

REGINA JEZIÓRSKA^{*)}, JAROSŁAW SADŁO^{**)},
JERZY BOJARSKI^{*)}, ZBIGNIEW ZIMEK^{**)}

Procesy radiacyjne w polipropylenie modyfikowanym maleinianem ricynylo-2-oksazoliny

RADIATION EFFECTS IN RICINYL-2-OXAZOLINE MALEATE-MODIFIED POLYPROPYLENE

Summary — Polypropylene (PP) and ricinyl-2-oxazoline maleate-modified polypropylene were irradiated with a 10-MeV electron beam (from a LAE 13/9 linear accelerator). The resulting radicals were studied by electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). The chemical modification of PP was found to have affected the mechanism of radical formation (Figs. 4—6). The chemical and radiative modification of PP was found to proceed through the formation of peroxy rather than alkyl radicals, because the 2-oxazoline maleate group is an efficient scavenger of alkyl radicals. The incorporation of ricinyl-2-oxazoline maleate into the PP chain and the degradation of the PP chain by the fast electron beam resulted in a modified melt flow rate index (MFR), viscosity (Table 1) and thermal properties as evidenced by DSC (Table 2, Figs. 8, 9).

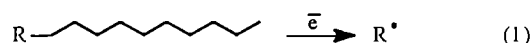
Key words: polypropylene, ricinyl-2-oxazoline maleate, irradiation with a fast electron beam, electron paramagnetic resonance, chemical and radiative modification of PP, mechanism.

Radiacyjną modyfikację polimerów, zwłaszcza poliolefin, wykorzystuje się np. do polepszania odporności cieplnej, zwiększania zdolności zachowania pamięci kształtu oraz do zmiany innych właściwości fizycznych, takich jak np. ciężar cząsteczkowy. Ten rodzaj modyfikacji jest stosowany od wielu lat, przede wszystkim do sieciowania polietylenu [1] jak również sterylizacji sprzętu medycznego wykonywanego z polipropylenu [2].

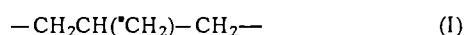
Odporność polimeru na promieniowanie jonizujące zależy od jego budowy chemicznej. Na przykład, obecność w łańcuchu pierścieni aromatycznych powoduje zwiększenie tej odporności. Zwiększenie nie ogranicza się przy tym wyłącznie do najbliższego meru, ale rozciąga się na całą makrocząsteczkę, stanowiąc tzw. wewnętrzny efekt ochronny. Wprawdzie mechanizm działania ochronnego nie został dotychczas w pełni wyjaśniony, ale wiadomo, że polega on m.in. na rezonansowym rozpraszaniu energii wzbudzenia i/lub wychwytywaniu rodników powstających pod wpływem promieniowania jonizującego [1].

Promieniowanie jonizujące, w tym wiązki szybkich elektronów (e^-), powoduje występowanie procesów radiacyjnych w polipropylenie i innych polimerach. Pro-

cesy te polegają na absorpcji energii pochodzącej ze źródła napromieniowania, przeniesieniu jej na łańcuchy polimeru, jonizacji i wzbudzeniu jego cząsteczek, wywoływaniu zmian chemicznych w polimerach — objawiających się powstawaniem rodników (sieciowanie, degradacja) — oraz na zmianach struktury morfologicznej i właściwości polimerów. Procesy te są obszernie omawiane w licznych monografiach i publikacjach [1, 3—8]. Z danych tych wynika, że napromieniowanie i oderwanie atomu wodoru od atomu węgla w położeniu α łańcucha sprzyja sieciowaniu (polietylen), natomiast zablokowanie tego położenia grupą metylową — degradacji (polipropylen). Polipropylen (PP) zawierający boczne grupy metylowe zalicza się więc do polimerów, w których przeważa proces degradacji. Proces jego przemian radiacyjnych można przedstawić w postaci schematu reakcji opisujących mechanizm procesu tworzenia się rodników [4—6]. Etap pierwszy to inicjowanie tego procesu:

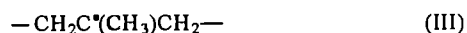


Po napromieniowaniu PP w niskiej temperaturze można w nim zidentyfikować trzy typy rodników alkilowych:



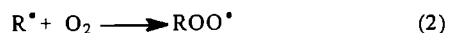
^{*)} Instytut Chemii Przemysłowej, Zakład Polimerów Konstrukcyjnych i Specjalnych, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

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

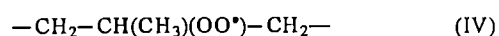


W temperaturze pokojowej trwałym rodnikiem alki-
lowym jest typ (III).

