

Cellulóz alapú hidrogélek előállítása nagyenergiájú sugárzással

Fekete Tamás

BME

Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
svartr@freemail.hu

Takács Erzsébet

MTA

Energiatudományi Kutatóközpont
erzsebet.takacs@energia.mta.hu

Borsa Judit

Óbudai Egyetem

judit.borsa@gmail.com

Kulcsszavak: Cellulózkémia, Textilkémia, Hidrogélek,
Textil kikészítés

1. Bevezetés

A cellulóz – azon kívül, hogy szálanyag formájában kedvelt textil-alapanyag – különféle átalakításokkal nagyon sokféle célra használható. A Textilvegyész és Kolorista Egyesületek Nemzetközi Szövetsége (IFATCC) Budapesten tartott 23. kongresszusán azokról az eredményeinkről számoltunk be, amelyeket a nagyenergiájú sugárzás cellulózkémiai alkalmazása terén értünk el.

Nagyenergiájú sugárzás hatására a cellulózban két folyamat játszódik le (Arthur et al, 1971):

- A cellulóz láncon keletkező gyökök rekombinálódásával a molekulák között keresztkötések alakulnak ki, a polimerizációs fok nő. Ez a folyamat kis sugárdózisok esetén dominál.

- Degradáció – a molekulaláncok tördelődése nagy sugárdózisok esetén domináns (Sultanov és Tuarev, 1996).

Korábbi kutatásainkban (Takács et al.) azt találtuk, hogy viszonylag kis dózis (10 kGy; 1 Gray = 1 J/kg ionizáló sugárzásból származó elnyelt energia) esetén a pamutcellulóz viszkozimetriásan meghatározott polimerizációs foka 1780-ról 480-ra csökkent, miközben a pamutszövet szakítószilárdsága alig változott.

Az IFATCC kongresszuson elhangzott előadás a nagyenergiájú sugárzás cellulózkémiai alkalmazásának két fő fajtájával foglalkozott:

- Cellulóz alapú kopolimert állítottunk elő ojtással: a cellulóz makromolekulán sugárzás hatására létrejött gyökökhöz monomert (glicidil-metakrilát) kapcsolva oldalláncok alakulnak ki. Az így keletkező termék polaritása, vízfelvevő képessége lényegesen kisebb, mint a kiindulási cellulózé, ezért alkalmas apoláris molekulák (pl. növényvédő szerek) megkötésére szennyvizekből. Ezekről az eredményekről korábbi közleményünkben már képet adtunk (Fekete et al., 2012).

- Nagy vízfelvevő képességű hidrogéleket állítottunk elő vízdoldható cellulóz származékok vizes kolloid oldatának besugárzásával: a kialakuló keresztkötések következtében a cellulózszármazék egy része gélesedett. Jelen közleményünkben az ezen a téren kapott eredményeink egy részét mutatjuk be.

A hidrogélek nagy mennyiségű víz megkötésére alkalmas térhálós polimerek. Két fő csoportra oszthatók: fizikai és kémiai gélekre. A fizikai gélek esetén nem alakulnak ki kovalens keresztkötések, fizikai térháló jön létre, ahol a láncok között csak másodlagos kölcsönhatások lépnek fel. A kémiai gélek eseté-

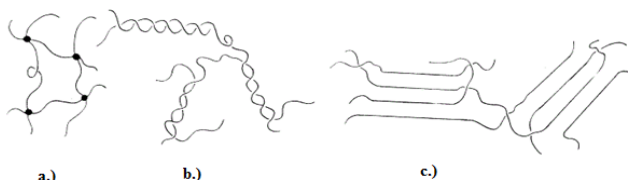
ben kovalens kötések tartják össze a térbeli szerkezetet (1. ábra).

A gyakorlatban a szintetikus polimer (elsősorban akrilát) hidrogélek terjedtek el, de napjainkban egyre jelentősebbek a törekvések a megújuló alapanyagokkal való helyettesítésére.

