

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000265192



47  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**"Συγκριτική μελέτη της επίδρασης της  
ακτινοβολίας-γ και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων  
υψηλής ενέργειας στις φυσικοχημικές και  
μηχανικές ιδιότητες πλαστικών ιατρικών ειδών"**

ΦΙΝΤΖΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΑ  
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2007



ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΣΥΝΕΔΡΙΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ  
ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΤΗΣ ΥΠΟΨΗΦΙΑΣ

ΦΙΝΤΖΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΑΣ

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΕΙΑΣ  
Αριθ. Πρωτ. 828  
Ημερομηνία 14/11/07

Σήμερα Δευτέρα 12/11/2007 και ώρα 14:30 στην αίθουσα X2-097 του Τμήματος Χημείας συνεδρίασε η επταμελής Εξεταστική Επιτροπή που ορίστηκε με απόφαση της Γ.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Αρ. Συν. 672/15-06-2007) αποτελούμενη από τους:

1. Κ.Α. Ρηγανάκο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων (Επιβλέπων),
2. Μ.Γ. Κοντομηνά, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων (μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής),
3. Ι.Ν. Σαββαΐδη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων (μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής),
4. Μ. Κωμαΐτη, Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών,
5. Μ. Κοσμά, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων
6. Π.Γ. Δεμερτζή, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων,
7. Ε. Μπόκαρη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων.

Ενώπιον της παραπάνω επιτροπής η υποψήφια διδάκτωρ κ. Φίντζου Αθανασία, διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός, υποστήριξε την διδακτορική της διατριβή με τίτλο: “Συγκριτική μελέτη της επίδρασης της γ-ακτινοβολίας και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες πλαστικών ιατρικών ειδών”,

και δέχτηκε ερωτήσεις από το ακροατήριο και την επταμελή εξεταστική επιτροπή. Στη συνέχεια και αφού αποχώρησε το ακροατήριο, η επταμελής εξεταστική επιτροπή, κατόπιν συζήτησης, έκρινε ότι η διδακτορική διατριβή της κ. Αθανασίας Φίντζου είναι πρωτότυπη και αποτελεί συμβολή στην επιστήμη και αποφάσισε ομόφωνα την έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό **ΑΡΙΣΤΑ**.

Γ.Δ.Α.  
689A/23-11-07

Η Εξεταστική Επιτροπή:

1. Κ.Α. Ρηγανάκος,

Επιβλέπων της Διδακτορικής Διατριβής,

2. Μ.Γ. Κοντομηνάς,

Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής,

3. Ι.Ν. Σαββαΐδης,

Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής,

4. Μ. Κωμαΐτης,

Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής,

5. Μ. Κοσμάς,

Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής,

6. Π.Γ. Δεμερτζής,

Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής,

7. Ε. Μπόκαρης,

Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής.



*Αφιερώνεται στην  
μνήμη του πατέρα μου*



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την εποπτεία και καθοδήγηση του Επίκουρου Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Κυριάκου Ρηγανάκου, επιστημονικού υπεύθυνου του προγράμματος ΠΕΝΕΔ, προς τον οποίο εκφράζω τις θερμές ευχαριστίες μου για τη συνεχή επιστημονική συνεργασία και την υπεύθυνη καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της διατριβής.

Πολλές ευχαριστίες εκφράζω, επίσης, προς τον Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Μιχαήλ Γ. Κοντομηνά, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου, για την εποικοδομητική συνεργασία και τις εύστοχες παρατηρήσεις στο κείμενο της διατριβής.

Ευχαριστίες εκφράζω και προς το τρίτο μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου κ. Ιωάννη Σαββαΐδη, Επίκουρο Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη συμβολή του στην παρούσα εργασία.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Δρ. Αναστασία Μπαδέκα για την εκμάθηση πειραματικών τεχνικών και την άριστη συνεργασία κατά την υλοποίηση του πειραματικού μέρους της διατριβής.

Εκφράζω επίσης τις ευχαριστίες μου προς την εταιρεία ELBIONY A.E. κατά το πρώτο ήμισυ του προγράμματος (Απρίλιος 2003 – Σεπτέμβριος 2004) και ειδικά τον κ. Ν. Παναγιωτάκη, Ακτινοφυσικό, υπεύθυνο των ακτινοβολήσεων της εταιρείας ELBIONY A.E. (Μάνδρα Αττικής), για τις ακτινοβολήσεις των δειγμάτων με ακτινοβολία  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$ ) και την χορήγηση των συριγγών.

Άπειρες ευχαριστίες εκφράζω επίσης προς τον Dr. Hasan Alkan, διευθυντή της εταιρείας GAMMA-PAK A.S. (Cerkezkoy/Tekirdag, Turkey), για την συνέχεια της ακτινοβόλησης των δειγμάτων με ακτινοβολία  $\gamma$ . Η συμμετοχή της παραπάνω εταιρείας και ειδικά του Dr. Hasan Alkan υπήρξε καθοριστική για την συνέχεια του προγράμματος.

Ακόμη, ευχαριστώ τους Dr. M. Stahl και Dr. W.-D. Koller, ερευνητές στο Ομοσπονδιακό Ερευνητικό Κέντρο Διατροφής και Τροφίμων (B.F.E.L.)



(Καρλσρούη, Γερμανία), για την ακτινοβόληση των δειγμάτων με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σε γραμμικό επιταχυντή.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την εταιρεία BOREALIS (Βέλγιο) και συγκεκριμένα τον τεχνικό κ. Mathjis για την χορήγηση πρώτης ύλης καθαρού πολυπροπυλενίου.

Ακόμη ευχαριστώ την εταιρεία ALFA-BETA ROTO S.A. για την συμμετοχή της ως φορέα χρήστη στο δεύτερο μέρος του προγράμματος στην θέση της εταιρείας ELBIONY A.E.. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την εταιρεία SCHOTT για την χορήγηση συριγγών.

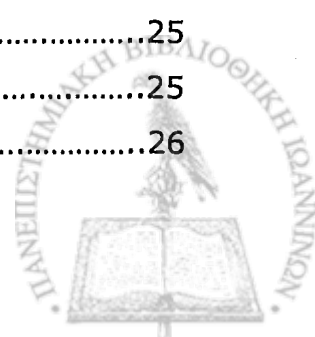
Ευχαριστίες οφείλονται και προς τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής κ.κ. Καθ. Μ. Κωμαίτη (Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών), Καθ. Μ. Κοσμά (Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων), Αναπλ. Καθ. Π.Γ. Δεμερτζή (Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) και Επικ. Καθ. Ε. Μπόκαρη (Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους στο κείμενο της παρούσας διατριβής.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έλαβε χώρα στα πλαίσια συγκεκριμένου προγράμματος ΠΕΝΕΔ 2001 κατά το διάστημα 2003-2007. Η χρηματοδότηση του προγράμματος ΠΕΝΕΔ έγινε από την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (Γ.Γ.Ε.Τ.) την οποία ευχαριστώ θερμά.



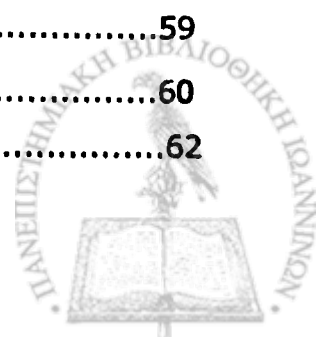
## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΘΕΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ</b> .....	1
<b>II.ΘΕΩΡΙΑ</b> .....	3
<b>II.1.ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ</b> .....	3
<b>II.2. ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ</b> .....	4
II.2.1. ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ.....	5
II.2.2. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	8
II.2.3. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ.....	10
II.2.3.1. Πολυπροπυλένιο (PP).....	10
II.2.3.2. Πολυαιθυλένιο (PE).....	14
II.2.3.2.1. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE).....	15
II.2.3.2.2. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE).....	15
II.2.3.2.3. Ευθύγραμμο πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE).....	16
II.2.3.3. Πολυστυρόλιο (PS).....	17
II.2.3.4. Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).....	18
II.2.4. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ.....	19
II.2.4.1. Πολυεστέρες.....	20
II.2.4.2. Πολυαμίδια (nylons) .....	20
II.2.5. ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	21
II.2.6. ΦΥΣΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	21
II.2.7. ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ.....	22
<b>II.3. ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ</b> .....	23
<b>II.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ</b> .....	25
II.4.1. ΧΡΩΜΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.....	25
II.4.2. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ (DSC).....	26





II.4.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗΣ (GC/MS).....	27
<b>II.5. ΙΑΤΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ.....</b>	<b>31</b>
II.5.1 Πρότυπα Ιατροτεχνολογικών Προϊόντων.....	31
II.5.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΙΑΤΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	33
II.5.3. Η ΣΗΜΑΝΣΗ CE ΣΤΑ ΙΑΤΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ.....	34
II.5.4. ΣΥΡΙΓΓΕΣ .....	35
II.5.4.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	37
II.5.4.2. ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ.....	38
II.5.4.3. ΚΙΝΔΥΝΟΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΣΥΡΙΓΓΩΝ.....	40
<b>II.6. ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗ.....</b>	<b>41</b>
II.6.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗΣ.....	41
II.6.1.1. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	42
II.6.1.1.1. Ξηρή θέρμανση (Dry Heat) .....	42
II.6.1.1.2. Υγρή θέρμανση (Steam) .....	43
II.6.1.2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	44
II.6.1.2.1. Αιθυλενοξειδίο (EtO) .....	44
II.6.1.2.2. Όζον.....	46
II.6.1.2.3. Υπεροξειδίο του υδρογόνου.....	47
II.6.1.3. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	48
II.6.1.3.1. ΜΗ-ΙΟΝΙΖΟΥΣΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	50
II.6.1.3.1.1. ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ.....	51
II.6.1.3.2. ΙΟΝΙΖΟΥΣΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	52
II.6.1.3.2.1. ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (UV) .....	53
II.6.1.3.2.2. ΑΚΤΙΝΕΣ -X (X-RAYS) .....	55
II.6.1.3.2.3. Ακτινοβολία Άλφα (alpha radiation) .....	56
II.6.1.3.2.4. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ -γ (GAMMA RADIATION) .....	56
II.6.1.3.2.4.1. Εγκατάσταση ακτινοβόλησης με ακτίνες γ.....	57
II.6.1.3.2.5. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ -β Ή ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	
ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (ΒΕΤΑ Ή ELECTRON-BEAM	
RADIATION) .....	59
II.6.1.3.2.5.1 Εγκατάσταση Δέσμης Ηλεκτρονίων.....	60
II.6.1.3.3. Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ .....	62



II.6.1.3.4. ΔΟΣΟΜΕΤΡΗΣΗ.....	62
II.6.1.3.5. ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ.....	63
II.6.1.3.6. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΩΝ.....	64
II.6.1.3.7. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗΣ.....	65
<b>II.7. ΜΟΝΑΔΕΣ</b> .....	69
II.7.1 Μονάδες Δόσης Ακτινοβολίας.....	70
II.7.2. Μονάδες Ενεργότητας ή Ραδιενέργειας.....	71
II.7.3. Μονάδες Απορροφούμενης Δόσης Ακτινοβολίας.....	72
II.7.4. ΙΣΟΔΥΝΑΜΗ ΔΟΣΗ.....	72
II.7.5. Μονάδες Ενέργειας.....	74
<b>II.8. ΔΟΣΕΙΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΠΙΔΙΩΚΟΜΕΝΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ.....</b>	74
<b>II.9. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΟΥΣ ΖΩΝΤΑΝΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ.....</b>	75
<b>II.10. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΣΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ.....</b>	78
<b>II.11. ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΧΩΡΕΣ.....</b>	79
<b>II.12. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....</b>	83
II.12.1. Όρια δόσεων.....	84
II.12.2. Βασικές αρχές ακτινοπροστασίας.....	85
II.12.3. Η ακτινοπροστασία στη πράξη.....	86
<b>II.13. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΣΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....</b>	87
II.13.1. Σπάσιμο μακρομοριακών αλυσίδων και σχηματισμός σταυροδεσμών.....	89
II.13.2. Επίδραση της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών.....	92
II.13.3. Επίδραση της ακτινοβόλησης στην κρυσταλλικότητα, την θερμοκρασία και την ενθαλπία τήξης των πολυμερών. ....	93



II.13.4. Επίδραση της ακτινοβόλησης στο χρώμα των πλαστικών.....	94
II.13.5. Επίδραση της ακτινοβόλησης στην δομή των πλαστικών (φασματοσκοπία IR).....	95
II.13.6. Επίδραση της ακτινοβόλησης στην παραγωγή αερίων και προϊόντων ραδιόλυσης.....	96
II.13.7. Επίδραση της ακτινοβόλησης στα αντιοξειδωτικά των πολυμερών.....	99
II.13.8. Προϊόντα αποικοδόμησης αντιοξειδωτικών λόγω ακτινοβόλησης.....	102
II.13.9. Επίδραση της ακτινοβόλησης στην διαπερατότητα των πλαστικών.....	103
II.13.10. Επίδραση της ακτινοβόλησης στους πλαστικοποιητές των πολυμερών.....	104
II.13.11. Παράγοντες που επηρεάζουν την δράση της ακτινοβολίας στα πολυμερή.....	105
<b>III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....</b>	<b>107</b>
<b>III.1 ΥΛΙΚΑ.....</b>	<b>107</b>
III.1.1 Σύριγγες και πρώτη ύλη.....	107
III.1.2 Αντιδραστήρια.....	108
<b>III.2. ΜΕΘΟΔΟΙ.....</b>	<b>109</b>
III.2.1. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ.....	109
III.2.2. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ.....	109
III.2.2.1 γ-ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	110
III.2.2.2. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	111
III.2.3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ.....	111



III.2.4. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	113
III.2.4.1. ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....	113
III.2.4.2. ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.....	114
III.2.4.3. ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....	114
III.2.4.4. ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ.....	115
III.2.4.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗΣ.....	115

#### **IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....119**

##### **IV.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ Γ-ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (ΠΑΡΟΥΣΙΑ O<sub>2</sub>)**

###### **ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

###### **ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP .....119**

IV.1.1. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	119
IV.1.2. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στο χρώμα της πρώτης ύλης συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	122
IV.1.3. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στις θερμικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.....	127
IV.1.4. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου.....	130
IV.1.5. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	133

##### **IV.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ Γ-ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (ΥΠΟ ΚΕΝΟ)**

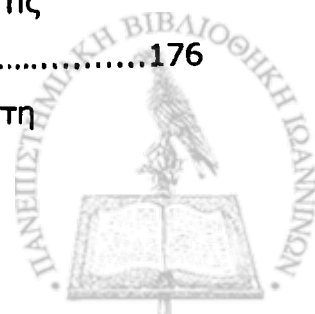
###### **ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

###### **ΣΥΡΙΓΓΩΝ .....139**

IV.2.1. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.....	139
IV.2.2. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στο χρώμα της πρώτης ύλης συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	141
IV.2.3. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στις θερμικές	



ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	144
IV.2.4. Επίδραση της ακτινοβολίας $\gamma$ (υπό κενό) στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου.....	146
IV.2.5. Επίδραση της ακτινοβολίας $\gamma$ (υπό κενό) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου.....	148
<b>IV.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ) ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP.....</b>	<b>153</b>
IV.3.1. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	153
IV.3.2. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στο χρώμα της πρώτης ύλης συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	158
IV.3.3. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στις θερμικές ιδιότητες των συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	159
IV.3.4. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου.....	163
IV.3.5. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	165
<b>IV.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ΥΠΟ ΚΕΝΟ) ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP.....</b>	<b>171</b>
IV.4.1. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	171
IV.4.2. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στο χρώμα της πρώτης ύλης συριγγών πολυπροπυλενίου.....	173
IV.4.3. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στις θερμικές ιδιότητες των συριγγών πολυπροπυλενίου.....	176
IV.4.4. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στη	



δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	179
IV.4.5. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου.....	181
<b>IV. 5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ 4 ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ.....</b>	<b>185</b>
IV.5.1. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	186
IV.5.2. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στο χρώμα της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου.....	191
IV.5.3. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στις θερμικές ιδιότητες των συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	196
IV.5.4. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	202
IV.5.5. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου. ....	205
<b>IV.6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΥΣΙΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ) ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΚΥΚΛΟΟΛΕΦΙΝΗΣ (COC: cycloolefin copolymer).....</b>	<b>209</b>
IV.6.1. Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών COC.....	209
IV.6.2. Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στο χρώμα του υλικού COC.....	214
IV.6.3. Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στην θερμοκρασία τήξης υλικού COC.....	218
IV.6.4. Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών COC.....	219



<b>IV.7. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΣΤΟ ΧΡΩΜΑ ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP ΚΑΙ COC.....</b>	<b>235</b>
IV.7.1. Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών PP και COC.....	235
IV.7.2. Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβολίας στο χρώμα της πρώτης ύλης των συριγγών PP και COC. ....	237
<b><u>V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</u></b>	<b>239</b>
<b><u>VI. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</u></b>	<b>243</b>
<b><u>VII. SUMMARY.....</u></b>	<b>245</b>
<b><u>VIII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</u></b>	<b>247</b>



## Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΘΕΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Τα πολυμερή βρίσκουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές στην φαρμακευτική βιομηχανία, τα προϊόντα της οποίας απαιτούν αποστείρωση πριν την χρήση. Συνήθεις δόσεις αποστείρωσης κυμαίνονται μεταξύ 25 και 40 kGy. Με σκοπό την αποστείρωση γίνεται χρήση τόσο της ακτινοβολίας  $\gamma$ , όσο και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, αλλά η πρώτη είναι πιο ευρείας χρήσης χάρη στην υψηλότερη διεισδυτική ικανότητα που εμφανίζει. Σήμερα, η ακτινοβολία  $\gamma$  βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στα ιατρικά και φαρμακευτικά προϊόντα μιας χρήσης όπως σύριγγες, χειρουργικά γάντια, καθετήρες, κλπ.

Φαρμακευτικά προϊόντα μιας χρήσης από πολυπροπυλένιο, καθώς και από άλλα πολυμερή, υφίστανται σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους ως αποτέλεσμα της έκθεσής τους σε ακτινοβολία. Η υποβάθμιση των πολυμερών λόγω της ακτινοβόλησης αφορά: (1) τον αποχρωματισμό ή κιτρίνισμα αυτών, (2) την αύξηση της ευθραυστότητας και (3) την παραγωγή προϊόντων ραδιόλυσης που ενδέχεται να έχουν τοξικολογική σημασία.

Ο βαθμός των αλλαγών λόγω υποβάθμισης στα πολυμερικά υλικά εξαρτάται από τον τύπο και την μορφολογία του πολυμερούς, συγκεκριμένα πρόσθετα που περιέχει, το είδος της ακτινοβόλησης (π.χ.  $\beta$ - ή  $\gamma$ -), τη δόση, τη θερμοκρασία και τον ρυθμό της ακτινοβόλησης που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και το περιβάλλον όπου η ακτινοβόληση πραγματοποιήθηκε (παρουσία ή όχι  $O_2$ ).

Με την υλοποίηση της μελέτης προέκυψαν δεδομένα σχετικά με την αντιμετώπιση του προβλήματος του κιτρινίσματος των συριγγών. Η επίλυση του προβλήματος αυτού έχει ως αποτέλεσμα την δυνατότητα αποστείρωσης συριγγών και άλλων ιατροτεχνολογικών υλικών σε δόσεις  $\geq 25$  kGy χωρίς το πρόβλημα της υποβάθμισης του προϊόντος και συνεπώς και της εμπορικής του αξίας.

Οι ανάγκες στον χώρο της υγείας για αποστειρωμένα ιατροτεχνολογικά προϊόντα είναι μεγάλες. Βασικός ανταγωνιστής της ακτινοβολίας είναι το αιθυλενοξειδίο (EtO) το οποίο έχει ένα πλεονέκτημα έναντι της ακτινοβολίας, ότι δεν υποβαθμίζει τις φυσικοχημικές και





μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών. Όμως το EtO έχει ήδη απαγορευθεί στις ΗΠΑ και στην Ευρώπη συνιστάται η χρήση του μόνο αν δεν υπάρχει άλλη εναλλακτική μέθοδος. Οι κύριες αιτίες κατά της χρήσης EtO είναι η υψηλή τοξικότητα και η ενοχοποίησή του ως καρκινογενετικού παράγοντα όταν παραμείνει ποσότητα μεγαλύτερη από 2 ppm στο αποστειρωμένο προϊόν. Εξ άλλου ο βαθμός στειρότητας που επιτυγχάνεται με το EtO υπολείπεται αυτού που επιτυγχάνεται με την ακτινοβολία κατά μία τάξη μεγέθους. Έτσι τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας θα επιτρέψουν στους παραγωγούς την επιλογή φθηνών πρώτων υλών, ικανών να αποστειρωθούν με την ασφαλέστερη μέθοδο της αποστείρωσης, με προφανή τα οφέλη στην δημόσια υγεία και το όφελος των παραγωγών.

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy (παρουσία αλλά και απουσία  $O_2$ ) στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες εμπορικών συριγγών από πολυπροπυλένιο και από συμπολυμερές κυκλοολεφινών και γραμμικών ολεφινών. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ημι-ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων ραδιόλυσης που παράγονται κατά την ακτινοβολήση.



## II. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### II.1. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ

Η συσκευασία αποτελεί σημαντικό μέρος της διαδικασίας παραγωγής και διανομής των προϊόντων και αποσκοπεί στο να εξασφαλίζει την άριστη ποιότητα του προϊόντος κατά την παράδοσή του στον καταναλωτή, καθώς και να διευκολύνει την μεταφορά και αποθήκευση του προϊόντος. Αναλυτικά ο ρόλος της συσκευασίας ενός προϊόντος είναι:

- Να συγκρατεί το περιεχόμενο προϊόν.
- Να προστατεύει το προϊόν από επιμολύνσεις, απώλειες και πάσης φύσεως βλάβες και αλλοιώσεις που προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον (θερμοκρασία, υγρασία, αέρας, φως, μικρόβια, έντομα, τρωκτικά κ.α.) ώστε να εξασφαλίζεται η σταθερή ποιότητα του προϊόντος.
- Να εξασφαλίζει την αποστείρωση του προϊόντος όταν απαιτείται.
- Να καθιστά εύκολη και ασφαλή την μεταφορά του.
- Να εξασφαλίζει τη διατήρηση της επιθυμητής ατμόσφαιρας (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, κενό) στο εσωτερικό της.
- Να εξασφαλίζει εκτύπωση καλής ποιότητας στην εξωτερική της επιφάνεια.
- Να δίνει την ταυτότητα του προϊόντος. Συγκεκριμένα να παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες για την σύσταση, τον όγκο, το βάρος, την ημερομηνία παραγωγής και την σωστή χρήση του προϊόντος.
- Να δίνει οδηγίες για το που και πώς να διατεθούν τα υλικά συσκευασίας μετά την χρησιμοποίηση του προϊόντος έτσι ώστε να περιορίζεται η ρύπανση του περιβάλλοντος (ανακύκλωση).
- Να προσελκύει, χωρίς όμως να παραπλανεί τους καταναλωτές.

Ακόμη η συσκευασία θα πρέπει να παρέχει ευκολία στην χρήση του περιεχομένου της, να έχει χαμηλό κόστος, να μην είναι τοξική και να μην αλληλεπιδρά με το περιεχόμενο προϊόν (Robertson 1993, Turtle 1993, Potter και Hotchkiss 1995, Κοντομηνάς 1995, Μπαδέκα 2001, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).



Ο σχεδιασμός της συσκευασίας ενός προϊόντος είναι μία πολύπλοκη διαδικασία καθώς πρέπει να λαμβάνονται υπόψη διάφοροι παράγοντες οι οποίοι πολλές φορές έρχονται σε αντίθεση μεταξύ τους.

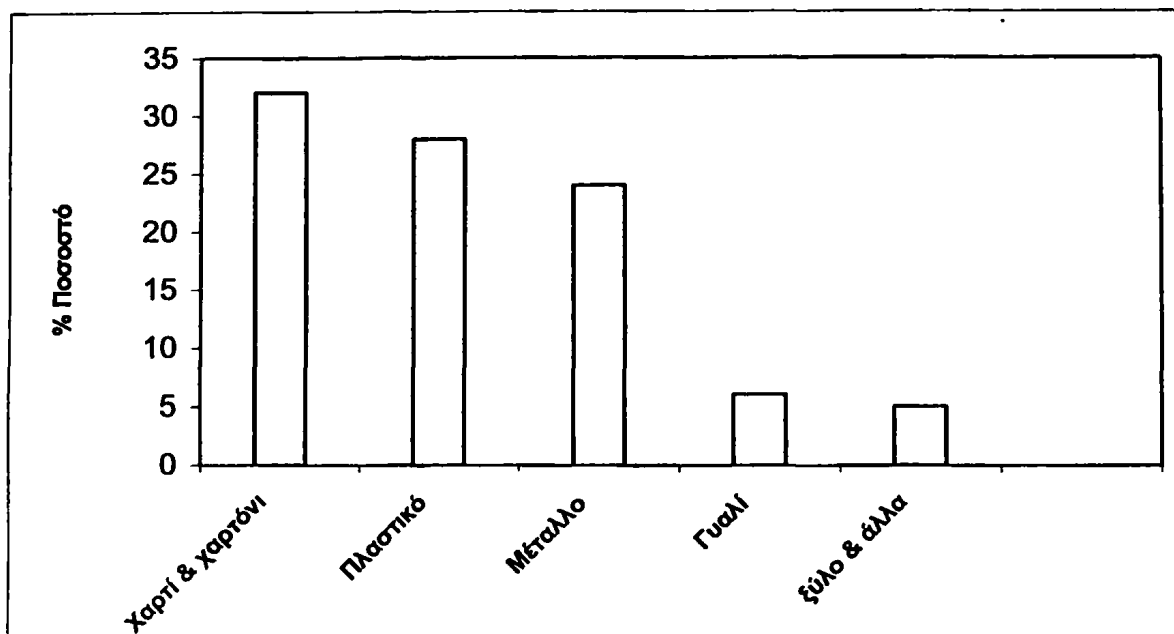
## **II.2. ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ**

Τα υλικά συσκευασίας ήταν γνωστά από την αρχαιότητα. Υλικά όπως το γυαλί, το ξύλο, το δέρμα και τα κεραμικά ήταν ευρέως χρησιμοποιούμενα κατά το παρελθόν στην συσκευασία. Σήμερα τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι το μέταλλο, το γυαλί, το χαρτί / χαρτόνι και τα πλαστικά, αλλά και συνδυασμοί των υλικών αυτών. Προσφέρεται μεγάλη ποικιλία διαφόρων τύπων υλικών συσκευασίας έτσι ώστε το τελικό υλικό να αποκτά ιδιότητες που είναι ανέφικτες με ένα μόνο υλικό συσκευασίας. Τα περισσότερα μη πλαστικά υλικά συσκευασίας μπορούν να αντικατασταθούν από διάφορα σύγχρονα πλαστικά, μονοστρωματικά ή πολυστρωματικά γεγονός που καθιστά την πλαστική συσκευασία εξαιρετικά ανταγωνιστική.

### **II.2.1. ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ**

Τα πλαστικά είναι ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους (της τάξης των  $10^3$ - $10^6$ ) οι οποίες παρασκευάζονται με πολυμερισμό απλών μορίων (μονομερή). Οι πλαστικές ύλες που παρασκευάζονται σήμερα είναι πάρα πολλές καθώς και οι χρήσεις τους, σε σημείο που αν η εποχή μας ονομαζόταν από τα υλικά που την χαρακτηρίζουν, όπως παλιά υπήρχε η εποχή του χαλκού, του σιδήρου κ.λ.π. θα έπρεπε να ονομαζόταν η εποχή των πλαστικών.





**Σχήμα 1:** Η % συνεισφορά διαφόρων υλικών συσκευασίας στην παγκόσμια αγορά

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα (**Σχήμα 1**) στην παγκόσμια αγορά συσκευασίας την κυριαρχία στα υλικά συσκευασίας κατέχει το χαρτί και το χαρτόνι με 32% και ακολουθεί το πλαστικό με 28% και το μέταλλο με 24%, ενώ το γυαλί και το ξύλο περιορίζονται στο 6% και 5% αντίστοιχα ([http://www.geocities.com/greek\\_trade/siskevasia.html](http://www.geocities.com/greek_trade/siskevasia.html)).

Στο **Σχήμα 1** παρατηρείται ότι το πλαστικό είναι από τα πιο χρησιμοποιούμενα υλικά συσκευασίας με βασικό πλεονέκτημα το πολύ χαμηλό βάρος τους. Στην χώρα μας την πενταετία 1985 - 1990 παρατηρήθηκε αύξηση 10% στην χρήση πλαστικών στην συσκευασία σε βάρος των υπόλοιπων υλικών (Καρακασίδης 1991, Γούλας 1997).

Στον **Πίνακα 1** περιλαμβάνονται οι διεθνείς συντομογραφίες για διάφορα πλαστικά όπως έγιναν αποδεκτές από τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (ISO).



**Πίνακας 1.** Διεθνείς Συντομογραφίες (Σύμφωνα με ISO 1043) για τα διάφορα πλαστικά.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΑΓΓΛΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ
ABS	Acrylnitrile-butadiene-styrene copolymer	Συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου
AMMA	Acrylnitrile-methylmethacrylate copolymer	Συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-μεθακρυλικού μεθυλεστέρα
CA	Cellulose acetate	Οξείκη κυτταρίνη
CAB	Cellulose acetate-butyrate	Οξείκη -βουτυρική κυτταρίνη
CAP	Cellulose acetate-propionate	Οξείκη-προπιονική κυτταρίνη
CS	Casein	Καζείνη
EP	Epoxy resin	Εποξειδική ρητίνη
EVA	Ethylvinylacetate	Συμπολυμερές αιθυλενοξεικού βινυλίου
EVOH	Ethylvinylalcohol	Αιθυλοβινυλική αλκοόλη
HDPE	High density polyethylene	Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας
HMWPE	High molecular weigh polyethylene	Πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους
LDPE	Low density polyethylene	Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας
LLDPE	Linear low density polyethylene	Πολυαιθυλένιο γραμμικό χαμηλής πυκνότητας
MF	Melamine-formaldehyde	Ρητίνη μελαμίνης φορμαλδεύδης
PA	Polyamide	Πολυαμίδιο
PAN	Polyacrylonitrile	Πολυακρυλονιτρίλιο
PBTP	Polybutylene terephthalate	Πολυβουτυλενοτερεφθαλικός εστέρας
PC	Polycarbonate	Πολυανθρακική ρητίνη
PCTFE	Polychlorotrifluoroethylene	Πολυχλωροτριφθοροαιθυλένιο
PE	Polyethylene	Πολυαιθυλένιο
PEC	Chlorinated polyethylene	Χλωριομένο πολυαιθυλένιο
PAC	Polyacetal	Πολυακετάλη



PET	Polyethylene terephthalate	Πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας
PETG	Polyethylene terephthalate/glycol	Πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας με γλυκόλη
PF	Phenol formaldehyde	Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης
PIB	Polyisobutylene	Πολυϊσοβουτυλένιο
PMMA	Polymethylmethacrylate	Πολυμεθυλμεθακρυλικός εστέρας
POM	Polyoxymethylene, Polyformaldehyde	Πολοξυμεθυλένιο, πολυφορμαλδεΐδη
PP	Polypropylene	Πολυπροπυλένιο
PS	Polystyrene	Πολυστυρένιο
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Πολυτετραφθοροαιθυλένιο
PUR	Polyurethane	Πολυουραιθάνη
PVAC	Polyvinylacetate	Οξεικό πολυβινύλιο
PVAL	Polyvinylalcohol	Πολυβινυλική αλκοόλη
PVC	Polyvinylchloride	Πολυβινυλοχλωρίδιο
PVCA	Vinylchloride-vinylacetate copolymer	Συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου-οξεικού βινυλικού εστέρα
PVCC	Chlorinated polyvinylchloride	Χλωριωμένο πολυβινυλοχλωρίδιο
PVDC	Polyvinylidenechloride	Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο
SAN	Styrene-acrylonitrile copolymer	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλονιτριλίου
SB	Styrene-butadiene copolymer	Συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου
SI	Silicon	Σιλικόνη
SMS	Styrene- <i>a</i> -methylstyrene copolymer	Συμπολυμερές στυρενίου- <i>a</i> -μεθυλοστυρενίου
UF	Urea formaldehyde	Ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης
UP	Unsaturated polyester	Ακόρεστος πολυεστέρας



## II.2.2. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Μερικοί βασικοί τρόποι κατάταξης των πολυμερών είναι οι εξής (Καμπούρης 1971, Καλφόγλου 1980, Seymour και Carraher 1984, Κοντομηνάς 1995, Γούλας 1997):

α) Σε **φυσικά** και **συνθετικά** πολυμερή ανάλογα με το αν είναι φυσικά προϊόντα ή παρασκευάζονται σε εργαστήριο.

β) Σε πολυμερή **προσθήκης** και **συμπύκνωσης** ανάλογα με το είδος της αντίδρασης πολυμερισμού μέσω της οποίας σχηματίζονται.

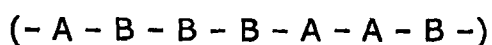
γ) Σε **ομοπολυμερή** και **συμπολυμερή** ανάλογα με τον αριθμό των διαφορετικών μονομερών που συμμετέχουν στην μακρομοριακή αλυσίδα.

δ) Σε **γραμμικά (linear)** ή **ευθύγραμμα**, σε **διακλαδισμένα (branched)** και σε πολυμερή **πλέγματος** ή **δικτυωμένα (crosslinked)** ανάλογα με την διαμόρφωση (αρχιτεκτονική) της μακρομοριακής αλυσίδας.

ε) Σε **θερμοπλαστικά** και **θερμοσκληρυνόμενα** πολυμερή ανάλογα με το αν μετά την επίδραση θέρμανσης και ψύξης ρευστοποιούνται.

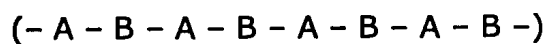
Όσον αφορά την αρχιτεκτονική της δομής τα συμπολυμερή διακρίνονται σε:

i) Σε **στατιστικά** ή **τυχαία (random)** συμπολυμερή

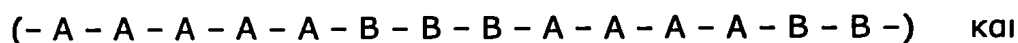


ii) σε **εναλλασσόμενα (alternating)** συμπολυμερή

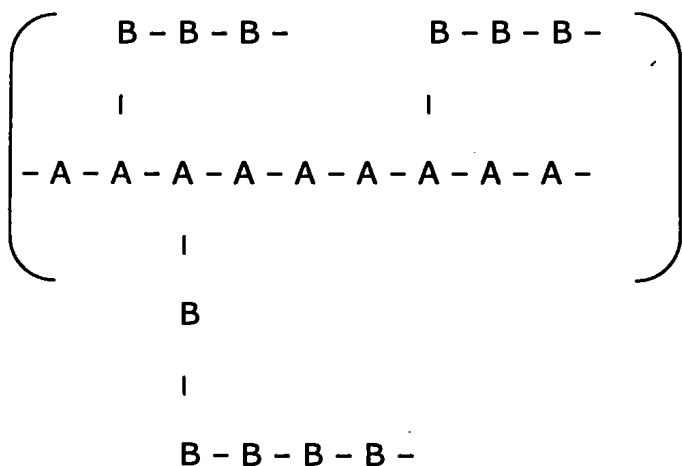




iii) σε συμπολυμερή **κατά συστάδες (block)**



iv) σε **εμβολιασμένα (graft)** συμπολυμερή

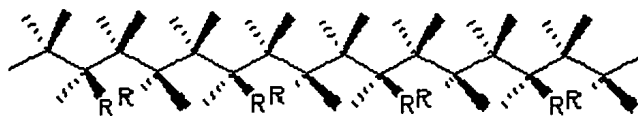


Ανάλογα με την γεωμετρία τα πολυμερή διακρίνονται σε :

v) Σε **ισοτακτικά (isotactic)**



vi) **συνδιοτακτικά (syndiotactic)**



vii) και **ατακτικά (atactic)**



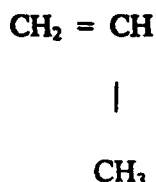


### II.2.3. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

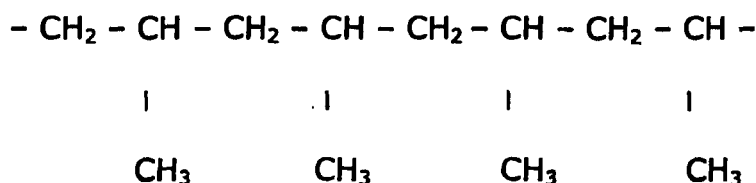
Όπως έχει ήδη αναφερθεί (σελίδα 8), ανάλογα με το είδος της αντίδρασης πολυμερισμού τα πολυμερή διακρίνονται σε πολυμερή προσθήκης και πολυμερή συμπύκνωσης. Πολυμερή προσθήκης είναι αυτά που προκύπτουν από την σύνδεση διαδοχικών μονομερών χωρίς την παραγωγή παραπροϊόντων. Τα σπουδαιότερα πολυμερή προσθήκης είναι τα εξής: Πολυαιθυλένιο (PE), Πολυπροπυλένιο (PP), Πολυβουτυλένιο (PB), Πολυστυρόλιο (PS) και το Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).

#### II.2.3.1. Πολυπροπυλένιο (PP)

Δομικός λίθος του PP είναι το προπυλένιο:



Το PP παρασκευάζεται με πολυμερισμό του προπυλενίου και έχει τον γενικό τύπο:



Στις ΗΠΑ η ένωση βιομηχανιών πλαστικών (Society of the plastics industry, SPI) έχει θεσπίσει ένα εθελοντικό κωδικοποιημένο σύστημα για τις πλαστικές συσκευασίες ώστε να διευκολύνεται ο διαχωρισμός τους για



ανακύκλωση (Καρακασίδης 1991, Γούλας 1997). Στο σύστημα αυτό το PP συμβολίζεται με το εξής σύμβολο:

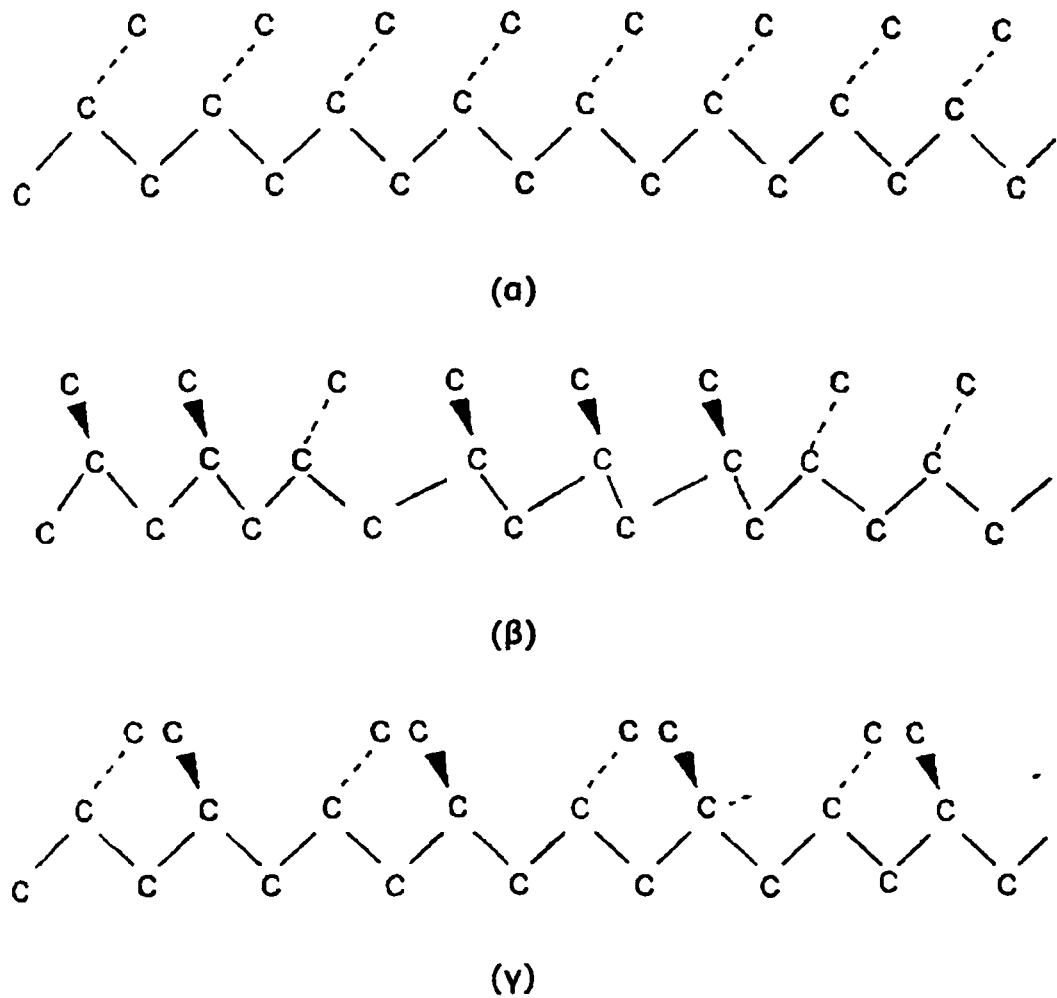


Το μακρομόριο του PP μπορεί να πάρει διαφορετικές διαμορφώσεις στον χώρο λόγω του ότι το άτομο του άνθρακα που φέρει την μεθυλομάδα ( $-CH_3$ ) είναι ασύμμετρο. Έτσι υπάρχουν τρεις διαφορετικές μορφές του PP με διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες:

- η ισοτακτική (isotactic) μορφή,
- η συνδυοτακτική (syndiotactic) μορφή και
- η ατακτική (atactic) μορφή.

Στην ισοτακτική μορφή οι μεθυλομάδες περιορίζονται στη μία πλευρά του επιπέδου της μακρομοριακής αλυσίδας, ενώ αντίθετα στην ατακτική μορφή οι μεθυλομάδες απαντούν τυχαία πάνω και κάτω από το επίπεδο της μακρομοριακής αλυσίδας. Τέλος στην συνδυοτακτική μορφή του PP εμφανίζονται εναλλάξ πάνω και κάτω από το επίπεδο της μακρομοριακής αλυσίδας (**Σχήμα 2**).





**Σχήμα 2.** (α) ισοτακτική μορφή, (β) ατακτική μορφή και (γ) συνδυοτακτική μορφή.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυπροπυλενίου εξαρτάται από την τακτικότητά του. Έτσι, η ισοτακτική μορφή του PP έχει μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας (περίπου 50 %) σε σύγκριση με την ατακτική μορφή του. Επίσης, ανάλογα με την μορφή του το PP έχει διαφορετική πυκνότητα η οποία κυμαίνεται από 0,90-0,91 g/cm<sup>3</sup> (Μπαδέκα 2001). Μία πολύ χρήσιμη ιδιότητα του πολυπροπυλενίου είναι και η θερμοκρασία τήξης του, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 160 °C και 178 °C. Λόγω της σχετικά υψηλής θερμοκρασίας τήξης του το PP είναι κατάλληλο για την παραγωγή αποστειρώσιμων υλικών (π.χ. σύριγγες, φιάλες ορών, φιαλίδια κολλυρίων κ.α.).

Η αντοχή του PP στον εφελκυσμό είναι αρκετά υψηλή ανάλογα με την πυκνότητά του. Η αντοχή του PP στην θραύση είναι αρκετά μικρότερη από εκείνη του HDPE, αλλά μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά είτε με προσθήκη διαφόρων συνθετικών ελαστικών, είτε με συμπολυμερισμό π.χ. με αιθυλένιο. Το PP είναι αρκετά καλό για εκτύπωση, ενώ παρέχει θερμική συγκόλληση κατώτερη εκείνης του PE. Υφίστανται εύκολα οξειδωτική αποικοδόμηση γι' αυτό πάντοτε περιέχει αντιοξειδωτικά.

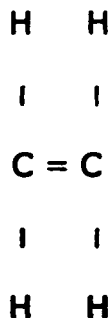
Το PP έχει μέτρια διαπερατότητα στο οξυγόνο και χαμηλή διαπερατότητα στους υδρατμούς και γι' αυτό χρησιμοποιείται ως εύκαμπτο υλικό στην συσκευασία μπισκότων, snacks κ.α. κατόπιν επίστρωσης με υλικά υψηλού φραγμού σε εφαρμογές συσκευασίας προϊόντων ευαίσθητων στην οξείδωση. Οι ιδιότητες φραγμού του PP μπορούν να βελτιωθούν με την διαδικασία του προσανατολισμού. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας της μεμβράνης και στην βελτίωση της διαύγειας του υλικού που φτάνει στο επίπεδο του γυαλιού (Μπαδέκα 2001). Λόγω του πολύ καλού φραγμού του στα λίπη χρησιμοποιείται στη συσκευασία potato chips.

Το PP χρησιμοποιείται ακόμη ευρέως στην παρασκευή βιδωτών κυρίως πωμάτων στην συσκευασία αναψυκτικών, γάλακτος, καφέ κ.α. χάρη στην αντοχή του στο "τσάκισμα" (flexing). Σημαντική είναι και η αντοχή του στην θερμότητα, καθώς και στα χημικά αντιδραστήρια. Χρησιμοποιείται ακόμη ως άκαμπτο υλικό στην παρασκευή δεξαμενών αποθήκευσης τροφίμων. Γίνεται εύπλαστο σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με εκείνη του PE και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε συσκευασίες όπου η πλήρωση του περιέκτη με προϊόν γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (hot filling).

