

## Radiacyjna modyfikacja elastomerów

Zbigniew P. Zagórski\*,  
Wojciech Głuszewski\*

W wyniku działania promieniowania jonizującego w polimerach mogą zachodzić równolegle cztery podstawowe procesy chemiczne: sieciowanie, degradacja, tworzenie wiązań nienasyconych oraz utlenianie. Często efekt tworzenia wiązań poprzecznych przeważa nad zjawiskiem pęknięcia łańcuchów, co w konsekwencji prowadzi do korzystnej modyfikacji właściwości polimeru. Zastosowanie indukowanego radiacyjnie sieciowania jest niekiedy wygodniejsze od sieciowania chemicznego ze względu na możliwość prowadzenia procesu w temperaturze zbliżonej do pokojowej oraz łatwość kontroli i optymalizacji dawki pochłoniętej promieniowania. Z punktu widzenia praktycznych zastosowań istotne wydaje się zwłaszcza poznanie wpływu niehomogeniczności odfekandania energii promieniowania, a w szczególności roli gniazd wielojonizacyjnych na procesy tworzenia sieci wiązań poprzecznych w elastomerach. Zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych w chemii radiacyjnej polimerów pozwala odkryć nowe fakty. W szczególności określone za pomocą chromatografii gazowej wydajności radiolityczne wodoru wydzielanego z napromienionego elastomeru typu HNBR wskazują, że tylko połowę wiązań poprzecznych powodujących powstanie fazy żelowej można powiązać z reakcjami sąsiednich łańcuchów polimeru. Wodór nie jest oznaczany w konwencjonalnych, chemicznych metodach sieciowania, ponieważ jest wydzielany jedynie w nietypowych procesach sieciowania radiacyjnego. Również nietypowe techniki spektroskopii (DRS), zastosowane np. w radiolizie HNBR, pozwalają badać indukowane radiacyjnie procesy chemiczne w elastomerach.

**Słowa kluczowe:** elastomery, HNBR, promieniowanie jonizujące, modyfikacja radiacyjna polimerów

## Modification of elastomers by ionizing radiation

Absorption of ionizing radiation energy by polymers results in four, parallelly running chemical processes: crosslinking, degradation, formation of unsaturation, including multiple bonds and oxidation. If crosslinking prevails over degradation, the modification of properties of polymer goes in useful direction. Intentional, radiation induced crosslinking is in many respects better than chemical, because it is realized at ambient temperature and is readily controlled by adjustment of optimal dose. From the practical point of view, especially important is recognition of inhomogeneous deposition of energy and the role of multi-ionization spurs on processes of formation of the net of crosslinking bonds in elastomers. Introduction of analytical methods used in radiation chemistry of polymers revealed new facts. In particular, gas chromatographic determination of radiation yield of hydrogen in irradiated HNBR rubber has shown, that only the half of crosslinks, as determined by gel fraction, is due to hydrogen abstraction from two neighboring chains and the rest is due to entanglements. Hydrogen is not determined in conventional, chemical crosslinking reactions, because this gas is emitted only in the non typical, radiation induced crosslinking. Another non-typical analytical method, the diffuse reflected light spectrophotometry (DRS) is applied to irradiated elastomers, showing the radiation induced chemical reactions.

**Key words:** elastomer, HNBR, ionization radiation, radiation modification of polymers

\* Instytut Chemii i Techniki  
Jądrowej w Warszawie

## 1. Wprowadzenie

Stosunkowo niewielkie zmiany chemiczne indukowane radiacyjnie są na tyle istotne i specyficzne, że

opłaca się budować kosztowne urządzenia do przemysłowej obróbki radiacyjnej materiałów [1]. W naszym kraju wykorzystywane są głównie akceleratorowe źródła promieniowania elektronowego o energii wiązki od kilkuset eV do 13 MeV. Promieniowania elektrono-

