

Analiza stopnia spęcznienia i frakcji żelowej usieciowanych radiacyjnie mieszanin polilaktyd/poli(adypinian-*co*-tereftalan butylenu)

Rafał Malinowski^{1), *)}, Katarzyna Janczak¹⁾, Krzysztof Moraczewski²⁾, Aneta Raszkowska-Kaczor¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.1.4](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.1.4)

Streszczenie: Badano stopień spęcznienia (X_s) i zawartość frakcji żelowej (F_z) mieszanin polilaktydu (PLA) z poli(adypinianem-*co*-tereftalanem butylenu) (PBAT), sieciowanych za pomocą promieniowania elektronowego przy użyciu triallilo izocyjanuranu (TAIC). Oceniano wpływ dawki promieniowania oraz udziału masowego komponentów mieszaniny na wartości X_s i F_z . Stwierdzono, że najmniejszy stopień spęcznienia i największą zawartość frakcji żelowej wykazują próbki PLA oraz mieszaniny o dominującej zawartości PLA, napromieniane dawką elektronów co najmniej 40 kGy. Wykazano również, że wraz ze zwiększającym się udziałem masowym PBAT w mieszaninie jej stopień spęcznienia rośnie, a zawartość w niej frakcji żelowej maleje, co wskazuje na mniejszą niż PLA podatność tego polimeru na sieciowanie radiacyjne.

Słowa kluczowe: polilaktyd, poli(adypinian-*co*-tereftalan butylenu), promieniowanie elektronowe, sieciowanie, frakcja żelowa, stopień spęcznienia.

Analysis of swelling degree and gel fraction of polylactide/poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) blends crosslinked by radiation

Abstract: The swelling degree (X_s) and gel fraction (F_z) of the blends of polylactide (PLA) and poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) crosslinked by using electron radiation in the presence of triallyl isocyanurate (TAIC) have been determined. The effects of radiation dose and weight ratio of both components of the blend on the values of X_s and F_z were examined. The lowest swelling degrees and simultaneously the highest gel fractions were observed in PLA and the blends with dominating content of PLA after irradiating them with a dose of 40 kGy or more. It was also found that the swelling degree of the blend increased and its gel fraction decreased with an increasing weight fraction of PBAT. This indicates a lower susceptibility of PBAT to radiation crosslinking than that of PLA.

Keywords: polylactide, poly(butylene adipate-*co*-terephthalate), electron radiation, crosslinking, gel fraction, swelling degree.

Polimery biodegradowalne zalicza się do grupy nowych materiałów, od wielu lat wzbudzających duże zainteresowanie ze względu na swoje unikatowe właściwości [1–6], dzięki którym stanowią one alternatywę dla materiałów konwencjonalnych stosowanych obecnie. Często jednak, mimo wielu zalet, są poddawane procesom modyfikowania właściwości z wykorzystaniem metod chemicznych lub fizycznych, najczęściej związanym z wytwarzaniem kompozytów, nanokompozytów [7–12] lub

mieszanin polimerowych, m.in. z polimerami nieulegającymi biodegradacji [13–15]. Rzadziej właściwości polimerów biodegradowalnych modyfikuje się na etapie ich syntezy, np. na drodze kopolimeryzacji, transestryfikacji lub szczepienia [16–18].

Znaną metodą modyfikowania właściwości tworzyw polimerowych jest także obróbka radiacyjna, wykorzystująca promieniowanie głównie gamma lub elektronowe [19–21]. W odniesieniu do polimerów biodegradowalnych proces ten jest rzadko stosowany i mało poznany. Wynika to z faktu, że tworzące się pod wpływem promieniowania struktury usieciowane mogą ograniczać podatność takich polimerów na procesy biodegradacji. W ostatnich latach jednak coraz więcej doniesień literaturowych dotyczy modyfikacji radiacyjnej (w tym sieciowania radiacyjnego) polimerów biodegradowalnych [22–26] wskazujących, że zastosowanie odpowiednich

¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

²⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Instytut Techniki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

*) Autor do korespondencji:

e-mail: malinowskirafal@gmail.com

warunków napromieniania spowalnia jedynie procesy biodegradacji tych materiałów [27]. Ponadto, zagadnienia obróbki radiacyjnej polimerów biodegradowalnych stają się istotne ze względów poznawczych i użytkowych, gdyż materiały te rozważa się w kontekście klasycznych tworzyw polimerowych, których podatność na biodegradację jest kwestią drugorzędą.

