

OD RADIACYJNEJ STERYLIZACJI DO MODYFIKACJI POLIMERÓW

From radiation sterilization to polymer modification

Wojciech Głuszewski

Streszczenie: Zapotrzebowanie na tzw. zimne metody sterylizacji spowodowało, że opłacalne stało się projektowanie i budowa źródeł promieniowania jonizującego dużej mocy. Technologie radiacyjne pozwalają wyjaławiać wyroby w: dowolnej temperaturze, krótkim czasie oraz całej objętości (opakowaniu indywidualnym i zbiorczym). Działanie wiązki elektronów (EB), promieniowania gamma (γ) oraz hamowania nie pozostawia szkodliwych zanieczyszczeń. W artykule opisano, jak poszukiwania odpornych radiacyjnie tworzyw sztucznych dla zastosowań medycznych dały początek chemii radiacyjnej polimerów. Kolejnym przełomem było odkrycie zjawiska radiacyjnego sieciowania polietyleny, które współcześnie wykorzystuje się np. w: produkcji opon samochodowych, kabli elektrycznych i materiałów z tzw. pamięcią kształtu. Technologie radiacyjne rozwinęły się w kierunku bardzo zaawansowanych rozwiązań w zakresie naturalnych i syntetycznych polimerów. Przykładowo wymieniono badania nad: sieciowaniem materiałów komórkowych w produkcji wałków dylatacyjnych, modyfikację kompozytów polimerowych polipropylen(PP)/włókna konopne(HF) oraz PP/ścier drzewny.

Abstract: The demand for the so-called cold sterilization methods made it profitable to design and build high-power ionizing radiation sources. Radiation technologies allow sterilization of products at: any temperature, short time and the entire volume (individual and collective packaging). The action of electron beam (EB), gamma radiation (γ) and bremsstrahlung no harmful contaminants. The article describes how the search for radiation-resistant plastics for medical applications gave rise to the radiation chemistry of polymers. Another breakthrough was the discovery of the phenomenon of radiation cross-linking of polyethylene, which is currently used, for example, in the production of car tires, electric cables and materials from the so-called shape memory. Radiation technologies have developed into very advanced solutions in the field of natural and synthetic polymers. Examples include research on: cross-linking of cellular materials in the production of expansion rolls, modification of polymer composites polypropylene (PP) / hemp fibers (HF) and PP / wood pulp.

Słowa kluczowe: Radioliza, sterylizacja radiacyjna, chemia radiacyjna polimerów, wiązka elektronów, promieniowanie gamma, promieniowanie hamowania

Keywords: Radiolysis, radiation sterilization, radiation chemistry of polymers, electron beam, gamma radiation, braking radiation

Wstęp

W roku 1963 uczeni Karl Ziegler i Giulio Natta otrzymali wspólną Nagrodę Nobla z chemii za badania nad metaloorganicznymi katalizatorami polimeryzacji olefin. Pierwszy z nich w roku 1952 w Niemczech przeprowadził polimeryzację etylenu pod ciśnieniem normalnym stosując, jako katalizator produkt reakcji związku metalu przejściowego ($TiCl_4$) ze związkiem glińnoorganicznym. Natta w roku 1954 we Włoszech otrzymał polipropylen, używając katalizatora stanowiącego kompleks $TiCl_3$ i związku glińnoorganicznego. Postęp w dziedzinie chemii i technologii tworzyw polimerowych umożliwił upowszechnienie się wyrobów jednorazowego użytku. Tanie utensylia medyczne przyczyniły się do wyeliminowania wielu groźnych chorób epidemicznych. Tworzyw polimerowych nie można było jednak wyjaławiać wygodną i taną metodą termiczną. Zaczęto, więc poszukiwać tzw. zimnych sposobów sterylizacji. Wrócono wówczas do prac Marii Skłodowskiej-Curie z roku 1929 nad wpływem promieniowania jonizującego na bakterie. Uczona po raz pierwszy opublikowała w nich krzywe tzw. radiacyjnej inaktywacji. Podsumowała własne doświadczenia

nad zastosowaniem ampuł szklanych wypełnionych radonem do wyjaławiania ran żołnierzy walczących na froncie I wojny światowej. W ten sposób nieświadomie Maria Skłodowska-Curie stała się prekursorką radiacyjnej sterylizacji [1].