wego wyższej energii, mimo jego technologicznej atrakcyjności, nie stosuje się ze względu na możliwość indukcji radionuklidów. Na świecie wykorzystuje się również duże źródła promieniowania gamma, w których stosuje się głównie radioizotop  $^{60}\text{Co}$ . Unika się  $^{137}\text{Cs}$  ze względu na potencjalne zagrożenia spowodowane rozpuszczalnością jego soli, w postaci których znajduje się w źródle promieniowania. Coraz częściej wykorzystuje się również na skalę przemysłową promieniowanie hamowania powstające w wyniku konwersji wiązki elektronowej w promieniowanie elektromagnetyczne. Zaletą instalacji akceleratorowych jest duża intensywność wiązki elektronów umożliwiająca podanie dawki promieniowania w krótkim czasie w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej. Urządzenie można w każdej chwili wyłączyć, co redukuje koszty eksploatacyjne i upraszcza jego przegląd. Brak emisji promieniowania po wyłączeniu akceleratora powoduje, że urządzenia takie są traktowane z punktu widzenia radiologicznego jako bardziej bezpieczne niż źródła radioaktywne.

## 2. Niehomogeniczność absorpcji promieniowania jonizującego

Cechą charakterystyczną oddziaływania promieniowania jonizującego z materiałem jest zupełnie przypadkowa lokalizacja gniazd jonizacyjnych. Odróżnia to chemię radiacyjną od zjawisk obserwowanych w fotochemii, w której absorpcja kwantu następuje ściśle przez grupę chromoforową. Promieniowanie jonizujące działa zawsze na wszystkie składniki obiektu proporcjonalnie do ich wkładów elektronowych. Promieniowanie pochłaniane jest przede wszystkim przez składnik główny. Natomiast jest niewielkie (łatwe do obliczenia) prawdopodobieństwo, że energia zostanie zdeponowana bezpośrednio w małych ilościach np. dodatków stabilizujących lub przeciwutleniaczy. Zagadnienie to jest niezwykle istotne z punktu widzenia radiacyjnej odporności polimerów, co z kolei warunkuje zastosowania tworzyw sztucznych w takich dziedzinach, jak produkcja wyrobów medycznych jednorazowego użytku, badania kosmiczne, czy też energetyka jądrowa.

Pierwotnym efektem oddziaływania promieniowania jonizującego na materiał jest oderwanie elektronu, który ma na tyle dużą energię, że wywołuje kolejną jonizację innego atomu, tak więc potraktowanie materiału polimerowego promieniowaniem jonizującym uruchamia kaskadę elektronów, które tracą energię poruszając się w materiale. Różnorodne formy, jakościowe i ilościowe absorpcji energii powodują w konsekwencji różnorodność procesów chemicznych. Stosunkowo odległe od siebie jonizacje wywołane pierwszymi generacjami elektronów nazywa się gniazdami jednojonizacyjnymi. Powstałe w wyniku oderwania elektro-

nu dodatnie dziury są labilne i przemieszczają się do miejsc najwygodniejszych energetycznie. Wtórne procesy chemiczne mogą zachodzić w zupełnie innym miejscu niż przypadkowo powstałe jonizacje pierwotne. Zjawiskiem przenoszenia energii tłumaczy się między innymi obserwowany w chemii radiacyjnej polimerów efekt ochronny [2].

Elektrony o stosunkowo niewielkiej już energii kończące swój bieg w materiale, powodują nakładanie się gniazd jednojonizacyjnych. Lokalnie prowadzi to do nagromadzenia tak dużej energii, że powoduje ona rozzerwanie łańcucha polimeru i oderwanie małych cząsteczkowych produktów radiolizy. Takie wysokoenergetyczne centra nazywane gniazdami wielojonizacyjnymi są zlokalizowane w miejscu ich powstania i nie mogą się przemieszczać [3].

Z punktu widzenia wtórnych procesów chemicznych różnica między gniazdami jedno- i wielojonizacyjnymi jest zasadnicza. Podstawowym produktem gniazda jednojonizacyjnego jest w przypadku większości polimerów oderwany od łańcucha wodór, który po połączeniu w cząsteczkę bezpowrotnie opuszcza materiał. Można w przybliżeniu przyjąć, że ilość energii zdeponowana w gniazdach wielojonizacyjnych stanowi 20% całej pochłoniętej energii promieniowania jonizacyjnego. Tyle wynosi udział pęknięć łańcuchów, które w przypadku polimerów sieciujących się są częściowo regenerowane w postaci wiązań typu Y. W przypadku wiązek cięższych cząstek, stosowanych np. w produkcji membran trekowych, ilość powstałych gniazd wielojonizacyjnych jest znacznie większa.