Różne polimery biodegradowalne reagują na działanie promieniowania elektronowego w odmienny sposób. Ulegają wyłącznie degradacji radiacyjnej, jak np. polilaktyd (PLA) [28, 29], bądź zwiększają swój średni ciężar cząsteczkowy, nie tworząc jednocześnie frakcji żelowej, jak np. polikaprolakton (PCL) [30]. W celu skutecznego usieciowania polimerów biodegradowalnych lub ograniczenia ich degradacji radiacyjnej stosuje się ponadto różne dodatki. Są to głównie małowielkocząsteczkowe związki wielofunkcyjne, takie jak triallilo izocyjanuran (TAIC), trimetyloallilo izocyjanuran (TMAIC), trimetyloakrylan trimetylopropanu (TMPTMA), diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA) i inne [31–36]. Pod wpływem promieniowania jonizującego makrocząsteczki polimerowe tworzą z ich udziałem najczęściej struktury usieciowane.

Obecność wspomnianych związków małowielkocząsteczkowych jest często konieczna do usieciowania niektórych polimerów, zwłaszcza mieszanin polimerów biodegradowalnych, których składniki w różny sposób reagują na działanie promieniowania. W odpowiednich warunkach sieciowania (głównie dawki promieniowania), związki te ograniczają degradację wrażliwych na promieniowanie składników mieszanin, a ponadto, w wyniku poprawy adhezji na granicy faz, korzystnie wpływają na wybrane ich właściwości [37]. Kierunek oraz skala zmian tych właściwości zależą przede wszystkim od rodzaju i udziału masowego poszczególnych składników mieszaniny, wielkości dawki promieniowania, a także ilości i rodzaju użytych małowielkocząsteczkowych związków wielofunkcyjnych.

Zastosowanie promieniowania elektronowego oraz wymienionych wyżej związków chemicznych w istotny sposób wpływa na strukturę polimeru, którego makrołańcuchy mogą ulegać m.in. przedłużaniu, rozgałęzianiu lub sieciowaniu. Konsekwencją tych zmian może być powstawanie znacznej zawartości frakcji żelowej (F_z), której wielkość, obok stopnia spęcznienia (X_s), często wykorzystuje się do określenia efektywności sieciowania danego polimeru. Znajomość wpływu wielkości dawki promieniowania na wartość tych wskaźników ułatwia dobór właściwych parametrów procesu obróbki radiacyjnej polimerów, co umożliwia otrzymanie produktu o pożądanych właściwościach. Ustalenie wartości parametrów X_s i F_z ma duże znaczenie szczególnie w wypadku modyfikacji radiacyjnej mieszanin polimerów biodegradowalnych ze względu na znikomą liczbę doniesień literaturowych dotyczących tego tematu [38–41]. Celem niniejszej pracy było określenie wpływu dawki promieniowania elektronowego i składu materiału polimerowego na wartości X_s i F_z w odniesieniu do mieszanin polilaktyd/poli(adypinian-*co*-tereftalan butylenu) (PLA/PBAT).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Polilaktyd (PLA) typ 2003D (NatureWorks LLC, USA) o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 6,0$ g/10 min (210 °C; 2,16 kg), gęstości 1,27 g/cm³, liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym $155 \cdot 10^3$, zawierający ok. 3,5 % merów D; PLA przed wytworzeniem suszono w ciągu 24 h w temp. 75 °C;

– poli(adypinian-*co*-tereftalan butylenu) (PBAT) typ FBlend C1200 (BASF, Niemcy) o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 6,9$ g/10 min (190 °C; 2,16 kg), gęstości 1,25 g/cm³ oraz liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym $65 \cdot 10^3$;