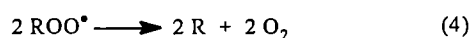
Etap drugi to reakcja rodnika alkilowego z tlenem, w
wyniku której tworzy się rodnik nadtlenkowy; bierze
on udział w dalszym procesie:



gdzie: ROO^* to rodnik o wzorze (IV):



Na etapie trzecim następuje zakończenie procesu na
drodze rekombinacji rodników:



Można spowodować, aby na tym etapie jednym z po-
wstających rodników był rodnik zaliczany do tzw.
zmiataczy rodników, np. o wzorze (V),



pochodzący z charakteryzujących się wysoką tempera-
turą wrzenia związków o długim łańcuchu węglowym
zawierających grupę 2-oksazolinową. Związki te stosuje
się do modyfikacji tworzyw termoplastycznych, zwięsz-
cza zaś poliolefin. Mianowicie poliolefiny szczeni się po-
chodnymi 2-oksazoliną o wysokiej temperaturze wrze-
nia (takimi jak maleinian rycynylo-2-oksazolin), sto-
sując np. w charakterze inicjatora reakcji szczeni-
cia kontrolowane dawki wiązki szybkich elektronów, i na-
stępnie tak otrzymane reaktywne poliolefiny sprzęga się
z polimerami termoplastycznymi zawierającymi grupy
funkcyjne [9, 10]. Procesy mieszania poliolefin z male-
inianem rycynylo-2-oksazoliną oraz sprzęgania otrzy-
manyh reaktywnych poliolefin (R-PO) np. z PA 6 pro-
wadzi się w dwuślimakowej wylączarce-reaktorze w
sposób ciągły. Wytworzony taką metodą reaktywnego
wylączania polimer charakteryzuje się właściwościami
różniącymi się od właściwości sprzęganych polimerów.

Metoda spektroskopii elektronowego rezonansu pa-
ramagnetycznego (EPR) pozwala na wnikliwą obserwa-
cję mechanizmu tworzenia się i przemian rodników
podczas napromieniowania polimerów wiązką szyb-
kich elektronów. Umożliwia również identyfikację rod-
ników oraz określenie czasu ich życia i stężenia (ozna-
czanego w spinach na jednostkę masy badanego po-
limeru) w zależności od dawki napromieniowania
[11, 12].

W poprzednich zgłoszeniach patentowych i publika-
cjach [13—17] przedstawiliśmy możliwości wykorzy-
stania chemicznej metody modyfikacji tworzyw termo-
plastycznych opartej na reaktywnym wylączaniu w
celu uzyskania nowych materiałów polimerowych.

Objekt badań opisanych w niniejszej publikacji sta-
nowił polipropylen i polipropylen modyfikowany ma-
leinianem rycynylo-2-oksazoliną przed i po napromie-
niowaniu wiązką szybkich elektronów, a celem tych ba-
dań było scharakteryzowanie metodą EPR przebiegu
procesów radiacyjnych i mechanizmu tworzenia się
rodników oraz określenie wpływu procesu modyfikacji
chemiczno-radiacyjnej na niektóre właściwości bada-
nych polimerów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano:

- polipropylen izotaktyczny o nazwie handlowej
"Malen J-400", produkcji firmy Petrochemia Płock SA,
w postaci granulatu o barwie naturalnej;
- maleinian rycynylo-2-oksazoliną (MRO) produkcji
firmy Henkel, stanowiący ciecz o barwie ciemnożółtej,
który stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

Sposób otrzymywania polipropylenu modyfikowanego maleinianem rycynylo-2-oksazoliną

PP mieszano w temperaturze pokojowej z MRO w
mieszalniku z mieszadłem wstęgowym i następnie do-
zowano do leja zasypowego dwuślimakowej wylączar-
ki-reaktora ZE-25-33D firmy Berstorff. Proces wylącz-
ania prowadzono w temp. 220—235°C; czas przebywa-
nia składników w cylindrze wylączarki wynosił 4 mi-
nuty. Stopiony produkt opuszczał wylączarkę poprzez
głowicę dwużyłową. Po ochłodzeniu w wannie
chłodzącej, tworzywo cięto na granulaty, który następnie
susząco w suszarce w temp. 95°C z przepływem osu-
szonego powietrza.

Warunki napromieniowania

Poddawane napromieniowaniu próbki (w postaci
pręcików długości 1,5—2,0 cm i średnicy 2 mm) otrzy-
mywano metodą wylączania w plastometrze firmy
Zwick typ 4105 w temp. 230°C, pod obciążeniem
2,16 kg. Próbki te napromieniano wiązką szybkich elek-
tronów o energii 13 MeV, w liniowym akceleratorze
elektronów LAE13/9, w warunkach dostępu powietrza,
w temperaturze pokojowej. Zakres stosowanych dawek
obejmował 10, 20 lub 30 kGy. Dawki kontrolowano me-
todą dozimetrii folii PVC. Następnie próbki badano
metodą EPR.

