

DANUTA ŻUCHOWSKA^{*)},
ZBIGNIEW P. ZAGÓRSKI^{**)}

Radiacyjna modyfikacja mieszanin polimerowych^{***)}

MODIFICATION OF POLYMER BLENDS BY IRRADIATION

Summary — Modification of polymers, especially of polyolefin—elastomer blends (e.g. ethylene/propylene/diene terpolymer, ethylene/propylene copolymer, ethylene/vinyl acetate copolymer, *etc.*), by irradiation with a beam of fast electrons is discussed. Irradiation of polymer blends usually results in enhanced interactions between the constituents, caused among other things, by grafting induced at the polymer interphase. As a result, mechanical properties are affected to an extent depending on the proportion and type of constituent polymers, stabilizer content, and radiation dose. Breaking strength (σ), relative elongation at break (ϵ) and melt flow rate (*MFR*) were examined for a triblock styrene/butadiene/styrene (SBS) copolymer; polypropylene (PP), and a PP—SBS blend (50:50 by wt.). In PP, the content of the crystal phase was determined (Table 1). Irradiation was found to make SBS crosslink, as a result, σ rose by 25% and ϵ remained unaffected. PP was found to become degraded upon irradiation (*MFR* rose as much as 16 times), whereby σ and ϵ decreased considerably. In pure PP, the content of the crystal phase was found to increase. The variations of σ and ϵ in the irradiated PP—SBS blend follow a tendency similar to that in the SBS copolymer examined. This fact suggests the SBS copolymer to have a decisive effect on the macroscopic properties of the PP-SBS blend.

Key words: polyolefin—elastomer blends, modification by irradiation, polypropylene—triblock styrene/butadiene/styrene copolymer system, irradiation with a fast-electron beam and its effect on mechanical properties, crystallinity, and fluidity.

Wiele fizycznych, chemicznych i użytkowych właściwości materiałów polimerowych można w ukierunkowany sposób zmieniać za pomocą promieniowania jonizującego. Tak więc, na przykład, polietylen poddany oddziaływaniu takiego promieniowania ma zwiększoną odporność termiczną, a także nabiera specyficznych właściwości, które są wykorzystywane w otrzymywaniu rur i folii termokurczliwych. Inne przykłady to radiacyjne sieciowanie elastomerów i modyfikacja warstwy wierzchniej polimerów. Poznanie struktury oraz właściwości polimerów i kompozytów polimerowych po napromieniowaniu ma znaczenie nie tylko poznawcze, ale również aplikacyjne, ponieważ materiały polimerowe stosuje się do wytwarzania np. sprzętu me-

dycznego i biomateriałów wyjaławianych metodą radiacyjną oraz elementów konstrukcyjnych dla potrzeb np. przemysłu lotniczego lub motoryzacyjnego. Z tego powodu promieniowanie jonizujące dużej mocy znalazło szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle wytwórczym, jak i przetwórczym związanym z polimerami naturalnymi i syntetycznymi [1—4]. Pomijamy tu zastosowania w medycynie, rolnictwie, ochronie środowiska i w konserwacji zabytków nie należące ściśle i bezpośrednio do dziedziny polimerów. W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się stale wzrastające zainteresowanie metodami modyfikacji radiacyjnej, co wiąże się m.in. z postępem w zakresie konstrukcji urządzeń, zwłaszcza akceleratorów szybkich elektronów.

Nowoczesność rozwiązań technicznych w tym ostatnim przypadku polega m.in. na zmniejszeniu energochłonności akceleratorów oraz zwiększeniu ich wydajności.

Należy jednak zaznaczyć, że pomimo istotnego postępu technicznego oraz dużej liczby prac badawczych, promieniowanie jonizujące w skali przemysłowej narażenie jest wykorzystywane jedynie w ograniczonym za-

^{*)} Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

^{**)} Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa.

^{***)} Referat wygłoszony na Mikrosymposium "Polimery i tworzywa sztuczne" na Zjeździe PTChem "Wrocław '98", 14—18 września 1998 r.

kresie, głównie ze względów ekonomicznych. Liczba proponowanych technologii, merytorycznie i poznawczo dopracowanych, przekracza znacznie liczbę technologii wdrożonych. A przecież, w przeciwieństwie do zastosowań np. ekologicznych, w których do wdrożenia trzeba dopłacać, wdrożone już technologie obróbki radiacyjnej polimerów odpowiadają warunkom gospodarki rynkowej.

