

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII DRS (UV-VIS) W BADANIACH RADIOLIZY POLIMERÓW

Application of DRS (UV-VIS) spectroscopy in polymers radiolysis studies

Wojciech Głuszewski

Streszczenie: Na przykładach wybranych nietransparentnych dla promieniowania UV-Vis naturalnych i syntetycznych polimerów opisano możliwości wykorzystania spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS) do badania zjawisk postradiacyjnej oksydegradacji tworzyw sztucznych. Prace dotyczyły głównie sterylizowanych za pomocą promieniowań jonizujących wyrobów medycznych wykonanych z: polipropylenu (PP), polietylenu (PE), polilaktydu (PLA), polikaprolaktanu (PCL) i elastomerów. Testowano również odporność radiacyjną papieru i bursztynu z punktu widzenia konserwacji obiektów istotnych dla dziedzictwa kulturowego. Pomiar różnicowy pozwalał ograniczyć obserwacje wyłącznie do zjawisk wywołanych działaniem promieniowania jonizującego. W interpretacji widm FR podstawowe znaczenie miały badania radiolizy pierwotnego polipropylenu. Do obróbki radiacyjnej wykorzystano promieniowanie gamma (γ) oraz proste i przemieszczane wiązki elektronów (EB). Użyto dwóch typów spektrofotometrów: Perkin Elmer Lambda 9 z przystawką refleksyjną do oznaczeń różnicowych oraz UV-670 UV-VIS firmy Jasco z pomiarem względem wzorca bieli.

Abstract: Using examples of selected UV-Vis non-transparent natural and synthetic polymers, the possibilities of using diffuse reflectance spectroscopy (DRS) to study the postradiation oxidative degradation of plastics were described. The work mainly concerned radiation-sterilized medical polymers: polypropylene (PP), polyethylene (PE), polylactide (PLA), polycaprolactone (PCL), elastomers. The radiation resistance of paper and amber was also tested from the point of view of the conservation of objects important for cultural heritage. Differential measurements allowed to limit the observations only to phenomena caused by ionizing radiation. In the interpretation of FR spectra, the studies of radiolysis of the original polypropylene were of fundamental importance. Gamma radiation (γ) and straight and swept electron beams (EB) were used for radiation treatment. Two types of spectrophotometers were used: Perkin Elmer Lambda 9 with a reflective attachment for differential determinations and Jasco UV-670 UV-VIS with measurement against a white standard.

Słowa kluczowe: DRS, spektroskopia rozproszonego odbicia, radioliza polimerów, celuloza, bursztyn

Keywords: DRS, diffuse reflectance spectroscopy, polymer radiolysis, cellulose, amber

Wstęp

Po raz pierwszy DRS zastosowano do badań radiolizy tworzyw polimerowych w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie [1]. Szczególne znaczenie miało wówczas poznanie chemii radiacyjnej polipropylenu, materiału szeroko stosowanego do produkcji medycznych wyrobów jednorazowego użytku [2]. Polimer ten w odróżnieniu od polietylenu łatwo degraduje pod wpływem promieniowania jonizującego, a proces destrukcyjnego utleniania ma charakter łańcuchowy. W tym kontekście duże nadzieje wiązano z badaniami tzw. efektu ochronnego, jaki w organicznej chemii radiacyjnej wykazują aromatyczne związki. W celu eliminacji wpływu na radiolizę PP stabilizatorów użyto pierwotnego polimeru w postaci proszku. Pobrano go bezpośrednio z technologicznej linii w zakładach Basell Orlen Polyolefins w Płocku. Polimer był wolny od rutynowo dodawanych antyutleniaczy i fotostabilizatorów. Warto wyjaśnić, że polipropylen, powszechnie uważany za bardzo odporny na czynniki zewnętrzne

w rzeczywistości w stanie podstawowym łatwo ulega destrukcji w wyniku obróbki cieplnej i działania promieniowania UV. Aby mógł być poddawany termicznym procesom mieszania i formowania, a następnie używany w kontakcie ze światłem słonecznym powinien zostać zabezpieczony specjalnymi stabilizatorami. Bez tych niewielkich ilości dodatków ochronnych jest praktycznie bezużyteczny. Olbrzymie zapotrzebowanie na tzw. tworzywa sztuczne spowodowało, że szybko uprano się z problemem utleniania polipropylenu i to tak dobrze, że obecnie traktowany jest on, jako uciążliwe zanieczyszczenie środowiska. Istotne z punktu widzenia chemii radiacyjnej jest to, że większość stosowanych w praktyce fotostabilizatorów i antyutleniaczy to związki aromatyczne.

