

JOANNA CZUPRYŃSKA

Akademia Bydgoska

Instytut Techniki

ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

Wpływ wysokoenergetycznego promieniowania elektronowego na zmianę właściwości niektórych polimerów

THE EFFECT OF HIGH-ENERGY ELECTRON BEAM RADIATION ON POLYMER PROPERTIES

Summary — Fundamental radiation reactions induced in polymers by high-energy electron beam radiation are described. Structural modifications like crosslinking and degradation are indicated. The mechanism and the reactions occurring in PE, especially in PE upper layers, and in PP and PET are discussed in more detail. Possible radiation control of mechanical properties of polymers is discussed.

Key words: polyethylene, polypropylene, poly(ethylene terephthalate), radiation-induced modification, polyethylene upper layer, mechanical properties.

Modyfikacja radiacyjna polimerów, realizowana za pomocą akceleratorów, stała się w latach siedemdziesiątych XX wieku trwałym elementem różnorodnych technologii. Pojęcie to obejmuje procesy zarówno modyfikowania właściwości istniejącego już tworzywa, jak i wytwarzania nowego materiału polimerowego [1].

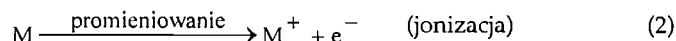
Do niedawna dominowało przekonanie, że technologie radiacyjne, ze względu na wysoki poziom kosztów, są przydatne głównie do uszlachetniania i obróbki drogich materiałów polimerowych. W ostatnim dziesięcioleciu nastąpiła jednak istotna weryfikacja tych poglądów. Wynika ona przede wszystkim z szybkiego postępu w opanowaniu produkcji seryjnej przemysłowych akceleratorów niskoenergetycznych (o energii elektronów już od kilkudziesięciu keV), a tym samym ze znacznego obniżenia ich ceny [2–5]. Stwarza to szerokie możliwości zastosowania obróbki radiacyjnej w procesach technologicznych o dużej wydajności, prowadzonych na skalę przemysłową.

W niniejszym artykule przedstawiono podstawowe mechanizmy zmian w polietylenie, polipropylene i poli(tereftalanie etylenu), zachodzących pod wpływem wysokoenergetycznego promieniowania elektronowego. Zwrócono przy tym uwagę również na zjawiska przebiegające w warstwie wierzchniej (głównie polietylenu) prowadzące do wzrostu jej hydrofilowości.

PODSTAWOWE REAKCJE RADIACYJNE W POLIMERACH

Reakcje radiacyjne zachodzące pod wpływem promieniowania elektronowego można podzielić na reakcje pierwotne i wtórne. W reakcji pierwotnej w wyniku

pochłonięcia energii promieniowania E następuje wzbudzenie lub jonizacja cząsteczki polimeru M . Schematy tych procesów można przedstawić w następującej postaci:



Wyjściowa obojętna cząsteczka M przekształca się więc pod wpływem promieniowania elektronowego w cząsteczkę wzbudzoną M^* (1) lub w jon dodatni M^+ i swobodny elektron e^- (2), zwane również produktami radiolizy. Powstały elektron może mieć wystarczającą energię do wzbudzenia i jonizacji kolejnych cząsteczek M .

Pierwotne produkty radiolizy ulegają reakcjom prowadzącym do wtórnych cząsteczek wzbudzonych (3) oraz do wytworzenia innych produktów wtórnych (4, 5):



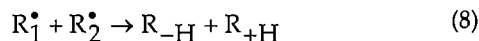
Wzbudzona cząsteczka M^* powstająca w reakcji (1) lub w wyniku pochłonięcia elektronu (3) może dysocjować na dwa rodniki (4) lub na dwie stabilne cząsteczki (5). Reakcje wtórne zmieniają więc strukturę chemiczną napromieniowanego polimeru. Powstające rodniki mogą ulegać reakcjom ogólnie znanym z kinetyki polimeryzacji rodnikowej, mianowicie:

— Rekombinacji



Reakcja (6), przeciwna w stosunku do reakcji (4), zachodzi wówczas, gdy występuje duże stężenie rodników. W wyniku ich rekombinacji powstaje bądź cząsteczka wyjściowa (6), bądź też nowa cząsteczka (7).

— Dysproporcjonowaniu



polegającym na przeniesieniu atomu wodoru i utworzeniu cząsteczki nienasyconej, R_{-H} oraz uwodornionej cząsteczki R_{+H} .

— Wymianie



Rodnik R^\bullet reaguje tu z niewzbudzoną cząsteczką MH, co prowadzi do odłączenia nowego rodnika M^\bullet i utworzenia nowej cząsteczki RH (9).

Otrzymany w reakcji (9) rodnik M^\bullet może zaniknąć w reakcji rekombinacji:



Przedstawione reakcje elementarne stanowią podstawowe źródło przemian zachodzących w polimerze poddawany obróbce radiacyjnej, mianowicie reakcji polimeryzacji, kopolimeryzacji szczepionej, sieciowania i degradacji [6, 7]. Zmiany te są wywołane powstającymi w polimerze centrami aktywnymi — jonami, wolnymi rodnikami oraz cząsteczkami wzbudzonymi.