Metody badań

Metoda EPR

Wszystkie badania techniką EPR prowadzono przy użyciu spektrometru Bruker ESP-300. Opisane już próbki umieszczano w kwarcowych rurkach pomiarowych. Pomiaru wykonywano w temperaturze pokojowej, we wnęce cylindrycznej TE₁₀₂ o podwyższonej dobroci. Pierwsze pomiary wykonywano natychmiast po dostarczeniu próbek z akceleratora elektronów (po upływie ok. 30 min od napromieniowania), następne zaś po 1, 2, 4, 24, 27, 48, 52 i 72 h.

Warunki pomiarów: częstotliwość modulacji 100 kHz, moc mikrofalowa 1 mW oraz 100 mW. Pozwoliło to na rejestrowanie sygnałów mających różną zależność od mocy mikrofalowej. Dodatkowo, w przypadku PP modyfikowanego chemicznie, przeprowadzono pomiar w warunkach 0,1 i 10 mW. Stężenie spinów określano na podstawie wartości całki podwójnej otrzymanego widma porównywanej z wartością całki podwójnej widma próbki wzorcowej rejestrowanego w takich samych warunkach (standard kostny, stężenie spinów 35×10^{14}).

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR)

Wartość MFR określano wg polskiej normy PN-93/C-89069 i normy międzynarodowej ISO 1133/1991 za pomocą plastometru typu II RT produkcji rosyjskiej, w temp. 230°C. Średnica dyszy wynosiła 2,095 mm, obciążenie 2,16 kg.

Pomiary lepkościowe

Liczbę lepkościową VN i graniczną liczbę lepkościową $[\eta]$ oznaczano wg normy PN-ISO 1628-3+AC/1994 w wiskozymetrze Ubbelohde'a w temp. 135°C, stosując dekalinę jako rozpuszczalnik; wyniki obliczano wg zależności:

$$VN = t - t_0 / (t_0 \cdot c) \quad (7)$$

gdzie: t — średni czas wypływu roztworu, s ; t_0 — średni czas wypływu rozpuszczalnika, s ; c — stężenie roztworu, g/ml

oraz

$$[\eta] = VN / (1 + k \cdot c \cdot VN) \quad (8)$$

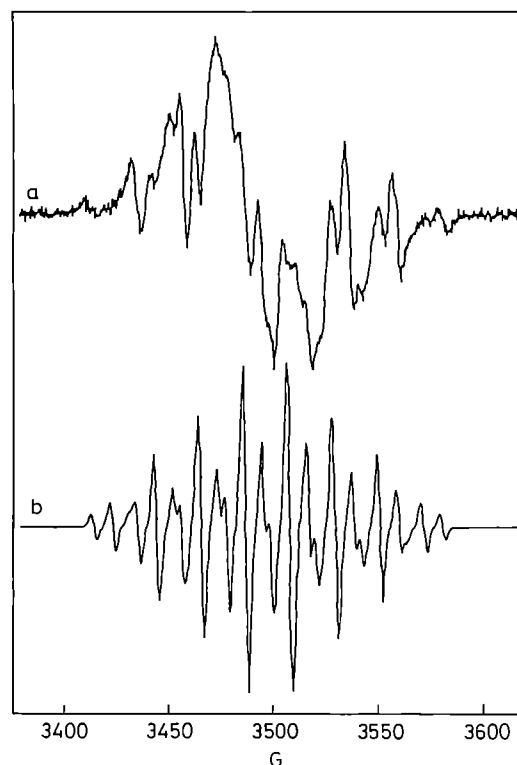
gdzie: k — współczynnik zależny od stężenia i struktury polimeru ($k = 0,27$).

Badania mikrokalorymetryczne

Badania mikrokalorymetryczne prowadzono stosując aparat firmy Perkin-Elmer (DSC-7). Próbki ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością 10 deg/min, w zakresie temperatury od 0 do 250°C. Wartości temperatury topnienia T_m i krystalizacji T_c przyjmowano na podstawie pomiaru temperatury położenia maksimum głównego pików.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W odniesieniu do wszystkich próbek uzyskiwano widma EPR tego samego typu. Ustalono, że rejestrowane sygnały pochodziły od dwóch różnych indywiduów. Pierwszy z nich był multipletem, w którym można było wyróżnić 17 linii (rys. 1a). Sygnał ten ulegał nasyceniu w warunkach mocy mikrofalowej ok. 10 mW. Widmo to przypisano przedstawionemu już rodnikowi alkilowemu o wzorze (III).



