach głównych (zawsze węglowodorowych) bocznych grup jonowych korzystnie wpływających na właściwości lepkosprężyste, mechaniczne i optyczne; decyduje to o szerokim, praktycznym wykorzystywaniu jonomerów. Jonowe grupy boczne mogą być częściowo lub całkowicie zubożone kationami metali I, II albo III grupy układu okresowego. Stężenie i rodzaj takich grup o charakterze soli może ulegać zmianie [1—3].

Na właściwości jonomerów o charakterze kopolimerów blokowych wpływa specyficzna budowa segmentowa oraz rozmieszczenie segmentów w makrocząsteczce. Zarówno segmenty sztywne, jak i giętkie wykazują zdolność do agregacji i tworzenia domen. Segmenty giętkie charakteryzują się znaczną ruchliwością swych łańcuchów, zatem stosunkowo niską temperaturą zeszklenia, natomiast segmenty sztywne łącząc się w domeny wykazują najczęściej wysoką temperaturę topnie-

nia (lub mięknienia) oraz zdolność do silnych oddziaływań międzycząsteczkowych [4—7].

Ochrona środowiska wymaga obecnie w technice m.in. stosowania różnych filtrów. Najbardziej niezawodne i uzasadnione pod względem chemicznym jest stosowanie filtrów tekstylnych, zwłaszcza do usuwania pyłu submikroskopowego z powietrza. Do takiego oczyszczania powietrza stosuje się np. włókna z jonomerów, które wychwytyują związki toksyczne, takie jak SO₃, SO₂, HCl, NH₃ lub Cl₂. Ponadto jonomerów używa się w medycynie jako polimerowych nośników leków w postaci tkaniny (plastry). Ten sposób aplikacji środków farmakologicznych wykorzystujący bezpośredni kontakt ze skórą stanowi z pewnością bardziej komfortową metodę terapii niż preparaty w postaci płynów lub maści.

We wcześniejszych naszych pracach [8—12] korzystaliśmy z makroinicjatora PEOX z grupami ksantogenowymi jako składnika układu redoksoowego, m.in. do otrzymywania kopolimerów blokowych poliakrylonitryl-*blok*-poli(tlenek etylenu) (PAN-*b*-PEOX).

W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki badań nad otrzymywaniem jonomerowych kopolimerów blokowych poli(tlenek etylenu)-kopolimer akrylonitryl/kwas 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowy

^{*)} Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii i Marketingu Tekstyliów, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź, ¹⁾ Katedra Włókien Sztucznych,

²⁾ Katedra Chemii Fizycznej Polimerów; e-mail: rojan@ck-sg.p.lodz.pl

istnieje małe prawdopodobieństwo bezpośredniego przejmowania energii tego promieniowania przez cząsteczki środka ochronnego. Dlatego efekty ochronne są możliwe dzięki mechanizmowi przenoszenia ładunku i energii oraz przekazywania tej energii od wzbudzonych cząsteczek polimeru do cząsteczek środka ochronnego [54].

Odporność PP na działanie promieniowania jonizującego można zwiększyć również w procesie syntezy tego polimeru, prowadząc ją tak, aby uzyskać jak najwięźszy rozkład ciężaru cząsteczkowego; wówczas procesy postradiacyjne w mniejszym stopniu wpływają na zwiększenie kruchości tego materiału. Wzrost izotaktyczności PP ułatwia jego sieciowanie i ogranicza wydzielanie wodoru oraz metanu podczas napromieniania [56]. Korzystny wpływ na wytrzymałość mechaniczną i ciepłą napromienianego PP można uzyskać stosując jako stabilizator wspomniany już trimetakrylan trimetylopropanu [57].

Plastyfikowany PVC stosuje się w przedmiotach jednorazowego użytku, głównie takich jak pojemniki na krew i płyny infuzyjne, dreny, sondy i przewody. Jego zaletami w tych zastosowaniach są łatwość przetwarzania, przezroczystość, nieosadzanie się magazynowanych lub transportowanych płynów na ściankach przyrządów oraz niska cena. Jednak podczas sterylizacji radiacyjnej następuje degradacja PVC, co powoduje m.in. zmianę barwy oraz wydzielanie toksycznych związków małowcząsteczkowych.

Od wielu lat prowadzi się prace nad metodami zapobiegania degradacji radiacyjnej PVC. Dotychczas opracowane metody polegają głównie na stosowaniu następujących substancji:

— Znanych stabilizatorów termicznych i przeciwutleniaczy, do których zalicza się sole metali i kwasów tłuszczowych, merkaptostery, związki zawierające grupy aminowe oraz cykliczne estry. Zapobiegają one wydzielaniu się chlorowodoru wskutek wiązania chloru, a także dezaktywują wolne rodniki i wiązania podwójne.

— Stabilizatorów specjalnych służących przede wszystkim do pochłaniania energii promieniowania i następnego rozpraszania jej w postaci ciepła, co ogranicza zmiany radiacyjne w PVC. Stabilizatory takie stanowią m.in. związki o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, sole metali (np. siarczan baru), tlenki cynku, magnezu i wapnia, alkilowane związki aromatyczne, glinokrzemiany oraz stabilizatory cynoorganiczne. Jednak zastosowanie każdego ze stabilizatorów musi być poprzedzone testami wykluczającymi ich szkodliwe działanie na organizm ludzki.

— Plastyfikatorów, środków smarujących, przeciwutleniaczy i PVC o zwiększonej odporności radiacyjnej. Plastyfikatory alifatyczne skuteczniej zapobiegają niekorzystnym zmianom radiacyjnym w PVC niż plastyfikatory aromatyczne, a PVC suspensyjny wykazuje mniejsze zmiany podczas sterylizacji radiacyjnej w porówna-

niu z innymi rodzajami PVC, gdyż charakteryzuje się mniejszym udziałem defektów strukturalnych.

Ważnym czynnikiem są także warunki procesu przetwórstwa PVC. Zachodząca podczas tego procesu termiczna degradacja polimeru powoduje, że staje się on znacznie bardziej podatny na degradację radiacyjną [58, 59].

Polietylen o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW), wytwarzany w postaci proszku, jest dość trudno przetwarzalny. Zalicza się on do grupy polimerów liniowych, ma średni ciężar cząsteczkowy rzędu 10^6 i gęstość ok. $0,94 \text{ g/cm}^3$. Ze względu na doskonałe właściwości fizyczne, a w szczególności na bardzo mały współczynnik tarcia, dużą odporność na ścieranie, dużą wytrzymałość dynamiczną i biokompatybilność w stosunku do żywych tkanek, jest on od dawna stosowany do wytwarzania implantów organów ludzkich. Najczęściej wytwarza się z niego panewki stawu biodrowego. Na coraz większą skalę stosuje się sterylizację radiacyjną implantów, gdyż sterylizacja termiczna powoduje zmiany ich wymiarów i kształtów, a sterylizacja tlenkiem etylenu jest źródłem toksycznych pozostałości. Podczas sterylizacji radiacyjnej w PE-UHMW zachodzą klasyczne zjawiska radiacyjne, przede wszystkim sieciowanie, degradacja i utlenianie polimeru. Zmieniają one strukturę materiału, m.in. rozkład średniego ciężaru cząsteczkowego i krystaliczność. Prowadzi to do pewnych zmian właściwości fizycznych, które zależą głównie od dawki promieniowania, atmosfery w jakiej jest prowadzona sterylizacja oraz od kształtu implantu. Zmiany te są jednak nieistotne i dlatego nie jest konieczne stosowanie środków zapobiegawczych. Również zachodzące w PE-UHMW procesy postradiacyjne nie wpływają w widoczny sposób na właściwości użytkowe tego materiału [60, 61].

INNE ZASTOSOWANIA

Nowe odkrycia z dziedziny wpływu promieniowania jonizującego na zmiany właściwości tworzyw znacznie rozszerzają możliwości zastosowań techniki radiacyjnej. Niektóre z nich, dotyczące wytwarzania materiałów polimerowych o nieosiągalnych dotychczas parametrach oraz recyklingu tych materiałów, przedstawiamy w niniejszym rozdziale.