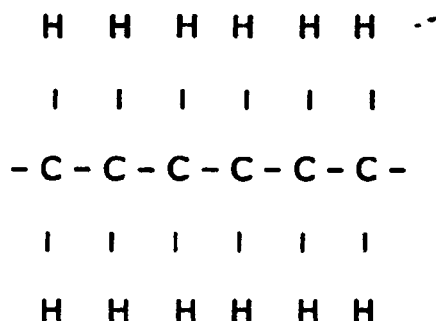


### II.2.3.2. Πολυαιθυλένιο (PE)

Δομικός λίθος του πολυαιθυλενίου (PE) είναι το αιθυλένιο:



Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου δίνει το πολυαιθυλένιο το οποίο έχει γενικό τύπο:



Το πολυαιθυλένιο συνδυάζεται άριστα με άλλα υλικά για τον σχηματισμό πολυστρωματικών υλικών συσκευασίας. Το PE χρησιμοποιείται ευρέως λόγω του χαμηλού του κόστους.

Ανάλογα με τον τρόπο πολυμερισμού μπορούν να ληφθούν διάφοροι τύποι πολυαιθυλενίου, που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την δομή, τις ιδιότητες και τις χρήσεις τους. Οι κυριότεροι τύποι πολυαιθυλενίου είναι οι εξής:

- Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)
- Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)
- Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)



### II.2.3.2.1. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

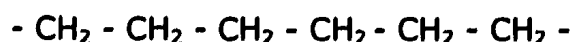
Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) προκύπτει από πολυμερισμό του αιθυλενίου σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Τα χαρακτηριστικά της δομής του είναι οι πολλές διακλαδώσεις των μακρομορίων. Το LDPE έχει βαθμό κρυσταλλικότητας 40-60 % , η πυκνότητά του κυμαίνεται μεταξύ 0,910 g/cm<sup>3</sup> και 0,935 g/cm<sup>3</sup> και τήκεται στους 105-115°C. Το LDPE συμβολίζεται στο σύστημα SPI με το εξής σύμβολο:



Το LDPE αποτελεί πολύ καλό φραγμό στους υδρατμούς, αλλά έχει υψηλή διαπερατότητα στα αέρια. Σε πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας χρησιμοποιείται ως εσωτερικό στρώμα επίστρωσης (στρώμα συγκόλλησης) λόγω των πολύ καλών θερμοσυγκολλητικών ιδιοτήτων του. Χρησιμοποιείται ακόμη για την παρασκευή σακουλών, μαλακών φιαλών και άλλων περιεκτών.

### II.2.3.2.2. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)

Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας προκύπτει από πολυμερισμό του αιθυλενίου σε χαμηλή πίεση και είναι ένα γραμμικό πολυμερές με τύπο:



Το HDPE έχει βαθμό κρυσταλλικότητας 65-90 % , τήκεται στους 130-135 °C και η πυκνότητά του κυμαίνεται μεταξύ 0,941 g/cm<sup>3</sup> και 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Στο σύστημα SPI το HDPE συμβολίζεται με το εξής σύμβολο:





Η δομή του HDPE είναι ευθύγραμμη. Συνεπώς, η κύρια διαφορά του σε σχέση με το LDPE είναι ότι δεν έχει διακλαδώσεις. Επίσης το HDPE είναι πιο άκαμπτο, πιο σκληρό και λιγότερο διαφανές. Σαν πιο κρυσταλλικό με παράλληλα διευθετημένες πολυμερικές αλυσίδες, εμφανίζει καλύτερες ιδιότητες φραγμού στα αέρια και στους υδρατμούς από το LDPE. Χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία της συσκευασίας για την κατασκευή βαρελιών (π.χ. τυριού), άκαμπτων δεξαμενών (π.χ. ελιών), μεμβρανών με βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού έναντι του LDPE, καθώς και για την κατασκευή φιαλών (π.χ. γάλακτος).

### **II.2.3.2.3. Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)**

Το ευθύγραμμο ή γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) προκύπτει από συμπολυμερισμό του αιθυλενίου με μικρή ποσότητα ενός ανώτερου αλκενίου (π.χ. προπενίου, βουτενίου, εξενίου) σε χαμηλές πιέσεις.

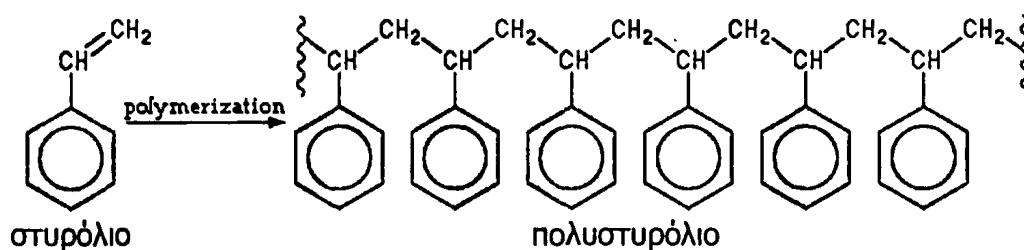
Το LLDPE διαφοροποιείται ως προς τη δομή του σε σχέση με το LDPE όσον αφορά την έκταση των διακλαδώσεων. Έτσι το LLDPE έχει διακλαδώσεις περιορισμένης έκτασης σε σχέση με το LDPE. Λόγω του ότι έχει μικρές μόνο πλευρικές αλυσίδες ονομάζεται γραμμικό. Το LLDPE είναι κρυσταλλικό και παρόλο που έχει παρόμοια δομή με το HDPE, έχει πυκνότητα παρόμοια με αυτή του LDPE (0,915 - 0,926 g/cm<sup>3</sup>). Οι διακλαδώσεις του μακρομορίου παρέχουν αντοχή, ενώ η γραμμικότητα παρέχει σκληρότητα. Γενικά τα πλεονεκτήματα του LLDPE έναντι του LDPE



είναι η βελτιωμένη χημική αντοχή, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και βελτιωμένη αντοχή τόσο στις υψηλές όσο και στις χαμηλές θερμοκρασίες.

### II.2.3.3. Πολυστυρόλιο (PS)

Το πολυστυρόλιο (PS) προκύπτει από πολυμερισμό του στυρολίου όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3**:



**Σχήμα 3:** Αντίδραση πολυμερισμού του στυρολίου.

Στο σύστημα SPI το PS συμβολίζεται με το εξής σύμβολο:



Το PS είναι εξαιρετικά διαυγές, άμορφο, σκληρό και εύθραυστο, σχετικά αδρανές ως προς τους διάφορους διαλύτες, ενώ έχει σχετικά χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια και υψηλή στους υδρατμούς. Με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του υφίστανται διάφορες επεξεργασίες όπως είναι ο συμπολυμερισμός του με ακρυλονιτρίλιο (SAN) ή ακρυλονιτρίλιο/βουταδιένιο (ABS), καθώς και συνεξώθηση με ρητίνες υψηλού φραγμού (EVOH και συμπολυμερή PVDC).

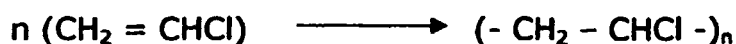




Χρησιμοποιείται για την παρασκευή περιεκτών παγωτών κ.ά. καθώς και για την παρασκευή δίσκων για την συσκευασία νωπού κρέατος και κυπέλλων για ζεστό καφέ στην αφρώδη μορφή του.

#### II.2.3.4. Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)

Το PVC παράγεται με πολυμερισμό του μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VC):



Το PVC αρχίζει να αποικοδομείται στους 130 °C και η πυκνότητά του κυμαίνεται μεταξύ 1,40 g/cm<sup>3</sup> και 1,41 g/cm<sup>3</sup>.

Στο σύστημα SPI το PVC συμβολίζεται με το εξής σύμβολο:



Είναι το δεύτερο πλέον διαδεδομένο πλαστικό υλικό συσκευασίας μετά το πολυαιθυλένιο. Το PVC παράγεται σαν σκληρή ρητίνη, αλλά γίνεται μαλακό με την προσθήκη πλαστικοποιητών. Έχει άριστη διαφάνεια, εξαιρετική αντίσταση στην υγρασία, χαμηλή διαπερατότητα αερίων, μέτρια διαπερατότητα στους υδρατμούς και αποτελεί καλό φραγμό στα λίπη.

Το PVC χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή εύκαμπτων μεμβρανών για την συσκευασία κρέατος και λαχανικών, πωμάτων δοχείων

και φιαλών, άκαμπτων και ημιεύκαμπτων περιεκτών, καθώς και θερμοσυρρικνούμενου φιλμ για την παραγωγή ετικετών.

#### **II.2.4. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ**

Πολυμερή συμπύκνωσης ονομάζονται τα πολυμερή που προκύπτουν όταν κατά την αντίδραση πολυμερισμού, προκύπτουν και παραπροϊόντα μικρού μοριακού βάρους. Τα σπουδαιότερα πολυμερή συμπύκνωσης είναι τα εξής: Πολυεστέρες και τα Πολυαμίδια (nylons).



### II.2.4.1. Πολυεστέρες

Οι πολυεστέρες παρασκευάζονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης διαλκοολών με αρωματικά διβασικά οξέα. Πλέον αντιπροσωπευτικός τύπος πολυεστέρα είναι ο πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας (PET). Έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, πολύ καλή χημική αντίσταση, μικρό βάρος, εξαιρετική διαφάνεια, πολύ χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια και σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Το κυριότερο μειονέκτημά του είναι το υψηλό κόστος του. Χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή φιαλών για ανθρακούχα και μη ποτά, νερό κλπ.

Στο σύστημα SPI το PET συμβολίζεται με το εξής σύμβολο:



PET

### II.2.4.2. Πολυαμιδία (nylons)

Τα πολυαμιδία (nylons) παρασκευάζονται συνήθως κατά την αντίδραση μιας διαμίνης με ένα διοξύ. Τα PA είναι υλικά με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, υψηλό σημείο τήξης, καλές μηχανικές ιδιότητες και χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα nylons στην συσκευασία τροφίμων είναι τα εξής:

**nylon 6** (6 άτομα άνθρακα στο διβασικό οξύ) και

**nylon 6/6** (6 άτομα άνθρακα στην διαμίνη και 6 άτομα άνθρακα στο διβασικό οξύ).



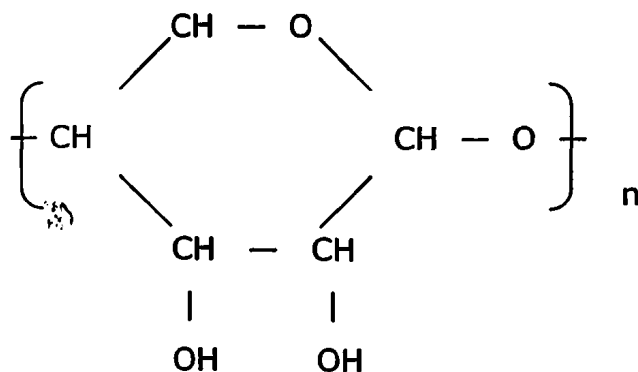
Τα ΡΑ έχουν υψηλό κόστος και χρησιμοποιούνται κυρίως υπό μορφή πολυστρωματικών υλικών συσκευασίας τυριών, μπέικον κ.α. αλλά και για την παραγωγή χυτών αντικειμένων και νημάτων.

### II.2.5. ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

Συμπολυμερή (copolymers) ονομάζονται τα πολυμερή που προκύπτουν με πολυμερισμό δύο ή περισσότερων διαφορετικών μεταξύ τους δομικών λίθων. Με την σύνθεση συμπολυμερών επιδιώκεται η παραγωγή πλαστικών με βελτιωμένες ιδιότητες ή με ιδιότητες οι οποίες να ικανοποιούν μία συγκεκριμένη ανάγκη. Μερικά από τα πιο συνηθισμένα συμπολυμερή είναι τα εξής: το **ABS** (ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο), το **EVA** (συμπολυμερές αιθυλενο-οξεικού βινυλεστέρα), το **EVOH** (συμπολυμερές του αιθυλενίου και της βινυλικής αλκοόλης) και το **SAN** (στυρένιο-ακρυλονιτρίλιο).

### II.2.6. ΦΥΣΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Σε αυτήν την κατηγορία περιλαμβάνονται οι πρωτεΐνες, το άμυλο, το καουτσούκ, η κυτταρίνη κ.ά. Ιδιαίτερη σημασία για την συσκευασία έχει το σελλοφάν (cellorhane):



Το σελλοφάν είναι το εμπορικό όνομα της αναγεννημένης κυτταρίνης  $(C_6H_{11}O_5)_x$  της οποίας βασικό μόριο είναι η γλυκόζη. Παράγεται από ξυλοπολτό, είναι ανθεκτική στην θέρμανση, διαφανής, έχει καλό φραγμό στις λιπαρές ύλες και τα αέρια, καθώς και χαμηλό κόστος. Έχει όμως υψηλή διαπερατότητα στους υδρατμούς και δεν θερμοσυγκλλάται. Έτσι συνήθως χρησιμοποιείται συνδυαζόμενη με εσωτερική επίστρωση θερμικά συγκολλώμενου υλικού.

### II.2.7. ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

Ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων υλικών (πλαστικά υλικά, επιμεταλλωμένες μεμβράνες, χαρτί, φύλλα αλουμινίου κτλ.) επιτυγχάνεται με λαμινάρισμα, με επίχρηση (coating), με συνεξώθηση (coextrusion) ή με επιμετάλλωση (vacuum metallizing). Οι σύνθετες ή πολυστρωματικές μεμβράνες εμφανίζουν πολύ βελτιωμένες ιδιότητες καθώς γίνεται συνδυασμός των ιδιοτήτων των διαφόρων στρωμάτων.



### ΙΙ.3. ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Με σκοπό την βελτίωση των μηχανικών, των χημικών και των φυσικών ιδιοτήτων των πλαστικών, προστίθενται σε αυτά μία σειρά συστατικών που ονομάζονται «πρόσθετα». Η επιλογή τους γίνεται με κριτήριο την χρήση του τελικού προϊόντος.

Από τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στα πλαστικά τα κυριότερα είναι τα εξής:

- **ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ (antioxidants):** παρεμποδίζουν την αποικοδόμηση του πολυμερούς που προκαλείται από το οξυγόνο.
- **ΑΝΤΙΣΤΑΤΙΚΑ (antistatic agents):** μειώνουν τα ηλεκτροστατικά φορτία τα οποία είναι υπεύθυνα για την τάση των πλαστικών να έλκουν σκόνη και άλλα σωματίδια.
- **ΑΝΤΙΚΟΛΛΗΤΙΚΑ (antiblocking agents):** μειώνει την τάση των πλαστικών μεμβρανών να συγκολλούνται μεταξύ τους.
- **ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΦΩΤΟΣ (UV absorbers):** αυξάνουν την αντοχή των πλαστικών στο φως.
- **ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ (heat stabilizers):** εμποδίζουν την αποσύνθεση του πολυμερούς στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την μορφοποίησή του.
- **ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ (plasticizers):** βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι πλαστικοποιητές κάνουν το πολυμερές πιο εύκαμπτο και εκτατό. Το 50% είναι εστέρες του φθαλικού οξέος.
- **ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ (lubricants):** ελαττώνουν τις τριβές κατά την κατεργασία του στον εξωθητή καθώς και την επιφανειακή τριβή του τελικού προϊόντος.



(Robertson 1993, Figge 1996).

Εκτός από τα προαναφερθέντα πρόσθετα υπάρχουν και άλλα όπως οι χρωστικές, τα λαμπρυντικά και λευκαντικά (whiteners) και τα αφριστικά (foaming agents) και αντιαφριστικά (antifoaming agents). Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο τελικό προϊόν υπάρχουν και υπολείμματα πολυμερισμού όπως καταλύτες, μονομερή, ολιγομερή, προσμίξεις και παραπροϊόντα της αντίδρασης πολυμερισμού (Crompton, 1979, Billmeyer, 1984, Robertson, 1993, Brody και Marsh, 1997, Μπαδέκα 2001).

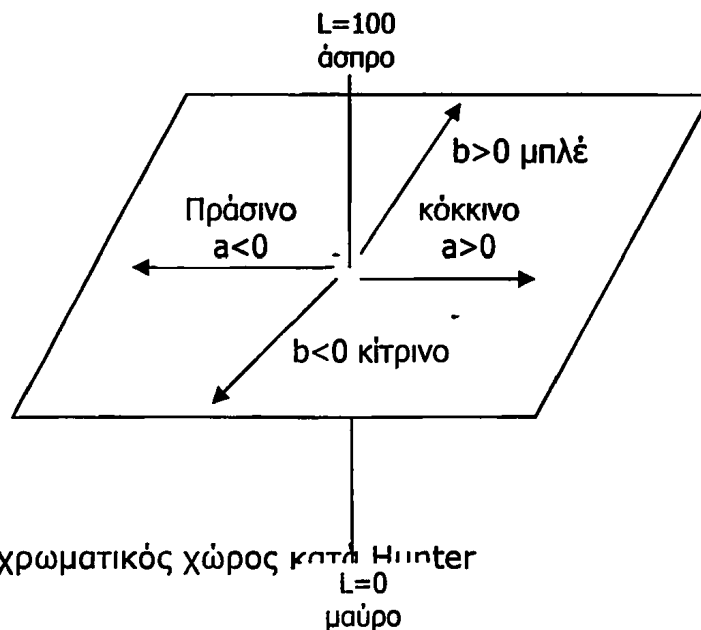


## II.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

### II.4.1. ΧΡΩΜΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Για την ανάλυση του χρώματος χρησιμοποιούνται διάφορα μοντέλα. Ένα τέτοιο μοντέλο είναι το Χρωματικό μοντέλο Hunter, το οποίο αναλύει το χρωματοστοιχείο σε τρεις διαστάσεις:

1. Ένταση φωτεινότητας (Luminosity).
2. Χρωματική θέση ανάμεσα σε Κόκκινο (+a) και το συμπληρωματικό του Πράσινο (-a).
3. Χρωματική θέση ανάμεσα σε Κίτρινο (+b) και το συμπληρωματικό του Μπλε (-b) (Σχήμα 4).



Σχήμα 4 Ο χρωματικός χώρος κατά Hunter  
L=0  
μαύρο

Η συνολική μεταβολή του χρώματος  $\Delta E$  υπολογίζεται με την βοήθεια της εξίσωσης:

$$\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$$

όπου:  $\Delta L = L_{\text{δείγματος}} - L_{\text{μάρτυρα}}$

$\Delta a = a_{\text{δείγματος}} - a_{\text{μάρτυρα}}$  και

$\Delta b = b_{\text{δείγματος}} - b_{\text{μάρτυρα}}$





## II.4.2. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ (DSC)

Με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) μετρείται η θερμοκρασία τήξης ( $T_{τηξ}$ ) και το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να επιτευχθεί εξίσωση θερμοκρασιών ( $\Delta T=0$ ) μεταξύ ενός δείγματος και ενός προτύπου, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν αυτά θερμαίνονται ομοιόμορφα. Το ηλεκτρικό σήμα που δημιουργεί το ποσόν αυτής της ενέργειας μετατρέπεται σε κορυφή πάνω σε καταγραφικό χαρτί. Η απόκλιση της κορυφής αρνητική ή θετική σε σχέση με την ευθεία εκκίνησης της βελόνας του καταγραφέα δείχνει αντίστοιχα το εξώθερμο ή ενδόθερμο της μεταβολής αυτής. Το εμβαδόν κάτω από κάθε κορυφή είναι ανάλογο της μεταβολής του θερμικού περιεχομένου (ενθαλπίας) του δείγματος.

Γενικά οι θερμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς εξαρτώνται άμεσα από την κρυσταλλικότητά του. Ως κρυσταλλικότητα ορίζεται η κατάσταση τρισδιάστατης τάξης και ο βαθμός τακτοποίησης των μακρομοριακών αλυσίδων.

Η εκατοστιαία μεταβολή της κρυσταλλικότητας ( $\Delta\tau$ ) υπολογίζεται με την βοήθεια της εξίσωσης:

$$\Delta\tau = \frac{\Delta H - \Delta H^*}{\Delta H} \times 100$$

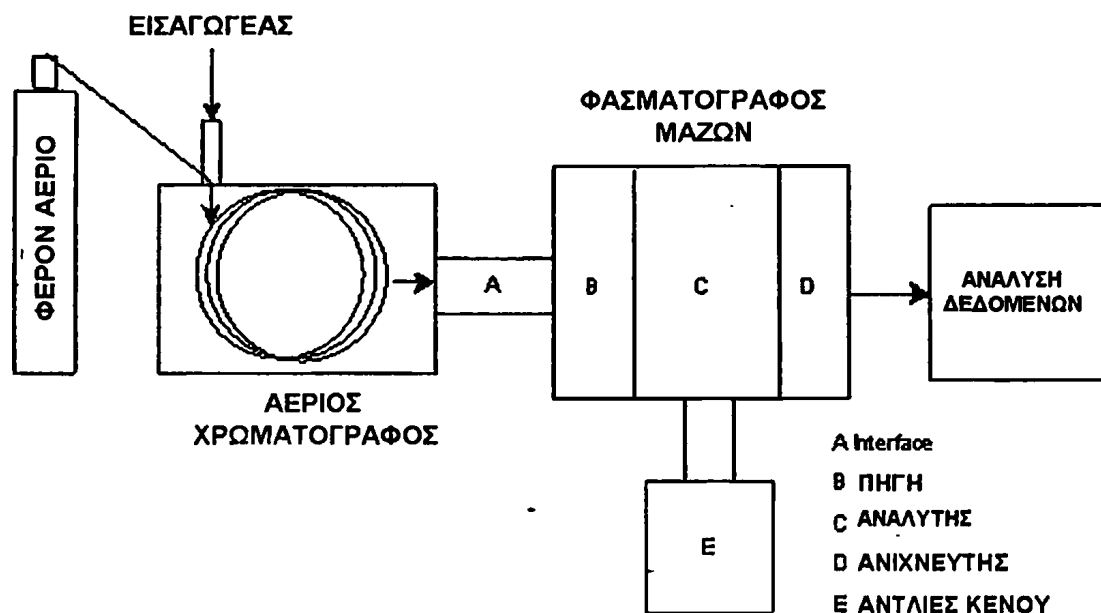
όπου  $\Delta H$ : η μεταβολή της ενθαλπίας του δείγματος και

$\Delta H^*$ : η μεταβολή της ενθαλπίας του δείγματος μάρτυρα.



### II.4.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗΣ (GC/MS)

Ο συνδυασμός αέριου χρωματογράφου και φασματογράφου μαζών είναι ένα εργαλείο για το διαχωρισμό των μιγμάτων στα συστατικά τους και στη συνέχεια την ταυτοποίηση του κάθε συστατικού ξεχωριστά.



**Σχήμα 5:** Διάγραμμα λειτουργίας συστήματος GC/MS

Υπάρχουν πολλοί τύποι συστημάτων αέριου χρωματογράφου και φασματογράφου μαζών, όμως η λειτουργία όλων των συστημάτων βασίζεται στις ίδιες αρχές. Στο **Σχήμα 5** φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα λειτουργίας συστήματος GC/MS.

Το δείγμα εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο από το χώρο εισαγωγής του δείγματος ή το θάλαμο εξαέρωσης. Ο θάλαμος εξαέρωσης θερμαίνεται σε θερμοκρασία κατάλληλη για την άμεση εξαέρωση του δείγματος. Όταν ο εισαγωγέας λειτουργεί σε τεχνική splitless τότε όλη η ποσότητα που εισέρχεται στον εγχυτή οδηγείται στη στήλη του χρωματογράφου, όταν λειτουργεί σε split τότε κάποιο κλάσμα



της συνολικής ποσότητας του δείγματος που εισέρχεται στον εγχυτή, οδηγείται στη στήλη (π.χ 1:10 ή 1:20).

Ένα ρεύμα αδρανούς αερίου (**Φέρον αέριο**), όπως άζωτο, ήλιο ή αργό, μεταφέρει το δείγμα κατά μήκος της στήλης, η οποία περιέχει την στατική φάση. Τα συστατικά του μίγματος κατανέμονται μεταξύ της κινούμενης αέριας φάσης και της στατικής (στερεής ή υγρής) φάσης. Η **στήλη** βρίσκεται μέσα σε θερμικά μονωμένο θάλαμο (φούρνο), η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται αυστηρά κατά βούληση μεταξύ 25-350 °C. Η λειτουργία του φούρνου του χρωματογράφου μπορεί να είναι ισόθερμη ή αυξομειούμενης θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Η δεύτερη αυτή περίπτωση εφαρμόζεται, όταν το προς διαχωρισμό μίγμα αποτελείται από συστατικά με διαφορετικά σημεία ζέσεως. Αρχικά ρυθμίζεται η θερμοκρασία της στήλης σε χαμηλά επίπεδα, οπότε εκκλύονται οι χαμηλού σημείου ζέσεως ενώσεις. Στη συνέχεια αυξάνεται η θερμοκρασία της στήλης σύμφωνα με κάποιο πρόγραμμα και εκκλύονται έτσι και οι ουσίες υψηλού σημείου ζέσεως, που διαφορετικά θα απαιτούσαν πολύ χρόνο.

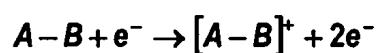
Για την εξοικονόμηση χώρου η στήλη τυλίγεται υπό μορφή πηνίου και συνδέεται στο άκρο της εισόδου της με το θάλαμο εξαέρωσης, στο δε άκρο της εξόδου της με τον ανιχνευτή.

Οι στατικές φάσεις της στήλης, οι οποίες αποτελούν το μέσο του διαχωρισμού, μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την πολικότητά τους:

1. **Μη πολικές.** Αυτή η φάση ενδείκνυται για το διαχωρισμό μη πολικών ενώσεων. Οι μη πολικές στατικές φάσεις είναι συνήθως υγρές, αποτελούμενες από υδρογονάνθρακες. Έχουν βάση τη σιλικόνη.
2. **Σχετικά πολικές.** Αποτελούνται από μακρές αλυσίδες μη πολικών ενώσεων που φέρουν πλευρικές πολικές ομάδες ή ομάδες που μπορούν να καταστούν πολικές.
3. **Πολικές.** Είναι συνήθως υγρές φάσεις με μεγάλο ποσοστό πολικών ομάδων και χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό πολικών ενώσεων.



Μετά την έκλουσή της, από τη στήλη του αέριου χρωματογράφου, η κάθε ουσία περνά από τον διαχωριστή (**interface**) και στη συνέχεια εισέρχεται στο θάλαμο ιονισμού όπου με τη βοήθεια της πηγής ιονισμού μετατρέπεται σε ιόντα, αφού έχει βομβαρδιστεί με ηλεκτρόνια ή με θετικά φορτισμένα σωματίδια. Τα μόρια αποβάλλοντας ένα ηλεκτρόνιο μετατρέπονται αρχικά στην κατιονική ρίζα που ονομάζεται μοριακό ιόν, σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



Το μοριακό ιόν διασπάται στη συνέχεια σε διάφορα **θραύσματα** που είναι κυρίως ουδέτερα μόρια, κατιόντα και ελεύθερες ρίζες. Αυτά τα πρωτογενή θραύσματα είναι ασταθή και δίνουν νέα θραύσματα. Στη συνέχεια με την εφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων υψηλής τάσης ( $E=1000V$ ), τα μοριακά ιόντα και κατιόντα ευθυγραμμίζονται σε λεπτή δέσμη και επιταχύνονται. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα που έχουν ήδη επιταχυνθεί, εισέρχονται με μεγάλη ταχύτητα σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο, έτσι ώστε με την επίδραση των δυνάμεων κινούνται σε κυκλική τροχιά, η οποία καθορίζεται από το λόγο  $m/z$ , όπου  $m$ : μάζα και  $z$ : το φορτίο τους. Στο συλλέκτη ιόντων, που είναι ένα ηλεκτρόδιο όπου συλλέγονται τα ήδη διαχωρισμένα ιόντα, δημιουργείται ηλεκτρικό σήμα το οποίο μέσω του ενισχυτή φτάνει στον καταγραφέα.

Ο τετραπολικός αναλυτής μάζας (quadropole mass analyzer), γνωστός και ως τετραπολικό φίλτρο μάζας, είναι μία συσκευή με την οποία μπορεί να διαχωριστούν τα μοριακά θραύσματα σύμφωνα με τους λόγους τους  $m/z$  χωρίς την παρουσία μαγνητικού αναλυτή. Όταν τα ιόντα εισέλθουν στο σύστημα διαχωρισμού, ταλαντώνονται κατά μήκος του άξονα του τετράπολου με μέγιστο εύρος μικρότερο της απόστασης μεταξύ των κυλίνδρων, εξαιτίας του εναλλασσόμενου δυναμικού. Για δεδομένες παραμέτρους δυναμικού εναλλασσόμενου και συνεχούς ρεύματος, γωνιακής ταχύτητας και του εύρους του πεδίου, μόνο τα ιόντα δεδομένης



μάζας μπορούν να περάσουν το τετραπολικό φίλτρο μάζας. Όλα τα άλλα ιόντα, που έχουν διαφορετικούς λόγους  $m/z$ , θα προσκρούσουν στις μεταλλικές ράβδους, οπότε χάνουν το φορτίο τους και απομακρύνονται πλέον ως μόρια.



## II.5. ΙΑΤΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

### II.5.1. Πρότυπα Ιατροτεχνολογικών Προϊόντων

Ο όρος «ιατροτεχνολογικό προϊόν» καλύπτει ένα ευρύ φάσμα προϊόντων και περιλαμβάνει ιατροτεχνολογικά μηχανήματα υψηλού κόστους, εμφυτεύσιμα, αντιδραστήρια για διάγνωση *in vitro*, μέχρι και προϊόντα μίας χρήσης. Τρεις κοινοτικές οδηγίες εντάσσονται στο πλαίσιο της εναρμονισμένης αυτής νομοθεσίας και αφορούν στα Ενεργά Εμφυτεύσιμα Ιατροτεχνολογικά Προϊόντα, στα Ιατροτεχνολογικά Προϊόντα και στα *In Vitro* Διαγνωστικά. Ο ορισμός του ιατροτεχνολογικού προϊόντος, κοινός και στις τρεις κοινοτικές οδηγίες, είναι το κύριο στοιχείο τους ([www.ygeiasprotyton.gr/protypa.html#tyropoainsn#tyropoainsn](http://www.ygeiasprotyton.gr/protypa.html#tyropoainsn#tyropoainsn)).

Ως ιατροτεχνολογικό προϊόν συνεπώς ορίζεται:

*<< Κάθε όργανο, συσκευή, εξοπλισμός, υλικό ή άλλο είδος χρησιμοποιούμενο μόνο ή σε συνδυασμό, συμπεριλαμβανόμενου και του λογισμικού που απαιτείται για την ορθή λειτουργία, το οποίο προορίζεται από τον κατασκευαστή να χρησιμοποιείται στον άνθρωπο για τους παρακάτω σκοπούς:*

- > διάγνωσης, πρόληψης, παρακολούθησης, θεραπείας ή ανακούφισης ασθένειας*
- > διάγνωσης, παρακολούθησης, θεραπείας, ανακούφισης ή επανόρθωσης τραύματος ή αναπηρίας*
- > διερεύνησης, αντικατάστασης ή τροποποίησης της ανατομίας ή μιας φυσιολογικής λειτουργίας*
- > ελέγχου της σύλληψης*

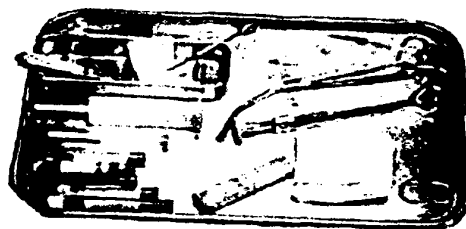
και του οποίου η κύρια επιδιωκόμενη δράση, εντός ή επί του ανθρώπινου σώματος, δεν επιτυγχάνεται με φαρμακολογικά ή ανοσολογικά μέσα ούτε μέσω του μεταβολισμού, αλλά του οποίου η λειτουργία μπορεί να υποβοηθείται από τα μέσα αυτά>>

([www.ygeiasprotyton.gr/protypa.html#tyropoainsn#tyropoainsn](http://www.ygeiasprotyton.gr/protypa.html#tyropoainsn#tyropoainsn)).

Στην κατηγορία του ιατροτεχνολογικού εξοπλισμού συμπεριλαμβάνονται πάρα πολλά όργανα, εργαλεία και αντικείμενα που



χρησιμοποιούνται στην ιατρική επιστήμη όπως σύριγγες, καθετήρες, χειρουργικά γάντια, είδη χειρουργείου (π.χ. λαβίδες), ορθοπεδικά εμφυτεύματα, δίσκοι χειρουργείου, γάζες, μάσκες, φιάλες ορών, φιαλίδια κολλυρίων, κ.α.



**Σχήμα 6: Δίσκος χειρουργείου**

Σε πολλά από τα παραπάνω προϊόντα όπως σύριγγες, καθετήρες, φιάλες ορών, φιαλίδια κολλυρίων, κ.α. η συσκευασία διακρίνεται σε πρωτογενή και σε δευτερογενή (Στασινόπουλος 1991).

Στην πρωτογενή συσκευασία το προϊόν έρχεται σε άμεση επαφή με τον περιέκτη με αποτέλεσμα να πρέπει να εξασφαλίζεται η συμβατότητα περιέκτη-περιεχομένου και η προστασία του περιεχομένου, ώστε να εξασφαλίζεται η απαιτούμενη διάρκεια ζωής, του περιεχομένου καθώς και η καθαρότητα και στειρότητα όπου η τελευταία είναι απαραίτητη.

Στην περίπτωση της δευτερογενούς συσκευασίας (κουτί, ετικέτα κ.λ.π.) θα πρέπει να εξασφαλίζονται οι προϋποθέσεις που αποκλείουν λάθη στην χρήση και στην επισήμανση των ετικετών και των κουτιών (Στασινόπουλος 1991).

## II.5.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΙΑΤΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Οι κατασκευαστές υποχρεούνται να ακολουθούν διαδικασίες αξιολόγησης συμμόρφωσης, προκειμένου να εξασφαλισθεί ότι τα προϊόντα τους ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις των κοινοτικών οδηγιών. Η συμμόρφωση των προϊόντων με τις κατάλληλες διαδικασίες, όπως προβλέπονται στις κοινοτικές οδηγίες, οδηγεί στην δυνατότητα τοποθέτησης της σήμανσης CE. Ιατροτεχνολογικά προϊόντα με την σήμανση CE, επιτρέπεται να κυκλοφορούν ελεύθερα σε όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, που σημαίνει ότι κάθε κράτος μέλος θα πρέπει να επιτρέπει την είσοδο στην αγορά τέτοιων προϊόντων, χωρίς απαίτηση περαιτέρω διαδικασιών ελέγχου. Για την διευκόλυνση των διαδικασιών αξιολόγησης συμμόρφωσης, τα ιατροτεχνολογικά προϊόντα κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις κλάσεις επικινδυνότητας:

- χαμηλή (κλάση I)
- μεσαία (κλάσεις IIa, IIb)
- υψηλή (κλάση III)

Στα προϊόντα κλάσης I, οι κατασκευαστές έχουν την πλήρη ευθύνη συμμόρφωσής τους με τις βασικές απαιτήσεις των οδηγιών, ενώ για τα προϊόντα κλάσεων IIa, IIb και III είναι απαραίτητη η παρέμβαση κοινοποιημένων οργανισμών.

Για την πιστοποίηση των προϊόντων τους, οι κατασκευαστές μπορούν να επιλέξουν ανάμεσα από δύο τουλάχιστον διαφορετικές διαδικασίες, οι οποίες είναι κατά βάση:

- πιστοποίηση των ίδιων των προϊόντων ή
- πιστοποίηση του συστήματος παραγωγής τους.

Επίσης, οι κατασκευαστές μπορούν να επιλέξουν οποιονδήποτε κοινοποιημένο οργανισμό επιθυμούν, για την διεκπεραίωση των διαδικασιών αξιολόγησης συμμόρφωσης των προϊόντων τους, στον οποίο έχει δοθεί η αρμοδιότητα. ([www.ygeiasprotypou.gr/protypa.html#katngoriopoin#katngoriopoin](http://www.ygeiasprotypou.gr/protypa.html#katngoriopoin#katngoriopoin)).





### II.5.3. Η ΣΗΜΑΝΣΗ CE ΣΤΑ ΙΑΤΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

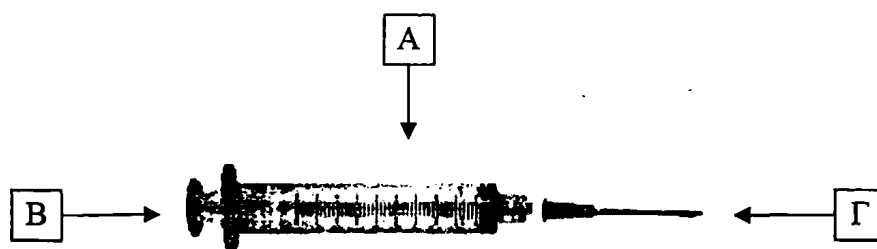
Η κοινοτική οδηγία 93/42/EEC για τα ιατροτεχνολογικά προϊόντα υιοθετήθηκε από την ελληνική νομοθεσία με την κοινή υπουργική απόφαση ΔΥ7/2480/94 και αφορά όλα τα ιατροτεχνολογικά προϊόντα, εκτός από τα ενεργά εμφυτεύσιμα και τα *in vitro* διαγνωστικά. Για παράδειγμα, ιατροτεχνολογικά προϊόντα θεωρούνται οι αξονικοί τομογράφοι, τα ακτινολογικά μέχρι και οι σύριγγες και οι γάζες.

Σύμφωνα με την οδηγία, τα προϊόντα θα πρέπει να πληρούν κάποιες βασικές απαιτήσεις προκειμένου να προστατεύεται η ασφάλεια και η υγεία των ασθενών, χρηστών και τρίτων προσώπων. Η ύπαρξη της σήμανσης CE στο προϊόν, δηλώνει ότι ο κατασκευαστής έχει ακολουθήσει τις απαραίτητες διαδικασίες έτσι ώστε να πληρούνται οι βασικές απαιτήσεις και επιτρέπει την ελεύθερη διακίνηση των προϊόντων αυτών σε όλη την Ευρωπαϊκή Ένωση. Από τις 14 Ιουνίου 1998, η σήμανση είναι υποχρεωτική και όλα τα ιατροτεχνολογικά προϊόντα θα πρέπει να την φέρουν ([www.ygeiasprotypon.gr/protypa.html#CE#CE](http://www.ygeiasprotypon.gr/protypa.html#CE#CE)).



### II.5.4. ΣΥΡΙΓΓΕΣ

Μια σύριγγα αποτελείται από ένα έμβολο (πλαστικό ή γυάλινο) που εγκαθίσταται σε έναν σωλήνα (πλαστικός ή γυάλινος), αποκαλούμενο «σώμα της σύριγγας», ο οποίος έχει ένα μικρό άνοιγμα στο τέλος (**Σχήμα 7**). Κατά μήκος αυτού του σωλήνα υπάρχει κλίμακα η οποία δηλώνει την χωρητικότητα της σύριγγας, συνήθως σε ml. Οι σύριγγες χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τις υποδερμικές βελόνες, οι οποίες προσαρμόζονται στην άκρη του σωλήνα, εκεί όπου υπάρχει και το μικρό άνοιγμα.



**Σχήμα 7:** Α) σώμα, Β) έμβολο και Γ) βελόνα σύριγγας

Η σύριγγα στην πιο απλή μορφή της μεταφέρει μικρές ποσότητες υγρών ή αερίων, σε ή από μη προσβάσιμες με άλλο τρόπο περιοχές. Μια σύριγγα λειτουργεί στηριζόμενη στην αρχή της αναρρόφησης. Όταν το έμβολο σύρεται προς τα έξω δημιουργείται κενό και ταυτόχρονα πλήρωση του σώματος της σύριγγας με μια ουσία η οποία στη συνέχεια αποβάλλεται από το σώμα της σύριγγας ασκώντας πίεση στο έμβολο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται έγχυση (injection).

Υπάρχουν διάφοροι τύποι συριγγών που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την **χωρητικότητά** τους αλλά και ως προς το **υλικό** κατασκευής τους. Έτσι οι βασικοί τύποι συριγγών ανάλογα με την χωρητικότητά τους είναι οι εξής:

- σύριγγες χωρητικότητας 0,5-1,0 ml (σύριγγες ινσουλίνης),
- οι σύριγγες χωρητικότητας 2,5, 5, 10 και 20 ml και
- οι σύριγγες χωρητικότητας 50-60 ml (σύριγγες τροφής).



Έχοντας ως κριτήριο το υλικό κατασκευής υπάρχουν δύο κύριοι τύποι συριγγών: οι γυάλινες και οι πλαστικές. Οι σύριγγες που χρησιμοποιούνται στην ιατρική αν και στο παρελθόν ήταν οι γυάλινες, σήμερα είναι οι πλαστικές γεγονός το οποίο μειώνει περαιτέρω τον κίνδυνο μετάδοσης ασθενειών. Στις εφαρμογές όπου η μεταφορά των παθογόνων μικροοργανισμών δεν παίζει ρόλο και ο βαθμός ακρίβειας είναι σημαντικός (δηλ. ποσοτική χημική ανάλυση), οι σύριγγες γυαλιού χρησιμοποιούνται ακόμα, επειδή η ανοχή τους είναι χαμηλότερη και οι κινήσεις των εμβόλων πιο ομαλές.



### II.5.4.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η λέξη «σύριγγα» προέρχεται από το ελληνικό «σύριγξ», το οποίο σημαίνει «σωλήνας».

Η ιστορία της σύριγγας χρονολογείται στο 1670, όταν χρησιμοποιήθηκαν οι πρώτες μορφές ενδοφλέβιας έγχυσης. Το 1853 ο Charles Gabriel Pravaz (1791-1853), ένας Γάλλος χειρουργός, και ο Αλέξανδρος Wood (1817-1884), ένας Άγγλος παθολόγος, ήταν οι πρώτοι που ανέπτυξαν την **υποδερμική σύριγγα** (<http://www.gnosinet.gr>, [www.MedhelpNet.com](http://www.MedhelpNet.com), [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)). Η υποδερμική σύριγγα φέρει αρκετά λεπτή βελόνα, ώστε να διαπερνά το δέρμα και χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την έγχυση μορφίνης ως παυσίπονο. Εντούτοις, πρώτος ο Ιρακινός / Αιγύπτιος χειρουργός Ammar Ibn «Ali Al-Mawsili» κατασκεύασε την πρώτη σύριγγα τον 9ο αιώνα χρησιμοποιώντας έναν κοίλο γυάλινο σωλήνα και αναρρόφηση, για να αφαιρέσει τους καταρράκτες από τα μάτια ασθενή, μια πρακτική που παρέμεινε σε λειτουργία τουλάχιστον μέχρι το 1230.

Ο Arthur E. Smith έλαβε οκτώ διπλώματα ευρεσιτεχνίας για την κατασκευή **«σύριγγας μίας χρήσης»** (disposable syringe) από το 1949-50 (<http://inventors.about.com/library/inventors/blsyringe.htm>).

Το 1954, οι Becton και Dickinson στη βιομηχανία τους (bd) πραγματοποίησαν την πρώτη **μαζική παραγωγή** συριγγών και βελόνων μίας χρήσης από γυαλί. (<http://inventors.about.com/library/inventors/blsyringe.htm>).

Το 1956, ο Colin Murdoch, ένας φαρμακοποιός από τη Νέα Ζηλανδία κατοχύρωσε **πλαστική σύριγγα μίας χρήσης** με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για να αντικαταστήσει τη σύριγγα γυαλιού. (<http://inventors.about.com/library/inventors/blsyringe.htm>).

Στις 9 Απριλίου 1974 ο Αμερικανός εφευρέτης Phil Brooks έλαβε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την κατασκευή **«σύριγγας μίας χρήσης»** (<http://inventors.about.com/library/inventors/blsyringe.htm>).



## II.5.4.2. ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ

### > Ιατρική χρήση

Οι πιο κοινές χρήσεις των συριγγών είναι στον ιατρικό τομέα, όπου οι σύριγγες χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τις υποδερμικές βελόνες για τις εγχύσεις υγρών ή αερίων στους ιστούς του σώματος, ή για την αφαίρεσή τους από το σώμα κατά τη διάρκεια της χειρουργικής επέμβασης, για την έγχυση των φαρμάκων καθώς και για την λήψη αίματος για εξετάσεις.

Με τις **υποδερμικές** σύριγγες μπορεί να γίνει έγχυση υλικού (φαρμάκου) ακριβώς κάτω από το δέρμα (υποδόρια ένεση), μέσα στον μύ (ενδομυϊκή ένεση) ή κατευθείαν στην φλέβα (ενδοφλέβια ένεση).

Επίσης υπάρχουν και ειδικά διαμορφωμένες **πρωκτικές** και **κολπικές** σύριγγες. Για τη εφαρμογή κλύσματος ή πλύσης, υπάρχουν οι σύριγγες κλύσματος όπου μία αμπούλα εγκαθίσταται σε ένα ακροφύσιο, το υγρό αντλείται μέσα σε αυτή, το ακροφύσιο τοποθετείται στο έντερο ή τον κόλπο και η αμπούλα πιέζεται για την έγχυση.