A hidrogélek alkalmazása nagyon sokrétű, elsősorban a nagy adszorpciós kapacitásukat használják ki. A legjelentősebb felhasználási területek a mezőgazdaság és az egészségügy. A mezőgazdaságban nagy vízfelvevő és -megtartó képességük lehetővé teszi az öntözések számának csökkentését. Táptalajba keverve a növények növekedési sebessége is javul (Chen, 2004). A növények számára szükséges tápanyagok gélbe vitelével hosszú időtartamú, lassú tápanyagleadást is megvalósítottak (Liu, 2007). Alkalmazásuk az egészségügyben is sokrétű. A különböző higiéniai termékekben (pelenka, sebtapasz) nagy mennyiségben kerülnek felhasználásra. Emellett a szövettényészetekben, kontaktlencsék területén is jelentős szerepük (Ottenbrite, 2010). A környezeti paraméterekre való érzékenység, illetve a könnyen megvalósítható enzimatis degradáció miatt a szabályozott hatóanyag-leadásban szintén törekednek hasznosításukra (Park, 1993). Fontos szempont a biodegradálhatóság, illetve a tulajdonságok hőmérsékletre, ionerősségre és pH-ra való érzékenysége.

A cellulóz alapú hidrogélek kutatása egyre inkább előtérbe kerül. Ezen anyagok viszonylag olcsók és további előnyös tulajdonságokkal is rendelkeznek, mint például a biodegradáció, biokompatibilitás és a káros bomlástermékek hiánya. Hidrogélek előállíthatók cellulózból és cellulóz származékokból. Utóbbi eljárás egyszerűbb, hiszen az alkalmazott származékok eleve vízdoldhatók.

A cellulóz vízdoldható származékait széles körben alkalmazzák többek között kötőanyagként, emulgeátorként, stabilizátorként, illetve gyógyszer- és élelmiszeripari adalékként. A gélek előállításához a



1. ábra. A gélekben kialakuló térhálók:

- a) kémiai gélek: keresztkötések,
b) fizikai gélek: hurokpontok vagy
c) egymás mellé rendeződő láncok által kialakított micellák
(Sperling, 1993)

leggyakrabban alkalmazott származékok az etil-hidroxetil-cellulóz (EHEC) a karboxi-metil-cellulóz (CMC), a hidroxetil-cellulóz (HEC), a hidroxipropil-cellulóz (HPC), a metil-cellulóz (MC) és a hidroxipropil-metil-cellulóz (HPMC). A tulajdonságokat a molekulatömeg és annak eloszlása mellett a szubsztitúció foka és a szubsztituensek eloszlása is jelentősen befolyásolja. A származékok esetében mind a kémiai, mind a fizikai térháló kialakítása géleképzés céljából gyakran alkalmazott módszer.

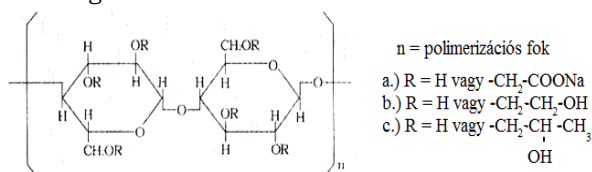
A keresztkötésre alkalmazott molekulák zömmel toxikusak. Ez a hátrány kiküszöbölhető a szabad gyökös, ezen belül a sugárzással iniciált reakciókban. A nagyenergiájú sugárzás alkalmas módszer polimer oldat térhálósítására (Rosiak, 1999). A legjelentősebb a CMC gélek előállítására, általában γ -sugárzás alkalmazásával. A szol-gél arányt a dózis mellett az oldatkonzentráció és a szubsztitúció foka is nagymértékben befolyásolja (Fei, 2000). A gáztér szerepe szintén fontos: a levegő N_2 vagy N_2O gázra cserélése a gélfrakció jelentős növekedését eredményezte (Liu, 2002). Megjegyzendő, hogy az egyes irodalmakban szereplő szol-gél arányok jelentős eltéréseket mutatnak, amely az eltérő mérési módszerek következménye. A szol-gél frakció javítására lehetőség keresztkötő ágensek adagolása. A módszer által már kisebb dózissal hozható létre ugyanolyan mértékű térháló a maximális gélfrakció javulása mellett (Wang, 2008). A teljes gélesedést gátolja, hogy sugárzás hatására a keresztkötések kialakulása mellett a polimer degradációja is lejártszódik (King, 1994). A térháló ellenére enzimatis degradációjuk gyorsan lejártszódik (Pekel, 2003).