Warto wyjaśnić, że ^{222}Rn jest α promieniotwórczy. Źródłem przenikliwego promieniowania są natomiast produkty jego rozpadu ^{214}Pb ($T_{1/2} = 27$ min, γ , β), ^{214}Bi ($T_{1/2} = 20$ min, γ , β), ^{214}Po ($T_{1/2} = 1,610^{-4}$ s, γ , β). Formalnie za odkrywcę ^{222}Rn uważa się niemieckiego chemika Fridricha Ernsta Dorna, który zauważył, że w wyniku rozpadu radu powstaje promieniotwórczy gaz. Jednak już rok wcześniej (1899) małżonkowie Curie obserwowali powstawanie przy podgrzewaniu blendy uranowej radioaktywnego, przez miesiąc izotopu. Nie domyślili się, że jest on gazem. Początkowo skłaniali się raczej do koncepcji sztucznej promieniotwórczości wzbudzonej przez rad. Dopiero w roku 1934 Irena Joliot-Curie i Fryderyk Joliot-Curie ogłosili przeprowadzenie pierwszej syntezy sztucznego izotopu promieniotwórczego. Radioaktywne izotopy azotu, fosforu i siarki otrzymali w wyniku bombardowania boru, folii aluminiowej i magnezu cząstkami alfa emitowanymi przy rozpadzie polonu.

Sterylicacja radiacyjna posiada kilka unikatowych cech, które powodują, że na świecie powstają stosunkowo kosztowne przemysłowe instalacje radiacyjne. Wykorzystuje się w tym celu beta (β) promieniotwórczy izotop kobaltu ^{60}Co . Źródłem promieniowania gamma jest produkt jego rozpadu wzbudzony izotop niklu ^{60}Ni . Innym rozwiązaniem jest napromieniowanie materiałów wiązkami elektronów przyspieszonymi w akceleratorach. Paradoksem jest, że najpóźniej ze względu na relatywnie wysoką cenę zastosowano opisaną przez Marię Skłodowska-Curie inaktywacyjne działanie promieniowania X. Ścisłej mówiąc głównie jego składową o energetycznym widmie ciągłym tzw. promieniowanie hamowania. Cześć subtelna charakterystyczna dla składu pierwiastkowego tarczy nosi nazwę promieniowania rentgenowskiego. Rentgen zaproponował nazwę X, kiedy nie wiedział z jakim promieniowaniem ma do czynienia.

Zasadniczą zaletą promieniowania jonizującego, jest możliwość wyjaławiania wyrobów w dowolnej temperaturze [2]. Zwykle dla wygody jest to temperatura otoczenia, ale mogą to być również temperatury ujemne, a nawet warunki kriogeniczne. Takim szczególnym przypadkiem jest sterylizacja przeszczepów tkankowych, prowadzona w atmosferze zestalonego dwutlenku węgla (suchego lodu, $-78,92\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ze względu na ograniczoną dostępność własnych tkanek pacjenta (materiał autogeniczny) od wielu lat w ortopedii, chirurgii urazowej, neurochirurgii, kardiologii, chirurgii plastycznej, okulistyce, laryngologii oraz urologii stosowane są allogeniczne przeszczepy tkankowe. Są to zwykle przeszczepy tkanki kostnej, chrząstki, ścięgien opony twardej, skóry i owodni, a także rogówek, naczyń i zastawek serca. Tkanki te pobierane są z reguły ze zwłok ludzkich. Przykładowo przeszczepy kostne używa się w odtwórczych operacjach ortopedycznych, zwłaszcza u dzieci i młodzieży, m.in. w leczeniu: wad wrodzonych niedorozwoju stawów biodrowych, skrzywień kręgosłupa, łagodnych i złośliwych nowotworów kości oraz zmian pourazowych.

Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materia

Typowa dawka radiacyjnej sterylizacji to 25 kGy, czyli średnio 25 000 J na kg materiału. Dla porównania do ogrzania 1 kg wody w stanie ciekłym potrzeba około 4 200 J. Wynika z tego, że efekt jałowości uzyskujemy ilością energii, która przy całkowitej zamianie w ciepło podgrzałaby wodę jedynie o 6 $^{\circ}\text{C}$. Punktem wyjścia w chemii radiacyjnej jest zrozumienie mechanizmu niehomogenicznego oddziaływania elektronów z materia. Celowo piszę tylko o elektronach, gdyż niezależnie, czy działamy wiązką elektronów, czy promieniowaniem elektromagnetycznym (gamma, hamowania) cała energia w obu przypadkach przekazywana

