

WPLYW PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH POLISACHARYDÓW

Urszula Gryczka

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Andrzej G. Chmielewski

Promieniowanie jonizujące od lat jest wykorzystywane w przemyśle. Główne obszary zastosowań to sterylizacja wyrobów medycznych, napromieniowywanie żywności oraz modyfikacja materiałów polimerowych. Obecnie obserwowany rozwój technologii radiacyjnych związany jest przede wszystkim ze wzrostem dostępności źródeł promieniowania jonizującego. Szczególnie dynamicznie rozwijają się technologie, w których stosowane są akceleratory elektronów. Jednym z nowych obszarów wykorzystania technologii radiacyjnych jest modyfikacja polimerów naturalnych.

Wśród najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie polimerów naturalnych wymienić należy polisacharydy, które w organizmach żywych mogą pełnić rolę materiału budulcowego lub zapasowego. Najczęściej spotykanym polisacharydem jest celuloza, która występuje w postaci biomasy lignocelulozowej. Innym często spotykanym naturalnym polisacharydem jest chityna, składnik pancerzy skorupiaków morskich, insektów, a także ścian komórkowych niektórych gatunków grzybów, z której otrzymywany jest chitozan.

Polisacharydy znajdują szerokie zastosowanie w medycynie, inżynierii tkankowej, kosmetyce, przemyśle spożywczym, ochronie środowiska i rolnictwie, a także w syntezie nowoczesnych materiałów. Coraz częściej wykorzystywane są również jako substraty do otrzymywania paliw i związków chemicznych w procesie biorafinacji. Na obecnie obserwowane duże zainteresowanie możliwością wykorzystania polisacharydów wpłynęło kilka czynników. Przede wszystkim to, że są związkami pochodzenia naturalnego, a więc bezpiecznymi dla środowiska i stanowiącymi odnawialne źródło surowca, często dostępnymi jako odpad. Materiały wytwarzane na bazie związków syntetycznych są wypierane przez tworzywa wykonane z surowców pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

Polisacharydy występujące w przyrodzie charakteryzują się zróżnicowaną budową oraz różnymi właściwościami. Aby je wykorzystać muszą być poddawane modyfikacjom. Stosowane do tego procesy chemiczne wymagają często użycia szkodliwych dla środowiska reagentów. Technologia bezpieczną dla środowiska, nie wymagającą albo ograniczającą wykorzystanie agresywnych chemikaliów, jest promieniowanie jonizujące, którego wpływ na właściwości polisacharydów od lat jest przedmiotem badań. Technologie radiacyjne wykorzystywane są w celu modyfikacji struktury polisacharydów oraz zwiększania ich

reaktywności. Z punktu widzenia zastosowania promieniowania jonizującego w procesach modyfikacji polisacharydów istotne jest określenie czynników wpływających na przebieg reakcji radiolitycznych w badanych układach, jak i procesów następczych mających miejsce w trakcie przechowywania napromieniowanych materiałów.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było badanie wpływu promieniowania jonizującego na właściwości wybranych polisacharydów, lignocelulozy i chitozanu. W części doświadczalnej rozprawy przedstawiono wyniki zmian parametrów fizykochemicznych, wywołanych przez promieniowanie jonizujące, uzyskane z wykorzystaniem metod umożliwiających zarówno analizę struktury chemicznej jak i morfologicznej badanych związków. Stosowane metody to: spektroskopia UV-Vis, FTIR i FTIR - ATR, chromatografia żelowa, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, mikrotomografia komputerowa oraz termogravimetria. Zastosowanie spektroskopii EPR pozwoliło na ustalenie mechanizmów degradacji badanych polisacharydów pod wpływem promieniowania jonizującego oraz obserwację produktów rodnikowych i ich stabilności w trakcie przechowywania. Wykonane analizy pozwoliły na scharakteryzowanie wpływu warunków napromieniowania i przechowywania na strukturę chemiczną i morfologiczną badanych związków.

Stwierdzono, że głównym efektem oddziaływania promieniowania jonizującego na polisacharydy napromieniowywane w postaci stałej jest ich degradacja, której stopień zależy od dawki promieniowania. Analiza procesów rodnikowych pozwoliła na określenie wpływu tlenu na mechanizm degradacji polisacharydów. Napromieniowanie polisacharydów w postaci stałej i przechowywanie napromieniowanych materiałów w atmosferze tlenowej powoduje postradiacyjną degradację polimerów obserwowaną jako wzrost ilości produktów utlenienia. W zależności od stopnia krystaliczności polimerów, efekty postradiacyjne mogą być obserwowane na przestrzeni lat po napromieniowaniu. Zaobserwowano, że napromieniowanie polisacharydów w postaci stałej powoduje wzrost porowatości oraz spadek stopnia krystaliczności badanych materiałów.

Przemysłowe wykorzystanie promieniowania jonizującego do napromieniowania polisacharydów w postaci stałej w celu modyfikacji ich struktury, wymaga użycia źródeł promieniowania o wysokiej mocy, takich jak akceleratory elektronów ze względu na zakresy dawek rzędu kilkuset kGy niezbędnych do wywołania pożądanego efektu. Zastosowanie takich dawek promieniowania może być uzasadnione ekonomicznie w przypadku otrzymywania produktów o wysokiej wartości dodanej do specjalnych zastosowań lub w rozwiązaniach proekologicznych.