Kutatásunk célja hidrogélek előállítása cellulóz különböző származékaiból gamma- sugárzással létrehozott keresztkötések kialakításával. A szakirodalom általában egy-egy cellulózsármazék gélesítésével foglalkozik; célunk volt az egyes származékok viselkedésének összehasonlítása. Nemcsak nagy vízfelvétele alkalmas gélek, hanem relatív kis mértékben duzzadó (így is tömegük több tízszeresét felvenni képes), de jobb szilárdságú gélek előállítására is törekedtünk, mivel az egyes potenciális felhasználási területek által elvárt tulajdonságok jelentősen eltérnek. Szisztematikusan vizsgáltuk egyes előállítási paraméterek hatását a gélek különböző jellemzőire, melyek közül néhányat összehasonlítottunk a kereskedelmi forgalomban levő, szintetikus alapú gélek tulajdonságaival.

Az így előállított gélek perspektivikusan önmagukban vagy textilhordozóra felvive kötszerként alkalmazhatók.

2. Kísérletek

Háromféle cellulózsármazékot és háromféle keresztkötő ágenszt alkalmaztunk:



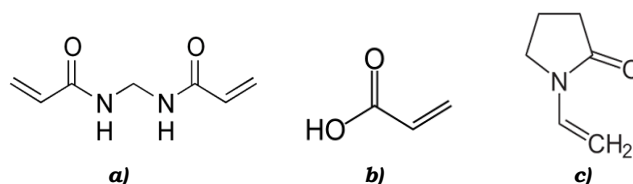
2. ábra. A gélek előállításához felhasznált származékok.

a) Karboxi-metil-cellulóz, b) hidroxetil-cellulóz,
 c) hidroxipropil-cellulóz

Cellulózsármazékok (2. ábra):

- karboxi-metil-cellulóz Na sója, helyettesítési fok $D_s = 0,9$, móltömeg: $M_w = \sim 700\,000$ – Sigma-Aldrich
- hidroxetil-cellulóz – Sigma-Aldrich (D_s , M_w nem ismert)
- hidroxipropil-cellulóz – Ashland Specialty Ingredients (D_s , M_w nem ismert)

Keresztkötő ágensek (monomerek) (Sigma-Aldrich) (3. ábra):



3. ábra. Az alkalmazott keresztkötő ágensek

a) N,N' -metilén-bisz-akrilamid, b) akrilsav, c) N-vinil-2-pirrolidon

- N,N' -metilén-bisz-akrilamid (MBA)
- Akrilsav (AA)
- N-vinil-2-pirrolidon (NVP)

Sugárforrás: ^{60}Co izotóp (γ -sugárzás), aktivitás: 55 kCi, alkalmazott dózisteljesítmény: 6 kGy/h.

Mintakészítés

Oldatkészítés: A cellulózsármazékok tömény (jellemzően 20 tömegszázalékos) vizes oldatát állítottuk elő. Keverékek esetén a megfelelő arányban kimért származékporokat az oldatkészítés előtt alaposan elkevertük. Keresztkötő ágenszt (monomert) a cellulózsármazék tömegére vonatkoztatva 1–9%-os koncentrációban alkalmaztunk. A monomereket a kimért vízben feloldottuk, majd ezt követően öntöttük az oldatot a származékporhoz intenzív keverés közben. Készítettünk oldatokat keresztkötő szer nélkül is. A kapott erősen viszkózus oldatot a megfelelő homogenitás elérése érdekében 24 órán át pihentettük. Ezt követően, ha az oldat kellően viszkózusnak bizonyult, 0,5–1 grammos henger alakú pasztillákat préseltünk belőle. Ha a viszkozitás nem volt elég nagy, a mintákat kézzel formáztuk meg.

Besugárzás: A dózist 1–200 kGy dózistartományban változtattuk.

Száritás: A mintákat szárítószekrényben 60 °C-on tömegállandóságig szárítottuk.

A gélek jellemzése

A mintákat a következő tulajdonságokkal jellemeztük: duzzadási fok (vízben és tesztoldatokban), szol-gél arány, morfológia (elektronmikroszkópi kép), mechanikai tulajdonság (rugalmassági modulus). A gélek tulajdonságait kereskedelmi forgalomban kapható akrilát hidrogélekkel is összehasonlítottuk.

Kereskedelmi gélek: A Stockosorb talajjavító az Evonik Industries, míg az Art Deco gyöngyök a QX-IMPEX terméke. Az akrilátgyöngyöt tartalmazó Pampers pelenka gyártója a Procter & Gamble. A Hidrozselé golyók importőre a Decoration & Design Kft. A két vizsgált akrilát alapú hidrogél sebtapaszt forgalmazója az OPTISANA és a DM.