jest praktycznie przez wtórne elektrony. Zawarte jest to w definicji promieniowania jonizującego, czyli promieniowania o energii wystarczającej do wybitcia elektronu z atomu, cząsteczki lub struktury krystalicznej. Pierwsze energie jonizacji pierwiastków są rzędu kilkunastu eV, maksymalnie dla helu jest to około 25 eV. Natomiast energie promieniowań stosowanych w technologiach radiacyjnych liczy się w milionach eV (MeV). Pierwotne efekty spowodowane wiązką elektronów (oddziaływanie elektrostatyczne) lub promieniowaniem elektromagnetycznym różnią się oczywiście zasadniczo. Za wyjaśnienie tych drugich przyznano dwie Nagrody Nobla (Albert Einstein – efekt fotoelektryczny, Arthur Compton – efekt Comptona). Ale, jak było powiedziane, wymagają one tylko kilkudziesięciu eV, które w ogólnym bilansie energii niesionej przez wybite elektrony można pominąć. W obu przypadkach głównym skutkiem jest wtórna wiązka elektronów. Tak, więc z punktu widzenia procesów chemicznych nie ma większego znaczenia rodzaj zastosowanego promieniowania. Można przypomnieć, że ogół zjawisk chemicznych wywołanych przez promieniowanie jonizujące określa się terminem radiolizy, które do nauki wprowadziła Maria Skłodowska-Curie.

Dla strumienia elektronów materia, w szczególności polimery są praktycznie pustą przestrzenią. Prawdopodobieństwo spotkania innego elektronu, a tym bardziej jądra atomowego jest bardzo małe. Takie kolizje zdarzają się w stosunku: jedna na 100 000 atomów. Prawdopodobieństwo powstania tzw. gniazda jonizacji wzrasta dla elektronów wolniejszych. Ten paradoks można wyjaśnić przykładem komunikacyjnym. Jeżeli przed samochodem przebiega np. zwierzę to teoretycznie im szybciej jedzie pojazd tym mniejsza szansa, że w nie trafi. Gdyby chcieć temat rozwijać to należałoby powiedzieć, że elektrony kończące bieg w materiale przekazują relatywnie najwięcej energii, co prowadzi do bezpośredniej degradacji tworzywa z wytworzeniem produktów małowcząsteczkowych. Warto o tym pamiętać, gdyż skutki wywołane przez gniazda jednojonizacyjne można ograniczyć np. antyoksydantami (zmiataczami wolnych rodników) natomiast efekty w gniazdach wielojonizacyjnych (20% energii) są nieodwracalne. Z tego ogólnego opisu wynika, że liczba gniazd jonizacji jest w stosunku do liczby atomów w materiale bardzo mała, a ilość zdeponowanej w nich energii kilkaset razy większa niż wspomniane średnie 25 000 J/kg. W rzeczywistości we wnętrzu gniazda jonizacji powstają warunki odpowiadające w klasycznej chemii skrajnie wysokim parametrom technologicznym. Oczywiście, aby inaktywować relatywnie duże bakterie wystarczy je trafić gniazdem jonizacji w istotne z punktu widzenia życiowego organy. W metodach termicznej sterylizacji zwiększamy energie kinetyczne ruchu i drgań wszystkich atomów (cząsteczek). Natomiast w gniazdach jonizacji wzrost

temperatury jest tylko lokalny, a jej przyrost w skali całego materiału niewielki i zależny od ciepła właściwego materiału. W konsekwencji np. radiacyjne utrwalanie produktów spożywczych, nie powoduje obserwowalnych organoleptycznych zmian (smaku, wyglądu i zapachu) [3, 4]. Zjawiska zachodzące w gniazdach jonizacji są podobne do klasycznej chemii wysokotemperaturowej. W przypadku tworzyw polimerowych zasadniczym efektem jest oderwanie atomu wodoru i powstanie tzw. wolnego rodnika [5]. Należy jeszcze raz podkreślić, że energie promieniowań jonizujących poniżej 10 MeV nie mogą fizycznie wzbudzić sztucznej promieniotwórczości.

