

# RADIACYJNIE MODYFIKOWANE POLIETYLENOWE SZNURY DYLATACYJNE

## RADIATION MODIFIED POLYETHYLENE EXPANSION CORDES

Wojciech Głuszewski

**Streszczenie:** Dylatacje to celowo utworzone szczeliny w konstrukcji budowlanej, których zadaniem jest zapobieganie nadmiernym naprężeniom, spowodowanym zmianami temperatury oraz obciążeniami eksploatacyjnymi. Do wykonania dylatacji można stosować sznury o okrągłym przekroju wykonane z pianki polietylenowej. W przypadku mas budowlanych wylewanych na gorąco (np. asfalt) kord dylatacyjny powinien w czasie około 10 minut wytrzymać temperaturę do 210°C. Zbadano możliwości podniesienia termicznej odporności handlowych polietylenowych materiałów izolacyjnych poprzez radiacyjne sieciowanie. Wykorzystano polietylen spieniany zarówno metodami fizycznymi, jak i chemicznymi. Do modyfikacji właściwości użytkowych materiału komórkowego użyto wiązki elektronów i promieniowanie gamma. Zwrócono uwagę na radiolizę gazu obecnego w zamkniętych komórkach pianek. Może on w reakcjach z makrorodnikami na polietylenowych łańcuchach podnosić walory termiczne materiału.

**Abstract:** Expansion joints are intentionally created gaps in the building structure, the purpose of which is to prevent excessive stresses caused by temperature changes and operational loads. Round cords made of polyethylene foam can be used to make expansion joints. In the case of hot-poured building materials (e.g. asphalt), the expansion cord should withstand temperatures up to 210°C for about 10 minutes. The possibilities of increasing the thermal resistance of commercial polyethylene insulating materials through radiation cross-linking were investigated. Polyethylene foamed using both physical and chemical methods was used. Electron beams and gamma radiation were used to modify the functional properties of the cellular material. Attention was paid to the radiolysis of gas present in closed foam cells. In reactions with macroradicals on polyethylene chains, it can increase the thermal properties of the material.

**Słowa kluczowe:** kordy dylatacyjne, polietylenowe pianki, radiacyjne sieciowanie, wiązka elektronów

**Keywords:** expansion cords, polyethylene foams, radiation cross-linking, electron beam

### Wstęp

Unikatową cechą radiacyjnych technologii jest możliwość sieciowania polimerów w dowolnej temperaturze bez użycia siarki lub nadtlenków. Jest to technika szybka i łatwa do kontroli wielkością dawki pochłoniętej promieniowania [1]. Modyfikacji można poddawać wyrób po jego uformowaniu.

Zbadano możliwość wykorzystania wiązki elektronów i promieniowania gamma do zwiększenia odporności termicznej polietylenowych materiałów komórkowych w produkcji dylatacyjnych sznurów. Kordy do mas wylewanych na zimno są odporne na temperatury do 90°C. Przy wlewaniu asfaltu wałek podpierający musi wytrzymać w czasie około 10 minut temperaturę do 220°C. Na właściwości radiacyjnie modyfikowanego materiału komórkowego mają wpływ: rodzaj tworzywa polimerowego, sposób spieniania oraz warunki napromieniowania [2].

### Radioliza polimeru

Pierwotnym efektem działania jonizującego promieniowania na poliolefinowe polimery jest ode-

rwanie atomu wodoru i powstanie wolnego rodnika. W powietrzu makrorodnik jest atakowany przez tlen, który zapoczątkowuje procesy postradiacyjnej degradacji. Reakcją konkurencyjną dla utleniania jest rekombinacja wolnych rodników z utworzeniem wiązania poprzecznego. Zastosowanie do porowania polimeru gazu obojętnego zwiększa w zamkniętych komórkach wydajność procesu sieciowania. Są to, więc warunki sprzyjające lepszemu zamknięciu porów i zwiększeniu odporności termicznej. Dodatkowo można modyfikować skład gazu w taki sposób, aby zwiększyć wydajność sieciowania. Jest to ciekawy aspekt radiacyjnej modyfikacji kordów dylatacyjnych, który wymaga jednak przeprowadzenia prac eksperymentalnych.

Na rynku dostępnych jest obecnie wiele rodzajów polietylenu oferowanych przez różnych producentów. Jak wybrać polimer najlepszy do sieciowania? Bardzo pomocne może być wstępne określenie radiacyjnej wydajności wydzielania wodoru [3]. Im więcej wolnych rodników (większe  $G_{H_2}$ ), tym większe prawdopodobieństwo tworzenia wiązań poprzecznych. Przy zastosowaniu układu chromatograficznego z kolumną pakowaną, detektorem ciepłno – przewodnościowym i argonem, jako gazem nośnym w tym samym pomia-

rze oznacza się również wydajność pochłaniania przez polimer tlenu. Należy dodać, że procesy postradacyjnego utleniania mają charakter łańcuchowy stąd relatywnie duże w porównaniu z wydajnością wydzielenia wodoru wartości  $GO_2$ . Dobrze z punktu widzenia sieciowania jest, kiedy stosunek  $GH_2/GO_2$  jest jak największy. W przypadku materiałów komórkowych problem oksydegradacji dotyczy w zasadzie jedynie powierzchni materiału. Analizując wyniki w podanym przykładzie najlepszym wyborem byłby polietylen Borealis FA 3220.

### Obróbka radiacyjna

W badaniach zastosowano dwa rodzaje promieniowań jonizujących o różnej mocy dawki. Wiązka elektronów (10 kW) to moc dawki rzędu 14 000 kGy/h. Promieniowanie gamma z laboratoryjnej instalacji kobaltowej GC 5000 małało w czasie w granicach 2,5-2,4 kGy/h. Z fizycznego punktu widzenia  $^{60}Co$  jest  $\beta$  radioaktywnym izotopem, a źródło promieniowania gamma stanowi wzbudzony produkt jego rozpadu  $^{60}Ni^*$ . W celu opisu zjawisk postradacyjnego utleniania polimerów część próbek napromieniowywano w atmosferze beztlenowej (w azocie).

### Radioliza polietylenu

Chemiczne zjawiska w tzw. gniazdach jonizacji zachodzą podobnie niezależnie od rodzaju zastosowanego promieniowania. Jeżeli ograniczymy się jedynie do gniazd jednojonizacyjnych (80% przekazanej energii) pierwotnym efektem jest wybitego elektronu i powstanie stanów zbudzonych. Tak więc, praktycznie cała energia zarówno w przypadku wiązki elektronów jak i promieniowania gamma jest przekazywana przez wtórne elektrony. Praktycznym skutkiem tworzenia stanów zbudzonych jest w przypadku polimerów oderwanie atomu wodoru [4]. Wartości radiolitycznej wydajności  $GH_2$  praktycznie nie zależą od rodzaju promieniowania. Na procesy postradacyjnego utleniania duży wpływ ma czas napromieniowywania. Jego wydłużenie w przypadku zastosowania promieniowania gamma zamiast wiązki elektronów zwiększa wydajność dyfuzji tlenu do materiału.

Różnice w podatności polimeru na sieciowanie związane są z masą molekularną polimeru oraz rodzajem antyutleniaaczy i fotostabilizatorów. Te ostatnie są najczęściej związkami aromatycznymi i wykazują w radiolizie tzw. efekt ochronny [5]. Zwykle producenci nie podają rodzaju i ilości dodatków stabilizujących i jedynym sposobem oceny polimerów jest eksperymentalne porównanie wartości  $GH_2$  i  $GO_2$ .

Różne sposoby dostarczania dawki promieniowania pokazują, że ograniczenie czasu między kolejnymi napromieniowaniami zmniejsza wydajność postradacyjnego utleniania, a więc w konsekwencji zwiększa prawdopodobieństwo sieciowania.

**Tabela 1.** Oznaczono radiacyjne wydajności wydzielenia wodoru i postradacyjnego utleniania po dawce 40 kGy przy jednorazowym (R) i dwukrotnym napromieniowaniu (2R) dawkami 20 kGy wiązką elektronów

**Table 1.** Radiation efficiencies of hydrogen evolution and post-radiation oxidation after a dose of 40 kGy were determined with single (R) and double irradiation (2R) with doses of 20 kGy with an electron beam

PE	EB			
	$GH_2$		$-GO_2$	
	$\mu\text{mol/J}$			
	R	2R	R	2R
DFDA-7540 Natural	0,436	0,425	0,237	0,265
Borealis FT 3030	0,422	0,393	0,150	0,211
Bralen RB 0323	0,443	0,452	0,245	0,267
Borealis FA 3220	0,502	0,505	0,217	0,229
Borealis FT 5230	0,416	0,484	0,209	0,271
Liten PL10	0,486	0,413	0,256	0,287
Lupolen 2012d	0,413	0,431	0,335	0,393

**Tabela 2.** Oznaczono radiacyjne wydajności wydzielenia wodoru i postradacyjnego utleniania po dawce 40 kGy przy jednorazowym napromieniowaniu ( $\gamma$ ) i dwukrotnym napromieniowaniu dawką 20 kGy (EB+ $\gamma$ ). Próbki modyfikowano promieniowaniem gamma oraz wiązką elektronów (EB) i promieniowaniem gamma

**Table 2.** Radiation efficiencies of hydrogen evolution and post-radiation oxidation after a dose of 40 kGy were determined with a single irradiation ( $\gamma$ ) and two-time irradiation with a dose of 20 kGy (EB+ $\gamma$ ). The samples were modified with gamma radiation, electron beam (EB) and gamma radiation

PE	$\gamma$			
	$GH_2$		$-GO_2$	
	$\mu\text{mol/J}$			
	$\gamma$	EB+ $\gamma$	$\gamma$	EB+ $\gamma$
DFDA-7540 Natural	0,478	0,490	0,644	0,660
Borealis FT 3030	0,391	0,488	0,514	0,664
Bralen RB 0323	0,457	0,501	0,453	0,567
Borealis FA 3220	0,503	0,471	0,457	0,478
Borealis FT 5230	0,424	0,453	0,509	0,660
Liten PL10	0,388	0,386	0,332	0,429
Lupolen 2012d	0,389	0,353	0,425	0,510

## Spienianie polietylenu

Proces porowania tworzyw sztucznych przeobraża się w celu uzyskania interesujących właściwości fizycznych i technologicznych tj.: obniżenia masy produktu, obniżenia kosztów, zmniejszenia zużycia materiałów, poprawy właściwości tłumiących hałas i ciepło, a także otrzymania produktów o nowych zastosowaniach. Spienianie może przebiegać na cztery sposoby: chemicznie bez sieciowania, chemicznie z sieciowaniem, fizycznie ze wstępnym mieszanym oraz fizycznie z bezpośrednim odgazowaniem.

Polietylen można fizycznie porować z obojętnymi gazami (np. propano-butanem,  $N_2$  lub  $CO_2$ ). Do gazów dodawane są inne substancje uszlachetniające tworzywo bądź wpływające na jego właściwości. W przypadku kordów odpornych termicznie materiał powinien mieć zamknięto-komórkową strukturę. Gaz znajdujący się w piance również ulega radiolizie, a w przypadku np. propano-butanu może uczestniczyć w reakcjach z wolnymi rodnikami. Jest to interesujący wymagający dodatkowych badań temat w kontekście radiacyjnego sieciowania polietylenowych materiałów komórkowych [6].

Polietylenowe pianki chemicznie porowane wytwarzane są w czteroetapowym procesie. Pierwszy obejmuje uzyskanie mieszaniny (w postaci granulatu): polimeru, środka sieciującego, chemicznego środka porującego, dodatków wspomagających proces sieciowania, środków ograniczających palność itp. W przypadku pianek otrzymywanych z wykorzystaniem radiacyjnego sieciowania mieszanina wyjściowa, z której otrzymywany jest granulak, składa się z: polimeru, chemicznego środka porującego, środka wspomagającego sieciowanie tj. tlenku cynku, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, a także innych dodatków. Etap ten przeprowadza się w wyciarkach lub mieszalnikach w odpowiednich warunkach temperaturowych (powyżej temperatury topnienia polimeru, ale poniżej temperatury rozkładu środka porującego).

W drugim etapie z otrzymanego granulatu wytwarza się produkt pośredni np. wałek lub folię. Otrzymany w ten sposób materiał poddawany jest procesowi sieciowania. Następnie zmodyfikowane tworzywo ekspanduje się powyżej temperatury rozkładu środka porującego w procesie ciśnieniowym, bezciśnieniowym lub próżniowo [7].

We wcześniejszych badaniach porównaliśmy właściwości pianek otrzymanych poprzez chemiczne i radiacyjne sieciowanie. Można te wyniki wykorzystać w kontekście wałków dylatacyjnych. Należy w szczególności sprawdzić, czy z punktu widzenia odporności termicznej pianki lepiej zmniejszyć wielkość komórek (sieciowanie radiacyjne), czy zwiększyć stopień sieciowania (sieciowanie chemiczne). Należy jednak pamiętać, że gęstość wiązań poprzecznych można zawsze zwiększyć dodatkowym radiacyjnym sieciowaniem po uformowaniu wyrobu [8].

## Warunki eksperymentów

Do wstępnych badań zastosowano handlowo dostępną polietylenową piankę sieciowaną fizycznie za pomocą propano-butanu. Próbkę pianek napromieniowywano wiązką elektronów przyspieszaną w akceleratorze Elektronika 10/10 (moc dawki 14 000 kGy/h) lub promieniowaniem gamma ze źródła kobaltowego GC 5000 o mocy dawki około 2 kG/h. Obróbkę radiacyjną prowadzono w atmosferze powietrza. Zastosowano dawki pochłoniętego promieniowania: 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 kGy. Odcinki izolacyjnego materiału z pianki sieciowanej radiacyjnie i dla porównania nienapromieniowanej umieszczano w suszarce w temperaturze 200°C i ogrzewano w czasie 10 minut. Obserwowano zmiany w wyglądzie materiałów. Próbkę nienapromieniowaną już po 5 minutach ulegała stopieniu i traciła pierwotny kształt. Materiały sieciowane radiacyjnie dawką powyżej 40 kGy w tych warunkach praktycznie nie ulegały deformacji, fot. 1.

**Tabela 3.** Porównanie polietylenowych materiałów komórkowych otrzymanych poprzez spienianie chemiczne z: sieciowaniem radiacyjnym i chemicznym

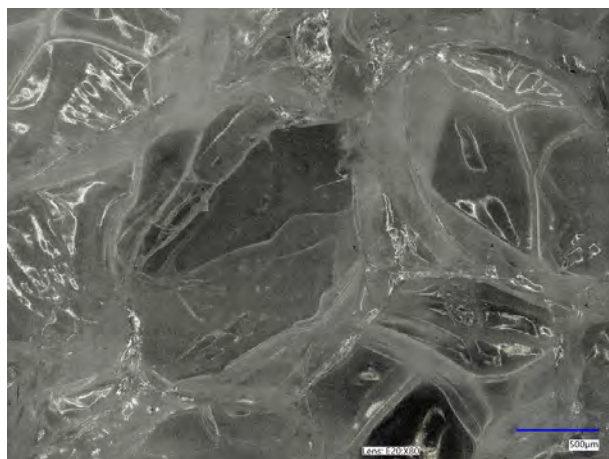
**Table 3.** Comparison of polyethylene cellular materials obtained by chemical foaming with: radiation and chemical cross-linking

Parametry	Sieciowanie radiacyjne	Sieciowanie chemiczne
Kontrola procesu	Łatwa	Skomplikowana
Szybkość produkcji	Duża	Mała
Urządzenie (linia produkcyjna)	Raczej proste	Proste
Koszt	Zmniejsza 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



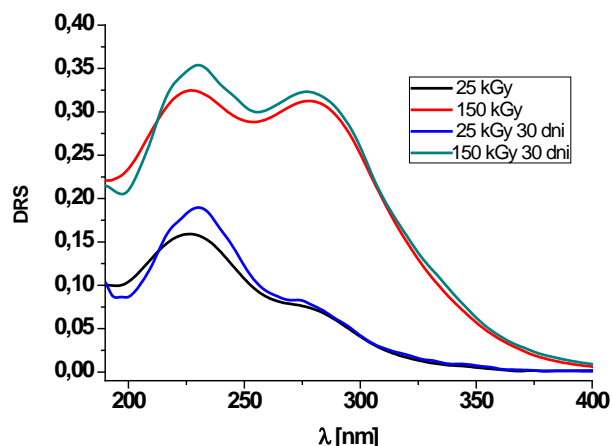
**Fot. 1.** Próbkę polietylenowej pianki: nienapromieniowanej i modyfikowanej radiacyjnie dawką 50 kGy po wygrzewaniu przez 10 minut w temperaturze 195°C

**Photo 1.** Samples of polyethylene foam: unirradiated and modified with a dose of 50 kGy after heating for 10 minutes at a temperature of 195°C



**Fot. 2.** Widok przekroju poprzecznego pianki polietylenowej sieciowanej radiacyjnie dawką 50 kGy.

**Photo 2.** Cross-sectional view of polyethylene foam cross-linked by radiation with a dose of 50 kGy.



**Rys. 1.** Wpływ dawki promieniowania gamma i starzenia na procesy postradiacyjnej degradacji napromieniowanych pianek

**Fig. 1.** The influence of gamma radiation dose and aging time on post-radiation degradation processes of irradiated foams

Wygląd polietylenowych materiałów komórkowych badano za pomocą cyfrowego mikroskopu Keyence VHX-7000 dedykowanego do obserwacji nierównych powierzchni i obiektów trójwymiarowych, fot. 2. Wyraźny obraz uzyskuje się dzięki dużej głębi ostrości i dużej odległości obserwacji. Kompleksowy system sterowania zapewnia jakość obrazu w wysokiej rozdzielczości dorównującej skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

W celu opisu zjawisk postradiacyjnego utleniania powierzchni materiałów porowatych napromienowano je dawkami 25 i 150 kGy w powietrzu i analizowano za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS) [9]. Obserwowano intensywność pasm przypisywanych grupom karbonylowych, rys. 1. Badania powtórzono po mie-

siącu starzenia próbek w temperaturze pokojowej. Od widm próbek napromieniowanych odejmowano widma tych samych próbek przed napromienowaniem. Uzyskano w ten sposób obrazy jedynie produktów powstałych w wyniku radiolizy.

## Wnioski

Radiacyjne usieciowanie polietylenowej pianki radykalnie zwiększa jej odporność termiczną. Otrzymany w ten sposób materiał może spełnić wymagania stawiane sznurom dylatacyjnym do mas bitumicznych wylewanych na gorąco. Dobre wyniki uzyskano już dla dawki 50 kGy. Dalsze zwiększanie dawki promieniowania nie zmieniało znacząco wytrzymałości termicznej materiału.

Ze względu na brak tlenu w komórkach materiału porowatego wpływ na sieciowanie mocy dawki i warunków napromienowania (obróbka radiacyjna w azocie) był niewielki.

Potencjalnie można zwiększyć termiczną odporność dylatacyjnych walców poprzez modyfikację składu materiału polimerowego i użycie różnych gazów spienających. Należałoby w szczególności zwrócić uwagę na radiolizę ekspandującego gazu w reakcjach sieciowania wewnątrz komórek.

Widma DRS powierzchni napromienianych materiałów wykazują pasma charakterystyczne dla grup karbonylowych w środku łańcucha (230 nm) i na końcu łańcucha (280 nm). W tym drugim przypadku są to w dużej części produkty powstałe w wyniku degradacji polimerowych łańcuchów. Zwiększenie dawki promieniowania podnosi udział pasm charakterystycznych dla produktów utleniania w szczególności dla grup karbonylowych powstających po postradiacyjnej oksydegradacji.

Koszt obróbki radiacyjnej za pomocą wiązki elektronów przy dawce 50 kGy oszacowano na 10 zł za kilogram polietylenowego kordu.

