Referate

Van kinetika tot kunstgewigte – die versnelde stralingskruisbinding van hoëdigtheidpoliëtileen*

T.A. du Plessis

Iso-Ster (Edms.) Bpk., Posbus 3219, Kempton Park, 1620

UITTREKSEL

'n Kinetiese model om die versnelde stralingskruisbinding van hoëdigtheidpoliëtileen in die aanwesigheid van asetileen en mengsels van asetileen en chloortrifluooretileen te verklaar, word voorgestel. In die aanwesigheid van asetileen word die waarskynlikheid verhoog dat naasliggende polimeerradikale tydens bestraling met mekaar sal reageer, wat tot 'n versnelde stralingskruisbinding in die polimeer kan lei. In die geval van mengsels van asetileen en chloortrifluooretileen word 'n bykomende versnelling in die stralingskruisbinding van die polimeer verkry, wat 'n maksimumwaarde by 'n ekwimolêre komonomeersamestelling vertoon, en aan die belangrike rol van die kruisvoortplantende reaksie van die twee monomere toegeskryf kan word. In die geval van dik polimeermonsters speel die diffusie van die gesagtige monomere in die polimeer 'n belangrike rol in die stralingskruisbinding, wat tot agtvoudig hoër op die oppervlak as binne-in die polimeer kan wees. Die benutting van hierdie reaksies in die stralingsverbetering van kunstgewigte word bespreek.

ABSTRACT

From kinetics to artificial joints – the accelerated radiation-crosslinking of high-density polyethylene.

A kinetic model is presented to elucidate the accelerated radiation-crosslinking of high-density polyethylene in the presence of acetylene and mixtures of acetylene and chlorotrifluoroethylene. In the presence of acetylene the probability of reacting of adjacent polymeric free radicals is enhanced, leading to an accelerated radiation-crosslinking of the polymer. In the case of mixtures of acetylene and chlorotrifluoroethylene an additional acceleration in the radiation-crosslinking of the polymer which reaches an optimum value at an equimolar comonomer composition, is observed and can be attributed to the important role which the cross-propagating reactions between the two monomers play. In the case of bulky polymer samples the diffusion of the gaseous monomers into the polymer plays an important role in the radiation-crosslinking, which can be up to eightfold higher on the polymer surface than in the bulk polymer. The utilisation of these reactions in the improvement of artificial joints by means of irradiation is discussed.

Inleiding

Die stralingskruisbinding van poliëtileen in 'n wye verskeidenheid nywerheidsaanwendinge verteenwoordig vandag die grootste enkele benutting van stralingsenergie vir chemiese prosessering.¹ Word daar in aanmerking geneem dat hierdie proses in sy geheel reeds 'n jaarlikse wêreldwye omset van meer as 'n miljard dollar verteenwoordig,² en dat dit as grondslag vir die vestiging van die hoogs suksesvolle Raychem Corporation in 1957 gedien het,³ kan daar weinig twyfel bestaan oor die rol wat die stralingskruisbinding van poliëtileen vandag as nywerheidsproses speel.

Alhoewel poliëtileen normaalweg as 'n polimeer beskou word wat tydens blootstelling aan ioniserende straling hoofsaaklik 'n proses van molekulêre kruisbinding ondergaan, word dit vir nywerheidstoepassings gewoonlik spesiaal geformuleer deur die insluiting

van kruisbindmiddels om die benodigde bestralingsdosis tot 'n minimum te beperk.^{4,5} In hierdie verband speel dialliel- en triallielverbindinge 'n belangrike rol om die versnelde kruisbinding van poliëtileen tydens bestraling te bewerkstellig.⁵⁻⁷ Mitsui⁸ en Hagiwara⁹ het waargeneem dat asetileen en mengsels van asetileen en chloortrifluooretileen (CTFE) daartoe meehelp om die stralingskruisbinding van poliëtileen aansienlik te versnel as die polimeer in hierdie gasse of mengsels van hierdie twee gasse bestraal word.

Die gebruik van gasse as kruisbindmiddels in die stralingskruisbinding van poliëtileen hou die voordeel in dat artikels na vervaardiging aan die kruisbindproses onderwerp kan word sonder dat die polimeer spesiaal vir stralingskruisbinding geformuleer hoef te word. Asetileen word dan ook reeds vir verskeie jare in Suid-Afrika benut in die versnelde stralingskruisbinding van ortopediese prosteses wat uit hoëdigtheidpoliëtileen (HDPE) vervaardig word, waardeur die meganiese eienskappe van sodanige kunstgewigte verbeter word.¹⁰⁻¹²

*Referaat gelewer tydens die J.A. van den Berg-huldigingslesings, Potchefstroom, Junie 1983.