DRS (diffuse reflectance spectroscopy)

Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła w zakresie ultrafioletowym i widzialnym (UV-VIS DRS) jest wygodnym narzędziem analitycznym od

oznaczania produktów radiolizy nietransparentnych dla światła UV-VIS naturalnych i syntetycznych tworzyw polimerowych np. w formie proszków lub folii. Idea pomiaru jest teoretycznie prosta. Wiązkę światła analitycznego kierujemy na próbkę materiału. Większość światła wraca na zasadzie odbicia zwierciadlanego, część natomiast jest załamywana do środka i po odbiciach wewnętrznych i rozproszeniu wychodzi na zewnątrz. Promieniowanie ulega absorpcji po wnikięciu w głąb materiału podobnie jak w transmisyjnej technice pomiaru. Ta właśnie stosunkowo niewielka część osłabiona, w określonych częściach widma, przez chemiczne związki powstałe w wyniku radiolizy jest dla pomiaru najważniejsza. Rozkład kątowy i intensywność światła mają charakter statystyczny. W przeciwieństwie do tradycyjnej spektroskopii, która polega na pomiarze intensywności światła odbitego pod określonym kątem, w DRS widmo powstaje w wyniku zebrania przez układ optyczny o odpowiedniej geometrii (kula integrująca) promieniowania rozproszonego we wszystkich kierunkach. DRS w wersji UV-VIS pozwala badać w zakresie długości fal od 190 do 800 nm materiały w dowolnych postaciach np. o nieregularnych, chropowatych powierzchniach. Pomiar jest nieniszczący i wymaga jedynie minimalnego przygotowania próbek. W analizie nie są potrzebne rozpuszczalniki, które mogłyby wpływać na przejściowe i końcowe produkty radiolizy. Najkorzystniejszy z punktu widzenia obserwacji radiacyjnych zjawisk jest pomiar różnicowy, który

kompensuje specyficzności powierzchni. Różnica widm próbek napromieniowanej i nienapromieniowanej daje informację o produktach radiolizy. Metoda spektrofotometrii UV/Vis DRS przedstawia widma absorpcyjne próbki wyrażone funkcją Kubelki i Munka (FR), z której można wyprowadzić zwykłą gęstość optyczną. Podawane na wykresach intensywności jednostki FR należy rozumieć, jako przetworzoną funkcję OD (optical density). Ze względu na stosunkowo niewielką intensywność światła rozproszonego pomiar DRS wymaga czułej aparatury (fot.1).

Postradiacyjne utlenianie

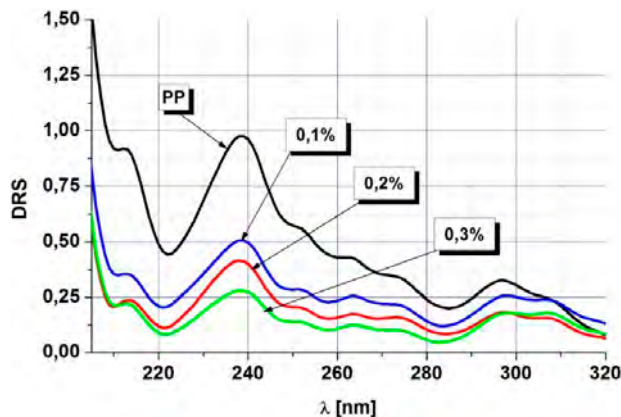
Dla indukowanych radiacyjnie chemicznych zmian węglowodorowych polimerów podstawowe znaczenie ma oderwanie od łańcucha atomu wodoru [3, 4]. Prowadzi to do powstania wiązań nienasyconych, sieciowania i utleniania. W przypadku polipropylenu utworzenie makrorodnika zapoczątkowuje cały cykl reakcji z udziałem tlenu, które w konsekwencji prowadzą do jego oksydegradacji. Ścisłej mówiąc, jest to proces samoutleniania podtrzymywany przez odtwarzające się makrorodniki, rodniki nadtlenkowe, nadtlenki, nadkwasy, rodniki alkilowe i alkoksyłowe. Liczba rozgałęzionych reakcji utleniania może być bardzo duża, a ich produktami małowcząsteczkowymi są m.in. tlenek węgla, dwutlenek węgla, metan, aldehyd mrówkowy, kwas mrówkowy, woda, a nawet związki cykliczne.