Duzzadási fok: a legfontosabb jellemzési módszer, amellyel az egyes paraméterek hatását követtük. A

térhálós mintákat 24 órára desztillált vízbe helyeztük, a száraz géltömegre vonatkoztatva legalább 1000-szeres folyadékarányt alkalmazva. 1 nap után a géleket kiemeltük a vízből, eltávolítottuk a felületi vízréteget, majd tömegmérés után szárítószekrényben 60 °C-on tömegállandóságig szárítottuk őket. A duzzadási fok:

$$DSw = g_{viz} / g_{gél} = (w_w - w_d) / w_d$$

ahol w_w a nedves, míg w_d a száraz tömeg

Szol-gél arány: A kész gélek víztartalmát fagyasztva szárítással távolítottuk el. Tömegmérés után a mintákat poliészter szövetből készült tasakokba helyeztük, majd ezt követően 24 órát desztillált vízben forraltuk, a vizet 8 óránként cserélve. 24 óra után a mintákat újra fagyasztva szárítottuk, majd tömegmérés után meghatároztuk a keresztkötéssel vízzel oldhatatlanná tett anyagmennyiség tömegét, és számoltuk a gélarányt:

$$GR(\%) = w_1 / w_0$$

ahol w_0 a kezdeti, míg w_1 az extrakció utáni száraz tömeg

Tesztoldatok:

- Izotóniás sóoldat: 8,60g NaCl, 0,30g KCl, 0,33g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ / 1000ml (RINS-RINGER öblítő oldat alapján: http://www.hazipatika.com/gyogyszerkereso/termek/RINS-RINGER_oblito_oldat/5662)

Mű sebvaladék oldat:

- 6,02g NaCl, 0,41g KCl, 0,26g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 3,14g Na-laktát / 1000ml (Forrás: <http://flexikon.doccheck.com/de/Ringer-Laktat-L%C3%B6sung>)

Művelet oldat:

- 10g NaCl, 2,5g Triton X-100 / 1000ml (Schoots, 1980)

Morfológia: A gélek szerkezetét SEM felvételekkel jellemeztük, amelyeket JSM 5600V típusú berendezéssel készítettünk (24 órát desztillált vízben duzzasztott majd, 50°C-on szárított) arannyal bevont mintákról.

Rugalmassági modulus: A minták mechanikai tulajdonságának jellemzésére a modulus uniaxiális kompressziós vizsgálattal, Instron 5543 berendezéssel határoztuk meg. Egyensúlyi duzzadási fokú min-

tákat vizsgáltunk. A henger alakú minták méretét (átmérő, magasság) tolómérővel állapítottuk meg.

A mérés menete: A mintát a mérőberendezésbe helyeztük, majd adott deformációsebesség esetén mértük a deformációhoz szükséges erőt. A deformációsebesség 0,1 mm/s volt, ahol minden 0,1 mm elmozdulás után 8 s szünet következett a tulajdonság időfüggésének mérséklésére. A mintákat magasságuk 10%-ának megfelelő deformációnak tettük ki.

Számítás: A számításokhoz az ideális gumi-rugalmas viselkedést leíró neo-Hooke törvényt (Ward, 2004) alkalmaztuk:

$$\sigma_N = \nu^* \times R \times T (\lambda_x - \lambda_x^{-2}) = G (\lambda_x - \lambda_x^{-2}) = G \times D$$

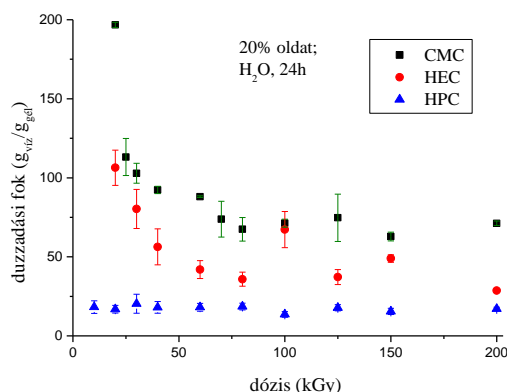
ahol σ_N a feszültség (erő/keresztmetszet), ν^* a hálólánc koncentráció, λ_x a relatív deformáció x irányban, R a gázállandó, T a hőmérséklet, $D = (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$, G pedig a rugalmassági modulus. A $\sigma_N - D$ összefüggést grafikusán ábrázolva az egyenes meredeksége adja meg a rugalmassági modulus. Az erő-deformáció adatpárok és a geometriai méretek felhasználásával kiszámítottuk a rugalmassági modulus. A neo-Hooke törvény megfelelően leírta a minták viselkedését a kis mértékű deformációk (max. 10%) miatt, ugyanis ezen tartományban nem volt jelentős eltérés az ideális gumirugalmas viselkedéstől.