W zależności od właściwości polimeru, a przede wszystkim od jego budowy chemicznej i struktury nadcząsteczkowej, podczas napromieniania wiązką wysokoenergetycznych elektronów (NWW) zachodzą następujące nieodwracalne procesy:

a) Sieciowanie — polegające na tworzeniu się głównie wiązań C-C pomiędzy cząsteczkami. Wiązania te przekształcają polimer w jego nierozpuszczalną i nietopliwą postać [8—11].

b) Degradacja — spowodowana rozrywaniem wiązań chemicznych w łańcuchu głównym makrocząsteczki, co prowadzi do zmniejszenia średniego ciężaru cząsteczkowego. Procesowi temu towarzyszy wydzielanie się wodoru i węglowodorów o małym ciężarze cząsteczkowym.

c) Zwiększanie stopnia nienasycenia wskutek tworzenia się wiązań podwójnych.

d) Utlenianie — przede wszystkim powstawanie tlenków i wodoronadtlenków [10, 12, 13].

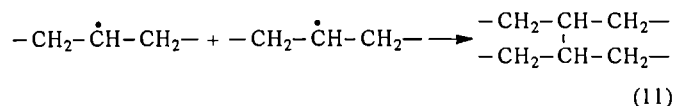
Odpowiedni dobór warunków procesu modyfikowania radiacyjnego, w tym wartości dawki NWW oraz czasu oddziaływania elektronów z polimerem (tzn. szybkości dawkowania), powoduje zwiększenie wytrzymałości mechanicznej modyfikowanego polimeru. Modyfikacja w nieodpowiednich warunkach może natomiast spowodować jego degradację i znaczne pogorszenie właściwości użytkowych, zwłaszcza wytrzymałości mechanicznej oraz odporności chemicznej.

MODYFIKOWANIE RADIACYJNE POLIMERÓW

Polietylen

Polietylen (PE) poddany działaniu NWW ulega sieciowaniu, polepszającemu jego właściwości wytrzymałościowe [14].

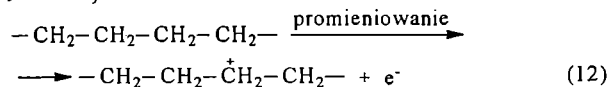
Proces sieciowania może zachodzić według mechanizmu rodnikowego lub jonowego, np. w miejscach podwójnych wiązań, prowadząc do powstania wiązań poprzecznych typu węgiel-węgiel. Równanie (11) przedstawia schemat procesu sieciowania PE na drodze rekombinacji makrorodników [6]:



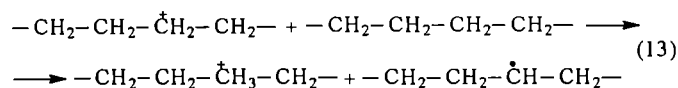
W trakcie napromieniania PE powstają w nim mikroobszary o temperaturze wyższej od temperatury otoczenia, co ułatwia dyfuzję rodników.

Proces sieciowania może zachodzić również według mieszanego mechanizmu jonowo-rodnikowego. Schemat tych reakcji jest następujący:

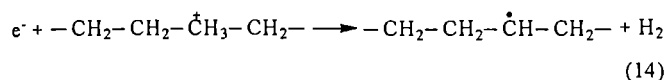
— Jonizacja



— Przeniesienie atomu wodoru:

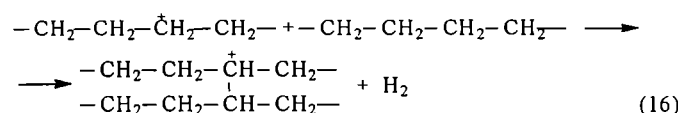
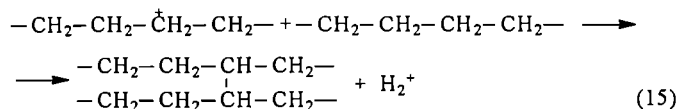


— Oderwanie cząsteczki wodoru:



Powstające w reakcjach (13) i (14) wolne rodniki rekombinują, tworząc wiązania poprzeczne wg (11).

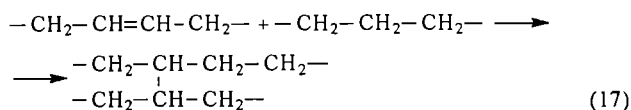
Na pierwotnym etapie radiolizy PE powstają dziury dodatnie, które migrując wzdłuż łańcucha polimeru wchodzi w reakcję z rodnikiem $-CH_2-CH_2-\dot{C}H-CH_2-$. Utworzony wówczas jon sieciuje według poniższych równań:



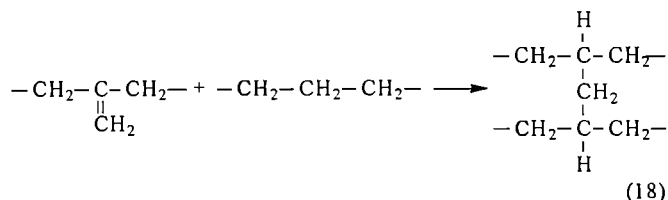
Nadmiarowy ładunek elektryczny zgromadzony na atomie węgla, biorący udział w tworzeniu wiązań poprzecznych, jest nietrwały i ulega zubożeniu [8].