Prowadząc napromienianie w atmosferze pozbawionej tlenu i w podwyższonej temperaturze oraz stosując duże dawki promieniowania, można uzyskać zupełnie nowe właściwości materiałów polimerowych lub ich pochodnych. Przykładem mogą być włókna ceramiczne (SiC), wytwarzane z włókien polikarbokrzemowych (WPCS) w procesie pirolizy prowadzonej w temp. $>1200^\circ\text{C}$. Aby zapobiec rozpadowi WPCS w tak wysokiej temperaturze należy je wcześniej poddać procesowi sieciowania. W przypadku, gdy ten proces prowadzi się w powietrzu, tlen atmosferyczny wiąże się z cząsteczkami WPCS, powodując następnie w wysokiej temperatu-

rze destrukcję włókien krzemowych zawierających tlen. W celu uniknięcia tego niekorzystnego zjawiska WPCS sieciuje się radiacyjnie w atmosferze helu, którego strumień przepływający przez włókna pełni jednocześnie funkcję czynnika chłodzącego. Aby wystarczająco usieciować włókna WPCS należy zastosować tu bardzo duże dawki promieniowania, o wartości przekraczającej 10 MGy. Zawartość tlenu w WPCS sieciowanych w taki sposób nie przekracza 0,3%, co umożliwia pirolizę tych włókien w atmosferze argonu i w temp. do 1500°C. Podczas procesu pirolizy wydzielają się tlen i metan, a WPCS przekształcają się we włókna ceramiczne. Charakteryzują się one bardzo dużym naprężeniem przy zerwaniu, którego maksymalna wartość wynosi ok. 2,8 GPa. Można je użytkować w temp. do 1700°C, czyli o ok. 500°C wyższej niż w przypadku włókien ceramicznych wytwarzanych w tradycyjny sposób [62].

Napromienianie politetrafluoroetyleny (PTFE) w stanie stopionym, w temp. ok. 340°C i w atmosferze azotu, powoduje jego sieciowanie. Gęstość usieciowania wzrasta wraz z pochłoniętą dawką, przy czym wartość tej dawki może dochodzić do 2 MGy. W stanie stopionym łańcuchy główne PTFE tworzą strukturę rektałną, która stanowi zawadę steryczną dla ruchów rotacyjnych. Pod wpływem promieniowania jonizującego i odrywania atomów fluoru od atomów węgla powstają wiązania podwójne oraz grupy alkilowe i allilowe. Wzajemne oddziaływania tych grup prowadzą do powstawania wiązań sieciujących. Po obniżeniu temperatury do poziomu temperatury otoczenia i związaną z tym zmianą struktury PTFE, zawada steryczna znika, ale polimer zachowuje właściwości będące efektem procesu sieciowania. Wskutek sieciowania w stanie stopionym wzrasta wytrzymałość mechaniczna PTFE w stanie stałym, a zmniejsza się przepuszczalność światła, co jest spowodowane zmniejszeniem udziału fazy krystalicznej. Wzrasta również odporność tak usieciowanego PTFE na działanie promieniowania jonizującego. Szczególnie duży jest wzrost odporności na zużycie ścierne, gdyż po usieciowaniu zmniejsza się ono 100—1000 krotnie w stosunku do zużycia ściernego PTFE nieusieciowanego [63].

Technikę radiacyjną stosuje się też w celu zdegradowania PTFE. Polimer ten, poddany działaniu dużej dawki (rzędu 10 MGy) promieniowania elektronowego lub γ w atmosferze powietrza, ulega degradacji do postaci proszku i może być wówczas wykorzystany do wytwarzania smarów lub powłok ochronnych. Stosując znacznie mniejsze dawki (500—1000 kGy) można modyfikować warstwę wierzchnią PTFE, co umożliwi zastosowanie tego polimeru w membranach, a także jako jednego ze składników materiałów kompozytowych [64, 65].

Materiały polimerowe używane do wytwarzania elementów konstrukcyjnych oraz implantów organów ludzkich muszą charakteryzować się dużą twardością i znaczną odpornością na zużycie ścierne. Do takich ma-

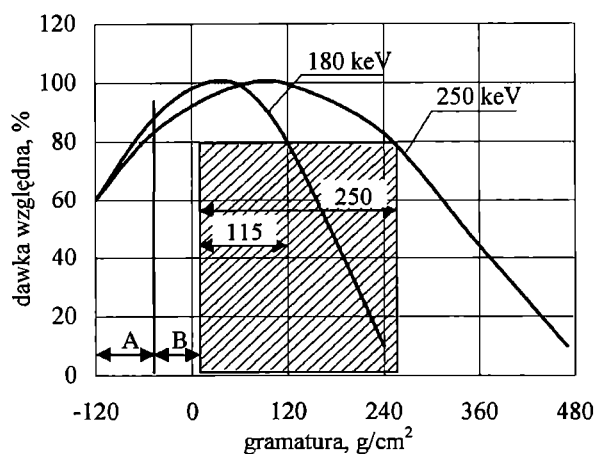
teriałów zaliczają się m.in. poliwęglan (PC) i polisulfon (PSU). Ich twardość można zwiększyć o ok. 30%, napromieniając je małymi dawkami (od 3 do 4 kGy), bez dostępu tlenu, w przedziale temperatury obejmującym temperaturę zeszklenia (T_g). W przypadku PC przedział ten wynosi 144—154°C ($T_g = 149^\circ\text{C}$), a w przypadku PSU 173—183°C ($T_g = 178^\circ\text{C}$). Wraz ze wzrostem twardości omawianych materiałów następuje także zwiększenie odporności na zużycie ścierne. Charakterystyczną cechą obu polimerów jest to, że po przekroczeniu przedziałów temperatury napromieniania określonych jako $T_g \pm 5^\circ\text{C}$, oraz dawek promieniowania wynoszących 3—4 kGy zmniejsza się zarówno ich twardość, jak i odporność na zużycie ścierne. Korzystny obszar sieciowania można wyjaśnić synergetycznym efektem zmian stanu fizycznego polimeru w temperaturze zbliżonej do T_g i działania niewielkich dawek promieniowania jonizującego. Sprzyja to gęstszemu upakowaniu atomów w warstwie wierzchniej PC i PSU oraz ich sieciowaniu, co zwiększa twardość i powoduje wzrost odporności na zużycie ścierne. Wyniki badania gęstości warstwy wierzchniej PC potwierdzają tę hipotezę. Znamienne jest, że grubość warstwy wierzchniej PC utwardzonej w tych warunkach jest większa w przypadku stosowania promieniowania γ niż w przypadku promieniowania elektronowego. Spowodowane jest to większą zdolnością penetrowania materiału polimerowego przez promienie γ niż przez elektrony [17].

Promieniowanie jonizujące można wykorzystywać w procesie degradacji odpadów kauczuku butylowego (kopolimeru izobutyleny z <3% mas. izoprenu), stosowanego do wytwarzania opon i dętek samochodowych. Wiązania przy czwartorzędowych atomach węgla, znajdujących się w łańcuchu głównym kauczuku butylowego, są podatne na pęknięcie pod wpływem promieniowania jonizującego. Wydajność pęknięcia wiązań chemicznych w tym kopolimerze wynosi ok. 4 i jest w przybliżeniu dziesięciokrotnie większa niż wydajność sieciowania. Proces degradacji zachodzi już pod wpływem dawek 50—100 kGy. Po radiacyjnej degradacji i zmniejszeniu dzięki temu wytrzymałości odpadów z kauczuku butylowego rozdrabnia się je mechanicznie i dodaje w postaci proszku do materiału pierwotnego. Udział zdegradowanych odpadów w materiale pierwotnym nieprzekraczający 10% mas. nie powoduje jeszcze pogorszenia jego właściwości użytkowych. Odpady kauczuku butylowego można wykorzystywać do wytwarzania pokryć dachowych, uszczelnień instalacji wodnych oraz materiałów wodoodpornych [66].