Należy podkreślić, że zazwyczaj autorzy pomijają fakt niehomogeniczności dystrybucji energii promieniowania jonizującego, ograniczając się do interpretacji zjawisk postradiacyjnych wyłącznie z punktu widzenia gniazd jednojonizacyjnych. Przyjęcie takiego założenia, szczególnie w przypadku sieciowania elastomerów, jest zbyt dużym uproszczeniem.

## 3. Sieciowanie elastomerów

Punktem odniesienia w radiacyjnej modyfikacji polimerów jest najczęściej dobrze sieciujący polietylen, który obecnie rutynowo modyfikuje się za pomocą promieniowania jonizującego. Czy podobnie możemy korzystnie radiacyjnie zmieniać właściwości elastomerów? Wydaje się, że przy olbrzymim postępie w budowie urządzeń akceleratorowych, w niedługim czasie – tak. Obecnie jest już wiele doniesień prasowych, niepotwierdzonych w czasopiśmie recenzowanych, o zastosowaniu promieniowania elektronowego w japońskim przemyśle gumowym. Źródła recenzowane, ujawniając liczbę akceleratorów przemysłowych, nie wskazują na ich zastosowania w obróbce elastomerów. Wg niepotwierdzonych informacji w Japonii, w 5 na 6 wyprodukowanych opon samochodów osobowych, w ciągu produkcyjnym wykorzystuje się częściowo

usieciowane radiacyjnie elementy składowe. Oczywiście nie wchodzi w grę radiacyjna wulkanizacja całych opon, a jedynie modyfikacja produktów pośrednich. Traktowanie promieniowaniem jonizującym takich elementów ma dać lepszy kontakt z częściami stalowymi, a w konsekwencji zapewnić mniejszą grubość całej opony. Krajowi specjaliści w dziedzinie elastomerów sceptycznie podchodzą do tych informacji, uważając, że chociaż możliwe jest radiacyjne uszlachetnianie elastomerów, to jednak obecnie nie jest to jeszcze opłacalne. Nie wykluczają jednak, że pewne ważne elementy na etapie półproduktów mogą być z korzyścią dla ich właściwości traktowane promieniowaniem jonizującym. W tym kontekście celowym wydaje się kontynuowanie krajowych badań w dziedzinie radiacyjnego sieciowania elastomerów.

Bardzo obiecującym przykładem takich prac są przeprowadzone z naszym udziałem badania nad radiacyjną modyfikacją uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) [4]. Barię cenową w przypadku stosunkowo drogiej specjalnych polimerów tzw. wysokiej technologii można pominąć. Opracowanie HNBR było wynikiem przekonania, że zmniejszenie liczby wiązań podwójnych w nienasyconych kauczukach, będących przyczyną małej odporności elastomeru NBR na działanie wysokiej temperatury oraz starzenie, pozwoli otrzymać produkt pozbawiony tych wad, przy jednoczesnym zachowaniu doskonałych właściwości mechanicznych i olejoodporności.

Sieciowanie radiacyjne może okazać się atrakcyjną alternatywną metodą obróbki elastomerów, ponieważ zachodzi w temperaturze praktycznie pokojowej. Należy dodać, że zdobyta wcześniej wiedza z zakresu radiacyjnej modyfikacji poliolefin może być wykorzystana w modyfikacji bardziej skomplikowanych polimerów. Przykładowo degradacja łańcuchów w obszarach gniazd wielojonizacyjnych została opisana w badaniach polimerów niesieciujących. W przypadku pozostałych, takich jak PE, czy w szczególności HNBR, pęknięcie głównego łańcucha powoduje powstanie reaktywnych końców rodnikowych, które mogą reagować z sąsiednimi nienaruszonymi molekułami polimeru tworząc połączenia typu Y. Dlatego wydajność pęknięć łańcuchów są w tych przypadkach niższe od spodziewanych 20%. Na każde 100 aktów sieciowania przypada średnio 6 – 11 aktów degradacji.