Możliwa jest również reakcja sieciowania w miejscu podwójnych wiązań typu *trans*-winylowego i *trans*-wi-

nylidenowego. Zanik grup *trans*-winylowych w wyniku sieciowania przedstawia równanie (17):



Zanik grup *trans*-winyldenowych i związane z tym sieciowanie PE przebiega natomiast według równania (18):



Radiacyjne sieciowanie powoduje istotne zmiany niektórych właściwości PE. Tak więc pod wpływem dawek N WWE od kilku do kilkuset kGy następuje wzrost jego wydłużenia przy zerwaniu oraz zwiększenie sprężystości; w ten sposób PE tworzy materiał podobny do kauczuku. Pod wpływem bardzo dużych dawek N WWE PE staje się natomiast kruchy i charakteryzuje się małym odkształceniem przy zerwaniu [15].

Wraz z procesem sieciowania PE powstaje nietopliwa i nierozpuszczalna frakcja zwana frakcją żelową. Wiąże się z tym pojęcie punktu żelowania, które oznacza najmniejszy stopień usieciowania odpowiadający pojawieniu się tej frakcji. W punkcie żelowania na każdą cząsteczkę przypada jedno wiązanie międzycząsteczkowe. W zależności od typu PE, dawka żelowania (D_g , ang. *gelling dose*, *gel dose*) wynosi od 20 do 60 kGy.

Wartość D_g , określona w MGy oraz wydajność sieciowania $G(X)$, definiowana jako liczba wiązań poprzecznych powstałych w wyniku pochłonięcia przez polimer energii równej 100 eV, są związane zależnością [9]:

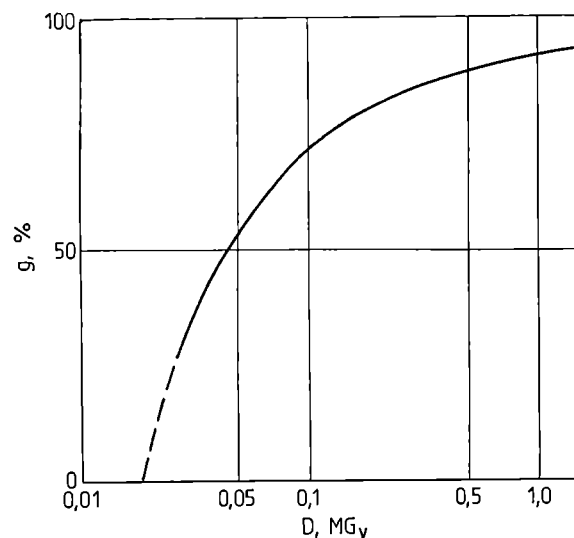
$$G(X) = \frac{4,83 \cdot 10^3}{D_g \bar{M}_w} \quad (19)$$

gdzie: \bar{M}_w — wagowo średni ciężar cząsteczkowy polimeru.

Rysunek 1 przedstawia zależność zawartości frakcji żelowej od pochłoniętej dawki promieniowania. Wraz ze wzrostem tej dawki wzrasta oczywiście zawartość frakcji żelowej w PE. Dawkę żelowania otrzymuje się na drodze ekstrapolacji krzywej, przedstawionej na rys. 1 do punktu $g = 0$ [6].

Tabela 1 zawiera wartości $G(X)$ dotyczące niektórych rodzajów PE. Zależą one od stopnia krystaliczności polimeru. Sieciowanie PE następuje zazwyczaj w obszarach amorficznych, gdyż nieuporządkowana struktura polimeru sprzyja powstawaniu wiązań poprzecznych w jego masie. Natomiast w obszarach krystalicznych rodniki migrują na powierzchnię kryształitów i tam właśnie łączą się, tworząc strukturę usieciowaną [9].

Przekroczenie pewnej dawki N WWE może powodować rozrywanie łańcuchów makrocząsteczek. Dlatego



Rys. 1. Zależność zawartości frakcji żelowej (g) od pochłoniętej dawki promieniowania (D)

Fig. 1. Gel fraction content (g) in relation to absorbed radiation dose (D)

T a b e l a 1. Wartości wydajności sieciowania $G(X)$ niektórych rodzajów PE napromienianego w temperaturze pokojowej [6]

T a b l e 1. Crosslinking yield, $G(X)$, in PE exposed to radiation at room temperature [6]

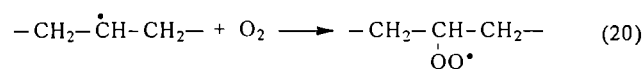
Polimer	$G(X)$
PE-LD	0,8—1,25
PE-LLD	0,7—1,1
PE-HD	0,3—1,25

należy odpowiednio regulować wartość dawki i czas napromieniania, aby główną reakcją było sieciowanie, a nie degradacja PE [10, 12, 13].