Nòg Mitsui⁸ nòg Hagiwara⁹ bied enige verklaring aan vir die versnelde kruisbinding van poliëtileen as dit in asetileen of mengsels van asetileen en CTFE bestraal word. Die oogmerk met hierdie ondersoek is om 'n kinetiese model aan te bied om hierdie waargenome versnelde kruisbinding te verklaar.

Eksperimenteel

Reagense en prosedure. Die HDPE wat in hierdie ondersoek gebruik is, was Hostalen RCH 1000 C wat as standaard vir ortopediese doeleindes gebruik word, en is deur Hoechst voorsien. Die polimeer is deeglik met metanol gewas en voor gebruik in 'n vakuuomond gedroog. Besondere voorsorg is getref om die polimeer nooit met die hand te hanteer nie om so herbesmetting van die polimeeroppervlak te verhoed. Die polimeermonsters is vooraf geweeg en in glasbuis op 'n vakuumllyn geplaas.

Die kruisbindmiddels asetileen en CTFE was van 'n analitiese graad, is deur Matheson Gas Products voorsien en direk uit die silinders gebruik. Die komonomeersamestellings is verkry deur die regte volumes van die gasse in gekalibreerde buise op 'n vakuumllyn met behulp van vloeibare stikstof te distilleer. Die komonomeermengsels is vervolgens na die buise waarin die polimeermonsters was oorgedistilleer, waarna die glasbuis afgesëel is. Die bestralings is dus so uitgevoer dat die polimeer altyd met 'n oormaat van die monomeer of komonomeermengsel bedek was.

Die bestralings is in beide die Gammabeam-650-bestraler van Kernkor, asook die industriële bestraler van Iso-Ster (Edms.) Bpk. uitgevoer, terwyl die dosisgebied tot 800 kGy ondersoek is. Seriumsulfat-dosismeting is deurgaans gebruik om die geabsorbeerde bestralingsdosis te bepaal.

Analise van polimeer. Vir die fisiese en chemiese analyses van die gekruisbinde polimeer is films van verskillende diktes met behulp van 'n mikrotroom uit die HDPE gesny. Die persentasie kruisbinding is bepaal deur die polimeermonsters vir 'n tydperk van 48 h in 'n Soxhlet-apparaat met dekalien as oplosmiddel te ekstraheer. Die polimeer is vervolgens in 'n

vakuuomond tot konstante massa gedroog. Stan-daardtegnieke is vir die infrarooi ontledings gebruik.

Resultate en bespreking

Alhoewel daar verskeie aspekte van die stralingskruisbinding van poliëtileen is wat nog opgeklaar moet word, kan vir die doeleindes van hierdie bespreking die volgende vereenvoudigde reaksieskema van die chemiese reaksies wat tydens bestraling van poliëtileen plaasvind, beskou word.

Reaksies in die afwesigheid van 'n kruisbindmiddel. Die drie vernaamste verskynsels wat waargeneem word wanneer poliëtileen bestraal word, is:

- (i) Die vrystelling van waterstofgas: Tydens die bestraling van poliëtileen word 'n mengsel van gasse gevorm wat uit 98% waterstofgas bestaan, terwyl die oorblywende gasse 'n mengsel van metaan, etaan, propaan en butaan is.¹³ Harlen¹⁴ het aangetoon dat die gevormde versadigde koolwaterstowwe aan die stralingsdegradering van die sytakke in die polimeer gewyt kan word, aangesien breking van die polimeerketting nie maklik plaasvind nie. Die stralingschemiese opbrengs van waterstof kan as $G(H_2) = 4,3 \pm 0,3$ ¹⁵ geneem word.
- (ii) 'n Verandering in onversadiging: Dole^{16,17} het waargeneem dat vinilideen- en vinielonversadiging wat aanvanklik in die polimeer aanwesig is, selfs by lae bestralingsdosisse baie vinnig verdwyn, terwyl *trans*-vinileenonversadiging toeneem. Die meeste ondersoekers aanvaar dat die vorming van *trans*-vinileen-dubbelbindings die gevolg van 'n "molekulêre" proses van waterstofonttrekking uit die koolwaterstofketting is, aangesien daar waargeneem is dat vryradikaalopruimers weinig invloed op die vorming van *trans*-vinileenonversadiging het wanneer die polimeer aan bestraling blootgestel word.¹⁸ Die vorming van hierdie onversadiging kan geredelik verklaar word as aanvaar word dat die waterstofatoom wat in die primêre proses gevorm word, 'n "warm" waterstofatoom is:¹⁹