Tematyka niniejszego artykułu, poświęconego niektórym zagadnieniom modyfikacji radiacyjnej polimerów, nawiązuje do podstawowej tematyki Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w 1998 roku, który odbywał się w setną rocznicę odkrycia polonu i radu. Wymienione powyżej w wielkim skrócie przykłady wykorzystania promieniowania jonizującego w wielu dziedzinach techniki zawdzięczamy m.in. odkryciom Marii Skłodowskiej-Curie. Zaobserwowała ona, że promieniowanie emitowane przez pierwiastki promieniotwórcze, tj. polon i rad, które odkryła, wywołują efekty chemiczne [5]. Na podstawie wyników swoich badań sformułowała ogólną jonową koncepcję chemii radiacyjnej, która opiera się na założeniu, że końcowe produkty przemian są skutkiem reakcji jonów powstałych pod wpływem uprzedniego działania promieniowania. Maria Skłodowska-Curie pierwsza zaobserwowała żółknięcie i kruszenie papieru, czyli degradację celulozy, oraz barwienie szkła i porcelany, zachodzące pod wpływem promieniowania. Mało znany jest fakt, że opisała matematycznie krzywe inaktywacji radiacyjnej drobnoustrojów [6].

Tematyce radiacyjnej w dziedzinie polimerów, zapoczątkowanej przez Charlesby'ego w latach pięćdziesiątych, są poświęcone liczne monografie oraz artykuły przeglądowe. Przegląd literatury ograniczamy tu do niektórych tylko przykładów opracowań monograficznych [1—4], artykułów przeglądowych [7—12], oraz publikacji [13—26].

PRZEMIANY RADIACYJNE W POLIMERACH

Przeniesienie energii od wiązki szybkich elektronów do polimeru powoduje powstawanie jonów dodatnich i elektronów "spowolnionych" oraz kwantów promieniowania elektromagnetycznego, stopniowo o coraz mniejszej energii, a więc i zasięgu [8]. W tych właśnie miejscach polimeru następuje zagęszczenie jonizacji i dziur dodatnich z powstaniem specyficznych produktów, różniących się od produktów gniazd jednojonizacyjnych, gdzie główną reakcją jest proces



W niektórych miejscach powstają cząsteczki wzbudzone AB^* , które rozpadają się następnie na wolne rodniki pierwotne zgodnie ze schematem:



Cząsteczki wzbudzone powstają też na drodze zobojętnienia jonów dodatnich elektronami. Dominujący proces (ok. 80% pochłoniętej energii promieniowania) stanowi jonizacja dodatnia w gniazdach znacznie odległych od siebie. Dopiero pod wpływem bardzo dużych mocy dawek może dochodzić do nałożenia się gniazd z takimi konsekwencjami, jakie mają miejsce w gniazdach wielojonizacyjnych. Te ostatnie powodują odłożenie dużych, prowadzących do przerwania łańcucha ilości energii, jednak dotyczy to tylko 20% całej ilości pochłoniętej energii promieniowania o małym LET^{*}) (promieniowanie gamma i elektrony o energii większej niż 100 keV).

Najważniejsze reakcje wywodzą się z gniazd jednojonizacyjnych. Po początkowych etapach jonizacji najczęściej zachodzi w związkach organicznych proces odwodornienia, któremu towarzyszy wydzielanie produktów gazowych i tworzenie struktur nienasyconych (wiązań podwójnych, również sprzężonych wiązań podwójnych). Struktury te można zidentyfikować metodą spektrometrii absorpcyjnej — w wersji odbiciowej w przypadku materiału polimerowego małej przejrzystości, np. polipropylenu [15, 16]. Faza gazowa nad napromieniowanym polimerem zawiera przede wszystkim wodór (ok. 95%) oraz metan, tlenek węgla i dwutlenek węgla, w zależności od rodzaju polimeru. Powstające rodniki oraz cząsteczki zjonizowane ulegają reakcjom sieciowania, degradacji, utleniania i cyklizacji, które najczęściej przebiegają równolegle. Rodzaj tych reakcji zależy od struktury chemicznej i fizycznej (zawartości fazy krystalicznej) polimeru oraz od rodzaju dodatków, np. stabilizatorów, znajdujących się w polimerze.