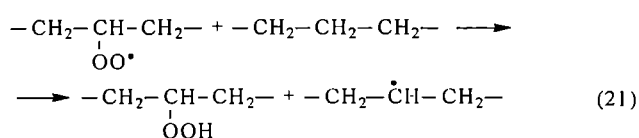
Oprócz sieciowania i degradacji podczas napromieniania PE zachodzi wiele innych zmian takich, jak np. wspomniane już wydzielanie produktów gazowych i wzrost nienasyceń, jak również powstawanie oligomerów [5]. Pod wpływem N WWE powstają wiązania nienasycone typu *trans*. Obecność wiązań nienasyconych wywiera istotny wpływ na właściwości napromienionego PE, a zwłaszcza na jego podatność na utlenianie [15]. W wyniku wzrostu dawki promieniowania stężenie wiązań *trans*-winylowych i *trans*-winyldenowych szybko maleje, gdyż ulegają one reakcji sieciowania według reakcji (17) i (18).

Poza zmianami zachodzącymi pod wpływem napromieniania w całej masie tworzywa, ważne są zmiany jego warstwy wierzchniej (WW), gdzie wysokoenergetyczne elektrony powodują rozrywanie wiązań w polimerze. Rozerwaniu ich towarzyszy powstawanie rodników, które reagując z atomami i cząsteczkami tlenu oraz ozonem tworzą związki polarne, mianowicie [9, 10]:

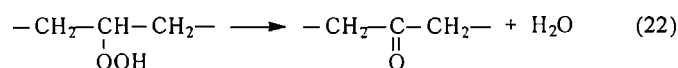
— rodniki nadtlenkowe



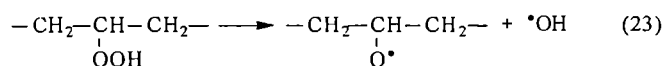
— grupy wodoronadtlenkowe



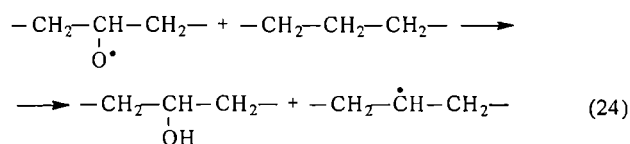
— grupy ketonowe i wodę



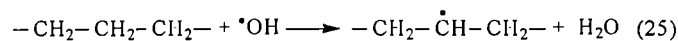
— produkty rozpadu wodoronadtlenków



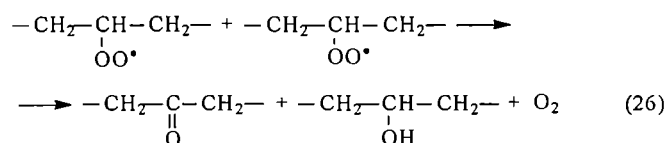
— grupy hydroksylowe



— rodniki alkilowe i wodę



— grupy ketonowe, grupy hydroksylowe i tlen



Produktami utleniania WW są więc związki karbonylowe, woda, nadtlenki i alkohole. Podczas napromieniania w obecności tlenu (zwłaszcza w przypadku większych dawek) mogą powstawać również związki karboksylowe, CO i CO₂.

Na przebieg i zakres zmian właściwości chemicznych WW tworzywa wywiera wpływ przede wszystkim stopień dostępu tlenu, inny ważny czynnik to stężenie rodników alkilowych powstających w tej warstwie w wyniku reakcji chemicznych z udziałem tlenu.

Makrorodniki alkilowe i allilowe tworzą się w fazie zarówno amorficznej, jak i krystalicznej PE. W tej ostatniej ruchliwość makrorodników jest ograniczona, a dyfuzja tlenu do obszarów krystalicznych mniejsza niż do obszarów amorficznych. Dlatego utlenianie PE pod wpływem promieniowania zachodzi głównie w fazie amorficznej oraz na powierzchni obszarów krystalicznych [16]. Ze wzrostem stopnia krystaliczności PE wydajność produktów utleniania maleje [2].

Zatem, tlen wpływa na radiacyjne procesy sieciowania oraz degradacji PE. Wpływ ten jest szczególnie istotny w WW tworzywa. Napromienianie w atmosferze powietrza zwiększa szybkość degradacji i zmniejsza szybkość sieciowania, czego efektem jest ograniczenie zawartości frakcji żelowej w PE. Obserwuje się poza tym zmniejszenie stopnia krystaliczności oraz naruszenie regularnej budowy łańcucha polimeru, wywołane

pojawieniem się defektów wynikających ze struktury usieciowanej, obecności rozgałęzień i wiązań nienasyconych oraz degradacji [17].