W mechanizmie sieciowania typu X należy podkreślić udział przemieszczającej się po łańcuchu dodatniej dziury „poszukującej” miejsca najdogodniejszego z punktu widzenia reakcji z sąsiednim łańcuchem. Jest to najprawdopodobniej styk łańcuchów, w którym zlokalizowany jest jednocześnie nadmiarowy elektron, bilansujący reakcję sieciowania. Skutkiem tworzenia wiązania X jest oderwanie dwóch atomów wodoru. Z punktu widzenia sieciowania sytuacja w elastomerach jest znacznie prostsza niż w polietylenie ze względu na brak fazy krystalicznej. Elastomer można bowiem traktować jako polimer będący olbrzymim homogenicznym systemem amorficznych aglomeratów,

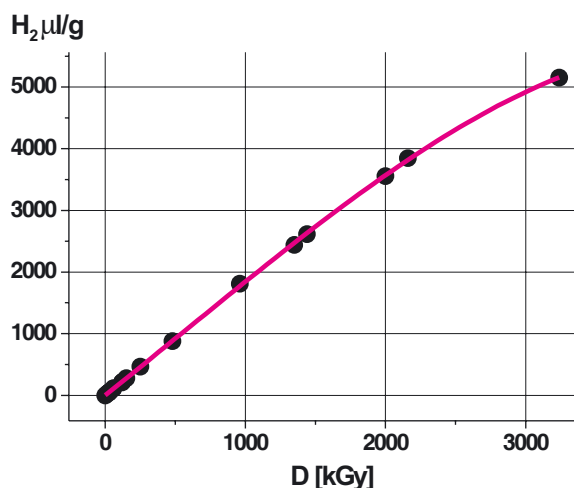
z miejscami stycznymi różnymi z punktu widzenia energetycznego. Reaktywne gniazda jednojonizacyjne mogą poruszać się po łańcuchu do specyficznych, wygodnych z punktu widzenia sieciowania miejsc podobnie jak w PE.

Wyniki badań doświadczalnych pokazały, że obecność grup bocznych w łańcuchu polimeru nie miała wpływu na proces sieciowania. Udziały wiązań sieciujących typu X i będących wynikiem degradacji w gniazdach wielojonizacyjnych wiązań typu Y były podobne jak w PE. Obróbkę radiacyjną badanych przez nas próbek prowadzono za pomocą badawczo-produkcyjnego liniowego akceleratora elektronów z wiązką odchyloną o 270 stopni. Dzięki takiemu rozwiązaniu z widma promieniowania wycinano monochromatyczną wiązkę elektronów o energii 10 MeV. W celu zapobieżenia podgrzewaniu się próbek powyżej 30 °C stosowano metodę dzielonego podawania promieniowania. Jednorazowo dostarczano dawkę typową dla produkcyjnych procesów radiacyjnej sterylizacji sprzętu medycznego – około 25 kGy. Napromieniania prowadzono w warunkach swobodnego dostępu powietrza.

## 4. Zastosowania GC i DRS w badaniach radioizy elastomerów

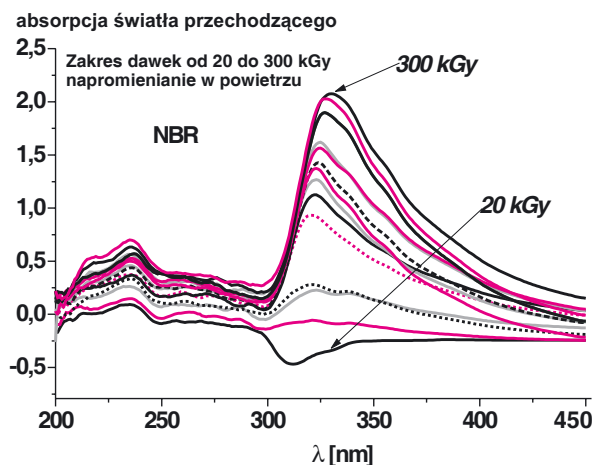
W naszym artykule chcieliśmy przede wszystkim zwrócić uwagę na możliwości wykorzystania chromatografii gazowej (GC) i spektrofotometrii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS) w badaniach chemii radiacyjnej elastomerów. Wykorzystywany przez nas zestaw GC z detektorem cieploprzewodnościowym i kolumną pakowaną (sita molekularne 5A) pozwala oznaczać jednocześnie wydzielany radiacyjnie wodór oraz pośrednio ilość pochłanianego tlenu z jego ubytku nad polimerem. Można również oznaczyć wydajności wydzielanego tlenku węgla i metanu – potencjalnych produktów degradacji radiacyjnej polimeru. Przykładowo na rys. 1 przedstawiono zależność ilości wydzielanego z HNBR wodoru od wielkości dawki promieniowania. Jak widać, wydajność wodoru (ilość wodoru przypadająca na jednostkę promieniowania) zmienia się stosunkowo niewiele nawet przy bardzo dużych dawkach promieniowania rzędu kilku tysięcy kGy.