Hierdie "warm" waterstofatoom reageer dan met die naaste metileengroep in *dieselfde* molekule:

Die stralingschemiese opbrengs vir die vorming van *trans*-vinileenonversadiging kan as $G(-\text{CH}=\text{CH}-) = 1,8 \pm 0,5$ geneem word.¹⁵

(iii) Kruisbinding van die polimeer: Uit 'n praktiese oogpunt gesien, is hierdie verskynsel die belang-

rikste verandering. Daar kan aanvaar word dat die waterstofatoom wat in reaksie (1) gevorm word, met 'n *naasliggende* molekule kan reageer om so 'n molekule waterstof te vorm asook 'n verdere polimeerradikaal:

Die twee polimeriese vryradikale wat in reaksies (1) en (3) vorm, kan kombineer om so die twee molekule aaneen te skakel om die kruisbinding te vorm:

Vir die twee polimeriese radikale om só naby aanmekaar te vorm dat kruisbinding moontlik is, is dit

By kamertemperatuur is die stralingschemiese opbrengs vir kruisbinding $G(\text{c.l.}) = 2,0 \pm 0,4$.²⁰

Uit hierdie vereenvoudigde reaksieskema volg dus dat waterstof deur beide reaksies (2) en (3) gevorm kan word, wat onderskeidelik tot die vorming van *trans*-vinileenonversadiging en kruisbinding lei. Daar kan verder ook gesien word dat, binne die perke van eksperimentele akkuraatheid, materiaalbalans verkry word:

$$G(\text{H}_2) \simeq G(-\text{CH}=\text{CH}-) + G(\text{c.l.})$$

Reaksies in die aanwesigheid van asetileen. In goeie ooreenstemming met vroeëre bevindings,^{8,9} is bevind dat die stralingskruisbinding van die HDPE in die aanwesigheid van asetileen versnel word in vergelyking met betralings uitgevoer in stikstof as onaktiewe medium (Figuur 1). Dit blyk dat die graad van

FIGUUR 1: Die persentasie jelvorming as 'n funksie van die bestralingsdosis vir HDPE-films in die aanwesigheid van kruisbindmiddels en stikstof N_2 : O, $\text{CH} \equiv \text{CH}$: X, en $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{CTFE}$: ●.

noodsaaklik dat reaksies (3) en (4) in 'n baie kort tydinterval, asook baie naby aan mekaar sal plaasvind, aangesien die kruisbinding met 'n aktiveringsenergie van ongeveer 8 kJ/mol plaasvind – 'n waarde wat veel laer as die waarde van omtrent 34 kJ/mol is, indien die proses in reaksie (3) die gevolg van waterstofatome is. Daar word vervolgens voorgestel dat reaksie (3) eerder deur “warm” waterstofatome plaasvind wat in die primêre proses (reaksie (1)) plaasvind:

kruisbinding in die aanwesigheid van asetileen by 'n bestralingsdosis van 200 kGy ongeveer agtvoudig hoër is as wanneer die bestraling in stikstof uitgevoer word.

Mitsui⁸ stel voor dat die versnelde kruisbinding in die aanwesigheid van asetileen die gevolg van 'n kettingreaksie is. Hierdie skrywers gee egter geen aanduiding van die aard van die voorgestelde “kettingreaksie” nie. Word daar egter in gedagte gehou dat asetileen nie geredelik tydens bestraling homopolimeriseer nie ($G(\text{polimeer}) = 60$),²¹ lyk 'n “kettingreaksie” waarin kettingvoortplanting deur asetileen plaasvind, onwaarskynlik.