Οι διαβητικοί χρησιμοποιούν τις σύριγγες (σύριγγες **ινσουλίνης**) για να λάβουν καθημερινά την ινσουλίνη προκειμένου να κρατήσουν τα επίπεδα γλυκόζης αίματός τους υπό έλεγχο. Τέλος μεγάλη χρήση συριγγών γίνεται και στον οδοντιατρικό τομέα.

### > Οικιακή χρήση

Σύριγγες σχεδιάζονται επίσης για οικιακή υγειονομική περίθαλψη. Οι συγκεκριμένες σύριγγες έχουν έναν λαστιχένιο βολβό από τη μία πλευρά αντί για έμβολο. Χρησιμοποιούνται συνήθως στο μαγείρεμα για να ραντίσουν το κρέας, για να εγχύσουν χυμούς στα κρέατα (εάν εξοπλίζονται με χονδροειδή βελόνα), ή για να εγχύσουν την γέμιση μέσα στις ζύμες.

Μικρές τέτοιες σύριγγες χρησιμοποιούνται για να αφαιρέσουν τη βλέννα από τα ρουθούνια ενός νηπίου.



Στο καταστήματα βαφών υπάρχουν διπλές πλαστικές σύριγγες που επιτρέπουν την εύκολη μίξη του εποξικού και του καταλύτη, αμέσως πριν από την εφαρμογή.

➤ **Βιομηχανική χρήση**

Η γεωργική βιομηχανία χρησιμοποιεί επίσης τις σύριγγες. Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται σύριγγες γεμισμένες με καλλιέργεια μανιταριών για την διανομή έτοιμων καλλιεργειών μανιταριών στους καλλιεργητές. ([www.medical-advisor.org](http://www.medical-advisor.org))



### II.5.4.3. ΚΙΝΔΥΝΟΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΣΥΡΙΓΓΩΝ

#### ➤ Έγχυση αέρα

Κατά την πλήρωση της σύριγγας με το ενέσιμο φάρμακο είναι πιθανή η ταυτόχρονη εισαγωγή αέρα. Η έγχυση του αέρα στο αίμα του ασθενή είναι ανεπιθύμητη, δεδομένου ότι μπορεί να προκαλέσει έναν εμβολισμό αερίου. Με σκοπό την πρόληψη των εμβολισμών, θα πρέπει πριν από την έγχυση στην κυκλοφορία του αίματος, να αφαιρείται ο αέρας από τη σύριγγα κρατώντας την ανάποδα και πιέζοντας το έμβολο.

#### ➤ Μετάδοση ασθενειών

Η επαναχρησιμοποίηση των βελονών και των συριγγών έχει συνδεθεί με την εξάπλωση των ασθενειών, ειδικά HIV (Human Immunodeficiency Virus) και ηπατίτιδας, μεταξύ των χρηστών. Οι σύριγγες γυαλιού μπορούν να αποστειρωθούν με βρασμό, εντούτοις, οι σύγχρονες ιατρικές σύριγγες γίνονται από πλαστικό επειδή συμφέρει οικονομικά να απορριφθούν αμέσως μετά τη χρήση τους, μειώνοντας περαιτέρω τον κίνδυνο των μεταδιδόμενων ασθενειών.

#### ➤ Μόλυνση

Κάθε ιατροφαρμακευτικό προϊόν ή αντικείμενο, που πρόκειται να εισχωρήσει στους ιστούς, με οποιονδήποτε τρόπο, υπάρχει κίνδυνος να μεταφέρει μικροοργανισμούς αν δεν έχει αποστειρωθεί πριν από την χρήση.



## II.6. ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗ

Αποστείρωση είναι η καταστροφή ή απομάκρυνση όλων των ζωντανών οργανισμών (παθογόνων ή μη, βλαστικών μορφών μικροβίων, ακόμα και σπόρων) που περιέχονται σε ένα προϊόν ή αντικείμενο (Πλέσσας 1978).

Τα βακτηριακά σπόρια είναι τα ανθεκτικότερα, με αποτέλεσμα αν η αποστείρωση είναι αποτελεσματική στην καταστροφή των σπορίων, μπορεί να θεωρηθεί ότι όλοι οι άλλοι παθογόνοι και μη παθογόνοι οργανισμοί έχουν καταστραφεί.

Η απολύμανση είναι αποστείρωση χαμηλότερου βαθμού και περιλαμβάνει μόνο την καταστροφή των παθογόνων οργανισμών στην βλαστική μορφή, δεν περιλαμβάνει δηλαδή την καταστροφή των σπορίων ([http://www.zeusinc.com/pdf/Zeus\\_Sterilization.pdf](http://www.zeusinc.com/pdf/Zeus_Sterilization.pdf)).

### II.6.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗΣ

Οι βασικές μέθοδοι αποστείρωσης διάφορων περιεκτών είναι οι εξής:

#### 1. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ:

- (α) Ξηρή θέρμανση
- (β) Υγρή θέρμανση

#### 2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ:

- (α) Αιθυλενοξειδίο (EtO)
- (β) Όζον
- (γ) Υπεροξειδίο του υδρογόνου

#### 3. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ:

- (α) Μη-Ιονίζουσα Ακτινοβολία
- (β) Ιονίζουσα Ακτινοβολία





### II.6.1.1. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η θερμική καταστροφή των μικροοργανισμών αντιστοιχεί σε απορρόφηση από αυτούς θερμικής ενέργειας που προκαλεί την πήξη των πρωτεϊνών του ζωντανού κυττάρου του. Όσο μικρότερη ποσότητα ενέργειας απαιτείται για την θανάτωση ενός μικροοργανισμού, τόσο πιο θερμοευαίσθητος είναι.

#### II.6.1.1.1. Ξηρή θέρμανση (Dry Heating)

Κατά την αποστείρωση με την μέθοδο της ξηρής θέρμανσης χρησιμοποιούνται κλίβανοι οι οποίοι αποτελούνται από μεταλλικό κιβώτιο με διπλά τοιχώματα σε σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου.

Για αποστείρωση νοσοκομειακών υλικών με κλίβανο αποστείρωσης συνιστώνται οι παρακάτω συνθήκες:

1 ώρα στους 170 °C

2 ώρες στους 160 °C

2,5 ώρες στους 150 °C

3 ώρες στους 140 °C.

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι μία από τις πιο παλιές και μπορεί να εφαρμοστεί σε προϊόντα που δεν αλλοιώνονται σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες (140-260 °C). Για αυτόν τον λόγο, η μέθοδος της ξηρής θέρμανσης χρησιμοποιείται για την αποστείρωση μεταλλικών και γυάλινων σκευών. Η ξηρή θέρμανση γενικά δεν θεωρείται κατάλληλη για τα πλαστικά (Πλέσσας 1978).



### II.6.1.1.2. Υγρή θέρμανση (Steaming)

Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την θερμική αποστείρωση, είναι το αυτόκαυστο. Τα αυτόκαυστα αποτελούνται βασικά από ένα δοχείο με διπλά τοιχώματα, σχήματος ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου ή κυλίνδρου από ανοξείδωτο χάλυβα. Οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούν ατμό θερμοκρασίας 121°C για 15 λεπτά. Η τροφοδοσία της συσκευής με υπέρθερμο ατμό γίνεται με ειδική διάταξη και ο ατμός αυτός πριν να εισέλθει στο αυτόκαυστο, περνάει από μικροβιοκρατές φίλτρο (διήθηση). Σε ορισμένα μικρά αυτόκαυστα ο ατμός παράγεται με θέρμανση νερού που υπάρχει μέσα σε αυτά (Πλέσσας 1978).

Ο ατμός και η πίεση καταστρέφουν τους μικροοργανισμούς. Η καταστροφή των μικροοργανισμών γίνεται με την πήξη των πρωτεϊνών του κύτταρου τους. Η ενέργεια που απαιτείται αποδίδεται κατά την υγροποίηση του υδρατμού. Η αποστείρωση με υγρή θέρμανση υπό μορφή κεκορεσμένου ατμού και υπό πίεση είναι πιο αποτελεσματική από την αποστείρωση με ξηρή θέρμανση (Πλέσσας 1978).

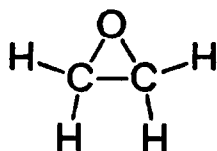
Κατά γενικό κανόνα, η αποστείρωση με υγρή θέρμανση χρησιμοποιείται αρκετά στα νοσοκομεία για την αποστείρωση αντικειμένων επαναλαμβανόμενης χρήσης. Δεν είναι η κυρίαρχη μέθοδος στην εμπορική αποστείρωση των ιατρικών συσκευών, λόγω των δυσκολιών που σχετίζονται με την αποστείρωση των συσκευασμένων προϊόντων.



## II.6.1.2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Με σκοπό την αποστείρωση προϊόντων και αντικειμένων χρησιμοποιούνται επίσης χημικές ουσίες. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται απολύμανση και οι ουσίες που χρησιμοποιούνται απολυμαντικά ή μικροβιοκτόνα (Πλέσσας 1978). Αν και η θέρμανση είναι ο αποτελεσματικότερος τρόπος αποστείρωσης ενός αντικειμένου, δεν είναι πάντα ο πιο κατάλληλος, επειδή ταυτόχρονα καταστρέφει τα αντικείμενα (π.χ. οπτικές ίνες, πλαστικά).

### II.6.1.2.1. Αιθυλενοξειδίο (EtO)



Το αιθυλενοξειδίο,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ , σε θερμοκρασία δωματίου είναι αέριο, ευδιάλυτο στο νερό και τους συνηθισμένους διαλύτες, εύφλεκτο και με πολλά αέρια σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα. Επίσης, έχει μεγάλη διεισδυτική ικανότητα χάρη στην οποία διέρχεται εύκολα μέσα από πλαστικά είδη συσκευασίας, διάφορα είδη χαρτιού και σκόνες (Πλέσσας 1978).

Η αποστειρωτική ικανότητα του αιθυλενοξειδίου αποδίδεται σε αλκυλίωση βασικών μεταβολιτών των μικροοργανισμών. Το αέριο αιθυλενοξειδίο χρησιμοποιείται συνήθως για την αποστείρωση αντικειμένων τα οποία υποβαθμίζονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $60^\circ\text{C}$  όπως είναι τα πλαστικά. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί των θερμικών μεθόδων αποστείρωσης, αλλά απαιτεί περισσότερο χρόνο από οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία ([www.deccanherald.com](http://www.deccanherald.com), [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)).

Η επεξεργασία με αιθυλενοξειδίο γίνεται σε τροποποιημένα αυτόκαυστα, σε θερμοκρασία μεταξύ  $35^\circ\text{C}$  και  $55^\circ\text{C}$  και με συγκέντρωση αερίου μεταξύ 450 mg/l και 1200 mg/l. Με αυτές τις συνθήκες, έκθεση του



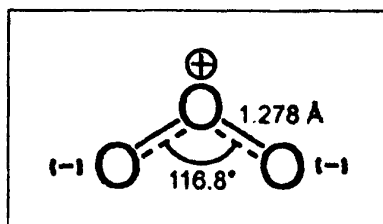
υλικού για 6-24 ώρες θεωρείται αποτελεσματική και εξασφαλίζει τέλεια αποστείρωση. Γενικά, η διάρκεια της αποστείρωσης είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως η συγκέντρωση του αερίου, η θερμοκρασία, η υγρασία και η φύση του προϊόντος. Συγκεκριμένα αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C, αυξάνει την αποτελεσματικότητα 2,7 φορές (Πλέσσας 1978).

Η αποστείρωση με αιθυλενοξειδίο χρησιμοποιείται για την αποστείρωση γυάλινων και πλαστικών αντικειμένων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για την αποστείρωση ιατροφαρμακευτικού υλικού, ξηρών σκονών, συσκευών για παρεντερική χρήση φαρμάκου, συριγγών και άλλων παρεμφερών υλικών (Πλέσσας 1978).

Το οξειδίο αιθυλενίου χρησιμοποιείται ευρέως και αποστειρώνει περίπου το 50 % των ιατρικών συσκευών μιας χρήσης ([www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)). Η διαδικασία απαιτεί χρόνο για αερισμό μετά την αποστείρωση, έτσι ώστε να αφαιρεθούν τα τοξικά υπολείμματα τα οποία είναι ένας λόγος για τον οποίο τελευταία η μέθοδος δεν είναι τόσο διαδεδομένη όσο παλαιότερα ([www.deccanherald.com](http://www.deccanherald.com), [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)).



### II.6.1.2.2. Όζον

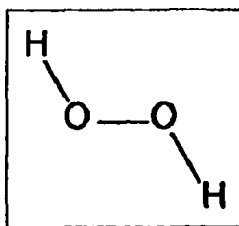


Το όζον (O<sub>3</sub>) σε θερμοκρασία δωματίου είναι αέριο, με πολύ διαπεραστική μυρωδιά και σε μεγάλη πυκνότητα έχει ανοιχτό μπλε χρώμα. Είναι ένα τοξικό και ασταθές αέριο και γι' αυτόν τον λόγο πρέπει να παράγεται επιτόπου. Σπουδαία φυσική του ιδιότητα είναι ότι απορροφά τις υπεριώδεις ακτίνες.

Χρησιμοποιείται για την αποστείρωση του πόσιμου νερού αντί του κοινού χλωρίου. Το όζον καταστρέφει τα παθογόνα βακτήρια χωρίς να αφήνει βλαβερά υπολείμματα. Επίσης σημαντικό είναι το γεγονός ότι η επεξεργασία με όζον δεν αφήνει δυσάρεστη μυρωδιά και γεύση στο νερό, όπως το χλώριο. Αν υπάρχει άφθονη ηλεκτρική ενέργεια, η χρήση του όζοντος αποτελεί μια οικονομικά αποδοτική μέθοδος για την αποστείρωση του νερού, καθώς παράγεται επί τόπου και δεν απαιτεί τη μεταφορά και την αποθήκευση των επικίνδυνων χημικών ουσιών. Ακόμη χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες για την απολύμανση του αέρα κλειστών χώρων και επιφανειών. Πολλά νοσοκομεία στις ΗΠΑ και σε όλο τον κόσμο χρησιμοποιούν μεγάλες γεννήτριες όζοντος για να απολυμάνουν τον χώρο μεταξύ των χειρουργικών επεμβάσεων. Οι χώροι αυτοί καθαρίζονται, σφραγίζονται αεροστεγώς και γεμίζονται με όζον (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ozone#Reactions>).



### II.6.1.2.3. Υπεροξειδίο του υδρογόνου



Το υπεροξειδίο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) είναι άχρωμο, παχύρρευστο υγρό με σημείο ζέσεως τους  $158\text{ }^\circ\text{C}$ . Είναι σχετικά μη τοξικό, σε χαμηλές συγκεντρώσεις και δεν αφήνει κανένα υπόλειμμα. Έχει ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται για λεύκανση και απολύμανση ([www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)).

Η αποστείρωση πλάσματος αερίου υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι μια χαμηλής θερμοκρασίας και χαμηλής υγρασίας μέθοδος αποστείρωσης, η οποία είναι αρκετά γρήγορη. Οι ελεύθερες ρίζες στο «νέφος» του πλάσματος μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τις κυτταρικές μεμβράνες, τα νουκλεϊνικά οξέα και τα ένζυμα, προκαλώντας διακοπή των κυτταρικών λειτουργιών και καταστροφή της ζωής ([www.findarticles.com/p/articles/mi\\_m0BPC/is\\_5\\_27/ai\\_101797132](http://www.findarticles.com/p/articles/mi_m0BPC/is_5_27/ai_101797132)). Τα αρχικά υποπροϊόντα της διαδικασίας είναι υδρατμός και οξυγόνο. Διάφορες νέες βελτιώσεις στην τεχνολογία αποστείρωσης πλάσματος αερίου υπεροξειδίου υδρογόνου έχουν μειώσει την διάρκειά της από 74 λεπτά σε 55 λεπτά. Δεν υπάρχει κανένα τοξικό υποπροϊόν ή υπόλειμμα με αποτέλεσμα να μην απαιτείται αερισμός. Η αποστείρωση πραγματοποιείται σε περιβάλλον χαμηλής υγρασίας σε θερμοκρασία χαμηλότερη από  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , κατάλληλο για αποστείρωση αντικειμένων ευαίσθητων στην θερμότητα και την υγρασία. ([www.infectioncontrolday.com/articles/151steriliz.html](http://www.infectioncontrolday.com/articles/151steriliz.html)).

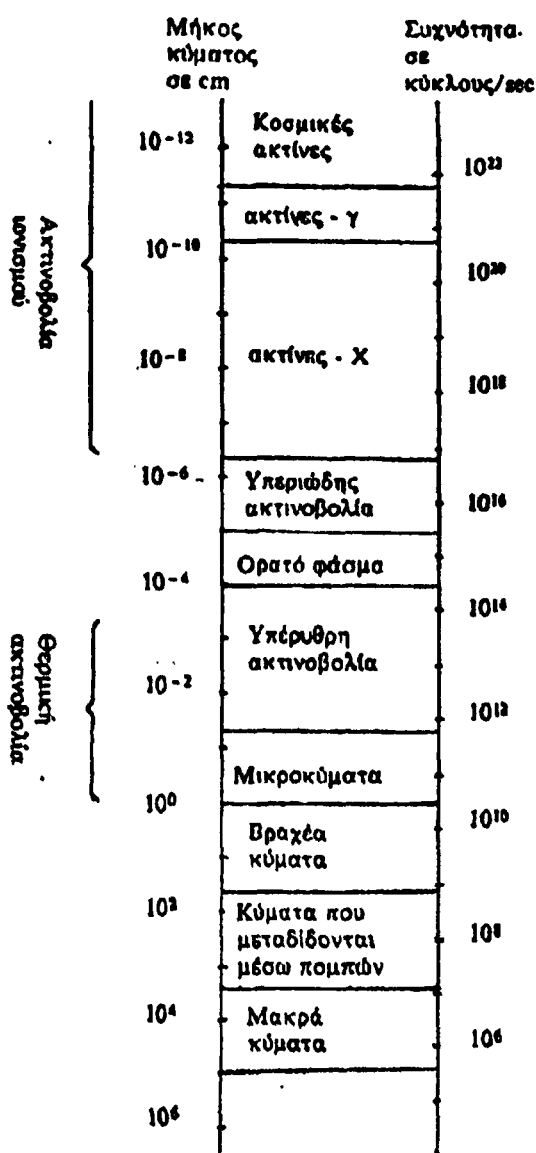
Το σύστημα αποστείρωσης πλάσματος αερίου υπεροξειδίου υδρογόνου μπορεί γρήγορα, ακίνδυνα και αποτελεσματικά να αποστειρώσει τα περισσότερα χειρουργικά όργανα. Δεν είναι κατάλληλο για την αποστείρωση σκονών, υγρών και προϊόντων κυτταρίνης.

([www.infectioncontrolday.com/articles/151steriliz.html](http://www.infectioncontrolday.com/articles/151steriliz.html)).



### II.6.1.3. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Με τον όρο ακτινοβολία νοείται η εκπομπή και η διάδοση ενέργειας μέσω του χώρου ή μέσω ενός υλικού με την μορφή κυμάτων. Ο όρος ακτινοβολία, όταν δεν εξειδικεύεται, συνήθως αναφέρεται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή ταξινομείται σύμφωνα με την συχνότητά της σε ραδιοσυχνότητα, μικροκύματα, υπέρυθρο, ορατό, υπεριώδες, ακτίνες X και ακτίνες γ (Σχήμα 8).



Σχήμα 8. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα



Οι ακτίνες  $\gamma$  και οι ακτίνες  $X$  έχουν μικρότερα μήκη κύματος και μεγαλύτερες ενέργειες σε σχέση με τα ραδιοκύματα, τα μικροκύματα, το υπέρυθρο και το ορατό. Συνεπώς, η ιονίζουσα ακτινοβολία ( $\gamma$  και  $X$ ) μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στα άτομα, όχι όμως σε τέτοια έκταση που να καταστούν αυτά ραδιενεργά. Τα ραδιοκύματα, τα μικροκύματα, το υπέρυθρο και το ορατό προκαλούν κίνηση των μορίων αλλά δεν μπορούν να μεταβάλουν την δομή των ατόμων των μορίων.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει διπλή φύση.

- Μπορεί να θεωρηθεί είτε ως κύμα οπότε ισχύει η εξίσωση :

$$v = c / \lambda \quad (1)$$

όπου  $c$ :  $3 \times 10^8$  m/s (η ταχύτητα του φωτός στο κενό),  $v$ : η συχνότητα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος ( $s^{-1}$ ) και  $\lambda$  : το μήκος κύματος (m)

- Μπορεί όμως να θεωρηθεί και ως «δέσμη» ενέργειας οπότε ισχύει η εξίσωση :

$$E = h \nu \quad (2)$$

όπου  $E$ : η ενέργεια (J) και  $h$ : η σταθερά Planck ( $6,626176 \times 10^{-34}$  J.s) ([www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)).





### II.6.1.3.1. ΜΗ-ΙΟΝΙΖΟΥΣΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Η μη-ιονίζουσα ακτινοβολία έχει χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα και μεγαλύτερα μήκη κύματος, σε σχέση με την ιονίζουσα ακτινοβολία. Παραδείγματα μη-ιονίζουσας ακτινοβολίας είναι τα ραδιοκύματα (radiowaves), τα μικροκύματα (microwaves), το ορατό φως (visible light) και οι υπέρυθρες ακτίνες (infrared). Οι αισθήσεις μας μπορούν να ανιχνεύσουν μερικούς τύπους μη-ιονιζουσών ακτινοβολιών. Συνεπώς, μπορούμε να δούμε το ορατό φως και να αισθανθούμε την πρόκληση εγκαύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

([www.nsc.org/issues/rad/science.htm](http://www.nsc.org/issues/rad/science.htm)).

Η μη-ιονίζουσα ακτινοβολία είναι αρκετά ισχυρή ώστε να επηρεάσει τα άτομα με τα οποία έρχεται σε επαφή, αλλά όχι αρκετά ισχυρή ώστε να έχει επιπτώσεις στη δομή τους.



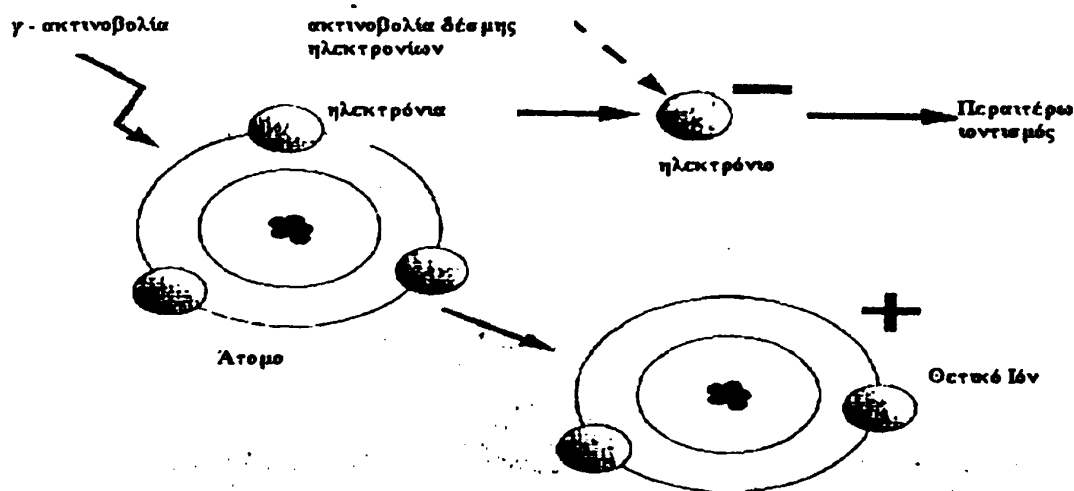
### II.6.1.3.1.1. ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Τα μικροκύματα βρίσκονται μεταξύ των ραδιοκυμάτων και της υπέρυθρης ακτινοβολίας στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, καταλαμβάνουν το φάσμα συχνοτήτων από 300 έως 300.000 MHz και έχουν μήκη κύματος από 1 m έως 1 mm.

Η μη-ιονίζουσα ακτινοβολία των μικροκυμάτων δημιουργεί συνθήκες υπερθέρμανσης που αναστατώνουν τις διαδικασίες της ζωής. Ο μηχανισμός αδρανοποίησης των μικροοργανισμών με μικροκύματα στηρίζεται στην θερμική μετουσίωση των πρωτεϊνών και των νουκλεϊνικών οξέων των μικροοργανισμών (Κοτζεκίδου - Ρούκα 2000). Με τα μικροκύματα μπορούν να αποστειρωθούν μεταλλικά εργαλεία. Τέλος χρησιμοποιούνται και στην κατεργασία / συντήρηση τροφίμων (Reuter 1988, Gould 1995).



### II.6.1.3.2. ΙΟΝΙΖΟΥΣΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ



**Σχήμα 9.** Δράση ακτινοβολίας  $\gamma$  και ακτινοβολίας δέσμης ηλεκτρονίων

Η ιονίζουσα ακτινοβολία (ionizing radiation) είναι ένας τύπος ακτινοβολίας στον οποίο ένα μεμονωμένο σωματίδιο, όπως ένα φωτόνιο, ηλεκτρόνιο, ή πυρήνας ηλίου, έχει αρκετή ενέργεια για να ιονίσει ένα άτομο ή ένα μόριο, για να αφαιρέσει δηλαδή εντελώς ένα ηλεκτρόνιο από την τροχιά του (**Σχήμα 9**). Εάν τα μεμονωμένα μόρια δεν έχουν αυτό το ποσό ενέργειας, είναι ουσιαστικά αδύνατο, ακόμη και για πολλά μόρια, να προκληθεί ο ιονισμός ([www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)).

Ιονίζουσες ακτινοβολίες είναι η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), η ακτινοβολία  $\alpha$  (alpha radiation), η ακτινοβολία  $\beta$  ή ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ταχύτητας (ενέργειας) (beta ή electron-beam radiation), η ακτινοβολία  $\gamma$  (gamma radiation) και οι ακτίνες  $X$  (X-rays) (Πλέσσας 1978).

Η αποστείρωση ενός μέσου με ακτινοβολία οφείλεται στην απορρόφηση μιας ποσότητας ενέργειας από το μέσο αυτό. Η απαιτούμενη για την αποστείρωση ενέργεια ανά μονάδα μάζας (δόση) δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η φύση και ο



αριθμός των μικροοργανισμών, η θερμοκρασία, οι συνθήκες ακτινοβόλησης κ.α. (Πλέσσας 1978).

Στο **Σχήμα 10** απεικονίζεται το σύμβολο της επικινδυνότητας της ακτινοβολίας ([www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)). Το σύμβολο αυτό υπάρχει όπου χρησιμοποιείται ακτινοβολία, όπως σε εργοστάσια, νοσοκομεία κλπ, με σκοπό την ενημέρωση και την προστασία των ανθρώπων.



**Σχήμα 10.** Σύμβολο επικινδυνότητας της ακτινοβολίας

#### **II.6.1.3.2.1. ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (UV)**

Όλες οι μορφές ενέργειας που κινούνται με την ταχύτητα του φωτός αναφέρονται συλλογικά ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ή «φως». Οι διάφοροι τύποι ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας διαφέρουν μεταξύ τους στο μήκος κύματος, τη συχνότητα και την ενέργειά τους. Τα υψηλότερα ενεργειακά κύματα έχουν υψηλότερες συχνότητες και μικρότερα μήκη κύματος ([www.nas.nasa.gov/About/Education/Ozone/radiation.html](http://www.nas.nasa.gov/About/Education/Ozone/radiation.html)).

Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) είναι αόρατη ακτινοβολία ηλεκτρομαγνητικής φύσεως, με μήκος κύματος μικρότερο από αυτό του ορατού φωτός, αλλά μεγαλύτερο από εκείνο των ακτινών  $\gamma$  ([en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet](http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet)). Κυριότερη φυσική πηγή υπεριωδών ακτινών αποτελεί ο ήλιος, ενώ οι γνωστότερες τεχνητές πηγές είναι οι λάμπες χαλαζία που λειτουργούν με ατμούς υδραργύρου.

Η βακτηριοκτόνα δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται στην αποστείρωση των χώρων εργασίας καθώς και των



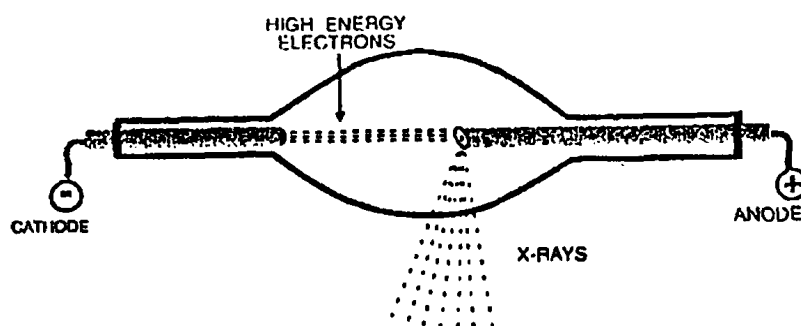
επιφανειών και των εργαλείων που χρησιμοποιούνται σε εργαστήρια και σε ιατρικές εγκαταστάσεις (Πλέσσας 1978).

Σε συγκεκριμένα μήκη κύματος (185 nm και 254 nm) το υπεριώδες φως (UV) προκαλεί ατέλειες στο DNA ενός μικροοργανισμού. Η συσσώρευση τέτοιων ατελειών έχει ως αποτέλεσμα να το καθιστά αβλαβές (ακόμα κι αν ο μικροοργανισμός δεν μπορεί να καταστραφεί εντελώς) ([en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet](http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet)). Η ακτινοβολία UV έχει μικρή διεισδυτική ικανότητα, με αποτέλεσμα να προκαλεί καταστροφή των μικροοργανισμών που βρίσκονται στον αέρα, στα υγρά και στην εξωτερική επιφάνεια των αντικειμένων που υποβάλλονται σε αυτήν (Κοτζεκίδου - Ρούκα 2000).



### II.6.1.3.2.2. ΑΚΤΙΝΕΣ -X (X-RAYS)

Οι ακτίνες -X είναι αντίστοιχες με τις φωτεινές ή υπεριώδεις ακτίνες. Διαφέρουν μόνο ως προς το μήκος κύματος, το οποίο είναι μικρότερο από το αντίστοιχο των φωτεινών ακτινών. Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα βρίσκονται μεταξύ των υπεριωδών ακτίνων και της ακτινοβολίας - $\gamma$ .



**Σχήμα 11.** Παραγωγή ακτινών -X

Είναι ακριβώς ίδιες με τις ακτίνες - $\gamma$ , διαφέρουν μόνο στην πηγή προέλευσης. Οι ακτίνες -X δεν χρησιμοποιούν ραδιενεργή πηγή, αλλά παράγονται σε κατάλληλες συσκευές με βομβαρδισμό βαρέων μετάλλων με καθοδικές ακτίνες (**Σχήμα 11**). Η εφαρμογή τους στα υλικά συσκευασίας και τα τρόφιμα είναι ασύμφορη λόγω του υψηλού κόστους τους (Goldblith 1963, Bureau 1996).

### II.6.1.3.2.3. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΑΛΦΑ (alpha radiation)

Οι ακτίνες  $\alpha$  είναι θετικά φορτισμένα ιόντα του στοιχείου ήλιο, δηλαδή είναι πυρήνες ηλίου. Η άλφα ακτινοβολία είναι σχετικά αργή, έχει μικρή διεισδυτική ικανότητα και μπορεί να εμποδιστεί από ένα απλό φύλλο χαρτιού.

### II.6.1.3.2.4. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ $\gamma$ (GAMMA RADIATION)

Η ακτινοβολία  $\gamma$  είναι μικρού μήκους κύματος ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας, η οποία εκπέμπεται από τον πυρήνα ραδιενεργών ατόμων κατά την διάσπασή τους (Goldblith 1963, Γούλας 1997). Ο ρυθμός δόσης (dose rate) της ακτινοβολίας  $\gamma$  είναι χαμηλός με τιμές από 10 έως 100 rad/s (Gopal 1978). Κυρίως, ως πηγές ακτινοβολίας  $\gamma$  χρησιμοποιούνται δύο ραδιενεργά ισότοπα:

- το κοβάλτιο -60 ( $^{60}\text{Co}$ ) και
- το καίσιο -137 ( $^{137}\text{Cs}$ )

Οι πηγές αυτές παράγονται σε εμπορικούς πυρηνικούς αντιδραστήρες και παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο ημιζωής, ο οποίος αντιστοιχεί σε 5,27 έτη για το  $^{60}\text{Co}$  και 30 έτη για το  $^{137}\text{Cs}$  γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για εμπορική χρήση. Το  $^{60}\text{Co}$  εκπέμπει ακτίνες  $\gamma$  ενέργειας 1,17 και 1,33 MeV ενώ το  $^{137}\text{Cs}$  εκπέμπει ακτίνες  $\gamma$  ενέργειας 0,66 MeV. Στις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιείται το  $^{60}\text{Co}$ .



### II.6.1.3.2.4.1. Εγκατάσταση ακτινοβόλησης με ακτίνες γ

Γενικά μία εγκατάσταση γ ακτινοβόλησης αποτελείται από τα εξής τμήματα:

1. την πηγή ακτινοβόλησης
2. τον θάλαμο ακτινοβόλησης
3. την δεξαμενή νερού
4. την διάταξη μεταφοράς του προϊόντος

Η πηγή ακτινοβόλησης -γ αποτελείται από ράβδους  $^{60}\text{Co}$  εντός διπλών σωλήνων (κυλίνδρων) ανοξειδωτου χάλυβα (pencils) (Farhataziz and Rodgers 1987, Wilkinson and Gould 1996, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005). Λαμβάνεται πρόνοια ώστε η πηγή αυτή να αποθηκεύεται με ασφαλή τρόπο, όταν δεν είναι σε χρήση. Για τον λόγο αυτό, υπάρχει μια δεξαμενή νερού, βάθους 6-7 m, στην οποία εμβαπτίζεται η πηγή της ακτινοβολίας με ειδικό μηχανισμό (source hoist mechanism). Το νερό απορροφά την εκπεμπόμενη ακτινοβολία. Με αυτόν τον τρόπο όταν εισέρχονται οι εργαζόμενοι, η δεξαμενή απορροφά την ακτινοβολία προστατεύοντάς τους από αυτήν. Συνεπώς το προσωπικό μπορεί να επέμβει στην πηγή ακτινοβολίας χωρίς έκθεσή του στις ακτίνες γάμμα και να εκτελέσει τις εργασίες συντήρησης και επισκευής ακίνδυνα.

Ο θάλαμος ακτινοβόλησης έχει τοίχους («ασπίδα» ακτινοβόλησης) από τσιμέντο μεγάλου πάχους (περίπου 2 m), ώστε να εξασφαλίζεται η προστασία των εργαζομένων από την ακτινοβολία. Οι πόρτες εισόδων για το προσωπικό και για τα προϊόντα του θαλάμου ακτινοβολίας μπορούν να προσεγγιστούν μετά από έναν λαβύρινθο για λόγους προστασίας ([www.gammaprak.com](http://www.gammaprak.com)).

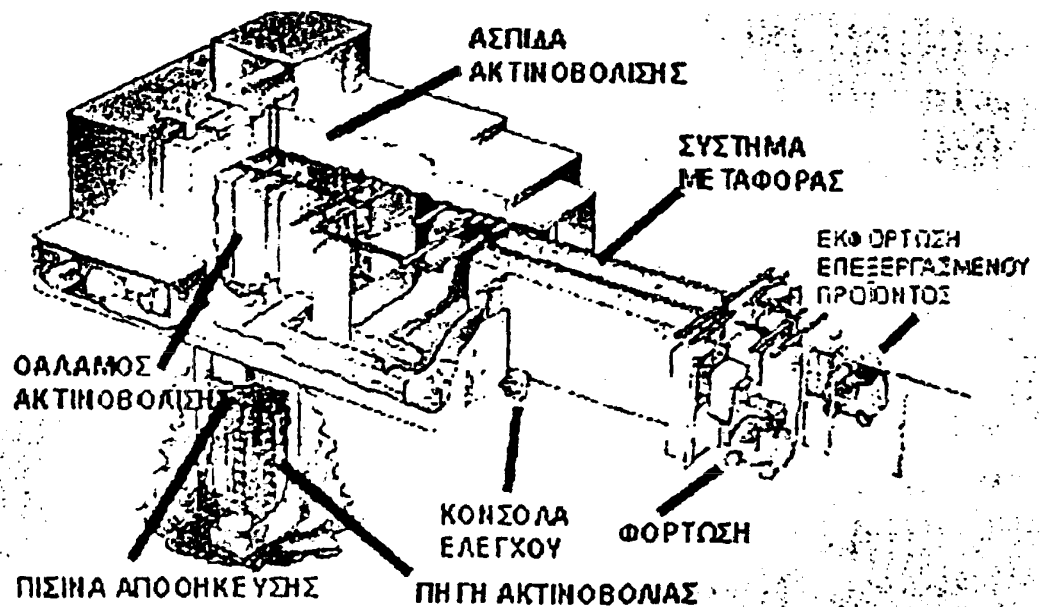
Η εγκατάσταση διαθέτει σύστημα μεταφοράς, που συνήθως είναι ένας μεταφορικός ιμάντας, για την αυτόματη είσοδο, διακίνηση και έξοδο του προϊόντος (Karel 1975, Urbain 1978, Anonymous 1986, Lagunas-Solar 1995, Γούλας 1997). Τα προϊόντα που πρόκειται να ακτινοβοληθούν τοποθετούνται σε κουτιά από αλουμίνιο, διαστάσεων 58 x 64 x 124 cm, το καθένα από τα οποία μπορεί να μεταφέρει μέχρι 125 kg προϊόντος και μετακινούνται με σύστημα ατέρμονου ιμάντα στον θάλαμο ακτινοβόλησης.





Έξω από τον θάλαμο ακτινοβολήσης υπάρχει ένα πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα από συσκευές και διακόπτες μέσω του οποίου ελέγχεται όλο το σύστημα ακτινοβολήσης. Κάθε στάδιο της διαδικασίας ακτινοβολήσης ελέγχεται και αν προκύψει κάποιο πρόβλημα, ο ακτινοβολητής κλείνει αυτόματα και λειτουργεί ο συναγερμός. Επιπλέον κάθε στάδιο καταγράφεται αυτόματα (Urbain 1978, Γούλας 1997).

Μία τυπική εγκατάσταση ακτινοβολήσης με ακτίνες γ φαίνεται στο **Σχήμα 12**.



**Σχήμα 12.** Τυπική εγκατάσταση ακτινοβολήσης με ακτίνες γ.

## II.6.1.3.2.5. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ -β Ή ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (ΒΕΤΑ Ή ELECTRON-BEAM RADIATION)

Η επεξεργασία δεσμών ηλεκτρονίων χρησιμοποιεί ως πηγή ακτινοβολίας της, υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια, που παράγονται από ηλεκτρικό ρεύμα, επιταχύνονται συνεχώς και μπορούν να φτάσουν κοντά στην ταχύτητα του φωτός με τη βοήθεια ενός γραμμικού επιταχυντή. Στη συνέχεια, η δέσμη των ηλεκτρονίων ευθυγραμμίζεται και εστιάζεται προς τον επιθυμητό στόχο (αντικείμενο προς αποστείρωση). Οι προκύπτουσες ακτινοβολίες με ενέργειες που κυμαίνονται από 3 έως 10 (MeV), είναι ικανές να διαπεράσουν τις περισσότερες ιατρικές συσκευές στα τελικά μεταφορικά κιβώτιά τους με στόχο την αποστείρωσή τους (<http://www.beam-one.com/>). Ο ρυθμός δόσης (dose rate) της β ακτινοβολίας είναι πολύ υψηλότερος από αυτόν της ακτινοβολίας γ και κυμαίνεται από  $10^7$  -  $10^8$  rad/sec (Gopal 1978).

Τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια μειώνουν το μικροβιακό πληθυσμό του προϊόντος με δύο τρόπους (<http://www.beam-one.com/>):

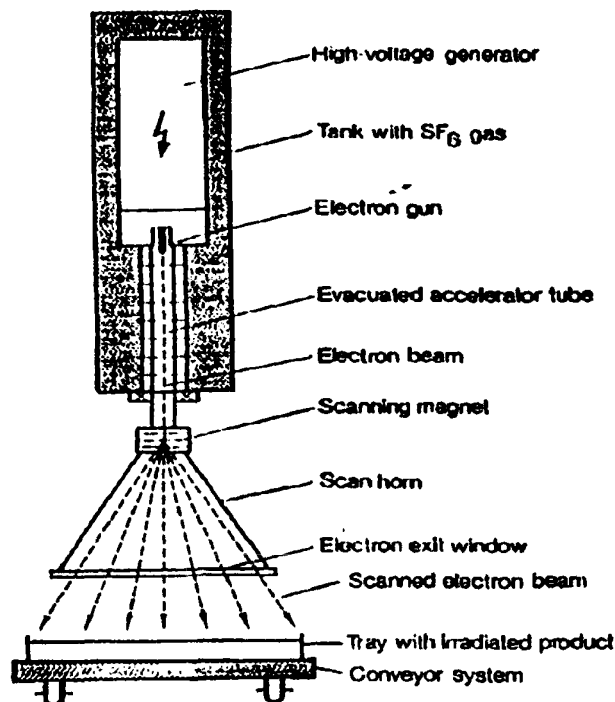
- σπάζοντας άμεσα τις αλυσίδες DNA των μικροβίων καθώς τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται από τα άτομα στο DNA,
- δημιουργώντας δευτερογενή μόρια, συμπεριλαμβανομένων των ελεύθερων ριζών, τα οποία αντιδρούν περαιτέρω με το μικροβιακό κύτταρο.

Συνεπώς, οι μικροοργανισμοί μέσα στο συσκευασμένο προϊόν δυσκολεύονται να αναπαραχθούν, λόγω του κατεστραμμένου DNA τους, και το προϊόν έτσι αποστειρώνεται ([www.beam-one.com](http://www.beam-one.com)).



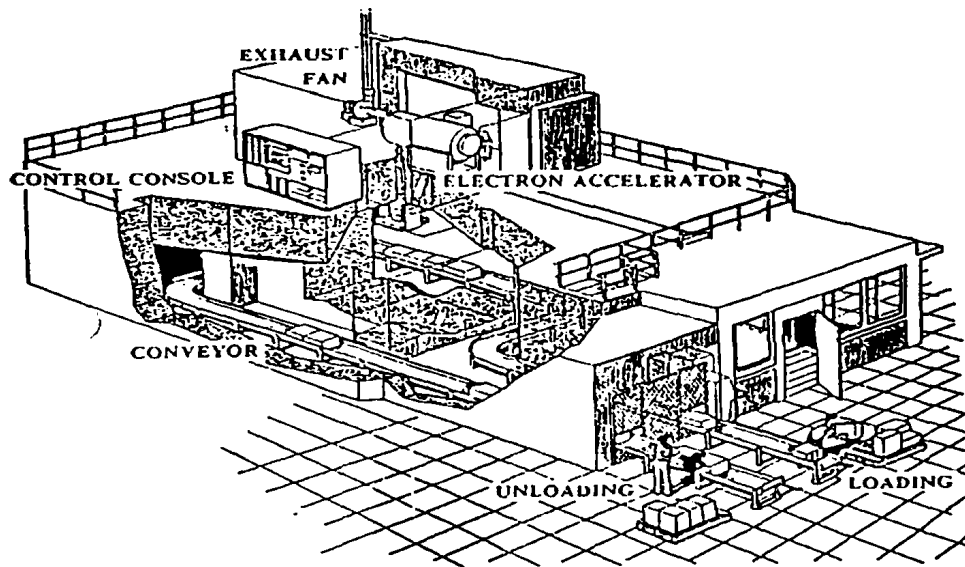
### II.6.1.3.2.5.1 Εγκατάσταση Δέσμης Ηλεκτρονίων

Στο **Σχήμα 13** αναπαρίσταται η παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων. Η ακτινοβολήση με δέσμη ηλεκτρονίων χρησιμοποιεί ένα «πυροβόλο» ηλεκτρονίων (electron gun), το οποίο αποστέλλει ηλεκτρόνια υψηλής ταχύτητας στο προϊόν (Diehl 1995). Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται κοντά στην ταχύτητα του φωτός με γραμμικό επιταχυντή. Η ενέργειά τους είναι της τάξεως 3-10 MeV και ισχύος 1-50 kW. Η εγκατάσταση διαθέτει σύστημα μεταφοράς (conveyor) για την αυτόματη είσοδο, διακίνηση και έξοδο του προϊόντος.



**Σχήμα 13.** Παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων

Μία τυπική εγκατάσταση ακτινοβολήσης δέσμης ηλεκτρονίων φαίνεται στο **Σχήμα 14** (Diehl 1995).



**Σχήμα 14.** Εγκατάσταση ακτινοβόλησης με δέσμη ηλεκτρονίων.

Γενικά μία εγκατάσταση ακτινοβόλησης δέσμης ηλεκτρονίων αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- τον ακτινοβολητή
- τον θάλαμο ακτινοβόλησης
- την διάταξη μεταφοράς του προϊόντος

Διαφέρει από την εγκατάσταση ακτινοβόλησης  $\gamma$  στην πηγή της ακτινοβολίας και στην απουσία δεξαμενής νερού. Στην περίπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων δεν υπάρχει λόγος ύπαρξης δεξαμενής νερού καθώς η εκπομπή ακτινοβολίας δεν είναι συνεχόμενη, αλλά ξεκινά έπειτα από εντολή που δίνεται από τον χειριστή ενός πλήρως αυτοματοποιημένου συστήματος συσκευών και διακοπών, μέσω του οποίου ελέγχεται όλο το σύστημα ακτινοβόλησης. Η εγκατάσταση διαθέτει σύστημα μεταφοράς, ανάλογο με εκείνο της εγκατάστασης ακτινοβόλησης  $\gamma$ .