Rys. 1. a) Widmo EPR PP modyfikowanego MRO zarejestrowane bezpośrednio po napromieniowaniu dawką 10 kGy w warunkach mocy mikrofalowej $P = 0,1$ mW; b) symulacja rodnika alkilowego wg Hori [4]

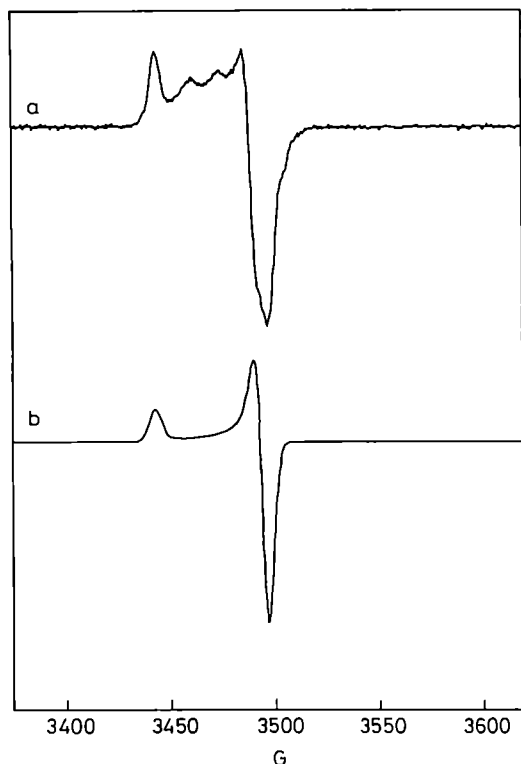
Fig. 1. EPR spectra of ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP, recorded immediately before irradiation with a 10 kGy dose at a microwave power 0.1 of mW; (b) simulation of alkyl radicals (spin Hamiltonian parameters by Hori [4])

Podane przez Hori [4] rozszczepienie nadsubtelne pochodzące od protonów wykorzystaliśmy w symulacji rodnika alkilowego (rys. 1b): $A_{izo}^1 = 21G$, $A_{izo}^2 = 9G$, $A_{izo}^3 = 43G$. Rodnik ten nie jest trwały w obecności powietrza i po kilkunastu godzinach od napromieniowania zupełnie zanika.

Drugim indywiduum obserwowanym w próbkach PP niemodyfikowanego i modyfikowanego za pomocą MRO jest rodnik nadtlenkowy (rys. 2a); pochodzący od niego sygnał to anizotropowy singlet o symetrii osiowej

i następujących parametrach hamiltonianu spinowego: $g_{\perp} = 2,004$, $g_{\parallel} = 2,034$.

Powyższe dane przedstawione przez Hori [4] wykorzystaliśmy w symulacji rodnika nadtlenkowego (rys. 2b).

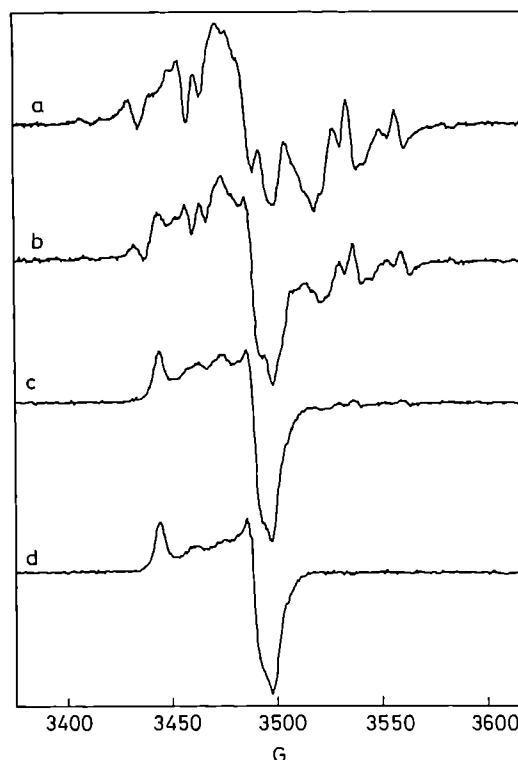


Rys. 2. a) Widmo EPR PP modyfikowanego MRO zarejestrowane po upływie 52 h od napromieniowaniu dawką 10 kGy w warunkach mocy mikrofalowej $P = 1$ mW; b) symulacja rodnika nadtlenkowego wg Hori [4]

Fig. 2. EPR spectra of ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP, recorded 52 h after the PP was irradiated with a 10 kGy dose at a microwave power 1 mW; (b) simulation of peroxy radicals after Hori [4]