In die aanwesigheid van asetileen kan die primêre reaksie (1) deur reaksie (5) gevolg word wat tot die byvoeging van 'n asetileenmolekuul aan die polimeerketting aanleiding gee:

In die aanwesigheid van asetileen behoort reaksies (2) en (6) mededingend te wees, maar waar albei hierdie reaksies tot die vorming van *trans*-vinileenonver-

sadiging aanleiding gee, behoort die vorming van hierdie onversadiging nie noemenswaardig deur die aanwesigheid van asetileen geraak te word nie. Mitsui⁸ meld dat hulle wél 'n *toename* in *trans*-vinileenonversadiging in die aanwesigheid van asetileen waargeneem het. Uit die huidige ondersoek volg egter dat in die geval van dik polimeerfilms, waar weinig of geen asetileen weens diffusie-beperkinge in die polimeer aanwesig is, die infrarooi absorpsiepiek by 966 cm^{-1} , wat die gevolg van *trans*-vinileenonversadiging is, *afneem* na gelang van 'n *toename* in asetileen soos uit Figuur 2 volg. Hierdie bevinding steun die voorgestelde model vir kruisbinding in die aanwesigheid van asetileen soos in reaksies (5) en (6) vervat.

FIGUUR 2: Die infrarooi-spektra van HDPE-monsters na stralingskruisbinding in asetileen vir polimeermonsters van verskillende diktes.

Deur 'n proses van waterstofonttrekking vanaf 'n *naasliggende* polimeermolekuul kan reaksie (5) verder tot die vorming van terminale vinielonversadiging aanleiding gee:

Reaksie (7) sal nie regstreeks tot kruisbinding aanleiding gee nie en sal tot 'n *toename* in terminale vinielonversadiging in die aanwesigheid van asetileen lei – 'n resultaat wat in goeie ooreenstemming met die bevindinge van hierdie ondersoek (Figuur 2) asook dié van Mitsui⁸ is. Dit is in hierdie stadium nie duidelik

waarom die stralingsgeïnduseerde vinielonversadiging tydens bestraling *opbou* nie, terwyl die ondersoek van Dole^{16,17} daarop dui dat indien vinielonversadiging aanvanklik in die polimeer aanwesig is, dit tydens bestraling baie vinnig *verdwyn*.

Reaksies in die aanwesigheid van komonomeermengsels van asetileen en chloortrifluooretileen. In ooreenstemming met die vroeëre waarnemings van Mitsui⁸ word daar gevind dat die stralingskruisbinding van poliëtileen in die aanwesigheid van 'n ekwimolêre mengsel van asetileen en CTFE tot 'n groter graad van kruisbinding in die polimeer aanleiding gee as in die geval waar slegs asetileen as kruisbindmiddel gebruik word (Figuur 1). Vir bestralingsdosisse hoër as 400 kGy wil dit voorkom asof asetileen weer die beste kruisbinding meebring. Laasgenoemde verskynsel kan moontlik aan die groter beperking in mobiliteit van die CTFE-molekuul bokant 'n bestralingsdosis van 400 kGy toegeskryf word – 'n bestralingsdosis waarby die polimeer reeds sodanig gekruisbind is dat dit 'n persentasie jelvorming van meer as 80% gee.

Word daar in gedagte gehou dat CTFE tydens bestraling 'n selfs laer neiging tot homopolimerisering as asetileen het,²² kan daar verwag word dat reaksie (5) maklik gevolg kan word deur die byvoeging van 'n CTFE-molekuul aan die asetileenradikaal om so die "reikafstand" van die sytakradikaal verder te verhoog en daardeur ook die waarskynlikheid van kruisbinding met 'n naasliggende polimeerradikaal. Die byvoeging van 'n CTFE-molekuul kan weer maklik deur 'n verdere asetileenmolekuul opgevolg word, om so 'n volmaak alternerende radikaalsytak te vorm wat die waarskynlikheid van kruisbinding verder sal verhoog. Dit is naamlik bekend²³⁻²⁶ dat monomere met 'n lae neiging tot stralingshomopolimerisering geredelik tot die vorming van volmaak alternerende kopolimere aanleiding gee, indien hulle as komonomeermengsels bestraal word en 'n maksimum kopolimeriseringstempo by 'n ekwimolêre monomeersamestelling vertoon. Hierdie teorie word verder gesteun deur die waarneming dat die kruisbinding van die polimeer in die aanwesigheid van asetileen-CTFE-mengsels 'n maksimale waarde in die aanwesigheid van 'n ekwimolêre komonomeermengsel vertoon (Figuur 3).

In die aanwesigheid van CTFE behoort die waarskynlikheid van waterstofonttrekking (reaksie (7)) ten gunste van kruisbinding af te neem, en gevolglik sou daar 'n afname in terminale vinielonversadiging in die aanwesigheid van die gasmengsel verwag word – 'n bevinding wat in goeie ooreenstemming met die resultate van die huidige ondersoek is.