Kompleksowe badania radiolizy w obrębie komórek porowatego polimeru pozwolą opracować tworzywo o optymalnych właściwościach z punktu widzenia odporności termicznej dylatacyjnych kordów.

dr inż. Wojciech Jerzy Głuszewski,  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,  
Warszawa

#### Literatura:

- [1] W. Głuszewski. Zastosowania radiolizy polimerów w energetyce, *Nowa Energia*, 2022, 1, 49-51
- [2] W. Głuszewski, Radioliza biodegradowalnych materiałów komórkowych PLA/PCL, *Wyroby Medyczne*, 2023, 1 (25), 28-31
- [3] W. Głuszewski, The use of gas chromatography for the determination of radiolytic molecular hydrogen, the detachment of which initiates secondary phenomena in the radiation modification of polymers, *Polimery*, 2019, 64, 10, 44-49
- [4] W. Głuszewski, Od radiacyjnej sterylizacji do modyfikacji polimerów, *Postępy Techniki Jądrowej*, 2023, 3, (66), 21-27
- [5] W. Głuszewski, Efekty ochronne w radiolizie naturalnych i syntetycznych polimerów, *Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna*, 2022, 1, 123, 22-26
- [6] Aneta Raszewska-Kaczor, Wojciech Głuszewski, Andrzej Stasiak, Zastosowanie radiacyjnego sieciowania w produkcji polietylenowych pianek, *Tworzywa Sztuczne w Przemyśle*, 5, 2016, 47-48
- [7] W. Głuszewski, A. Stasiak, A. Raszewska-Kaczor, D. Kaczor, Effect of polyethylene crosslinking for properties of foams, *Nukleonika*, 2018, 63, (3), 81-85
- [8] W. Głuszewski, Z. P. Zagórski, M. Rajkiewicz, Synergistic effects in the processes of crosslinking of elastomers, *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 94, 36-39
- [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



## INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ NA WYSTAWIE IWIS 2023



W dniach 12-14 grudnia 2023 r. odbyła się 17 edycja Międzynarodowej Warszawskiej Wystawy Wynalazków IWIS. Wystawa ta została połączona ze Światowym Konkursem Wynalazków Chemicznych zorganizowanym przez Międzynarodową Federację

Stowarzyszeń Wynalazców (IFIA) oraz Stowarzyszeniem Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów.

IWIS jest jednym z największych w Europie międzynarodowym wydarzeniem, prezentującym najnowsze osiągnięcia związane z innowacyjnością i wynalazczością.

O randze tej wystawy świadczy fakt, że w ubiegłym roku polscy i zagraniczni wynalazcy przedstawili na niej ponad 400 nowatorskich rozwiązań technicznych.

Tegoroczna wystawa IWIS odbyła się w formie tradycyjnej, stacjonarnej i również wzbudziła duże zainteresowanie. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej zaprezentował dwa wynalazki, które zostały wysoko ocenione i nagrodzone medalami przez międzynarodowe jury.

**Medal złoty** został przyznany za wynalazek: Zmodyfikowane cząsteczki antybiotyków z grupy cefalosporyn oraz diagnostyczne radiofarmaceutyki do



Fot. 1. Stoisko Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej

obrazowania infekcji bakteryjnych oparte na tych cząsteczkach, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowanie (*Modified cephalosporin antibiotic molecules and diagnostic radiopharmaceuticals based on these molecules for imaging bacterial infections, their preparation and use*).

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie radiofarmaceutyku diagnostycznego do obrazowania infekcji powodowanych przez bakterie G+ i G-, zwłaszcza do obrazowania i diagnostyki infekcji związanych z zespołem stopy cukrzycowej.

Autorzy: dr Przemysław Koźmiński; dr hab. Ewa Gniazdowska, prof. IChTJ; dr Paweł Halik; mgr Kinga Żelechowska-Matysiak.

**Medal brązowy** przyznano za wynalazek: Koniugat trastuzumab-emtanzyna znakowany izotopowo o właściwościach przeciwnowotworowych, sposób