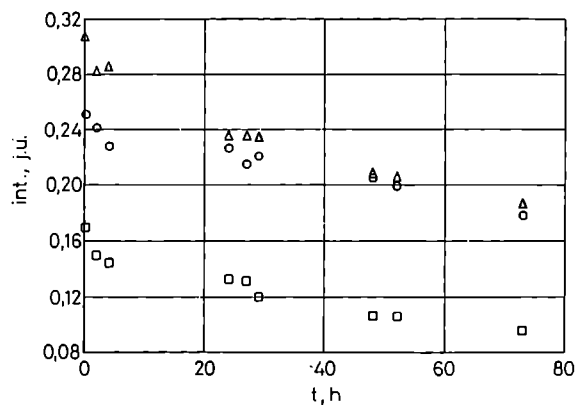
Sygnal pochodzący od rodnika nadtlenkowego można w prosty sposób wyizolować z widma PP zarejestrowanego tuż po napromieniowaniu, gdyż wykazuje on inną zależność od mocy mikrofalowej — nasyca się w warunkach znacznie większych mocy niż sygnał rodnika alkilowego, w związku z czym pomiar dokonany w warunkach mocy 100 mW pokazuje niemal wyłącznie singlet pochodzący właśnie od rodnika nadtlenkowego. Także trwałość takiego rodnika jest znacznie większa niż rodnika alkilowego i po upływie doby od napromieniowania, również w warunkach mniejszych mocy mikrofalowych, jest widoczny przede wszystkim anizotropowy singlet pochodzący od rodnika nadtlenkowego (por. rys. 3c).

Widma EPR PP modyfikowanego MRO rejestrowane w różnym czasie po napromieniowaniu dawką 10 kGy



Rys. 3. Widma EPR PP modyfikowanego MRO w zależności od czasu zarejestrowania po napromieniowaniu dawką 10 kGy; czas rejestracji: a — bezpośrednio po napromieniowaniu, b — po 4 h, c — po 24 h, d — po 72 h

Fig. 3. EPR spectra of ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP in relation to the time of registration: (a) immediately after irradiation, (b) 4 h, (c) 24 h, and (d) 72 h after irradiation with a 10 kGy dose

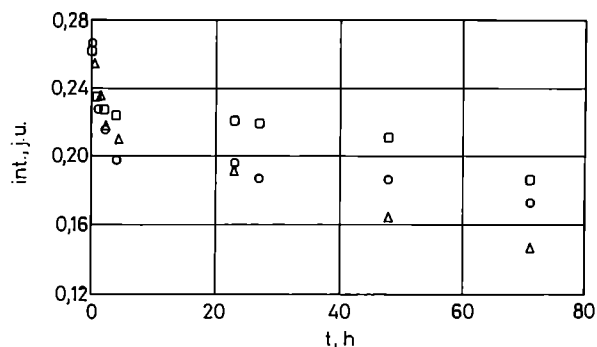


Rys. 4. Zależność intensywności sygnałów EPR (int. w jednostkach umownych) od czasu (t) zarejestrowania po napromieniowaniu niemodyfikowanego PP dawkami 10 (□), 20 (○) lub 30 kGy (△) w warunkach mocy mikrofalowej $P = 100$ mW

Fig. 4. The EPR signal intensity (int, arbitrary units) in relation to time of registration elapsed after irradiation of unmodified PP with dose, 10 (□), 20 (○), or 30 (△) kGy, at microwave power of 100 mW

w warunkach mocy mikrofalowej $P = 1$ mW, przedstawia rys. 3. Zmiany widoczne w tych widmach już po 4 h świadczą o małej stabilności rodnika alkilowego i dużej rodnika nadtlenkowego. Rodnik ten prawdopodobnie odgrywa decydującą rolę w procesach modyfikacji.

Zależność intensywności sygnału EPR (jednostki umowne) od czasu upływającego po napromieniowaniu PP niemodyfikowanego i PP modyfikowanego MRO dawkami 10, 20 i 30 kGy, w warunkach mocy $P = 100$ mW, przedstawiają rys. 4 i 5. W przypadku niemodyfikowanego PP napromieniowanego dawką 10 kGy