### II.6.1.3.3. Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ

Με τη μέθοδο αυτή το υλικό αφού συσκευαστεί μεταφέρεται στην εγκατάσταση ακτινοβολήσης, όπου με μορφή παλέτας και με τη βοήθεια ενός μεταφορέα, μεταφέρεται στο θάλαμο ακτινοβολήσης. Εκεί εκτίθεται σε ένα ελεγχόμενο ποσό ακτινοβολίας από τον ακτινοβολητή (π.χ. «πυροβόλο» ηλεκτρονίων). Οι ακτίνες δεισδύουν στο υλικό και θανατώνουν ταχέως τα μικρόβια, τα επικίνδυνα παράσιτα και έντομα. Τέλος, πραγματοποιείται έλεγχος της δόσης ακτινοβολίας (δοσομετρία).

### II.6.1.3.4. ΔΟΣΟΜΕΤΡΗΣΗ

Η δοσομέτρηση είναι μία διαδικασία μέσω της οποίας επιβεβαιώνεται ή όχι αν η δόση ακτινοβολίας που δέχθηκε το προϊόν, είναι αυτή που είχε οριστεί αρχικά (επιθυμητή δόση). Σε πολλές περιπτώσεις ίσως να μην είναι τόσο σημαντική η ακρίβεια της δόσης, υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο (π.χ. τρόφιμα). Η επιλογή των συστημάτων μέτρησης της δόσης, θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να μην διακινδυνεύει η ποιότητα του προϊόντος. Η δοσομέτρηση σε μία εγκατάσταση ακτινοβολήσης θα πρέπει να είναι (Ehlermann 1992, Ehlermann 1995, Miller και Chandwick 1999):

- (α) αναπαραγώγιμη
- (β) αξιόπιστη
- (γ) ακριβής και
- (δ) σύμφωνη με τα Διεθνή πρότυπα.

Η επιλογή του κατάλληλου δοσίμετρου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο τύπος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται και το μέγεθος της δόσης. Στον **Πίνακα 2** παρουσιάζονται διάφορα δοσομετρικά συστήματα, καθώς και το εύρος μέτρησης δόσεων αυτών (Ehlermann 1992, Wilkinson και Gould 1996).

**Πίνακας 2.** Εύρος μέτρησης δόσεων διαφόρων δοσομετρικών συστημάτων.

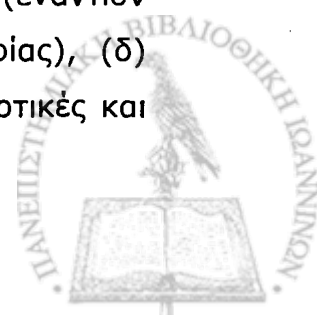


ΔΟΣΟΜΕΤΡΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΕΥΡΟΣ ΔΟΣΗΣ (kGy)
Δοσίμετρο Fricke (Fricke dosimeter)	1-10 <sup>3</sup>
Φωτογραφικό φιλμ	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>2</sup>
Θερμοφωταύγεια (Thermoluminescence)	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>4</sup>
Λυοφωταύγεια (Lyoluminescence)	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>4</sup>
Μεμβράνες χρώματος (Dye films)	10-10 <sup>6</sup>
Alanine/ESR	10-10 <sup>2</sup>
PMMA (Polymethylmethacrylamate) dosimeters:	
1. Harwell Red 4034	5-50
2. Harwell Amber 3042	5-50

Σε περίπτωση που η δόση είναι μεγαλύτερη από εκείνη που είναι σε θέση να μετρήσει κάποιο δοσομετρικό σύστημα που διαθέτει μια εγκατάσταση ακτινοβολήσης τότε η συνολική δόση «σπάει» (διαίρεται) σε μικρότερες δόσεις και κάθε φορά (σε κάθε κύκλο) τοποθετείται νέο δοσομετρικό σύστημα. Στο τέλος, η συνολική δόση υπολογίζεται αθροίζοντας τις επιμέρους δόσεις. Τα συστήματα δοσομετρίας συνοδεύουν το προϊόν κατά την ακτινοβολήση (συνήθως προσκολλούνται στην συσκευασία του προϊόντος) και μελετώνται μετά το πέρας της διεργασίας (Ehlermann 1990, Ehlermann 1995, Wilkinson και Gould 1996).

#### II.6.1.3.5. ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η ακτινοβολία βρίσκει εφαρμογή στην αποστείρωση διάφορων προϊόντων, όπως: (α) ιατρικών συσκευών και εξαρτημάτων (πλαστικές σύριγγες, χειρουργικά ράμματα, γάντια, ορούς, βελόνες, συστήματα εγχύσεως, επιδέσμους, χειρουργικά εργαλεία, ενδύματα, καθετήρες, τριβλία Petri, κ.λ.π.), (β) φαρμακευτικών υλικών (ορισμένες βιταμίνες, αντιβιοτικά, ορμόνες σε ξηρή κατάσταση), (γ) εμβολίων (εναντίον προνυμφών, κατά του τυφοειδούς πυρετού και της δυσεντερίας), (δ) βιολογικών ιστών (ανθρώπινα οστά, ιστοί, έντερα, χόνδροι, αρτηρίες και



πνευμονικές βαλβίδες), (ε) συσκευασίας (πλαστικές σακούλες), φιλμ συσκευασίας από πλαστικό ή από αλουμίνιο κ.λ.π.), (στ) τροφίμων (μπαχαρικών, για την διαδικασία της παστερίωσης π.χ. του γάλακτος), (ζ) καλλυντικών (βαφές μαλλιών, μάσκα κ.λ.π.), (η) νοσοκομειακών αποβλήτων, κ.λ.π. (<http://www.gammapak.com/english/index.html>).

#### **II.6.1.3.6. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΩΝ**

Σήμερα μεταξύ των τριών τύπων ιονίζουσας ακτινοβολίας, αυτές που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο εμπορικό ενδιαφέρον είναι οι ακτίνες  $\gamma$  και οι ακτίνες  $\beta$ , λόγω των σημαντικών βλαβών που προκαλεί η  $\alpha$  ακτινοβολία στα ακτινοβολημένα προϊόντα (π.χ. τρόφιμα) και του υψηλού κόστους παραγωγής που εμφανίζουν οι ακτίνες  $X$ .

Ωστόσο μεταξύ των ακτινών  $\gamma$  και των ακτινών  $\beta$  το προβάδισμα έχουν οι ακτίνες  $\beta$  για διάφορους λόγους όπως (<http://www.beam-one.com/>):

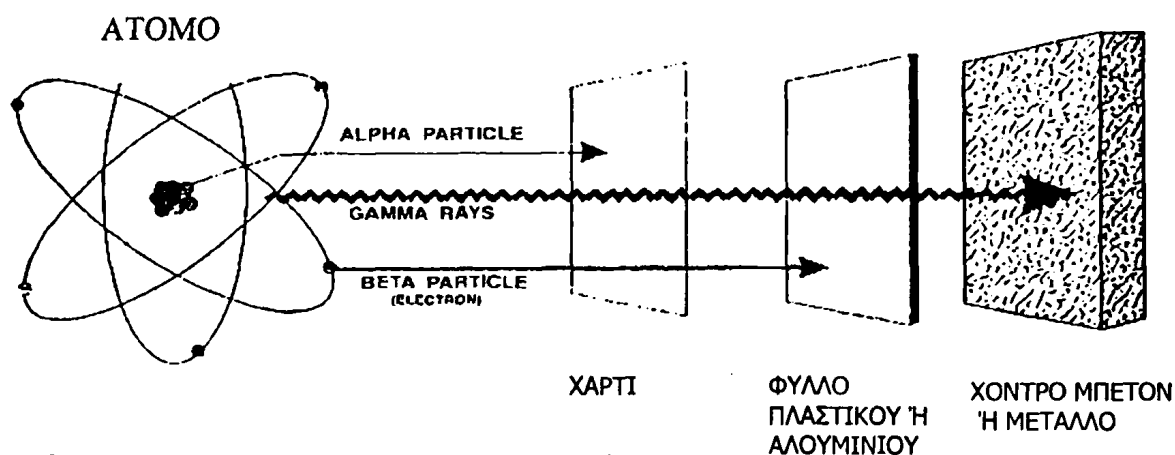
- μεγαλύτερη ταχύτητα
- καθορισμένη κατεύθυνση
- ευκολότερη μόνωση
- κατά βούληση λειτουργία
- μπορούν να διακοπούν για επισκευές ή συντήρηση του εξοπλισμού
- δεν υπάρχει κίνδυνος διαρροής ραδιενέργειας μετά από πυρκαγιά, έκρηξη ή καταστροφή.

Η ακτινοβολία  $\beta$  μειονεκτεί όμως στο ότι έχει σχετικά περιορισμένη ικανότητα διείσδυσης, απαιτείται συχνή συντήρηση του εξοπλισμού και έχει απαιτήσεις σε ρεύμα.

Σε αντίθεση, οι ακτίνες  $\gamma$  έχουν πολύ πιο μικρούς ρυθμούς δόσης (dose rates), εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις, εκπέμπονται συνεχώς και προέρχονται από ραδιενεργές πηγές. Ως εκ τούτου, απαιτούν μεγαλύτερη θωράκιση για την προστασία των εργαζομένων. Τέλος, είναι



σημαντικό να αναφερθεί ότι η ακτινοβολία  $\gamma$  είναι πιο διεισδυτική (Σχήμα 15) και παρουσιάζει μεγάλη ευκολία διάθεσης, γιατί τα τεχνητά ραδιοϊσότοπα αποτελούν άφθονα υποπροϊόντα ορισμένων πυρηνικών αντιδράσεων.



Σχήμα 15. Διεισδυτική ισχύς των ακτινών  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$

### II.6.1.3.7. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗΣ

Στο παρελθόν η πιο διαδεδομένη μέθοδος αποστείρωσης ήταν η επεξεργασία με αιθυλενοξειδίο (EtO). Σήμερα πια, η ακτινοβόληση κερδίζει συνεχώς έδαφος και σε πολλές περιπτώσεις προτιμάται της επεξεργασίας με EtO. Πιο συγκεκριμένα, στην βιομηχανία των ιατροφαρμακευτικών προϊόντων η ακτινοβόληση (κυρίως  $\beta$  και  $\gamma$ ) προτιμάται, κάτι απολύτως λογικό αν λάβει κανείς υπ' όψη του τα πλεονεκτήματα της ακτινοβόλησης (<http://www.beam-one.com/>):

➤ Σημαντικά μικρότερος χρόνος διαδικασίας.

Η ακτινοβόληση δεν απαιτεί καμία ιδιαίτερη προετοιμασία του προϊόντος (π.χ. ομογενοποίηση), ούτε κάποια διαδικασία μετά (π.χ. αερισμός και έλεγχος στεριότητας).

➤ Μη θερμική επεξεργασία.

Η ποσότητα της παραγόμενης κατά την ακτινοβόληση θερμότητας είναι σχεδόν μηδαμινή, γεγονός που την κάνει να υπερτερεί σε





σχέση με άλλες μεθόδους (θερμικές) καθώς δεν αλλοιώνεται το προϊόν.

➤ Αποστείρωση συσκευασμένων προϊόντων.

Η ακτινοβόληση προσφέρει την δυνατότητα αποστείρωσης προϊόντων έτοιμων για πώληση.

➤ Ακρίβεια της επεξεργασίας.

Η μόνη μεταβλητή επεξεργασίας κατά την ακτινοβόληση είναι «η απορροφηθείσα δόση» σε αντίθεση με άλλες επεξεργασίες με πολλές μεταβλητές όπως η επεξεργασία EtO (π.χ. συγκέντρωση αερίου, κενό, πίεση, θερμοκρασία, σχετική υγρασία κ.λ.π.).

➤ Δεν απαιτείται έλεγχος δεικτών.

Η επεξεργασία ακτινοβόλησης δεν απαιτεί έλεγχο δεικτών μετά το πέρας της διαδικασίας ακτινοβόλησης, αφαιρώντας κατά συνέπεια μια πρόσθετη δαπάνη.

➤ Ασφάλεια.

Η επεξεργασία ακτινοβόλησης δεν χρησιμοποιεί τις ενδεχομένως επικίνδυνες χημικές ουσίες ή αέρια, οπότε είναι ασφαλής για τους εργαζόμενους, ενώ ταυτόχρονα δεν υπάρχει κίνδυνος παραμονής χημικών ουσιών ή αερίων στο προϊόν.

➤ Οικονομία στη συσκευασία των προϊόντων.

Δεν απαιτείται ειδική συσκευασία (συσκευασία "breathable") απαραίτητη για άλλες μεθόδους (π.χ. EtO) ώστε να επιτρέπεται ο αερισμός του προϊόντος. Συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί μη-διαπερατή πλαστική συσκευασία, η οποία είναι λιγότερο ακριβή και εύκολα διαπερατή από την ακτινοβολία.

Συνοπτικά χαρακτηριστικά των κυριοτέρων μεθόδων αποστείρωσης φαίνονται στον **Πίνακα 3** (Frohnsdorff 1981).



Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά των μεθόδων αποστείρωσης

	<b>Αιθυλενοξει διο (EtO)</b>	<b>Ατμός</b>	<b>Ακτινοβολί α ηλεκτρονί ων (β)</b>	<b>γ Ακτινοβο λία</b>
<b>Έξοδα κεφαλαίου</b>	Μέτρια	Μέτρια	Υψηλά	Υψηλά
<b>Έξοδα λειτουργίας</b>	Υψηλά	Μέτρια	Χαμηλά	Χαμηλά
<b>Περιορισμοί συσκευασίας</b>	Πρέπει να είναι πορώδης	Πρέπει να είναι πορώδης και θερμοανθεκτι κή	Καμία	Καμία
<b>Επίδραση στα πλαστικά</b>	Τα περισσότερα είναι κατάλληλα	Λίγα πλαστικά δεν επηηρεάζονται από την θέρμανση	Τα περισσότερα είναι κατάλληλα	Τα περισσότερ α είναι κατάλληλα
<b>Έλεγχος διαδικασίας</b>	Περίπλοκος	Σχετικά απλός	Περίπλοκος	Απλός
<b>Μικροβιολογι κός έλεγχος</b>	Απαραίτητος	Συνήθως δεν απαιτείται	Δεν απαιτείται	Δεν απαιτείται
<b>Προβλήματα για το περιβάλλον</b>	Σημαντικά (τοξικό και εκρηκτικό)	Κανένα	Κανένα	Κανένα

## II.7. ΜΟΝΑΔΕΣ

ΣΤΟΝ Πίνακα 4 υπάρχουν συγκεντρωμένες όλες οι μονάδες Διεθνούς Συστήματος (SI) και μη, οι οποίες είναι σχετικές με την ακτινοβολία (Ραδιενέργεια, Απορροφούμενη Δόση και Ισοδύναμη Δόση), τα σύμβολά τους, καθώς και οι σχέσεις που τις συνδέουν ([www.ccohs.ca/oshanswers/phys\\_agents/ionizing.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/phys_agents/ionizing.html)).

**Πίνακας 4.** Μονάδες σχετικές με την ακτινοβολία

<b>Μονάδες Ακτινοβολίας</b>			
<b>Μέγεθος</b>	<b>Μονάδες SI και σύμβολο</b>	<b>Μονάδες που δεν ανήκουν στο SI και σύμβολο</b>	<b>Σχέση μετατροπής</b>
Ραδιενέργεια	Becquerel Bq	curie, Ci	1 Ci = $3,7 \times 10^{10}$ Bq = 37 Gigabecquerels (GBq) 1 Bq = 27 picocurie (pCi)
Απορροφούμενη Δόση	Gray Gy	rad	1 rad = 0,01 Gy
Ισοδύναμη Δόση	Sievert Sv	rem	1 rem = 0,01 Sv 1 rem = 10 mSv



### II.7.1. Μονάδες Δόσης Ακτινοβολίας

Η δόση ακτινοβολίας στην ουσία εμφανίζεται με 2 μορφές: (α) όταν εκπέμπεται και (β) όταν απορροφάται. Όταν εκπέμπεται έχει σχέση με την πηγή, ενώ όταν απορροφάται έχει σχέση με τον δέκτη (**Σχήμα 16**) ([www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf)).



**Σχήμα 16.** Δόση ακτινοβολίας (πηγή - δέκτης)



## II.7.2. Μονάδες Ενεργότητας ή Ραδιενέργειας

Η ραδιενέργεια μετράται σε μονάδες Curie (Ci) και Becquerel (Bq) και έχει σχέση με το πόσο έντονη είναι η πηγή (ενεργότητα πηγής) (Ασημακόπουλος 1981, Josephon and Peterson 1983, Urbain 1986). Ένα Curie (Ci) είναι η ποσότητα ραδιενεργού ισότοπου στο οποίο συμβαίνουν  $3,7 \times 10^{10}$  διασπάσεις / αποδιεγέρσεις ανά δευτερόλεπτο (Γούλας 1997). Ένα Ci είναι πολύ μεγάλη ποσότητα ραδιενέργειας και γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται οι εξής μονάδες: mCi (millicurie),  $\mu$ Ci (microcurie), nCi (nanocurie), και pCi (picocurie) ([www.ccohs.ca/oshanswers/phys\\_agents/ionizing.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/phys_agents/ionizing.html)). Ισχύει:

$$1 \text{ Ci} = 1000 \text{ mCi},$$

$$1 \text{ mCi} = 1000 \mu\text{Ci},$$

$$1 \mu\text{Ci} = 1000 \text{ nCi} \text{ και}$$

$$1 \text{ nCi} = 1000 \text{ pCi}.$$

Ένα Becquerel (Bq) είναι η ποσότητα ραδιενεργού ισότοπου στο οποίο συμβαίνουν  $1 \times 10^{10}$  διασπάσεις / αποδιεγέρσεις ανά δευτερόλεπτο. Ένα Bq όμως, σε αντίθεση με το Ci, είναι πολύ μικρή ποσότητα ραδιενέργειας ([www.ccohs.ca/oshanswers/phys\\_agents/ionizing.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/phys_agents/ionizing.html)). Έτσι συνήθως χρησιμοποιούνται οι εξής μονάδες: kBq (kilobecquerel), MBq (megabecquerel) και GBq (gigabecquerel), όπου:

$$1 \text{ kBq} = 1000 \text{ Bq},$$

$$1 \text{ MBq} = 1000 \text{ kBq} \text{ και}$$

$$1 \text{ GBq} = 1000 \text{ MBq}.$$



### II.7.3. Μονάδες Απορροφούμενης Δόσης Ακτινοβολίας

Δόση ακτινοβολίας είναι το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από το αντικείμενο που ακτινοβολείται και δεν είναι το ίδιο με το επίπεδο της ενέργειας που μεταφέρεται από την πηγή της ακτινοβολίας. Η απορροφούμενη δόση έχει σχέση με τον δέκτη και δηλώνει πόση ενέργεια δέχεται. Η δόση ελέγχεται από την ένταση της ακτινοβολίας και την χρονική διάρκεια που εκτίθεται το αντικείμενο σε αυτή.

Στο Διεθνές σύστημα (SI) η μονάδα που χρησιμοποιείται είναι το Gray (ή Gy) το οποίο αντιστοιχεί στην απορρόφηση 1 Joule από 1 kg μάζας δηλαδή  $1\text{Gy}=1\text{J/kg}$  (Langerak 1982, WHO 1988). Άλλη μονάδα ακτινοβολίας, είναι το rad. Ένα rad είναι η ποσότητα της ακτινοβολίας που προκαλεί απορρόφηση ενέργειας ίση με 100 erg/g ακτινοβολημένου υλικού. Η λέξη «rad» προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων radiation absorbed dose (Karel 1975, Langerak 1982, Γούλας 1997).

Η ισοδυναμία των μονάδων έχει ως εξής :

$$1 \text{ megarad (Mrad)} = 1.000.000 \text{ rads}$$

$$1 \text{ kGy} = 1000 \text{ Gy}$$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy} \text{ Ισοδύναμη Δόση}$$

### II.7.4. Ισοδύναμη Δόση

Ίσες δόσεις διαφόρων τύπων ιονίζουσας ακτινοβολίας, δεν είναι καταστρεπτικές στον ίδιο βαθμό. Συγκεκριμένη δόση άλφα ακτινοβολίας είναι πιο καταστρεπτική από την ίδια δόση ακτινοβολίας δέσμης ηλεκτρονίων, ακτινοβολίας  $-\gamma$  και ακτινών X ([www.ccohs.ca/oshanswers/phys\\_agents/ionizing.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/phys_agents/ionizing.html)).

Για να μην δημιουργείται σύγχυση, η δόση ακτινοβολίας εκφράζεται ως «ισοδύναμη δόση» σε μονάδες sievert (Sv). Έτσι για κάθε μορφή ακτινοβολίας, υπάρχει αντίστοιχος συντελεστής «συντελεστής στάθμισης ακτινοβολίας» ή "radiation weighting factor"  $W_R$  (Πίνακας 5) ([www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf)).



Πίνακας 5. Συντελεστές  $W_R$ 

Τύπος ακτινοβολίας	Συντελεστής στάθμισης ακτινοβολίας Radiation weighting factor ( $W_R$ )
Ακτινοβολία $\gamma$ και ακτίνες X	1
Ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων	1
Ακτινοβολία άλφα	20

Η δόση σε μονάδες Sv, είναι ίση με την «απορροφόμενη δόση» πολλαπλασιασμένη με τον «συντελεστή στάθμισης ακτινοβολίας» ( $W_R$ ) (Σχέση 3). Πριν από το 1990, ο συντελεστής αυτός ήταν ο συντελεστής ποιότητας  $Q_F$  (Quality Factor). Η παλαιότερη μονάδα «ισοδύναμης δόσης» ήταν το rem, το οποίο αντιστοιχεί σε 10 mSv (1 rem = 10 mSv) ([www.ccohs.ca/oshanswers/phys\\_agents/ionizing.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/phys_agents/ionizing.html), [www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf)).

Δόση σε μονάδες Sv = Δόση σε Gy x radiation weighting factor ( $W_R$ ) (3)



### II.7.5. Μονάδες Ενέργειας

Η ενέργεια της ιονίζουσας ακτινοβολίας μετριέται σε Electron Volt (eV). Ένα eV είναι το ποσό της ενέργειας που αποκτά ένα ηλεκτρόνιο όταν επιταχύνεται από μία διαφορά δυναμικού ίση με 1 Volt (Γούλας 1997).

Επειδή όμως το eV είναι μικρό ποσό ενέργειας ( $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-12} \text{ erg}$ ) χρησιμοποιούνται οι εξής μονάδες: 1 MeV και keV ([www.ccohs.ca/oshanswers/phys\\_agents/ionizing.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/phys_agents/ionizing.html)).

### II.8. ΔΟΣΕΙΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΠΙΔΙΩΚΟΜΕΝΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ

Ανάλογα με τον λόγο που γίνεται χρήση της ακτινοβολήσης, χρησιμοποιείται η κατάλληλη δόση ακτινοβολίας. Έτσι, οι τιμές των δόσεων που εφαρμόζονται ανάλογα με την επεξεργασία ενός προϊόντος, κατατάσσονται συνήθως στις παρακάτω κατηγορίες.

([www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf), [www.cern.ch](http://www.cern.ch)):

<b>5-500 kGy</b>	Τροποποίηση πολυμερών (δημιουργία σταυροδεσμών, σπάσιμο αλυσίδων).
<b>10-30 kGy</b>	Αποστείρωση / απολύμανση εργαστηριακών, φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων.
<b>5-30 kGy</b>	Αποστείρωση ιατρικών συσκευών και εξαρτημάτων.
<b>5-25 kGy</b>	Αποστείρωση / απολύμανση υλικών συσκευασίας.
<b>1-25 kGy</b>	Τρόφιμα.

Πιο συγκεκριμένα, οι διεργασίες ακτινοβολήσης που εφαρμόζονται στα τρόφιμα, κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες (Ehlermann 1983, Josephon και Peterson 1983, Urbain 1986, Skala και συν. 1987) :





- 20-25 kGy** Ραδιοασποστείρωση ή «κρύα αποστείρωση» (radappertization): παράγεται ένα «εμπορικά αποστειρωμένο» προϊόν.
- 1-10 kGy** Ραδιοπαστερίωση ή «κρύα παστερίωση» (radicidation): καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών που σχετίζονται με τη δημόσια υγεία.
- 1-4 kGy** Ήπια ραδιοπαστερίωση (radurization): γενική μείωση του επιπέδου των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την παράταση του χρόνου ζωής του προϊόντος.
- ≤1 kGy** Παρεμπόδιση εκβλάστησης σε αποθηκευμένα λαχανικά και αναστολή ανάπτυξης σε μανιτάρια. Καταστροφή εντόμων σε διάφορα τρόφιμα.

## II.9. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΟΥΣ ΖΩΝΤΑΝΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ

Όταν κάποιο βιολογικό σύστημα ακτινοβολείται, η ακτινοβολία επιδρά στα κύτταρα αυτού του συστήματος. Καθώς η ακτινοβολία επιδρά σε έναν μικροοργανισμό, είτε σπάνε άμεσα οι αλυσίδες DNA του μικροοργανισμού, είτε δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες, οι οποίες αντιδρούν περαιτέρω με το μικροβιακό κύτταρο (<http://www.beam-one.com>).

Αν και οι ακριβείς μηχανισμοί δράσης της ακτινοβολίας στα κύτταρα δεν είναι γνωστοί, φαίνεται πως σημαντικό ρόλο παίζουν οι εξής επιδράσεις της ακτινοβολίας στα κύτταρα (Urbain 1986, Γούλας 1997):

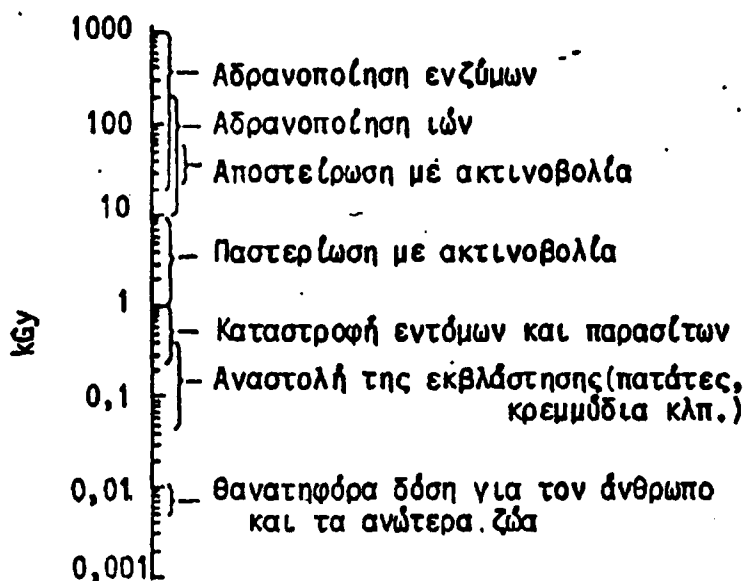
- η επίδραση στη συνθετική πορεία του κυττάρου (ειδικά στη σύνθεση DNA καθώς και του RNA)
- η μεταβολή της κυτταρικής μεμβράνης (καθώς επηρεάζει την μεταφορά κρίσιμων για την λειτουργία του κυττάρου υλικών)



- η επίδραση στα ένζυμα του κυττάρου
- οι μεταβολές στη σύσταση του DNA οι οποίες επηρεάζουν τις φυσιολογικές λειτουργίες του κυττάρου (συμπεριλαμβανομένης και της αναπαραγωγής).

Όλες οι προαναφερθείσες μεταβολές είναι κρίσιμες για τα κύτταρα, καθώς μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τον θάνατό τους ο οποίος μπορεί να είναι άμεσος ή έμμεσος (λόγω αδυναμίας αναπαραγωγής των κυττάρων) (Urbain 1986) .

Στο **Σχήμα 17** παρουσιάζεται η δραστηριότητα της ιονίζουσας ακτινοβολίας ιονισμού σε διάφορους οργανισμούς (Κοτζεκίδου - Ρούκα 2000).



**Σχήμα 17.** Δραστηριότητα της ιονίζουσας ακτινοβολίας σε διάφορους οργανισμούς (Κοτζεκίδου - Ρούκα Π. 2000).

Περισσότερο ευαίσθητοι στην ακτινοβολία παρουσιάζονται οι πιο πολύπλοκοι οργανισμοί. Απ' όλα τα κύτταρα, οι μικροοργανισμοί είναι οι πιο ανθεκτικοί (απαιτείται δόση δεκάδων kGy για την θανάτωσή τους), σε αντίθεση με τον ανθρώπινο οργανισμό, ο οποίος είναι πολύ πιο ευαίσθητος στην ακτινοβολία (μία δόση εκατοστών του kGy είναι θανατηφόρα) (Karel 1975, Κοτζεκίδου - Ρούκα 2000).



Η ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών στην ακτινοβόληση εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες (Murano 1995):

- δόση ακτινοβολίας
- ρυθμός ακτινοβόλησης (kGy/min)
- τύπος ακτινοβολίας (β, γ)
- θερμοκρασία ακτινοβόλησης (υψηλές θερμοκρασίες κάνουν τους μικροοργανισμούς περισσότερο ευαίσθητους)
- ατμόσφαιρα ακτινοβόλησης
- μέσο που βρίσκονται οι μικροοργανισμοί
- τύπος μικροοργανισμών
- υγρασία (πιο ευαίσθητοι σε υψηλό ποσοστό υγρασίας)
- pH

Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και το είδος και γένος των μικροοργανισμών. Έτσι, τα θετικά κατά Gram βακτήρια είναι πιο ανθεκτικά από τα αρνητικά κατά Gram και τα σπορογόνα βακτήρια είναι περισσότερο ανθεκτικά από τα μη σπορογόνα βακτήρια. Τέλος, οι τοξίνες των μικροοργανισμών παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από τα σπόρια των μικροοργανισμών.



## ΙΙ.10. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΣΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ

Η ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών στην ακτινοβολία ιονισμού εκφράζεται με τον όρο τιμή  $D_{10}$  ( $D_{10}$ -value) και είναι η δόση της ακτινοβολίας σε kGy που απαιτείται για να μειωθεί ο μικροβιακός πληθυσμός κατά 90% ή η δόση ακτινοβολίας που είναι ικανή να μειώσει τον πληθυσμό των μικροοργανισμών κατά 1 λογαριθμικό κύκλο. Η  $D_{10}$ -τιμή υπολογίζεται από τον τύπο:

$$D_{10} = \frac{U}{\log a - \log \beta} \quad (4)$$

όπου:  $D_{10}$  = η ποσότητα ακτινοβολίας (σε kGy) που μειώνει κατά 90% τον μικροβιακό πληθυσμό

$U$  = η ακτινοβολία σε kGy

$a$  = ο αρχικός αριθμός των μικροοργανισμών

$\beta$  = ο αριθμός των μικροοργανισμών που επέζησαν μετά την επίδραση  $U$  ποσότητας ακτινοβολίας.



## II.11. ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΧΩΡΕΣ

Η ακτινοβόληση βρίσκει πολλές εφαρμογές σε διάφορες χώρες για την επεξεργασία πλαστικών εδών και δεκαετίες. Έτσι χρησιμοποιείται στην αποστείρωση πλαστικών προϊόντων (π.χ. σύριγγες), αλλά και στην βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων πολυμερικών υλικών.

Επίσης, η ακτινοβόληση χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τροφίμων καθώς αποτελεί μία φυσική μέθοδο επεξεργασίας τους, που μπορεί να περιορίσει ή και να εξαλείψει τον πληθυσμό μικροβίων και παρασίτων σε αυτά, αποτρέποντας έτσι και την παραγωγή τοξινών. Η συντήρηση τροφίμων με χρήση ακτινοβολίας τείνει να καθιερωθεί ως μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους βελτίωσης της ασφάλειας των τροφίμων (WHO 1994, Diehl 1995, Wilkinson και Gould 1996, Χουλιάρα 2006).

Η κοινή επιτροπή WHO/ΕΑΟ/ΙΑΕΑ το 1980 κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ακτινοβόληση των τροφίμων σε δόση μέχρι 10 kGy δεν εισάγει τοξικολογικό κίνδυνο στα τρόφιμα ούτε και κανένα πρόβλημα απώλειας θρεπτικής αξίας ή μικροβιολογικής φύσης (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος, 2005). Έκτοτε, πολλές χώρες (πάνω από 40) έχουν εγκρίνει την ακτινοβόληση ως μέθοδο συντήρησης διαφόρων τροφίμων. Σε 25 από αυτές (Η.Π.Α., Γαλλία, Ολλανδία, Βέλγιο, Βρετανία, Ιαπωνία, Καναδάς, Αργεντινή, Ουγγαρία κ.α.) γίνεται ακτινοβόληση τροφίμων σε εμπορική κλίμακα (Loaharanu 1992, Crawford και Ruff 1996).

Ακολουθεί ο κατάλογος των τροφίμων και των συστατικών τροφίμων (Πίνακας 6) των οποίων η επεξεργασία με ιονίζουσα ακτινοβολία επιτρέπεται στα κράτη μέλη (Σύμφωνα με το άρθρο 4 παράγραφος 6 της οδηγίας 1999/2/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 22ας Φεβρουαρίου 1999 για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών όσον αφορά τα τρόφιμα και τα συστατικά τροφίμων που έχουν υποστεί επεξεργασία με ιονίζουσα ακτινοβολία).



**Πίνακας 6.** Κατάλογος των τροφίμων και των συστατικών τροφίμων των οποίων η επεξεργασία με ιοντίζουσα ακτινοβολία επιτρέπεται στα κράτη μέλη (BE: Βέλγιο, FR: Γαλλία, IT: Ιταλία, NL: Ολλανδία, PL: Πολωνία και UK: Μ.Βρετανία)

Τρόφιμο	Χ Ω Ρ Ε Σ					
	BE	FR	IT	NL	PL	UK
	Δ Ο Σ Η (kGy)					
Αρωματικά φυτά βαθείας κατάψυξης	10	10				
Πατάτες	0,15		0,15		0,1	0,2
Κρεμμύδια	0,15	0,075	0,15		0,06	0,2
Σκόρδο	0,15	0,075	0,15		0,15	0,2
Όσπρια				1		
Φρούτα (Μανιτάρια, τομάτες κ.α.)	2					2
Φράουλες	2					
Ξηρά λαχανικά και φρούτα	1	1		1		
Δημητριακά	1					1
Νιφάδες και σπόροι δημητριακών για γαλακτοκομικά προϊόντα	10	10				
Νιφάδες δημητριακών				1		
Ρυζάλευρο	4	4				
Αραβικό κόμμι	3	3		3		
Κρέας πουλερικών				7		
Πουλερικά	5	5				
Κατεψυγμένα βατραχοπόδαρα	5	5		5		
Ψάρια και όστρακα	3					3
Κατεψυγμένες αποφλοιωμένες ή αποκεφαλισμένες γαρίδες	5	5				
Γαρίδες				3		
Ασπράδι αυγών	3	3		3		



Βέβαια, τα τρόφιμα ακτινοβολούνται συσκευασμένα, οπότε τα πολυμερικά υλικά δέχονται την επίδραση της ακτινοβολίας όπως και τα τρόφιμα. Είναι προφανές λοιπόν, ότι κατά την επιλογή κάποιου υλικού για την συσκευασία τροφίμων που θα υποστεί ακτινοβόληση, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη το κατά πόσο η ακτινοβόληση μέτριας ή υψηλής δόσης επηρεάζει τις φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού και κατά πόσο κάτι τέτοιο επηρεάζει τις ιδιότητες του περιεχομένου (συσκευασμένου) τροφίμου (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος, 2005).

**Πίνακας 7.** Υλικά συσκευασίας εγκεκριμένα από το FDA για ακτινοβόληση.

<b>Υλικό συσκευασίας</b>	<b>Μέγιστη δόση (kGy)</b>
Χαρτί Kraft	5
Χαρτί γλασσέ	10
Χαρτόνι επιστρωμένο με κερί	10
Σελλοφάν επιστρωμένο με νιτροκυτταρίνη ή PVDC	10
PS (μεμβράνες)	10
Συμπολυμερές PVDC/ PVC	10
Ελαστικό υδροχλωριούχο (rubber hydrochloride) (μεμβράνες)	10
Nylon 11 (μεμβράνες)	10
Συμπολυμερές αιθυλενο-οξικού-βινυλεστέρα (μεμβράνες)	30
Συμπολυμερές PVC/ PVA <sub>c</sub> (μεμβράνες)	60
Nylon 6 (μεμβράνες)	60
PE (μεμβράνες)	60
PET (μεμβράνες)	60



Η Αμερικανική Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας πραγματοποίησε μία πρώτη προσέγγιση στο θέμα της ασφάλειας των ακτινοβολημένων υλικών συσκευασίας στα μέσα της δεκαετίας του '60. Ο οργανισμός FDA (Federal and Drug Administration) στις Η.Π.Α. έχει εγκρίνει αρκετά υλικά ως ασφαλή για ακτινοβόληση προσυσκευασμένων τροφίμων (**Πίνακας 7**) (Chuaquai-Offermanns 1989a, Buchalla και συν. 1992, Bureau 1996, Misko 2003, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος, 2005).

Στη συσκευασία τροφίμων που πρόκειται να ακτινοβοληθούν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο μονοστρωματικά υλικά, όπως είναι αυτά που αναφέρονται στον **Πίνακα 7**, αλλά και πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας (laminates) (Thayer 1988, Chuaquai-Offermanns 1989a, Buchalla και συν. 1992)





## II.12. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Οι βιολογικές επιπτώσεις της ακτινοβολίας είναι δύο ειδών: οι άμεσες σωματικές επιπτώσεις και οι έμμεσες σωματικές επιπτώσεις ([www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf)).

### (α) Άμεσες σωματικές επιπτώσεις

<u>Δόση (mSv)</u>	<u>Συμπτώματα</u>
0 - 500	Δεν υπάρχουν παρατηρήσιμα συμπτώματα
500 - 1000	Ελαφρές αιματολογικές μεταβολές
1000 - 2000	Μέτριες αιματολογικές μεταβολές, κόπωση, απώλεια όρεξης, ανάρρωση σε λίγες εβδομάδες
2000 - 6000	Εμετός, σοβαρές αιματολογικές μεταβολές, αιμορραγία, επιβίωση 20%
6000 - 10000	Εμετός, σοβαρές αιματολογικές μεταβολές, αιμορραγία, απώλεια μαλλιών, θάνατος 80-100%

### (β) Μακροχρόνιες σωματικές επιπτώσεις

Οι μακροχρόνιες σωματικές επιπτώσεις οφείλονται συνήθως σε μεταλλάξεις και εμφανίζονται χρόνια μετά την έκθεση. Υπάρχει πλήθος δεδομένων από επιζήσαντες από τις ατομικές εκρήξεις, ατυχήματα, πειραματικά δεδομένα με ζώα, κ.α.

Συγκεκριμένα μακροχρόνιες σωματικές επιπτώσεις θεωρούνται ([www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf)):

- ο καρκίνος (π.χ. θυρεοειδούς, πνευμόνων, μαστού, λευχαιμία) και
- ο καταρράκτης των οφθαλμών (κατώφλι από 2 Sv).



### II.12.1. Όρια δόσεων

Έχοντας υπ' όψη τις προαναφερθείσες βιολογικές επιπτώσεις της ακτινοβολίας στον άνθρωπο, η λήψη κάποιων μέτρων, όπως για παράδειγμα η θέσπιση ανωτέρων ορίων στις δόσεις ακτινοβολίας, κρίνεται απαραίτητη. Αρχικά τα όρια καθορίζονταν με βάση παρατηρήσεις της ποσότητας της ακτινοβολίας που μπορεί κάποιος να αντέξει, έως ότου γίνουν εμφανή τα βιολογικά αποτελέσματα. Σήμερα χρησιμοποιείται μια νέα προσέγγιση βασισμένη στο επίπεδο κινδύνου, η οποία αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση του κινδύνου της βλάβης που είναι δυνατόν να προκληθεί ([www.cern.ch](http://www.cern.ch)).

Τα οφειλόμενα στην ακτινοβολία βιολογικά αποτελέσματα στον άνθρωπο, εξαρτώνται από την ενέργεια που απορροφάται και την κατανομή της στο σώμα, καθώς όλα τα όργανα και οι ιστοί δεν επιδεικνύουν την ίδια ευαισθησία στην ακτινοβολία. Η ποσότητα που χρησιμοποιείται για να εκφράσει το όριο κινδύνου από την ακτινοβολία, λαμβάνει υπόψη αυτή τη διαπίστωση. Πρόκειται για μια μέση απορροφούμενη δόση, η οποία ονομάζεται **ενεργός δόση** και η μονάδα μέτρησής της ονομάζεται σίβερτ (sievert, Sv) ([www.cern.ch](http://www.cern.ch)).

Στον **Πίνακα 8** αναγράφονται τα πρωτεύοντα όρια δόσεων βάσει της Οδηγίας 96/29 Euratom, ΦΕΚ 2001 ([www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf)).

**Πίνακας 8.** Πρωτεύοντα όρια δόσεων

	<b>Εργαζόμενοι (mSv/έτος)</b>	<b>Πληθυσμός (mSv/έτος)</b>
Ολόσωμη δόση	20 (Κατά μέσο όρο για 5 έτη)	1
Φακός ματιού	150	15
Δέρμα	500	50
Άκρα	500	



## II.12.2. Βασικές αρχές ακτινοπροστασίας

Το να υπάρχουν κάποια όρια δόσεων είναι σημαντικό, αλλά όχι επαρκές μέτρο προστασίας του ανθρώπου από την ακτινοβολία. Έτσι, δημιουργήθηκε ένα πιο ολοκληρωμένο σύστημα ακτινοπροστασίας, οι βασικές αρχές του οποίου είναι οι εξής ([www.eeae.gr](http://www.eeae.gr), [www.demokritos.gr/parousiasels/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiasels/STAMATELATOS_210705.pdf)):

### 1. Αρχή της αιτιολόγησης

Κάθε δραστηριότητα που συνεπάγεται έκθεση ανθρώπων σε ιονίζουσες ακτινοβολίες πρέπει να αιτιολογείται ως προς (α) την αναγκαιότητα και (β) το αναμενόμενο καθαρό όφελος στον εκτιθέμενο ή στο κοινωνικό σύνολο.

### 2. Αρχή ελαχιστοποίησης

Οι δόσεις και οι κίνδυνοι από την ακτινοβολία πρέπει να παραμένουν τόσο χαμηλές όσον αυτό είναι λογικά εφικτό (ALARA), λαμβανομένων υπ' όψιν οικονομικών και κοινωνικών παραγόντων. ((ALARA) As Low As Reasonable Achievable).

### 3. Ύπαρξη ορίων δόσης

Οι ατομικές εκθέσεις σε ακτινοβολία από το σύνολο των πηγών, πρέπει να υπόκεινται σε όρια δόσεων ή όρια κινδύνων, η υπέρβαση των οποίων θεωρείται μη αποδεκτή.



### II.12.3. Η ακτινοπροστασία στη πράξη

Στην πράξη η ακτινοπροστασία μπορεί να ληφθεί λαμβάνοντας ιδιαίτερα μέτρα, όπως είναι η κατηγοριοποίηση και εκπαίδευση του προσωπικού, ο χαρακτηρισμός των περιοχών ακτινοβολίας με βάση την επικινδυνότητα, ο συνεχής έλεγχος των επιπέδων ακτινοβολίας, ο καθορισμός περιοριστικών ορίων δόσεων, η ατομική δοσιμετρία του προσωπικού, η συνεχής βελτίωση τεχνικών, η λήψη μέτρων έκτακτης ανάγκης, η σωστή διαχείριση των ραδιενεργών καταλοίπων, η τήρηση αρχείων και η εφαρμογή ειδικών αδειών εργασίας ([www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf)).



## II.13. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΣΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

### ΥΛΙΚΑ

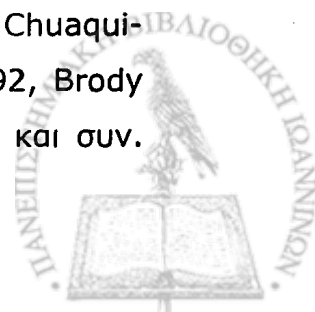
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, πολλά προϊόντα από πλαστικό (π.χ. ιατροφαρμακευτικά προϊόντα) απαιτούν αποστείρωση (συνήθως με ακτινοβολία) πριν την χρήση. Επίσης, τρόφιμα συσκευασμένα σε πλαστικά υλικά συσκευασίας ακτινοβολούνται για την αποφυγή κάποιας μικροβιακής επιμόλυνσης. Επομένως και τα πλαστικά υλικά συσκευασίας των τροφίμων υφίστανται την δράση της ακτινοβολίας. Είναι προφανές λοιπόν ότι το θέμα της επίδρασης της ακτινοβολίας στα πλαστικά υλικά, είναι μέγιστης σημασίας και σχετίζεται με την υγεία του καταναλωτή τόσο μέσω της χρήσης ιατροφαρμακευτικών προϊόντων, όσο και μέσω της κατανάλωσης τροφίμων συσκευασμένων σε πλαστικά υλικά συσκευασίας.