Unikatową cechą radiolizy jest chemia reakcji w obrębie gniazd wielojonizacyjnych. Powstające w wyniku rozerwania wiązań wolne końce łańcuchów mogą reagować z tlenem lub brać udział w procesie sieciowania typu Y. Odrywać się może również całe spektrum małowcząsteczkowych fragmentów łańcucha i produktów ich utleniania. Radioliza polimerów jest więc bogatsza niż ich fotochemia, chociaż wspólne dla obydwu dyscyplin procesy utleniania są bardzo podobne [5, 6]. Należy podkreślić, że problematyka wpływu niehomogeniczności odkładania energii promieniowania jonizującego na postradiacyjne utlenianie polimerów jest nadal bardzo słabo znana. Za miarę postępu procesów utleniania (poza final-



Fot. 1. Spektrofotometr UV-670 UV-VIS firmy Jasco z przystawką do pomiarów DRS wyjętą na zewnątrz (fot. IChTJ)

Photo 1. Jasco UV-670 UV-VIS spectrophotometer with the DRS measurement attachment removed from the outside (photo INCT)



Rys. 1. Widma DRS dla polipropylenu i kompozytów PP/PS zawierających odpowiednio: 0,1, 0,2 i 0,3% polistyrenu

Fig. 1. DRS spectra for polypropylene and PP/PS composites containing 0.1, 0.2 and 0.3% of polystyrene, respectively

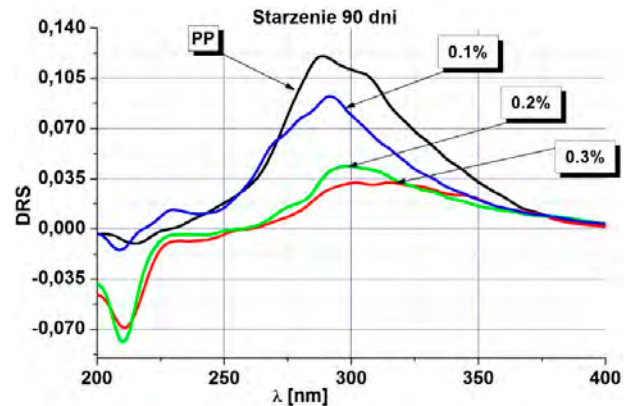
nym stwierdzeniem zmian własności mechanicznych) przyjmuje się bardzo często oznaczaną za pomocą FTIR liczbę grup karbonylowych. Cennym uzupełnieniem tych badań może być DRS. Badania z wykorzystaniem pierwotnego PP pozwoliły zidentyfikować podstawowe pasma w widmach DRS powstające w efekcie radiolizy polimerów.

210 nm	Rodnik nadtlenkowy
238 nm	Grupy karbonylowe w środku łańcucha
295 nm	Grupy karbonylowe w końcu łańcucha

Zjawiska ochronne na etapie postradiacyjnej degradacji badano między innymi z wykorzystaniem pierwotnego PP domieszkowanego polistyrenem, rys. 1.

W nowatorski sposób potraktowano problem przygotowania kompozycji polimerowych, eliminując standardowe dodatki stabilizujące oraz unikając wstępnego utleniania polipropylenu (temperatura pokojowa przygotowania próbek). Stosując cztery rodzaje kompozycji polimerowych typu PP/PS udowodniono ochronny wpływ dodatków aromatycznych zarówno na etapie jonowych produktów radiolizy, jak i procesów postradiacyjnego utleniania. Wyniki te z punktu widzenia wpływu morfologii granicy faz i powierzchni jej rozwinięcia na zjawiska ochronne podsumowano za pomocą oszacowanego zasięgu oddziaływań aromatycznych stabilizatorów. W zależności od formy kontaktu związku aromatycznego i polimeru zmienia się on od 14 do 25 merów.