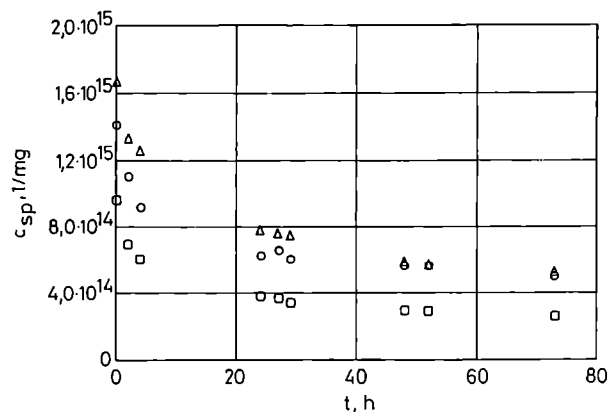
Rys. 5. Zależność intensywności sygnałów EPR (int. w jednostkach umownych) od czasu (t) zarejestrowania po napromieniowaniu PP modyfikowanego MRO dawkami 10 (□), 20 (○) lub 30 kGy (Δ) w warunkach mocy mikrofalowej $P = 100$ mW

Fig. 5. The EPR signal intensity (int, arbitrary units) in relation to time of registration elapsed after irradiation of ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP and to dose power, □ — 10, ○ — 20 and Δ — 30 kGy, at microwave power of 100 mW

intensywność sygnału jest najmniejsza; rośnie ona ze zwiększeniem dawki do 20 i 30 kGy, przy czym wartości intensywności są zbliżone do siebie (rys. 4). W sygnałach modyfikowanego PP wartości intensywności wyraźnie różnicują się po czasie przekraczającym 20 h i są największe w przypadku dawki 10 kGy.

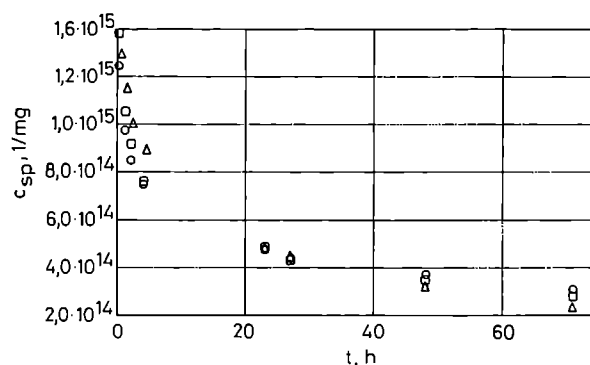
Przebieg w funkcji czasu zależności stężeń spinów (obliczonych na podstawie intensywności sygnałów EPR) od dawki w warunkach mocy $P = 1$ mW jest różny w przypadku rozmaitych próbek. W odniesieniu do PP niemodyfikowanego, stężenie rodników alkilowych jest początkowo proporcjonalne do dawki, natomiast później, gdy dominujące indywidualum stanowi rodnik nadtlenkowy, stężenie spinów dotyczące dawek 20 i 30 kGy staje się, praktycznie biorąc, jednakowe, w razie dawki 10 kGy — mniejsze (rys. 6).

W przypadku PP modyfikowanego MRO sytuacja jest zupełnie inna. W odniesieniu do rodnika alkilowego (do 4 h po napromieniowaniu) różnice stężeń są niewielkie niezależnie od dawki. Natomiast później, gdy pozostaje tylko rodnik nadtlenkowy, stężenie spinów zmniejsza się ze wzrostem dawki, choć w bardzo nieznacznym stopniu (w granicach błędu) (rys. 7).



Rys. 6. Zależność stężenia spinów (c_{sp}) od czasu (t) upływającego po napromieniowaniu niemodyfikowanego PP dawkami 10 (□), 20 (○) lub 30 kGy (Δ) w warunkach mocy mikrofalowej $P = 1$ mW

Fig. 6. Spin concentration (C_{sp}) in relation to time (t) elapsed after irradiation of unmodified PP with doses of: □ — 10, ○ — 20 or Δ — 30 kGy, at microwave power of 1 mW



Rys. 7. Zależność stężenia spinów (c_{sp}) od czasu (t) upływającego po napromieniowaniu PP modyfikowanego MRO dawkami 10 (□), 20 (○) lub 30 kGy (Δ) w warunkach mocy mikrofalowej $P = 1$ mW

Fig. 7. Spin concentration (C_{sp}) in relation to time (t) elapsed after irradiation of ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP with doses of: □ — 10, ○ — 20 or Δ — 30 kGy, at microwave power of 1 mW