Οι ιονίζουσες ακτινοβολίες προκαλούν διάφορες χημικές αλλαγές στα πολυμερή με κυριότερες τις εξής (Lawton 1953, Agarwal και Screenivasan 1972, Killoran 1972, Chapiro 1983, Killoran 1983, Thayer 1988, Camus 1989, Chuaqui-Offermanns 1989<sub>b</sub>, Buchalla και συν. 1992, Buchalla και συν. 1993<sub>a,b</sub>, Kilcast 1990, Bureau 1996, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005):

- ταυτόχρονη διάσπαση μακρομοριακών αλυσίδων (chain scission) και σχηματισμό σταυροδεσμών στη μήτρα του πολυμερούς (crosslinking)
- παραγωγή αερίων και προϊόντων ραδιόλυσης
- σχηματισμό ακόρεστων δεσμών.

Οι αντιδράσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού. Πολλές φορές όμως, χρησιμοποιούνται κατά τρόπο οικονομικά ευεργετικό βελτιώνοντας τις ιδιότητες κάποιων ελαστομερών, και άλλων υλικών. Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται στο PE όπου παρατηρούνται ευεργετικές αλλαγές όπως βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού (Society of Plastics Engineers Polyolefins 2000).

Η έκταση των μεταβολών που προκαλεί η ακτινοβολία στα πολυμερή εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Wilski 1987, Chuaqui-Offermanns 1989<sub>b</sub>, Burillo και συν. 1990, Buchalla και συν. 1992, Brody και Marsh 1997, Riganakos και συν. 1999, Singh 2001, Goulas και συν.



2002, Goulas και συν. 2003, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005, Goulas και συν. 2004<sub>b</sub>, Perera και συν. 2004):

1. τον τύπο του πολυμερούς
2. τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγή του πολυμερούς
3. τον τρόπο παρασκευής του πολυμερούς
4. τις συνθήκες της ακτινοβόλησης (δόση (dose), ρυθμός ακτινοβόλησης (dose rate), ατμόσφαιρα ακτινοβόλησης, θερμοκρασία ακτινοβόλησης).

Παρουσία οξυγόνου παρατηρείται αυξημένη οξειδωση η οποία έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό διάφορων προϊόντων όπως υπεροξειδία, αλκοόλες, καρβονυλικές ενώσεις, CO, CO<sub>2</sub> και οξυγονούχες ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (Dole 1991, Kashiwabara και συν. 1991, Jahan και συν. 2001 και Goulas και συν. 2004a).



### II.13.1. Διάσπαση μακρομοριακών αλυσίδων και σχηματισμός σταυροδεσμών.

Η διεργασία της ακτινοβόλησης σε διάφορα πολυμερή (Πίνακας 9) προκαλεί «σπάσιμο» μακρομοριακών αλυσίδων (chain scission) κατά το οποίο πραγματοποιείται τυχαία διάσπαση των μοριακών δεσμών των πολυμερικών αλυσίδων (Brody και Marsh 1997). Με τον τρόπο αυτό, δημιουργούνται πολυμερή μικρότερων αλυσίδων και μικρότερου μοριακού βάρους.

**Πίνακας 9.** Πολυμερή που υφίστανται διάσπαση αλυσίδων (αποικοδόμηση)

Κυτταρίνη
Πολύ(τετραφθοροαιθυλένιο) (PTFE)
Πολύ(χλωροτριφθοροαιθυλένιο) (PCTFE)
Πολύ(βινυλιδενοχλωρίδιο) (PVDC) .
Πολυακετάλες

Οι διασπάσεις αυτές προκαλούν γενική υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών (Dongyuan και συν. 1987, Γούλας 1997). Πιο συγκεκριμένα, προκαλείται αποικοδόμηση (degradation) με περαιτέρω αποτελέσματα την παραγωγή υδρογόνου, άλλων αερίων, υδρογονανθράκων και καρβοξυλικών οξέων, αλλαγή των εκχυλιζόμενων (extractables) συστατικών του πολυμερούς, αυξημένο πορώδες και αλλαγή της αντοχής και της διαπερατότητας σε αέρια και υδρατμούς (Agarwal και Screenivasan 1972, Roediger και Du Plessis 1986, Dongyuan και συν. 1987, Chuaqui-Offermanns 1989).

Υπάρχουν όμως και πολυμερή στα οποία κατά την ακτινοβόληση δεν πραγματοποιείται διάσπαση αλυσίδων, αλλά δημιουργία σταυροδεσμών (Πίνακας 10) (Brody και Marsh 1997).

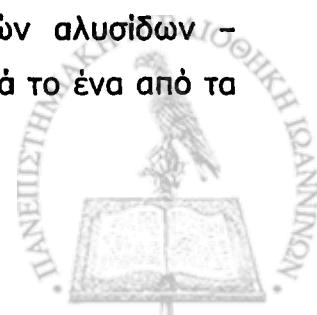


**Πίνακας 10.** Πολυμερή στα οποία δημιουργούνται σταυροδεσμοί

Πολυαιθυλένιο (PE)
Πολύ(αιθυλενο-οξικός βινυλεστέρας) (EVA)
Πολύ(αιθυλενο-αιθυλοακρυλικός βινυλεστέρας) (EEA)
Ιονομερή
Πολυστυρόλιο (PS)
Πολύ(στυρόλιο-ακρυλονιτρίλιο) (SAN)
Πολυεστέρες
Πολυουρεθάνη
Πολυφαινυλένο οξειδίο (PPO)
Πολύ(βινυλιδένο φθορίδιο) (PVDF)
Πολύ(αιθυλένο-τετραφθοροαιθυλένιο) (ETFE)

Κατά τον σχηματισμό σταυροδεσμών (crosslinks) γίνεται σύνδεση πολυμερικών αλυσίδων με ομοιοπολικούς δεσμούς. Με αυτόν τον τρόπο, η οικοδόμηση των μακρομορίων από γραμμική δύο διαστάσεων γίνεται τριών διαστάσεων. Επίσης, το πολυμερές που προκύπτει έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Η δημιουργία σταυροδεσμών έχει ως συνέπεια την μεταβλητή, μάλιστα συνήθως βελτίωση, των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Ειδικότερα, αυξάνεται η αντοχή στην θραύση (tensile strength) και στην θερμότητα, προκαλείται σκλήρυνση (hardening) και ελαττώνεται η δυνατότητα επιμήκυνσης (elongation), η κρυσταλλικότητα, η διαλυτότητα σε διάφορους διαλύτες καθώς και η μεταφορά πλαστικοποιητών και άλλων προσθέτων (Charlesby 1953, Miller και συν 1954, Agarwal και Screenivasan 1972, Roediger και Du Plessis 1986, Dongyuan και συν. 1987, Chuaqui-Offermanns 1989, Martinez-Pardo και συν. 1995, Gheysari και συν. 2001, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Τα δύο αυτά φαινόμενα (διάσπαση μακρομοριακών αλυσίδων - σχηματισμός σταυροδεσμών) συμβαίνουν ταυτόχρονα, αλλά το ένα από τα





δύο επικρατεί ανάλογα με το είδος του πολυμερούς και τις συνθήκες ακτινοβόλησης (Benderly και Bernestein 1969, Roediger και Du Plessis 1986, Gheysari και συν. 2001). Συνήθως σε δόσεις μεγαλύτερες από αυτές που εφαρμόζονται στην ακτινοβόληση τροφίμων επικρατεί το φαινόμενο της δημιουργίας σταυροδεσμών (Zahran και συν. 1985, Zahran και Ezz Eldin 1986, Roediger και Du Plessis 1986, Dongyuan και συν. 1987).

Βέβαια, υπάρχουν και κάποια πολυμερή τα οποία κατά την ακτινοβόληση δεν ακολουθούν ξεκάθαρα μία από τις παραπάνω τάσεις, αλλά εμφανίζουν μία ενδιάμεση τάση και γι' αυτό χαρακτηρίζονται ως ενδιάμεσα πολυμερή (Brody και Marsh 1997). Υλικά αυτής της κατηγορίας φαίνονται στον **Πίνακα 11**.

#### **Πίνακας 11.** Ενδιάμεσα Πολυμερή

πολυπροπυλένιο (PP)
πολυμέθυλοπεντένιο
πολύ(μεθυλ-μεθακρυλικός εστέρας) (PMMA)
πολυαμίδια (PA)
πολύ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC)
εστέρες κυτταρίνης
πολυανθρακικές ρητίνες
πολύ(ακριλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο) (ABS)



### II.13.2. Επίδραση της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών

Η επίδραση της ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών εξαρτάται άμεσα από το αν θα επικρατήσει το φαινόμενο της δημιουργίας σταυροδεσμών (crosslinking) ή η διάσπαση των μακρομοριακών αλυσίδων (chain scission) (Pikaev 1987, Woods και Pikaev 1994, Zenkiewich 2004).

Επίσης σημαντικό ρόλο στην επίδραση της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες έχει ο τύπος του πολυμερούς. Ακτινοβόληση PP και PS με ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόση 30 kGy είχε ως αποτέλεσμα μείωση κατά 40 % της επιμήκυνσης στην θραύση, ενώ η ίδια δόση δεν επηρέασε καθόλου τις μηχανικές ιδιότητες δείγματος πολυεστέρα (Goulas και συν. 2004a).

Η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι συνάρτηση της δόσης ακτινοβόλησης. Έχει αποδειχθεί ότι δόση 25 kGy εφαρμοζόμενη σε σύριγγες πολυπροπυλενίου προκάλεσε μείωση της αντοχής στην συμπίεση κατά 5,5 %, ενώ δόση 100 kGy προκάλεσε μείωση κατά 60 % (Sevil και Güven 1995).

Για αρκετά πολυμερή η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι συνάρτηση του περιεχομένου τους σε σταθεροποιητή. Αποτελέσματα έρευνας έχουν δείξει ότι δόσεις 6-30 kGy για το HDPE και δόσεις 5-26 kGy για το PP έχουν σαν αποτέλεσμα, ελάττωση της ικανότητας επιμήκυνσης πριν το σχίσιμο των αντίστοιχων πλαστικών μεμβρανών κατά 50 % (Buchalla και συν. 1993a). Οι δόσεις αυτές λοιπόν μειώνουν την τιμή της μηχανικής ιδιότητας που μελετάται στο μισό της αρχικής τιμής και ονομάζονται "half-value dose" (Wilski 1987).

Τέλος, σημαντική παράμετρος για τον βαθμό επίδρασης της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών αποτελεί η παρουσία οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, η ελάττωση της ικανότητας επιμήκυνσης και της αντοχής στον εφελκυσμό του PP, επιταχύνεται σημαντικά παρουσία οξυγόνου (El-Sayed και συν. 1981). Σύμφωνα με



πειράματα που έγιναν, η ελάττωση της ικανότητας επιμήκυνσης του πλαστικού μετά από δόση ακτινοβολίας 20 kGy έφτανε το 30 % της αρχικής της τιμής (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005). Η παρουσία οξυγόνου έχει επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες του πλαστικού, ακόμη και μετά την ακτινοβόληση, καθώς δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες οι οποίες προκαλούν γήρανση (ageing) (Γούλας 1997).

### **II.13.3. Επίδραση της ακτινοβόλησης στην κρυσταλλικότητα, την θερμοκρασία και την ενθαλπία τήξης των πολυμερών.**

Δόσεις ακτινοβολίας  $\gamma$  έως 8 kGy δεν προκάλεσαν αξιοσημείωτες μεταβολές στην κρυσταλλικότητα πλαστικών μεμβρανών από διάφορα υλικά (LDPE, HDPE, PP, PET, PVC και PVDC) (Varsanyi και συν. 1972, Varsanyi 1974, Γούλας 1997).

Όταν σύριγγες πολυπροπυλενίου ακτινοβολήθηκαν με ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόση 150 kGy, παρατηρήθηκε μείωση της κρυσταλλικότητάς τους, κατά ένα ποσοστό της τάξεως του 7 %. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η ακτινοβολία  $\gamma$  επέφερε μεγαλύτερη μείωση στην θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ), συγκριτικά με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων (Yagoubi και συν. 1999).

Ακτινοβόληση ισοτακτικού πολυπροπυλενίου σε διάφορες δόσεις (25, 50, 100 και 150 kGy) ακτινοβολίας  $\gamma$ , προκάλεσε μείωση της θερμοκρασίας τήξης, αλλά ταυτόχρονα και της ενθαλπίας τήξης (Krupa και Luyt 2001).

Τέλος, πειράματα που έγιναν σε μεμβράνες πολυπροπυλενίου που ακτινοβολήθηκαν με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 0-150 kGy, έδειξαν ότι αύξηση της δόσης ακτινοβολίας είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ) (Aymes-Chodur και συν. 2005).



#### **II.13.4. Επίδραση της ακτινοβόλησης στο χρώμα των πλαστικών**

Η ένταση της επίδρασης της ακτινοβολίας στο χρώμα, έχει άμεση σχέση με τον τύπο του πολυμερούς. Έπειτα από ακτινοβόληση nylon-6, πολυακρυλονιτριλίου και πολυεστέρα με ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 10 και 1030 kGy παρατηρήθηκε μεταβολή του χρώματος τόσο στο nylon-6 όσο και στο πολυακρυλονιτρίλιο, ενώ αντίθετα στα δείγματα πολυεστέρα δεν παρατηρήθηκαν αξιόλογες μεταβολές (Kabeel και συν. 1991).

Επίσης, μεταβολή του συνολικού χρώματος παρατηρήθηκε και ακτινοβολώντας δείγματα PP / SBS με ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόση που κυμαινόταν μεταξύ 0 και 100 kGy (Pereira και συν. 2004).

Ένας άλλος παράγοντας που σχετίζεται με την αλλαγή του χρώματος του πολυμερούς που προκαλείται λόγω της ακτινοβόλησης, είναι τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγή του πολυμερούς (Thorat και συν. 1998). Συγκριτικά πειράματα ακτινοβόλησης που πραγματοποιήθηκαν σε συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου με διαφορετικά πρόσθετα, έδειξαν ότι μεγαλύτερη αλλαγή χρώματος παρατηρήθηκε σε αυτό που περιείχε σταθεροποιητή φωτός (Hindered Amine Light Stabilizer, Tinuvin 144) (Thorat και συν. 1998).

Συνήθως παρατηρείται κιτρίνισμα των πολυμερικών υλικών που υφίστανται ακτινοβόληση (Skiens 1980, Klemchuck και Horng 1991, Klemchuck 1993, Araújo και συν. 1998, Thorat και συν. 1998, Fengmei και συν. 2000).

Το κιτρίνισμα πελλετών πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας έπειτα από  $\gamma$  ακτινοβόληση, αποδόθηκε σε παράγωγα στιλβενοκινόνης, τα οποία είναι προϊόντα υποβάθμισης του BHT που χρησιμοποιείται ως αντιοξειδωτικό (Daun και συν. 1974, Goulas και συν. 2004a). Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και οι Kontominas και συν. 1985 έπειτα από θερμική επεξεργασία πολυμερικών δειγμάτων.



### II.13.5. Επίδραση της ακτινοβόλησης στην δομή των πλαστικών (φασματοσκοπία IR)

Σε δόσεις 0-50 kGy ακτινοβολίας  $\gamma$  τα φάσματα IR μεμβρανών διαφόρων υλικών (LDPE, HDPE, PP, PET, PS και PVDC) δεν εμφάνισαν ουσιαστικές διαφορές (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Επίσης, ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις έως 50 kGy δεν προκάλεσε σημαντικές αλλαγές στην δομή μεμβρανών LDPE και OPP, ενώ όταν η δόση αυξήθηκε, πάνω από 100 kGy, παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στην δομή (Rojas de Gante και Pascat 1990).

Έχει παρατηρηθεί σχηματισμός καρβονυλικών ομάδων ( $>C=O$ ) έπειτα από ακτινοβόληση σύνθετου υλικού PP/SBS με ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόσεις 0-100 kGy (Perera και συν. 2004). Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν κατά την ακτινοβόληση μεμβρανών PP/EPDM με δόση 150 kGy ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (Grosu και συν. 2003)

Σημαντικό ρόλο στην επίδραση της ακτινοβολίας στην δομή του υλικού έχει και ο ρυθμός ακτινοβόλησης (dose rate). Κατά την ακτινοβόληση LDPE με διαφορετικούς ρυθμούς ακτινοβολίας  $\gamma$ , παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίστηκε κορυφή στην περιοχή του καρβονυλίου ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ), αλλά το βάθος της κορυφής αυξανόταν όσο μειωνόταν ο ρυθμός ακτινοβόλησης (Spadaro και συν. 1992).

Επίσης,  $\gamma$  ακτινοβόληση συριγγών από πολυπροπυλένιο σε δόσεις 25-100 kGy είχε ως αποτέλεσμα σημαντικές αλλαγές στην περιοχή του καρβονυλίου ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) αλλά και του υδροξυλίου ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) (Sevil και Güven 1995).

Παρόμοιες αλλαγές έχουν παρατηρηθεί σε πολυαιθυλένιο το οποίο υποβλήθηκε σε ακτινοβόληση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σε δόση  $\geq 80$  kGy (Hassanpour και Khoylou 2003).



### II.13.6. Επίδραση της ακτινοβόλησης στην παραγωγή αερίων και προϊόντων ραδιόλυσης

Η ποσότητα των εκλυόμενων αερίων λόγω ακτινοβόλησης πολυμερικών υλικών αυξάνει αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης. Αν η ακτινοβόληση πραγματοποιείται υπό συνθήκες κενού, τότε τα κυριότερα αέρια προϊόντα που σχηματίζονται είναι το υδρογόνο ( $H_2$ ) και το μεθάνιο ( $CH_4$ ) (Schnabel και Dole 1963, Berezkin και συν. 1967, Farhataziz και Rodgers 1987). Αν το πολυμερές περιέχει χλώριο, παράγεται και υδροχλώριο ( $HCl$ ). Σημαντικά ποσά μονοξειδίου αλλά και διοξειδίου του άνθρακα παράγονται αν η ακτινοβόληση πραγματοποιείται παρουσία οξυγόνου (Aragawa και συν. 1986, Buchalla και συν. 1992, Buchalla και συν. 1993a, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Αυξανόμενης της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα ακτινοβόλησης του πολυβινυλοχλωριδίου, αυξάνεται η παραγωγή αερίων καθώς και οι οξειδωτικές διασπάσεις. Τα φαινόμενα αυτά ελαττώνονται όμως παρουσία πλαστικοποιητών και σταθεροποιητών (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Η επίδραση της ακτινοβόλησης στην παραγωγή αερίων και προϊόντων ραδιόλυσης είναι διαφορετική για κάθε πολυμερές. Οι Demertzis και συν. (1999) μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  (δόση 44 kGy) στα PP, PE, PET, PA, PS και PVC. Μετά την ακτινοβόληση το PP και το PE εμφάνισαν αύξηση των παραγόμενων πτητικών ενώσεων, οι οποίες οφείλονταν στη οξειδωτική αποικοδόμηση του πολυμερούς και των προσθέτων του. Το PET, το PA και το PS δεν εμφάνισαν σημαντικές αλλαγές μετά την ακτινοβόληση. Το PVC ήταν το πιο ευαίσθητο, δίνοντας τα περισσότερα προϊόντα αποικοδόμησης.

Επίσης, οι Riganakos και συν. (1999) απομόνωσαν και ταυτοποίησαν τις πτητικές ενώσεις οι οποίες παράγονται από υλικά συσκευασίας (LDPE, EVAc, PET/PE/EVOH/PE) κατά την ακτινοβόλησή τους με δόσεις 5, 20 και 100 kGy ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Καθώς αυξανόταν η



δόση ακτινοβόλησης, αυξανόταν και τα ποσά των παραγόμενων πτητικών ενώσεων (κετόνες, αλδεΐδες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα κ.τ.λ).

Έχει διαπιστωθεί ότι κατά την ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 9-132 kGy διαφόρων υλικών (LDPE, HDPE και PA) σχηματίστηκαν υδρογονάνθρακες, ενώ κατά την ακτινοβόληση του συμπολυμερούς PVDC/PVC υπό τις ίδιες συνθήκες, σχηματίστηκαν χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (Killoran 1972, Γούλας 1997).

Η ακτινοβόληση δειγμάτων LDPE και OPP με 25 kGy ακτινοβολίας ηλεκτρονίων στον αέρα προκάλεσε την παραγωγή 100 και 58 αντίστοιχα πτητικών ενώσεων. Κύριες ομάδες των ενώσεων αυτών ήταν υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα (Azuma και συν. 1983, Rojas de Gante και Pascat 1990).

Μία κατάταξη που πραγματοποιήθηκε από τους Bersch και Killoran των εύκαμπτων υλικών συσκευασίας με βάση το συνολικό ποσό των προϊόντων ραδιόλυσης που δίνουν, φαίνεται στον **Πίνακα 12** (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία το ποσό των πτητικών ενώσεων αυξάνει με την επίδραση ακτινοβολίας  $\gamma$  έναντι της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, καθώς και με την ποσότητα διατιθεμένου στην ατμόσφαιρα οξυγόνου (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).



**Πίνακας 12.** Κατάταξη των εύκαμπτων υλικών συσκευασίας με βάση το συνολικό ποσό των προϊόντων ραδιόλυσης που δίνουν.

<b>Πολύ σταθερά πολυμερή</b>	Πολυστυρόλιο (PS)
	Πολυαιθυλένοτερεφθαλικός εστέρας (PET)
	Χλωριωμένο ελαστικό (rubber hydrochloride)
	Πολύ (χλωροτριφθοροαιθυλένιο)
<b>Μετρίως σταθερά πολυμερή</b>	Nylon 6
	Nylon 11
	Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVDC)
	Πολυκαρβονική ρητίνη
<b>Λιγότερο σταθερά πολυμερή</b>	Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)
	Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)
	Πολυπροπυλένιο (PP)





### II.13.7. Επίδραση της ακτινοβόλησης στα αντιοξειδωτικά των πλαστικών

Οι σταθεροποιητές και τα αντιοξειδωτικά υφίστανται μερική αποικοδόμηση κατά την ακτινοβόληση. Ακόμη και σχετικά χαμηλές δόσεις ακτινοβολίας (έως 50 kGy) φαίνεται πως αρκούν για να εμφανισθεί αυτή η υποβάθμιση (Krylova και συν. 1979, Haesen και συν. 1983, Allen και συν. 1985, Zahran και συν. 1986, Allen και συν. 1987, Allen και συν. 1988).

Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ακτινοβολώντας δείγματα πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου, με β ακτινοβολία, σε δόσεις 1, 2, 5, 10, 20, 25, 35 και 50 kGy, έδειξαν ότι το αντιοξειδωτικό Irgafos 168 καταστρέφεται σταδιακά καθώς αυξάνεται η δόση (**Πίνακας 13**) (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

**Πίνακας 13.** Επίδραση της γ ακτινοβόλησης στην % συγκέντρωση του Irgafos 168

Δόση ακτινοβολίας (kGy)	% Irgafos 168 (tris-(2,4-di-t-butylphenyl)-phosphite)	
	PP	PE
0	0,34	0,067
1	-	0,035
5	-	0,009
10	-	0,004
20	-	-
25	0,07	-
35	-	-
50	-	-



Σύμφωνα με την βιβλιογραφία το αντιοξειδωτικό Irgafos 168 καταστρέφεται εντελώς όταν ακτινοβοληθεί με δόση ακτινοβολίας 8,5 kGy (Franz και Welle 2004). Επίσης, έπειτα από δόση μόλις 2 kGy καταστράφηκε σε ποσοστό 90 % (Buchalla 1999).

Η αποικοδόμηση του φωσφωρούχου αντιοξειδωτικού Irgafos 168 σε μεμβράνες LDPE και OPP μετά από την επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων σε δόση 10 kGy έφτασε σε ποσοστά 50 και 85-90 % αντίστοιχα (Bourges και συν. 1992<sub>a</sub>).

Μία συγκριτική έρευνα που πραγματοποιήθηκε ακτινοβολώντας πολυπροπυλένιο που περιείχε Irgafos 168 σε ποσοστό 10 % με ακτινοβολία γ και με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 1, 5, 10, 25 και 50 kGy, έδειξε ότι η συγκέντρωση του μειωνόταν καθώς αυξάνονταν η δόση. Ακόμη παρατηρήθηκε ότι για δόσεις πάνω από 25 kGy δεν ανιχνεύονταν καθόλου και στους δύο τύπους ακτινοβολίας (Allen και συν. 1990).

Μετά από ακτινοβόληση μεμβρανών LDPE και OPP με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόση 10 kGy, παρατηρήθηκε αποικοδόμηση των αντιοξειδωτικών Irganox 1076 και Irganox 1010 σε ποσοστό 30-65% (Bourges και συν. 1992<sub>a</sub>).

Οι Allen και συν. (1988) καθώς αυξάνεται η δόση της ακτινοβολίας τριών διαφορετικών πολυμερικών υλικών (PVC, PE και PP), παρατήρησαν σταδιακή καταστροφή των φαινολικών αντιοξειδωτικών Irganox 1076, Irganox 1010 και Irganox 1330 (Πίνακας 14).



**Πίνακας 14.** Επίδραση της γ ακτινοβόλησης στην % συγκέντρωση  
φαινολικών αντιοξειδωτικών σε διάφορα πολυμερή

Δόση (kGy)	% Irganox 1076 <sup>a</sup>			% Irganox 1010 <sup>b</sup>			% Irganox 1330 <sup>c</sup>	
	PVC	PE	PP	PVC	PE	PP	PE	PP
0	0,44	0,36	0,34	0,62	0,16	0,08	0,25	0,38
1	0,29	0,28	0,37	0,46	0,12	0,07	0,22	0,37
5	0,27	0,23	0,38	0,46	0,10	0,05	0,22	0,36
10	0,12	0,22	0,38	0,43	0,09	0,04	0,22	0,30
20	0,17	0,20	0,36	0,37	0,07	0,02	0,15	0,27
25	0,18	0,14	0,35	0,31	0,07	0,02	0,15	0,25
35	0,19	0,14	0,30	0,30	0,05	0,01	0,16	0,22
50	0,15	0,11	0,30	0,24	0,04	0,01	0,13	0,23

**Irganox 1076<sup>a</sup>** = octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate

**Irganox 1010<sup>b</sup>** = pentaerythrityl tetrakis-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate

**Irganox 1330<sup>c</sup>** = 1,3,5-tri-methyl-2,4,6-tris-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxybenzyl)-Benzene



### II.13.8. Προϊόντα αποικοδόμησης αντιοξειδωτικών λόγω ακτινοβόλησης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα φαινολικά (π.χ. Irganox 1010) και τα φωσφορούχα (Irgafos 168) αντιοξειδωτικά καταστρέφονται σταδιακά με την αύξηση της απορροφούμενης δόσης ακτινοβολίας. Η αποικοδόμηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα των σχηματισμό διαφόρων προϊόντων αποικοδόμησης.

Κατά την ακτινοβόληση πολυμερικών υλικών που περιέχουν αντιοξειδωτικό Irgafos 168, παρατηρείται σχηματισμός παραπροϊόντων του. Τα πιο συνήθη προϊόντα του Irgafos 168 είναι τα εξής (Bourges και συν. 1992<sub>a</sub>, Demertzis και συν. 1999, Riganakos και συν. 1999, Buchalla και συν. 2000, Skjevrak και συν. 2003, Stoffers και συν. 2004):

- 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο  
(1,3 di-tert-butylbenzene (1,3 DTBB))
- 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη  
(2,4 di-tert-butylphenol (2,4 DTBP))

Ακτινοβόληση πολυμερικού υλικού που περιέχει κάποιο από τα αντιοξειδωτικά Irganox 1010 και Irganox 1076, οδηγεί στον σχηματισμό της 2,6 δι-τερτ-βουτυλ-βενζοκινόνης (2,6 di-tert-butyl-benzoquinone (2,6 DTBQ)) ως προϊόν αποικοδόμησης (Skjevrak και συν. 2003).



### **II.13.9. Επίδραση της ακτινοβόλησης στην διαπερατότητα των πλαστικών**

Σύμφωνα με πειράματα που έγιναν σε πλαστικές μεμβράνες από διάφορα υλικά (LDPE, HDPE, PP, PET, PVC και PVDC), με διάφορα αέρια (CO<sub>2</sub> και υδρατμοί) και με διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές, δεν παρατηρείται διαφορά στην διαπερατότητα έπειτα από ακτινοβόληση με γ ακτινοβολία, σε δόσεις μέχρι 10 kGy (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Ακτινοβόληση του πολυστρωματικού υλικού PETG / PVDC / PE με ακτινοβολία γ σε δόσεις 27-32 kGy προκάλεσε μείωση της διαπερατότητας σε οξυγόνο. Η ίδια ακριβώς επεξεργασία δεν μετέβαλε την διαπερατότητα του ίδιου υλικού σε υδρατμούς (Kim-Kang και Gilbert 1991).

Έχει αποδειχθεί ότι δόση 30 kGy ακτινοβολίας γ εφαρμοζόμενη σε μεμβράνες διαφόρων υλικών (EVA, HDPE, PS, BOPP, LDPE και Ionomer), δεν προκάλεσε στατιστικά σημαντικές αλλαγές στην διαπερατότητα στο οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και τους υδρατμούς των συγκεκριμένων υλικών (Goufas και συν. 2002).

Τέλος, σε διάφορα υλικά όπως πολυανθρακικές μεμβράνες, LDPE αλλά και σύνθετα υλικά (PET/LDPE/αλουμίνιο/HDPE και PET/αλουμίνιο/HDPE) δεν προκλήθηκαν σημαντικές μεταβολές της διαπερατότητας σε αέρια και υδρατμούς, έπειτα από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις που κυμαίνονταν από 10 έως 100 kGy (Buchalla και συν. 1993<sub>b</sub>).



### II.13.10. Επίδραση της ακτινοβόλησης στους πλαστικοποιητές των πολυμερών

Από όλα τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται σε πολυμερικά υλικά οι πλαστικοποιητές οι οποίοι περιέχονται σε πολυμερή όπως το PVC, φαίνεται πως είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί. Για να αρχίσει η αποικοδόμηση των πλαστικοποιητών απαιτούνται δόσεις ακτινοβολίας πολύ μεγαλύτερες από 50 kGy (Γούλας 1997).

Ο Killoran (1972) επιβεβαιώνει την ανθεκτικότητα των πλαστικοποιητών σε σχετικά χαμηλές δόσεις, καθώς αναφέρει ότι η επίδραση δόσεων 59 - 75 kGy ιονίζουσας ακτινοβολίας σε πλαστικοποιημένο PVC και PVDC / PVC είχε ως αποτέλεσμα την μεταφορά πλαστικοποιητών τύπου εστέρα και αιθέρα σε π-επτάνιο.

Τέλος, δόση 50 - 500 kGy ακτινοβολίας  $\gamma$  που εφαρμόστηκε σε πλαστικοποιημένο και μη πλαστικοποιημένο PVC, έδειξε πως όταν ο πλαστικοποιητής διασπάστηκε σε μεγαλύτερο βαθμό, παρατηρήθηκαν λιγότερες μεταβολές στη δομή του πλαστικοποιημένου PVC (Krylova και συν. 1979).



### II.13.11. Παράγοντες που επηρεάζουν την δράση της ακτινοβολίας στα πλαστικά

Η δράση της ακτινοβολίας στα πλαστικά επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι (Wundrich 1985):

- ο τύπος του πολυμερούς
- ατμόσφαιρα ακτινοβόλησης (παρουσία ή απουσία οξυγόνου)
- ο ρυθμός ακτινοβόλησης (dose rate)
- ο τύπος της ακτινοβολίας
- τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν και
- η θερμοκρασία ακτινοβόλησης
- η πίεση.

Στην περίπτωση που η ακτινοβόληση γίνεται παρουσία οξυγόνου, το οξυγόνο αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται κατά την ακτινοβόληση με περαιτέρω αποτέλεσμα τη διάσπαση των αλυσίδων, την δημιουργία καρβονυλικών ενώσεων, την δημιουργία σταυροδεσμών κ.α. (Dole 1991, Kashiwabara και συν. 1991, Goldman και συν. 1996, Jahan και συν. 2001, Goulas και συν. 2004a). Έτσι, η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, είναι πιο έντονη παρουσία οξυγόνου (El-Sayed και συν. 1981).

Όταν ο ρυθμός ακτινοβόλησης (dose rate) είναι χαμηλός, το οξυγόνο έχει τον απαιτούμενο χρόνο να διαχυθεί μέσα στο πολυμερές. Έτσι, αντιδρά με όλες τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται, με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη οξείδωση του πολυμερούς. Αντίθετα, αν ο ρυθμός ακτινοβόλησης είναι υψηλός, η διάχυση του οξυγόνου μέσα στο πολυμερές δεν είναι αρκετή για να αντιδράσει με όλες τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται, παρά μόνο με εκείνες οι οποίες βρίσκονται κοντά στη επιφάνεια του πολυμερούς. Έτσι, από την επιφάνεια προς το κέντρο του πολυμερούς ελαττώνονται τα προϊόντα οξείδωσης, παρατηρείται δηλαδή μία ανομοιόμορφη οξείδωση του πολυμερούς. Συμπερασματικά λοιπόν παρουσία αέρα και με χαμηλό ρυθμό, η ακτινοβόληση των πολυμερών προκαλεί εντονότερη αποικοδόμηση (Wilski 1987).

Οι μεταβολές που εμφανίζονται στα πολυμερή σε ορισμένες περιπτώσεις εξαρτώνται από τον τύπο της ακτινοβολίας που



χρησιμοποιήθηκε (ακτινοβολία  $\gamma$  ή ακτινοβολία ηλεκτρονίων). Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το PVC έχει διαφορετικό μηχανισμό δημιουργίας σταυροδεσμών όταν ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία  $\gamma$  από ότι αν ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (Burillo και συν. 1990). Ίσως βέβαια η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο ακτινοβολιών να οφείλεται στο ότι η ακτινοβολία ηλεκτρονίων είναι πολύ ταχύτερη, σε σχέση με την ακτινοβολία  $\gamma$ , καθώς χρησιμοποιεί πολύ υψηλότερους ρυθμούς ακτινοβολήσης, με αποτέλεσμα το οξυγόνο να έχει πολύ λιγότερο χρόνο για να διαχυθεί εντός του πολυμερούς (Woo και συν. 2002).

Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου ο τύπος της ακτινοβολίας δεν παίζει σημαντικό ρόλο. Για παράδειγμα, έπειτα από ακτινοβολήση διαφόρων πολυολεφινών με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόσεις έως 50 kGy, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στα προϊόντα διάσπασης των αντιοξειδωτικών που περιέχονταν στις πολυολεφίνες (Allen και συν. 1990, Allen και συν 1991<sub>b</sub>).

Η παρουσία αντιοξειδωτικών επηρεάζει την υποβάθμιση που προκαλεί η ακτινοβολήση στο πολυμερές. Για παράδειγμα ο σχηματισμός σταυροδεσμών στο PE μειώνεται παρουσία αντιοξειδωτικών, ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται οι διασπάσεις των αλυσίδων (Gal και συν. 1985).

Στα βινυλικά πολυμερή η αύξηση της εξωτερικής πίεσης κατά την διάρκεια της ακτινοβολήσης, αυξάνει την απόδοση σε σταυροδεσμούς (Burillo και συν. 1990).

Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την ακτινοβολήση του PVC αυξάνει την παραγωγή HCl (Zahran και συν. 1985). Τέλος, η αύξηση της θερμοκρασίας ακτινοβολήσης προκαλεί ελαττωμένη σταθερότητα στην ακτινοβολία (Wilski 1987).





### III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

#### III.1 ΥΛΙΚΑ

##### III.1.1 Σύριγγες και πρώτη ύλη

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά:

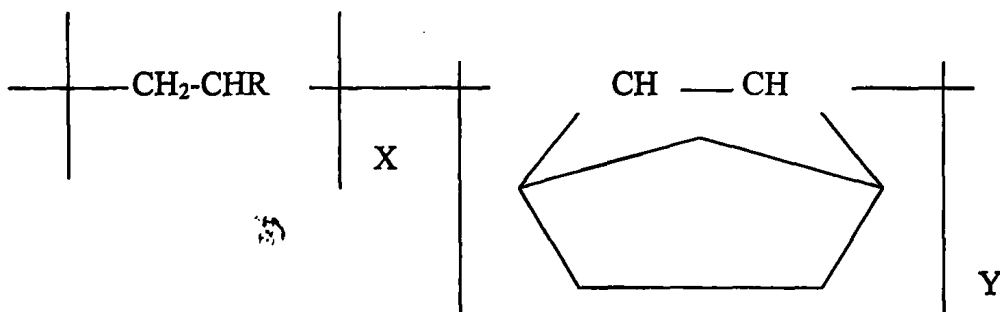
###### A) Σύριγγες πολυπροπυλενίου

Σύριγγες της εταιρείας ΕΛΒΙΟΝΥ Α.Ε. (Κόρινθος) 98% από πολυπροπυλένιο και 2% από LDPE, χωρητικότητας 2,5, 5 και 10 ml.

###### B) Σύριγγες COC (cycloolefin copolymer)

Σύριγγες της εταιρείας SCHOTT (Ελβετία) χωρητικότητας 5 και 10 ml.

Το υλικό των συριγγών αυτών αποτελείται από συμπολυμερές κυκλοολεφινών και γραμμικών ολεφινών.



### **Γ) Πρώτη ύλη (PP και COC)**

Για την μελέτη της δομής καθώς και για τις μετρήσεις του χρώματος, χρησιμοποιήθηκαν πελλέτες πολυπροπυλενίου της εταιρείας Borealis (Belgium) και συμπολυμερούς COC, της εταιρείας Schott (Ελβετία).

Ως δείγματα μάρτυρες χρησιμοποιήθηκαν μη ακτινοβολημένες σύριγγες και πρώτη ύλη (πελλέτες).

### **III.1.2 Αντιδραστήρια**

**A) Διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )** καθαρότητας 99,9% (Merck, Dramstadt, Γερμανία).

**B) Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (methyl stearate)** καθαρότητας 99,5%, (Fluka AG Buchs, Ελβετία).



## III.2. ΜΕΘΟΔΟΙ

### III.2.1. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ

Τα δείγματα (σύριγγες και πελλέτες) τοποθετήθηκαν σε σακούλες από Πολυαμίδιο / Χαμηλής Πυκνότητας Πολυαιθυλένιο (PA/LDPE) (20/80) και στη συνέχεια συσκευάστηκαν με κλειστικό μηχάνημα (BOSS μοντέλο N48, Γερμανία).

Η συσκευασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές συνθήκες παρουσία O<sub>2</sub> και υπό κενό.

### III.2.2. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ

Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με δύο διαφορετικού είδους ακτινοβολίες: με ακτινοβολία γάμμα και με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Και στις δύο περιπτώσεις η ακτινοβολήση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία αέρα. Οι δόσεις ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν είναι 30, 60 και 120 kGy.



### III.2.2.1 γ-ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Η ακτινοβόληση των υλικών με ακτινοβολία γ πραγματοποιήθηκε:

**I)** στις εγκαταστάσεις της εταιρείας ΕΛΒΙΟΝΥ Α.Ε. (Μάνδρα Αττικής) με πηγή κοβαλτίου 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) (Nordion, Καναδάς). Η δύναμη της πηγής ήταν 240 kCi και ο ρυθμός ακτινοβόλησης 0,7 kGy/h. Οι δόσεις μετρήθηκαν με δοσίμετρο πολυμεθυλ-μεθακρυλικού εστέρα (PMMA) (Harwell Perspex, U.K.) τύπου Red 4034.

**II)** στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου ΓΑΜΜΑ-ΡΑΚ Α.Σ. plant (Cerkozkog/Tekirdag, Τουρκία) με πηγή κοβαλτίου 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) (Nordion, Καναδάς). Η δύναμη της πηγής ήταν 861 kCi και ο ρυθμός ακτινοβόλησης 2,9 kGy/h. Οι δόσεις μετρήθηκαν με δοσίμετρο πολυμεθυλ-μεθακρυλικού εστέρα (PMMA) (Harwell Perspex, U.K.) τύπου Red 4034.



### III.2.2.2. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η ακτινοβολήση των υλικών με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας πραγματοποιήθηκε στο Ομοσπονδιακό Ερευνητικό Κέντρο Διατροφής και Τροφίμων (Federal Research Center for Nutrition and Food, Karlsruhe, Germany) με γραμμικό επιταχυντή (LINAC-CIRCE III, Linac Technologies S.A.; 10 MeV, 4,3 KW, Orsay, Γαλλία) σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ρυθμός ακτινοβολήσης ήταν  $10^7$  Gy/sec. Ο έλεγχος της δόσης έγινε με την μέθοδο της αλανίνης/EPR.

### III.2.3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

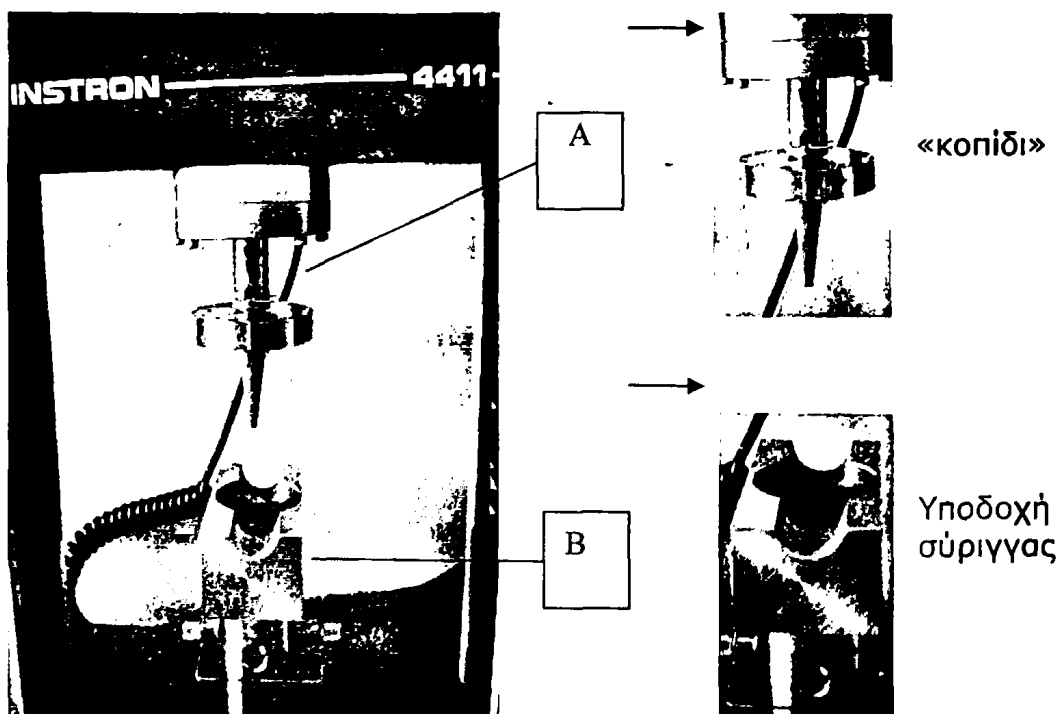
- **Δυναμόμετρο** Instron μοντέλο 4411 (Instron Ltd., Αγγλία)  
(μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων)
- **Διαφορικό θερμιδόμετρο** DSC 60 (Differential Scanning Calorimetry) της εταιρείας Shimadzu (Ιαπωνία)  
(μελέτη θερμικών ιδιοτήτων)
- **Χρωματομέτρο** HunterLab μοντέλο D25 (Reston, Virginia, ΗΠΑ)  
(μελέτη χρώματος)
- **Αέρια χρωματογραφία - Φασματοσκοπία Μαζών (GC / MS)**  
Αέριος χρωματογράφος Hewlett Packard 6890 συνδεδεμένος με φασματογράφο μάζας Hewlett Packard 5973 (ΗΠΑ)  
(μελέτη προϊόντων ραδιόλυσης)
- **Φασματοφωτόμετρο** Perkin Elmer RX FT-IR System (Norwalk, ΗΠΑ)  
(μελέτη δομής)



### III.2.4. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### III.2.4.1. ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Για την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή και % συμπίεση στο όριο θραύσης) των συριγγών χρησιμοποιήθηκε δυναμόμετρο INSTRON μοντέλο 4411 (Instron Ltd., UK) στο οποίο προσαρμόστηκε στη θέση Α μία ειδική υποδοχή όπου τοποθετήθηκε η σύριγγα και στην θέση Β ένα 'κοπίδι' (Σχήμα 18). Πραγματοποιήθηκε συμπίεση σε όλο το σώμα της σύριγγας με ταχύτητα 100 mm/min σε θερμοκρασία δωματίου. Για κάθε δείγμα έγιναν δέκα επαναλήψεις από τις οποίες προέκυψε ο μέσος όρος καθώς και η τυπική απόκλιση των τιμών.



Σχήμα 18 Δυναμόμετρο Instron

### III.2.4.2. ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Για την μελέτη του χρώματος των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε χρωματόμετρο HunterLab μοντέλο D25 (Reston, Virginia, ΗΠΑ). Αρχικά έγινε ρύθμιση του οργάνου με μαύρο γυαλί και άσπρο πλακίδιο ( $L=91,58$ ,  $a=-0,79$  και  $b=-0,35$ ). Το δείγμα (σε μορφή πελλετών) τοποθετήθηκε σε τριβλίο Petri και εν συνεχεία έγινε μέτρηση των τιμών  $L$ ,  $a$  και  $b$ .

Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τέσσερις επαναλήψεις.