– ciekły triallilo izocyjanuran (TAIC) (Sigma-Aldrich GmbH, Niemcy) o gęstości 1,16 g/cm³ i temperaturze topnienia 23–27 °C.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań w postaci granulatu PLA, PBAT lub ich mieszanin, zawierające dodatkowo TAIC, wytworzono przy użyciu wyciarki dwuślimakowej współbieżnej typ BTSK 20/40D (Bühler, Niemcy), wyposażonej w ślimaki o średnicy $D = 20$ mm i stosunku $L/D = 40$, a także w głowicę trójtorową. Otrzymano granulaty o kształcie cylindrów o średnicy 3 mm i wysokości 4 mm. Wyciarkę PBAT/TAIC prowadzono w temperaturze I, II, III i IV strefy grzewczej cylindra wyciarki wynoszącej, odpowiednio: 130, 133, 136, 140 °C oraz w temperaturze głowicy równej 140 °C. Wyciarkę PLA/TAIC i mieszanin PLA/PBAT/TAIC prowadzono w temperaturze I, II, III i IV strefy grzewczej cylindra wyciarki wynoszącej, odpowiednio: 180, 183, 186, 190 °C oraz w temperaturze głowicy równej 190 °C. W obu wypadkach tworzywo wyciarkano ze stałą wydajnością i prędkością obrotową ślimaków 250 obr./min, odgazowywano je w strefie ślimaka przy L/D równym 33. PLA lub PBAT dozowano do lejki zasypowego wyciarki za pomocą dozownika wolumetrycznego, natomiast składniki mieszanin PLA/PBAT w stosunkach masowych 80/20, 60/40, 40/60 i 20/80 dozowano za pomocą dwóch dozowników. Na etapie wyciarki w pierwszej strefie zasilania wyciarki do każdej próbki wkraplano stałą ilość (3 % mas.) TAIC przy użyciu pompy perystaltycznej. Wytworzone próbki granulatu oznaczono symbolami: L, B, LB 80/20, LB 60/40, LB 40/60 i LB 20/80, gdzie L oznacza PLA, B – PBAT, a LB mieszaniny PLA/PBAT w odpowiednim stosunku masowym składników polimerów. W symbolach nie uwzględniono stałej ilości dodatku TAIC.

Napromienianie próbek

Napromienianie próbek granulatu o grubości warstwy nieprzekraczającej 20 mm prowadzono w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie za pomo-

cą liniowego akceleratora elektronów typ Elektronika 10/10, o energii elektronów 10 MeV i mocy wiązki 15 kW. Wszystkie badane próbki napromieniano wiązką elektronów w dawkach: 10, 20, 40, 60 lub 90 kGy. Maksymalna jednorazowa dawka promieniowania, wynosząca 20 kGy, była ograniczona wzrostem temperatury napromienianego materiału (o 4–7 °C w wypadku jednorazowej dawki promieniowania 10 kGy), co mogło generować dodatkowe zmiany w jego strukturze. Niektóre próbki napromieniano więc kilkukrotnie.

Metodyka badań

– Stopień spęcznienia (X_s) i zawartość frakcji żelowej (F_z) określano metodą rozpuszczalnikową przy użyciu chlorku metylenu (CH_2Cl_2) jako rozpuszczalnika. Próbki umieszczano w rozpuszczalniku i poddawano pęcznieniu w temp. 20 ± 3 °C w ciągu 24 h, co zapewniało ustalenie się stanu równowagi. Masy próbek i rozpuszczalnika dobierano tak, aby stężenie procentowe (C_p) roztworu było równe 2 %. Roztwór przesączało następnie przez sączek ilościowy miękki. nierozpuszczoną frakcję pozostałą na sączku („frakcja mokra”) ważono, suszono w temp. 50 °C w ciągu 24 h, po czym otrzymaną „frakcję suchą” ponownie ważono. Na podstawie masy próbki przed rozpuszczaniem (W_o), masy „frakcji mokrej” (W_s), masy „frakcji suchej” (W_g) oraz gęstości rozpuszczalnika (ρ_r) i gęstości próbki (ρ_p), obliczano stopień spęcznienia (X_s) i zawartość frakcji żelowej (F_z) według następujących wzorów:

$$X_s = \frac{W_s - W_g \cdot \frac{\rho_p}{\rho_r}}{W_g} \quad (1)$$

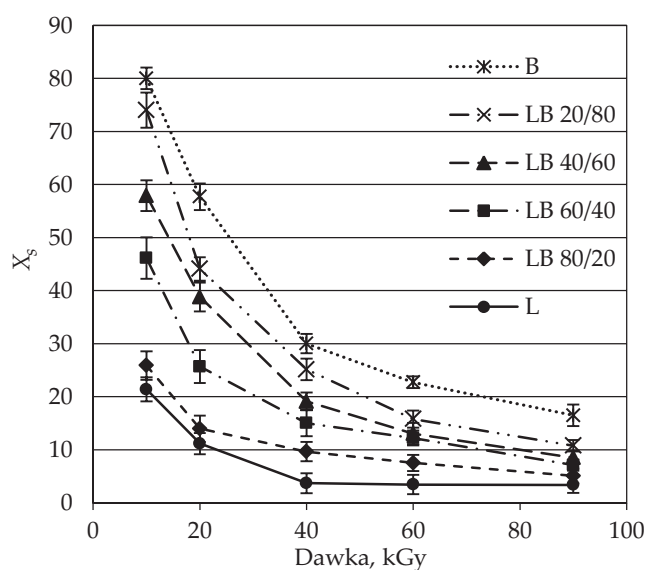
$$F_z = \frac{W_g}{W_o} \cdot 100 \% \quad (2)$$

W odniesieniu do każdej próbki wykonano po trzy powtórzenia oznaczeń X_s i F_z .

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zależność stopnia spęcznienia X_s od dawki promieniowania przedstawia rys. 1. Wszystkie nienapromienione próbki całkowicie się rozpuściły, co świadczy o tym, że zarówno PLA i PBAT, jak i ich mieszaniny nie ulegają sieciowaniu w wyniku działania wyłącznie TAIC. Nie wszystkie jednak małowcząsteczkowe związki wielofunkcyjne wykazują takie samo działanie. Niektóre z nich (np. triakrylan trimetylopropanu – TMPTA) mogą powodować częściowe sieciowanie polimeru już na etapie przetwórstwa, co wpływa na powstanie niewielkiej ilości frakcji żelowej, podatnej na pęcznienie w wybranych rozpuszczalnikach [42].

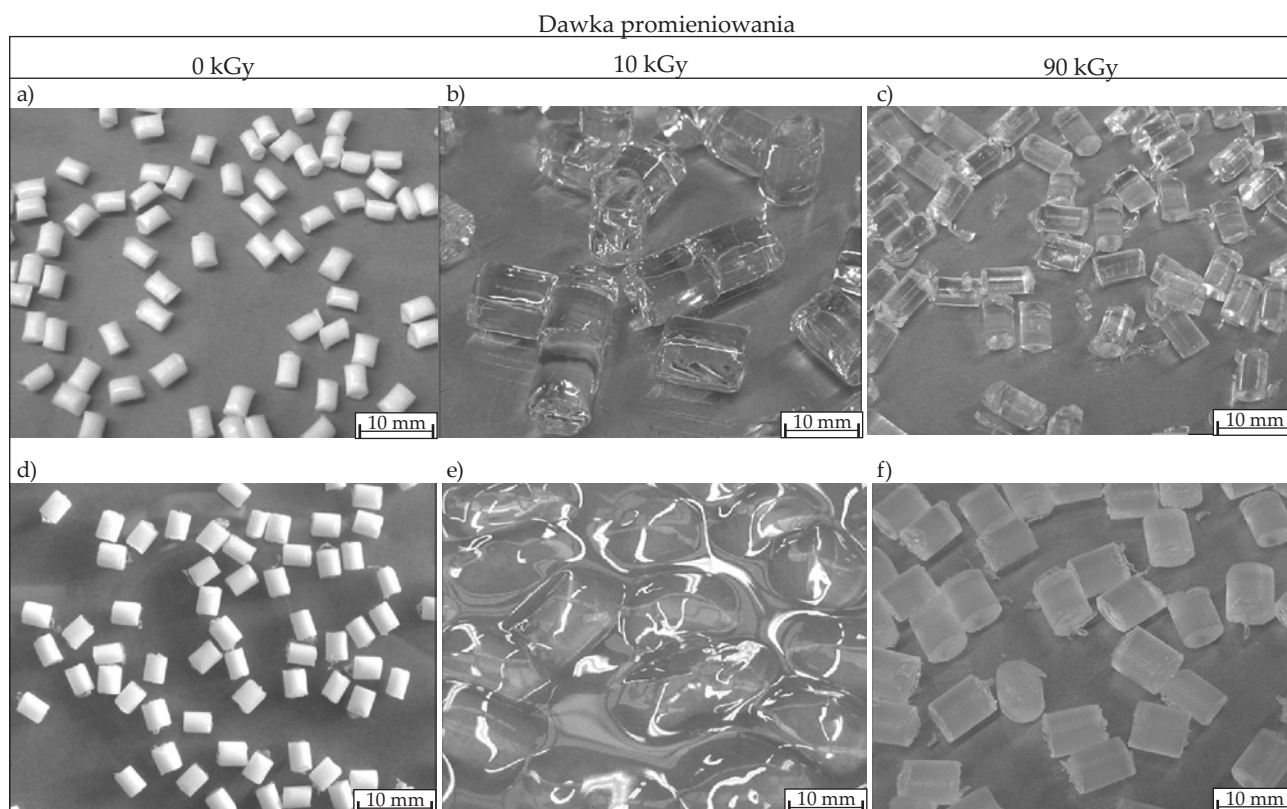
Wszystkie napromienione próbki nie rozpuszczają się całkowicie w chlorku metylenu i ulegają spęcznieniu. Stopień ich spęcznienia jest różny i zależy od dawki promieniowania i stosunku masowego składników