PODSUMOWANIE

Nowe możliwości technologiczne jakie stwarza postęp w budowie akceleratorów elektronów, w tym akceleratorów elektronów o małej energii (50—100 keV), są stymulatorem coraz szerszego stosowania techniki radiacyjnej do modyfikowania materiałów polimerowych.

leżności od grubości powłoki, zgodnie z zasadą przedstawioną na rys. 4 [42]. Przyjęto tu założenie, że dawka na wyjściu z utwardzanej powłoki powinna wynosić 80% dawki maksymalnej, a suma strat w okienku akceleratora (wykonanym z folii tytanowej) i strat w powie-



Rys. 4. Rozkład głębokościowy dawki elektronów: A — straty energii kinetycznej elektronów w okienku z folii tytanowej, B — straty energii kinetycznej elektronów w szczelinie powietrza (objaśnienie w tekście)

Fig. 4. Depth distribution of electron dose: A — losses of kinetic energy of electrons in titanium foil window, B — losses of kinetic energy of electrons in the air gap (explanation in the text)

trzu odpowiada gramaturze 120 g/m^2 . Wówczas gramatura powłoki utwardzanej pod wpływem energii elektronów równej 180 keV wynosi 120 g/m^2 a pod wpływem energii 250 keV gramatura ta osiąga już wartość przekraczającą 240 g/m^2 . Wynika stąd, że energię elektronów można dobierać w procesie utwardzania ze względu nie tylko na grubość utwardzanej powłoki, ale i na gęstość materiału tej warstwy [42].

Podstawowe zalety utwardzania za pomocą strumienia elektronów to:

- całkowite utwardzenie powłoki i brak pozostałości monomerów;

- możliwość jednorazowego utwardzania na końcu linii technologicznej, bez konieczności prowadzenia tego procesu na poszczególnych etapach powlekania, drukowania, zdobienia lub laminowania;

- możliwość łatwego utwardzania wewnętrznych warstw kleju podczas laminowania folii wielowarstwowych;

- brak obciążeń cieplnych zarówno utwardzanej powłoki, jak i materiału leżącego pod powłoką, gdyż w przypadku większości utwardzanych materiałów stosowane dawki nie przekraczają wartości 20 kGy ;

- bardzo duża jednorodność utwardzonych powłok powodująca ich doskonałą jakość, nieosiągalna metodami klasycznymi.

Główną przeszkodą w stosowaniu na szeroką skalę radiacyjnego utwardzania była początkowo wysoka cena instalacji akceleratorowych. Jednak postęp w tej dziedzinie spowodował znaczne obniżenie kosztów, zmniejszenie wymiarów i masy akceleratorów oraz urządzeń towarzyszących. Akceleratory te można instalować bezpośrednio w liniach technologicznych, bez potrzeby budowania specjalnych osłon pochłaniających promieniowanie. Dlatego radiacyjne utwardzanie powłok stało się konkurencyjne również pod względem ekonomicznym, w stosunku do metod klasycznych [43—45].

Procesy radiacyjne zachodzące podczas utwardzania za pomocą strumienia elektronów i za pomocą promieniowania UV mają przebieg podobny. Jednak ta pierwsza metoda charakteryzuje się, w stosunku do drugiej, kilkoma istotnymi zaletami. Zalicza się do nich mianowicie:

- możliwość utwardzania powłok zawierających duże ilości pigmentu, co nie jest możliwe za pomocą promieniowania UV, gdyż ma ono znacznie mniejszą zdolność penetrowania w głąb modyfikowanego materiału;

- możliwość utwardzania lakieru lub kleju, znajdującego się pod cienką warstwą metalową, np. w laminacie wielowarstwowym zawierającym papier, folię tworzywową i warstwę napyłonego aluminium;

- większą skuteczność utwardzania określoną stopniem przereagowania materiału powłoki, który przekracza 99% , podczas gdy w przypadku stosowania metody UV wynosi on ok. 95% ;

- utwardzanie bez udziału fotoinicjatorów aromatycznych (które są potrzebne w przypadku metody UV), co eliminuje źródło nieprzyjemnego zapachu i jest szczególnie ważne w opakowaniach żywności;

- w przybliżeniu dziesięciokrotnie mniejsze zużycie energii w procesie utwardzania;

- lepszą jakość utwardzanych powłok.

W stosunku do utwardzania termicznego zaletę metody utwardzania za pomocą strumienia elektronów stanowi możliwość stosowania jej do materiałów niezawierających rozpuszczalników. Tą metodą można więc utwardzać materiały zawierające $>90\%$ składników stałych, podczas gdy w przypadku stosowania metody termicznej udział tych składników zawiera się na ogół w granicach $35\text{—}65\%$. Korzystnym efektem stosowania utwardzania radiacyjnego jest brak wydzielania par łatwopalnych rozpuszczalników, co eliminuje potencjalne źródło pożaru. Istotne zalety to także znacznie mniejsze zużycie energii, mniejsza powierzchnia potrzebna do zainstalowania akceleratora, krótszy czas procesu utwardzania oraz brak naprężeń mechanicznych, spowodowanych dużymi i szybkimi zmianami temperatury w utwardzanym materiale [14, 46].

Ze względu na zalety, metoda utwardzania za pomocą strumienia elektronów znajduje coraz szersze zastosowanie w przemyśle. Stosuje się ją również do wytwarzania materiałów dekoracyjnych z papieru i z tworzyw,

gdyż umożliwi ona dokładne utwardzenie cienkiej warstwy lakieru oraz pozwala na uzyskanie dużego połysku i dużej wytrzymałości mechanicznej tej warstwy. Także w przypadku lakierowanych folii, stosowanych na opakowania środków spożywczych, te zalety są bardzo ważne. Inną dziedzinę zastosowań omawianej metody stanowi utwardzanie warstwy lakieru nanoszonej na wytwory z drewna, sklejk lub z innych materiałów drewnopochodnych [47]. Można ją też stosować w procesach wytwarzania polimerowych klejów topliwych.

Szybko rozwijają się technologie utwardzania radiacyjnego w procesach wytwarzania laminatów. Są one szczególnie skuteczne podczas utwardzania klejów i lakierów w laminatach wielowarstwowych. Umożliwiają uzyskanie dużej wytrzymałości mechanicznej połączeń adhezyjnych tak różnych materiałów jak folia polimerowa, papier, drewno i metal. Stosuje się je też coraz częściej do utwardzania powłok ochronnych nanoszonych na blachy metalowe. Powłokami tymi mogą być m.in. kopolimery związków akrylowych z wielofunkcyjnymi monomerami winylowymi, spełniającymi funkcję składników sieciujących.

Napromienianie elektronowe powłok składających się z alifatycznych związków uretanowych dawkami do 20 kGy pozwala na uzyskanie większej ich wytrzymałości mechanicznej niż podczas napromieniania równoważną dawką promieniowania UV [48].

STERYLIZACJA RADIACYJNA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Od wielu już lat w medycynie stosuje się wykonywany z materiałów polimerowych sprzęt, mający bezpośredni kontakt z organizmami pacjentów. Jednym z podstawowych wymagań w stosunku do takiego sprzętu, jest całkowita sterylność, tzn. brak w nim jakichkolwiek drobnoustrojów i ich form przetrwalnikowych. Stan taki uzyskuje się poddając materiał procesowi sterylizacji, której najstarszą i najbardziej rozpowszechnioną metodę przemysłową stanowi użycie tlenu etylenu. Jednak wraz z zaostreniem wymagań jakościowych okazało się, że metoda ta ma wiele wad, jak np. obecność toksycznych pozostałości tego gazu w sterylizowanym sprzęcie, brak możliwości całkowitej sterylizacji, konieczność specjalnego zaprojektowania i wykonania opakowań tego sprzętu po to by zapewnić jak najlepszą penetrację tlenu etylenu. Zastosowanie promieniowania jonizującego w celu sterylizacji polimerowego sprzętu medycznego pozwala na uniknięcie tych wad. Dlatego coraz bardziej wzrasta znaczenie tej metody, w której wykorzystuje się promieniowanie zarówno γ , jak i elektronowe [15].