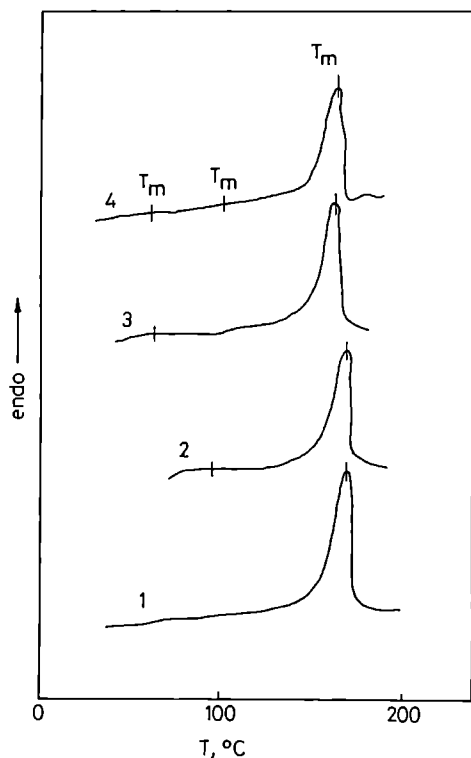
Tendencje do zaniku rodnika lepiej widać na wykresie zależności sygnał — dawka w warunkach 100 mW; początkowo intensywność sygnałów jest jednakowa, jednak w przypadku próbek o większej dawce sygnał zanika szybciej (rys. 5). Na tej podstawie można przypuszczać, że zjawisko modyfikacji PP i przyłączania maleinianu rycynylo-2-oksazoliny do łańcucha polimeru następuje z udziałem rodnika nadtlenkowego.

Wynikiem opisanych procesów radiacyjnych i chemicznych są degradacyjne zmiany MFR i liczby lepkościowej VN oraz granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$, co przedstawia tabela 1. Zmiany zaobserwowaliśmy również w wyniku badań mikrokalorymetrycznych (tabela 2, rys. 8, 9); świadczy o nich nieznaczne, ale systema-

T a b e l a 1. Wpływ modyfikacji za pomocą MRO i dawki promieniowania na niektóre właściwości fizyczne PP

T a b l e 1. Physical property data for PP and modified PP in relation to chemical and radiative modification of PP

MRO, %	Dawka promieniowania, kGy	MFR g/10 min	VN (c = 0,001 g/ml) ml/g	[η], ml/g
0	0	2,5	367	331
2	0	3,8	246	231
2	10	5,0	237	223
2	30	9,1	200	189



Rys. 8. Termogramy DSC w zakresie topnienia: 1 — PP niemodyfikowany, 2 — PP modyfikowany MRO, 3 — PP modyfikowany MRO po napromieniowaniu dawką 10 kGy, 4 — PP modyfikowany MRO po napromieniowaniu dawką 30 kGy

Fig. 8. DSC thermograms recorded in the melting region of: 1 — unmodified PP, 2 — ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP, 3 — ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP irradiated with a dose of 10 kGy, 4 — ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP irradiated with a dose of 30 kGy

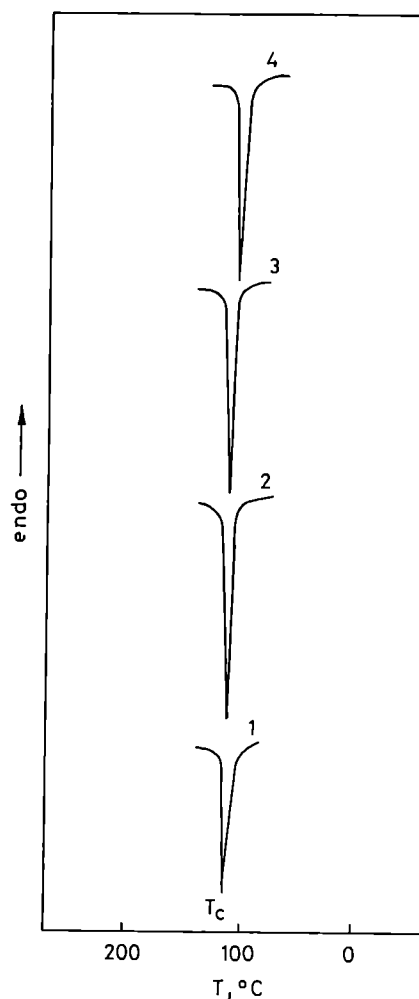
tyczne obniżanie się temperatury topnienia T_m i krystalizacji T_c oraz entalpii topnienia ΔH_m i ciepła krystalizacji ΔH_c wraz z dodatkiem MRO i rosnącą dawką promieniowania. Prawdopodobnie obecność MRO zmienia nieznacznie swobodną energię powierzchniową, stąd obniżenie o 2°C temperatury topnienia i krystalizacji. Jeśli założyć też, że napromieniowanie powoduje w PP zmiany fizyczne, których skutkiem jest zmniejszenie ruchliwości makrocząsteczek, to w dynamicznych bada-

T a b e l a 2. Wpływ modyfikacji za pomocą MRO i dawki promieniowania na właściwości termiczne PP (badania metodą DSC)¹⁾

T a b l e 2. Thermal property data for PP and modified PP in relation to chemical and radiative modification of PP

MRO, %	Dawka promieniowania, kGy	T_m , °C	ΔH_m , J/g	T_c , °C	ΔH_c , J/g
0	0	168	106,3	115	98,8
2	0	90, 166	100,8	114	96,0
2	10	62, 164	89,2	112	94,5
2	30	59, 100, 164	95,6	111	91,6

¹⁾ T_m , T_c — odpowiednio temperatura topnienia i temperatura krystalizacji; ΔH_m , ΔH_c — odpowiednio entalpia topnienia i ciepło krystalizacji.