Podczas badań właściwości mechanicznych napromienionego PE należy uwzględniać wartość dawki, która wpływa na stopień krystaliczności modyfikowanego PE. Jego wartość w warunkach małych dawek promieniowania niewiele się zmienia, natomiast pod wpływem większych dawek następuje zmniejszenie stopnia krystaliczności i spowodowany tym np. wzrost modułu sprężystości. Jest to wywołane utworzeniem siatki przestrzennej o dużej gęstości wiązań poprzecznych [15].

Pod działaniem NWE w zakresie dawek do 25 kGy zwiększa się wydłużenie PE przy zerwaniu [18]. Gdy dawka ulega dalszemu zwiększeniu, wydłużenie to maleje ze względu na wzrost gęstości usieciowania. Naprężenie zrywające PE wzrasta w zakresie dawki promieniowania do 150 kGy i nie zmienia się wraz z jej wzrostem do 250 kGy [19].

Wiązania poprzeczne występujące w obszarach bezpostaciowych PE wywierają znaczny wpływ na zjawisko pełzania. Odporność na pełzanie wzrasta, nawet po małych dawkach promieniowania. Twardość PE poddanego działaniu dużych dawek ulega znacznemu zwiększeniu [20].

Podczas obróbki radiacyjnej PE-LD następuje wzrost jego ciężaru cząsteczkowego oraz stopnia rozgałęzienia makrocząstek, co powoduje zmniejszenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR); po przekroczeniu dawki 12 kGy zanika płynięcie PE [19]. Napromienianie PE dawką większą od dawki żelowania prowadzi do utraty rozpuszczalności polimeru, który ulega jedynie pęcznieniu. Ze wzrostem dawki maleje nawet zdolność PE do pęcznienia [2].

Cechą charakterystyczną PE jest efekt tzw. „pamięci kształtu”. Efekt ten uzyskuje się w sposób następujący: po wytłoczeniu np. folii z PE należy poddać ją napromienianiu, co powoduje jej usieciowanie. Następnie folię ogrzewa się i rozciąga, po czym chłodzi w stanie rozciągniętym. Podczas rozciągania powstają w folii naprężenia powodujące zmianę wymiarów i utrzymujące się po jej ochłodzeniu wskutek powstałych struktur krystalicznych. Gdy folię ogrzeje się ponownie, następuje zanik struktur krystalicznych blokujących naprężenia wewnętrzne i folia powraca do poprzednich wymiarów. Radiacyjną modyfikację PE wykorzystuje się do zwiększenia zdolności zachowania pamięci kształtu, polepszenia odporności cieplnej oraz do zmian właściwości mechanicznych.

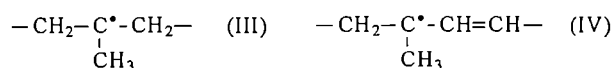
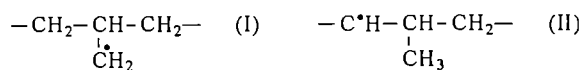
Polipropylen

Zainteresowanie radiacyjnym modyfikowaniem polipropylenu (PP) wiąże się z szerokim zastosowaniem tego tworzywa i potrzebami kształtowania różnych jego właściwości. W porównaniu z PE, polipropylen charakteryzuje się większą twardością oraz większą odporno-

ścią na działanie ciepła. PP znajduje wszechstronne zastosowanie m.in. do produkcji sprzętu medycznego sterylizowanego metodą radiacyjną, jego wadą zaś jest mniejsza odporność radiacyjna, wynikająca z budowy chemicznej (obecności ugrupowania $[-CH(CH_3)-]$). Proces degradacji zachodzi tu już pod wpływem średnich dawek NWE wynoszących od 10 do 50 kGy [19].

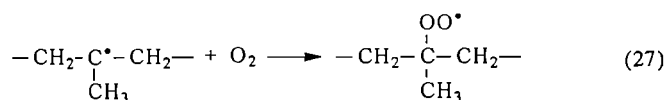
Procesy radiacyjne w PP, podobnie jak w PE, polegają na absorpcji energii szybkich elektronów, co powoduje jonizację lub wzbudzenie jego cząsteczek. Prowadzi to do zmiany struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej oraz właściwości mechanicznych PP. Powstające rodniki mogą powodować sieciowanie lub degradację polimeru. W PP przeważa proces degradacji ze względu na obecność bocznych grup metylowych w łańcuchu głównym.

Pierwszym etapem radiacyjnego modyfikowania PP jest inicjowanie w wyniku którego powstają rodniki alkilowe (I), (II), (III) oraz allilowe (IV) [13]:



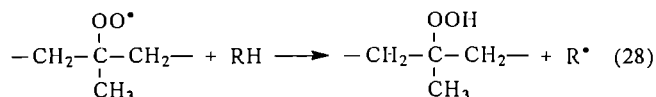
Rodniki te są stymulatorami radiacyjnych procesów przemian, takich jak utlenianie, degradacja i sieciowanie, oraz ewentualnej szczepionej lub blokowej kopolimeryzacji.