Steryлизację radiacyjną stosuje się m.in. do wyjaławiania opatrunków pooparzeniowych (hydrożelowych i kolagenowych), strzykawk jednorazowego użytku, różnych pojemników, probówek i pipet, prześcieradeł oraz fartuchów operacyjnych, a także masek i rękawic

chirurgicznych. Najważniejsze zalety sterylizacji radiacyjnej to:

- bardzo duża skuteczność niszczenia drobnoustrojów nie tylko na powierzchni sprzętu, ale także w jego ściankach;

- możliwość dokładnego doboru wymaganej dawki na podstawie indywidualnych testów mikrobiologicznych, co pozwala na uzyskanie pełnej sterylizacji sprzętu medycznego;

- sterylizowanie sprzętu w opakowaniach, dzięki czemu eliminuje się możliwość zainfekowania go drobnoustrojami podczas pakowania, a także drobnoustrojami pochodzącymi z materiału opakowaniowego;

- możliwość sterylizowania sprzętu i opakowań nieodpornych na działanie ciepła;

- brak zanieczyszczeń sterylizowanych przedmiotów obcymi substancjami oraz zanieczyszczeń środowiska substancjami toksycznymi;

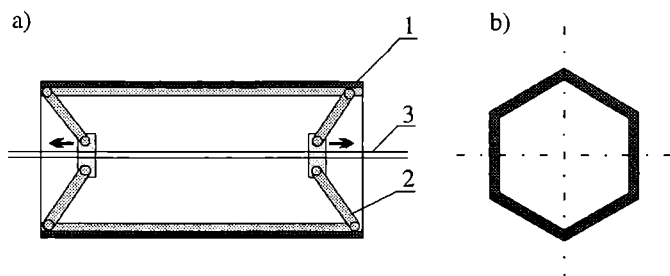
- możliwość prowadzenia sterylizacji w temperaturze otoczenia [49, 50].

W wyniku wieloletnich badań, a następnie długich ustaleń i negocjacji międzynarodowych, w większości państw przyjęto, że minimalna dawka sterylizacyjna powinna wynosić 25 kGy [16]. Jednak nawet tak niewielka dawka może wywoływać w materiałach polimerowych degradację, powodującą zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej, głównie wytrzymałości dynamicznej, oraz zmianę koloru. Dlatego niektóre polimery stosowane w budowie sprzętu poddawanego sterylizacji radiacyjnej, zwłaszcza zaś PP (który pod wpływem promieniowania jonizującego traci bardzo szybko wytrzymałość na rozdzierania [51]) i PVC, muszą być odpowiednio modyfikowane.

PP stosuje się powszechnie na strzykawki jednorazowego użytku, sterylizowane radiacyjnie. Istotną wadą PP jest mała odporność radiacyjna, wynikająca z jego budowy chemicznej. Degradację tego polimeru obserwuje się pod wpływem dawek >10 kGy, czyli znacznie mniejszych niż minimalna dawka sterylizacyjna. Procesy postradiacyjne mogą następować w PP jeszcze w ciągu kilku miesięcy po napromienieniu, powodując zmianę koloru i wzrost kruchości tworzywa, przy czym są one również stymulowane dyfuzją tlenu atmosferycznego [52, 53].

Modyfikowanie PP za pomocą różnych dodatków powodujących tzw. zewnętrzny efekt ochronny pozwala na ograniczenie tych niekorzystnych zjawisk [54]. Stosuje się tu zmiatacze rodników oraz środki działające przeciwutleniająco i fotostabilizująco, w tym ester oktadecylowy kwasu propionowego („Irganox 1076”) [55]. Substancje takie to z reguły pochodne fenoli i amin o budowie rozgałęzionej, dodawane w ilościach $<1\%$ mas.

Również związki aromatyczne wykazują działanie ochronne w procesach napromieniania PP. Ze względu na ich mały udział masowy i jednocześnie statystyczny charakter oddziaływania promieniowania jonizującego na poszczególne cząsteczki napromienianego materiału,



Rys. 3. Schemat przyrządu i sposób rozciągania rur termokurczliwych: a) — schemat przyrządu (1 — rura tworzywowa, 2 — cięgło mechanizmu rozpierającego, 3 — oś przesuwu); b) — przekrój poprzeczny rury po rozciągnięciu

Fig. 3. Scheme of an apparatus and the way of shrinkable pipes stretching: a) — scheme of an apparatus (1 — plastic pipe, 2 — pull rod of an expanding mechanism, 3 — shift axis); b) — cross-section of the pipe after stretching

ki rur można powlekać klejem od strony wewnętrznej, co później dodatkowo uszczelnia chronione połączenia. Dawki sieciowania i zakres rozciągania odcinków rur są podobne jak w przypadku przewodów.

Ważny obszar zastosowań techniki radiacyjnej stanowi sieciowanie rur poliolefinowych stosowanych w instalacjach ogrzewania pomieszczeń, przesyłu gorącej i zimnej wody oraz w instalacjach do przesyłu gazu [22]. W tych przypadkach głównym celem jest zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i długotrwanie dopuszczalnej temperatury użytkowania rur; wskutek sieciowania wzrasta ona do 130°C. Sposoby napromieniania omawianych rur dobiera się indywidualnie na podstawie różnych kryteriów [28, 29]. Coraz szerzej stosuje się też technikę radiacyjną w procesach wytwarzania z PE-LD trójwarstwowych rur grubo- i cienkościennych z pośrednią warstwą w postaci folii aluminiowej [30].

MODYFIKOWANIE RADIACYJNE MIESZANIN POLIMEROWYCH

Materiał polimerowy jest na ogół niejednorodny pod względem chemicznym i fizycznym. Polimer wraz ze składnikami dodatkowymi (napełniaczami oraz środkami pomocniczymi) lub też różne polimery tworzące ten materiał nazywa się mieszaninami polimerowymi. Większość polimerów jest termodynamicznie niemieszalna, więc nie tworzą one stabilnych układów jednofazowych w warunkach dowolnego stosunku mieszanych składników. Oznacza to, że nie istnieje możliwość jednorodnego zmieszania ich na poziomie cząsteczkowym [31]. Mieszalność polimerów jest ograniczona również różnicą lepkości mieszanych składników oraz różnicą szybkości ich sieciowania, co podczas modyfikowania radiacyjnego może prowadzić w skrajnym przypadku do usieciowania tylko jednego ze składników mieszaniny. Bardzo ważną rolę odgrywają wówczas zjawiska zachodzące na granicy faz oraz właściwości powierzchni-

we mieszanych składników, w tym ich polarność, swobodna energia powierzchniowa, swobodna energia międzyfazowa i rozpuszczalność. Ze względu na różnice w wartościach tych cech wyodrębnia się dwie grupy polimerów: polimery wzajemnie lub częściowo mieszalne oraz polimery wzajemnie niemieszalne [32].

Pod wpływem napromieniania mieszanin polimerowych następują zmiany w poszczególnych ich składnikach oraz na granicy faz między nimi. Zmiany te obejmują zarówno sieciowanie, jak i degradację polimeru. Procesy przebiegające na granicy faz mogą prowadzić do powstawania kopolimerów szczepionych, co zwiększa wytrzymałość mechaniczną i długotrwanie dopuszczalną temperaturę użytkowania materiału polimerowego. Procesom takim towarzyszą zmiany swobodnej energii powierzchniowej, swobodnej energii międzyfazowej oraz powstawanie grup polarnych, co może wpływać na poprawę mieszalności składników napromienianego materiału.

Radiacyjnie modyfikuje się mieszaniny poliolefin i elastomerów, obejmujące np. terpolimer etylen/propylen/dien (EPDM), kopolimer etylen/octan winylu (EVA), trójblokowy kopolimer styren/butadien/styren (SBS), diblokowy kopolimer styren/butadien (SB) oraz kopolimer etylen/propylen (EP). Wydajność zachodzącego pod wpływem promieniowania jonizującego sieciowania mieszanin PE-LD/EP i PE-LD/EPDM można zwiększyć w wyniku dodania trimetakrylanu trimetylopropanu. Otrzymywane w ten sposób materiały charakteryzują się dość jednorodną strukturą, zwiększoną wytrzymałością dielektryczną oraz dużą sprężystością. Naprężenie przy zerwaniu materiału napromienionego dawką 100 kGy i materiału nienapromienionego jest zbliżone. Napromienianie mieszaniny PP z EPDM powoduje degradację PP, sieciowanie EPDM oraz wzajemne sieciowanie między PP i EPDM. W razie jednakowego udziału tych składników i zastosowania dawki 50 kGy zawartość frakcji żelowej, będącej miarą usieciowania, przekracza 80%, a sprężystość i wytrzymałość dynamiczna tego materiału ulegają istotnej poprawie [12].