Makrorodniki powstają zarówno w fazie amorficznej, jak i krystalicznej. W fazie krystalicznej ruchliwość makrorodników jest jednak ograniczona, ponadto dyfuzja tlenu do obszarów krystalicznych jest o 8—9 rzędów wartości mniejsza niż do obszarów amorficznych, dlatego też przemiany chemiczne (w tym utlenianie poliolenin) zachodzą pod wpływem promieniowania na powierzchni obszarów krystalicznych [8, 17]. Procesy utleniania polimerów napromieniowanych wiązką szybkich elektronów w atmosferze powietrza są w ogóle bardzo ograniczone ze względu m.in. na dużą szybkość dawkowania, wskutek czego zostaje zużyty wyłącznie tlen rozpuszczony w polimerze przed napromieniowaniem. Ponadto moc dawki napromieniowania wiązką elektronów jest tak duża, że tlen nie nadąża dyfundować do wnętrza obiektu. Reakcji ulega więc tylko tlen obecny w tym obiekcie przed napromieniowaniem, co zresztą zachodzi różnie w odniesieniu do rozmaitych polimerów, które, jak wiadomo, charakteryzują się różną rozpuszczalnością w nich tlenu. Natomiast inaczej przebiegają procesy zachodzące w polimerze napromieniowanym źródłem gamma w atmosferze powietrza. Mała szybkość dawkowania jest tu porówny-

^{*}) LET (ang. *Linear Energy Transfer*) — liniowe przeniesienie energii.

walna z szybkością dyfuzji tlenu do wnętrza polimeru, zatem udział procesów utleniania może być istotny. Powstałe w wyniku napromieniowania rodniki są na ogół trwałe, tak że reagują z dyfundującym powoli, lecz stale tlenem, rozwijając nawet reakcje łańcuchowe z regeneracją rodników.

Poliolefiny, w przeciwieństwie do polistyrenu i elastomerów, są bardziej podatne na promieniowanie jonizujące. Pod wpływem promieniowania jonizującego w polietylenie (PE) zachodzi przede wszystkim reakcja sieciowania [18–20] natomiast w polipropylenie (PP) — degradacja [7, 14, 21]. Procesy degradacji w polipropylenie zachodzą jeszcze długo po zakończeniu napromieniowania, zwłaszcza w atmosferze powietrza [16]. Makrorodniki są obecne w polimerze nawet po paru miesiącach i łańcuchowa reakcja degradacji przebiega od powierzchni w głąb polimeru, wywołując zjawisko efektu następczego, powodujące pogorszenie właściwości mechanicznych. Z drugiej strony, te niekorzystne dla użytkownika właściwości (np. w przypadku sprzętu medycznego sterylizowanego radiacyjnie) mogą być wykorzystane do przyspieszonego rozpadu polimeru lub mieszaniny polimerowej po zużyciu wyrobu. Odpowiednie dodatki do PP, niekiedy identyczne ze stosowanymi w celu uniknięcia reakcji fotochemicznych lecz działające według innego mechanizmu, ograniczają postępy radiolizy. Są więc one niezbędne, gdy chce się osłabić niekorzystne efekty w technologiach sterylizacji radiacyjnej sprzętu medycznego.

Zauważalne przemiany chemiczne w polistyrenie (PS) zachodzą dopiero pod wpływem dużej dawki, ok. 100 razy większej niż w przypadku PE. Przemiany te, zachodzące na poziomie mikroskopowym, powodują istotne zmiany cech makroskopowych, takich jak wytrzymałość mechaniczna, przewodnictwo elektryczne lub zabarwienie [22].

PRZEMIANY RADIACYJNE W MIESZANINACH POLIMEROWYCH

W literaturze można znaleźć dane dotyczące przede wszystkim właściwości modyfikowanych radiacyjnie mieszanin polimerów termoplastycznych z elastomerami, w tym układów poliolefina-elastomer lub polistyren-elastomer. Najczęściej używane w tym celu elastomery to terpolimer etylen/propylen/dien (EPDM), kopolimer etylen/propylen (EPR), kopolimer etylen/octan winylu (EVA), diblokowy kopolimer styren/butadien (SB) [3, 22, 23].