Rys. 1. Stopień spęcznienia (X_s) próbek L, B i ich mieszanin
Fig. 1. Swelling degree (X_s) of samples L, B and their blends

mieszanych PLA/PBAT. Największe wartości X_s odpowiadają materiałom, które napromieniano najmniejszą dawką promieniowania (10 kGy). Wraz ze zwiększaniem dawki promieniowania z 10 kGy do 40 kGy następuje gwałtowne zmniejszenie wartości X_s , niezależnie od rodzaju napromienianego materiału, od 62 % – próbka B–40 kGy do 83 % – próbka L–40 kGy. Dalsze zmniejszenie wartości X_s wraz ze zwiększaniem dawki promieniowania do 90 kGy jest już mniej intensywne i wynosi od 1 % – próbka L–90 kGy do 17 % – próbka B–90 kGy, w porównaniu z wartościami X_s odpowiadającymi próbkom napromienianym dawką 40 kGy. Dane te wskazują, że w zakresie małych dawek (10–40 kGy) większe procentowo zmiany X_s odnoszą się do próbek PLA, natomiast w zakresie dawek największych (60–90 kGy) – do próbek PBAT. Wraz ze zwiększaniem dawki promieniowania następuje więc bardzo szybkie zmniejszenie wartości X_s próbek PLA, a od wartości 40 kGy dawki promieniowania praktycznie biorąc X_s ustala się na stałym i niskim poziomie równym 3–4. W wypadku PBAT nie obserwuje się wyraźnego ustabilizowania się wartości X_s w zakresie stosowanych dawek. Warto zauważyć, że największa zastosowana dawka promieniowania (90 kGy) powoduje zmniejszenie X_s próbek PBAT do wartości ok. 16,5. Jest to wartość 4–5 krotnie większa niż w wypadku PLA i może świadczyć o mniejszej podatności PBAT na sieciowanie radiacyjne.

Stopień spęcznienia zależy również od rodzaju materiału. Z rys. 1 wynika, że wraz ze wzrostem udziału masowego PBAT w badanych mieszaninach zwiększają się też wartości X_s , niezależnie od zastosowanej dawki promieniowania. Największa różnica wartości X_s (ok. 59 %) występuje między próbkami PLA i PBAT napromienianymi dawką 10 kGy. Wraz ze zwiększaniem dawki promieniowania różnica wartości X_s PLA i PBAT maleje i w wypadku zastosowania największej dawki wynosi już tylko 13 %. Obserwowany wzrost wartości X_s wraz ze wzrostem udziału masowego PBAT w mieszaninach



Rys. 2. Wygląd wybranych próbek granulatów przed i po działaniu rozpuszczalnika: a) nienapromieniona próbka LB 80/20 przed pęcznieniem, b), c) napromienione próbki LB 80/20 po działaniu rozpuszczalnika, d) nienapromieniona próbka LB 20/80 przed pęcznieniem, e), f) napromienione próbki LB 20/80 po działaniu rozpuszczalnika

Fig. 2. Visual appearance of selected granulated samples before and after the dissolution process: a) non-irradiated sample LB 80/20 before swelling, b), c) irradiated samples LB 80/20 after dissolving, d) non-irradiated sample LB 20/80 before swelling, e), f) irradiated samples LB 20/80 after dissolving