### III.2.4.3. ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Για την μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των συριγγών έγινε χρήση του διαφορικού θερμιδόμετρου DSC 60 Shimadzu (Shimadzu, Japan). Δείγματα βάρους 20-30 mg από το σώμα της σύριγγας τοποθετήθηκαν σε ειδικό σκαφίδιο από αλουμίνιο, το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο θερμοηλεκτρικό δίσκο όπου και θερμαίνονταν από τους 40 έως τους 200 °C με ρυθμό 10 °C/min (παρουσία οξυγόνου). Η ρύθμιση του οργάνου πραγματοποιήθηκε με Ίνδιο ( $T_m=156,6$  °C και  $\Delta H_m=38,4$  J/K).

Πραγματοποιήθηκαν οκτώ επαναλήψεις για κάθε δείγμα. Από τις τιμές αυτές προέκυψε ο μέσος όρος καθώς και η τυπική απόκλιση των τιμών.



### III.2.4.4. ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ

#### Προετοιμασία δείγματος

Πρώτη ύλη του υλικού σε μορφή πελλετών βάρους περίπου 100 mg τοποθετήθηκε μεταξύ δύο αντικειμενοφόρων πλακών και θερμάνθηκε. Κατά την διάρκεια της θέρμανσης εφαρμόστηκε πίεση με αποτέλεσμα την δημιουργία μεμβράνης πάχους περίπου 130  $\mu\text{m}$ .

#### Μελέτη της δομής του δείγματος

Η μεμβράνη τοποθετήθηκε στην υποδοχή του οργάνου Perkin Elmer RX FT-IR System (USA) και λήφθηκε το φάσμα του υλικού (περιοχή φάσματος  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ).

Τέλος, το φάσμα συγκρίθηκε με πρότυπα φάσματα καθώς και με τα φάσματα του ίδιου υλικού μετά από ακτινοβολήση σε διάφορες δόσεις.

### III.2.4.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗΣ

#### Εκχύλιση

Η διαδικασία εκχύλισης που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Δείγμα σύριγγας βάρους 1g κόπηκε σε μικρά τετράγωνα κομμάτια διαστάσεων περίπου  $0,5 \times 0,5\text{ cm}^2$ , τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια μαζί με 2 ml διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) και 10 ppm μεθυλεστέρα του οκταδεκανοϊκού οξέος (methyl stearate) υψηλής καθαρότητας (Fluka, Buch, Switzerland) ως εσωτερικό πρότυπο. Τα φιαλίδια αυτά σφραγίστηκαν με πώματα επιστρωμένα εσωτερικά με Teflon septum και διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία  $60\text{ }^\circ\text{C}$  για 24 ώρες με περιοδική





ανάδευση. Στη συνέχεια έγινε διαχωρισμός του εκχυλίσματος από το πλαστικό και το εκχύλισμα παρέμεινε για 24 ώρες σε θερμοκρασία 4 °C με σκοπό την καταβύθιση του εναπομείναντος πλαστικού. Κατόπιν το εκχύλισμα διηθήθηκε με φιλτράκια αναγεννημένης κυτταρίνης μεγέθους πόρων 0,45 μm.

### **Ταυτοποίηση**

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Hewlett Packard 6890 συνδεδεμένος με φασματογράφο μάζας Hewlett Packard 5973.

*Αεριοχρωματογραφικές συνθήκες:*

Θερμοκρασία εισαγωγέα	270 °C
Στήλη	HP-5MS, 30m x 0,25 mm x 0,25 μm
Θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς (transfer line)	310 °C
Φέρον αέριο	ήλιο (He)
Ταχύτητα ροής	0,7 ml/min
Μέθοδος	split :1/2
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	50 °C για 2 min, αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min μέχρι τους 310 °C και διατήρηση της θερμοκρασίας για 10 min.
Εύρος μαζών σάρωσης (mass range)	m/z 30-700



Μετά την ολοκλήρωση του προγράμματος έγινε λήψη του χρωματογραφήματος. Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε με την βοήθεια της βιβλιοθήκης φασματοσκοπίας μάζας Wiley και με την χρήση πρότυπων ενώσεων (Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphate (Irgafos 168) και Hindered Amine Light Stabilizer (HALS)).

### **Ημι-ποσοτικός προσδιορισμός**

Ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε βάσει της συγκέντρωσης του εσωτερικού προτύπου [μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (methyl stearate)].



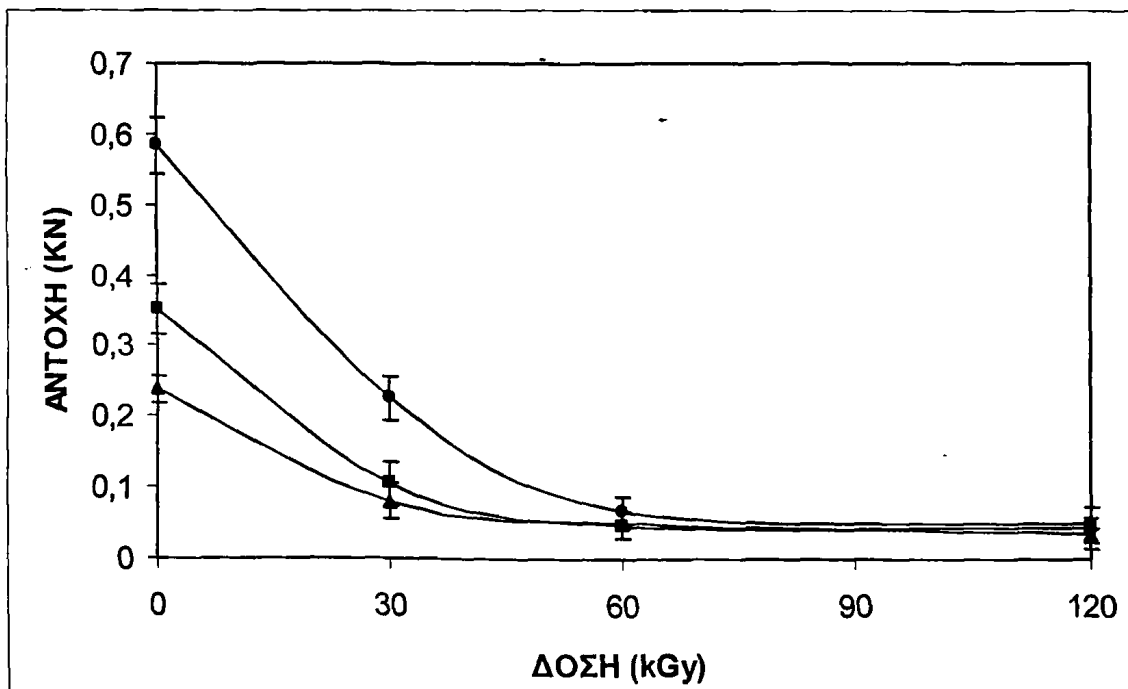
## IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### IV.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΓΑΜΜΑ (ΠΑΡΟΥΣΙΑ O<sub>2</sub>) ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP.

#### IV.1.1. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.

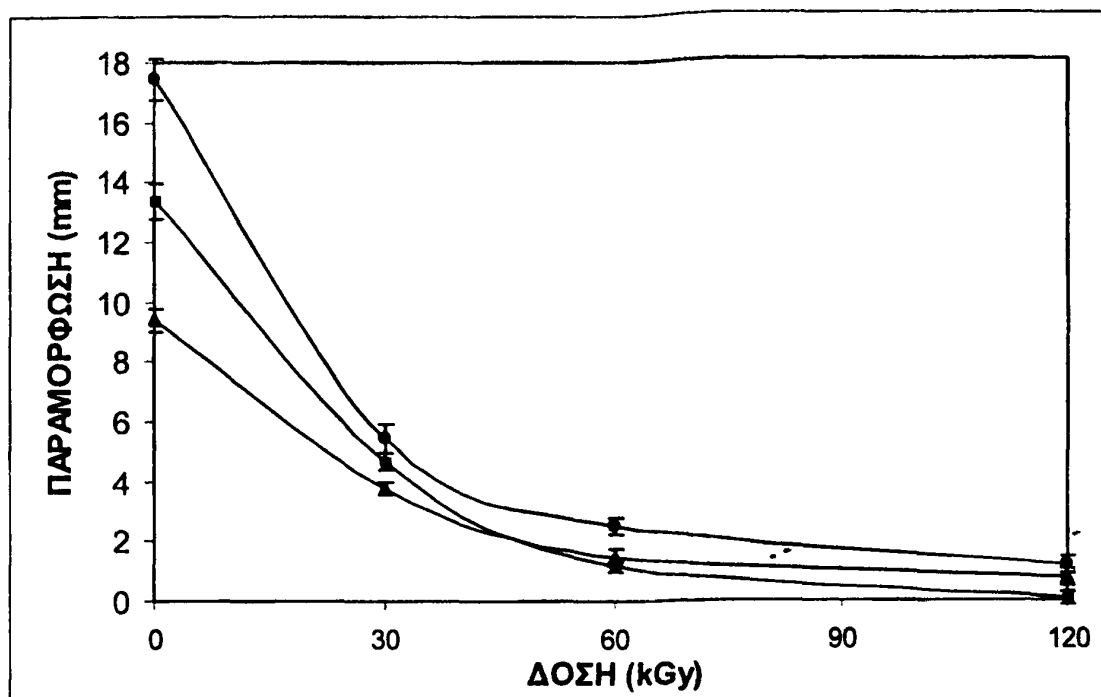
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο III.2.4.1., μετά την ακτινοβόληση των συριγγών πραγματοποιήθηκαν πειράματα συμπίεσης, με σκοπό την μελέτη της επίδρασης της ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες (αντοχή στη συμπίεση και % παραμόρφωση) στο όριο θραύσης.

Στο **Σχήμα 19** δίνεται τη σχέση της δόσης ακτινοβόλησης και της αντοχής στη συμπίεση.



**Σχήμα 19:** Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στην αντοχή συριγγών στη συμπίεση. Σύριγγες: (●) 10 ml, (■) 5 ml και (▲) 2,5ml.

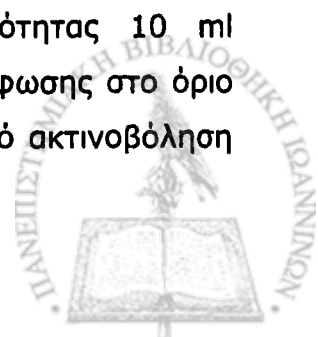
Στο **Σχήμα 20** δίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  (30, 60 και 120 kGy) στην παραμόρφωση (επιβράχυνσης) στο όριο θραύσης των συριγγών.



**Σχήμα 20:** Επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  (παρουσία οξυγόνου) στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης των συριγγών (●) 10 ml, (■) 5 ml και (▲) 2,5ml.

Καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολήσης παρατηρείται μείωση της αντοχής στη συμπίεση των συριγγών (**Σχήμα 19**). Πιο συγκεκριμένα, έπειτα από ακτινοβολήση με 120 kGy ακτινοβολίας  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου, παρατηρείται μείωση της αντοχής στη συμπίεση των συριγγών χωρητικότητας 10 ml σε ποσοστό περίπου 92 %, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τις σύριγγες χωρητικότητας 5 ml και 2,5 ml είναι 87 % και 84 % αντίστοιχα.

Επίσης, η αύξηση της δόσης ακτινοβολήσης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της παραμόρφωσης (επιβράχυνσης) στο όριο θραύσης των συριγγών (**Σχήμα 20**). Έτσι, στις σύριγγες χωρητικότητας 10 ml παρατηρείται μείωση του εκατοστιαίου ποσοστού παραμόρφωσης στο όριο θραύσης σε ένα ποσοστό που φθάνει το 93 %, έπειτα από ακτινοβολήση



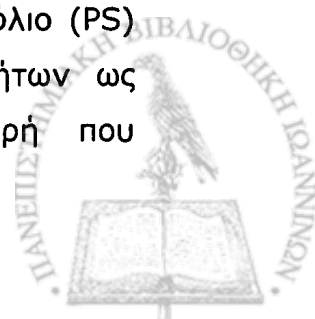
με ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόση 120 kGy παρουσία οξυγόνου. Τα αντίστοιχα ποσοστά για τις σύριγγες χωρητικότητας 5 ml και 2,5 ml είναι 99 % και 92 % αντίστοιχα.

Η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή και % παραμόρφωση στο όριο θραύσης) στις υψηλότερες δόσεις μπορεί να αποδοθεί στη οξειδωτική υποβάθμιση των πολυμερών που προκαλεί η ακτινοβόληση παρουσία οξυγόνου (Dole 1991, Jahan και συν. 2001). Αν και τα αντιοξειδωτικά που ενσωματώνονται στις πολυολεφίνες παρεμποδίζουν την οξείδωση, τα ίδια αντιοξειδωτικά αποικοδομούνται με την ακτινοβολία λόγω μερικής ραδιόλυσή τους (Bourges και συν. 1992a, Buchalla και συν. 2000).

Η έκταση της αποικοδόμησης αυτής, εξαρτάται από τη φύση τόσο του αντιοξειδωτικού, όσο και του πολυμερούς, τη δόση ακτινοβολίας, τον ρυθμό ακτινοβόλησης και την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς (Wilski 1987, Allen και συν. 1991a, Dole 1991, Bourges και συν. 1992a, 1993, Buchalla και συν. 1997, 2000, Marque και συν. 1998, Goulas και συν. 2004a). Όσο χαμηλότερη η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, τόσο πιο εύκολο για το οξυγόνο να διαπεράσει στην κρυστάλλινη περιοχή του πολυμερούς και συνεπώς τόσο μεγαλύτερη η δυνατότητα οξείδωσης (Dole 1991, Kashiwabara και συν. 1991, Jahan και συν. 2001).

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Sevil και Güven (1995), οι οποίοι αναφέρουν ότι έπειτα από ακτινοβόληση με  $\gamma$ -ακτινοβολία (παρουσία οξυγόνου), συριγγών ισοτακτικού πολυπροπυλενίου με δόση ακτινοβολίας μεταξύ 25-100 kGy, παρατηρήθηκε μείωση της αντοχής στην συμπίεση σε ποσοστό μεταξύ 5,5- 60%.

Είναι επίσης σε γενική συμφωνία με αποτελέσματα των Goulas και συν. (2004a), οι οποίοι έπειτα από ακτινοβόληση με ακτινοβολία  $\gamma$  μεμβράνης πολυπροπυλενίου, παρατήρησαν μείωση της αντοχής στο όριο θραύσης από τιμές 32,4 MPa (0 kGy) σε 11,3 MPa (60 kGy), καθώς και μείωση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης (% elongation at break) που κυμαινόταν μεταξύ 27,4 (0 kGy) και 2,0 (60 kGy). Οι ίδιοι συγγραφείς αναφέρουν ακόμη ότι το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυστυρόλιο (PS) είναι τα πιο ευαίσθητα στις μεταβολές των μηχανικών ιδιοτήτων ως αποτέλεσμα της ακτινοβόλησης από τα διάφορα πολυμερή που



εξετάστηκαν, μεταξύ των οποίων ήταν ο πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας (PET), το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το πολυαμίδιο (PA) και το πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVdC). Σε δόση 60 kGy οι μεμβράνες πολυπροπυλενίου έγιναν εξαιρετικά εύθραυστες.

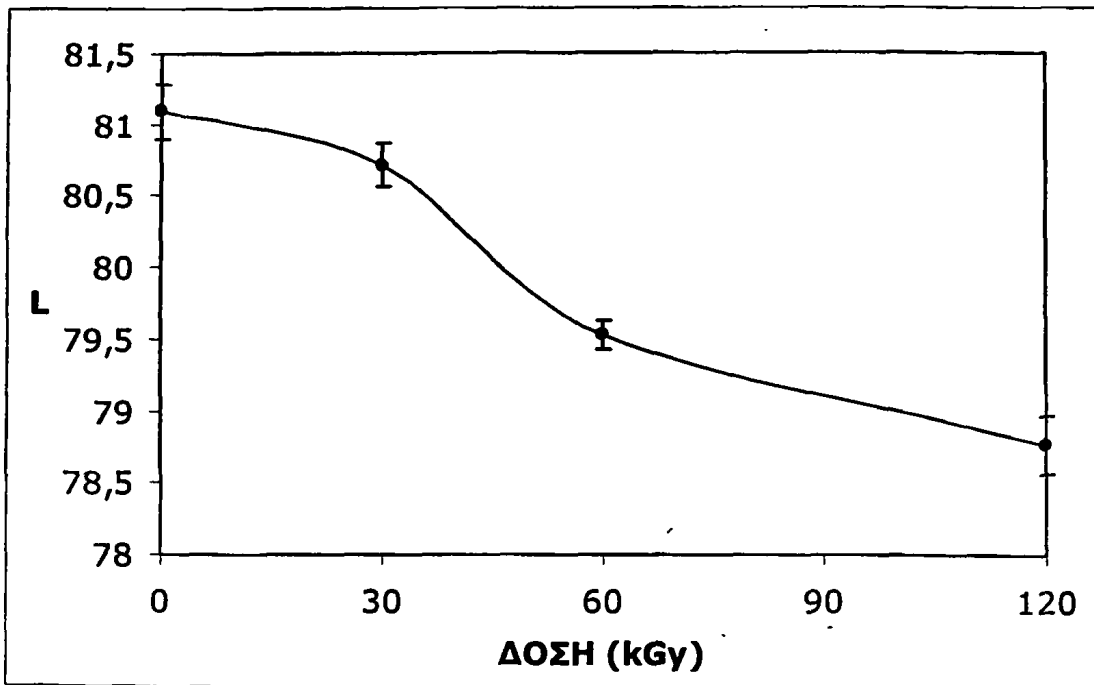
Σε πολλές περιπτώσεις η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών εξαρτάται και από το περιεχόμενό τους σε σταθεροποιητή. Έχει αποδειχθεί ότι δόσεις 6-30 kGy για το HDPE και δόσεις 5-26 kGy για το PP έχουν ως αποτέλεσμα, ελάττωση της ικανότητας επιμήκυνσης πριν τη θραύση των αντίστοιχων πλαστικών μεμβρανών κατά 50 %, ενώ δόσεις μέχρι 200 kGy προκάλεσαν μόνο μικρές μεταβολές στην ικανότητα επιμήκυνσης και στην αντοχή στον εφελκυσμό σε πλαστικοποιημένο PVC (Buchalla και συν. 1993a, Γούλας 1997).

Τέλος, οι Albano και συν. (2003) αναφέρουν ότι η ακτινοβολία  $\gamma$ , σε δόσεις μεταξύ 70 kGy και 400 kGy, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της ικανότητας % επιμήκυνσης και αντοχής στο όριο θραύσης πριν το σπάσιμο, δειγμάτων πολυπροπυλενίου σε ποσοστό 88 % και 50 % αντίστοιχα.

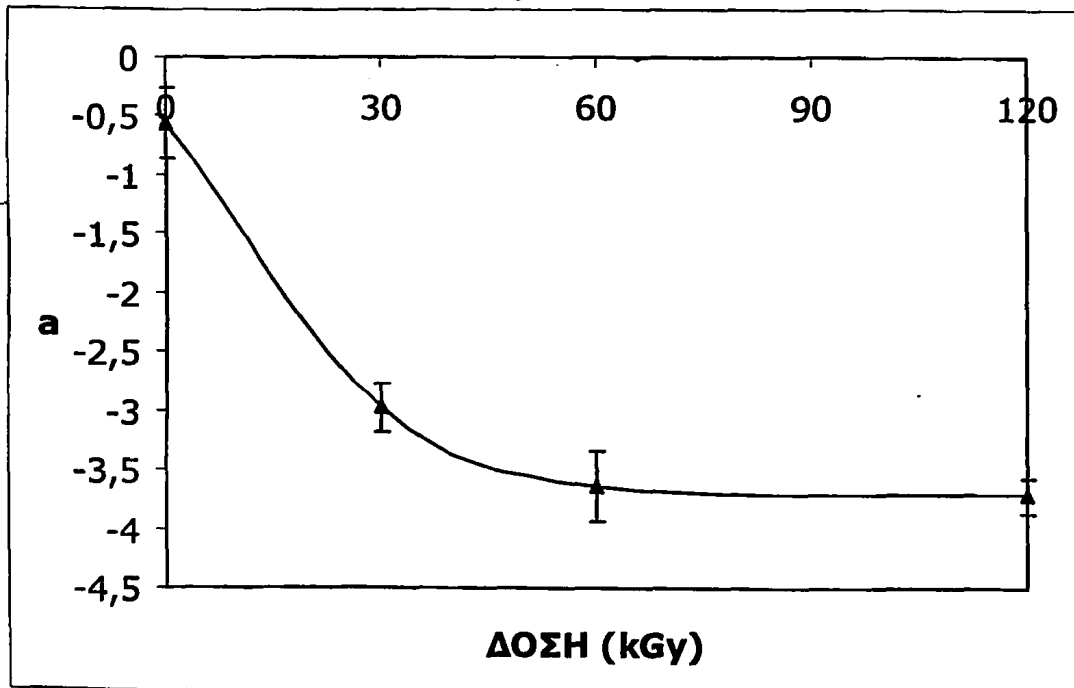
#### **IV.1.2. Επίδραση της ακτινοβολίας $\gamma$ (παρουσία οξυγόνου) στο χρώμα της πρώτης ύλης συριγγών πολυπροπυλενίου.**

Στα Σχήματα 21, 22 και 23 φαίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  (παρουσία οξυγόνου), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στις τιμές L, a και b του χρώματος της σύριγγας αντίστοιχα.



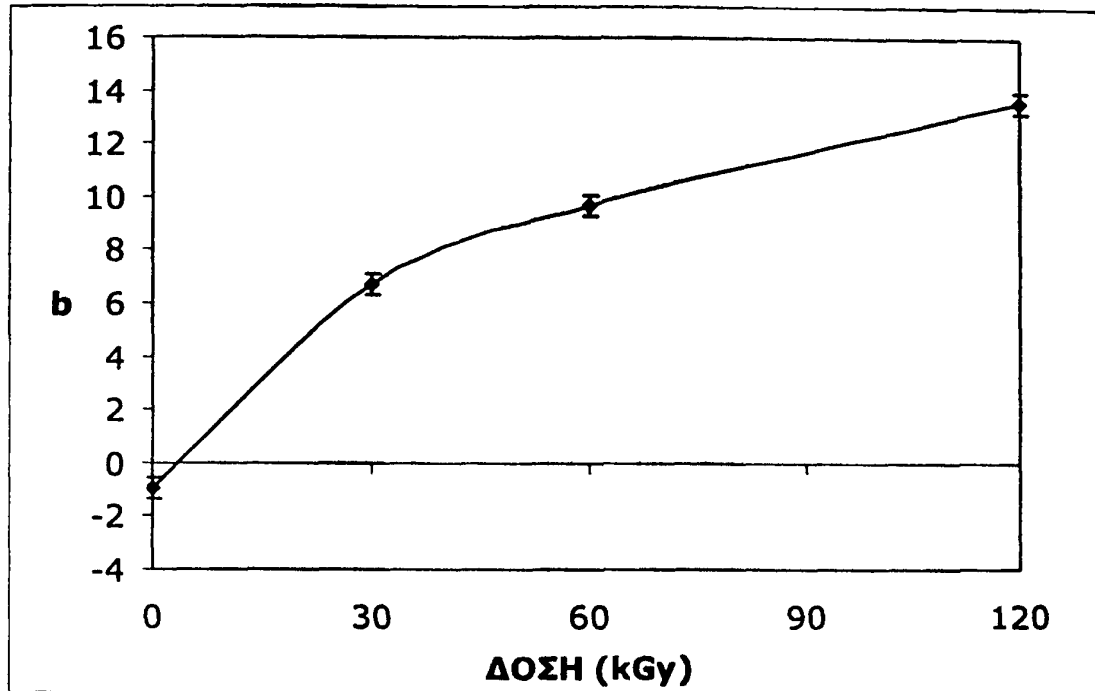


**Σχήμα 21:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας  $\gamma$  (παρουσία οξυγόνου) στην τιμή L του χρώματος της σύριγγας.



**Σχήμα 22:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας  $\gamma$  (παρουσία οξυγόνου) στην τιμή a του χρώματος της σύριγγας.



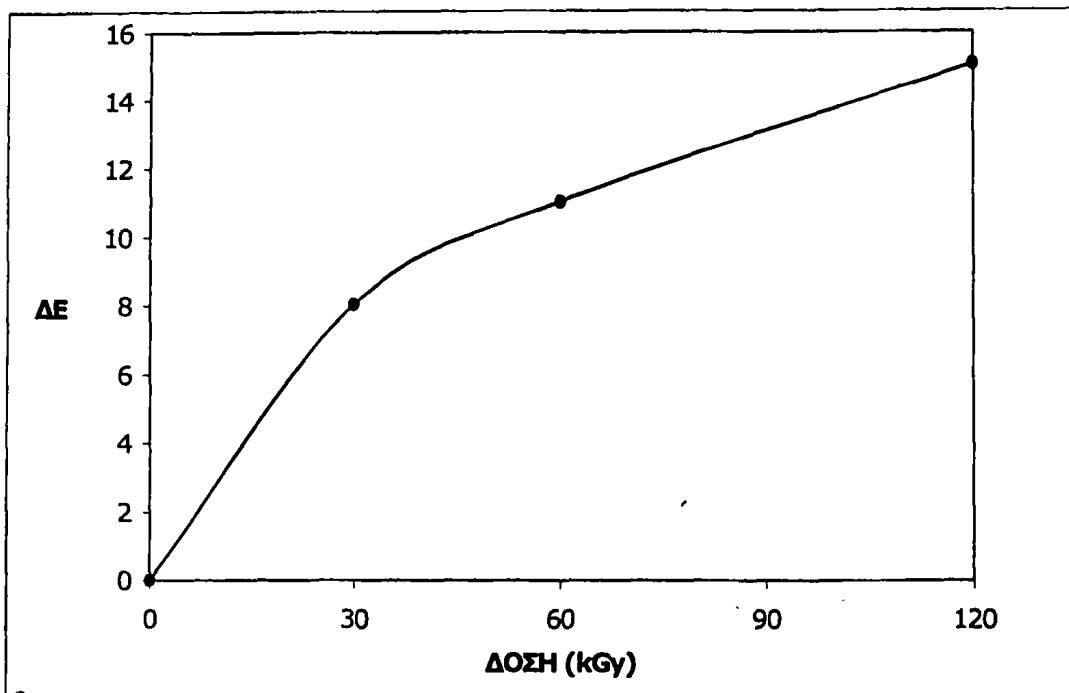


**Σχήμα 23:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας  $\gamma$  (πάρουσία οξυγόνου) στην τιμή  $b$  του χρώματος της σύριγγας.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 21**, καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβόλησης η τιμή του συντελεστή  $L$  (φωτεινότητα) μειώνεται, με αποτέλεσμα το μη ακτινοβολημένο δείγμα να είναι πολύ πιο φωτεινό σε σχέση με τα ακτινοβολημένα δείγματα. Όσον αφορά την τιμή του συντελεστή  $a$  (κόκκινο - πράσινο) των δειγμάτων, παρατηρείται σημαντική μείωση καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβόλησης (**Σχήμα 22**). Στο **Σχήμα 23** παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στις τιμές του συντελεστή  $b$  (κίτρινο - μπλε) μεταξύ του μη ακτινοβολημένου και των ακτινοβολημένων δειγμάτων. Έτσι τα ακτινοβολημένα δείγματα είναι πιο κίτρινα από το μη ακτινοβολημένο.

Στο **Σχήμα 24** φαίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  (παρουσία οξυγόνου), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στην τιμή του  $\Delta E$  (δείκτης της συνολικής μεταβολής του χρώματος, μεταξύ των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων).





**Σχήμα 24:** : Επίδραση της ακτινοβόλησης (παρουσία οξυγόνου) στην τιμή του δείκτη της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος.

Αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης, παρατηρείται αύξηση στην τιμή του δείκτη της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα, καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβόλησης το χρώμα να αλλάζει σε σχέση με το αρχικό χρώμα των δειγμάτων. Συνήθως έπειτα από ακτινοβόληση πολυμερικών υλικών παρατηρείται κιτρίνισμα των υλικών αυτών (Skiens 1980, Klemchuck και Hornig 1991, Αραύζο 1993, Klemchuck 1993, Αραύζο και συν. 1998, Thorat και συν. 1998, Fengmei και συν. 2000).

Κιτρίνισμα που παρατηρήθηκε σε πελλέτες πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) έπειτα από επίδραση ακτινοβολίας  $\gamma$ , αποδόθηκε σε παράγωγα της σπιλβενοκινόνης, τα οποία είναι προϊόντα υποβάθμισης του αντιοξειδωτικού BHT (Daup και συν. 1974, Goulas και συν. 2004a).

Τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας έχουν καλή συσχέτιση με τα αποτελέσματα των Kabeel και συν. (1991), οι οποίοι αφού ακτινοβόλησαν ίνες νάυλον-6 και πολυακρυλονιτριλίου με ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόσεις που κυμαίνονται μεταξύ 10 και 1030 kGy παρατήρησαν μείωση στην τιμή "Hunter a" και αντίστοιχη αύξηση στην τιμή του δείκτη της

συνολικής μεταβολής (ΔΕ) του. Ο πολυεστέρας που χρησιμοποιήθηκε επίσης στην ανωτέρω μελέτη, δεν παρουσίασε σημαντικές αλλαγές χρώματος μετά την επίδραση της ακτινοβολίας.

Ο βαθμός αποχρωματισμού (κιτρίνισμα) σχετίζεται άμεσα με τον τύπο σταθεροποιητών που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της παραγωγής του πολυμερικού υλικού.

Οι Thorat και συν. (1998) έχουν δείξει ότι μεταξύ διαφόρων πρόσθετων ουσιών (benzhydrol, Tinuvin 144, Chimassorb 944LD και nucleating agent) που χρησιμοποιήθηκαν για να σταθεροποιήσουν ένα συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου, ο σταθεροποιητής Tinuvin 144 (HALS) προκάλεσε τον υψηλότερο βαθμό αποχρωματισμού κατά την ακτινοβολήση. Άλλες πρόσθετες ουσίες, όπως τα αντιοξειδωτικά κ.α. δεν ανέπτυξαν οποιεσδήποτε χρωμοφόρες ομάδες που θα οδηγούσαν στον αποχρωματισμό.

Ακόμη, μία συγκριτική μελέτη που πραγματοποιήθηκε με πελλέτες συμπολυμερούς αιθυλενίου-προπυλενίου στις οποίες προστέθηκαν διάφορα αντιοξειδωτικά (Tinuvin 765, Irganox 1010, Irgafos 168, κ.α.), έδειξε ότι η προσθήκη του Irgafos 168 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της μεταβολής του χρώματος έπειτα από έκθεση σε ακτινοβολία γ σε σχέση με το δείγμα που δεν περιείχε Irgafos 168 (Alarigi και συν. 2006).

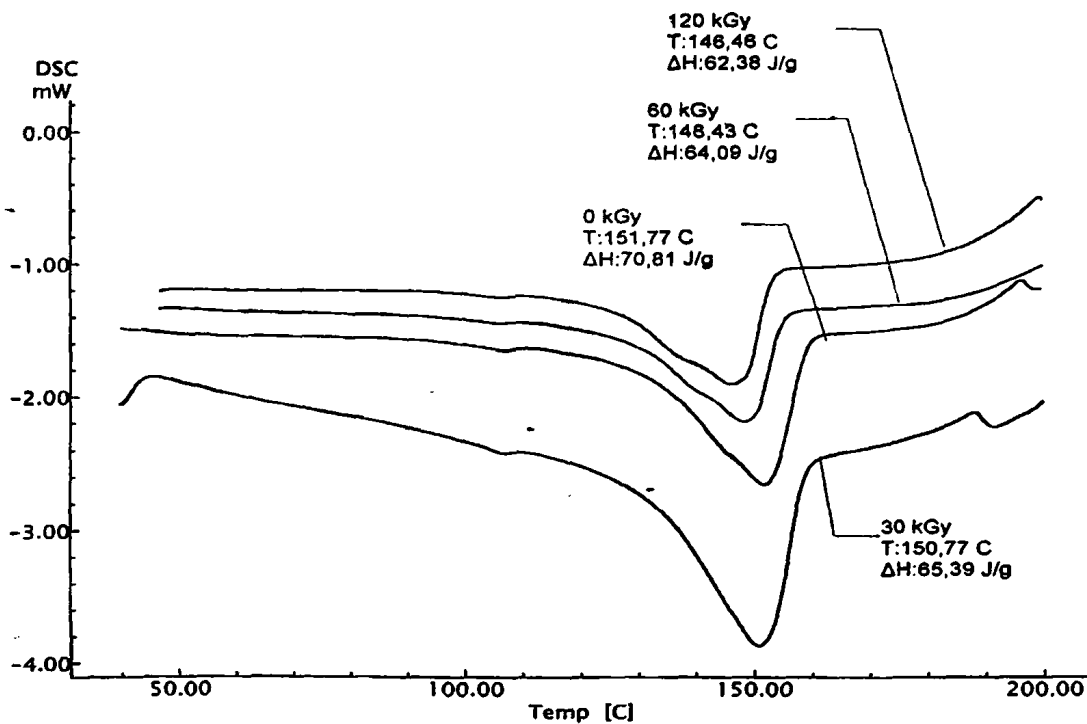
Ο Klemchuk (1993) σύγκρινε την επίδραση διαφόρων σταθεροποιητών (φαινολικό αντιοξειδωτικό, αμινικό αντιοξειδωτικό και Irgafos 168) στο χρώμα δειγμάτων πολυπροπυλενίου. Αφού ακτινοβόλησε τα δείγματα με ακτινοβολία γ σε δόση ίση με 2,5 Mrad (25 kGy), κατέληξε στο συμπέρασμα ότι αυτό που προσφέρει την μεγαλύτερη σταθερότητα στο χρώμα είναι το αμινικό αντιοξειδωτικό.

Τέλος, οι Baccaro και συν. (2003) αναφέρουν ότι έπειτα από έκθεση δειγμάτων PVC σε ακτινοβολία γ αναπτύχθηκε ένα κίτρινο - καφέ χρώμα, το οποίο αναφέρουν ότι οφείλεται στους συζυγείς διπλούς δεσμούς που σχηματίζονται κατά την ακτινοβολήση.



#### IV.1.3. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στις θερμικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.

Στο Σχήμα 25 δίνονται χαρακτηριστικά θερμογράμματα για τα μη ακτινοβολημένα και τα ακτινοβολημένα (30, 60 και 120 kGy) με ακτινοβολία γ δείγματα.



**Σχήμα 25:** Επίδραση της ακτινοβολίας γ (παρουσία οξυγόνου) στα θερμογράμματα μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων (0 kGy, 30 kGy, 60 kGy και 120 kGy).

Οι καταγεγραμμένες καμπύλες DSC που ελήφθησαν, τόσο των μη ακτινοβολημένων όσο και των ακτινοβολημένων δειγμάτων, παρουσιάζουν μόνο μια κορυφή τήξης. Αυτό δείχνει ότι το συγκεκριμένο δείγμα PP χαρακτηρίζεται μόνο από μια κρυσταλλική μορφή (Yagoubi και συν. 1999, Chytiri και συν. 2006).

Τα αποτελέσματα της μελέτης της θερμικής και κρυσταλλικής συμπεριφοράς των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

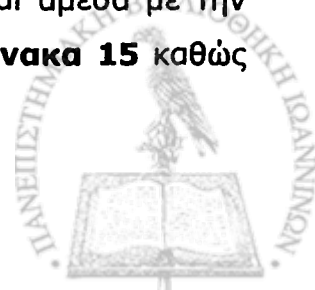


**Πίνακας 15.** Θερμική συμπεριφορά μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων (30, 60 και 120 kGy) δειγμάτων.

ΔΟΣΗ (kGy)	$T_{\text{τήξης}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{\text{τήξης}} (\text{J/g})$	% Ελάττωση του βαθμού κρυσταλλικότητας
<b>ΣΥΡΙΓΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ 10 ml</b>			
0	151,47 ± 0,1	-70,26 ± 3,0	0,00
30	149,13 ± 0,3	-65,01 ± 2,0	7,47
60	148,45 ± 0,3	-63,35 ± 1,4	9,83
120	147,84 ± 0,6	-62,26 ± 1,1	11,39
<b>ΣΥΡΙΓΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ 5 ml</b>			
0	151,83 ± 0,1	-71,02 ± 3,7	0,00
30	150,96 ± 0,2	-66,24 ± 2,1	6,73
60	148,33 ± 0,1	-63,62 ± 1,6	10,42
120	146,36 ± 0,1	-62,82 ± 1,0	11,55
<b>ΣΥΡΙΓΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ 2,5 ml</b>			
0	151,77 ± 0,1	-70,62 ± 4,1	0,00
30	149,38 ± 0,4	-65,51 ± 2,2	7,23
60	148,56 ± 0,5	-63,46 ± 1,1	10,14
120	148,01 ± 0,3	-62,63 ± 1,3	11,32

Στον **Πίνακα 15** παρατηρείται μία τάση μείωσης τόσο της θερμοκρασίας τήξης ( $T_{\text{τήξης}}$ ), όσο και της ενθαλπίας τήξης ( $\Delta H_{\text{τήξης}}$ ) (κατά απόλυτη τιμή) του υλικού, ενώ η δόση ακτινοβολήσης αυξάνεται. Είναι προφανές, ότι το πολυμερές γίνεται πιο άμορφο κατά την ακτινοβόληση. Η ακτινοβολία προκαλεί μείωση στο μήκος των μακρομοριακών αλυσίδων, στον προσανατολισμό τους, καθώς και στους σταυροδεσμούς αλλά και στην δομή του πολυμερούς. Αυτός ο μηχανισμός υποβάθμισης γίνεται πιο έντονος από την παρουσία αέρα οδηγώντας ταυτόχρονα στην οξειδωση.

Η μεταβολή της ενθαλπίας τήξης ( $\Delta H_{\text{τήξης}}$ ) σχετίζεται άμεσα με την κρυσταλλικότητα του υλικού. Όπως παρατηρείται στον **Πίνακα 15** καθώς



αυξάνεται η δόση ακτινοβόλησης η ΔΗ μειώνεται (κατά απόλυτη τιμή) με άμεσο αποτέλεσμα την μείωση της κρυσταλλικότητας λόγω ακτινοβόλησης. Έτσι προκύπτει μείωση της κρυσταλλικότητας σε ποσοστό περίπου 11 % στις σύριγγες που υφίστανται ακτινοβόληση 120 kGy.

Αυτή η τάση είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των Yagoubi και συν. (1999), οι οποίοι παρατήρησαν μείωση της κρυσταλλικότητας σε ποσοστό 7,84 % στις σύριγγες πολυπροπυλενίου που υφίσταται την επίδραση της ακτινοβολίας γ παρουσία οξυγόνου σε δόση ίση με 150 kGy. Το γεγονός ότι η μείωση που παρατηρήθηκε στη παρούσα μελέτη ήταν μεγαλύτερη, πιθανόν οφείλεται στο ότι η ακτινοβόληση πραγματοποιήθηκε παρουσία O<sub>2</sub> ενώ στη μελέτη των Yagoubi και συν. (1999) η ακτινοβόληση πραγματοποιήθηκε παρουσία αζώτου. Προφανώς, παρουσία αέρα όλα τα φαινόμενα οξειδωσης κατά τη ακτινοβόληση του πολυμερούς είναι εντονότερα.

Οι Krupa και Luyt (2001) ακτινοβόλησαν με ακτινοβολία γ φύλλα PP σε δόσεις που κυμαινόταν μεταξύ 25 και 150 kGy σε ατμόσφαιρα αζώτου και αναφέρουν παρόμοιες τάσεις μείωσης τόσο της θερμοκρασίας τήξης όσο και της ενθαλπίας τήξης. Επίσης παρατήρησαν μια χαμηλή σχετικά μείωση της κρυσταλλικότητας σε ποσοστό περίπου 6% η οποία μπορεί και πάλι να αποδοθεί στην παρουσία του N<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας καθώς επίσης και στη διαφορετική σύνθεση του πλαστικού δείγματος PP που χρησιμοποιήθηκε.



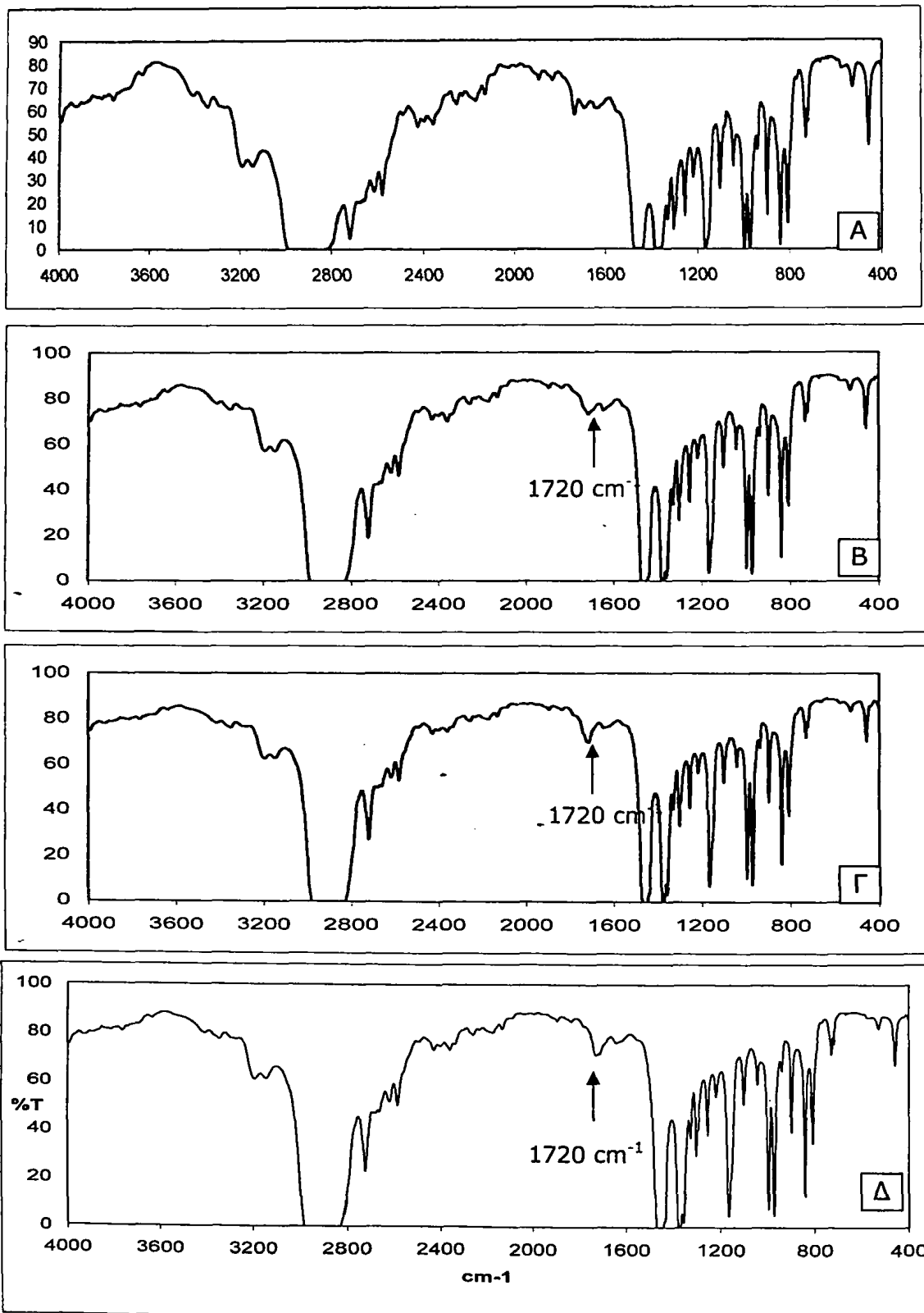
#### IV.1.4. Επίδραση της γ-ακτινοβολίας (παρουσία οξυγόνου) στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου.

Αντιπροσωπευτικά φάσματα FTIR των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων σε 30, 60 και 120 kGy παρουσιάζονται στο **Σχήμα 26**.

Από τα φάσματα που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 26** παρατηρείται ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, η ακτινοβολία στις διάφορες δόσεις είχε επιπτώσεις στη μοριακή δομή των δειγμάτων PP. Η μεγαλύτερη αλλαγή εμφανίστηκε στα  $1720\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στη ζώνη του καρβονυλίου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι παρουσία οξυγόνου, οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται σαν συνέπεια της οξειδωσης λόγω ακτινοβόλησης, μετατρέπονται σε υπεροξείδια και υδροϋπεροξείδια και στη συνέχεια σε καρβονυλικές ενώσεις (αλδεΐδες και κετόνες).

Οι Sevil και Günen (1995) αναφέρουν αλλαγές στη χημική δομή συριγγών PP, που αντιστοιχούν στο  $>C=O$  ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) και στο  $-OH$  ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) μετά από ακτινοβόληση με ακτινοβολία γ σε δόσεις μεταξύ 25 και 100 kGy. Οι αλλαγές ήταν εμφανείς σε δόσεις μεγαλύτερες από 50 kGy.





**Σχήμα 26:** Φάσματα FTIR μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων σε διάφορες δόσεις (A) 0 kGy, (B) 30 kGy, (Γ) 60 kGy και (Δ) 120 kGy.

Ακτινοβολώντας δείγματα πολυπροπυλενίου με ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία αέρα σε δόση ίση με 25 kGy παρατηρήθηκε αύξηση της κορυφής στα  $1713\text{ cm}^{-1}$  και  $1716\text{ cm}^{-1}$  από τους Perera και συν. (2004) και Hassanpour και Yousefi (1993) αντίστοιχα, οι οποίες αντιστοιχούν στην απορρόφηση του καρβονυλίου.