Naprężenie przy zerwaniu mieszaniny PP/SBS (1:1 masowo) napromienianej dawką 60 kGy wzrasta prawie o 80% w stosunku do naprężenia materiału nienapromienianego. Napromienianie powoduje tu również drastyczne zmniejszenie wartości wskaźnika szybkości płynięcia — z 1,9 do 0,1 g/10 min. Z badań wynika, że obciążenia mechaniczne w tym materiale przenosi przede wszystkim SBS. Napromienianie nie powoduje zmian zawartości struktury krystalicznej, ale obniża początkową temperaturę topienia krystalitów. Może to świadczyć o przemianach struktury materiału na granicy faz [11, 33].

Istotnym zmianom ulegają właściwości mechaniczne i cieplne oraz zawartość frakcji żelowej w napromienianej mieszaninie PE-LD/EVA. W EVA, już pod wpływem prawie dwukrotnie mniejszych dawek promieniowania można osiągnąć taki sam stopień usieciowania jak

w PE-LD. Dlatego dodanie EVA do PE-LD umożliwia łatwiejsze sieciowanie tak powstałej mieszaniny. Zawartość frakcji żelu, naprężenie przy zerwaniu, wydłużenie względne przy zerwaniu, twardość oraz wytrzymałość cieplna mieszaniny PE-LD/EVA mieszczą się pomiędzy wartościami, jakie przybierają te wielkości w przypadku PE-LD oraz EVA. Omawiane wartości zależą od masowego udziału w mieszaninie każdego z tych składników [34, 35].

Aby uzyskać możliwie najbardziej jednorodną mieszaninę PA i PE stosuje się chemiczną lub radiacyjną modyfikację PE. Pod wpływem promieniowania jonizującego następuje utlenianie PE i powstawanie grup polarnych (nadtlenkowych, wodoronadtlenkowych, karbonylowych oraz hydroksylowych), które oddziałują na poziomie międzycząsteczkowym z grupami polarnymi PA; wpływa to na wzrost jednorodności mieszanin PA/PE. Ta poprawa mieszalności występuje niezależnie od rodzaju PE, tzn. dotyczy PE-LD, PE-HD oraz PE-LLD. Modyfikowanie radiacyjne PE-HD w mniejszym stopniu wpływa na poprawę mieszalności tego polimeru z PA niż modyfikowanie pozostałych rodzajów PE. Właściwości mechaniczne materiałów wytworzonych z mieszanin zawierających PE modyfikowany radiacyjnie są znacznie lepsze niż w przypadku mieszanin zawierających PE niemodyfikowany. Szybkość dawkowania ma wpływ na właściwości materiałów wytworzonych z mieszanin PA i PE. W przypadku napromieniania PE-LD przy użyciu promieniowania γ w warunkach małych szybkości dawkowania ($\leq 0,1$ kGy/h) uzyskuje się wzrost naprężenia przy zerwaniu i udarności, podczas gdy stosowanie szybkości dawkowania $> 3,5$ kGy/h powoduje pogorszenie tych właściwości. Wzrost wytrzymałości mechanicznej w przypadku małych szybkości dawkowania wynika ze wzrostu sił międzycząsteczkowych związanych z powstawaniem grup polarnych w napromienianym PE-LD, co także poprawia mieszalność tego polimeru z PA. Zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej, wynikające z dużej szybkości dawkowania jest spowodowane większym stopniem usieciowania makrocząsteczek PE-LD, prowadzącym do powstawania mikronaprężeń na granicy faz między usieciowanymi fragmentami PE-LD i makrocząsteczkami PA [12].

Istotne różnice wartości naprężenia zrywającego, a także rozmaity wpływ dawki promieniowania γ na tę wartość zaobserwowano w toku badań próbek wykonanych z czterech różnych rodzajów mieszanin poliimidów. W badaniach tych stosowano dawki do 400 kGy, a próbki badano w temp. 230—315°C [36].

Coraz szersze zastosowanie znajdują mieszaniny różnych tworzyw użytkowych, również z wprowadzonymi do nich napełniaczami odgrywającymi rolę modyfikatorów. Dotyczy to głównie sześciu rodzajów tworzyw: PE-LD, PE-HD, PVC, PP, PET i PS. Aby poprawić właściwości eksploatacyjne takich materiałów wprowadza się do nich katalizatory sieciowania i stosuje

promieniowanie jonizacyjne. W przypadku napromieniania mieszaniny PE-HD (50%), PP (30%) i PS (20%) dawką do 600 kGy następuje wzrost wytrzymałości na zginanie o ponad 10% w stosunku do wytrzymałości materiału nienapromienianego. Również napromienianie mieszaniny odpadowego PP z włóknem PA oraz PE-HD stosowanego jako dodatek do odpadowego PET powoduje poprawę wytrzymałości mechanicznej tych materiałów [18, 37—40].

W mieszaninach PA z wysokoudarowym PS napromienianych dużymi dawkami (do ok. 1 MGy) promieni γ efekty radiacyjne są różne w obu polimerach. Podczas gdy w PA dominuje sieciowanie, to w PS zachodzi proces degradacji. Jednocześnie pod wpływem małych dawek w mieszaninach tych zwiększa się zawartość fazy krystalicznej, natomiast pod wpływem dużych dawek następuje rozpad struktur krystalicznych. Z badań wynika, że zależność między frakcją zolową a dawką promieniowania lepiej opisuje zmodyfikowane równanie Zhang-Sun-Qian niż klasyczne równanie Charlesby—Pinnera [41].

Napromienianie wiązką elektronów lub promieniami γ pozwala na uzyskiwanie nowych właściwości mieszanin polimerów niemieszalnych oraz na stabilizację ich struktury wewnętrznej, co nie jest możliwe na drodze klasycznego mieszania. W ten sposób można, co jest bardzo ważne, dość dokładnie regulować przebieg procesów sieciowania i degradacji oraz zjawisk zachodzących na granicy faz poszczególnych składników tych mieszanin. Ma to istotne znaczenie w przetwórstwie mieszanin tworzyw zarówno pierwotnych, jak i wtórnych.

UTWARDZANIE POWŁOK OCHRONNYCH, LAKIERÓW I KLEJÓW

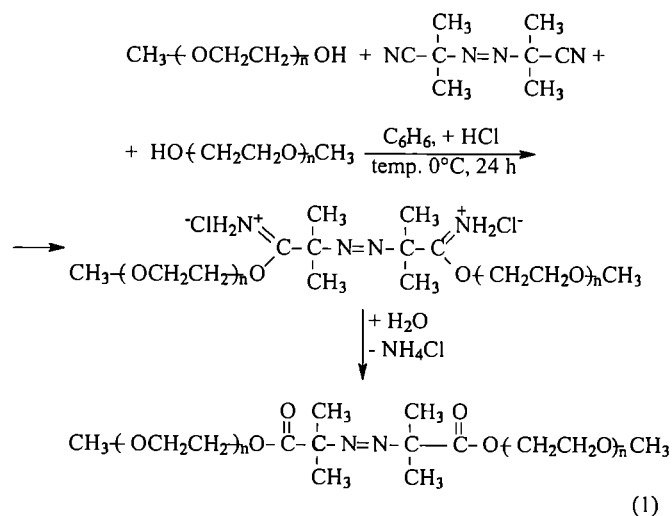
Utwardzanie radiacyjne powłok, lakierów i klejów stanowi atrakcyjną alternatywę w stosunku do metod klasycznych, mianowicie utwardzania za pomocą promieniowania UV i utwardzania termicznego. Podstawowe reakcje radiacyjne, zachodzące w tym procesie, to sieciowanie (również kosztem sieciowania grup winylowych) i kopolimeryzacja szczepiona. Ponieważ reakcje te trwają bardzo krótko, możliwe jest uzyskiwanie dużych wydajności modyfikowanego materiału. W przypadku radiacyjnego utwardzania powłok folii i taśm prędkość ich przesuwu przez strefę napromieniania może przekraczać 1000 m/min. Tę technologię można stosować podczas wytwarzania pokryć materiałów polimerowych, drewna, papieru, metali oraz materiałów ceramicznych [13].