Mieszaniny polimerów z reguły tworzą układy heterogeniczne, gdyż są termodynamicznie niemieszalne. Pod wpływem napromieniowania, przemiany w mieszaninach mogą zachodzić w matrycy, w fazie rozproszonej oraz na granicy faz. Przemiany na granicy faz mogą prowadzić do tworzenia kopolimerów szczepionych, co powoduje, że utworzona struktura jest stabilna i nie ulega już zmianie podczas dalszych procesów

przetwarzania pod wpływem naprężeń ścinających i podwyższonej temperatury [24]. Właściwości takich mieszanin polimerowych zależą oczywiście od wielu czynników, zwłaszcza od składu i rodzaju polimerów, warunków prowadzenia procesu oraz dawki napromieniowania. Duże dawki energii dostarczane za pomocą akceleratora dozują się stopniowo, aby nie doprowadzić do skokowego nagrzania polimeru [25].

Mieszaniny PE-elastomer stanowią przykłady mieszanin, w których obydwa polimery są podatne na procesy sieciowania pod wpływem promieniowania, co powoduje zwiększenie wytrzymałości mechanicznej oraz odporności cieplnej. Natomiast mieszaniny PP-elastomer to przykłady mieszanin dwóch polimerów, z których jeden jest podatny na degradację (PP), a drugi na sieciowanie (elastomer). Mieszaniny PP-EPR są bardzo odporne na wysoką temperaturę ponieważ usieciowanie fragmentów PE pochodzących z EPR powoduje ograniczenie ujemnego wpływu degradacji PP (pod wpływem dawki 100 kGy) na właściwości mieszaniny, zwłaszcza na jej właściwości mechaniczne. Ogólnie biorąc, dodatek elastomeru [23], podobnie jak czynników nukleofilujących [20, 26, 27], wpływa na zwiększenie trwałości właściwości PP po napromieniowaniu.

Odporność na napromieniowanie mieszanin polimerowych można zwiększyć dzięki wprowadzeniu odpowiednich substancji lub polimerów zawierających grupy fenyłowe (np. mery styrenu) pod warunkiem, że składniki mieszaniny wykazują dobrą adhezję na granicy faz. Tak więc, gdy w mieszaninie homogenicznej poli(metakrylanu metylu) z kopolimerem styren/akrylonitryl (PMMA-SAN) ochronne działanie polistyrenu na procesy degradacji PMMA jest ewidentne (np. [3]), to w heterogenicznej mieszaninie polistyrenu z polibutadienem (PS-PBR), w której brak dobrej adhezji na granicy faz, nie obserwuje się ochronnego działania PS na ograniczenie usieciowania elastomeru polibutadienowego (PBR). Dodatek kompatybilizatora, np. diblokowego kopolimeru butadien/styren, do mieszaniny polistyren-terpolimer etylen/propylen/dien (PS-EPDM) powoduje zwiększenie adhezji na granicy faz obu polimerów. W układzie tym pod wpływem promieniowania następuje, oprócz sieciowania fazy rozproszonej elastomeru, również reakcja szczepienia i sieciowania w fazie pośredniej między matrycą a fazą rozproszoną; powoduje to ok. 5-krotne zwiększenie udarności mieszaniny PS-EPDM z kompatybilizatorem w porównaniu z udarnością mieszaniny PS-EPDM bez kompatybilizatora [3].

Przedmiotem poprzednich naszych prac [28, 29] było badanie właściwości dienowych elastomerów termoplastycznych — trójblokowych kopolimerów styren/butadien/styren (SBS) — jako skutecznych modyfikatorów udarności polipropylenu.

W mieszaninach PP-SBS zawierających 50% SBS, pod wpływem napromieniowania wiązką szybkich elektronów (EB) tworzy się struktura usieciowana, co stwierdziliśmy na podstawie pomiarów zmiany lepko-

ści mieszaniny polimerów w stanie stopionym oraz temperatury zeszklenia [30, 31].

Metodą EPR ustaliliśmy, że procesy zachodzące podczas napromieniowania EB (w zakresie 30–120 kGy) mieszanin PE-SBS zawierających 25–75% SBS nie stanowią prostej sumy procesów rodnikowych przebiegających w PE i w kopolimerze SBS. Uzyskane przez nas wyniki badań świadczą o oddziaływaniach zachodzących między składnikami mieszaniny [32].

Celem prac własnych przedstawionych w niniejszym artykule było zbadanie wpływu napromieniowania wiązką EB na niektóre właściwości trójblokowego kopolimeru SBS, PP oraz mieszaniny PP-SBS.