Chemia radiacyjna polimerów

Unikatową zaletą techniki radiacyjnej jest możliwość sterylizacji wyrobów w całej objętości w opakowaniu jednostkowym i zbiorczym w bardzo krótkim czasie. W przypadku zastosowania wiązki elektronów, czas przebywania wyrobu pod skanerem akceleratora jest rzędu kilku sekund. W praktyce oznacza to, że jeszcze tego samego dnia wyroby medyczne mogą być dostarczone do apteki lub szpitala. Jest to w zasadzie jedyna metoda nadająca się do wyjąławiania implantów chirurgicznych i przeszczepów. W tym przy-

padku szczególnie istotne jest, aby materiał był wolny od toksycznych pozostałości i wyjąławiony nie tylko powierzchniowo, ale w całej objętości.

Najczęściej stosowaną alternatywą, jest znacznie mniej skomplikowana metoda chemiczna wykorzystująca antyseptyczne właściwości tlenku etylenu (EtO). Niska cena to w zasadzie jedyna zaleta tzw. gazowania EtO. Epoksyetan (inna nazwa tego związku) jest toksyczny, wybuchowy i kancerogenny. Dodatkowo z wodą tworzy trujący glikol, natomiast ze związkami chloru bardzo niebezpieczną etylenochlorohydrynę. Oba związki są ciekłe, a więc trudne do usunięcia z opakowania. Należy przyznać, że producenci instalacji gazowej sterylizacji stale udoskonalają konstrukcje, dzięki czemu stają się one coraz mniej uciążliwe dla środowiska. Jednak przy bardzo skomplikowanych kształtach wyrobów medycznych nie ma gwarancji na całkowite usunięcie z nich tlenku etylenu. Konieczność wietrzenia wymaga półprzepuszczalnych stosunkowo mało mechanicznie odpornych papierowych torebek. W technologiach radiacyjnych można zastosować szczelne opakowania z polimerów, co daje znacznie dłuższą gwarancję jałowości produktu. Opakowania stanowią integralną niezwykle istotną część procesu produkcji wyrobów jałowych. Modyfikacja opakowań to obecnie oddzielna dziedzina badawcza [6].



Fot. 1. Instrumenty muzyczne i futerały poddawane radiacyjnej konserwacji promieniowaniem gamma w ^oARC-Nucléart w Grenoble (fot. ^oARC-Nucléart)

Photo 1. Musical instruments and cases undergoing gamma radiation preservation at ^oARC-Nucléart in Grenoble (photo ^oARC-Nucléart)

Poszukiwania odpornych na warunki sterylizacji radiacyjnej polimerów stworzyły podstawy chemii radiacyjnej polimerów, a w zasadzie również technologii radiacyjnych [7]. Źródła promieniowania dużej mocy znalazły, bowiem szybko wiele nowych zastosowań dla obróbki radiacyjnej do np. utrwalania żywności, konserwacji dzieł sztuki (fot. 1), modyfikacji półprzewodników, oczyszczania wody i gazów spalinowych, barwienia szkła i kamieni szlachetnych itd.

Zaczęto badać radiolizę dostępnych tworzyw sztucznych również w kontekście ich zastosowań w energetyce jądrowej [8]. Początkowo sądzono, że promieniowanie jonizujące prowadzi wyłącznie do degradacji polimerów. Z olbrzymim zdziwieniem stwierdzono, że w przypadku polietylenu napromieniowanie nawet relatywnie dużymi dawkami (do 150 kGy) nie tylko nie pogarszało jego mechanicznych właściwości, a przeciwnie polepszało cały szereg parametrów. W ten sposób przez przypadek odkryto zjawisko radiacyjnego sieciowania. Zachodzi ono, gdy powstające pierwotnie wolne rodniki rekombinują tworząc wiązania poprzeczne. Wolne rodniki są atakowane w atmosferze powietrza również przez tlen zapoczątkowując proces postradiacyjnej oksydegradacji. Jest to reakcja konkurencyjna w stosunku do sieciowania. W zależności, które z tych zjawisk przeważa polimery zalicza się do grupy radiacyjnie sieciujących bądź degradujących [9].

Radiacyjne sieciowanie polimerów

Technologie radiacyjnego sieciowania polimerów są stosowane współcześnie w wielu krajach. Modyfikuje się w ten sposób izolacje kabli i przewodów elektrycznych, otrzymuje materiał z tzw. pamięcią kształtu, produkuje wyroby z naturalnego lateksu itd. Poprzez obróbkę radiacyjną można wzmocnić drugą fazę w kompozytach polimerowych. Uformowany już element (np. fragment karoserii bolidu) napromieniowuje się, a powstające poprzeczne wiązania narastają na tzw. zbrojeniu materiału (włóknie lub cząsteczkach).