Istotna zaleta radiacyjnego utwardzania powłok (w tym lakierów, farb i klejów) za pomocą niskoenergetycznych elektronów polega na tym, że elektrony takie są deponowane przede wszystkim w utwardzanej powłoce i tylko w małym stopniu oddziałują z materiałem znajdującym się pod tą powłoką. Dlatego energię elektronów dobiera się każdorazowo indywidualnie w za-

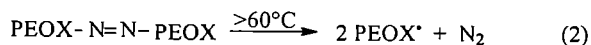
(AMPS) [PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)] oraz poli(tlenek etylenu)-kopolimer akrylonitrylu/kwas akrylowy (AA) [PEOX-*b*-(AN-*co*-AA)]. W syntezie tych produktów stosowaliśmy makro-azo-inicjator (MAI). Konkretny cel pracy polegał na określeniu wpływu stężenia MAI oraz rodzaju i stężenia komonomerów (AMPS, AA) na przebieg syntezy i niektóre właściwości powyższych jonomerów.

PODSTAWY TEORETYCZNE [16]

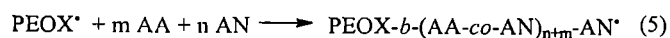
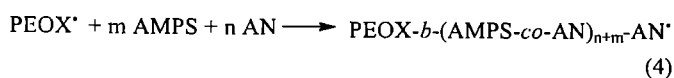
Podatność atomu węgla w grupie nitylowej 2,2'-azobisizobutyronitrylu (AIBN) na atak czynników nukleofilowych wzrasta po wprowadzeniu do środowiska reakcji substancji o charakterze kwasowym. Pierwszo- i drugorzędowe alkohole (np. PEOX) w obecności kwasu protonowego tworzą z grupą nitylową sole iminoestrowe, które można wyodrębnić jeżeli reakcję prowadzi się w warunkach bezwodnych; w obecności wody sole te hydrolizują do estrów:



Proces powstawania centrów aktywnych w takich reakcjach można przedstawić schematycznie równaniem (2):



Etap propagacji w syntezie omawianych kopolimerów blokowych przebiega wg równań (3)–(5):



Bamford stwierdził, że w przypadku polimeryzacji akrylonitrylu etap terminacji odbywa się na drodze re-

kombinacji makrorodników [14]. Jednocześnie nie można jednak wykluczyć możliwości przeniesienia łańcucha i ponadto pomija się mechanizm terminacji w wyniku dysproporcjonowania.

Terminacja na drodze rekombinacji może polegać na takiej rekombinacji dwóch rosnących makrorodników, która prowadzi do utworzenia makrocząsteczek kopolimerów blokowych PEOX-*b*-PAN-PAN-*b*-PEOX, a w przypadku jonomerowych kopolimerów blokowych z udziałem AN i AMPS bądź AN i AA — odpowiednio do PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)_{n+m}-(AMPS-*co*-AN)_{n+m}-*b*-PEOX i PEOX-*b*-(AN-*co*-AA)_{n+m}-(AA-*co*-AN)_{n+m}-*b*-PEOX. Istnieje również możliwość rekombinacji rosnącego makrorodnika z makrorodnikiem pierwotnym MAI w wyniku czego uzyskuje się makrocząsteczki kopolimerów blokowych PEOX-*b*-PAN-*b*-PEOX albo jonomerowych kopolimerów blokowych PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)_{n+m}-*b*-PEOX lub PEOX-*b*-(AN-*co*-AA)_{n+m}-*b*-PEOX.

Biorąc pod uwagę przeniesienie łańcucha kinetycznego na monomer lub wodę, należy wreszcie uwzględnić powstawanie makrocząsteczek homopolimerów lub makrocząsteczek kopolimerów blokowych i jonomerowych kopolimerów blokowych zakończonych grupą OH, mianowicie w naszych rozważaniach PEOX-*b*-PAN-OH, PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)_{n+m}-OH lub PEOX-*b*-(AN-*co*-AA)_{n+m}-OH. Produkty uboczne reakcji otrzymane w wyniku rekombinacji rodników pierwotnych — homopolimery AMPS i AA oraz MAI są dobrze rozpuszczalne w wodzie i łatwo je usunąć na drodze przemycania produktów wodą.

Z przedstawionego powyżej mechanizmu terminacji wynika, że w skład kopolimerów wchodzi makrocząsteczki dwublokowe PEOX-*b*-PAN i trójblokowe PEOX-*b*-PAN-*b*-PEOX. W przypadku jonomerowych kopolimerów blokowych występują ponadto struktury segmentów dwuelementowych: PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)_{n+m}, PEOX-*b*-(AN-*co*-AA)_{n+m} lub trójelementowych PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)_{n+m}-*b*-PEOX, PEOX-*b*-(AN-*co*-AA)_{n+m}-*b*-PEOX. Nie można również wykluczyć obecności homopolimeru akrylonitrylu w produktach reakcji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Akrylonitryl (AN, Aldrich Chem. Co.), oczyszczano na drodze destylacji w atmosferze azotu.

— Kwas akrylowy (AA, Aldrich Chem. Co.), destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem w obecności chloru miedzi(II) w atmosferze azotu.

— Kwas 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowy (AMPS, Aldrich Chem. Co.), używano bez dodatkowego oczyszczenia.

— Etery monometylowe poli(tlenku etylenu) (służące wyłącznie do syntezy MAI), o $M_v = 750, 2000$ lub 5000 — $\text{CH}_3(\text{OCH}_2)_n\text{-OH}$ (odpowiednio PEOX-750, -2000,

-5000, Aldrich Chem. Co.), stosowano bezpośrednio w postaci produktu handlowego;

— Makroinicjatory (MAI) otrzymano w wyniku reakcji odpowiedniego PEOX z 2,2'-azobisisobutyronitrylem (AIBN) w stosunku molowym 2:1 [11, 13].

Tabela 1. Wyniki analizy elementarnej MAI

T a b e l e 1. Results of MAI elemental analysis

Wyjściowy eter PEOX (M)	MAI						
	wzór sumaryczny	analiza elementarna					
		obliczono			znaleziono		
		C	H	N	C	H	N
750	C ₇₈ H ₁₅₂ O ₃₈ N ₂	56,22	9,24	1,68	56,03	9,20	1,53
2000	C ₁₉₀ H ₃₇₆ O ₉₄ N ₂	55,29	9,07	0,68	54,50	9,00	0,60
5000	C ₄₆₂ H ₉₂₀ O ₂₃₀ N ₂	54,88	9,11	0,27	54,07	9,10	0,22

Charakterystykę otrzymanych MAI zawiera tabela 1.

Synteza kopolimerów

Syntezy kopolimerów blokowych PEOX-*b*-PAN oraz jonomerowych kopolimerów blokowych PEOX-*b*-(AN-*co*-AA)_{*n+m*} i PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS)_{*n+m*} prowadzono metodą roztworowo-strącaniową w środowisku wodnym. Stężenie AN w mieszaninie reakcyjnej we wszystkich syntezach wynosiło 1,42 mol/dm³. Stężenia MAI w syntezach kopolimerów blokowych zawierały się w przedziale (0,99—5,76) · 10⁻³ mol/dm³. W syntezach jonomerowych kopolimerów blokowych stężenia MAI mieściły się w zakresie (0,78—4,80) · 10⁻³ mol/dm³, stężenie AMPS wynosiło w tych syntezach (1,15—1,93) · 10⁻³ mol/dm³, a AA — (3,13—5,23) · 10⁻² mol/dm³. Reakcje prowadzono w temp. 70°C w atmosferze azotu w ciągu 5 h. Wytrącony kopolimer przemywano kilkakrotnie wodą i metanolem.

Metodyka badań

Stopień przemiany określano grawimetrycznie, a graniczną liczbę lepkościową [η] kopolimerów oznaczano w dimetyloformamidzie (DMF) w temp. 25°C, stosując zmodyfikowany viskozymetr Ubbelohde'a. Wartości [η] oznaczano metodą rozcieńczeniową; stanowiły one wynik podwójnej ekstrapolacji wg [13, 14].