PRACE WŁASNE

Część doświadczalna

Materiały

— Izotaktyczny polipropylen Malen J-400 ("Petrochemia Płock" SA), o wskaźniku szybkości płynięcia MFR (temp. 180°C, 4,96 N) 4,1 g/10 min i wskaźniku izotaktyczności 95%.

— Liniowy trójblokowy kopolimer styren/butadien/styren—SBS (Cariflex 1102), zawierający 29% styrenu, o wskaźniku szybkości płynięcia MFR (temp. 180°C, 4,96 N) 6,3 g/10 min.

Przygotowanie mieszanin

Próbki polimerów handlowych mieszano w fazie stopionej za pomocą dwuwalcarki laboratoryjnej, a próbki do badań formowano metodą prasowania przy użyciu prasy laboratoryjnej w warunkach podanych w pracy [30].

Napromieniowanie

Napromieniowanie próbek kopolimeru SBS, polipropylenu oraz mieszanin PP-SBS przygotowanych do badań (po procesach mieszania i formowania) prowadzono za pomocą liniowego akceleratora LAE 13/9, o energii 13 MeV, w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w

Warszawie. Dawki 30, 60, 100 kGy (1 Gy = 1 J/kg) były dzielone okresami chłodzenia.

Metody badań

— Wskaźnik szybkości płynięcia MFR oznaczano za pomocą plastometru Zwick 4100

— Naprężenie zrywające (σ_r) i wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r) określano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej typu Heckert FPZ 10/17 w warunkach szybkości rozciągania 100 mm/min.

— Zawartość żelu w kopolimerze SBS oznaczano metodą ekstrakcji toluenem w aparacie Soxhleta.

— Temperaturę zeszklenia badano metodą DMTA za pomocą urządzenia firmy "Polymer Laboratories" w przedziale temperatury od -120°C do +120°C w warunkach szybkości grzania 3 deg/min.

— Zawartość fazy krystalicznej X_c badano metodą DSC za pomocą aparatu firmy "Polymer Laboratories" i obliczano z ciepła topnienia (ΔH_m) polimeru według wzoru [33]:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (4)$$

gdzie: $\Delta H_m = 190$ J/g — ciepło topnienia PP całkowicie krystalicznego

Warunki badania: 8–10 mg polimeru ogrzewano od temp. 20°C do temp. 450°C w atmosferze azotu z szybkością 20 deg/min.

Wyniki i ich omówienie

Zestawienie uzyskanych przez nas wyników zawiera tabela 1.

Trójblokowy kopolimer styren/butadien/styren i polipropylen

Wartości σ_r oraz ϵ_r trójblokowego kopolimeru SBS zwiększają się po napromieniowaniu dawką 30 lub 60 kGy, natomiast pod wpływem dawki 100 kGy obserwuje się zmniejszenie tych wartości, zwłaszcza σ_r (tabela 1). Polepszenie właściwości mechanicznych po napromieniowaniu mniejszymi dawkami może być skutkiem procesu sieciowania kopolimeru SBS, o czym

T a b e l a 1. Wpływ promieniowania EB na właściwości kopolimeru SBS, PP oraz mieszaniny PP-SBS (skład 50/50% mas.)

T a b l e 1. The effect of irradiation of an SBS copolymer, PP and PP-SBS blend (50:50 by wt.) with fast electrons

Rodzaj próbki	Dawka EB kGy	MFR g/10 min.	σ_r MPa	ϵ_r %	Zawartość fazy krystalicznej, %		Temp. początku topnienia, °C	Temp. topnienia, °C	Temp. zeszklenia (10 Hz), °C
					całkowita	w matrycy PP			
SBS	—	6,27	23,6	1175	—	—	—	—	-71,2; 99,0
SBS	30	*)	29,5	1344	—	—	—	—	—
SBS	60	*)	27,0	1220	—	—	—	—	-71,8; 97,0
SBS	100	*)	18,2	1056	—	—	—	—	—
PP	—	4,1	33,2	35	43,7	43,7	155,7	167,5	16,5
PP	60	63,8	29,2	15	46,2	46,2	141,8	163,9	14,3
PP-SBS	—	1,9	14,0	397	23,5	47,0	147,7	164,4	-74,2; 11,3; 95,4
PP-SBS	60	0,1	24,8	697	23,5	47,0	144,9	164,9	-73,6; 17,1**)

*) Kopolimer SBS b. słabo płynie. **) Słabo ukształtowane pasmo wysokotemperaturowe.