Rys. 9. Termogramy DSC w zakresie krystalizacji; oznaczenie krzywych jak na rys. 8

Fig. 9. DSC thermograms in the crystallization region of: 1 — unmodified PP, 2 — ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP, 3 — ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP irradiated with a dose of 10 kGy, 4 — ricinyl-2-oxazoline maleate-modified PP irradiated with a dose of 30 kGy

niach DSC powinno wystąpić obniżenie temperatury krystalizacji, a pośrednio — temperatury topnienia. To ostatnie zjawisko wiąże się z faktem, że w niższej tem-

peraturze krystalizacji powstają krystality drobniejsze i bardziej zdefektowane, a więc o niższej temperaturze topnienia. Jeśli podczas ogrzewania następuje rekrytalizacja, to spodziewane obniżenie temperatury topnienia może nie wystąpić lub będzie bardzo niewielkie (rzędu kilku stopni). Omawiane efekty byłyby prawdopodobnie bardziej widoczne w przypadku zastosowania większych dawek promieniowania jonizującego.

PODSUMOWANIE

Metodą EPR wykazano występowanie różnic w mechanizmie tworzenia się rodników w PP niemodyfikowanym lub modyfikowanym za pomocą MRO, poddawanym napromieniowaniu wiązką szybkich elektronów. Dodatek MRO prowadzi w tych warunkach do chemicznej modyfikacji PP. Mianowicie, dzięki obecności w MRO grupy oksazolinowej będącej typowym zmiataczem rodników alkilowych, proces modyfikacji PP przebiega z udziałem rodników nadtlenkowych i powoduje wbudowanie fragmentów MRO do łańcucha PP. Wynikiem omawianych procesów radiacyjnych i chemicznych (w zakresie dawek do 30 kGy i dodatku 2% MRO) są degradacyjne zmiany MFR i lepkości oraz niewielkie zmiany właściwości termicznych.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 3 T09B 103 11 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. Charlesby A.: "Chemia radiacyjna polimerów" (tłumacz. Żurakowska-Országh J.), WNT, Warszawa 1962.

2. Yoshii F., Meligi G., Sasaki T., Makuuchi K., Rabie A. M., Nishimoto S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1994, **49**, 315.
3. Sing A., Silverman J.: "Radiation Processing of Polymers", Hanser Publishing, Monachium 1992.
4. Hori Y.: "Organic Peroxy Radicals in Polymeric Systems", rozdział 12. w "The Chemistry of Free Radicals-Peroxy Radicals" (praca zbiorowa, red. Alfassi Z. B.), John Wiley & Sons, Nowy Jork 1997, str. 335—404.
5. Williams J. L., Dunn T. S., Stannett V. T.: *Radiat. Phys. Chem.* 1992, **43**, nr 4, 291.
6. Shah Ch. S., Patni M. J., Pandey M. V.: *Polym. Testing* 1994, nr 13, 295.
7. Burlińska G., Bojarski J., Michalik J.: *Radiat. Phys. Chem.* 1996, **47**, nr 3, 449.
8. Bojarski J., Strzelczak-Burlińska G., Zimek Z.: *Polimery* 1997, **42**, 189.
9. Frump J. A.: *Chem. Rev.* 1971, **71**, nr 5, 483.
10. *Pat. europ.* 315 856 (1989).
11. Symons M.: "Spektroskopia EPR w chemii i biochemii" (tłumaczenie Ambroź H.), PWN, Warszawa 1987.
12. Przygocki W.: "Metody fizyczne badań polimerów", rozdział 13. "Elektronowy rezonans paramagnetyczny", PWN, Warszawa 1990, str. 374—394.
13. *Polskie zgłosz. pat.* P-315 190 (1996).
14. *Polskie zgłosz. pat.* P-313 549 (1996).
15. *Polskie zgłosz. pat.* P-314 409 (1996).
16. Jeziórska R., Zieliński W., Rosłaniec Z., Słonecki J.: *Polimery* 1999, **44**, 38.
17. Jeziórska R., Zieliński W.: *Annual Report '98 IChP*, 43.

Otrzymano 5 V 1999 r.