Tak więc, po raz pierwszy w chemii radiacyjnej polimerów efekty ochronne obserwowano za pomocą metody spektrofotometrii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego. Z analizy widm pokazanych na rys. 1 wynika, że stosunkowo niewielkie ilości PS powodowały bardzo duże obniżenie wydajności utleniania. Można było również śledzić procesy postra-



Rys. 2. Widma DRS dla PP i kompozycji PP/PS po trzech miesiącach starzenia w temperaturze pokojowej

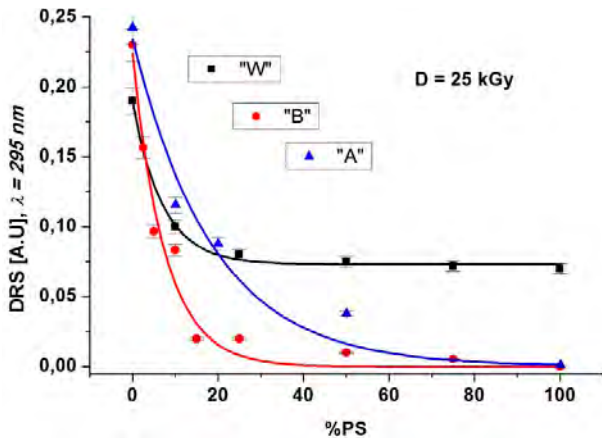
Fig. 2. DRS spectra for PP and PP/PS compositions after three months of aging at room temperature

diacyjnego utleniania powierzchni materiału jednocześnie obserwując zjawiska ochronne na etapie jonowych produktów radiolizy za pomocą chromatografii gazowej. DRS w badaniach oksydegradacji polipropylenu okazał się metodą o dwa rzędy czulszą od tradycyjnie stosowanych metod FTIR, co pozwoliło m.in. obserwować produkty utleniania bezpośrednio po napromieniowaniu. Metoda daje dynamiczny obraz zjawisk towarzyszących degradacji.

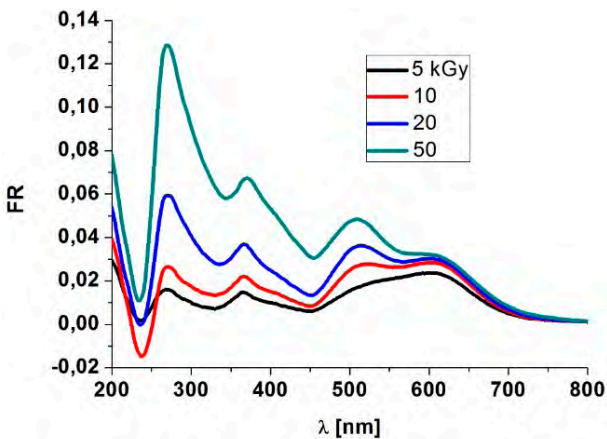
Nie prowadzono szczegółowej analizy produktów utleniania polimerów ograniczając się do badań porównawczych w celu oceny efektu ochronnego. We wszystkich przypadkach wyraźny był wpływ związków aromatycznych na intensywność pasm, które można przypisać grupom karbonylowym. W ocenie wyników należy pamiętać, że proces oksydegradacji PP przebiega również po zakończeniu obróbki radiacyjnej. Bezpośrednio po napromieniowaniu dobrze widoczne są pasma charakterystyczne dla rodników nadtlenkowych i grup karbonylowych w środku łańcucha polimeru, rys. 1. Pasma te zanikają stopniowo, a wbudowują się piki charakterystyczne dla grup karbonylowych na końcu łańcucha polimeru – produktów degradacji, rys. 2.

Kompozyty PP/PS otrzymywano nasączając pierwotny PP: styrenem (A), polistyrenem rozpuszczonym w styrenie (B). Przygotowano również materiał tradycyjną metodą poprzez wytłaczanie ze ślimakowym układem uplastyczniającym. Odstępstwo od addytywności zależności maksimum piku DRS dla długości fali 295 nm od stężenia PS może być miarą efektu ochronnego, rys. 3.