Οι Grosu και συν. (2003) ακτινοβολώντας, μεταξύ άλλων πολυμερών υλικών, μίγμα 75% PP και συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου 25%, σε δόσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 0 και 150 kGy παρατήρησαν σχηματισμό κυρίως δεσμών καρβονυλίου ( $>C=O$ ) και σε μικρότερη έκταση σχηματισμό ομάδων υδροξυλίου ( $-OH$ ) ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ). Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 26**, δεν καταγράφεται κορυφή που να αντιστοιχεί σε ομάδες  $-OH$  ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ). Φαίνεται, ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες η συγκέντρωση των ομάδων  $-OH$  που διαμορφώθηκαν δεν ήταν αρκετά υψηλή ώστε να εμφανιστούν στο φάσμα FTIR.

Ακόμη, οι Alarigi και συν. (2006) αναφέρουν πως δείγματα συμπολυμερούς αιθυλενίου-προπυλενίου στα οποία προστέθηκε το αντιοξειδωτικό Irgafos 168 παρουσίασαν μεγαλύτερη κορυφή καρβονυλίου έπειτα από ακτινοβόλησή του με ακτινοβολία  $\gamma$ , σε σχέση με το δείγμα που δεν περιείχε το συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην διάσπαση του Irgafos 168 κατά την ακτινοβόληση (Alarigi και συν. 2006).

Τέλος, οι Baccaro και συν. (2003) αναφέρουν την εμφάνιση κορυφής στα  $1718\text{ cm}^{-1}$ , σε δείγματα πολυβινυλοχλωριδίου έπειτα από έκθεσή του σε ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία αέρα σε διάφορες δόσεις (25, 50, 100 και 150 kGy).





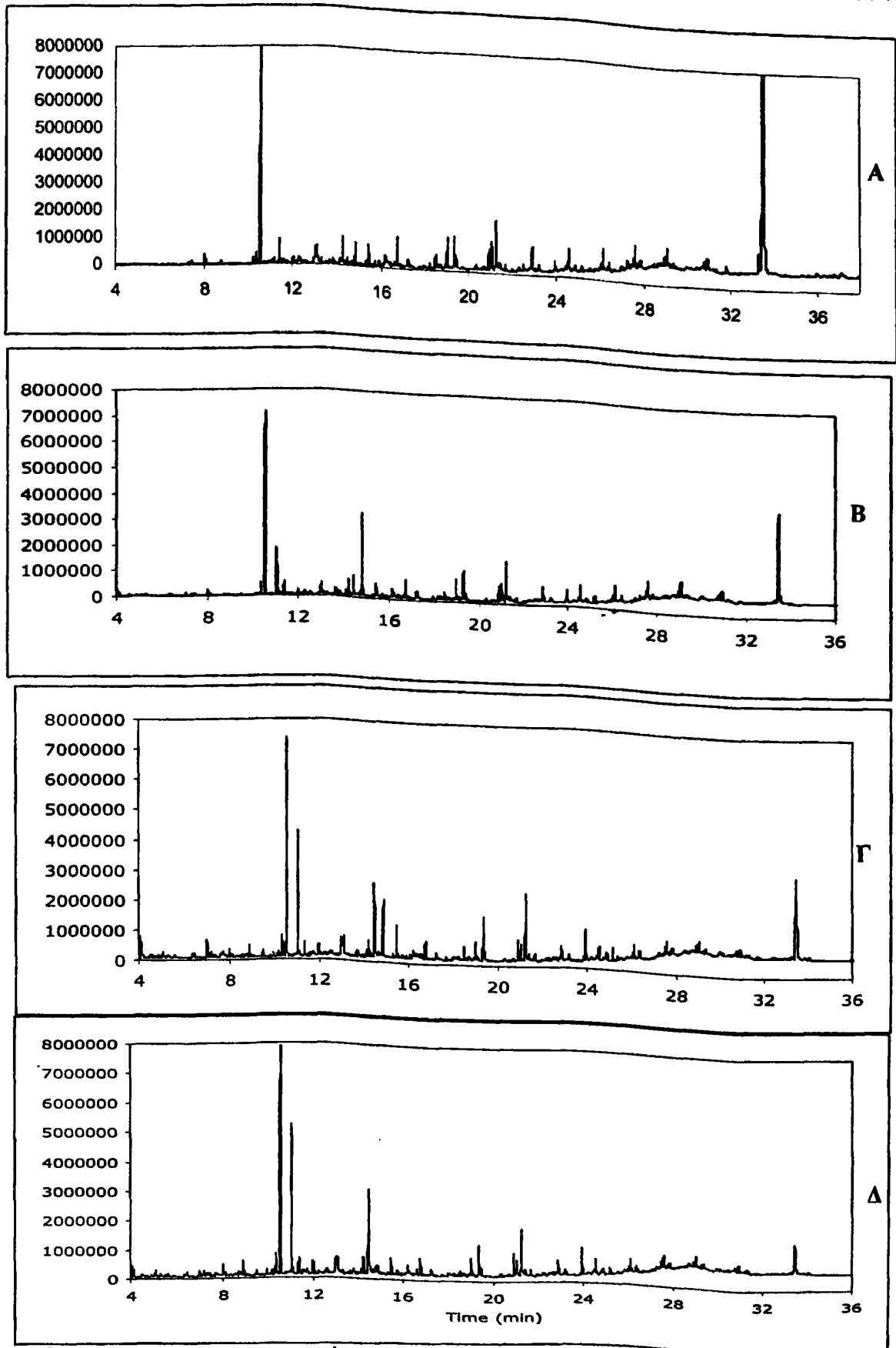
#### IV.1.5. Επίδραση της ακτινοβολίας $\gamma$ (παρουσία οξυγόνου) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου.

Στο **Σχήμα 27** παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα GC-MS μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων (30, 60 και 120 kGy) δειγμάτων.

Η σύγκριση των χρωματογραφημάτων (Α), (Β), (Γ) και (Δ) του **Σχήματος 27**, δείχνει ότι κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης σχηματίζονται διάφορα προϊόντα (προϊόντα ραδιόλυσης). Όλες οι σύριγγες PP παρήγαγαν διάφορους υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, φαινόλες και καρβοξυλικά οξέα κατά την ακτινοβόληση. Ορισμένες ενώσεις παρούσες στις ακτινοβολημένες σύριγγες, όπως τα αντιοξειδωτικά, οι σταθεροποιητές κ.λ.π., διασπώνται κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης και τα προϊόντα αποσύνθεσής τους παρουσιάζονται στα χρωματογραφήματα των ακτινοβολημένων δειγμάτων.

Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των περισσότερων ενώσεων αυξάνονται καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολίας μέχρι 60 kGy. Πέρα από αυτήν την δόση, πολύ λίγες νέες ενώσεις παράγονται. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να τονιστεί ότι μια δόση 25-30 kGy είναι εκείνη που εφαρμόζεται συνήθως για τη αποστείρωση των υλικών συσκευασίας τροφίμων, της συσκευασίας φαρμάκων και των ιατρικών προϊόντων (Goldman και συν. 1996, Goulas και συν. 2004a).



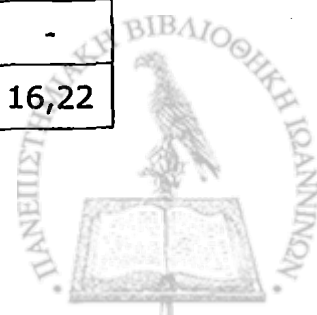


**Σχήμα 27:** Χρωματογραφήματα GC-MS μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων σε διάφορες δόσεις (A) 0 kGy, (B) 30 kGy, (Γ) 60 kGy και (Δ) 120 kGy.



**Πίνακας 16.** Προϊόντα ραδιόλυσης μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων (30, 60 και 120 kGy) παρουσία O<sub>2</sub> δειγμάτων.

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι- ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0 kGy	30 kGy	60 kGy	120 kGy
5,30	1,3 τερτ-βουτυλ -βενζόλιο	-	-	-	0,67
5,62	1,1,2,2 τετραχλωρο-αιθάνιο	-	-	-	2,11
6,46	1,1,3 τριχλωρο-2-πεντανόνη	-	-	4,33	4,33
7,32	1,2,3,4 τετραμεθυλο- κυκλοβουτάνιο	-	-	3,00	-
10,24	δωδεκάνιο	2,78	-	-	-
10,39	2-αιθυλ-φαινόλη	6,22	9,56	10,22	10,56
10,59	HALS	135,6 7	152,7 8	135,3 3	124,0 0
11,09	1,3 δι-τερτ-βουτυλο-βενζόλιο	-	27,44	53,89	59,56
12,01	4- τερτ-βουτυλο -2- χλωροφαινόλη	-	6,00	-	-
13,02	3,5 διμεθυλο-βενζοϊκό οξύ	-	8,11	13,67	9,11
13,69	δι-τερτ-βουτυλο-χλωρο- βενζόλιο	-	4,89	-	-
14,14	2- χλωρο -6-(1,1 διμεθυλο- αιθυλο) φαινόλη	-	5,44	6,56	-
14,47	2,4 δι-τερτ-βουτυλο-φαινόλη	-	15,56	45,11	51,22
14,59	3,5 δι(1,1 διμεθυλο-αιθυλο) φαινόλη	-	-	4,89	4,44
14,86	8-ακέτοξυ-2-χλωρο-3,5 διμεθυλο - βενζοϊκό οξύ	8,22	51,44	27,22	5,22
17,23	δεκατετράνιο	-	-	-	4,89
17,26	Μυριστικό οξύ	-	3,78	1,00	4,56
18,48	Δι-ισοβουτυλ-φθαλικός εστέρας	-	4,11	5,89	2,67
18,62	Δεκαεπτάνιο	1,67	-	-	-
18,88	Δεκαεννεάνιο	0,89	-	-	-
18,92	Εικοσάνιο	1,22	-	-	-
19,34	Παλμιτικό οξύ	17,00	24,67	25,22	16,22



Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι- ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0 kGy	30 kGy	60 kGy	120 kGy
20,91	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (I.S.)	10,00	10,00	10,00	10,00
21,23	Στεατικό οξύ	28,00	30,00	40,00	26,67
22,47	2,4-(διμεθυλ-φαινυλ)- προπανόνη1	4,00	-	-	-
22,67	2-Προπανικό οξύ	-	2,44	-	-
24,80	Εικοσιπεντάνιο	3,44	-	-	-
31,79	1,2,3 προπατριόλη	6,33	-	-	-
33,53	τρεις(2,4-δι-τερτ-βουτυλ- φαινυλ) εστέρας του φωσφορώδους οξέος (Irgafos 168)	393,3 3	147,7 8	92,44	34,78

**Χκ:** Χρόνος κατακράτησης, **IS:** Εσωτερικό πρότυπο

Στον **Πίνακα 16** δίνονται οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν για τις μη εκτεθειμένες σε ακτινοβολία και ακτινοβολημένες (30, 60 και 120 kGy) σύριγγες PP. Δέκα τρεις ενώσεις προσδιορίστηκαν στις μη εκτεθειμένες σε ακτινοβολία σύριγγες, ενώ δεκαπέντε ενώσεις βρέθηκαν στις σύριγγες που ακτινοβολήθηκαν σε 30 kGy. Δεκαπέντε και δέκα έξι ενώσεις προσδιορίστηκαν στις σύριγγες που ακτινοβολήθηκαν σε 60 kGy και 120 kGy, αντίστοιχα.

Με βάση την ημι-ποσοτική ανάλυση των προϊόντων ραδιόλυσης (**Πίνακας 16**) παρατηρείται ότι οι σημαντικότερες ενώσεις που σχηματίστηκαν σε δόση 30 kGy ήταν οι εξής: 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο, 4-τερτ-βουτυλ-2-χλωροφαινόλη, 3,5 διμεθυλβενζοϊκό οξύ, δι-τερτ-βουτυλ-χλωρο-βενζόλιο, 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη, μυριστικό οξύ, δι-ισοβουτυλικός φθαλικός εστέρας και 2-προπανοϊκό οξύ. Σε δόση 60 kGy οι σημαντικότερες ενώσεις που σχηματίστηκαν ήταν 1,1,3-τρίχλωρο-2-πεντανόνη, 1,2,3,4-τετραμέθυλ-κυκλοβουτάνιο και 3,5-bis(1,1-διμεθυλαιθύλ) φαινόλη. Τέλος, σε δόση 120 kGy οι σημαντικότερες ενώσεις που σχηματίστηκαν ήταν 1,3-διμέθυλ-βενζόλιο, 1,1,2,2-τετραχλωρο-αιθάνιο και δεκατράνιο.



Πολλές από τις ενώσεις που εμφανίζονται στα ακτινοβολημένα δείγματα περιέχουν χλώριο, γεγονός που ίσως οφείλεται στο ότι η επεξεργασία των δειγμάτων έγινε χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το διχλωρο-μεθάνιο.

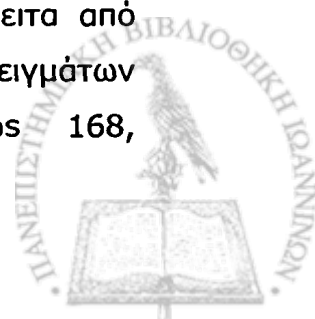
Είναι φανερό από τον **Πίνακα 16** ότι η ακτινοβολία σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων υποβάθμισης των πρόσθετων. Τα προϊόντα αυτά είναι τα εξής: 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο, (11,09 min) και 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη (14,97 min). Και οι δύο ενώσεις είναι προϊόντα αποικοδόμησης του Irgafos 168 (τρεις(2,4-δι-τερτ-βουτυλ-φαινυλ) εστέρας του φωσφορώδους οξέος). Σύμφωνα με τον Buchalla (1999) μετά από ακτινοβόληση με δόση μόνο 3 kGy η κορυφή του είναι ήδη μεγαλύτερη από πολλές από τις κορυφές των υπόλοιπων υδρογονανθράκων και μετά από δόση αποστείρωσης 25 kGy αυξάνει αισθητά και επικρατεί στα χρωματογραφήματα.

Η συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού Irgafos 168 μειώνεται καθώς η δόση ακτινοβολίας αυξάνεται, αλλά εξακολουθεί να υπάρχει ακόμη και μετά από δόση ακτινοβολίας ίση με 120 kGy σε ένα ποσοστό 9%.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης σε κανονική ατμόσφαιρα (79% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>) το αντιοξειδωτικό Irgafos 168 καταστρέφεται εντελώς μετά από δόση ακτινοβολίας γ 8,5 kGy (Franz και Welle, 2004) και κατά 90% μετά από 2 kGy (Buchalla, 1999). Αυτά τα προϊόντα αποικοδόμησης προκύπτουν επίσης κατά τη διάρκεια της φωτοχημικής και θερμικής οξειδωσης πλαστικών υλικών συσκευασίας που περιέχουν φαινολικά αντιοξειδωτικά (Bourges και συν. 1993, Paquete 2004). Η αύξηση της δόσης ακτινοβόλησης αυξάνει τις συγκεντρώσεις αυτών των προϊόντων.

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρει και ο Klemchuk (1993) ο οποίος παρατήρησε μείωση του αντιοξειδωτικού Irgafos 168 έπειτα από ακτινοβόληση συριγγών πολυπροπλενίου με ακτινοβολία γ σε δόση ίση με 2,5 Mrad (25 kGy).

Επίσης, τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας είναι σε σχετικά καλή συμφωνία με αυτά των Buchalla και συν. (2000) οι οποίοι έπειτα από ακτινοβόληση με ακτινοβολία γ (παρουσία οξυγόνου) δειγμάτων πολυπροπυλενίου που περιείχε το αντιοξειδωτικό Irgafos 168,



παρατήρησαν σχηματισμό των προϊόντων ραδιόλυσης 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο και 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη.

Οι Jeon και συν. (2007) αναφέρουν ότι το 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο και η 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη ανιχνεύθηκαν ως προϊόντα ραδιόλυσης ακτινοβολημένου με ακτινοβολία  $\gamma$  LLDPE. Αυτά τα προϊόντα ραδιόλυσης, πιθανά προκύπτουν ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων μεταξύ των αντιοξειδωτικών και των ελευθέρων ριζών που σχηματίζονται στο υλικό. Κατά την ακτινοβόληση το Irgafos 168 δίνει την 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη σπάζοντας τον δεσμό O-P του και της οξειδωμένης μορφής του (phosphate). Η οξειδωμένη μορφή του Irgafos 168 στην συγκεκριμένη έρευνα δεν ανιχνεύθηκε.

Καθώς αυξάνεται η δόση της ακτινοβολίας τριών διαφορετικών πολυμερικών υλικών (PVC, PE και PP), παρατηρείται σταδιακή καταστροφή των φαινολικών αντιοξειδωτικών Irganox 1076, Irganox 1010 και Irganox 1330 (Allen και συν. 1988, Γούλας 1997).

Τέλος, τα παραπάνω αποτελέσματα για τις σύριγγες PP είναι σε γενική συμφωνία με τα αποτελέσματα διαφόρων άλλων μελετών όπως εκείνη του Buchalla (1999) που ακτινοβόλησε ταινίες PP σε δόση 26,6 kGy, των Demertzis και συν. (1999) όπου ακτινοβολήθηκε PP σε 44 kGy, του Raquette (2004) για PP που ακτινοβολήθηκε σε 10 kGy, των Franz και Welle (2004) όπου ακτινοβόλησαν PP σε δόσεις 8,5 και 23,9 kGy και εκείνη του Kawamura (2004) για τα προϊόντα PP (ταινίες, κύπελλα και φύλλα υφάσματος) που ακτινοβολήθηκαν με ακτινοβολία  $\gamma$  σε διάφορες δόσεις (10, 30 και 50 kGy).

Η αύξηση ή η εμφάνιση του μυριστικού, του παλμτικού, του στεατικού και του προπανοϊκού οξέος ίσως συμβάλλει στις ανεπιθύμητες αλλαγές χρώματος (κιτρίνισμα).

Η εμφάνιση προϊόντων ραδιόλυσης κατά την ακτινοβόληση, εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως το επίπεδο δόσεων, η ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (παρουσία οξυγόνου), η θερμοκρασία και η σύνθεση του πλαστικού υλικού (π.χ. πρόσθετες ουσίες).

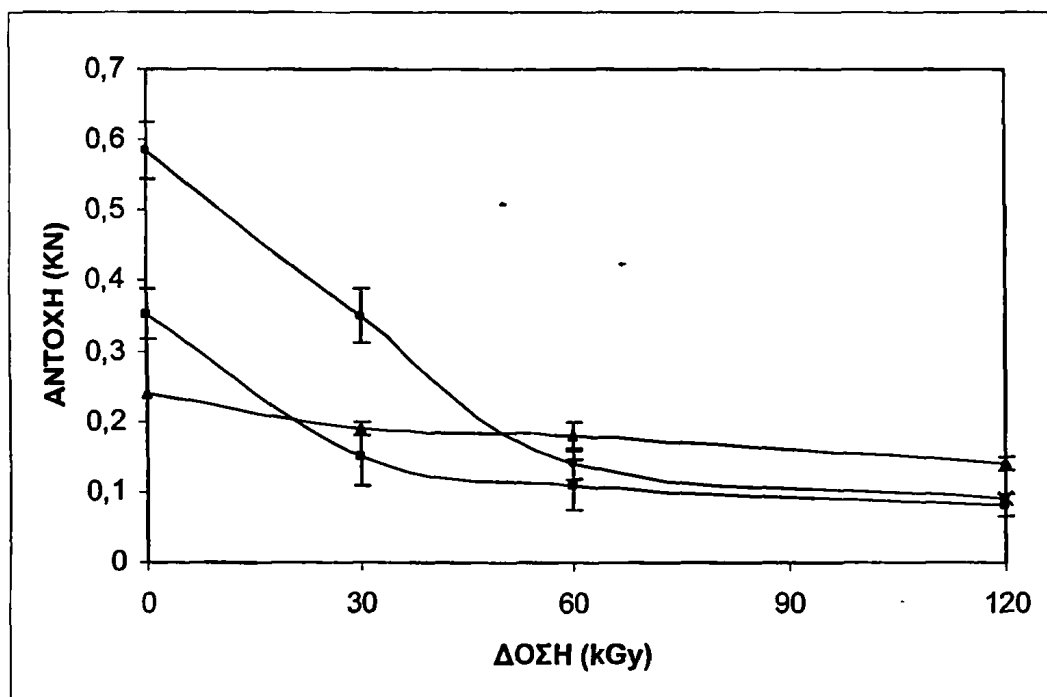
Με βάση τα παρόντα αποτελέσματα, είναι σημαντική η σωστή επιλογή των συνθηκών ακτινοβόλησης προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός των προϊόντων ραδιόλυσης.



## IV.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ Γ-ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (ΥΠΟ ΚΕΝΟ) ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP.

### IV.2.1. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συμπίεσης φαίνονται στα **Σχήματα 28** και **29**. Το **Σχήμα 28** δίνει τη σχέση της δόσης ακτινοβολήσης και της αντοχής στη συμπίεση.



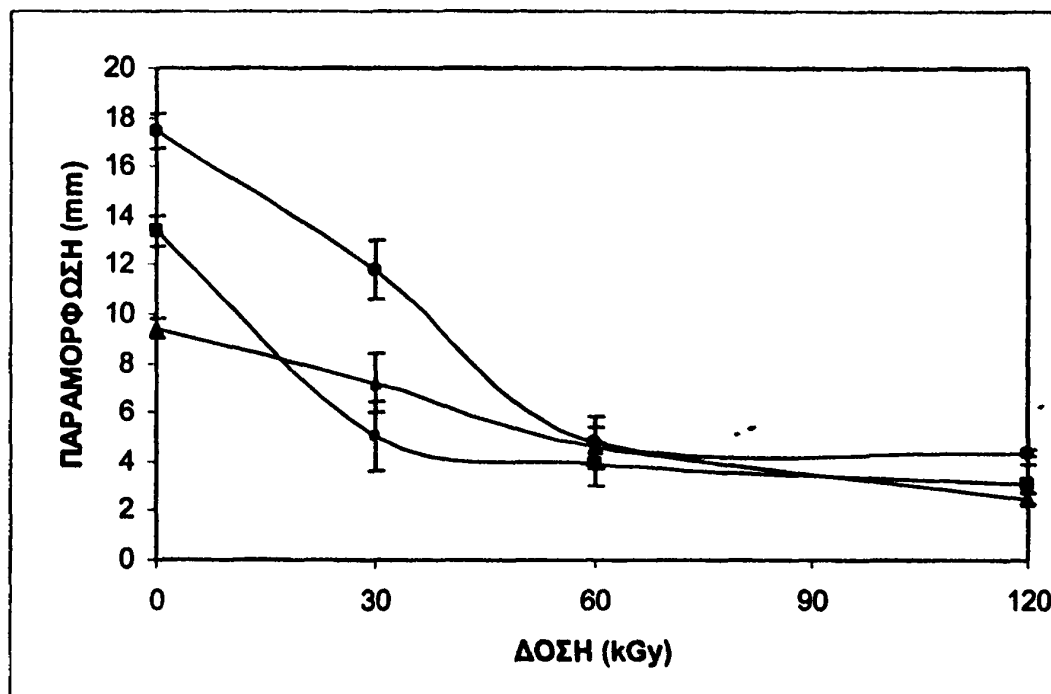
**Σχήμα 28:** Επίδραση της ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στην αντοχή στη Συμπίεση. Σύριγγες χωρητικότητας: (●) 10 ml, (■) 5 ml και (▲) 2,5ml.

Από το **Σχήμα 28** παρατηρείται ότι η αντοχή των συριγγών στη συμπίεση μειώνεται καθώς η δόση ακτινοβολίας αυξάνεται. Συγκεκριμένα, δόση ακτινοβολίας γ ίση με 30 kGy υπό συνθήκες κενού, είχε ως



αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής σε ποσοστό 40 %, 57 % και 20 % συριγγών χωρητικότητας 10 ml, 5 ml και 2,5 ml αντίστοιχα.

Στο **Σχήμα 29** δίνεται η επίδραση της γ-ακτινοβολίας (υπό κενό) (30, 60 και 120 kGy) στην παραμόρφωση (επιβράχυνση) στο όριο θραύσης.



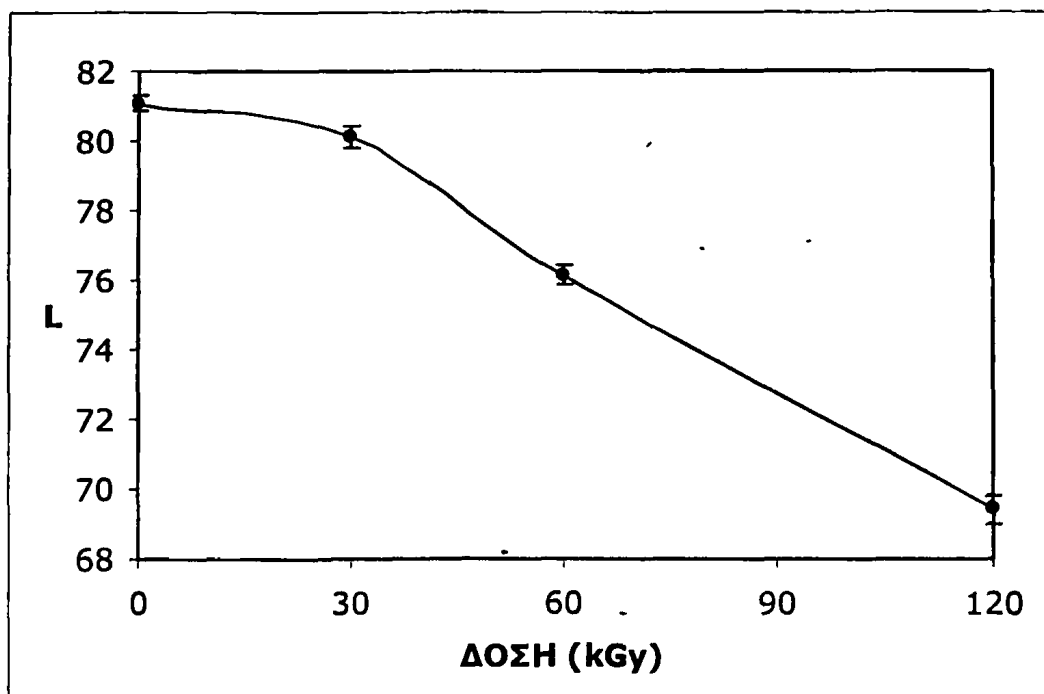
**Σχήμα 29:** Επίδραση της ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης. Σύριγγες χωρητικότητας: (●) 10 ml, (■) 5 ml και (▲) 2,5ml.

Αύξηση της δόσης ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της παραμόρφωσης στο όριο θραύσης (**Σχήμα 29**). Έτσι, έπειτα από δόση ίση με 30 kGy γ-ακτινοβολίας υπό συνθήκες κενού το ποσοστό παραμόρφωσης στο όριο θραύσης συριγγών χωρητικότητας 10 ml, 5 ml και 2,5 ml παρουσιάζει μείωση ίση με 33 %, 62 % και 23 % αντίστοιχα.



#### IV.2.2. Επίδραση της ακτινοβολίας $\gamma$ (υπό κενό) στο χρώμα της πρώτης ύλης συριγγών πολυπροπυλενίου.

Στο **Σχήμα 30** φαίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  (υπό κενό), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στην τιμή L του χρώματος της σύριγγας.

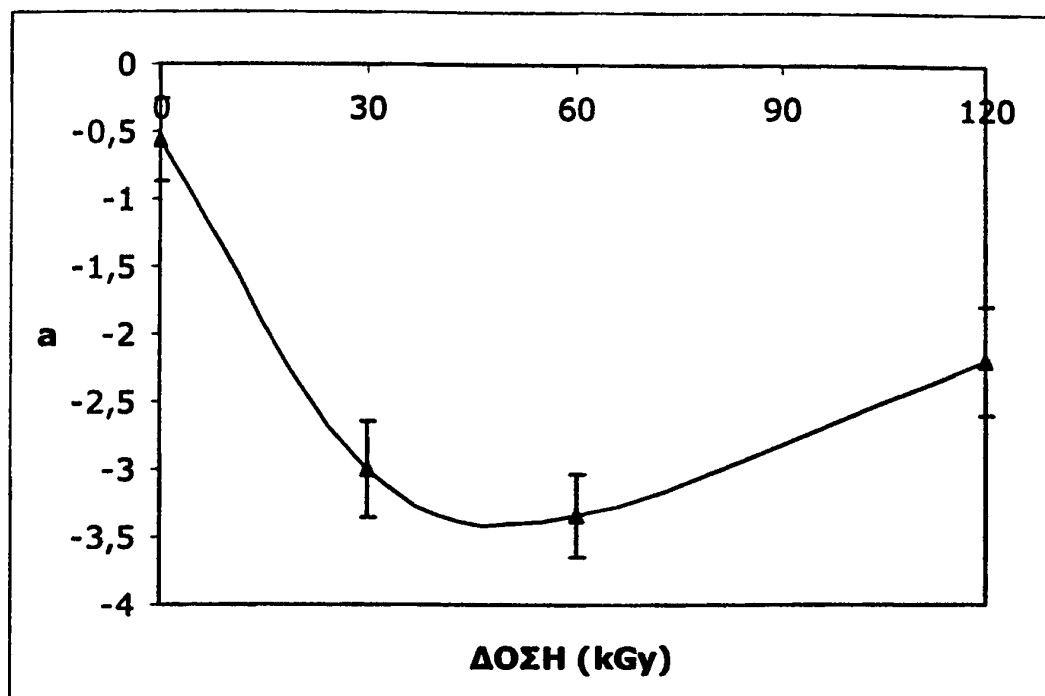


**Σχήμα 30:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας  $\gamma$  (υπό κενό) στην τιμή L του χρώματος της σύριγγας.

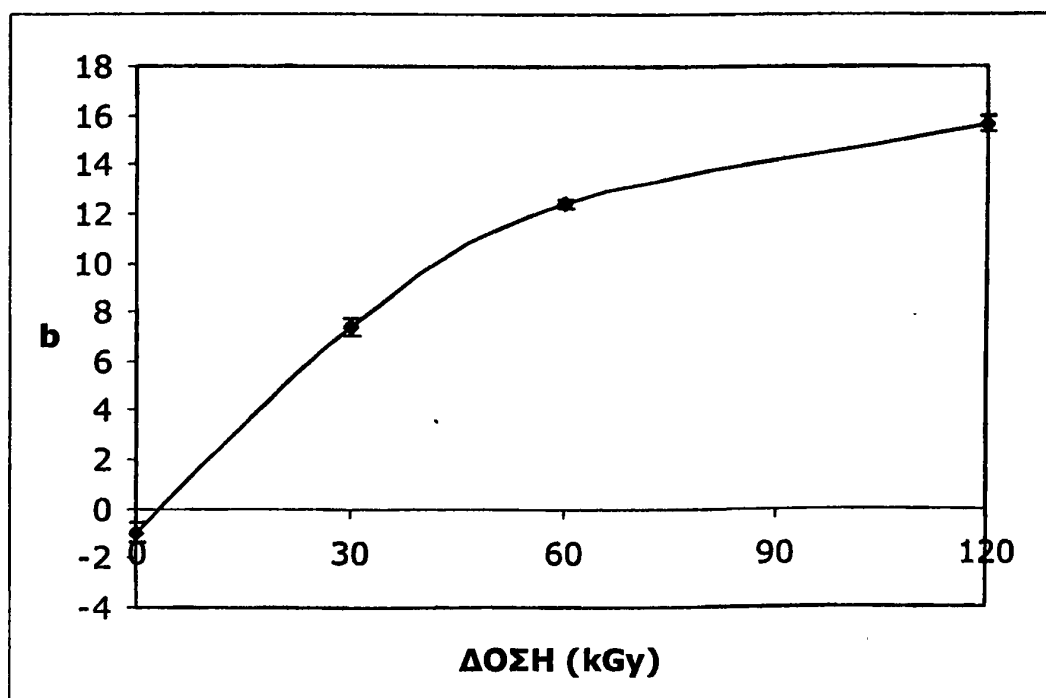
Καθώς αυξάνεται η δόση της  $\gamma$ -ακτινοβολίας, παρατηρείται σημαντική μείωση της τιμής L (φωτεινότητα) της πρώτης ύλης των συριγγών (**Σχήμα 30**). Έτσι, η τιμή L του χρώματος μειώνεται από 81,09 (0 kGy) σε 80,12 έπειτα από δόση ακτινοβολίας ίση με 30 kGy και φτάνει μέχρι και 69,42 (δόση ίση με 120 kGy). Είναι φανερό λοιπόν, ότι τα μη ακτινοβολημένα δείγματα είναι πιο φωτεινά από εκείνα που έχουν εκτεθεί σε  $\gamma$ -ακτινοβολία απουσία οξυγόνου.

Στα **Σχήματα 31** και **32** φαίνεται η επίδραση της  $\gamma$ -ακτινοβολίας (υπό κενό), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στις τιμές a και b του χρώματος της σύριγγας αντίστοιχα.





**Σχήμα 31:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στην τιμή *a* του χρώματος της σύριγγας.



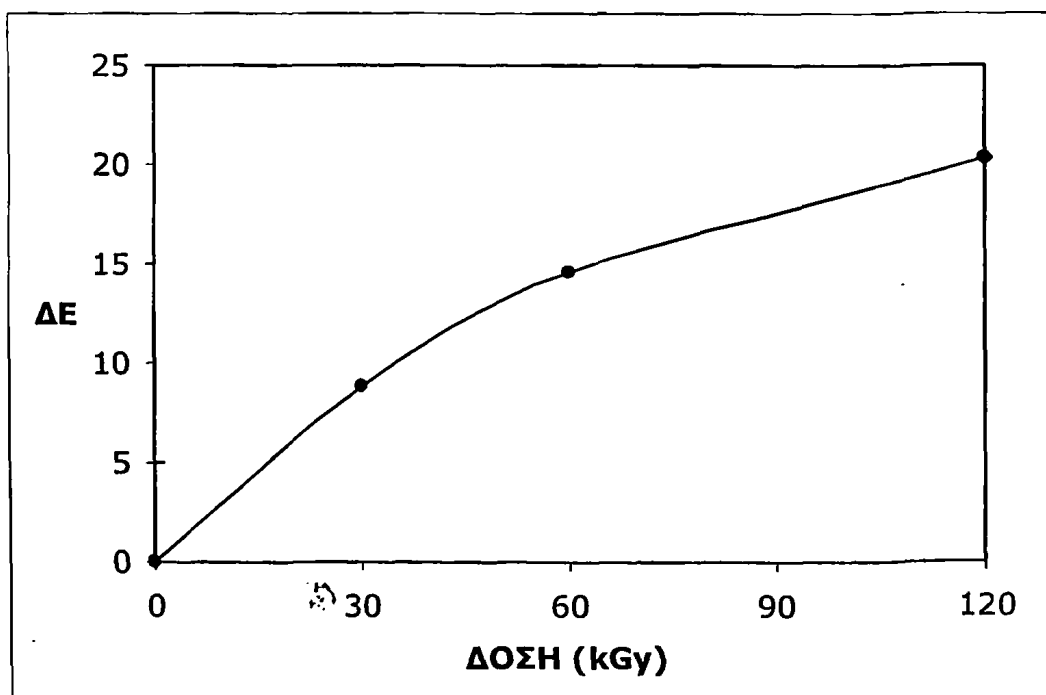
**Σχήμα 32:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στην τιμή *b* του χρώματος της σύριγγας.



Όσον αφορά την τιμή  $a$  του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών, δεν παρουσιάζεται μία συγκεκριμένη τάση καθ' όλη την πειραματική διαδικασία. Έτσι, από  $-0,565$  πριν την έκθεση σε ακτινοβολία μειώνεται σε  $-3,000$  και  $-3,340$  όταν η δόση γίνει ίση με  $30$  kGy και  $60$  kGy αντίστοιχα, ενώ στην συνέχεια αυξάνεται χωρίς να υπάρχει κάποια λογική εξήγηση για αυτήν την διαφορετική τάση (**Σχήμα 31**).

Από το **Σχήμα 32** παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών  $b$  του χρώματος των ακτινοβολημένων και των μη ακτινοβολημένων δειγμάτων. Όπως είναι φανερό, η τιμή  $b$  του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών, αυξάνεται με αύξηση της δόσης ακτινοβολίας (**Σχήμα 32**). Συγκεκριμένα η τιμή  $b$  πριν από την ακτινοβολία είναι  $-0,955$ , σε δόση  $30$  kGy γίνεται  $7,410$  και φτάνει  $15,650$  έπειτα από ακτινοβολία με ακτινοβολία  $\gamma$  σε δόση ίση με  $120$  kGy.

Στο **Σχήμα 33** φαίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  (υπό κενό), σε δόσεις  $30$ ,  $60$  και  $120$  kGy, στην τιμή του  $\Delta E$  (δείκτης της συνολικής μεταβολής του χρώματος, μεταξύ των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων).



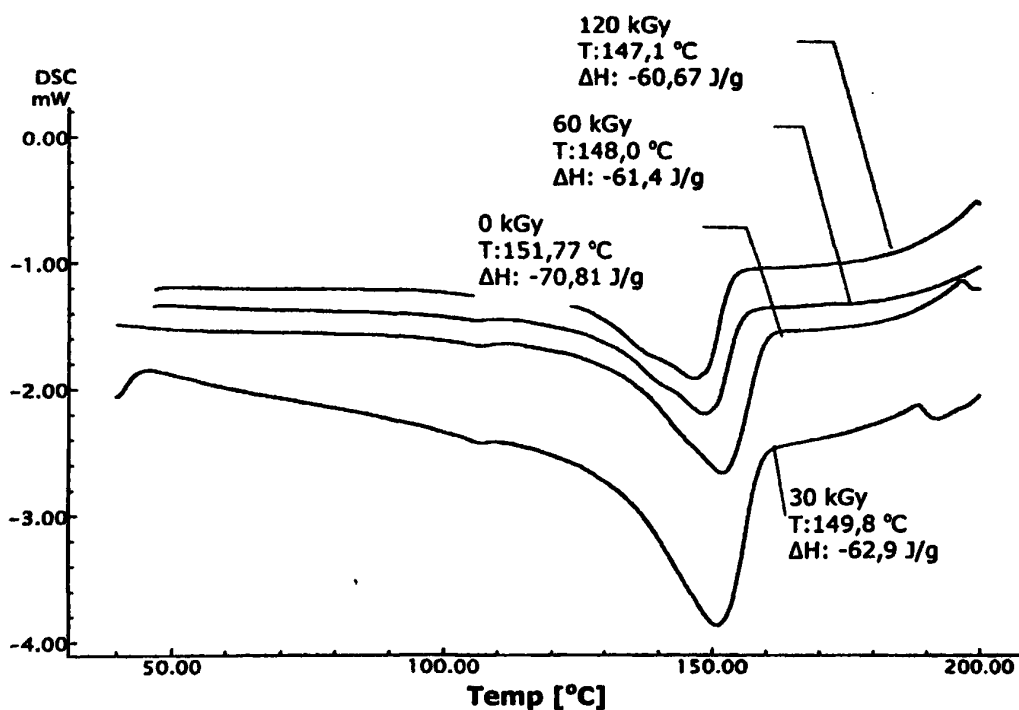
**Σχήμα 33:** Επίδραση της ακτινοβολίας (υπό κενό) στην τιμή του δείκτη της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος.



Φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολήσης, παρατηρείται σημαντική αύξηση στην τιμή του δείκτη της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα, το χρώμα των ακτινοβολημένων δειγμάτων να είναι σημαντικά πιο κίτρινο σε σχέση με το αρχικό χρώμα των δειγμάτων.

#### IV.2.3. Επίδραση της ακτινοβολίας $\gamma$ (υπό κενό) στις θερμικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.

Στο **Σχήμα 34** δίνονται χαρακτηριστικά θερμογράμματα για τα μη ακτινοβολημένα και τα ακτινοβολημένα (30, 60 και 120 kGy) (υπό κενό) δείγματα.



**Σχήμα 34:** Επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  (υπό κενό) στα θερμογράμματα μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων (υπό κενό) σε δόσεις 0 kGy, 30 kGy, 60 kGy και 120 kGy.



Στον **Πίνακα 17** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της θερμικής και κρυσταλλικής συμπεριφοράς των δειγμάτων.

**Πίνακας 17.** Θερμική συμπεριφορά μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων με ακτινοβολία  $\gamma$  (υπό κενό) σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy.

ΔΟΣΗ (kGy)	$T_{\text{τήξης}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{\text{τήξης}} (\text{J/g})$	% Μεταβολή του βαθμού κρυσταλλικότητας
<b>ΣΥΡΙΓΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ 10 ml</b>			
0	151,5 ± 0.1	-70,3 ± 9.0	0,00
30	150,2 ± 0.5	-62,7 ± 7.4	10,81
60	149,5 ± 0.8	-60,7 ± 8.1	13,66
120	148,5 ± 0.2	-60,4 ± 10.3	14,08
<b>ΣΥΡΙΓΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ 5 ml</b>			
0	151,8 ± 0.1	-71,0 ± 3.4	0,00
30	149,4 ± 0.9	-63,8 ± 6.7	10,14
60	147,7 ± 0.4	-61,6 ± 5.8	13,24
120	145,7 ± 0.5	-60,9 ± 9.7	14,23
<b>ΣΥΡΙΓΓΕΣ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ 2,5 ml</b>			
0	151,8 ± 0.1	-70,6 ± 11.9	0,00
30	149,7 ± 0.2	-62,2 ± 10.2	11,90
60	146,8 ± 0.8	-61,8 ± 3.8	12,46
120	146,9 ± 0.7	-60,7 ± 14.6	14,02

Στον **Πίνακα 17** παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολίας τόσο η θερμοκρασία τήξης ( $T_{\text{τήξης}}$ ), όσο και η ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_{\text{τήξης}}$ ) (σε απόλυτες τιμές) του υλικού μειώνονται. Η μείωση της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης ( $\Delta H_{\text{τήξης}}$ ), η οποία σχετίζεται άμεσα με την κρυσταλλικότητα του υλικού, φανερώνει μείωση της κρυσταλλικότητας. Έτσι προκύπτει έπειτα από ακτινοβολία με ακτινοβολία  $\gamma$  και υπό συνθήκες κενού σε δόση ίση με 30 kGy, η κρυσταλλικότητα των συριγγών



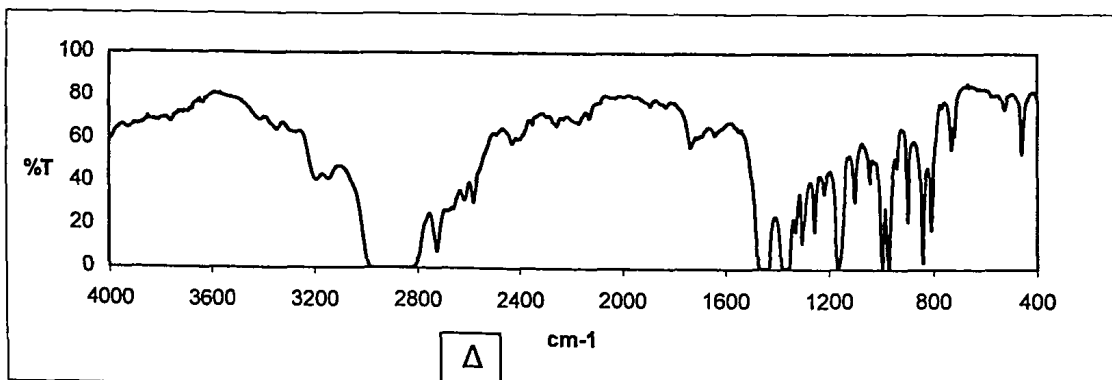
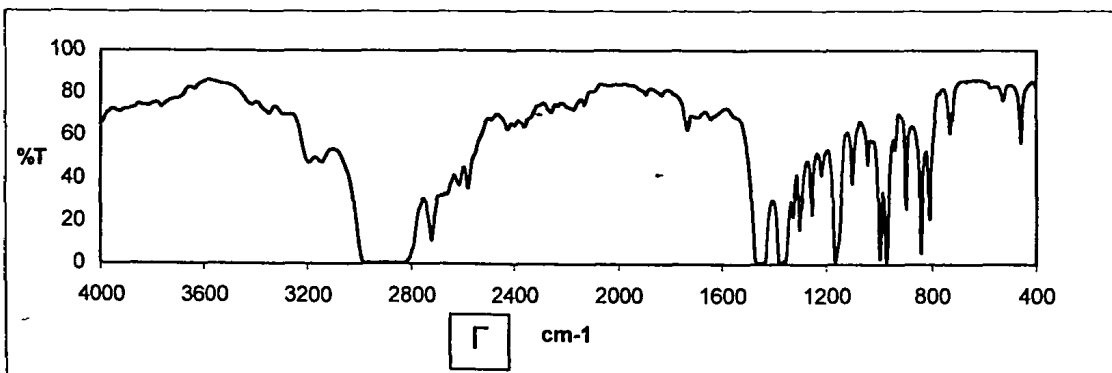
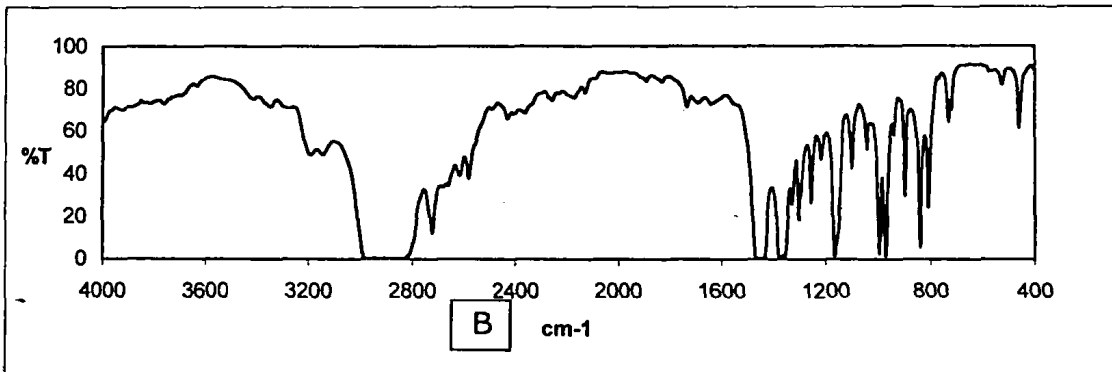
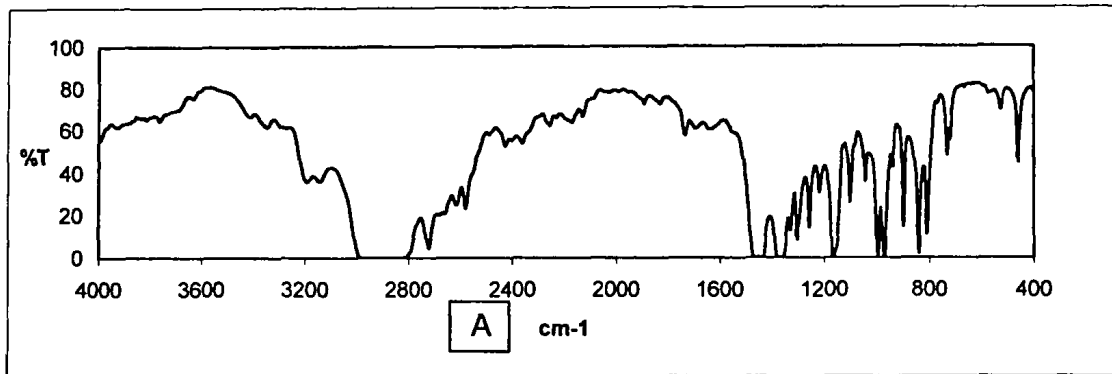
χωρητικότητας 10 ml, 5 ml και 2,5 ml μειώνονται κατά περίπου 10,8 %, 10,14 % και 11,90 % αντίστοιχα.