świadczy zarówno zawartość żelu (frakcji nierozpuszczalnej w toluenie) wynosząca ok. 71% po napromieniowaniu dawką 60 kGy, jak i gwałtowne zmniejszenie płynności kopolimeru SBS. Utworzona struktura usieciowana nie wpływa jednak na procesy relaksacyjne łańcucha polibutadienu w blokowym kopolimerze SBS, nie obserwuje się bowiem podwyższenia temperatury zeszklenia w zakresie niskich wartości temperatury, odpowiadających temperaturze zeszklenia polibutadienu.

Zaobserwowane natomiast zmniejszenie naprężenia zrywającego próbek kopolimeru SBS pod wpływem dawki 100 kGy może być spowodowane zmniejszeniem oddziaływań w tym kopolimerze pomiędzy usieciowaną matrycą polibutadienu a skupiskami segmentów PS. Może to być również wywołane degradacją PS, która następuje po dawce 100 kGy [22].

W polipropylenie pod wpływem napromieniowania dawką 60 kGy następuje gwałtowne zwiększenie płynności (wzrost wartości MFR), co świadczy o procesie degradacji, którego skutkiem jest zmniejszenie σ , oraz przeszło dwukrotne zmniejszenie ϵ . To ograniczenie odkształcalności PP po napromieniowaniu może być wynikiem zmian zachodzących w fazie krystalicznej — zwiększenia jej zawartości oraz przesunięcia temperatury początku topnienia krystalitów i temperatury topnienia w kierunku niższej temperatury (tabela 1).

Mieszanki polipropylen-kopolimer SBS

Naprężenie zrywające oraz wydłużenie przy zerwaniu mieszanin PP-SBS (o składzie 50/50% mas.) po napromieniowaniu dawką 60 kGy znacznie zwiększa się. Tendencja zmiany właściwości mechanicznych i przetwórczych (płynności stopionych polimerów) jest podobna jak w kopolimerze SBS, natomiast odmienna niż w PP (tabela 1). Wyniki badań właściwości mechanicznych mogą świadczyć, że elementem przenoszącym obciążenia jest kopolimer SBS. Ponadto kopolimer ten spełnia również rolę czynnika nukleującego, zwiększającego zarodkowanie krystalitów po procesie formowania (na etapie chłodzenia); świadczy o tym zwiększona z 43,7% do 47% zawartość fazy krystalicznej w matrycy PP w mieszaninie PP-SBS w porównaniu z samym PP (tabela 1). Pod wpływem napromieniowania mieszanin PP-SBS dawką 60 kGy nie zwiększa się już zawartość fazy krystalicznej w matrycy PP, natomiast obserwuje się przesunięcie temperatury początku topnienia krystalitów w kierunku temperatury niższej. Może to świadczyć o przemianach struktury fizycznej na granicy fazy krystalicznej i amorficznej spowodowanych pękaniem łańcuchów w fazie amorficznej PP. Wyniki oceny struktury krystalicznej mieszanin PP-SBS metodą DSC potwierdzają wnioski wynikające z badań tych mieszanin metodą szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS), opisane w pracy [30]. Stwierdziliśmy tam, że po napromieniowaniu elektronami EB mieszanin PP-SBS zmieniają się wymiary krystalitów w matrycy PP.

Temperatura zeszklenia zarówno fazy elastomeru (bloków polibutadienu w kopolimerze SBS), jak i polipropylenu po napromieniowaniu wiązką EB przesuwają się w kierunku temperatury wyższej, co może świadczyć o oddziaływaniach chemicznych (procesach szczypania i sieciowania) w obszarach kopolimeru SBS oraz na granicy skupisk PP i kopolimeru SBS (tabela 1).

Reasumując, można więc stwierdzić, że zmiana właściwości makroskopowych (mechanicznych) zachodzących pod wpływem napromieniowania wiązką szybkich elektronów koreluje ze zmianą struktury fizycznej zarówno w mieszaninie PP-SBS, jak i w składnikach tej mieszaniny, tj. w trójblokowym kopolimerze SBS oraz w izotaktycznym polipropylenie.

Praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu badawczego Nr 1197/T08/97/12. Autorzy dziękują pani mgr M. Kurcok za przeprowadzenie badań DMTA.