Dziedzina, która nie spełniła do końca pokładanych nadziei i nadal oczekuje na praktyczne wykorzystanie jest radiacyjna modyfikacja elastomerów [10, 11]. Co prawda podsieciowuje się wiązką elektronów kordy w produkcji opon samochodowych uzyskując poprawę jakości i oszczędności materiałowej, ale możliwości tej technologii są znacznie większe. Problem w tym, że w odróżnieniu od sterylizacji radiacyjnej, której nie można zastąpić innymi metodami elastomery z powodzeniem sieciuje się również chemicznie np. siarkę lub nadtlenki. Unikatową cechą technik radiacyjnych jest możliwość tworzenia wiązań poprzecznych w dowolnej temperaturze i łatwa kontrola procesu za pomocą dawki promieniowania. W przypadku wspomnianych opon podsieciowanie tworzywa jest możliwe tylko za

pomocą promieniowania jonizującego. Łatwiej jest po zmniejszeniu lepkości elastomeru dokładnie układać elementy stalowego opasania. Na koniec całość jest wulkanizowana w tradycyjny sposób. Takie radiacyjne akceleratorowe instalacje działają również w Polsce w zakładach produkcji opon Bridgestone.

Radiacyjna modyfikacja polietylenowych kordów dylatacyjnych

Ciekawym przykładem wykorzystania radiacyjnego sieciowania jest modyfikacja polietylenowych pianek w produkcji dylatacyjnych kordów. Elementy te w formie walców stosuje się przy wylewaniu mas na zimno i na gorąco. Przerwy technologiczne zabezpieczają konstrukcje nawierzchni betonowych i bitumicznych przed skurczem w zmiennych temperaturach, a w konsekwencji przed powstawaniem rys i pęknięć. Główne obszary zastosowań kordów to budownictwo drogowe, mostowe i lotniskowe. Uszczelniające profile w formie sznurów są wykonywane z polietylenowych materiałów komórkowych (pianek). W przypadku nawierzchni asfaltowych podpierające wałki muszą w określonym czasie (około 10 minut) wytrzymać temperaturę do 220°C. Ponadto powinny być: odporne na ściskanie, elastyczne, nienasiąkliwe, o zamkniętych porach, odporne na większość środków chemicznych, chemicznie obojętne.

Prowadzone w IChTJ badania wykazały, że polietylenowe pianki standardowo produkowane, jako materiały izolacyjne znakomicie podnoszą odporność termiczną po napromieniowaniu. Utworzone radiacyjnie wiązania poprzeczne zamykają komórki pianki i wzmacniają materiał mechanicznie. Do badań wykorzystano tworzywa kilku producentów. Radiacyjna



Fot. 2. Przykład wpływu radiacyjnego sieciowania na wzrost termicznej odporności polietylenowych pianek. Pierwsza próbka nie była radiacyjnie niemodyfikowana następnie napromieniowano dawką 50 kGy w azocie i powietrzu (fot. ©ARC-Nucléart)

Photo 2. An example of the influence of radiation cross-linking on the increase of thermal resistance of polyethylene foams. The first sample was not radiation-modified, the next ones were irradiated with a dose of 50 kGy in nitrogen and air (photo ©ARC-Nucléart)

modyfikacja podniosła odporność termiczną pianek z 92 do ponad 200 °C, fot. 2.

Zbadano, jaki wpływ na właściwości tworzywa ma sposób napromieniowania. Obróbkę radiacyjną prowadzono wiązką elektronów (moc dawki 14 000 kGy/h) i promieniowaniem gamma (moc dawki 2 kGy/h) w atmosferze powietrza i azotu. Zbadano również, jak promieniowanie jonizujące wpływa na odporność na starzenie i warunki atmosferyczne dylatacyjnych kordów. Opisaną technologię mają szansę bez większych nakładów wykorzystać producenci izolacyjnych polietylenowych pianek w naszym kraju.