Najtrwalszym w temperaturze pokojowej jest rodnik przy trzeciorzędowym atomie węgla [wzór (III)]. Jest on stosunkowo ruchliwy, może migrować na granicę fazy krystalicznej oraz reagować z tlenem. Tworzą się wówczas rodniki nadtlenkowe według mechanizmu:



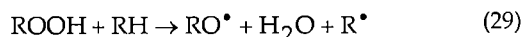
Stężenie rodników nadtlenkowych w napromienionym PP zależy od dawki wysokoenergetycznych elektronów [21]; czas ich życia jest wielokrotnie dłuższy w porównaniu z czasem życia rodników alkilowych [22].

Kolejnym etapem modyfikacji PP jest proces powstawania grup wodoronadtlenkowych:

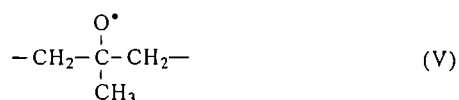


gdzie: R^\bullet — rodnik alkilowy

W wyniku rozkładu wodoronadtlenków tworzy się woda oraz rodniki alkilowy i alkoksyłowy [23]:

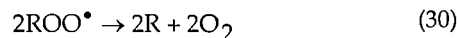


gdzie: RO^\bullet — to rodnik o wzorze:

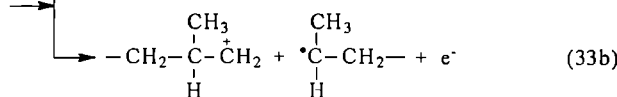
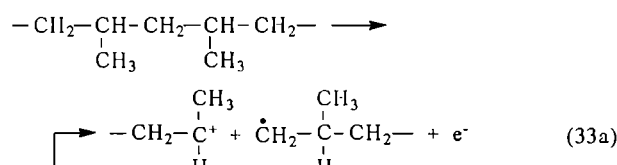


W reakcji (29) zostaje więc oderwana grupa OH od grupy wodoronadtlenkowej.

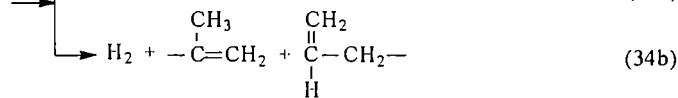
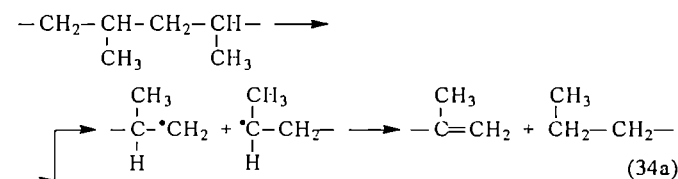
Rozkład rodników alkoksyłowych, w zależności od ich budowy, może doprowadzić do powstania związków polarnych zawierających między innymi grupy karbonyłowe, hydroksylowe i karboksylowe [17]. Mechanizm ten jest podobny jak w przypadku PE [reakcje (21)—(24)] [6]. Grupy te zmieniają właściwości powierzchniowe tworzywa, powodując zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej. Dezaktywacja rodników następuje wskutek ich rekombinacji:



Proces modyfikowania radiacyjnego prowadzi także do degradacji makrocząsteczek PP. Mechanizm tych zmian może być jonowo-rodnikowy [8]:



Degradacja może zachodzić również według mechanizmu czysto rodnikowego:



Obecne w łańcuchu PP podstawniki metylowe wzajemnie odpychają się, co, w wyniku efektu sterycznego, zapobiega sieciowaniu PP; rodniki ulegają przemianom tworząc nienasycone grupy końcowe (34) [22].

Opisywana degradacja prowadzi nie tylko do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego, lecz i do zmiany polidispersyjności PP, przy czym w największym stopniu degradacji ulegają najdłuższe łańcuchy polimeru. Produktami degradacji mogą być również oligomery oraz gazowe produkty małowcząsteczkowe [21]. W warunkach oddziaływania dużych dawek promieniowania w wydzielających się produktach gazowych dominuje wodor. Ilość i skład otrzymanych produktów zależy także od rodzaju składników dodatkowych znajdujących się w polimerze.

Oligomery mają na ogół charakter polarny i tworzą najbardziej zewnętrzny fragment warstwy wierzchniej

modyfikowanego PP, wpływając korzystnie na proces zwilżania; jednak zbyt duży udział oligomerów w tej warstwie jest przyczyną zmniejszenia wytrzymałości łącz adhezyjnych [24].

Jak już wspomniano, w PP może również zachodzić proces sieciowania, ale jego wydajność jest mniejsza niż w PE. Dawka żelowania różnych typów PP zawiera się w przedziale od 85 kGy do 1 MGy [6].