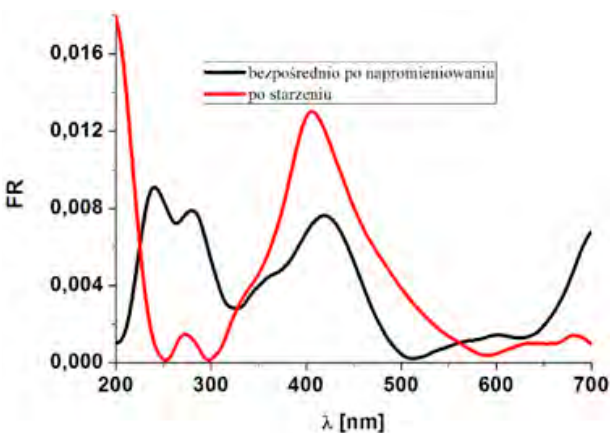
Udowodniono, że główną rolę w zjawiskach ochronnych w chemii radiacyjnej polimerów odgrywa aromatyczny charakter stabilizatorów. Zdolność tych struktur do rozpraszania energii pozwala zapobiegać tworzeniu się makrorodników. W ten sposób można już na pierwotnym etapie jonizacji polimeru zapobiegać jego dalszej oksydegradacji. Związki aromatyczne wykazują



Rys. 3. Zależność intensywności pasm absorpcji charakterystycznych dla produktów degradacji w funkcji zawartości PS w kompozycie PP/PS
Fig. 3. Dependence of the intensity of Characteristic Absorption Bands of degradation products as a function of PS content in the PP/PS composite



Rys. 4. Widma DRS bibuły dla różnych dawek promieniowania
Fig. 4. DRS spectra of the filter paper for different radiation doses



Rys. 5. Widma DRS papieru gazetowego po napromieniowaniu i 30 dniach starzenia w temp. 80°C
Fig. 5. DRS spectra of newspaper paper after irradiation and 30 days of ageing at 80°C

również działanie ochronne w procesach postradiacyjnej degradacji. Zmniejszenie liczby nadtlenków mimo niekiedy ograniczonego działania ochronnego na etapie odrywania atomów wodoru dowodzi, że powodują zmiatanie wolnych rodników lub ich blokowanie w wyniku reakcji szczipiania [5, 6, 7, 8].

Radiacyjna konserwacja papieru

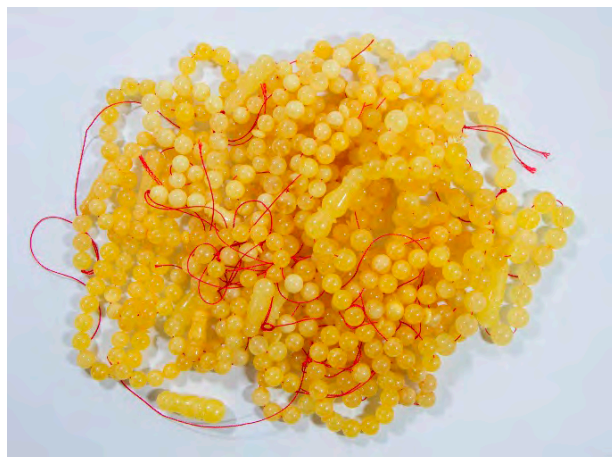
Promieniowanie jonizacyjne stosuje się również do dezynfekcji i dezynsekcji obiektów istotnych dla dziedzictwa kulturowego. Szczególnym przypadkiem jest możliwość ratowania bardzo dużych zbiorów archiwów i bibliotek zalanych np. w wyniku powodzi [9, 10, 11]. Celuloza należy do naturalnych polimerów raczej mało odpornych na działanie promieniowania jonizującego [12, 13]. W radiolizie gorszych gatunków papieru obserwuje się efekt ochronny aromatycznej ligniny. DRS wykorzystano do badania procesów utleniania w trakcie napromieniowania oraz opisu zjawisk postradiacyjnych towarzyszących starzeniu papieru. Podobnie jak dla syntetycznego PP zaobserwowano wzrost intensywności pasm przypisywanych grupom karbonylowym ze wzrostem dawki promieniowania, rys. 4. Proces starzenia spowodował analogicznie zanik pasm charakterystycznych dla produktów utleniania w środku łańcucha i zwiększenie ich intensywności dla produktów degradacji, rys. 5. Dawki promieniowania na poziomie 20 kGy powodują obniżenie właściwości mechanicznych czystego papieru o około 2%. W praktyce w walce z pleśniami nie stosuje się dawek większych niż 8 kGy.