Kordy można dodatkowo wzmocnić termicznie podsieciowując radiacyjnie tworzywo sztuczne przed procesem porowania (spieniania) [12]. Do badań prowadzonych w tym kontekście wspólnie z Instytutem Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu użyliśmy granulaty składający się z: polimeru (PE), chemicznego środka porującego, środka wspomagającego sieciowanie tj. tlenku cynku, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, a także innych dodatków. Etap ujednoczenia materiału przeprowadzany był w wylączarkach lub mieszalnikach w odpowiednich warunkach temperaturowych (powyżej temperatury topnienia polimeru, ale poniżej temperatury rozkładu środka porującego). W drugim etapie z otrzymanego granulatu wytwarzano produkt pośredni np. folię lub wałek. Otrzymany w ten sposób materiał dla porównania sieciowano wiązką elektronów i tradycyjnie termicznie. Następnie usieciowane tworzywo spieniano powyżej temperatury rozkładu środka porującego w procesie ciśnieniowym, bezciśnieniowym lub próżniowo. W tabeli porównano procesy radiacyjnego i chemicznego sieciowania. Główną zaletą technik akceleratorowych w kontekście wałków dylatacyjnych jest lepsze zamknięcie komórek pianki, co decyduje o ich termicznej odporności. Dodatkowo materiał komórkowy można jeszcze wzmocnić napromieniowując powtórnie po spienianiu.

Biodegradowalne kompozyty polimerowe

Technologie radiacyjne mogą znaleźć oryginalne zastosowanie również w produkcji biodegradowalnych kompozytów [13]. W tym przypadku następuje odwrócenie priorytetów w zakresie odporności na działanie promieniowania jonizującego. Początkowo badania radiolizy polimerów koncentrowały się na doskonaleniu metod syntezy pod kątem produkcji tworzyw sztucznych odznaczających się wysoką trwałością, dobrymi właściwościami użytkowymi oraz odpornością na działanie czynników chemicznych i fizycznych. W ostatnich latach ze względu na zwiększającą się liczbę polimerowych odpadów zalegających na wysypiskach śmieci, a tym samym narastającym problemem z zagospodarowaniem odpadów z tworzyw sztucznych rozpoczęto prace nad otrzymaniem nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych. Materiały takie powinny wykazywać właściwości użytkowe tworzyw sztucznych, otrzymanych metodami konwencjonalnymi, a równocześnie ulegać utylizacji na przykład w wyniku kompostowania.

Szczególnym przypadkiem jest radioliza kompozytów na bazie polipropylenu (PP). Ważną dla właściwości PP jest obecność w polimerowym łańcuchu trzeciorzędowego atomu węgla. Najlepiej pokazuje to porównanie odporności radiacyjnej PP i PE. O ile polietylen, jak wspomniano wcześniej w wyniku działania promieniowania jonizującego łatwo sieciuje, to polipropylen ulega jedynie szybkiej postradiacyjnej oksydegradacji. Można dodać, że początkowo polietylen traktowano, jako modelowy w stosunku do polipropylenu nie poświęcając wiele uwagi temu drugiemu. Dopiero wzrost zainteresowania PP w latach pięćdziesiątych udowodnił, że założenie takie jest niewystarczające, a w przypadku chemii radiacyjnej nawet błędne. Działanie promieniowania jonizującego na polipropylen powoduje, że polimer po kilkunastu miesiącach staje się kruchy. Pogorszenie właściwości wytrzymałościowych jest efektem tworzenia się grup nadtlenkowych i wolnych rodników, w wyniku, czego następuje przerywanie wiązań i pękanie łańcucha po-

Tabela 1. Porównanie technologii produkcji polimerowych pianek sieciowanych chemicznie i radiacyjnie
Table 1. Comparison of production technologies for chemically and radiation cross-linked polymer foams

Parametry	Sieciowanie radiacyjne	Sieciowanie chemiczne
Kontrola procesu	Łatwa	Skomplikowana
Szybkość produkcji	Duża	Mała
Urządzenie (linia produkcyjna)	Raczej proste	Proste
Koszt	Zmniejszają się wraz z wielkością produkcji	Relatywnie stały
Wybór środka porującego	Łatwy	Bardziej skomplikowany
Grubość produktu, mm	3-6	5-16
Wielkość komórek, mm	0,2-0,4	0,5-0,8
Stopień sieciowania, %	30-40	60-70

limeru. Równocześnie tworzą się grupy hydroksylowe i karbonylowe. Utworzone w ten sposób niskocząsteczkowe oligomery polipropylenu stają się źródłem węgla dla mikroorganizmów. Badania prowadzone przez J. H. Cornella wykazały, że polipropylen intensywnie naświetlany UV podczas 70-dniowej inkubacji obficie porastał grzybnią [14].