3. Eredmények

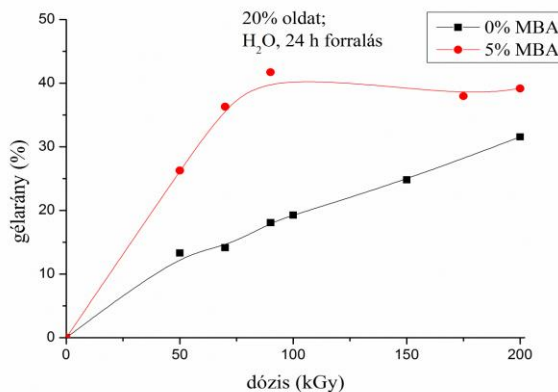
- Ismertetjük a duzzadóképeség, a gélarány és a gél szilárdságának (rugalmassági modulus) változását
 - a dózis és
 - a keresztkötő ágens koncentrációjának függvényében.
- Bemutatjuk a különböző keresztkötő ágensekkel készült gélek elektronmikroszkópi képét.
- Összehasonlítjuk a vízben való duzzadást a tesztoldatokban tapasztalt duzzadással, továbbá mintáink víz- és izotóniás sóoldat-felvételét a kereskedelmi forgalomban kapható, akril-alapú gélek megfelelő adataival.

A dózis hatása

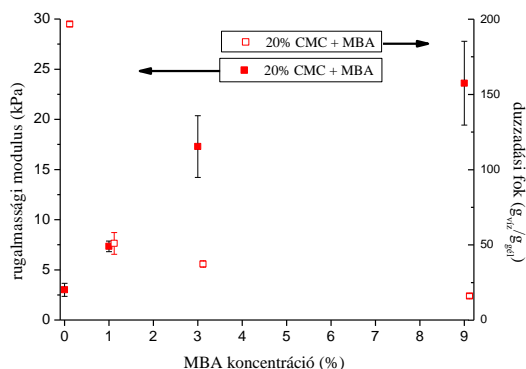
A háromféle cellulózszármazék különbözően viselkedik: a CMC és a HEC esetén nagyobb elnyelt dó-



4. ábra. A dózis hatása különböző cellulózszármazékokból készített gélek duzzadóképeségére



5. ábra. A dózis és a keresztkötő ágens koncentrációjának hatása a gélarányra



6. ábra. A keresztkötő ágens (MBA) hatása a CMC gél szilárdságára és duzzadási foka

zis több keresztkötést, ezzel kisebb duzzadási képességet eredményez, míg a HPC duzzadási képessége nem függ a dózistól (4. ábra). Utóbbi jelenségnek feltehetőleg az az oka, hogy a nagy térigényű szubsztituensek (izopropil csoportok) hátráltatják a keletkező gyökök keresztkötést eredményező rekombinációját.

A dózis növekedésével egyre több makromolekula vesz részt a keresztkötésben, nő a gélarány (5. ábra), amely a keresztkötő ágens (MBA) adagolásával tovább növelhető.

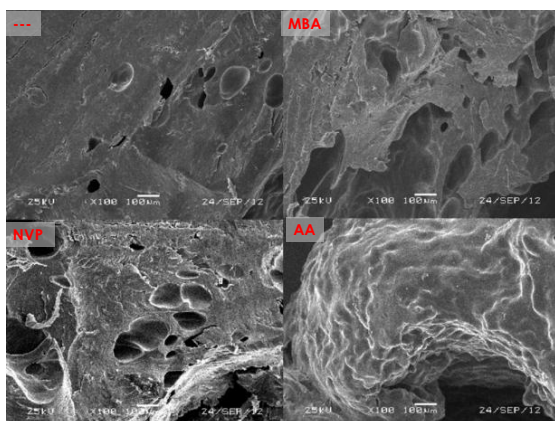
A keresztkötő ágens hatása

A keresztkötő ágensek hatását az MBA adagolásával készített mintákon mutatjuk be. Az MBA jelenléte – az előbb bemutatott gélarány-növekedésen kívül – a gélek nagyobb szilárdságában is megmutatkozik (6. ábra). A több keresztkötés nagyobb szilárdságot és ezzel kisebb duzzadási képességet eredményez.