Radiacyjna modyfikacja właściwości morfologicznych?

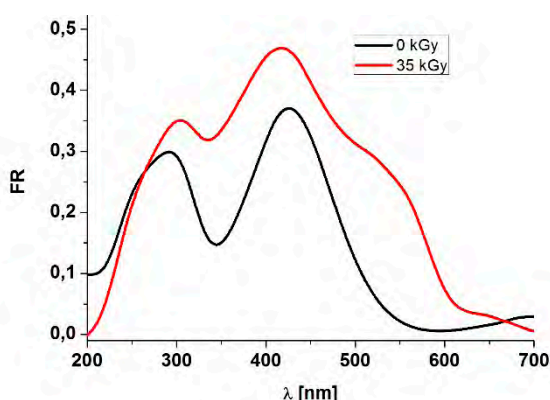
Niezwykle interesującym zagadnieniem w kontekście pomiarów DRS jest postulowana przez niektórych autorów możliwość radiacyjnej modyfikacji właściwości morfologicznych polimerów. Temat ten autor analizował w kontekście radiolizy polipropylenu (PP). Należy podkreślić, że wszystkie sygnalizowane w literaturze zjawiska były obserwowane na granicy błędów pomiarowego i wymagają gruntowniejszych badań. Teoretycznie nie ma, bowiem przesłanek w podstawowej chemii radiacyjnej związków organicznych dla postulowania zmian krystaliczności. Należy rozważyć możliwość artefaktów wynikających np. ze znacznego rozgrzania tworzywa przy dostarczaniu dużej dawki promieniowania elektronowego. Przy takim postępowaniu łatwo o zmianę krystaliczności.

Radioliza bursztynu

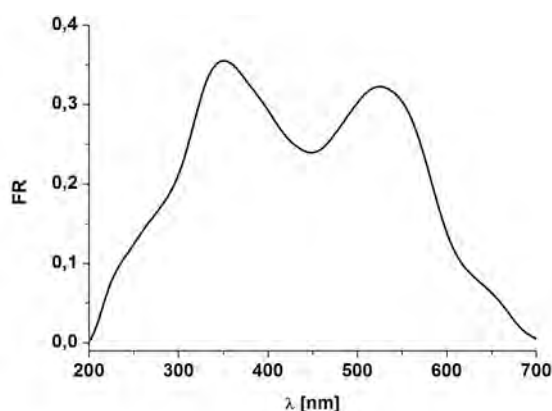
Pod wpływem działania promieniowania jonizującego naturalny aromatyczny polimer, jakim jest bursztyn zmienia barwę. W przypadku bałtyckich odmian



Fot. 2. Bursztyn nienapromieniowany (żółty) i poddany obróbce radiacyjnej (oliwkowy) (fot. IChTJ)
Photo 2. Non-irradiated (yellow) and irradiated (olive) amber (photo INCT)



Rys. 6. Widma DRS bałtyckiego bursztynu przed i po napromieniowaniu dawką 35 kGy za pomocą promieniowania gamma
Fig. 6. DRS spectra of Baltic amber before and after irradiation with a dose of 35 kGy using gamma radiation



Rys. 7. Widmo charakterystyczne dla produktów radiolizy próbki bursztynu
Fig. 7. Characteristic spectrum of the radiolysis products of an amber sample

najczęściej z koloru żółtego na brązowy lub winogronowy, fot. 2. Informacja ta jest ważna z punktu widzenia radiacyjnej konserwacji obiektów o znaczeniu historycznym. Z tych powodów nie zaleca się np. dezynsekcji lub dezynfekcji promieniowaniem jonizującym obiektów istotnych dla dziedzictwa kulturowego zawierających elementy wykonane z bursztynu [14]. Natomiast efekt modyfikacji barwy można wykorzystać w produkcji oryginalnej biżuterii [15]. Warto dodać, że podobne zmiany barwy zachodzą w sposób naturalny w wyniku starzenia. Tak więc obróbka radiacyjna niejako postarza bursztyn o parę milionów lat.