Reaksies in dik polimeermonsters. Die eksperimentele resultate dui daarop dat die diffusie van die gasse vir kruisbinding in die HDPE 'n merkwaardige invloed op die kruisbinding binne-in die monster het. Poliëtileen wat uit die binneste deel van die monster geneem is, dui daarop dat die aanwesigheid van 'n kruisbindmiddel geen invloed op die stralingskruis-

FIGUUR 3: Die persentasie jelvorming in bestraalde HDPE by 'n bestralingsdosis van 100kGy as 'n funksie van die molbreuk CTFE in die komonomeersamestelling waarin die bestraling uitgevoer word.

binding het nie. In hierdie verband dui bestralings wat in die aanwezigheid van suiwer suurstof gedoen is, daarop dat degradering van die polimeer slegs op die oppervlak van die monster plaasvind, terwyl die stralingskruisbinding binne-in die polimeer nie daardeur geraak word nie (Figuur 4).

FIGUUR 4: Die persentasie jelvorming as 'n funksie van die bestralingsdosis vir dik HDPE-monsters, geneem uit die binneste gedeelte van die monsters, in die aanwezigheid van kruisbindmiddels, stikstof, lug en suurstof. N_2 : $\circ$, $CH \equiv CH$: $\times$, $CH \equiv CH + CTFE$: $\bullet$, lug $\blacktriangle$, en suurstof : $\triangle$.

Eksperimente wat met polimeerfilms van verskillende diktes gedoen is, dui duidelik daarop dat diffusie van die monomeergasse slegs tot ongeveer 300 μm plaasvind. By monsters met 'n groter dikte as hierdie waarde speel die kruisbindmiddels geen rol in die kruisbinding binne-in die polimeer nie. Hierdie waarneming word verder deur die infrarooi analyses van die polimeerfilms met asetileen as kruisbindmiddel gerugsteun (Figuur 2). Uit hierdie figuur blyk dit duidelik dat die absorpsiepiek by 910 cm^{-1} , wat aan die terminale vinylgroep toegeskryf word, soos vroeër bespreek, afneem na gelang van 'n toename in

diepte in die monster, en by 'n diepte van 300 μm heeltemal verdwyn.

In die geval van dik monsters van HDPE moet daar duidelik onderskeid getref word tussen twee gebiede van kruisbinding in die aanwezigheid van 'n gas as kruisbindmiddel; die buitenste oppervlak van die polimeer wat 'n gedrag toon soortgelyk aan 'n polimeerfilm in die aanwezigheid van 'n kruisbindmiddel, en die binneste deel van die polimeer waar stralingskruisbinding sonder enige bydrae van die gesagtige kruisbindmiddels plaasvind.

Slotopmerking

Die kinetiese grondslae van versnelde stralingskruisbinding van poliëteleen, soos in hierdie ondersoek ontleed, word reeds vir 'n geruime tyd in Suid-Afrika vir die verbetering van kunsgewigte benut. Soos elders¹⁰⁻¹² bespreek, lei die stralingskruisbinding van HDPE-proteses nie alleen tot die gewenste beperking in kouevloei onder druk in die polimeer nie, maar word besonder interessante meganiese eienskappe aan so 'n HDPE-protese verleen. 'n Protese word verkry waarvan die oppervlak selfs by bestralingsdosisse van so laag as 150 kGy hoogs gekruisbind is, met 'n groot verbetering in bestandheid teen vervorming sonder dat die slyteienskappe nadelig geraak word. Die grootste deel van die protese is minder gekruisbind, wat 'n beter skokweerstand daaraan verleen as wat die geval sou wees indien dieselfde graad van kruisbinding dwarsdeur die protese plaasgevind het – 'n effek word dus verkry wat sterk aan dopverharding by metale herinner. Uit 'n meganiese oogpunt gesien, bied die stralingskruisbinding van HDPE-proteses in die aanwezigheid van gesagtige monomere 'n unieke metode om die bestaande beperkinge by die aanwending van hierdie polimeer vir ortopediese doeleindes te bowe te kom.

Hierdie ondersoek is 'n mooi voorbeeld van die benutting van die kinetiese beginsels van die betrokke stralingschemiese reaksies tot heil van die mens en sy omgewing.

Erkenning

Die skrywer wil sy waardering teenoor die Kernontwikkelingskorporasie van Suid-Afrika betuig vir die vergunning om van die resultate wat hy vroeër op Pelindaba verkry het, vir hierdie ondersoek te gebruik. 'n Woord van dank ook aan dr. A.H.A. Roediger en N.G. Schnautz vir stimulerende gesprekke by die opbou van hierdie kinetiese model.