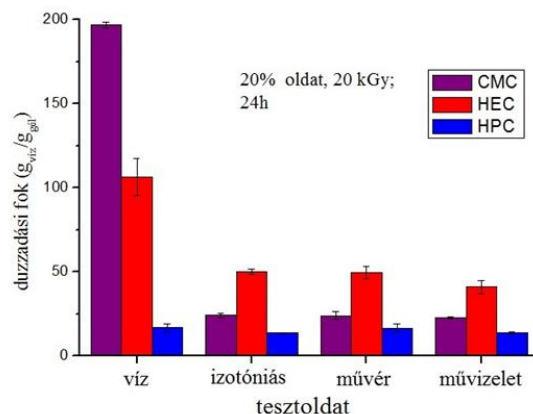
A keresztkötő ágensek hatása a gélek morfológiájában is megmutatkozik (7. ábra). A leghomogénebb gél akrilsav adagolásával kaptuk, míg az N-vinil-2-pirrolidonnal készült gélek a legheterogénebbek. Utóbbi megfigyelés jó egyezést mutat azzal a tapasztalattal, hogy ezek a gélek a legsérülékenyebbek, mechanikai jellemzőik mérése nehézségekbe ütközik.

Duzzadás tesztoldatokban, összehasonlítás kereskedelmi (akrilát) gélekkel

A három származék eltérően viselkedett a megnövekedett ionerősség hatására (8. ábra).

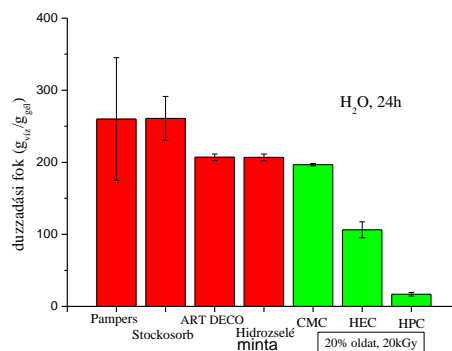


7. ábra. A keresztkötő ágensek (5%) hatása a CMC (20%, 20 kGy) gél morfológiájára

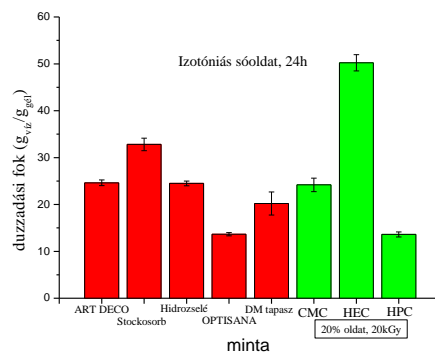


8. ábra. Az egyes cellulózszármazékokból készült gélek duzzadási foka különböző tesztoldatokban

A CMC gélek duzzadási foka – a karboxilcsoportok disszociációjának visszaszorulása miatt – drasztikusan, egy nagyságrenddel csökkent, míg a HEC géleknel a desztillált vízben mért érték felét érték el. A hosszú apoláris csoportot tartalmazó HPC gélek nem érzékenyek az ionerősség változására. Az eltérő viselkedésnek köszönhetően a HEC gélek duzzadása a tesztoldatokban jóval nagyobb, mint a CMC géleké, a desztillált vízben mutatott eltérő tendenciák ellenére. Ez különösen fontos felhasználási szempontból, ahol a legtöbb felhasználásnál nagy ionerősség van jelen. A három tesztoldatban mért duzzadási értékek között – a nagy ionerősségnek köszönhetően – vi-



a)



b)

9. ábra. Cellulóz alapú hidrogél mintáink duzzadási képessége a) desztillált vízben és b) izotóniás sóoldatban, akrilát alapú kereskedelmi hidrogélekkel és szuperabszorbensekkel összehasonlítva

szonylag kis eltérések voltak, legnagyobb a HEC gélek folyadékfelvő képessége.

Mintáink duzzadóképesége vízben és izotóniás sóoldatban összemérhető a kereskedelmi gélekével (9. ábra).

A különféle tesztoldatokban mért folyadékfelvétel hasonló (l. előbb), ezért az izotóniás sóoldatban mért értékekből a különböző alkalmazhatóságokra lehet következtetni.