Zjawiska te w sposób jakościowy i ilościowy można badać za pomocą DRS. Przykładowo przedstawiano widma DRS uzyskane dla bursztynu przed i po napromieniowaniu dawką 35 kGy oraz efekt odjęcia obydwu, rys. 6, 7.

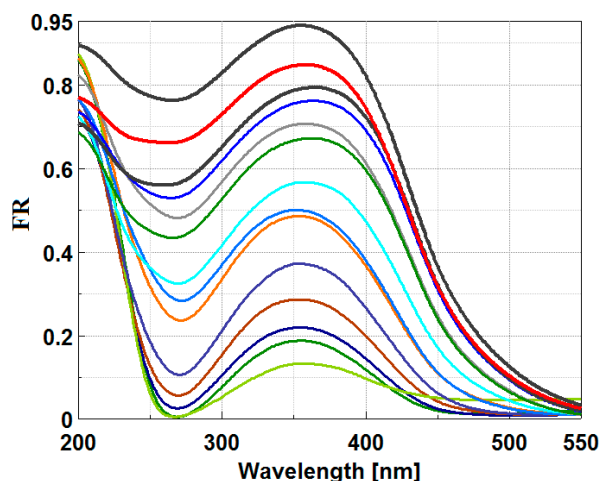
W wyniku radiolizy powstają produkty, których maksima absorpcji przypadają na 330 i 530 nm. Pierwsze pasmo dotyczy ultrafioletu drugie natomiast widzialnego promieniowania przypisywanego barwą od zielonej do żółtej. Jeżeli bursztyn pochłania promienio-

wanie w tym zakresie długości fali to kolory dopełniające (te, które widzimy) będą różnymi odmianami brązu. Prowadzone są dalsze badania nad trwałością barw uzyskanych w wyniku napromieniowania.

Dozymetr DRS/Alanina

Do radiacyjnej modyfikacji polimerów bardzo dużymi dawkami można wykorzystać wiązkę prostą elektronów przyspieszaną w akceleratorze lub rozproszone promieniowanie wokół komercyjnych akceleratorów służących np. do sterylizacji wyrobów medycznych. Drugie rozwiązanie jest ekonomicznie atrakcyjniejsze nie wiąże się, bowiem z dodatkowymi kosztami. W obu przypadkach należy rozwiązać problem oszacowania dużych dawek promieniowania. Nie zawsze zależy nam na dostarczeniu dokładnie określonej dawki, ale jedynie dużej dawki. W przypadku komercyjnego akceleratora nie jesteśmy w stanie z góry określić, jaką dawkę od promieniowania rozproszonego otrzyma materiał po jednym dniu pracy akceleratora. Możemy jednak tę dawkę oszacować za pomocą stosunkowo prostego

analizy i taniego dozymetru DRS/Alanina. W praktyce alaninę np. typu L należy przesiać przez sito w celu ujednoczenia wielkości ziaren. Następnie wyznacza się krzywą kalibracji np. korzystając ze źródła promieniowania gamma. W naszym przypadku była to instalacja produkcji Indyjskiej GC-5000 o mocy dawki pochłoniętej 1,32 kGy/h. Wartość FR dla próbek alaniny mierzono w kuwecie kwarcowej względem wzorca bieli. Maksyma intensywności pasm FR przy długości fali 350 nm są proporcjonalne do dawki. W zakresach 15 – 200 kGy i 190 – 450 kGy zależności maksimum FR (350 nm) są w przybliżeniu prostoliniowe. Dozymetr DRS/Alanina wykorzystywano między innymi do szacowania mocy dawki akceleratora liniowego LAE 13/9. Badania te w kontekście składowania odpadów promieniotwórczych prowadzono w celu oceny radiolitycznej wydajności wydzielania wodoru z polimerów naturalnych i syntetycznych.