LITERATURA

1. Tabata Y., Ito Y., Tagawa S.: "CRC Handbook of Radiation Chemistry", CRC Press, Boston 1991.
2. Wood R. J., Pikaev A. K.: "Applied Radiation Chemistry", John Wiley & Sons Inc. 1994.
3. Praca zbiorowa: "Radiation Processing of Polymers" (red. Singh A., Silverman J.), Hanser Publishers, Monachium 1992.
4. Zagórski Z. P.: "Sterylizacja radiacyjna", PZWL, Warszawa 1981.
5. Curie M.: "Traité de Radioactivité", Gauthier-Villars, Paryż 1910, t. 1., str. 247, wg [2].
6. Curie M.: Compt. rend. 1929, 198, 202, pełny przedruk w: "Oeuvres de Maria Skłodowska Curie", PWN, Warszawa 1954, str. 588—590.
7. Szepeke-Wróbel A.: *Polimery* 1992, 37, 68.
8. Bhateja S. K., Duerst R. W., Martens J. A.: *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995, C35 nr 4, 581.
9. Lee E. H., Rao G. R., Mansur L. K.: *Trends Polym. Sci.* 1996, 4, nr 7, 229.
10. Zagórski Z. P.: *Polimery* 1997, 42, 141.
11. Zimek Z.: *Polimery* 1997, 42, 148.
12. Struglik Z.: *Polimery* 1997, 42, 156.
13. Rosiak J. M., Ulański P.: *Polimery* 1997, 42, 168.
14. Bojarski J., Strzelczak-Burlińska G.: *Polimery* 1997, 42, 189.
15. Zagórski Z. P., Rafalski A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1996, 48, 595.
16. Zagórski Z. P., Rafalski A.: "Nuclear Instruments and Methods; Ion Beams" 1999 (w druku).
17. Sirota A. G., Verkhovets A. P., Auslender V. L.: *Radiat. Phys. Chem.* 1995, 46, 999.
18. Mateev M., Karageorgiev S., Atanasova B.: *Radiat. Phys. Chem.* 1996, 48, 437.
19. Kudoh H., Sasuga T., Seguchi T.: *Polymer* 1996, 37, 3737.

20. Toprikai Y., Geetha R., Nagaya S., Fueki K.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1990, **28**, 3639.
21. Ishigaki I., Yoshii F.: *Radiat. Phys. Chem.* 1992, **39**, 527.
22. Švorcik V., Rybak V., Hnatowicz V., Novotna M., Vognar M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **64**, 2529.
23. Dongyuan L., Czvikovsky T., Dobo J., Somogyi A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1990, **35**, 199.
24. van Gisbergen J. G. M., Meijer H. E. H., Lemstra P. J.: *Polymer*, 1989, **30**, 2153.
25. Zagórski Z. P.: w "Radiation Processing of Polymers" (red. Singh A., Silverman J.), Hanser Monachium 1992, rozdz. 13., str. 271.
26. Yoshii F., Meligi G., Sasaki T., Makuuchi K., Rabie A. M., Nishimoto S.: *Polym. Degrad. Stabil.* 1995, **49**, 315.
27. Kadir Z. A., Yoshi F., Makuuchi K., Ishigaki I.: *Radiat. Phys. Chem.* 1992, **39**, 535.
28. Żuchowska D., Steller R.: *Polymer* 1989, **30**, 1085.
29. Żuchowska D., Steller R.: *Angew. Makromol. Chem.* 1990, **175**, 69.
30. Żuchowska D.: *Polimery* 1997, **42**, 182.
31. Żuchowska D.: 7th International Seminary "New Trends in Rubber Industry", Zlin (Republika Czeska), 10—11 listopada 1998 r., 78.
32. Przybytniak G. K., Zagórski Z. P., Żuchowska D.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999 (w druku).
33. Rabek J. F.: "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons Inc. 1980, str. 569.