Wydajności radiacyjnego sieciowania HNBR zawierają się w granicach 2,5 – 2,8 i w niewielkim stopniu zależą od zawartości wiązań podwójnych i zawartości tlenu. Natomiast oznaczane przez nas wydajności wydzielanego wodoru wynoszą odpowiednio 1,17-1,30, a więc są dwukrotnie mniejsze. Oznacza to, że sieciowanie zachodzi z odłączeniem innych niż wodór atomów, albo że efekt sieciowania, charakterystyczny powstaniem w polimerze nierozpuszczalnej frakcji, jest spowodowany splątaniem, czyli efektami zaliczanymi do chemii supramolekularnej. Można jeszcze zauwa-



Rys. 1. Zależność objętości radiacyjnie wydzielanego wodoru od wielkości dawki pochłoniętej promieniowania jonizującego

Fig. 1. Dependence of hydrogen volume (generated under the influence of ionizing radiation) on the rate of absorbed radiation dose.



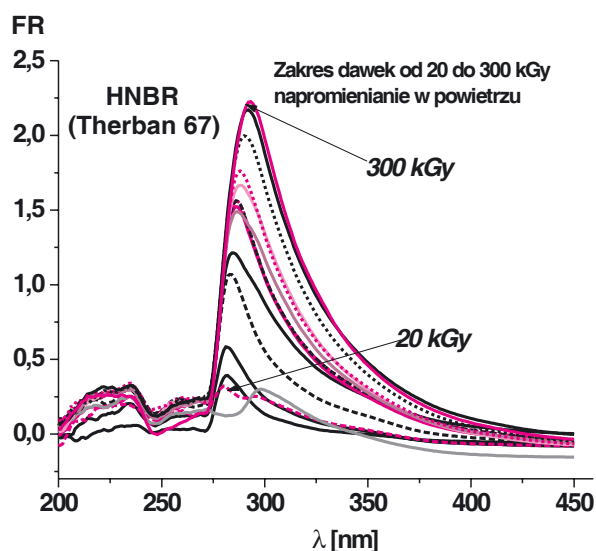
Rys. 2. Widma absorpcji światła dla różnych dawek promieniowania elektronowego. Obróbkę radiacyjną prowadzono w powietrzu.

Fig. 2. Absorption spectra for different electron radiation doses. Radiation treatment conducted in the air

żyć, że przy takim założeniu wydajność degradacji będących wynikiem powstawania gniazd wielojonizacyjnych w stosunku do energii zużytej na sieciowanie zbliży się do przewidywanego 20%.

Za pomocą chromatografii gazowej możemy również określić ilość tlenu, jaka została pochłonięta przez elastomer w trakcie napromieniania oraz w procesach starzenia [5]. W tym celu próbkę polimeru zamykamy w fiolce i napromieniamy. Po oznaczeniu pierwotnych produktów gazowych radiolizy butelczkę otwieramy i po wygrzaniu w suszarce przez 2 h w temperaturze 40°C ponownie zamykamy. Następnie badamy ubytek tlenu w procesach postradiacyjnego utleniania polimeru.