Skład otrzymanych kopolimerów określano metodą analizy elementarnej, a w przypadku merów AA — mierzącując kwasowe.

Dodatkowo kopolimery charakteryzowano metodami ¹H NMR, FT-IR i GPC. Badania ¹H NMR wykonywano za pomocą spektrofotometru „NMR-Brucker DPX 250 MHz”. Próbki do analizy przygotowywano w postaci 1—10-proc. roztworu w deuterowanym sulfotlenku dimetylowym [(CD₃)₂SO].

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni prowadzono za pomocą spektrofotometru FT-IR firmy

Mattson (Anglia); próbki przygotowywano w postaci tabletek z KBr.

Do analizy GPC wykorzystywano system chromatografii cieczowej wraz z oprogramowaniem „PL Caliber GPC Software Version 5.1” (Polymer Laboratories Ltd.). W badaniach PEOX i MAI rozpuszczalnikiem był 0,05-proc. wodny roztwór azydki sodu, natomiast w przypadku kopolimerów blokowych — dimetyloacetamid (DMAc).

Włóknotwórcze właściwości kopolimerów blokowych oceniano formując włókna, a następnie oznaczając ich właściwości fizyczne i mechaniczne. Włókna formowano z kopolimerów blokowych PEOX-*b*-PAN i jonomerowych kopolimerów blokowych PEOX-*b*-(AN-*co*-AMPS) o ciężarze cząsteczkowym odpowiednio 3,04 · 10⁵ i 2,24 · 10⁵.

Włókna z kopolimerów PEOX-*b*-PAN formowano z roztworu na mokro (DMF jako rozpuszczalnik) za pomocą przedzarki wielokolaboratoryjnej własnej konstrukcji stosując 500-otworową dyszę (średnica otworków 0,08 mm). Proces zestalania prowadzono w kąpieli 55-proc. wodnego roztworu DMF o temp. 13°C. Rozciąganie realizowano wieloetapowo w kąpieli 50-proc. wodnego roztworu DMF o temp. 68°C i w parze wodnej o temp. 135°C. Następnie włókna płukano wodą i suszono w stanie naprężonym w temp. 30°C. W analogiczny sposób uzyskiwano włókna z jonomerowych kopolimerów blokowych.

Wiadomo, że oprócz ciężaru cząsteczkowego na właściwości włókien duży wpływ wywiera polidispersyjność użytych kopolimerów; w celu oceny tej właściwości stosowano wspomnianą chromatografię żelową.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Podawane w dalszym tekście dane dotyczące PEOX odnoszą się zawsze do PEOX wprowadzanego z MAI.

W celu zbadania wpływu ciężaru cząsteczkowego PEOX występującego w MAI oraz stężenia MAI na charakterystykę otrzymywanych produktów wykonaliśmy serię syntez kopolimerów blokowych PEOX-*b*-PAN stosując 3 rodzaje MAI otrzymane na podstawie PEOX różniących się ciężarem cząsteczkowym. Z danych zamieszczonych w tabeli 2 wynika, że ze zmianą stężenia MAI w mieszaninie reakcyjnej następuje — niezależnie od ciężaru cząsteczkowego użytego PEOX — wzrost stopnia przemiany komonomerów z jednoczesnym zmniejszeniem wartości [η]. Zmiany zawartości azotu w kopolimerach blokowych świadczą o tym, że ze wzrostem stężenia MAI maleje w nich udział PAN. Podobne zjawisko zaobserwował Galin w przypadku analogicznych kopolimerów blokowych otrzymywanych w polimeryzacji jonowej [16].

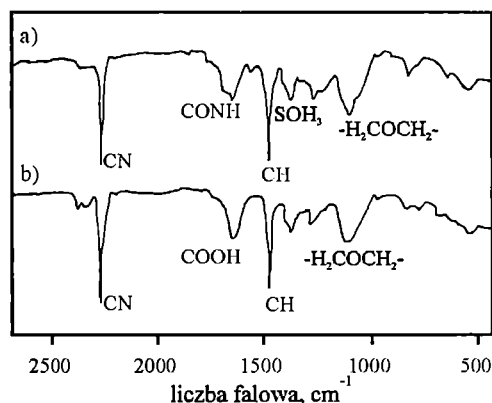
Tabele 3 i 4 przedstawiają odpowiednio m.in. wyniki oceny wpływu zmiany stężenia AMPS lub AA w mieszaninie reakcyjnej na charakterystykę otrzymanych jonomerowych kopolimerów blokowych. Zatem, wraz ze

Tabela 2. Wpływ ciężaru cząsteczkowego (M_n) PEOX występującego w MAI i stężenia MAI na charakterystykę kopolimerów blokowych PEOX-*b*-PAN (temperatura reakcji 70°C, czas 5 h)

Table 2. Effects of molecular weight (M_n) of PEOX present in MAI and MAI concentration on the characteristics of block copolymers PEOX-*b*-PAN; reaction temp. 70°C, time 5 h

Rodzaj PEOX	[MAI] · 10 ³ mol/dm ³	Stopień przemiany %	[η] dl/g	Zawartość azotu %	Skład kopolimeru % mas.	
					PAN	PEOX
PEOX-750	1,92	36,08	2,43	25,66	97,19	2,81
	2,88	40,18	2,36	25,54	96,71	3,29
	3,84	48,63	2,03	24,94	94,45	5,55
	4,80	60,73	1,96	24,92	94,39	5,61
	5,76	52,19	1,86	24,59	93,14	6,86
PEOX-2000	0,76	31,34	1,93	24,87	94,19	5,81
	1,15	42,39	2,02	24,77	93,82	6,18
	1,53	45,02	2,00	24,37	92,31	7,69
	1,92	53,89	1,95	24,15	91,46	8,56
	2,30	46,96	1,72	23,87	90,39	9,61
PEOX-5000	0,31	28,53	2,12	24,49	92,76	7,24
	0,47	36,60	2,21	24,26	91,89	8,11
	0,62	45,26	2,17	24,39	92,38	8,62
	0,78	48,90	2,08	23,85	90,23	9,77
	0,99	42,03	1,89	23,76	89,97	10,03

wzrostem stężenia AMPS bądź AA w warunkach stałych stężeń MAI otrzymanych z PEOX o różnych ciężarach obserwuje się tendencję (wyraźniejszą w przypadku AA) do wzrostu stopnia przemiany i [η] wraz ze wzrostem stężenia AMPS lub AA w mieszaninie reakcyjnej.



Rys. 1. Widma FT-IR jonimerowych kopolimerów blokowych: a) PEOX-*b*-(AN-co-AMPS), b) PEOX-*b*-(AN-co-AA)

Fig. 1. FT-IR spectra of ionomeric block copolymers: a) PEOX-*b*-(AN-co-AMPS), b) PEOX-*b*-(AN-co-AA)

W widmie FT-IR jonimerowego kopolimeru PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)_{n+m} (rys. 1a) występują pasma absorpcyjne odpowiadające grupie -CH₂OCH₂- w segmencie PEOX (1100 cm⁻¹), grupie -CN (2240 cm⁻¹) w segmencie PAN oraz pasma grup -CONH- i SO₃⁻ w segmencie AMPS (odpowiednio 1650 i 1210 cm⁻¹). Z kolei w widmie PEOX-*b*-(AN-co-AA)_{n+m} (rys. 1b) widoczne są charakterystyczne pasma segmentu PEOX i PAN oraz pasma odpowiadające grupie -COOH (1725 cm⁻¹) w segmencie AA.