4. Összefoglalás, következtetések

Nagy folyadékfelvő képességű és megfelelő szilárdságú hidrogéleket állítottunk elő vízdíszítható cellulózszármazékokból (CMC: karboxi-metil-cellulóz, HEC: hidroxietil-cellulóz, HPC: hidroxipropil-cellulóz) nagyenergiájú sugárzás alkalmazásával. A keresztkötések számát a dózissal és a kis mennyiségben alkalmazott keresztkötő ágenssel változtattuk: mindkét paraméter növelése növelte a keresztkötések számát, és ezzel csökkentette a folyadékfelvő képességet, növelte a gélesedett molekulák arányát és a szilárdságot. Desztillált vízben a duzzadóképeség sorrendje: CMC>HEC>HPC.

A felhasználás során a hidrogélekkel kapcsolatba kerülő elektrolitokból a CMC egy nagyságrenddel kevesebb folyadékot képes felvenni, mint desztillált vízből, a HEC-gél duzzadása kb. felére csökken, míg az eredetileg is kevésbé duzzadó HPC folyadékfelvétele nem változik. Izotóniás sóoldatban a folyadékfelvő képesség sorrendje HEC>CMC>HPC.

A cellulóz alapú hidrogélek különböző tesztoldatokban mért folyadékfelvő képessége összemérhető a kereskedelmi forgalomban levő, akrilát típusú gélek megfelelő értékeivel.

A cellulóz alapú hidrogélek textilbevonatként kötőszerekre alkalmazhatók, önmagukban egészségügyi célra (pl. pelenkabetét) és talajjavításra használhatók. Munkánkat a cellulózszármazékok keverékeinek vizsgálatával folytatjuk.

Irodalom

Arthur, J. C. J. (1971), "Reactions induced by high-energy radiation," in *Cellulose and cellulose derivatives*. vol. V, N. M. Bikales and L. Segal (Eds.), Wiley-Interscience, pp 960, 945.

Chen, P., Zhang, W. A., Luo, W., Fang, Y. (2004), Synthesis of superabsorbent polymers by irradiation and their applications in agriculture, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**(4), 1748-1755.

Fei, B., Wach, R. A., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T. (2000), Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC, *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 278-283.

Fekete, T., Borsa, J., Takács, E. (2012), Szelektív adsorbens előállítása cellulózból nagy energiájú sugárzással iniciált ojtással, *Magyar Textiltechnika*, **65**, 115-117.

King, K. (1994), Changes in the functional properties and molecular weight of sodium alginate following γ irradiation, *Food Hydrocolloids*, **8**, 83-96.

Liu, M. Z., Liang, R., Zhan, F., Liu, Z., Niu, A. (2007), Preparation of superabsorbent slow release nitrogen fertilizer by inverse suspension polymerization, *Polymer International*, **56**(6), 729-737.

Liu, P., Zhai, M., Li, J., Peng, J., Wu, J. (2002), Radiation preparation and swelling behavior of sodium carboxymethyl cellulose hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, **63**, 525-528.

Ottenbrite, R. M. (2010), *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook*, ed. Park, K., Okano, T., Springer Science+Business, New York

Pekel, N., Yoshii, F., Kume, T., Güven, O. (2004), Radiation crosslinking of biodegradable hydroxypropylmethyl-cellulose, *Carbohydrate Polymers*, **55**(2) 139-147.

Rosiak, J. M. (1994), Radiation formation of hydrogels for drug delivery, *Journal of Controlled Release*, **31**, 9-19.

Schoots, P. J. (1980), US Patent 4332253

Sperling, L. H. (1993), *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York

Sultanov, K., Turaev, A. S. (1966), Mechanism of the radiolytic transformation of cellulose. II. Cleavage of the glycosidic bonds, *Chemistry of Natural Compounds*, **32**, 728-733.

Takács, E., Wojnárovits, L., Hargittai, P., Borsa, J., Sajó, I. (2000), Effect of combined gamma-irradiation and alkali treatment on cotton-cellulose, *Radiation Physics and Chemistry*, **57**, 399-403.

Wang, M., Xu, L., Ju, X., Peng, J., Zhai, M., Li, J., Wei, G. (2008), Enhanced radiation crosslinking of carboxymethylated chitosan in the presence of acids or polyfunctional monomers. *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 1807-1813

Ward, I. M., Sweeney, J. (2004), *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, England