WYNALAZKI

c.d. ze str. 504

Sposób wytwarzania celulozowych włókien kanalikowych (Zgłoszenie nr 321 645, Politechnika Łódzka)

Roztwór celulozy (o stopniu polimeryzacji > 300) w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w *N*-tlenku *N*-metylomorfoliny, o temp. $> 80^{\circ}\text{C}$, stężeniu 8—25% i lepkości $3 \cdot 10^2$ — $8 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ filtruje się i odpowietrza w znany sposób, po czym przetłacza się z prędkością 0,5—50 m/min przez otwory dyszy przędzalniczej w kształcie szczelin długości 2—10-krotnie większej od szerokości, prostych, zagiętych po łuku, zagiętych pod kątem, szczelin typu ceowników, teowników, rozmieszczonych na obwodach kół, kwadratów, wielokątów albo szczelin krzyżujących się, do przestrzeni powietrznej lub wypełnionej innym gazem, wysokości 2—120 cm. Zachowuje się przy tym przekraczającą 80°C temperaturę wytłaczanego roztworu na wyjściu z otworków dyszy. Następnie wytłoczony roztwór przepuszcza się kolejno przez kąpiel koagulacyjną o temp. 0 — 50°C , kąpiel plastyfikującą o temp. $\leq 95^{\circ}\text{C}$ i suszy (wg Biul. Urz. Pat. 1999, nr 4, 51).

Sposób wytwarzania nośnikowego katalizatora do procesu niskociśnieniowej polimeryzacji olefin (Zgłoszenie nr 328 541, Uniwersytet Opolski)

Powyższy katalizator, przeznaczony przede wszystkim do niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu, ma postać katalitycznego kompleksu związku glinoorganicznego ze związkiem tytanu lub wanadu. Sposób jego otrzymywania polega na naniesieniu związku Ti, korzystnie chlorku, i/lub chlorku alkoksytitanu lub kompleksu Ti z zasadą Lewisa, albo związku V, korzystnie chlorku, i/lub tlenochlorku wanadu lub kompleksu V z zasadą Lewisa na nośnik mający postać proszkowego produktu hydrolizy i kondensacji alkoksylanu. Nośnik otrzymuje się w procesie zol-żelowym i poddaje obróbce termicznej w temp. $\geq 200^{\circ}\text{C}$ w ciągu kilku godzin w atmosferze powietrza, a następnie przez co najmniej 1 h w atmosferze gazu obojętnego. Nośnik można też poddać reakcji z modyfikatorem glinoorganicz-

nym typu $\text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$, gdzie R oznacza grupę alkilową, $m = 1$ —3. Inny typ nośnika otrzymuje się w wyniku wspólnego mielenia wspomnianego proszkowego produktu hydrolizy i kondensacji alkoksylanu ze związkiem magnezu typu MgCl_2 lub $\text{MgCl}_2 \cdot \text{L}_x$, gdzie L = zasada Lewisa. Udział masowy związku Mg w nośniku wynosi 10—90% (wg Biul. Urz. Pat. 1999, nr 5, 33).

Kompozycja plastyfikowanego PVC (Zgłoszenie nr 328 336, Zakłady Tworzyw Sztucznych "Gamrat" SA, Jasło)

Kompozycja, przeznaczona do kalandrowania folii ogrodniczej o polepszonych właściwościach użytkowych, na 100 cz. mas. suspensyjnego PVC zawiera środek przeciwmgielny złożony z 0,3—0,8 cz. mas. estru sorbitu i 0,3—1,2 cz. mas. etoksyłowanego estru sorbitu, 0,4—0,8 cz. mas. biostabilizatora oraz 0,1—0,4 cz. mas. barwników filtrujących światło słoneczne w zakresie długości fali 350—800 nm, zwłaszcza z grupy perylenu o działaniu luminoforowym. Stosunek masowy stabilizatora świetlnego do biostabilizatora zawiera się przy tym w zakresie 0,2—1,2 (wg Biul. Urz. Pat. 1999, nr 5, 35).

Podkładowy lakier ekologiczny (Zgłoszenie nr 321 854, "Polifarb Cieszyn-Wrocław" SA, Cieszyn i Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", Kędzierzyn-Koźle)

Lakier składa się z 3—14 cz. mas. poli(alkoholu winylowego) i 97—86 cz. mas. wody. Może on zawierać środki grzybobójcze i bakteriobójcze oraz środek zapobiegający pienieniu. Lakier służy do zabezpieczania powierzchni drewna przez oddziaływaniem lakierów chemoutwardzalnych, chroniąc tę powierzchnię przed żółknięciem. Można go stosować zamiast podkładowych lakierów nitrocelulozowych zawierających duże ilości rozpuszczalnika (wg Biul. Urz. Pat. 1999, nr 5, 36).