Fot. 3. Wyroby gotowe po uformowaniu: noże, łyżeczki, wypraska (40 % ścieru drzewnego, 60 % PP) (fot. ©ARC-Nucléart)

Photo 3. Finished products after forming: knives, spoons, compact (40% wood pulp, 60% PP) (photo ©ARC-Nucléart)

Wydajność oksydegradacji napromieniowanego PP wzrasta średnio dwukrotnie. Poprzez radiacyjną sterylizację np. sztuczków wykonanych z kompozytu PP/ścieru drzewny możemy spowodować, że PP pozostały po biodegradacji celulozy będzie szybciej degradował pod wpływem czynników zewnętrznych (fot. 3).

Tabela 2. Wydajności postradiacyjnego utleniania w stosunku do materiału nienapromieniowanego. Oznaczenia NR – nienapromieniowany, R – napromieniowany

Table 2. Efficiency of post-radiation oxidation in relation to non-irradiated material. Markings NR – non-irradiated, R – irradiated

PP		Granulat PP/Ścier		Wyrób (noż)	
NR	R	NR	R	NR	R
$O_2 \mu\text{mol/l}$					
51,5	104,1	62,8	233,1	72,6	131,0

Badania udowodniły, że obróbka radiacyjna kompozytów PP/włókna konopne również przyspiesza ich degradację [15]. Warto podkreślić, że efekt ten dotyczy zarówno konopi, jak i PP (fot. 4.). Co ciekawe PP nie tylko nie zwiększa odporności celulozy na utlenianie, a przeciwnie przyspiesza procesy postradiacyjnej degradacji. Może to stanowić punkt wyjścia do dalszych badań ukierunkowanych na opracowanie nowych rodzajów materiałów kompozytowych,

które będzie można projektować w taki sposób, aby wykazywały one określony „czas życia”. Zjawiskami postradiacyjnej degradacji można sterować zarówno zawartością w tym przypadku PP, jak ilością związków aromatycznych w konopiach. W dalszej perspektywie warto również dążyć do opracowywania przyjaznych dla środowiska kompozytów typu PP/włókna konopne o przyspieszonym czasie degradacji, a być może całkowitej mineralizacji.



Fot. 4. Granulaty oraz wypraski kompozytów na bazie PP z dodatkiem włókien z polskich konopi (fot. ©ARC-Nucléart)

Photo 4. Granules and compacts of composites based on PP with the addition of fibers from Polish hemp (photo ©ARC-Nucléart)

Podsumowanie

Technologie radiacyjne stały się, więc współcześnie synonimem wysokiej jakości technologicznej. Bardzo ostrożny stosunek społeczeństwa do energii jądrowej sprawił, że promieniowanie jonizujące stosuje się tylko wtedy, gdy można uzyskać lepszą jakość, korzyści ekonomiczne lub unikatowe właściwości. W przeciwnym przypadku producenci wolą raczej tradycyjne sposoby modyfikacji materiałów. Przykładem jest radiacyjna sterylizacja, której w wielu przypadkach nie można zastąpić innymi sposobami wyjaławiania. Obecnie na świecie 50% wyrobów medycznych jednorazowego użytku jest sterylizowanych radiacyjnie. Temat radiolizy polimerów w tym kontekście jest nadal aktualny w związku z pojawianiem się nowych tworzyw sztucznych. W szczególności dotyczy to biomateriałów. Otwiera to nowe możliwości przed wykorzystaniem procesów postradiacyjnego utleniania do np. kontroli czasu biosorbowalności implantów chirurgicznych lub biodegradowalności kompozytów polimerowych. Stale ulepszane są również tradycyjne technologie radiacyjnej modyfikacji np. sieciowania kabli i przewodów elektrycznych oraz produkcji materiałów z pamięcią kształtu. Postęp technologiczny w konstrukcjach akceleratorowych powoduje, że wiązka elektronów jest coraz tańsza,

a obróbka radiacyjna bardziej opłacalna. Na świecie działają już pierwsze przemysłowe instalacje obróbki radiacyjnej wykorzystujące promieniowania hamowania, które z powodzeniem zastępują izotopowe źródła promieniowania gamma.

Warto na koniec dodać, że Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie ma kilkudziesięcioletnie doświadczenie we wdrażaniu technologii radiacyjnych. Działa tu jedyna w kraju przemysłowa Stacja Sterylizacji Radiacyjnej Wyrobów Medycznych i Przeszczepów, świadcząca usługi obecnie dla ponad 60 firm wytwarzających wyroby medyczne, produkty lecznicze, produkty kosmetyczne i inne. Stacja posiada Certyfikat Systemu Zarządzania Jakością (PN-EN ISO 13485:2016) w zakresie projektowania i przeprowadzania procesu napromieniowania wyrobów medycznych oraz certyfikat GMP wydany przez Główny Inspektorat Farmaceutyczny.