Proces sieciowania zależy od dwóch czynników. Pierwszym z nich jest zawartość grup tlenowych w polimerze; im więcej jest tych grup tym wartość D_g musi być większa. Drugi czynnik stanowi liczba podwójnych wiązań znajdujących się w PP, która dla potrzeb sieciowania jest na ogół za mała. Dlatego niekiedy stosuje się napromienianie wstępne, w celu zwiększenia zawartości wiązań nienasyconych ułatwiających proces sieciowania. Charakter zmian właściwości PP spowodowanych napromienianiem jest uwarunkowany udziałem każdego z tych czynników. Polimer zawierający dużo grup tlenowych ulega przeważnie degradacji. Wartość dawki żelowania określa się na podstawie zaniku grup tlenowych podczas napromieniania. W PP zawierającym niewielką ilość tlenu związanego, podstawą do określenia wartości D_g jest udział wiązań podwójnych [6].

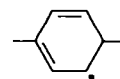
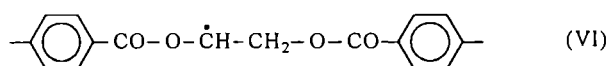
Wywołane degradacją oraz sieciowaniem zmiany ciężaru cząsteczkowego i polidispersyjności PP wywierają bardzo duży wpływ na jego lepkość w stanie stopionym. Wskutek degradacji pod wpływem N WWE masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) PP wzrasta kilkakrotnie [21], w stopniu zależnym od początkowego ciężaru cząsteczkowego i od dawki N WWE [22].

Napężenie zrywające PP zwiększa się po napromienianiu, ze względu na wzrost krystaliczności PP, natomiast wydłużenie przy zerwaniu szybko maleje. Zatem zwiększenie zawartości fazy krystalicznej powoduje zwiększenie wytrzymałości PP, zmniejszenie jego odkształcalności oraz zwiększenie kruchości [21].

Poli(tereftalan etylenu)

Ze względu na obecność w makrocząsteczkach poli(tereftalanu etylenu) (PET) ugrupowań alifatycznych ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) i grup fenylowych należy spodziewać się radiacyjnego sieciowania hamowanego pierścieniami C_6H_4 [15]. Czynnikiem hamującym jest obecność w pierścieniu aromatycznym układu sześciu wiązań σ między atomami węgla oraz trzech zdelokalizowanych wiązań π , stabilizujących ten pierścień. Ochronne działanie grupy fenylenowej rozciąga się na grupy alifatyczne wbudowane w łańcuch polimeru, obejmując do 6 atomów węgla [17].

Pod wpływem promieniowania jonizującego w PET tworzą się rodniki o budowie:



(VII)

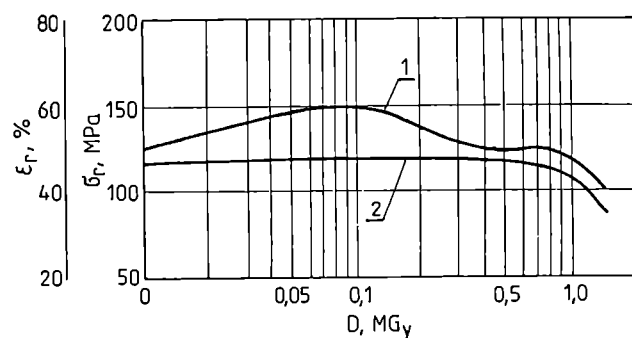
W wyniku przyłączenia atomu wodoru do rodnika (VII) w ilości ok. 5% [10] może powstawać rodnik cykloheksadienyloowy o małej reaktywności.

Rodnik (VI) powstaje bezpośrednio w wyniku napromieniania kosztem wrażliwych na promieniowanie grup alifatycznych, natomiast rodnik (VII) stanowi produkt dalszych przemian chemicznych rodnika (VI). Rodnik (VI) dominuje na powierzchni obszarów krystalicznych, ale może również występować w obszarach amorficznych, gdzie stanowi źródło rodników (VII) [13]. Metoda ESR wykazała, że rodniki te nie są trwałe [25].

PET mimo odporności radiacyjnej ulega ograniczonemu sieciowaniu. Stopień rozgałęzienia i usieciowania może być określony w wyniku frakcjonowania polimeru i analizy wiskozymetrycznej lub metodą rozpraszania światła. Stopień usieciowania określany jest również na podstawie zawartości frakcji żelowej, której udział wzrasta ze zwiększaniem wartości dawki [13]. Podczas napromieniania PET w obecności tlenu maleje zawartość wiązań poprzecznych powstających w PET, tworzą się natomiast grupy hydroksylowe i karbonylowe.