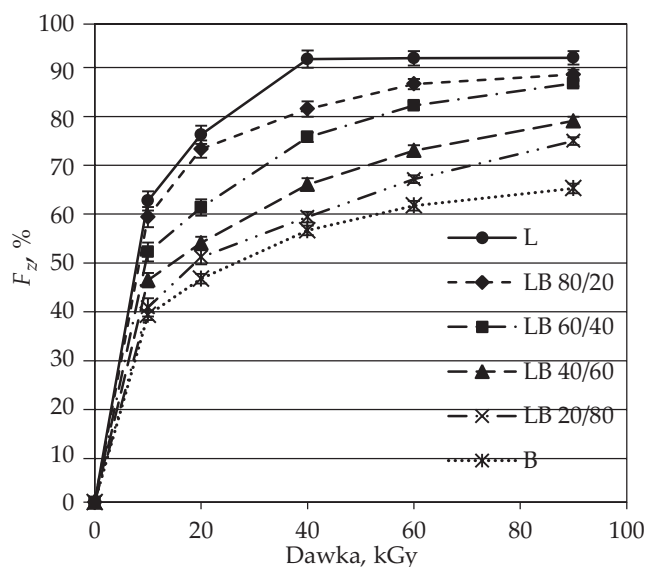
może wskazywać na zmniejszenie gęstości usieciowania materiału zawierającego większą ilość tego polimeru, co wynika z budowy chemicznej makrocząsteczek PBAT, w których strukturze znajdują się ugrupowania aromatyczne ograniczające tworzenie się wiązań sieciujących. Brak w strukturze głównego łańcucha PBAT bocznych grup metylowych również może utrudniać powstawanie poprzecznych wiązań z udziałem TAIC.

Stwierdzono, że duże wartości X_s wskazują na małą gęstość usieciowania materiału napromieniowanego małą dawką elektronów. Względnie niewielka liczba wiązań sieciujących, powstających w tych warunkach, wpływa na tworzenie się słabo związanej sieci przestrzennej, łatwo penetrowanej przez cząsteczki rozpuszczalnika, które są też łatwo absorbowane. W wyniku takiej absorpcji cząsteczek rozpuszczalnika następuje wielokrotne zwiększenie całkowitej objętości materiału (rys. 2).

Postać i kształt spęcznionych próbek granulatów zależą od zastosowanej dawki promieniowania oraz od rodzaju materiału. Próbki o dominującej zawartości PLA, np. próbki LB 80/20 (rys. 2), napromieniane dawką 10 kGy i poddane działaniu rozpuszczalnika tworzą przezroczyste granulki o regularnej budowie i wielokrotnie zwiększonej objętości. Próbki mieszanin o dominującej zawartości PBAT, np. LB 20/80, napromieniane dawką 10 kGy

i spęczniane, nie zachowały kształtu granulek z powodu zbyt słabego usieciowania materiału. Zastosowanie największej dawki promieniowania (90 kGy) zapewnia zachowanie pierwotnego kształtu wszystkich poddanych spęcznianiu granulek, jednak są one mniej przezroczyste niż próbki napromieniane mniejszymi dawkami, a ich mniejsza objętość wskazuje na znaczną gęstość ich usieciowania. Objętość spęcznionych granulek o dominującym udziale PBAT jest większa niż objętości spęcznionych granulek o dominującym udziale PLA, potwierdza większą podatność PLA niż PBAT na sieciowanie radiacyjne w obecności TAIC.

Desorpcja rozpuszczalnika ze spęcznionego materiału, następująca w trakcie jego suszenia, umożliwia oznaczenie zawartości frakcji żelowej (F_z) badanych próbek. Przedstawiona na rys. 3 zależność wskazuje na wyraźne usieciowanie wszystkich napromienianych próbek. Zawartość F_z osiąga wartość od ok. 40 % (PBAT) do ok. 63 % (PLA) w wypadku napromieniania próbek dawką 10 kGy oraz od ok. 65 % (PBAT) do 93 % (PLA) w przypadku napromieniania próbek dawką 90 kGy. Napromienianie próbek już najmniejszą zastosowaną dawką wpływa na powstawanie frakcji żelowej w ilości do ok. 70 % maksymalnie uzyskanej. Większe dawki promieniowania przyczyniają się do dalszego zwiększania wartości F_z , jednak