Rys. 8. Przykładowe widma absorpcyjne FR alaniny względem wzorca dla dawek od 1 do 450 kGy

Fig. 8. Example FR absorption spectra of alanine relative to white standard for doses from 1 to 450 kGy

Podsumowanie

Wykazano duże zalety metody DRS w badaniach procesów utleniania powierzchni obrabianych radiacyjnie naturalnych i syntetycznych polimerów. Ciekawym doświadczeniem byłoby również zastosowanie DRS w klasycznej chemii do badania procesów foto i termoutleniania. Udowodniono, że stosując metodę chromatografii gazowej równolegle z DRS, możemy wstępnie przewidywać kierunek i wartość zmian odporności radiacyjnej materiałów polimerowych.

Można wyrazić opinię, że wykazana przez wyniki eksperymentalne słuszność teorii ochronnego działania związków aromatycznych w procesach radiolizy polimerów, każe zweryfikować wiele dotychczasowych prac, w których aspekt ten nie był zupełnie brany pod uwagę. Porównanie efektów ochronnych na etapie tworzenia

makrorodników w wyniku oderwania atomu wodoru z efektami ograniczenia postradiacyjnego utleniania sugeruje, że ten pierwszy etap jest równie istotny.

Literatura:

- [1] Z. P. Zagórski, A. Rafalski, Diffuse reflectance spectrophotometry in polypropylene radiolysis study, *Radiation Physics and Chemistry*, 5 (48), 1996, 595-600
- [2] W. Głuszewski: Zjawiska ochronne w chemii radiacyjnej polipropylenu, Praca doktorska, 2008, IChTJ
- [3] W. Głuszewski, Zastosowanie chromatografii gazowej do oznaczania radiolitycznego wodoru cząsteczkowego, którego oddzielenie inicjuje zjawiska wtórne w radiacyjnej modyfikacji polimerów, *Polimery*, 64, 10, 2019, 44-49
- [4] W. Głuszewski, Radioliza w składowiskach odpadów promieniotwórczych, *Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna, Biuletyn Informacyjny Państwowej Agencji Atomistyki*, 2018, 109, 1, 9 – 15
- [5] W. Głuszewski, Postradiacyjna oksydegradacja polimerów, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 3, 2018, 102-104
- [6] Głuszewski W., Zagórski Z.P., Rajkiewicz M.; Protective Effects in Radiation Modification of Elastomers, *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 105, 53-56
- [7] Głuszewski W., Zagórski Z.P., Rajkiewicz M.; Synergistic effects in the processes of crosslinking of elastomers, *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 94, 36-39
- [8] W. Głuszewski, Szybkie elektrony (EB), *Nowa Energia*, 2 (93), 2024, 30-32
- [9] W. Głuszewski, B. Boruc, H. Kubera, D. Abbasowa, The use of DRS and GC to study the effects of ionizing radiation on paper artifacts, *Nukleonika*, 2015, 60, 3, 665
- [10] W. Głuszewski, Radioliza Papieru, *Postępy Techniki Jądrowej*, 2014, 3, 23-25
- [11] Wojciech Głuszewski, Khôi Tran, Laurent Cortella, Dinara Abbasova, Radiacyjna modyfikacja celulozy i konsolidacja radiacyjna, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 3, 2016, 98 - 99
- [12] W. Głuszewski, B. Boruc, H. Kubera, D. Abbasowa, The use of DRS and GC to study the effects of ionizing radiation on paper artifacts, *Nukleonika*, 2015, 60, 3, 665 (15)
- [13] W. Głuszewski, K. Cieśla, Z. Zimek, H. Kubera: Peculiar features of radiation treatment of the packaging materials, *Towaroznawcze problemy jakości*, 2014, 41, 4, 11 – 17 (9)
- [14] W. Głuszewski, Features of radiation conservation of high collections of objects about of historical interest, *Journal of Heritage Conservation*, 2015, 41, 84 – 91 (13)
- [15] W. Głuszewski, Wykorzystanie w technice radiacyjnej rozproszonego promieniowania wokół skanera przemysłowego akceleratora elektronów, *Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna* 1 (131), 2024, 25-29
- [16] W. Głuszewski, Zastosowanie spektroskopii odbiciowej w zakresie ultrafioletowym i widzialnym DRS (UV/Vis) w dozymetrii dużych dawek promieniowania jonizującego, *Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna*, 2024, 4 (134), 57-62

dr Wojciech Głuszewski,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa