

Dr inż. Wojciech Głuszewski, w.gluszewski@ichtj.waw.pl



RADIACYJNA POLIMERYZACJA I MODYFIKACJA POLIMERÓW

Sterylizacja Radiacyjna Wyrobów Medycznych



Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

SUR L'ÉTUDE DES COURBES DE PROBABILITÉ RELATIVES
À L'ACTION DES RAYONS X SUR LES BACILLES*1

Cette Note est un complément théorique à l'exposé des recherches de F. Holweck et de A. Lacassagne sur l'action bactéricide des rayons X (voir ci-dessus). J'admets avec F. Holweck que, pour détruire un bacille, il est nécessaire que la *zone sensible* de celui-ci absorbe un nombre s minimum de quanta d'une fréquence déterminée; s est le *seuil* de l'effet pour une radiation donnée et un bacille donné². Soient u le volume de la zone sensible, δ sa surface exposée aux rayons, a sa profondeur; si la culture reçoit x quanta par unité de surface, le nombre moyen de quanta absorbés par la zone est $v = \int \mu \delta dx = \mu \mu x$, où μ est le coefficient d'absorption (μx est supposé faible). La probabilité P_n pour l'absorption de n quanta et la probabilité P de survie (ou proportion de survivants) sont alors données par les formules bien connues

$$P_n = \frac{v^n e^{-v}}{n!}, \quad P = \sum_0^{s-1} \frac{v^n e^{-v}}{n!}.$$

Quand $s = 1$, on trouve $P = e^{-v}$. En représentant $\log P$ en fonction de v , on obtient une droite dont la pente permet de déterminer u .

Quand $s > 1$, P n'est pas une fonction exponentielle simple. En représentant P ou $\log P$ en fonction de v pour diverses valeurs de s , on obtient une série de courbes qu'on a utilisées pour déterminer s et u , en essayant de superposer, par changement d'échelle des abscisses, la courbe expérimentale à l'une des courbes théoriques.

* [Note de Mme P. Curie, *Compt. rend.*, 198, 202 (1929) — ed.].

¹ Séance du 26 décembre 1928.

² La notion de «seuil» demande une discussion qui ne peut prendre place dans cette Note.

On a représenté dans la figure les courbes $P = F(v)$ pour quelques valeurs de s , inscrites à côté des courbes, et la courbe $\varphi(p)$. On a utilisé pour les abscisses p la même échelle que pour les abscisses v .

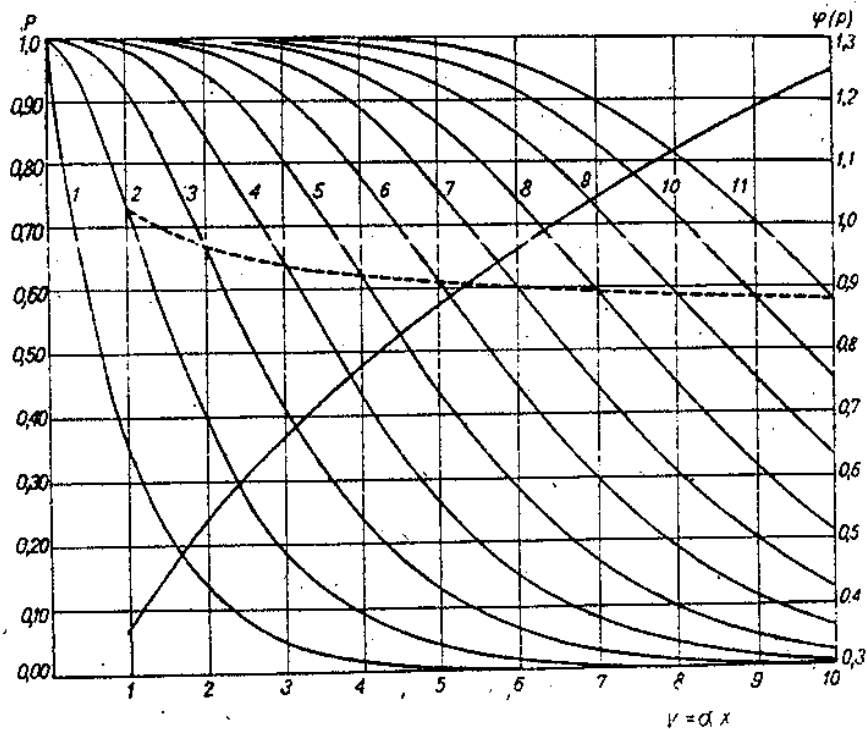


Fig. 1

Signalons enfin que l'ordonnée P du point d'inflexion est aussi une fonction de p donnée par la formule

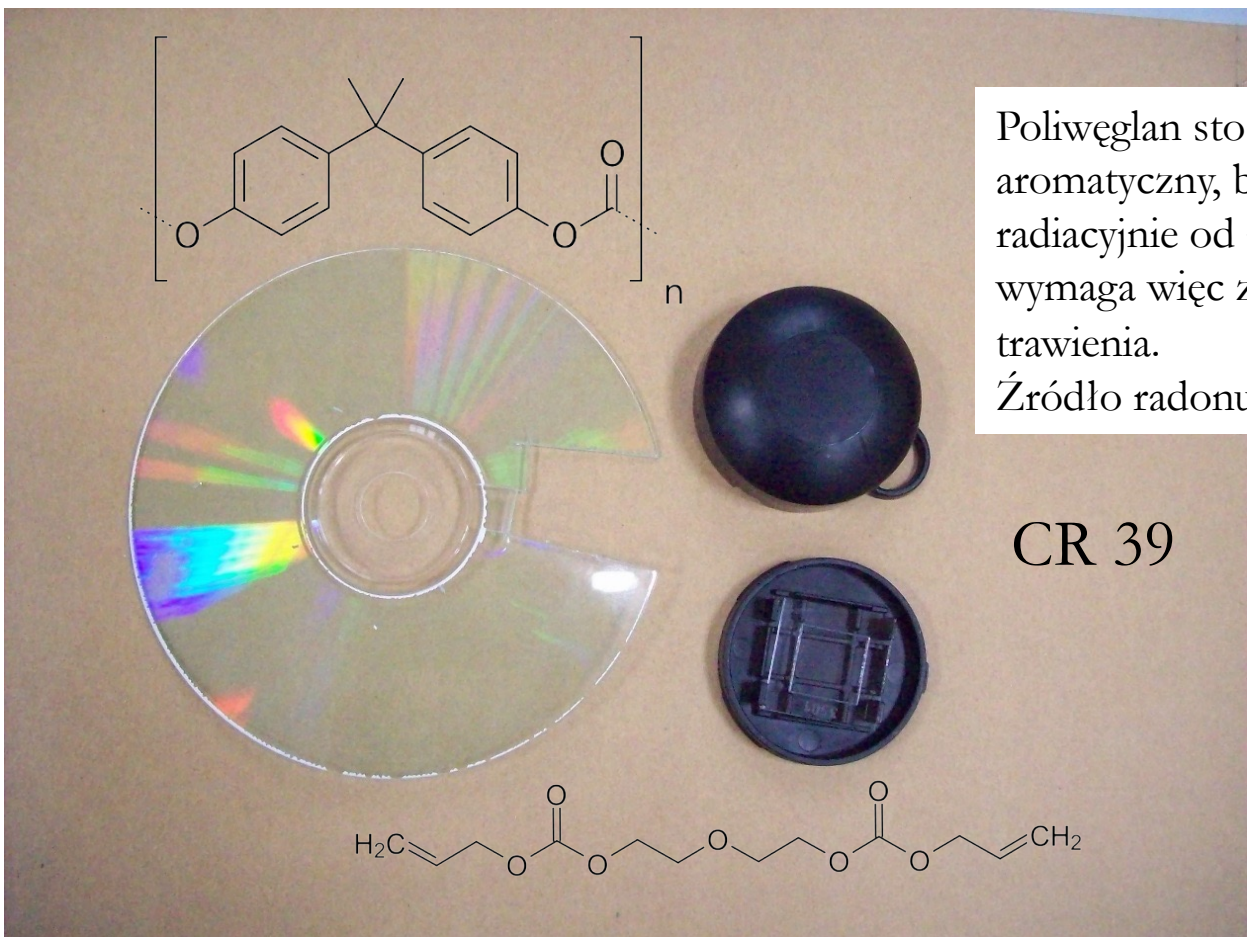
$$P_p = \left(1 + \frac{p}{1} + \frac{p^2}{2!} + \dots + \frac{p^p}{p!}\right) e^{-p} = \psi(p).$$

Cette fonction est représentée sur la figure par une ligne en pointillés; on voit que, sauf au début, $\psi(p)$ varie très peu avec p , et que l'emploi de la fonction φ paraît préférable.

W 2019 r. do prawa polskiego została zaimplementowana Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 2013/59/EURATOM (tak zwana BSS) wymagająca czynnej ochrony przed stężeniami radonu powyżej 300 Bq/m³.

222 Rn 86	3,8 dnia	²¹⁸ Po	α	3 min
	α	²¹⁴ Pb	β, γ	27 min
		²¹⁴ Bi	β, γ	20 min
		²¹⁴ Po	α	165 μs

220 Rn 86	53 s	²¹⁶ Po	α	0,15 s
	α	²¹² Pb	β, γ	11 h
		²¹² Bi	α, β, γ	61 min
		²¹² Po	α	298 ns

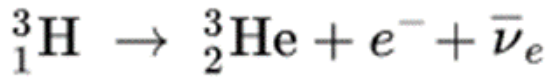


Poliwęglan stosowany do produkcji CD to związek aromatyczny, blisko 100 razy bardziej odporny radiacyjnie od alifatycznej odmiany CR 39. PC z CD wymaga więc znacznie ostrzejszych warunków trawienia.
 Źródło radonu (zabytkowy emanatora radonu 5 $\mu\text{Ci Ra}$)

CR 39



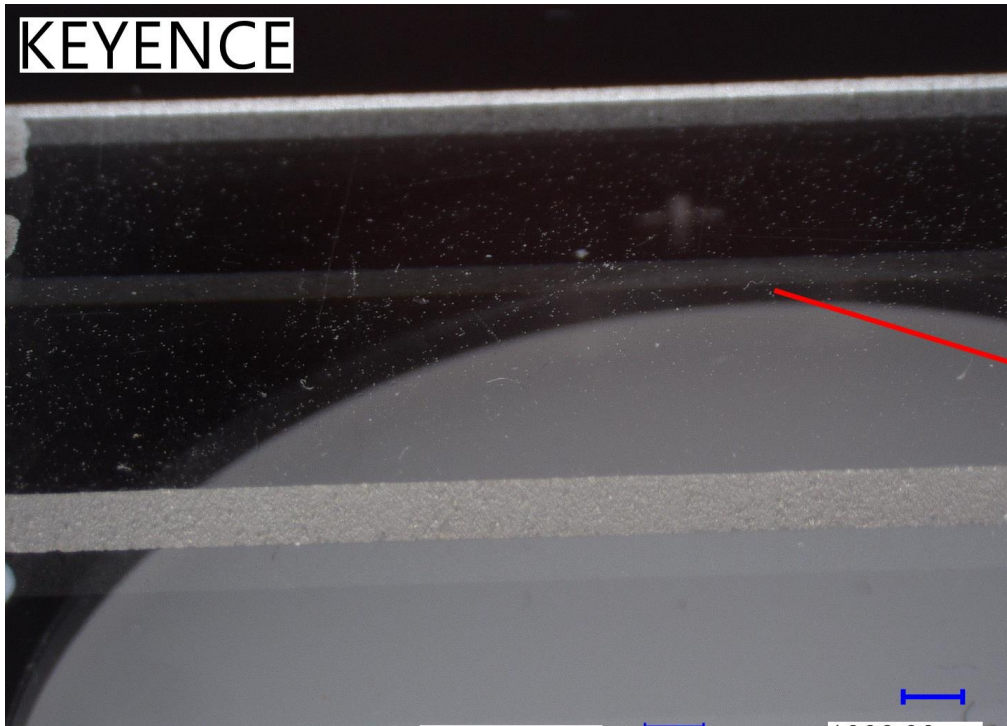
Woda trytowa



Energia przemiany 18,6 keV,
 energia elektronów średnio 5,7 keV



KEYENCE



Lens: Z20:X20

Tilt angle: 56

1000.00µm

1000.00µm



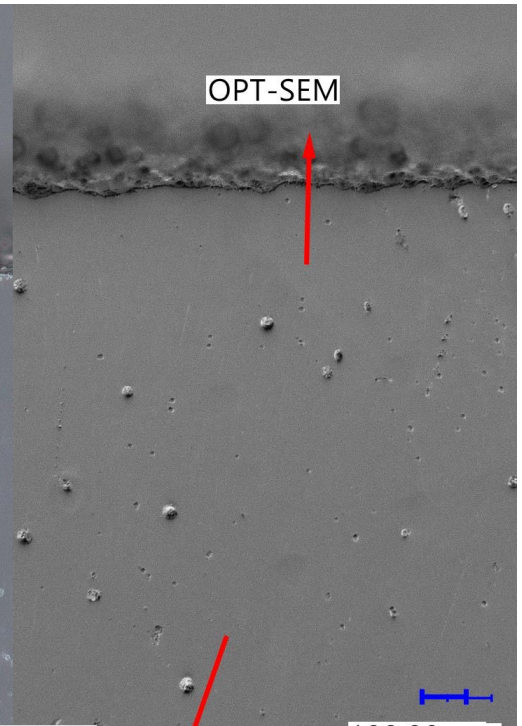
bez opcji OPT-TEM

Lens: Z20:X150

Tilt angle: 0

100.00µm

Tilt angle: 0



OPT-SEM

Tilt angle: 0

100.00µm

automatyczne zliczanie

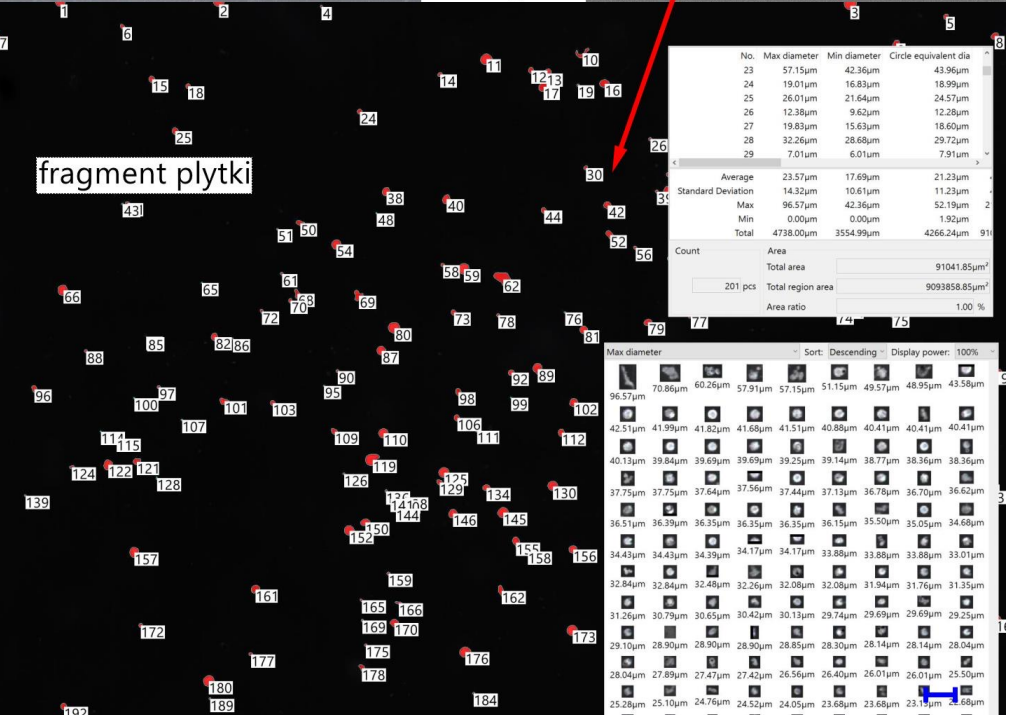
cała płytka



No.	Max diameter	Min diameter	Circle equivalent dia	
1	36.21µm	0.00µm	22.84µm	
2	0.00µm	0.00µm	10.21µm	
3	18.10µm	0.00µm	17.69µm	
4	200.99µm	109.04µm	114.66µm	
5	138.47µm	36.21µm	80.43µm	
6	100.00µm	36.21µm	69.35µm	
7	144.84µm	18.10µm	66.20µm	
Average	73.93µm	46.90µm	63.94µm	
Standard Deviation	56.52µm	24.99µm	29.84µm	
Max	537.66µm	234.82µm	210.33µm	
Min	0.00µm	0.00µm	10.21µm	
Total	337100.91µm	213863.49µm	291548.19µm	
Count	Area	Total area	17829741.66µm ²	
4560 pcs	Total region area	2212462255.69µm ²	Area ratio	0.81 %

Max diameter	Sort: Descending	Display power: 100%
454.51µm	453.43µm	447.15µm
441.34µm	437.23µm	435.26µm
412.25µm	409.66µm	409.66µm
408.96µm	395.20µm	391.66µm
390.93µm	389.67µm	389.67µm
389.67µm	389.67µm	389.67µm
380.73µm	372.13µm	371.58µm
371.58µm	371.14µm	366.14µm
364.91µm	364.46µm	363.90µm
362.54µm	360.39µm	358.66µm
358.66µm	358.11µm	354.89µm
354.89µm	354.06µm	351.53µm
347.76µm	345.89µm	345.89µm
329.01µm	327.01µm	326.38µm
325.00µm	321.45µm	314.86µm
314.86µm	308.31µm	305.37µm
304.30µm	302.13µm	300.91µm
292.21µm	291.93µm	289.81µm
289.81µm	289.25µm	288.68µm
288.68µm	287.68µm	287.54µm
284.25µm	284.10µm	284.10µm
284.10µm	283.38µm	281.93µm
280.77µm	279.60µm	278.95µm
278.95µm	278.87µm	273.97µm
268.07µm	266.23µm	265.00µm
265.00µm	263.51µm	262.61µm
262.61µm	260.64µm	259.22µm
256.04µm	256.04µm	255.07µm
254.91µm	254.91µm	254.91µm
254.91µm	254.91µm	254.91µm

fragment płytki



No.	Max diameter	Min diameter	Circle equivalent dia	
23	57.15µm	42.36µm	43.96µm	
24	19.01µm	16.83µm	18.99µm	
25	26.01µm	21.64µm	24.57µm	
26	12.38µm	9.62µm	12.28µm	
27	19.83µm	15.63µm	18.60µm	
28	32.26µm	28.68µm	29.72µm	
29	7.01µm	6.01µm	7.91µm	
Average	23.57µm	17.69µm	21.23µm	
Standard Deviation	14.33µm	10.61µm	11.23µm	
Max	96.57µm	42.36µm	52.19µm	
Min	0.00µm	0.00µm	1.92µm	
Total	4738.00µm	3554.99µm	4266.24µm	
Count	Area	Total area	91041.85µm ²	
201 pcs	Total region area	9093858.85µm ²	Area ratio	1.00 %

Max diameter	Sort: Descending	Display power: 100%
96.57µm	70.86µm	60.26µm
57.15µm	57.15µm	51.15µm
49.57µm	48.95µm	43.58µm
42.51µm	41.99µm	41.82µm
41.82µm	41.51µm	40.88µm
40.88µm	40.41µm	40.41µm
40.41µm	40.13µm	39.84µm
39.84µm	39.69µm	39.25µm
39.25µm	39.14µm	38.77µm
38.77µm	38.36µm	38.36µm
38.36µm	37.75µm	37.54µm
37.54µm	37.44µm	37.13µm
36.70µm	36.70µm	36.70µm
36.70µm	36.51µm	36.35µm
36.35µm	36.35µm	36.15µm
36.15µm	35.50µm	35.05µm
35.05µm	34.43µm	34.39µm
34.39µm	34.17µm	33.88µm
33.88µm	33.88µm	33.88µm
33.88µm	33.84µm	32.84µm
32.84µm	32.84µm	32.48µm
32.48µm	32.26µm	32.08µm
32.08µm	32.08µm	31.94µm
31.76µm	31.76µm	31.55µm
31.55µm	31.64µm	30.79µm
30.79µm	30.65µm	30.42µm
30.42µm	30.33µm	29.74µm
29.74µm	29.69µm	29.69µm
29.69µm	29.10µm	28.90µm
28.90µm	28.90µm	28.85µm
28.85µm	28.30µm	28.14µm
28.14µm	28.14µm	28.04µm
28.04µm	28.04µm	27.89µm
27.89µm	27.47µm	27.42µm
27.42µm	26.56µm	26.40µm
26.40µm	26.01µm	26.01µm
26.01µm	25.28µm	25.10µm
25.10µm	24.76µm	24.52µm
24.52µm	24.05µm	23.68µm
23.68µm	23.15µm	22.68µm

Lens: Z20:X50

Tilt angle: 0

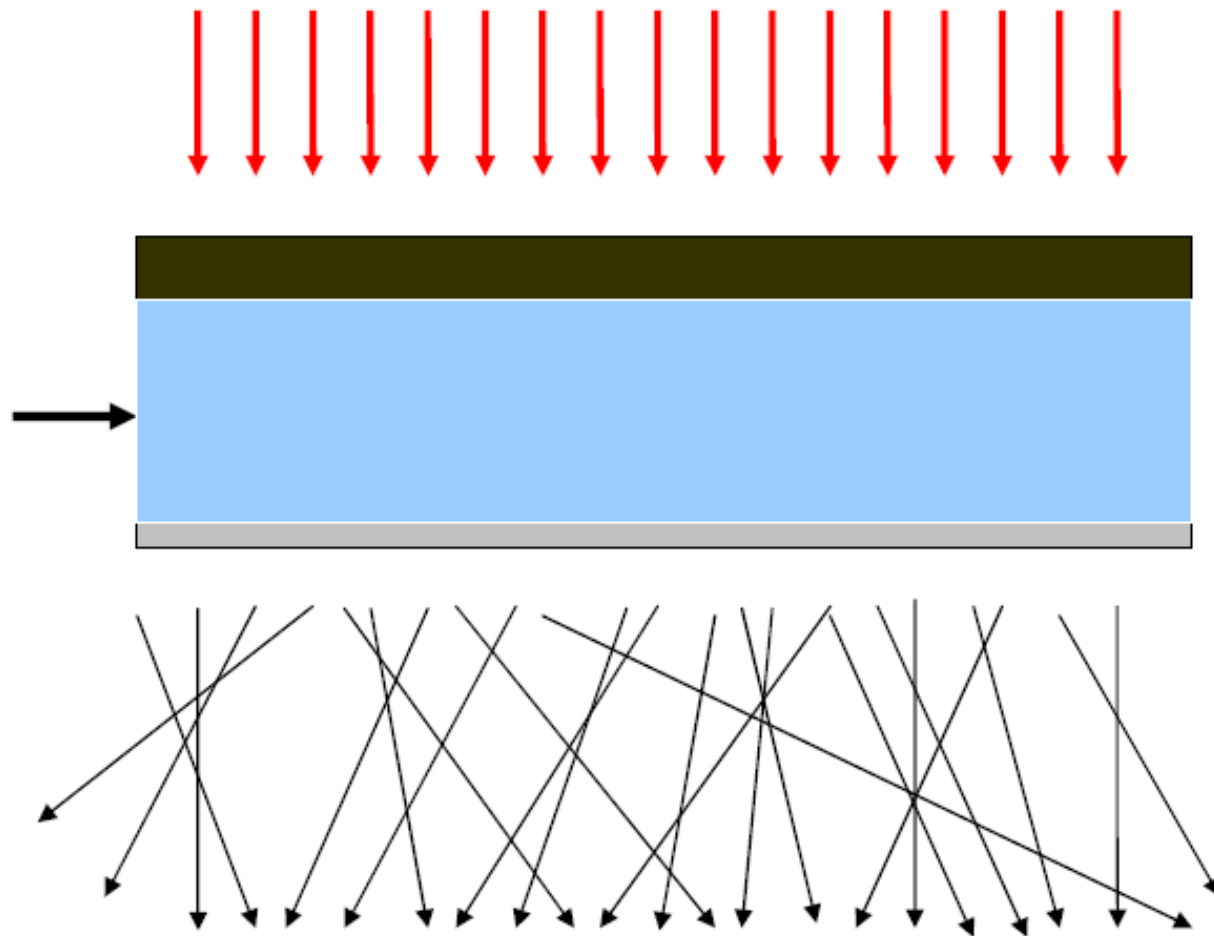
1000.00µm

Lens: Z20:X100

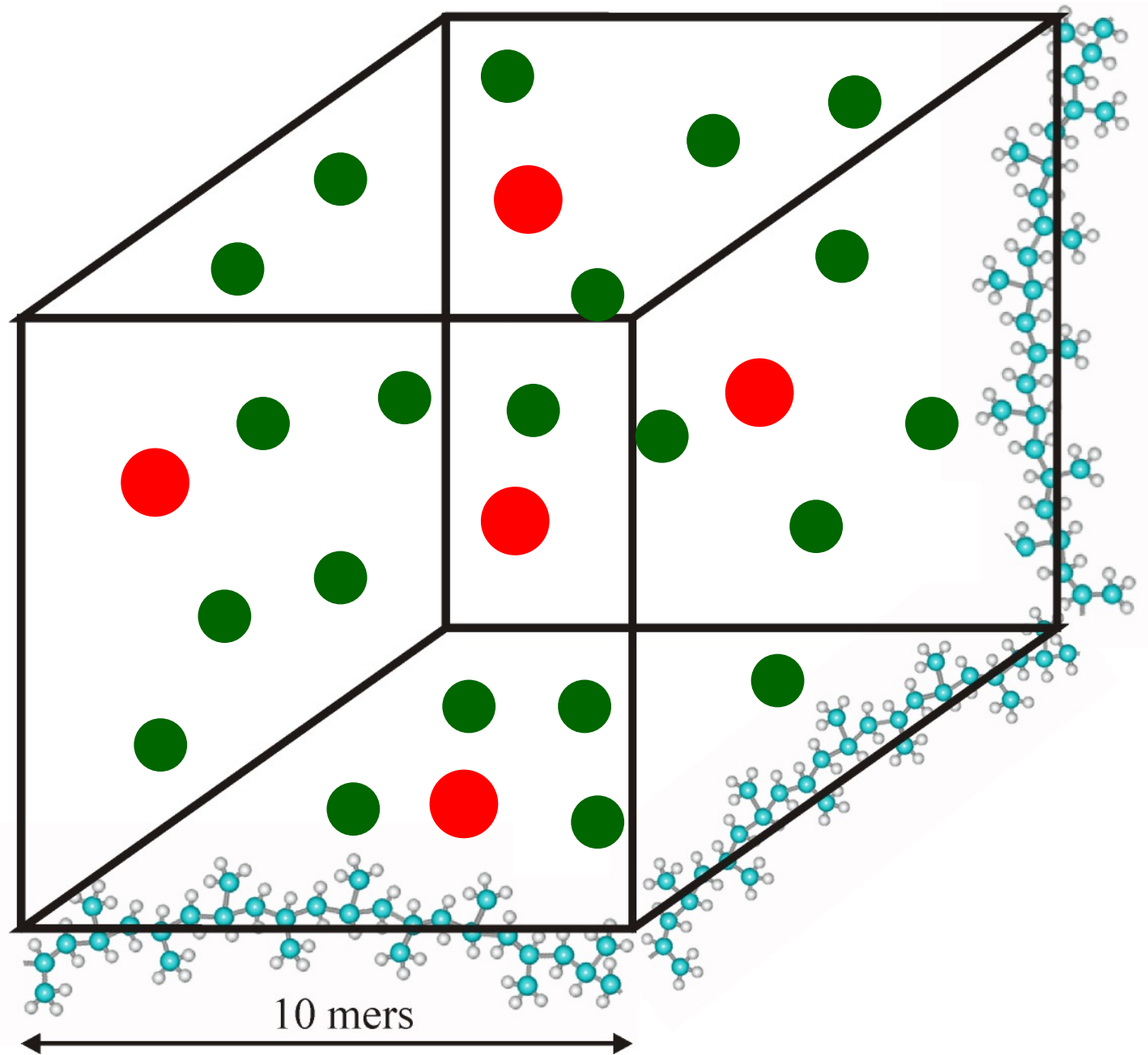
Tilt angle: 0

100.00µm

KONWERTER e/x



- Wiązka elektronów
- Materiał tarczy
- Strumień wody chłodzącej
- Materiał obudowy układu chłodzenia
- Promieniowanie hamowania



$$\text{Gy} = \text{J/kg}$$

$$\text{kGy} = 1000 \text{ J/kg}$$

Typowa dawka sterylizacyjna 25 kGy

Ciepło właściwe wody 4190 J/kgK

6 °C

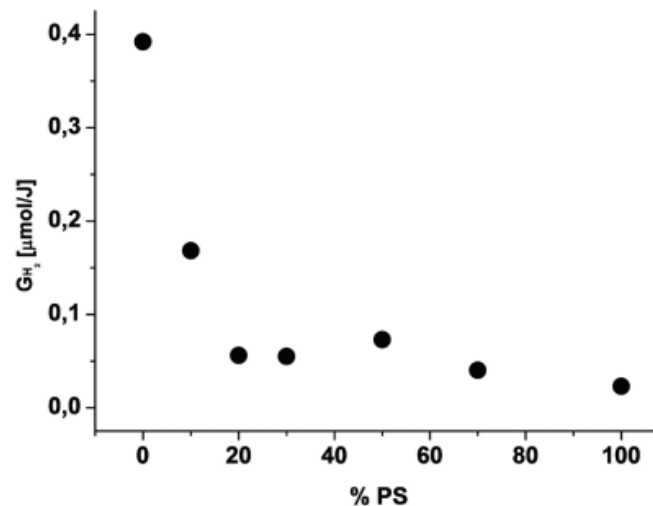
100 MJ/gniazdo jonizacji



Głównym produktem radiolizy węglowodorowych polimerów jest wodór. Wydajność wydzielania wodoru jest miarą odporności radiacyjnej tworzyw sztucznych.

Tabela 1. Radiolityczne wydajności wydzielania wodoru dla przykładowych syntetycznych i naturalnych polimerów

Rodzaj polimeru	G_{H_2} [$\mu\text{mol}/\text{J}$]
PP pierwotny	0,40
PP izotaktyczny	0,26
PE	0,42
Elastomer NBR N33	0,12
Kolagen	0,022
PLA	0,028
PCL	0,088
Polystyren	0,008



Rys. 1. Efekt ochronny komercyjnego antyutleniacza (Irganox HP 2215FF) w radiolizie polipropylenu (polimer pobrano z linii produkcyjnej przed dodaniem stabilizatorów). Już stosunkowo niewielka zawartość aromatycznego związku powoduje znaczne obniżenie wydajności wydzielania wodoru (liczby makrorodników)

Materiał	G_{H_2}	$-GO_2$ EB	$-GO_2$ γ
	$\mu\text{mol}/\text{J}$		
Papier gazetowy	0,273	0,193	0,732
Papier gazetowy*	0,276	0,287	0,543
Bibuła	0,317	0,256	1,643
Bibuła*	0,338	0,920	1,898
ścier drzewny (dużo ligniny)	0,136	0,283	
ścier drzewny (mało ligniny)	0,155	0,455	

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

Wojciech Głuszewski

DOI: <https://doi.org/10.14314/polimery.2019.10.7>

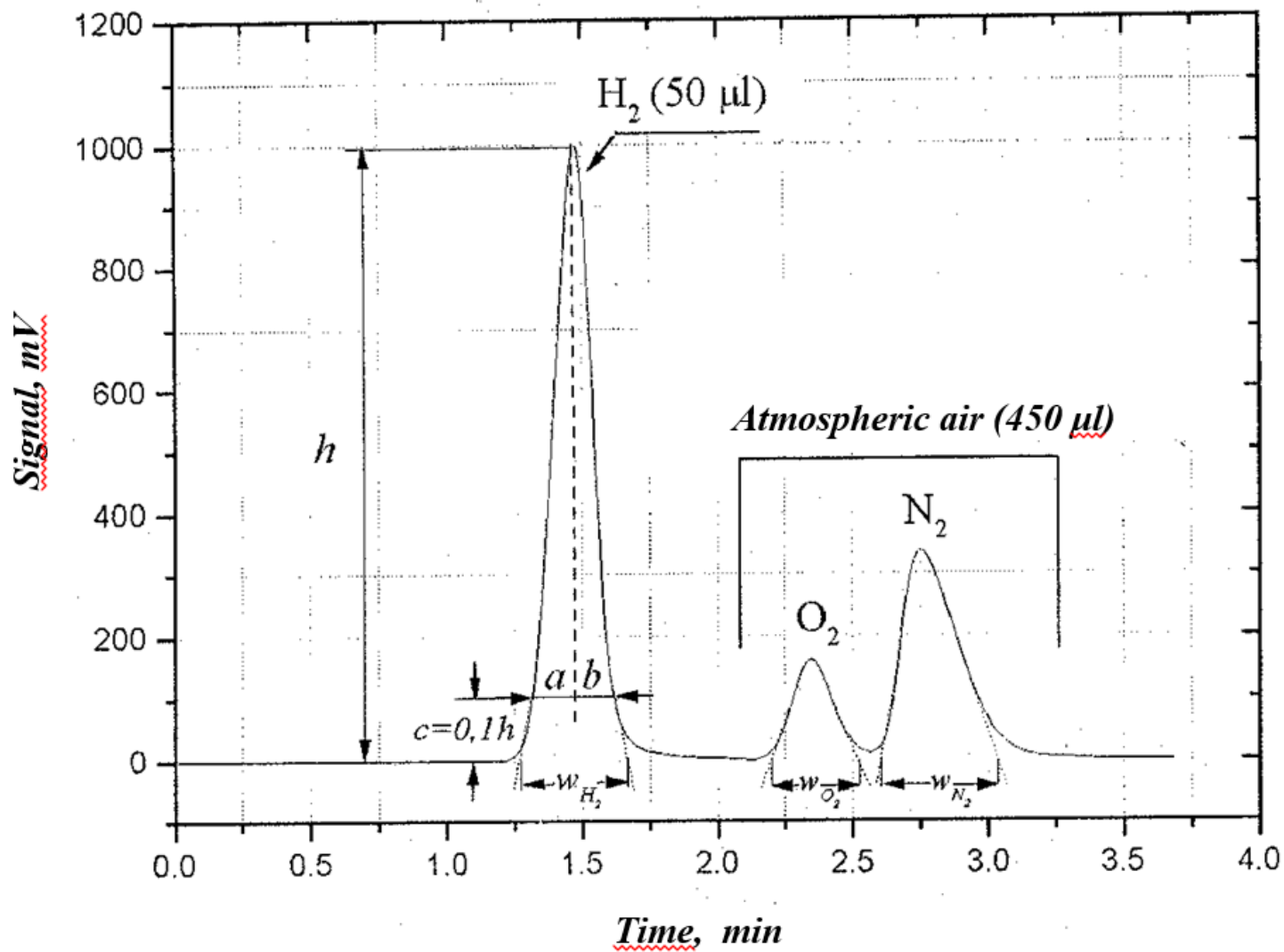
Abstract

The paper summarizes long-term research into the radiolysis of polymers. The starting point in all cases was the preliminary determination of the radiolytic efficiency of hydrogen evolution. This value is approximately proportional to the number of radicals arising as a result of irradiation, which determines post-radiation phenomena. It was not about accurately describing the radiolysis of a specific polymer, but about paying attention to the benefits of starting the study of radiolysis from the analysis of hydrogen evolution. The Table 2 gives specific hydrogen yields for selected polymers. The results of these studies were used in the planning of the radioactive waste repository in Los Alamos National Laboratory.

Keywords

polymers ; gas chromatography ; polypropylene ; polystyrene ; hydrogenated nitrile-butadiene rubber ; radiolysis ; radiation degradation ; radiation crosslinking polimery ; chromatografia gazowa ; polipropylen ; polistyren ; uwodorniony kauczuk nitylowo-butadienowy ; radioliza ; degradacja radiacyjna ; sieciowanie radiacyjne

Shimadzu: kolumna pakowana sita 5A, detektor cieploprzewodnościowy

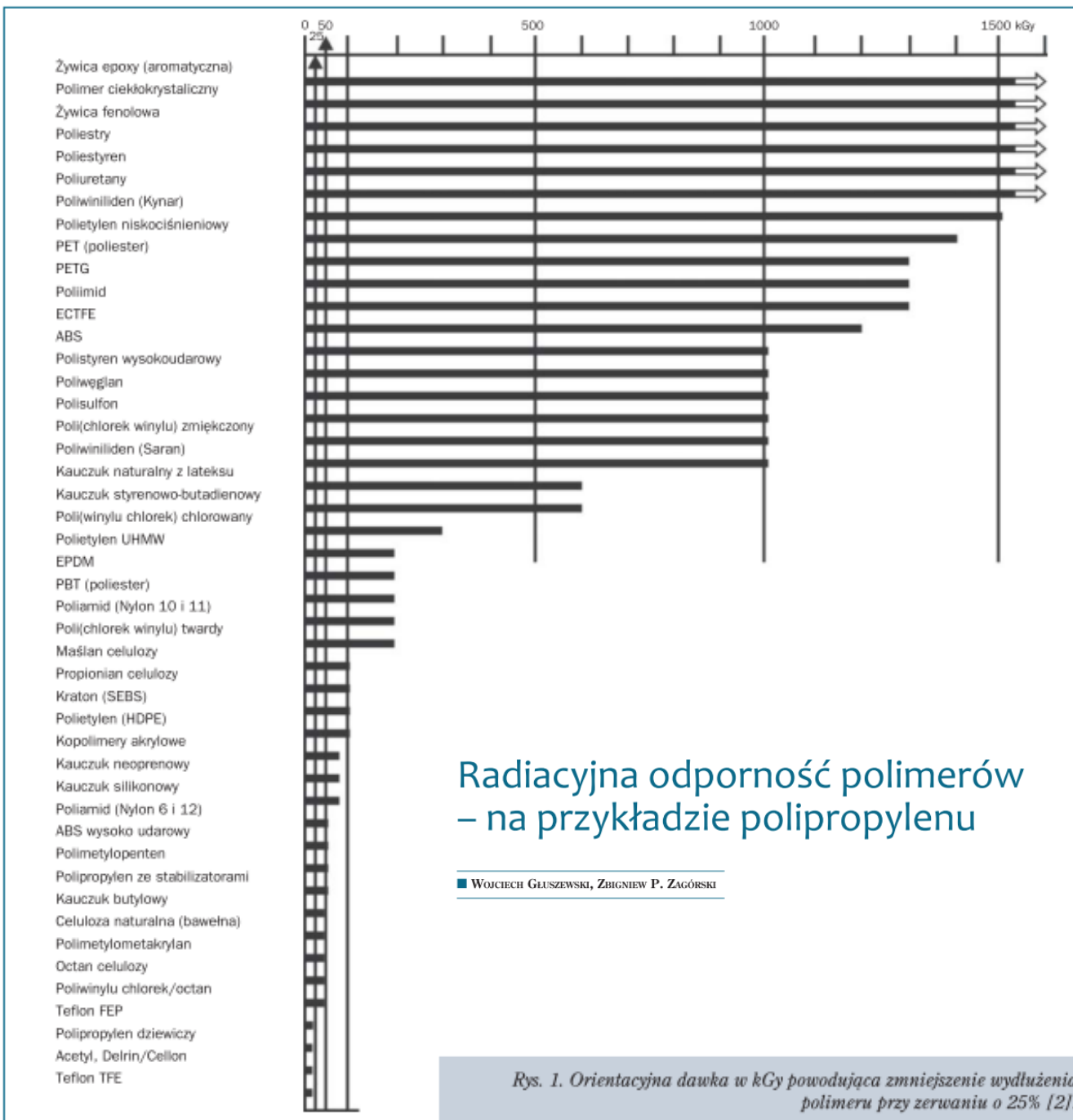


WIPP (Waste Isolation Pilot Plant) - pilotażowy geologiczny zakład składowania odpadów promieniotwórczych. 26 mil (42 km) na wschód od miejscowości Carlsbad w Nowym Meksyku.

Szacuje się, że mogłyby one bezpiecznie pozostawać w składowisku nawet przez 10 000 lat.

Okres zbierania odpadów przewidziano wstępnie na 35 lat. Głębokie na 655 m podziemne repozytorium zbudowane zostało w soli kamiennej w latach 80. ubiegłego wieku. Cały zakład unieszkodliwiania na powierzchni zajmuje obszar 16 mil kwadratowych (41,5 km²). Rozpoczął on działalność w roku 1999 i przyczynił się w pierwszej kolejności do likwidacji 22 tymczasowych przechowalników promieniotwórczych odpadów z okresu zimnej wojny.





Radiacyjna odporność polimerów – na przykładzie polipropylenu

■ WOJCIECH GŁUSZEWSKI, ZBIGNIEW P. ZAGÓRSKI

Rys. 1. Orientacyjna dawka w kGy powodująca zmniejszenie wydłużenia polimeru przy zerwaniu o 25% [2].

POLIMERYZACJA

SIECIOWANIE

DEGRADACJA

UTWARDZANIE

SCZEPIANIE

RADIACYJNA POLIMERYZACJA

Reakcja łańcuchowa inicjowana wolnym rodnikiem powstającym w wyniku działania promieniowania jonizującego

- **Może zachodzić w dowolnym stanie skupienia materiału**
- **W dowolnej temperaturze, również ujemnej**
- **Nie wymaga katalizatorów, środków inicjujących**

Radiacyjna polimeryzacja

Radiacyjna modyfikacja

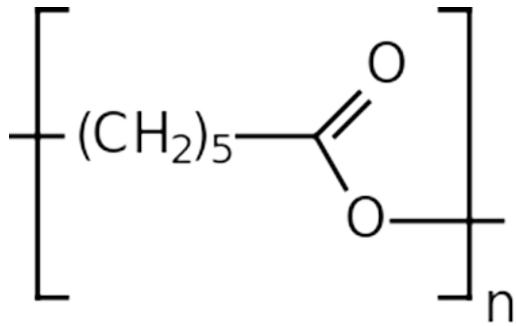
- **Sięciowanie**
 - kabli elektrycznych,
 - pianek
 - folii,
 - wyrobów termokurczliwych,
 - części opon radialnych,
 - hydrożeli i implantów,
 - utwardzanie powierzchni
- ✓ **Kontrolowana degradacja**
- **Modyfikacja powierzchni**
 - Szczepienie
 - Utlenianie
- ✓ **Sterylizacja radiacyjna**

Polimer	Sieciowanie G(X)	Degradacja G(S)	G(S)/G(X)
LDPE	0,8-1,1	0,4-0,5	0,47
HDPE	0,5-1,1	0,4-0,5	0,56
PMMA	0,5	0,77	1,54
PMA	0,5	0,04	0,07
Nylon6	0,67	0,68	1,01
Nylon 6,6	0,50	0,70	1,40
PVA	0,30	0,07	0,23
PP ataktyczny	0,27	0,22	0,81
PP izotaktyczny	0,16	0,24	1,50
PS	0,019-0,051	0,0094-0,019	0,41
Guma	1,05	0,1-0,2	0,14
PB	5,3	0,53	0,10
PTFE	0,1-0,3	3,0=5,0	20
PiB	0,5	5	10
Celuloza	niskie	11	wysokie

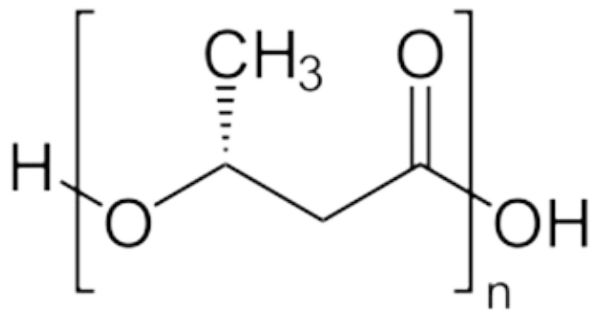
- przemyśle samochodowym,
- pojazdach szynowych,
- aparaturze kontrolnej,
- aparaturze medycznej,
- robotach spawalniczych,
- instalacjach grzewczych,
- wyposażeniu tuneli,
- instalacjach morskich,
- instalacjach lotniczych i kosmicznych,
- instalacjach fotowoltaicznych,
- elektrowniach atomowych,
- przemyśle wojskowym.

Przykładowe zastosowania polimerów biodegradowalnych w medycynie:

- bioresorbowalne implanty i szwy wchłanialne,
- klamry,
- klipsy,
- maski chirurgiczne,
- opatrunki,
- kompresy,
- odzież personelu medycznego,
- produkty farmaceutyczne,
- materiały higieny osobistej

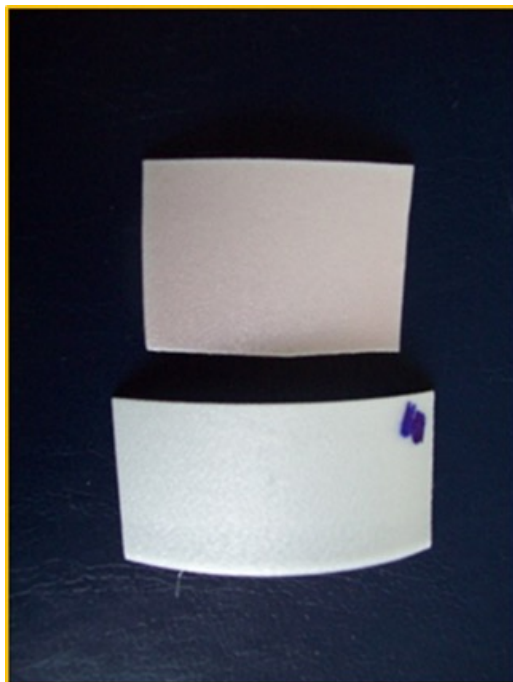


PCL - Polikaprolakton



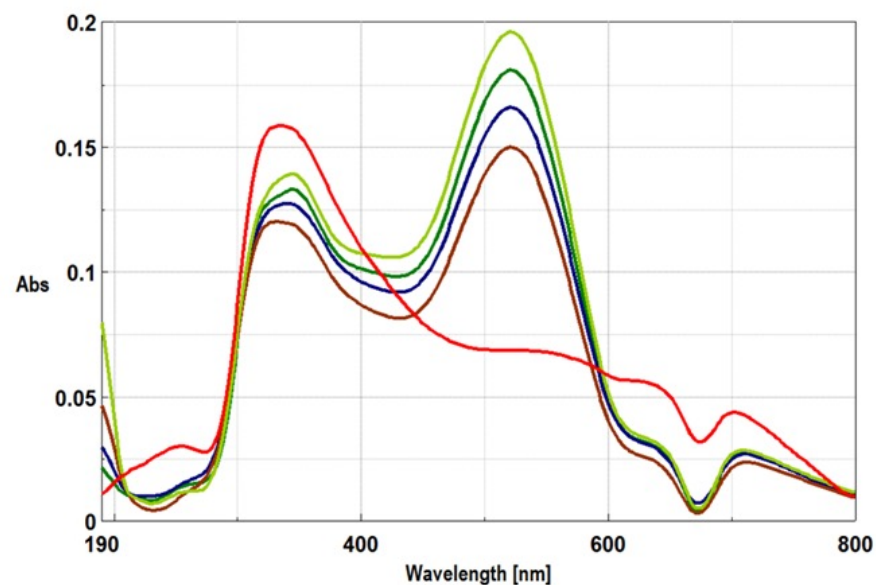
PLA - Polilaktyd

endotermiczny środek porotwórczy o nazwie
Maxithiene BIOL7DA1000TR



Chromatografia gazowa

	R	NR
	$\mu\text{l O}_2/\text{g}$	
1	84,7	3,3
2	71,4	7,8
3	71,9	12,1



Widma absorbcyjne DRS (spektrofotometria w wersji odbiciowej światła rozproszonego).

RADIOLIZA POLIPROPYLENU (PP) I JEGO KOMPOZYTÓW ZE ŚCIEREM DRZEWNYM (WPC)



Materiały;

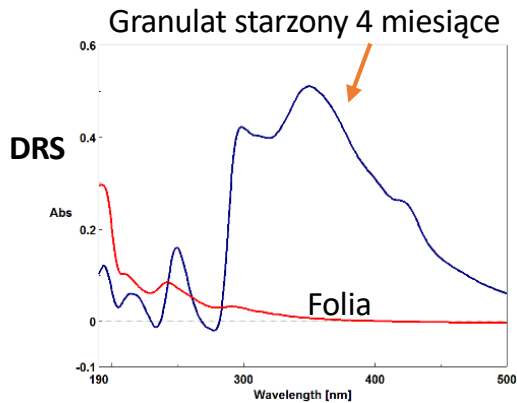
Wyroby gotowe po uformowaniu: noże, łyżeczki, wypraska (40 % ścieru drzewnego, 60% PP)

Granulat PP/ścier drzewny (50% ścier drzewny, 50% PP)

Granulat PP

Po dawce 25 kGy wydajność utleniania PP (biodegradacji) wzrasta kilka razy większa

G [$\mu\text{mol}/\text{J}$] PP		Granulat PP/Ścier		Wyrób (nóż)	
H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
0,221	0,552	0,135	0,453	0,150	0,477



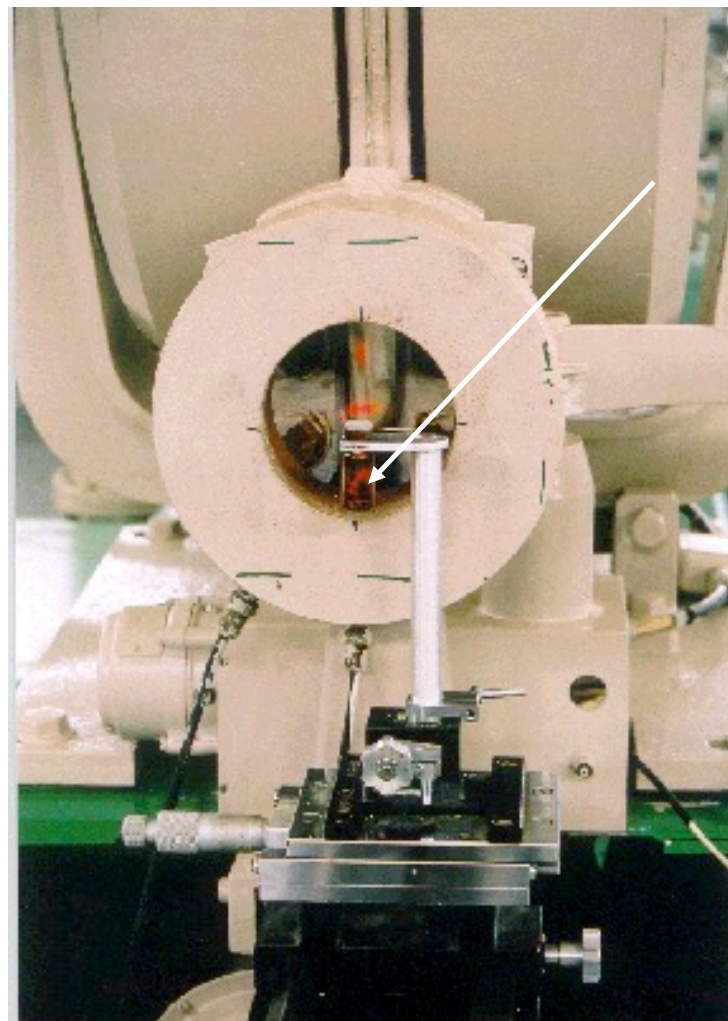
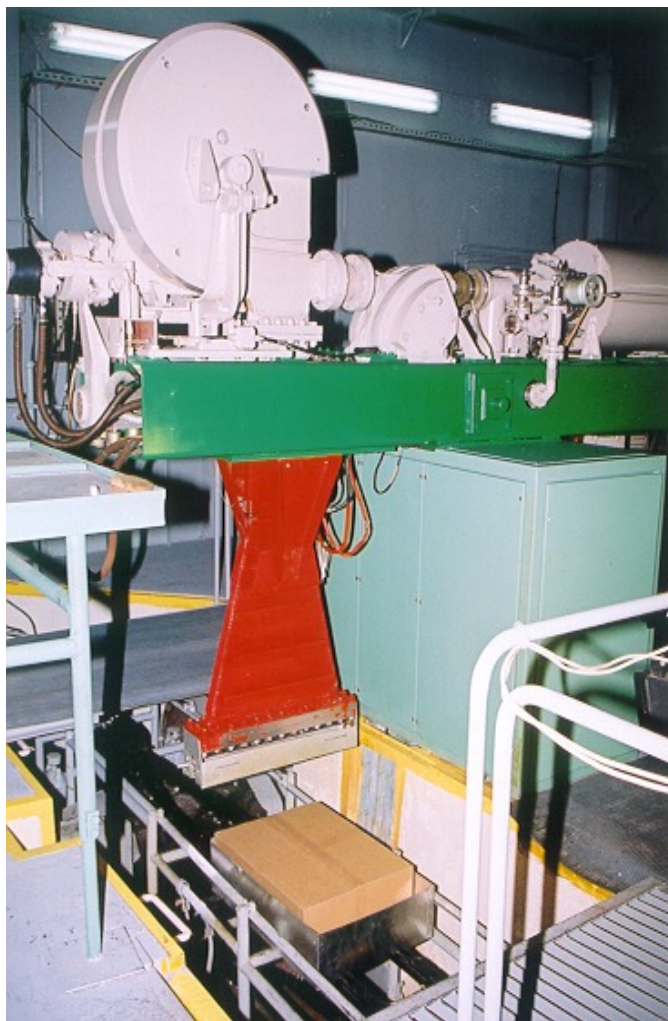
	NR	R			
	-O ₂	-O ₂	G _{H₂}	-G _{O₂}	R/NR
	$\mu\text{l}/\text{g}$	$\mu\text{l}/\text{g}$	$\mu\text{mol}/\text{J}$	$\mu\text{mol}/\text{J}$	
1	163,9	510,6	0,0027	1,140	3,1
2	181,8	458,8	0,0036	1,024	2,5
3	167,5	456,6	0,0031	1,019	2,7