Rys. 3. Zawartość frakcji żelowej (F_z) próbek L, B i ich mieszanin
Fig. 3. Gel fraction (F_z) of samples L, B and their blends

mniej intensywnego. Próbka PLA wykazuje największą zawartość frakcji żelowej (93 %) po napromienianiu jej dawką promieniowania 40 kGy, co potwierdza wyniki badań stopnia spęcznienia i prowadzi do wniosku, że najbardziej korzystne w sieciowaniu radiacyjnym poli-laktydu są dawki promieniowania z zakresu 10–40 kGy. W odniesieniu do poli(adypinianu-co-tereftalanu butyleny) oraz mieszaniny PLA/PBAT wartość F_z zwiększa się ze wzrostem dawki promieniowania i osiąga maksymalną wartość w wypadku próbki napromienianej dawką największą. Wraz ze wzrostem udziału masowego PBAT w mieszaninie, jej sieciowanie staje się trudniejsze, o czym świadczą malejące wartości F_z .

PODSUMOWANIE

Sieciowanie polimerów biodegradowalnych, a w szczególności ich mieszanin jest zagadnieniem nowym. Przedstawiona analiza stopnia spęcznienia i udziału frakcji żelowej jest jedynie niewielkim fragmentem szerszych badań dotyczących obróbki radiacyjnej takich materiałów. Stanowi również przybliżenie wielu, nie do końca poznanych, zagadnień np. wpływu rodzaju i ilości dodatku małowcząstkowych związków wielofunkcyjnych na efektywność sieciowania biodegradowalnych mieszanin polimerowych, wpływu warunków sieciowania takich mieszanin na kompatybilność ich komponentów lub podatność na procesy biodegradacji. W literaturze światowej brak jest doniesień z tego typu badań lub są one szczątkowe.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań wskazują na znaczną podatność badanych materiałów na sieciowanie radiacyjne w obecności TAIC. Ten małowcząstkowy związek nie wpływa na powstawanie frakcji żelowej w takich polimerach, jednak pod wpływem napromieniania elektronowego skutecznie przyczynia się do sieciowania PLA i/lub PBAT. Uzyskane dane świad-

czą również o istotnym wpływie struktury chemicznej makrocząstek napromienianych próbek na wartości stopnia spęcznienia i zawartość frakcji żelowej. Stwierdzono, że PLA łatwiej ulega sieciowaniu radiacyjnemu niż PBAT lub mieszaniny PLA/PBAT, a maksymalną zawartość frakcji żelowej wykazuje po napromienianiu mniejszą dawką. Oznaczenie stopnia spęcznienia i zawartości frakcji żelowej badanych materiałów pozwala na dobór właściwych warunków ich sieciowania. Wyniki przeprowadzonych badań mają duże znaczenie nie tylko poznawcze, ale także praktyczne w zakresie stosowania tworzyw modyfikowanych radiacyjnie, np. w procesach termoformowania sztywnych opakowań, wytwarzania materiałów o zwiększonej odporności na odkształcenie cieplne lub o zmniejszonej podatności na degradację biologiczną.

LITERATURA

- [1] Doppalapudi S., Jain A., Khan W., Domb A.J.: *Polymers for Advanced Technologies* **2014**, 25, 427. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.3305>
- [2] Luckachan G.E., Pillai C.K.S.: *Journal of Polymers and the Environment* **2011**, 19, 637. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0317-1>
- [3] Penczek S., Pretula J., Lewiński P.: *Polimery* **2013**, 58, 835. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.835>
- [4] Shivam P.: *International Research Journal of Science and Engineering* **2016**, 4, 17.
- [5] Vroman I., Tighzert L.: *Materials* **2009**, 2, 307. <http://dx.doi.org/10.3390/ma2020307>
- [6] Biela T., Brzeziński M.: *Polimery* **2016**, 61, 397. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.397>
- [7] Murariu M., Dubois P.: *Advanced Drug Delivery Reviews* **2016**, 107, 17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>
- [8] Malinowski R., Janczak K., Rytlewski P. i in.: *Composites Part B: Engineering* **2015**, 76, 13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.013>
- [9] Żenkiewicz M., Richert J., Rytlewski P., Richert A.: *Polimery* **2011**, 56, 489.
- [10] Bari S.S., Chatterjee A., Mishra S.: *Polymer Reviews* **2016**, 56, 287. <http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2015.1118123>
- [11] Olewnik-Kruszkowska E., Kasperska P., Koter I.: *Reactive and Functional Polymers* **2016**, 103, 99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.026>
- [12] Ganster J., Erdmann J., Fink H.P.: *Polimery* **2013**, 58, 423. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.423>
- [13] Navarro-Baena I., Sessini V., Dominici F. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 132, 97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymerdegradstab.2016.03.037>
- [14] Jiang L., Wolcott M.P., Zhang J.: *Biomacromolecules* **2006**, 7, 199. <http://dx.doi.org/10.1021/bm050581q>