Radiacyjnej modyfikacji PET towarzyszy wydzielanie się produktów gazowych (H_2 , CO_2 , CO , CH_4). W warunkach mocy dawki 0,1 kGy/min, ilości CO_2 wydzielonego z fazy krystalicznej i amorficznej są zbliżone, natomiast ilość CO wydzielonego z obszaru amorficznego jest większa. Ze wzrostem mocy dawki wydajność (G) wydzielania CO_2 i CO maleje, natomiast ilość wydzielonego H_2 nie zmienia się [13]. Napromienianie PET powoduje również zmianę stopnia krystaliczności, struktury nadcząsteczkowej i orientacji cząsteczek; towarzyszy temu wzrost wskaźnika szybkości płynięcia [25].

Przebieg zmian wydłużenia przy zerwaniu i napężenia zrywającego PET w zależności od wartości dawki promieniowania przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Zależność wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_r , krzywa — 1) i napężenia zrywającego (σ_r , krzywa — 2) folii PET od wartości dawki N WWE (D) w atmosferze powietrza [26]
Fig. 2. (1) Elongation at break (ϵ_r) and (2) tensile strength (σ_r) of PET film in relation to absorbed radiation dose (D) in air [26]

PODSUMOWANIE

Odpowiedni dobór warunków procesu modyfikowania radiacyjnego, zwłaszcza wartości oraz mocy dawki promieniowania wysokoenergetycznego, pozwala na zmianę w sposób ukierunkowany właściwości polimerów. Właściwości te pozostają w ścisłym związku ze zmianami chemicznymi zachodzącymi pod wpływem tego promieniowania. Jednym z efektów napromieniania jest sieciowanie, prowadzące do poprawy właściwości mechanicznych. Towarzyszy temu również wzrost odporności cieplnej i chemicznej.

Podczas napromieniania tworzyw istotnym zmianom ulegają właściwości ich warstwy wierzchniej. Procesy utleniania są źródłem powstawania w tej warstwie grup polarnych, zwiększających hydrofilowość. Ma to duże znaczenie w procesach klejenia, drukowania oraz metalizowania tych tworzyw [27] i dlatego też problemy te będą przedmiotem dalszych prac badawczych naszego zespołu.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego Nr 7 T08E 052 20 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 2001/2003.

LITERATURA

1. Szarf W.: „Akceleratory cząstek naładowanych. Zastosowanie w nauce i technice”, PWN, Warszawa 1989.
2. Pikaev A. K.: „Sovremennaya radiacionnaya khimiya”, Nauka, Moskwa 1987.
3. Rangwalla J., Sanders R.: *Ink World* 2000, April, 31.
4. Läuppi U. V.: „EZCure: Ein Kostengünstiger Elektronentrockner”. ESI—ESH Seminar, Bielefeld, 30 Marca 2000 r.
5. Praca zbiorowa: „Radiation Processing of Polymers” (red. Singh A., Silverman J.). Hanser, Monachium 1992.
6. Finkel E. E., Lashchenko C. C., Braginskii R. P.: „Radiacionnaya khimiya i kabelnaya technika”, Atomizdat, Moskwa 1968.
7. Finkel E. E., Karpov V. L., Berlyant S. M.: „Technologiya radiacionnogo modificirovaniya polimerov”, Energoatomizdat, Moskwa 1983.
8. Braginskii R. P.: „Stabilizaciya radiacionno-modificirovannykh poliolefinov”, Khimiya, Moskwa 1973.
9. Woods R., Pikaev A. K.: „Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing”, Wiley, Nowy Jork 1994.
10. Singh A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 56, 375.
11. Hutzler B. W.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, 57, 43.
12. Povstugar V. I., Kodolov V. I., Mikhajlova S. S.: „Stroenie i svojstva poverkhnosti polimernykh materialov”, Khimiya, Moskwa 1988.
13. Dole M.: „The Radiation Chemistry of Macromolecules”, Academic Press, Nowy Jork 1972.
14. Szlezyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, WOF, Rzeszów 1998.
15. Charlesby A.: „Chemia radiacyjna polimerów”, WNT, Warszawa 1962.
16. Żuchowska D., Zagórski Z. P.: *Polimery* 1999, 44, 514.
17. Kroh J.: „Chemia radiacyjna”, PWN, Warszawa 1970.
18. Adem E.: *Radiat. Phys. Chem.* 1998, 52, 171.
19. Sharif J.: *Radiat. Phys. Chem.* 2000, 58, 191.
20. Ikada Y.: *J. Polym. Sci.* 1989, 37, 159.
21. Bojarski J., Strzelczak-Burlińska G., Zimek Z.: *Polimery* 1997, 42, 189.
22. Żuchowska D.: *Polimery* 1997, 42, 182.
23. Nejman M. B.: „Starzenie i stabilizacja polimerów”, WNT, Warszawa 1966.
24. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
25. Sadło J., Bojarski J., Strzelczak G., Michalik J.: *Polimery* 1999, 44, 226.
26. Milinchuk V. K.: „Radiacionnaya stoikost organicheskikh materiyalov”, Energoatomizdat, Moskwa 1986.
27. Żenkiewicz M., Lutomirski S.: *Polimery* 2001, 46, 244.

Otrzymano 17 IV 2001 r.