*dr Wojciech Głuszewski,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa*

Literatura:

- [1] W. Głuszewski, Z.P. Zagórski, Q. Tran, L. Cortella. Maria Skłodowska-Curie – the precursor of radiation sterilization methods. *Anal Bioanal Chem* 2011, 400: 1577-1582.
- [2] W. Głuszewski. Zastosowania radiacyjnej modyfikacji polimerów w medycynie, *Materiały Medyczne*, 2022, 1, 22, 76-81
- [3] W. Głuszewski, G. Guzik. Zjawiska ochronne w radiolizie suchych produktów spożywczych, *Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna*, 2023, 1, 127, 56-61
- [4] W. Głuszewski, G. Guzik. Radiacyjna konserwacja i identyfikacja napromieniowania żywności, *Przemysł Spożywczy*, 2022, 1, 78, 14-17
- [5] W. Głuszewski. Efekty ochronne w radiolizie naturalnych i syntetycznych polimerów, *Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna*, 2022, 1, 123, 22-26
- [6] W. Głuszewski. Sterylizacja radiacyjna opakowań farmaceutycznych, *Świat Przemysłu Farmaceutycznego*, 2022, 2, 16-18
- [7] W. Głuszewski, Z.P. Zagórski, Z. Zimek, M. Rajkiewicz. Odporność radiacyjna tworzyw polimerowych, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 2, 2014, 50-51
- [8] W. Głuszewski. Tworzywa polimerowe dla energetyki jądrowej, *Nowa Energia*, 2023, 2 (88), 52-54
- [9] W. Głuszewski, Z. P. Zagórski, G. Przybytniak, Z. Zimek. Modyfikacja radiacyjna polimerów, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 4, 2014, 38-40
- [10] W. Głuszewski, Z.P. Zagórski, M. Rajkiewicz. Protective Effects in Radiation Modification of Elastomers, *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 105, 53-56
- [11] W. Głuszewski. Zastosowania radiolizy polimerów w energetyce, *Nowa Energia*, 2022, 1, 49 – 51
- [12] A. Raszowska-Kaczor, W. Głuszewski, A. Stasiak. Zastosowanie radiacyjnego sieciowania w produkcji polietylenowych pianek, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 5, 2016, 47-48
- [13] W. Głuszewski. Radioliza biodegradowalnych materiałów komórkowych PLA/PCL, *Wyroby Medyczne*, 2023, 1 (25), 28-31
- [14] J.H. Cornella, A. M. Kaplana, M. R. Rogersa. Biodegradability of Photooxidized Polyalkylenes, *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29
- [15] W. Głuszewski, R. Malinowski, H. Lewandowska, Oksana Krasinska. Radioliza kompozytów polipropylen/włókna konopne, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 2023, 2 (74), 79-81

KONFERENCJA PRASOWA MNN

29 września odbyło się największe popularnonaukowe wydarzenie w naszym kraju – Małopolska Noc Naukowców, w którym uczestniczyły ośrodki naukowe, badawcze i oświatowe. W dziesięciu miastach Małopolski demonstrowane były eksperymenty, prezentowano wykłady oraz zapoznawano odwiedzających z osiągnięciami nauki polskiej i światowej.

Oficjalna konferencja prasowa MNN odbyła się w hali eksperymentalnej Centrum Cyklotronowego Bronowice w IFJ PAN. W spotkaniu uczestniczyli Wicemarszałek Województwa Małopolskiego Józef Gawron, prof. dr hab. Bogdan Fornal Zastępca Dyrektora ds.

Naukowych w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie, dr hab. Katarzyna Mazurek Koordynator "Małopolskiej Nocy Naukowców 2023" w Instytucie Fizyki Jądrowej oraz dyrektor Departamentu Nadzoru Właścicielskiego i Gospodarki Jerzy Kopec.

Więcej informacji o konferencji oraz Małopolskiej Nocy Naukowców znajduje się na stronach: <https://www.malopolska.pl/aktualnosci/biznes-i-gospodarka/malopolska-noc-naukowcow-2023-przed-nami>, www.malopolska.pl oraz <https://nocnaukowcow.malopolska.pl>

*Biuro Prasowe,
Instytut Fizyki Jądrowej,
Kraków*