- [15] Hamad K., Kaseem M., Deri F., Ko Y.G.: *Materials Letters* **2016**, 164, 409.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.029>
- [16] Moura I., Nogueira R., Bounor-Legare V., Machado A.V.: *Materials Chemistry and Physics* **2012**, 134, 103.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.036>
- [17] Wang Z., Zheng L., Li C. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2013**, 94, 505.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.090>
- [18] Tudorachi N., Chiriac A.P., Lipsa R.: *Polimery* **2011**, 56, 204.
- [19] Clough R.L., Shalaby S.W.: "Radiation Effects on Polymers", American Chemical Society, Washington 1991.
- [20] Reichmanis E., Frank C.W., O'Donnell J.H.: "Irradiation of Polymeric Materials Processes, Mechanisms, and Applications", American Chemical Society, Washington 1993.
- [21] Czupryńska J.: *Polimery* **2002**, 47, 8.
- [22] Malinowski R.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2016**, 377, 59.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2016.04.028>
- [23] Dermot J.L., Pick L.T., Farrar D.F. i in.: *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2009**, 89A, 567.
<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.31998>
- [24] Yoshii F., Darwis D., Mitomo H., Makuuchi K.: *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, 57, 417.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00449-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00449-1)
- [25] Hwang I.T., Jung C.H., Kuk I.S. i in.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2010**, 268, 3386.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.08.010>
- [26] Suhartini M., Mitomo H., Nagasawa N. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 88, 2238.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.11944>
- [27] Żenkiewicz M., Malinowski R., Rytlewski P. i in.: *Polymer Testing* **2012**, 31, 83.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.09.012>
- [28] Nugroho P., Mitomo H., Yoshii F., Kume T.: *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 72, 337.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00030-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00030-1)
- [29] Mitomo H., Kaneda A., Quynh T.M. i in.: *Polymer* **2005**, 46, 4695.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.088>
- [30] Malinowski R.: *Polymers for Advanced Technologies* **2016**, 27, 125.
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.3610>
- [31] Han C., Ran X., Zhang K. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, 2676.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.25419>
- [32] Nagasawa N., Kaneda A., Kanazawa S. i in.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005**, 236, 611.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.04.052>
- [33] Quynh T.M., Mitomo H., Nagasawa N. i in.: *European Polymer Journal* **2007**, 43, 1779.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.03.007>
- [34] Malinowski R., Rytlewski P., Janczak K. i in.: *Polymer Testing* **2015**, 48, 169.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.10.007>
- [35] Abdel-Rehim H.A., Yoshii F., Kume T.: *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 85, 689.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.010>
- [36] Ng H.M., Bee S.T., Ratnam C.T. i in.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2014**, 319, 62.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.027>
- [37] Malinowski R.: *Chemical Physics Letters* **2016**, 662, 91.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.022>
- [38] Zembouai I., Kaci M., Bruzard S. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 132, 117.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.019>
- [39] Terence M.C., de Souza J.R., Faldini S.B. i in.: *Advances in Bio-Mechanical Systems and Materials* **2013**, 40, 127.
http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-00479-2_10
- [40] Shin B.Y., Han D.H.: *Radiation Physics and Chemistry* **2013**, 83, 98.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.10.001>
- [41] Shin B.Y., Cho B.H., Hong K.H. i in.: *Polymer(Korea)* **2009**, 33, 588.
- [42] Malinowski R., Żenkiewicz M., Richert A.: *Przemysł Chemiczny* **2012**, 91, 1596.

Otrzymano 17 II 2017 r.