W. Głuszewski, GC INVESTIGATION OF POST IRRADIATION OXIDATION PHENOMENA ON POLYPROPYLENE, *Nukleonika*, 2021, (66), 4, 187 - 192
 W. Głuszewski, POSTRADIACYJNA DEGRADACJA POLIPROPYLENU (PP), *Tworzywa Sztuczne w Przemśle*, (62), 2, 2021, 54-55

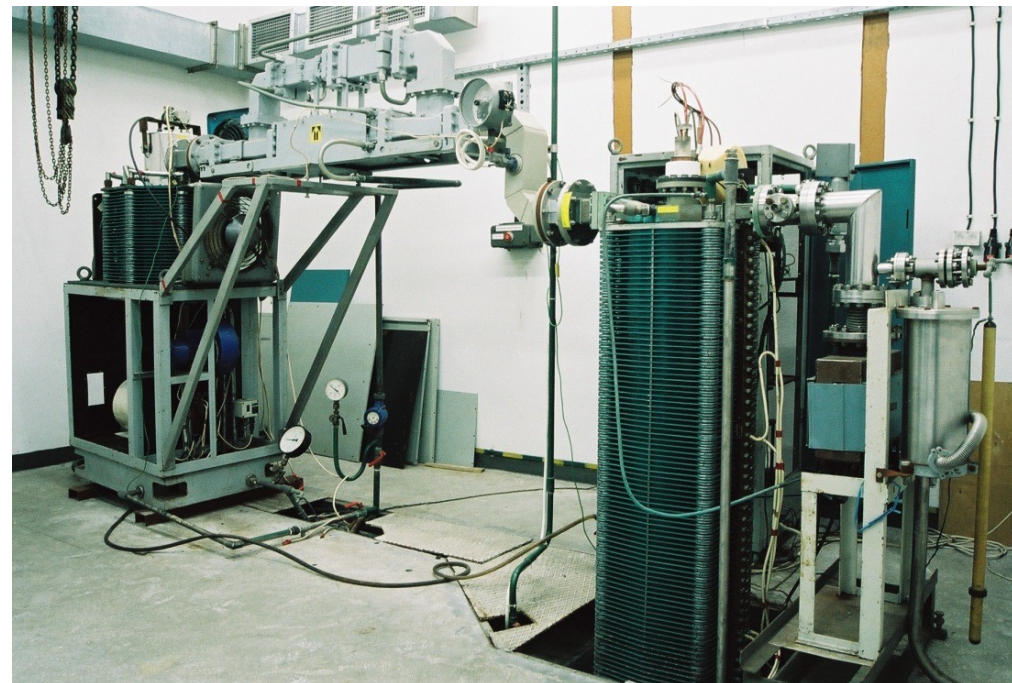


Usieciowana radiacyjnie dawką około 50 kGy pianka z PE wytrzymuje około 10 min w temperaturze 200 °C.

LAE 13/9 wiązka przemiatana i prosta (odpowiednio małe i duże dawki)



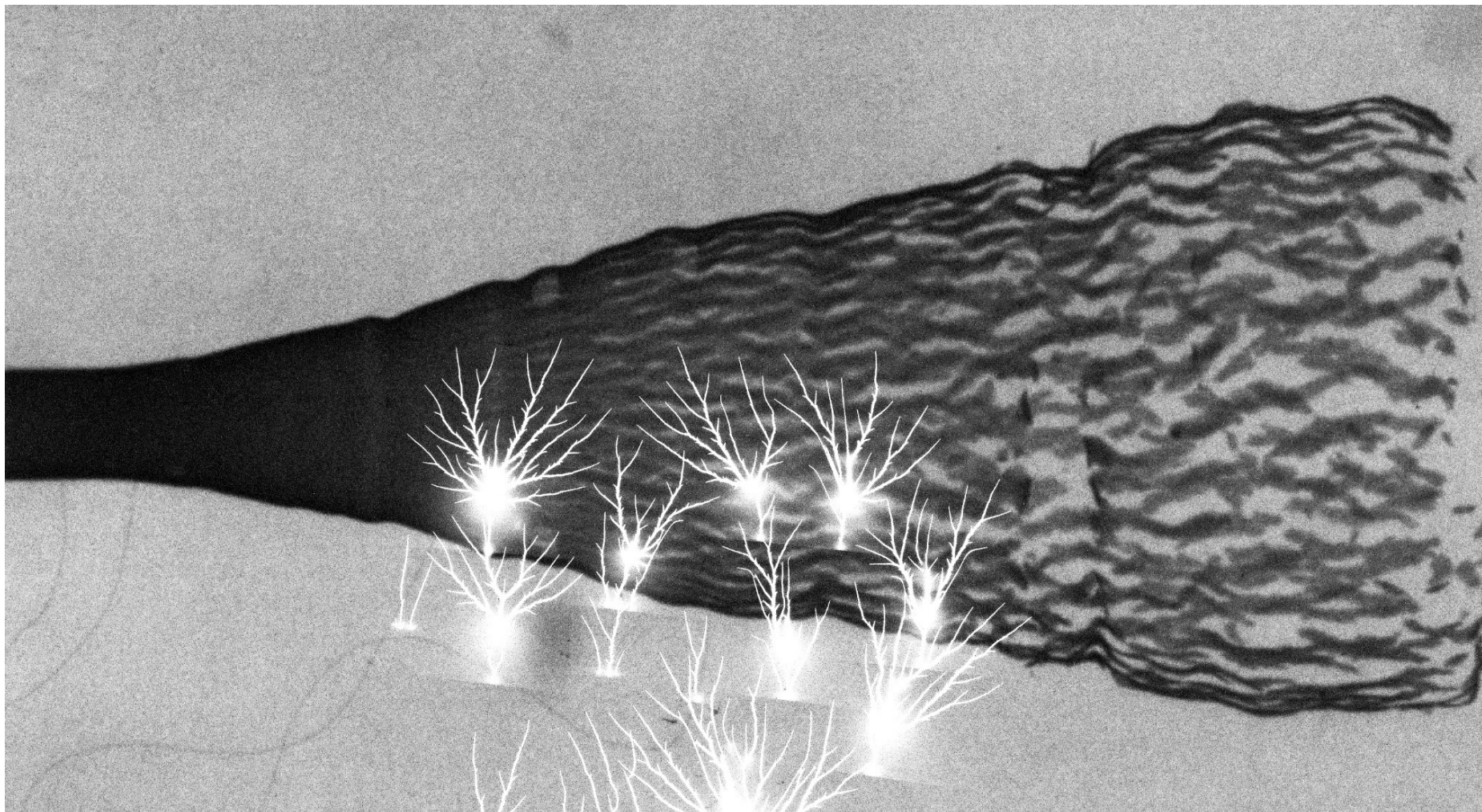
radiacyjna sterylizacja wyrobów medycznych



<https://muzeum.po.opole.pl/index.php/pl/>

Dr Grzegorz Jezierksi prezentuje replikę
lampy do fluorescencji rentgenowskiej z
łazika mariańskiego





Radiogram wykonany techniką analogową na błonie radiograficznej (później zeskanowany). Przedstawia on wybuchowo rozciągającą rurę z dodatkowymi wyładowaniami elektrycznymi (których nie powinno być na radiogramie). Parametry wykonania tego radiogramu 450 kV, 10 kA czyli moc 4500 MW ale czas trwania ekspozycji 20 ns.

Figura Lichtenberga – „fotografia szybkiego elektronu”. Niezależnie od zastosowanego promieniowania jonizującego niemal cała energia jest przekazywana przez elektrony wtórne.



Od lewej dr Szczepan Marczyński i dr Wojciech Głuszewski



Klematis Maria Skłodowska - Curie



Dziękuję za uwagę !