VERWYSINGS

1. Dole, M. (1982). *Advances in applied radiation chemistry*, Vierde Internasionale Byeenkoms oor Stralingsprosessering, Dubrovnik, Joego-Slawie.
2. Snyder, C.E. (1982). *The future of radiation processing*, *ibid*.
3. Silverman, J. (1977). Basic concepts of radiation processing, *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 1-15.
4. Joshi, M.S., Singer, K. & Silverman, J. (1977). Radiation induced crosslinking of polyethylene in the presence of bifunctional vinyl monomers, *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 475-488.
5. Grossman, R.F. (1977). Compounding for radiation crosslinking, *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 659-674.

6. Charlesby, A & Fydeler, P.J. (1972). Preliminary observations on a new class of sensitizers for crosslinking of polymers, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 4, 107-111.
 7. Mysiewicz, T.G. (1977). Take a look at what's new on the hot-stamping scene, *Plastics Technology*, 23(6) 61-67.
 8. Mitsui, H. en Hosoi, F. (1972). Acceleration of a-fluorine-containing monomer -acetylene system for the gamma-radiation-induced cross-linking of polyethylene, *Polymer J.* 3, 108-110.
 9. Hagiwara, M., Tagawa, T., Tsuchida, E., Shinohara, I. en Kagiya, T. (1973). Radiation-induced crosslinking of polyethylene in the presence of various acetylenic compounds, *Polymer Letters*, 11, 613-617.
 10. Du Plessis, T.A., Grobbelaar, C.J. en Marais, F. (1977). The improvement of polyethylene prostheses through radiation crosslinking, *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 647-652.
 11. Grobbelaar, C.J., Du Plessis, T.A. en Marais, F. (1978). The radiation improvement of polyethylene prostheses. A preliminary study, *J. Bone Joint Surg.*, 60-B, 370-374.
 12. Grobbelaar, C.J. en Du Plessis, T.A. (1979). Straling in die gewigte, *Kernaktief*, No. 20, 2-4.
 13. Charlesby, A. (1952). Cross-linking of polyethylene by pile radiation, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A215, 187-214.
 14. Harlen, F., Simpson, W., Waddington, F.B., Waldron, J.D. en Baskett, A.C. (1955). Characterization of short chain branches in polyethylene and related polymers. *J. Polym. Sci.*, 18, 589-591.
 15. Chapiro, A. (1962). Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience Publishers, New York, p. 407.
 16. Dole, M., Keeling, C.D. & Rose, D.G. (1954). The pile irradiation of polyethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4304-4311.
 17. Dole, M. & Keeling, C.D. (1953). Long range migration of chemical activity in the solid state, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6082-6083.
 18. Prober, M. (1958). Referaat gelewer by die 134ste Byeenkoms van die American Chemical Society, Chicago.
 19. Miller, A.A., Lawton, E.J. & Balwit, J.S. (1956). The radiation chemistry of hydrocarbon polymers: Polyethylene, polymethylene and octacosane, *J. Phys. Chem.*, 60, 599-604.
 20. Waddington, F.B. (1958). The electron crosslinking of polypropylene and high density polyethylenes, *J. Polym. Sci.*, 31, 221-225.
 21. Chapiro, A. (1962). Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience Publishers, New York, p. 90.
 22. Du Plessis, T.A. & Tabata, Y. (1971). Radiation-induced copolymerization of chlorotrifluoroethylene with ethyl vinyl ether, *J. Polym. Sci., A-1*, 9, 3425-3435.
 23. Du Plessis, T.A. & Lustig, A. (1975). Die stralingskopolimerisering van vinielasetaat met dibutiemaleaat, *J.S. Afri. Chem. Inst.*, 28, 241-249.
 24. Du Plessis, T.A., Schnautz, N.G. & Lustig, A. (1975). Radiation copolymerization of vinyl acetate with diethyl esters of maleic and fumaric acids, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 1911-1919.
 25. Du Plessis, T.A. & Thompson, J.C. (1975). Stralingskopolimerisering van chlorotrifluoroetileen met vinielasetaat, *Tydskr. Natuurwet.*, 15, 91-97.
 26. Du Plessis, T.A., Lustig, A. & Greyling, E. (1977). Radiation-induced copolymerization of ethyl vinyl ether with dibutyl maleate, *J. Macromol. Sci.-Chem. All*, 1015-1025.
-