Widmo ¹H NMR (rys. 2) kopolimeru blokowego PEOX-*b*-PAN zawiera sygnały w zakresie 3,2–3,5 ppm

Tabela 3. Wpływ stężenia AMPS, MAI i rodzaju PEOX występującego w MAI na charakterystykę jonimerowych kopolimerów blokowych PEOX-*b*-(AN-co-AMPS); temperatura reakcji 70°C, czas 5 h, [AN] = 1,42 mol/dm³

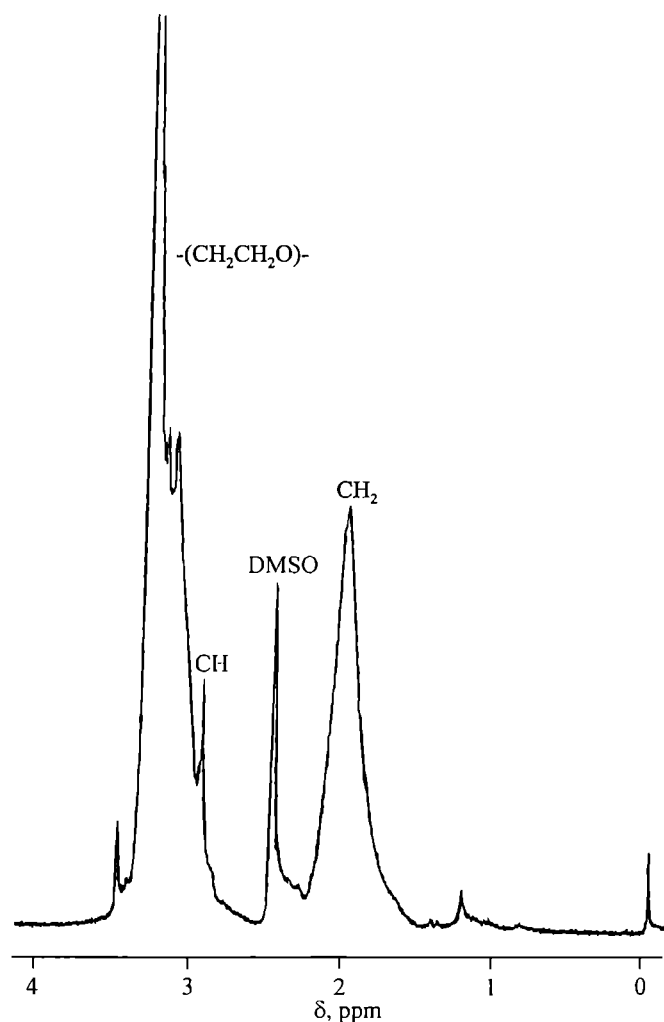
Table 3. Effects of AMPS and MAI concentrations as well as the type of PEOX present in MAI on the characteristics of ionomeric block copolymers PEOX-*b*-(AN-co-AMPS); reaction temp. 70°C, time 5 h, [AN] = 1.42 mol/dm³

Rodzaj PEOX	[MAI] · 10 ³ mol/dm ³	[AMPS] · 10 ³ mol/dm ³	Stopień przemiany %	[η] dl/g	Zawartość azotu, %	Zawartość siarki, %	Skład kopolimeru, % mas.		
							PEOX	blok (AN-co-AMPS)	
								AN	AMPS
PEOX-750	4,8	1,15	35,08	2,48	23,52	0,30	9,79	87,25	1,96
			40,16	2,40	23,40	0,32	9,07	88,63	2,12
			45,60	2,22	23,01	0,37	9,47	88,12	2,41
			47,20	2,19	23,88	0,43	8,28	88,92	2,80
			40,53	2,01	23,52	0,50	8,08	88,65	3,27
PEOX-2000	1,92	1,15	38,09	1,89	23,82	0,31	9,09	88,88	2,03
			40,02	1,98	23,68	0,48	8,34	88,54	3,12
			45,01	2,08	23,60	0,59	8,82	87,95	3,23
			53,09	2,16	23,31	0,63	9,01	86,94	4,05
			48,07	2,30	23,08	0,75	9,20	85,89	4,91
PEOX-5000	0,78	1,15	36,25	2,03	23,52	0,31	8,12	89,83	2,05
			40,19	2,11	23,42	0,41	8,67	88,64	2,67
			43,68	2,00	23,34	0,49	9,01	87,20	3,19
			52,18	1,94	23,26	0,62	8,76	87,23	4,01
			49,09	1,96	23,40	0,69	8,93	86,57	4,50

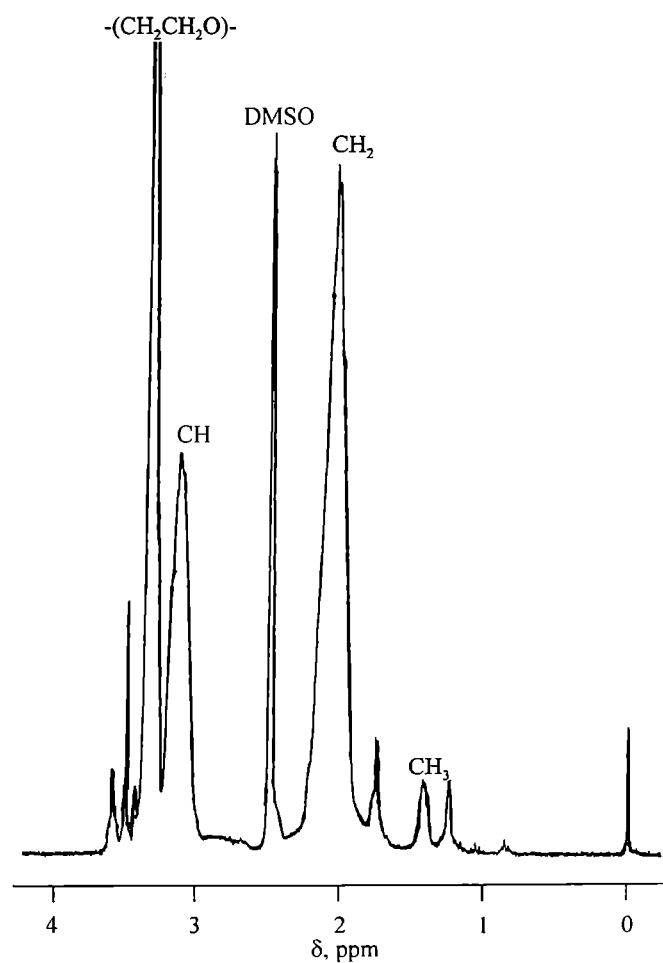
T a b e l a 4. Wpływ stężenia AA, MAI i rodzaju PEOX występującego w MAI na charakterystykę jonomerowych kopolimerów blokowych PEOX-*b*-(AN-co-AA)_{n+m}; temperatura reakcji 70°C, czas 5 h, [AN] = 1,42 mol/dm³

T a b e l e 4. Effects of MAI concentration and the type of PEOX present in MAI on the characteristics of ionomeric block copolymers PEOX-*b*-(AN-co-AA); reaction temp. 70°C, time 5 h, [AN] = 1.42 mol/dm³

Rodzaj PEOX	[AA] · 10 ² mol/dm ³	[MAI] · 10 ³ mol/dm ³	Stopień przemiany %	[η] dl/g	Zawartość azotu, %	Skład kopolimeru, % mas.		
						PEOX	blok (AN-co-KA)	
							AN	AA
PEOX-750	3,13	4,80	27,60	1,86	23,92	7,25	90,57	2,18
	3,66		29,15	2,03	23,43	8,57	88,71	2,72
	4,18		35,18	2,09	23,76	6,67	89,77	3,56
	4,70		42,28	2,20	24,00	5,98	90,08	3,94
	5,23		40,13	2,11	24,14	8,21	87,61	4,18
PEOX-2000	3,13	1,92	45,06	2,03	23,59	10,55	82,32	2,13
	3,66		48,71	2,10	23,53	10,71	82,22	2,57
	4,18		51,10	2,30	23,44	11,11	81,61	3,28
	4,70		48,29	2,40	23,89	11,29	80,88	3,83
	5,23		50,37	2,09	23,37	11,36	80,48	4,56
PEOX-5000	3,13	0,78	37,26	1,82	23,01	10,67	87,12	2,21
	3,66		39,46	1,98	23,07	10,16	87,35	2,49
	4,18		43,18	2,06	23,25	9,70	87,65	3,58
	4,70		50,69	2,09	23,60	8,20	89,31	4,01
	5,23		52,12	2,00	22,90	8,58	86,70	4,72



Rys. 2. Widmo ¹H NMR kopolimeru blokowego PEOX-*b*-PAN
Fig. 2. ¹H NMR spectrum of block of copolymer PEOX-*b*-PAN



Rys. 3. Widmo ¹H NMR jonomerowych kopolimerów blokowych PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)
Fig. 3. ¹H NMR spectrum of ionomeric block copolymers PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)