Mierzyliśmy zarówno absorpcję światła przechodzącego przez próbki przezroczyste, jak i absorpcję



Rys. 3. Widma absorpcji światła w funkcji Kubelki i Munka (FR) dla różnych wielkości dawki pochłoniętej promieniowania w zakresie od 20 do 300 kGy

Fig. 3. Absorption spectra as a function Kubelka & Munk (F.r.) for different rates of absorbed radiation doses in the range from 20 to 300 kGy

światła rozproszonego opisaną funkcją Kubelki i Munka. W pierwszym przypadku otrzymujemy obraz zmian radiacyjnych w objętości polimeru, w drugim na jego powierzchni. Należy jeszcze raz podkreślić, że metoda DRS pozwala badać również próbki nieprzezroczyste, a nawet materiały w postaci proszków. Badania procesów postradiacyjnej degradacji polipropylenu udowodniły, że metoda DRS w analizie produktów utleniania jest niemal o dwa rzędy czulsza od stosowanej tradycyjnie metody FTIR. Można na marginesie dodać, że zarówno chromatografia gazowa, jak i DRS wydają się doskonałymi, niewykorzystanymi dotąd w chemii polimerów narzędziami do badania procesów termo- i fotodegradacji. Na rys. 2 pokazano przykładowo widma absorpcji światła przechodzącego dla różnych dawek promieniowania elektronowego. Pasma w zakresie 325 nm i 245 nm są charakterystyczne dla grup ketonowych. Na rys. 3 pokazano analogiczne widma absorpcji światła w funkcji Kubelki i Munka (FR) zarejestrowane za pomocą DRS. Uzyskane wyniki mają charakter badań rozpoznawczych i wymagają dalszych studiów

Tabela 1. Wydajności radiolityczne wodoru i tlenu w μmol indywidualów lub efektów indeksowanych na 1 J pochłoniętej energii promieniowania

Table 1. Radiolytic yields of hydrogen and oxygen in micromole of individuals or effects indexed on 1J of absorbed radiation energy

	po napromienianiu	po 62 h	po 110 h
G <sub>H2</sub> [μmol/J]	0,102	0,101	0,100
G <sub>O2</sub> [μmol/J]	-0,036	-0,058	-0,061

w celu pełnej identyfikacji otrzymanywanych pasm. W przyszłości badania w oparciu o DRS i GC pozwolą badać również procesy utleniania powierzchni elastomerów w czasie.

Możliwości chromatografii gazowej w oznaczaniu produktów gazowych radiolizy elastomerów przestawiono na przykładzie wydajności wydzielenia wodoru ( $\text{GH}_2$ ) i pochłaniania tlenu ( $\text{GO}_2$ ) dla Therbanu 67, tabela 1.  $\text{GO}_2$  liczono jako ubytek tlenu w fiolce pomiarowej bezpośrednio po napromieniowaniu i odpowiednio po 62 i 110 godzinach od obróbki radiacyjnej.

## 5. Podsumowanie

Chemia radiacyjna elastomerów jest nadal słabo opisaną dziedziną. Potencjalne korzyści związane z zastosowaniem promieniowania jonizującego do ich modyfikacji, w szczególności sieciowania, sprawiają, że powinny one w najbliższym czasie stać się obiektem szerszego zainteresowania. Za taką tezę przemawiają

wyniki pierwszych krajowych badań z zastosowaniem NBR i HNBR. W kraju dostępne są źródła promieniowania, istnieją też oryginalne metody analityczne, które pozwalają podjąć badania w tym zakresie. Prace te miałyby zapewne charakter interdyscyplinarny i weryfikacja badań typowych dla chemii radiacyjnej wymagałaby współpracy specjalistów z zakresu chemii elastomerów z ich warsztatem eksperymentalnym.

## Literatura

1. Zagórski Z.P., Głuszewski W., Rzymiski W.M.: *Plastics Review*, 2002, 20, 23
2. Głuszewski W., Zagórski Z.P., *INCT Annual Report 2006, 2007*, 39
3. Zagórski Z.P., *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63, 9
4. Bik J., Głuszewski W., Rzymiski W., Zagórski Z.P., *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 67, 421
5. Zagórski Z.P., Głuszewski W., „Modyfikacja Poli-  
merów”, *Politechnika Wroclawska 2007*, w druku



Pomyślnego Nowego Roku 2007  
Szanownym Czytelnikom, Autorom,  
Współpracownikom i Sympatykom  
naszego czasopisma

życzy  
Redakcja Elastomerów