#### **IV.2.4. Επίδραση της ακτινοβολίας $\gamma$ (υπό κενό) στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου.**

Στο **Σχήμα 35** παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα FTIR των μη ακτινοβολημένων με ακτινοβολία  $\gamma$  και των ακτινοβολημένων δειγμάτων σε 30, 60 και 120 kGy. Όπως φαίνεται από τα φάσματα Α, Β, Γ και Δ του **Σχήματος 35**, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες ( $\gamma$ -ακτινοβολία υπό κενό), η ακτινοβολήση δεν προκάλεσε σημαντικές αλλαγές στη μοριακή δομή των δειγμάτων PP.

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι το οξυγόνο είναι αυτό που προκαλεί την οξειδωση των πολυμερικών υλικών κατά την ακτινοβολήση (Chytiri και συν. 2006, Goldman και συν. 1996). Οπότε, λόγω της απουσίας του οξυγόνου (συνθήκες κενού), η οξειδωση που έλαβε χώρα δεν ήταν ιδιαίτερα έντονη.





**Σχήμα 35:** Φάσματα FTIR μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων (υπό κενό) σε διάφορες δόσεις ακτινοβολίας γ (A) 0 kGy, (B) 30 kGy, (Γ) 60 kGy και (Δ) 120 kGy.

Πιο συγκεκριμένα δεν παρατηρείται κάποιο αξιόλογο μεταβολή στα  $1720\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στον δεσμό του καρβονυλίου ( $>\text{C}=\text{O}$ ) η οποία αναφέρεται σε αρκετές έρευνες όπου η ακτινοβόληση πραγματοποιήθηκε παρουσία οξυγόνου (Hassanpour και Yousefi 1993, Sevil και Güven 1995, Baccaro και συν. 2003, Grosu και συν. 2003, Perera και συν. 2004 και Alariqi και συν. 2006).

Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν μελέτες στις οποίες η ακτινοβόληση με γ-ακτινοβολία να πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες κενού.

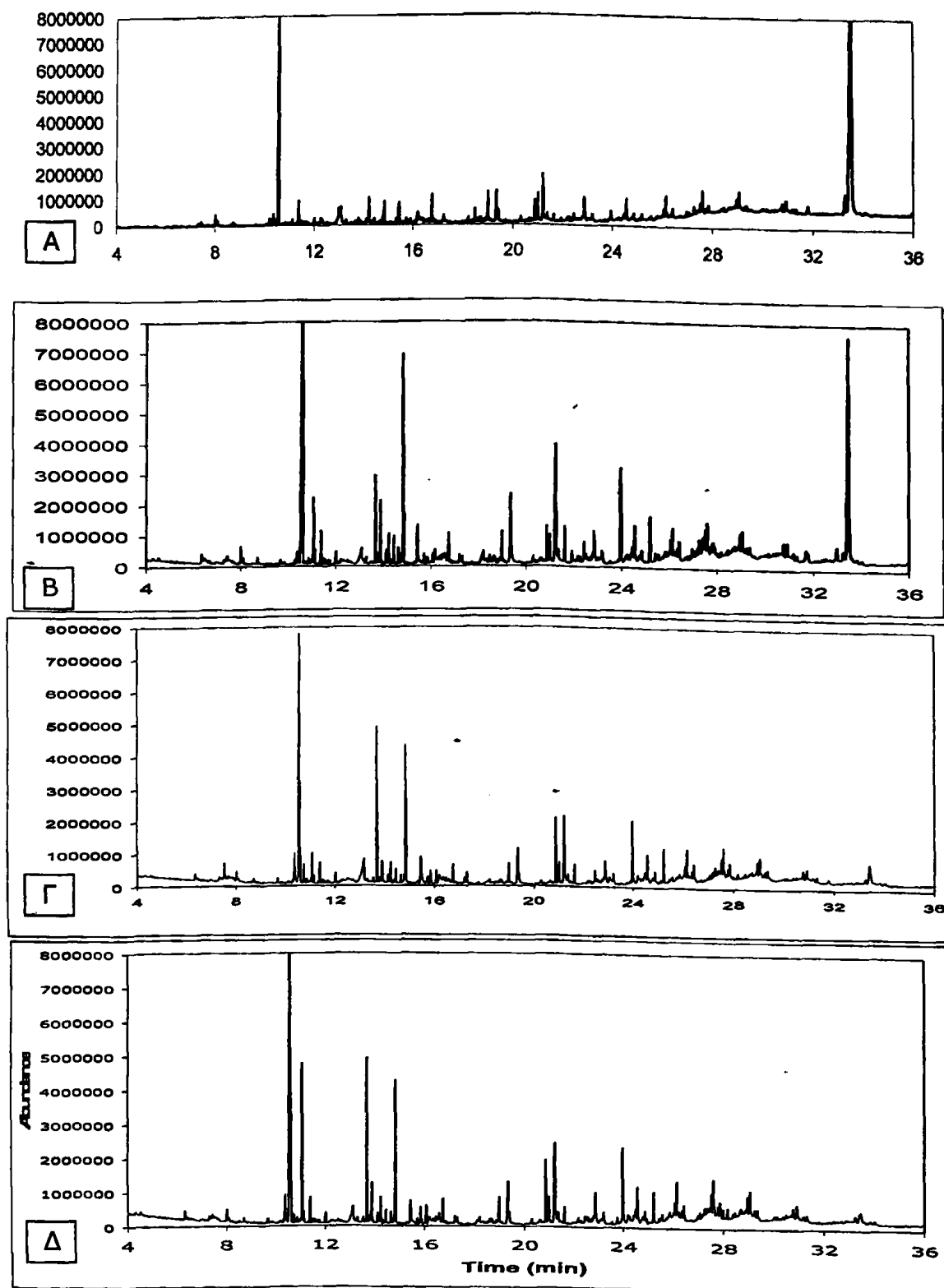
#### **IV.2.5. Επίδραση της ακτινοβολίας γ (υπό κενό) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου.**

Αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα GC-MS μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων (30, 60 και 120 kGy) δειγμάτων παρουσιάζονται στο **Σχήμα 36**.

Συγκρίνοντας τα χρωματογραφήματα (Α), (Β), (Γ) και (Δ) του **Σχήματος 36**, φαίνεται ότι η ακτινοβόληση είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό διαφόρων προϊόντων (προϊόντα ραδιόλυσης), ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε μερική διάσπαση και σε κάποιες περιπτώσεις πλήρης διάσπαση κάποιων πρόσθετων (αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές κ.λ.π.), παρόντων στο μη ακτινοβολημένο δείγμα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και τα δύο αυτά φαινόμενα (σχηματισμός νέων ενώσεων - διάσπαση προϋπαρχουσών ενώσεων) γινόταν πιο έντονα καθώς αυξανόταν η δόση ακτινοβόλησης.







**Σχήμα 36:** Χρωματογραφήματα GC-MS μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων σε διάφορες δόσεις (A) 0 kGy, (B) 30 kGy, (Γ) 60 kGy και (Δ) 120 kGy.

Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν στις μη ακτινοβολημένες και τις ακτινοβολημένες με ακτινοβολία  $\gamma$  (30, 60 και 120 kGy) σύριγγες δίνονται στον Πίνακα 18.

**Πίνακας 18.** Προϊόντα ραδιόλυσης μη εκτεθειμένων και εκτεθειμένων σε ακτινοβολία  $\gamma$  (30, 60 και 120 kGy) απουσία  $O_2$  δειγμάτων.

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0 kGy	30 kGy	60 kGy	120 kGy
10,37	2-αιθυλ φαινόλη	6,22	4,52	6,35	7,03
10,58	HALS	135,67	184,9	62,73	96,42
10,74	3,4 δι-μεθυλ-φαινόλη	-	-	3,11	1,44
11,07	1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο	-	14,52	4,2	25,06
11,38	5-αιθυλ-5-μεθυλ οκτάνιο	-	6,73	3,04	3,76
13,06	3,5 δι-μεθυλ-βενζοϊκό οξύ	-	10,48	13,28	5,76
13,69	δι-τερτ-βουτυλ-χλωρο-βενζόλιο	-	21,54	23,17	26,64
14,24	δεκατετράνιο	12,22	8,56	3,65	5,11
14,45	2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη	-	6,54	2,63	2,65
14,84	8-ακετοξυ-2-χλωρο-3,5 δι-μεθυλ-βενζοϊκό οξύ	8,22	52,69	19,42	21,18
16,08	τετρα-αιθυλ-δι-χλωρο-βενζόλιο	-	3,75	4,57	6,52
16,74	Δεκαεννεάνιο	11,89	7,31	2,90	4,37
18,47	Δι-ισοβουτυλ-φθαλικός εστέρας	-	1,83	-	-
18,99	Εικοσάνιο	13,5	8,08	2,77	4,63
19,33	Παλμιτικό οξύ	17	26,92	7,34	9,69
19,41	εικοσιτετράνιο	6,44	5,10	2,22	2,75
20,90	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (I.S.)	10	10	10	10
21,02	Εικοσιπεντάνιο	14,55	10,10	4,57	5,68



Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0 kGy	30 kGy	60 kGy	120 kGy
21,22	Στεατικό οξύ	28	55,77	17,03	22,18
22,61	Εικοσιεπτάνιο	-	4,04	-	2,71
23,21	Εικοσιεξάνιο	1,78	5,19	2,70	3,14
27,86	4-4'-δι-βρωμο-τρι-φαινυλ- αμινη	6,11	1,54	4,68	3,36
33,53	τρεις(2,4-δι-τερτ-βουτυλ- φαινυλ) εστέρας του φωσφορώδους οξέος (Irgafos 168)	393,33	144,13	9,04	-

**Χκ:** Χρόνος κατακράτησης, **IS:** Εσωτερικό πρότυπο

Στις μη ακτινοβολημένες με ακτινοβολία γ σύριγγες προσδιορίστηκαν δεκατρείς ενώσεις, ενώ στις σύριγγες που ακτινοβολήθηκαν σε 30 kGy, 60 kGy και 120 kGy βρέθηκαν 21, 20 και 21 ενώσεις αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 18** παρατηρείται ότι οι σημαντικότερες ενώσεις που σχηματίστηκαν ή αυξήθηκαν σε δόση 30 kGy ήταν οι εξής: 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο, 3,5 διμεθυλ-βενζοϊκό οξύ, δι-τερτ-βουτυλ-χλωρο-βενζόλιο, 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη, τετρα-αιθυλ-δι-χλωρο-βενζόλιο, δι-ισοβουτυλικός φθαλικός εστέρας, παλμιτικό οξύ, στεατικό οξύ, και διάφοροι υδρογονάνθρακες. Οι ενώσεις αυτές υπήρχαν και όταν η δόση αυξήθηκε σε 60 και 120 kGy.

Δύο από αυτές τις ενώσεις είναι προϊόντα αποικοδόμησης που αντιοξειδωτικού Irgafos 168 (τρεις(2,4-δι-τερτ-βουτυλ-φαινυλ) εστέρας του φωσφορώδους οξέος). Τα προϊόντα αυτά είναι τα εξής: 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο, (11.07 min) και 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη (14,45 min) (Buchalla και συν. 2006).

Παρατηρείται μία συνεχής μείωση της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού Irgafos 168 με αύξηση της δόσης ακτινοβολίας έως και τα 60 kGy ενώ όταν η δόση ακτινοβολίας φτάνει τα 120 kGy το πρόσθετο αυτό έχει καταστραφεί εντελώς.



Μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα πολυαιθυλενίου τα οποία υποβλήθηκαν σε ακτινοβολία ηλεκτρονίων χρησιμοποιώντας διάφορες συγκεντρώσεις οξυγόνου (0, 1, 2, 3, 4, 5 και 21 %), έδειξε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου είχε ως συνέπεια την αύξηση των ποσοτήτων διαφόρων προϊόντων όπως είναι οι αλδεΐδες και οι κετόνες (Azuma και συν. 1983).

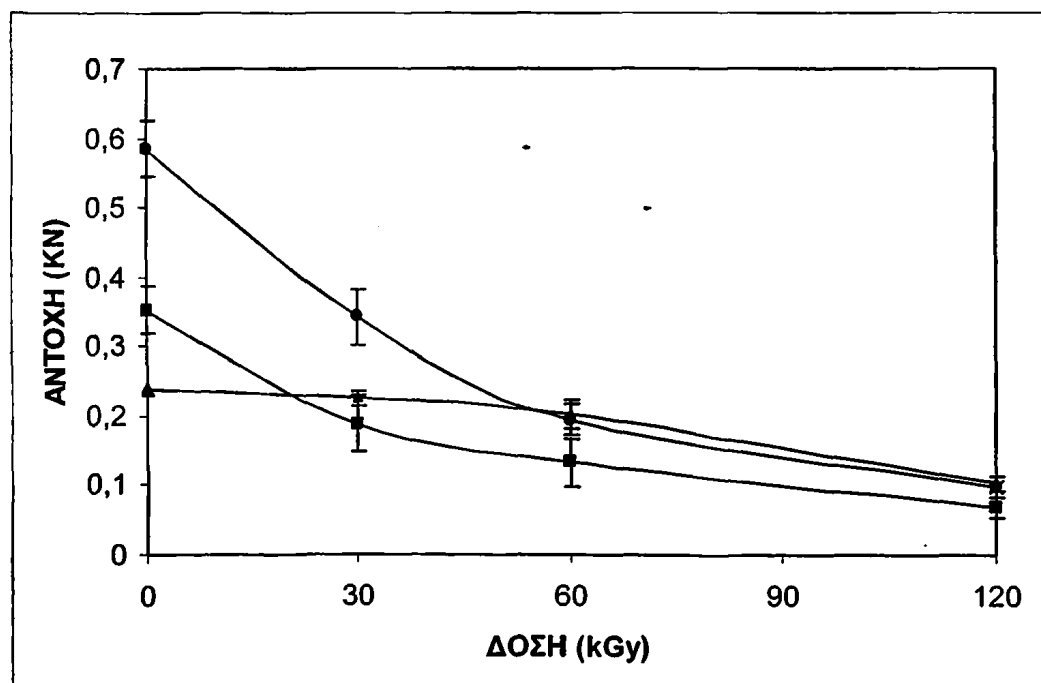
Αντίστοιχη μελέτη της παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης όπου να χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία  $\gamma$  απουσία οξυγόνου, δεν έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία.



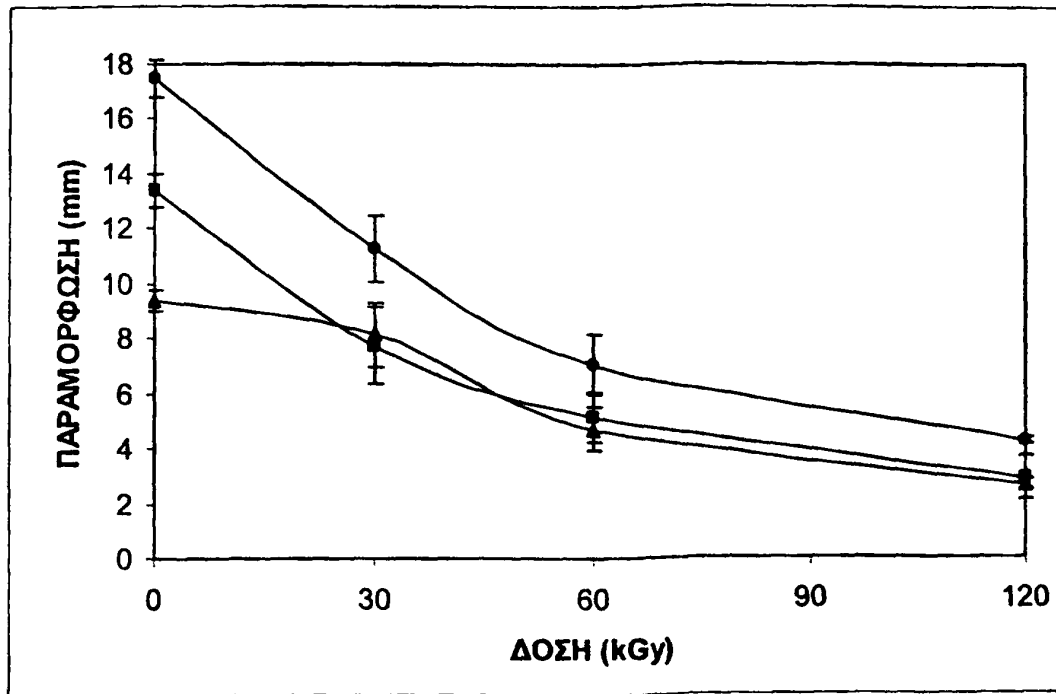
### IV.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ) ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP.

#### IV.3.1. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.

Στα Σχήματα 37 και 38 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων συμπίεσης. Η σχέση της δόσης ακτινοβολήσης και της αντοχής στη συμπίεση φαίνεται στο Σχήμα 37.



**Σχήμα 37:** Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στην αντοχή στη συμπίεση. Σύριγγες χωρητικότητας:  
(●) 10 ml, (■) 5 ml και (▲) 2,5ml.



**Σχήμα 38:** Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης.  
Σύριγγες χωρητικότητας: (●) 10 ml, (■) 5 ml και (▲) 2,5ml.

Στο **Σχήμα 38** δίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (30, 60 και 120 kGy) στην παραμόρφωση (επιβράχυνση) στο όριο θραύσης.

Στο **Σχήμα 37** παρατηρείται ότι η αντοχή στο όριο θραύσης μειώνεται καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολίας. Η μείωση αυτή είναι περίπου 41 % για τις σύριγγες χωρητικότητας 10 ml, 47 % για τις σύριγγες χωρητικότητας 5 ml και 6 % για τις σύριγγες χωρητικότητας 2,5 ml που ακτινοβολήθηκαν σε 30 kGy, ενώ όταν η δόση ακτινοβολίας έφτασε τα 120 kGy τα αντίστοιχα ποσοστά μείωσης ήταν 83 %, 81 % και 57 %.

Καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολίας παρατηρείται μείωση του εκατοστιαίου ποσοστού παραμόρφωσης στο όριο θραύσης των συριγγών (**Σχήμα 38**). Έπειτα από ακτινοβολία των συριγγών με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόση 30 kGy παρατηρείται μείωση του εκατοστιαίου ποσοστού παραμόρφωσης στο όριο θραύσης των συριγγών σε ποσοστό 35 % για τις σύριγγες χωρητικότητας 10 ml, 42 % για τις σύριγγες χωρητικότητας 5 ml και 13 % για τις σύριγγες χωρητικότητας 2,5 ml. Τα

αντίστοιχα ποσοστά έπειτα από ακτινοβόληση των συριγγών σε δόση 120 kGy ήταν 76 %, 81 % και 71 %.

Ο Zenkiewich (2004) παρατήρησε ότι η ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε διάφορες δόσεις (25, 50, 100, 200 kGy) είχε ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων τριών διαφορετικών φιλμ (LDPE, BOPP και PET).

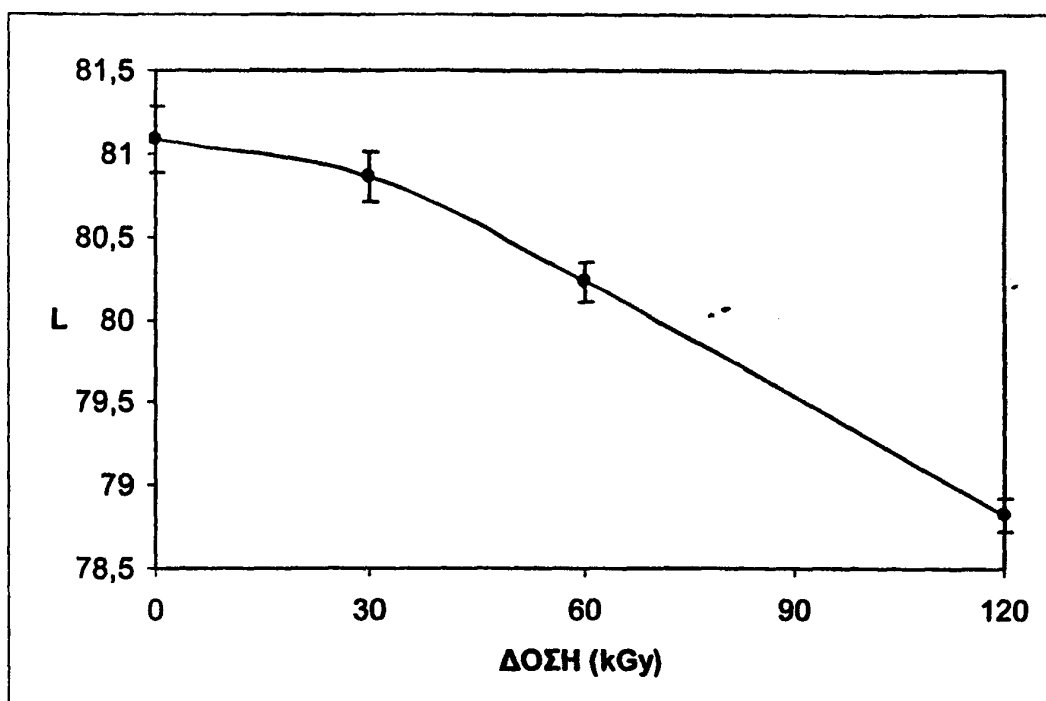
Επίσης, ο Wilski (1987) αναφέρει ότι οι μηχανικές ιδιότητες δειγμάτων πολυπροπυλενίου υποβαθμίστηκαν έπειτα από ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόση ίση με 10 kGy.

Τέλος, οι Grosu και συν. (2003) ακτινοβολώντας δείγματα πολυπροπυλενίου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε διάφορες δόσεις (50, 100 και 150 kGy) παρατήρησαν μείωση της επιμήκυνσης στο όριο θραύσης σε μεγάλο βαθμό.



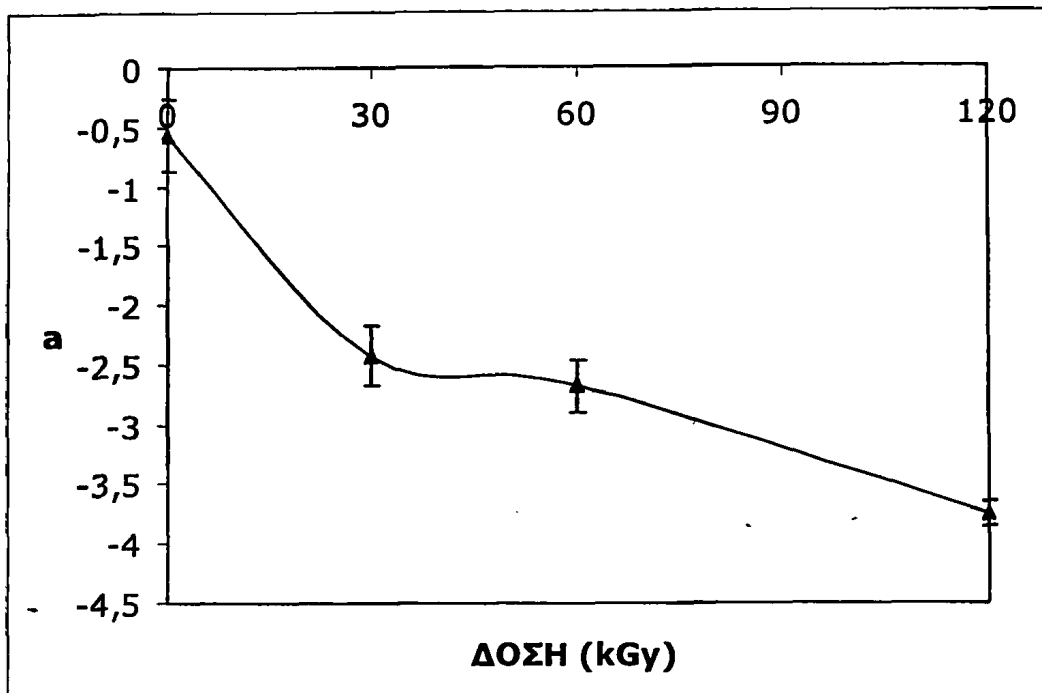
#### IV.3.2. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στο χρώμα της πρώτης ύλης συριγγών πολυπροπυλενίου.

Η επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στις τιμές L, a και b του χρώματος της σύριγγας φαίνεται στα Σχήματα 39, 40 και 41 αντίστοιχα.

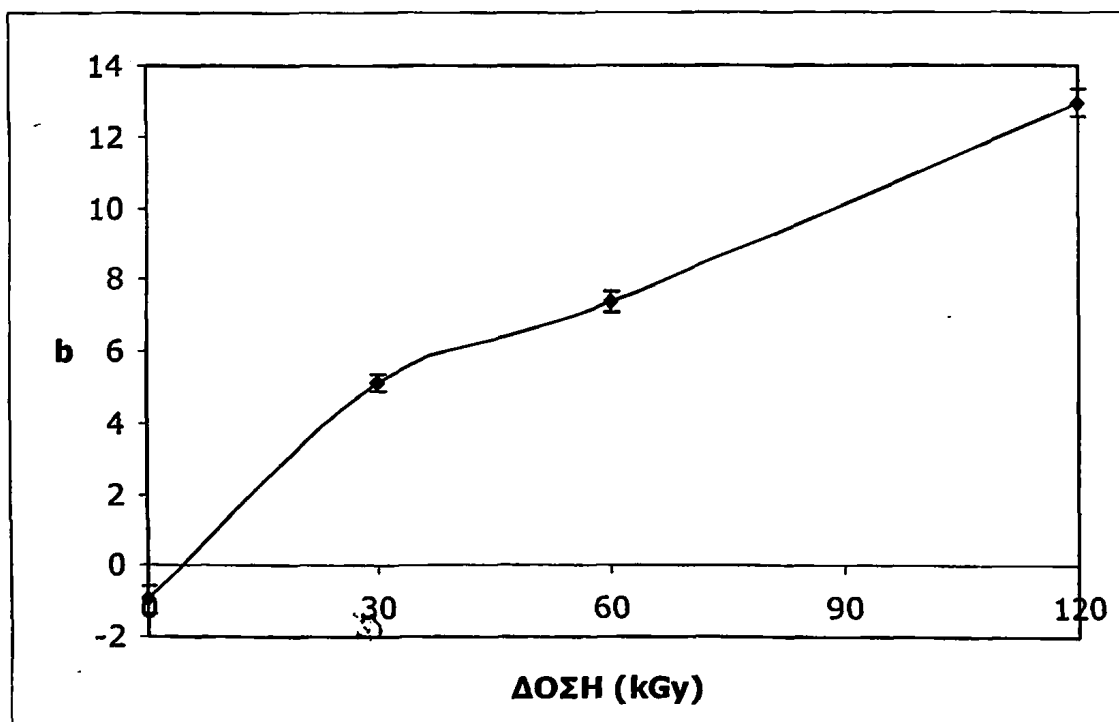


**Σχήμα 39:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στην τιμή L του χρώματος της σύριγγας.





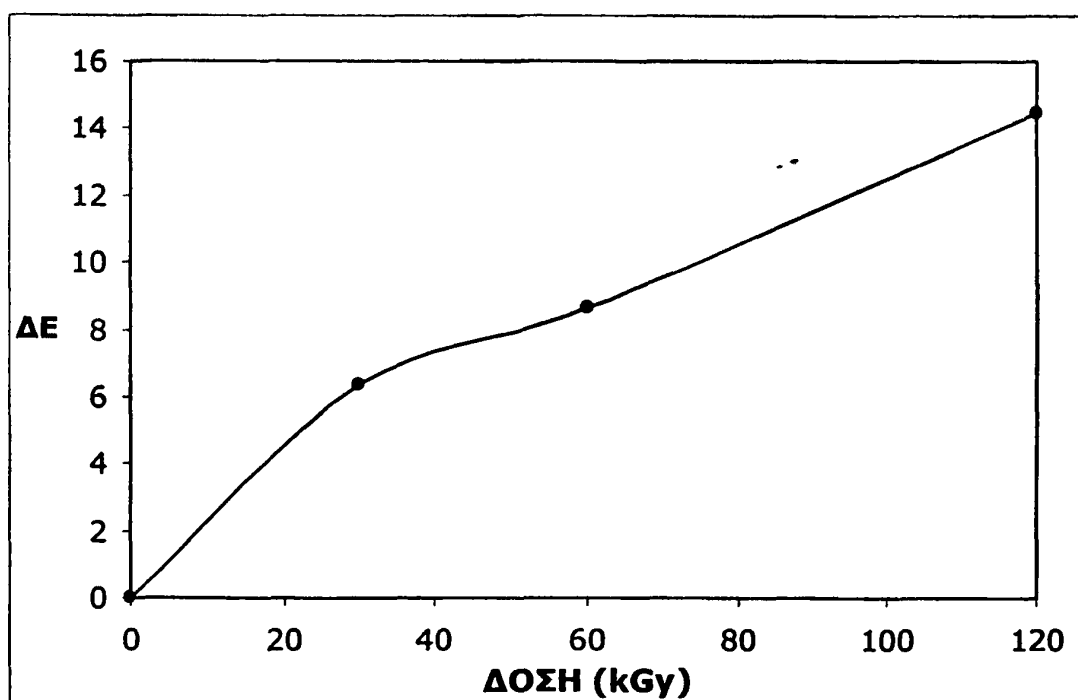
**Σχήμα 40:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στην τιμή a του χρώματος της σύριγγας.



**Σχήμα 41:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στην τιμή b του χρώματος της σύριγγας.



Η τιμή του συντελεστή  $L$  (**Σχήμα 39**) μειώνεται αυξάνοντας την δόση της ακτινοβολίας, άρα τα ακτινοβολημένα δείγματα φαίνονται λιγότερο φωτεινά σε σύγκριση με τα μη ακτινοβολημένα δείγματα. Ταυτόχρονα η ακτινοβολία προκάλεσε μείωση στις τιμές του συντελεστή  $a$  (**Σχήμα 40**). Αντίθετα, τα δεδομένα στο **Σχήμα 41** παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις τιμές του συντελεστή  $b$  μεταξύ των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων. Οι τιμές του συντελεστή  $b$  αυξάνονται καθώς αυξάνεται η δόση της ακτινοβολίας. Κατά συνέπεια, τα ακτινοβολημένα δείγματα εμφανίζονται πιο κίτρινα και πιο πράσινα σε σχέση με τα μη ακτινοβολημένα δείγματα.



**Σχήμα 42:** Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στην τιμή του δείκτη της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος.

Στο **Σχήμα 42** φαίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στην τιμή του  $\Delta E$  (δείκτης της συνολικής μεταβολής του χρώματος, μεταξύ των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων).

Από το **Σχήμα 42** προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ακτινοβολία ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) προκαλεί αύξηση της τιμής του δείκτη



της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος. Συνεπώς, όσο πιο πολύ αυξάνεται η δόση της ακτινοβολίας τόσο περισσότερο κίτρινο γίνεται το χρώμα του ακτινοβολημένου δείγματος σε σχέση με το δείγμα μάρτυρα (μη ακτινοβολημένο).

Η χρήση παρεμποδισμένων αμινών (hindered amines) σε συνδυασμό με κάποιο αντιοξειδωτικό, έχει ως αποτέλεσμα μικρότερης έντασης αποχρωματισμό του πολυπροπυλενίου σε σχέση με τις παρεμποδισμένες φαινόλες (hindered phenols) (Strengrevics και Cooper 1989, Shamshad και Basfar 2000).

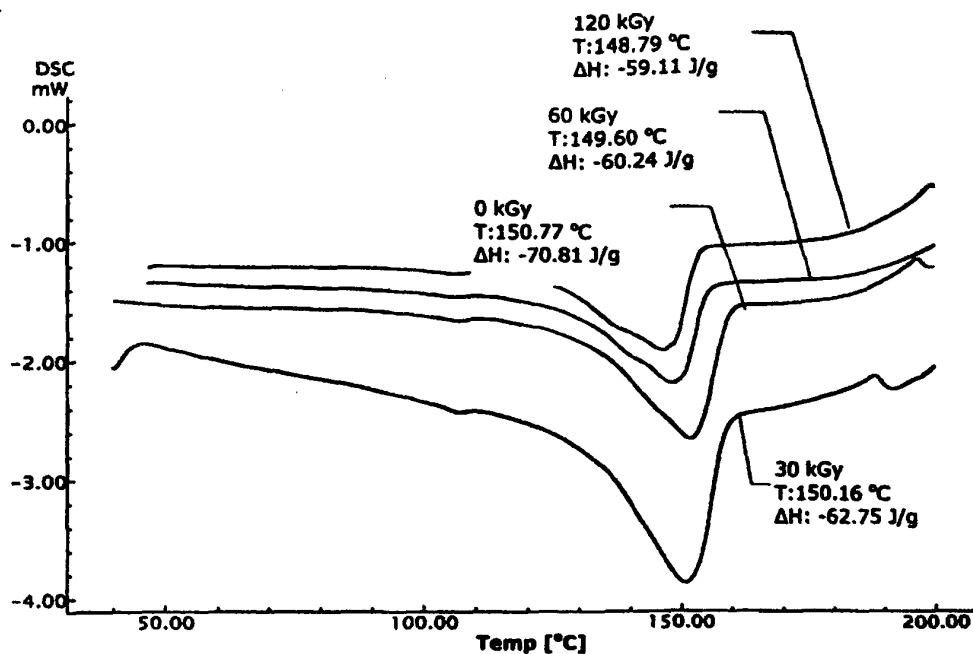
Τέλος, κιτρίνισμα παρατήρησαν και οι Aymes-Chodur και συν. (2006) έπειτα από έκθεση μεμβρανών πολυπροπυλενίου σε ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία αέρα.

#### **IV.3.3. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στις θερμικές ιδιότητες των συριγγών πολυπροπυλενίου.**

Χαρακτηριστικά θερμογράμματα για τα μη ακτινοβολημένα με  $\gamma$ - και τα ακτινοβολημένα με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (30, 60 και 120 kGy) δείγματα δίνονται στο **Σχήμα 43**.

Τόσο τα μη ακτινοβολημένα όσο και τα ακτινοβολημένα δείγματα παρουσιάζουν μόνο μια κορυφή τήξης γεγονός που φανερώνει ότι το συγκεκριμένο δείγμα PP χαρακτηρίζεται μόνο από μια κρυσταλλική μορφή.





**Σχήμα 43:** Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στα θερμογράμματα μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων (0 kGy, 30 kGy, 60 kGy και 120 kGy) συριγγών χωρητικότητας 10 ml.

Οι τιμές της θερμοκρασίας, ενθαλπίας τήξης και της % μεταβολής της κρυσταλλικότητας συνοψίζονται στον Πίνακα 19.



ακτινοβόλησης αυξάνεται. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία τήξης των συριγγών χωρητικότητας 10 ml μειώθηκε κατά την ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων από 151,47 °C (0 kGy) σε 150,29 °C (30 kGy), 149,44 °C (60 kGy) και 149,09 °C (120 kGy).

Η ακτινοβολία ηλεκτρονίων προκάλεσε επίσης μείωση και στις απόλυτες τιμές τις ενθαλπίας τήξης. Έτσι, ενώ για τις μη ακτινοβολημένες σύριγγες χωρητικότητας 10 ml η μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) ήταν 70,26 J/g, για τα δείγματα που ακτινοβολήθηκαν με δόση 30 kGy ήταν 61,23 J/g, ενώ για εκείνα που ακτινοβολήθηκαν σε δόσεις 60 και 120 kGy ήταν 57,92 και 56,38 J/g αντίστοιχα.

Το γεγονός ότι η ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_{\text{τήξης}}$ ) μειώνεται, έχει σαν άμεσο αποτέλεσμα την μείωση της κρυσταλλικότητας λόγω ακτινοβόλησης. Έτσι, το πολυμερές γίνεται πιο άμορφο κατά την ακτινοβόληση. Η υποβάθμιση αυτή γίνεται πιο έντονη από την παρουσία αέρα. Η μείωση της κρυσταλλικότητας των συριγγών χωρητικότητας 10 ml έφτασε το 12,85 % έπειτα από δόση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ίση με 30 kGy, το 17,56 % έπειτα από 60 kGy και τέλος το 19,76 % στα 120 kGy.

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με αυτά των Yagoubi και συν. (1999), οι οποίοι παρατήρησαν μείωση της κρυσταλλικότητας συριγγών πολυπροπυλενίου σε ποσοστό 6,25 % στις σύριγγες που εκτίθενται σε ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία αέρα σε δόση ίση με 150 kGy. Οι ίδιοι ερευνητές παρατήρησαν μείωση της θερμοκρασίας καθώς και της ενθαλπίας τήξης με αύξηση της δόσης της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων.

Οι Strengrevics και Cooper (1989) και οι Shamshad και Basfar (2000) αναφέρουν ότι ο συνδυασμός παρεμποδισμένων αμινών (hindered amines) με κάποιο αντιοξειδωτικό προσφέρουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα στο πολυπροπυλένιο, συγκριτικά με τις παρεμποδισμένες φαινόλες (hindered phenols).

Τέλος, οι Aymes-Chodur και συν. (2006) αναφέρουν την μείωση της θερμοκρασίας τήξης δειγμάτων πολυπροπυλενίου έπειτα από έκθεσή τους σε ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία αέρα. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της δόσης ακτινοβολίας από 25 σε 150 kGy σημειώθηκε μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασία τήξης.

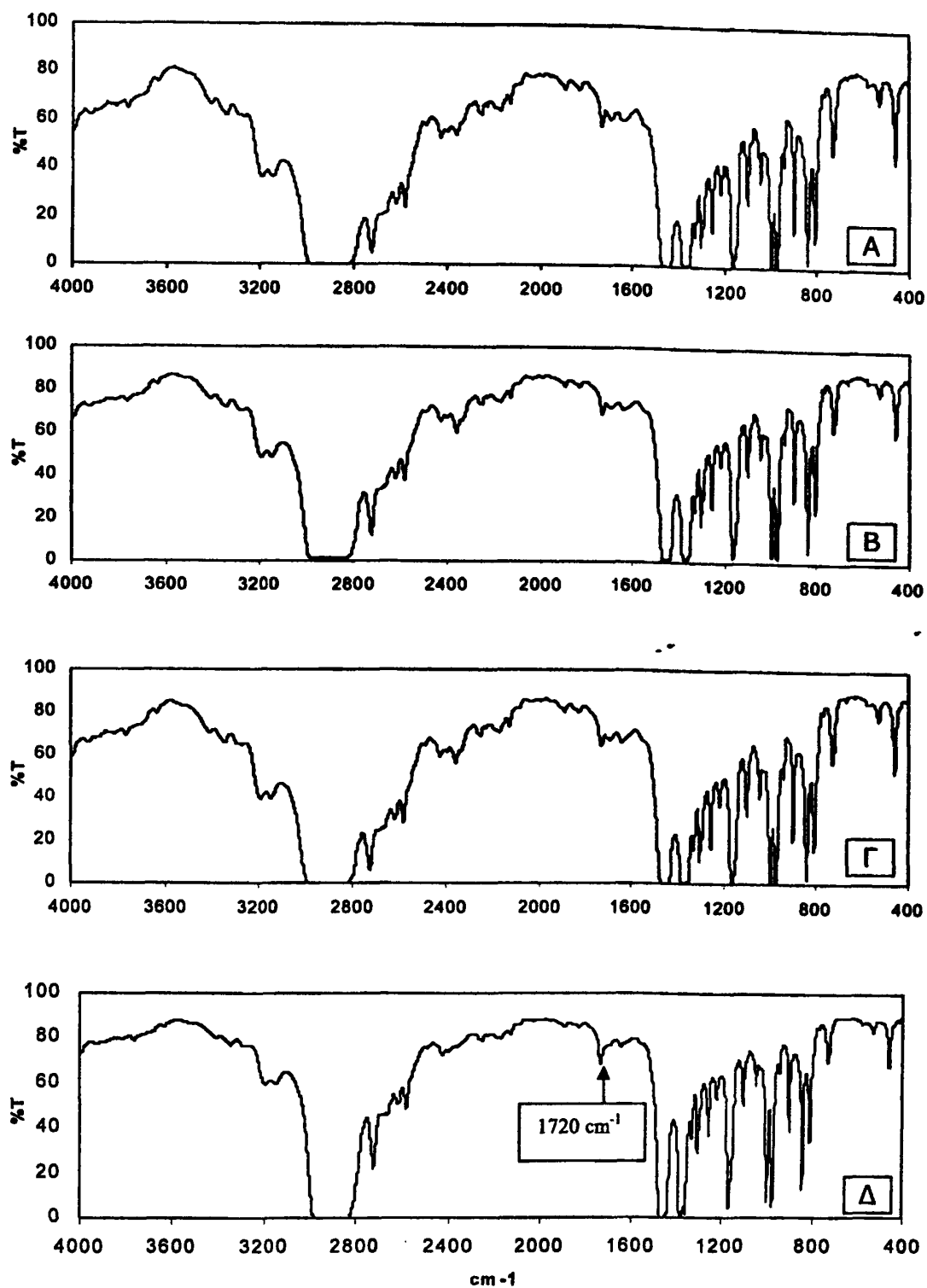


#### IV.3.4. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου.

Στο **Σχήμα 44** παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα FTIR των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων σε 30, 60 και 120 kGy. Όπως φαίνεται (**Σχήμα 44**) υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, η ακτινοβολία ηλεκτρονίων είχε επιπτώσεις στη μοριακή δομή των δειγμάτων PP. Παρατηρείται λοιπόν μια σταθερή αύξηση της κορυφής στα  $1720\text{ cm}^{-1}$  που αποδεικνύει τον σχηματισμό των ομάδων καρβονυλίων που αντιστοιχούν στην παραγωγή των αλδεϋδών και των κετονών.

Τα παρόντα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με εκείνα των Grosu και συν. (2003) οι οποίοι αναφέρουν ότι η μεγαλύτερη διαφορά που εμφανίζεται στα φάσματα FTIR έπειτα από ακτινοβολία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (50, 100 και 150 kGy) συμπολυμερούς PP / EPDM, είναι στα  $1720\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί σε ομάδες καρβονυλίου.





**Σχήμα 44:** Φάσματα FTIR μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων σε διάφορες δόσεις ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (A) 0 kGy, (B) 30 kGy, (Γ) 60 kGy και (Δ) 120 kGy.



Οι Hassanpour και Khouliou (2003) ανέφεραν ότι μετά από ακτινοβόληση ηλεκτρονίων σε PE το οποίο είχε υποστεί crosslinking σε δόσεις  $\geq 80$  kGy, εκτός από ομάδες καρβονυλίων ( $>C=O$ ) εμφανίστηκαν επίσης και ομάδες υδροξυλίου ( $-OH$ ).

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Hassanpour και Khouliou (2003) που εκτός από το  $>C=O$ , παρατήρησαν σχηματισμό ομάδων  $-OH$  μετά από την ακτινοβόληση με ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων σε PE το οποίο έχει υποστεί crosslinking σε δόσεις μεγαλύτερες ή ίσες με 80 kGy.

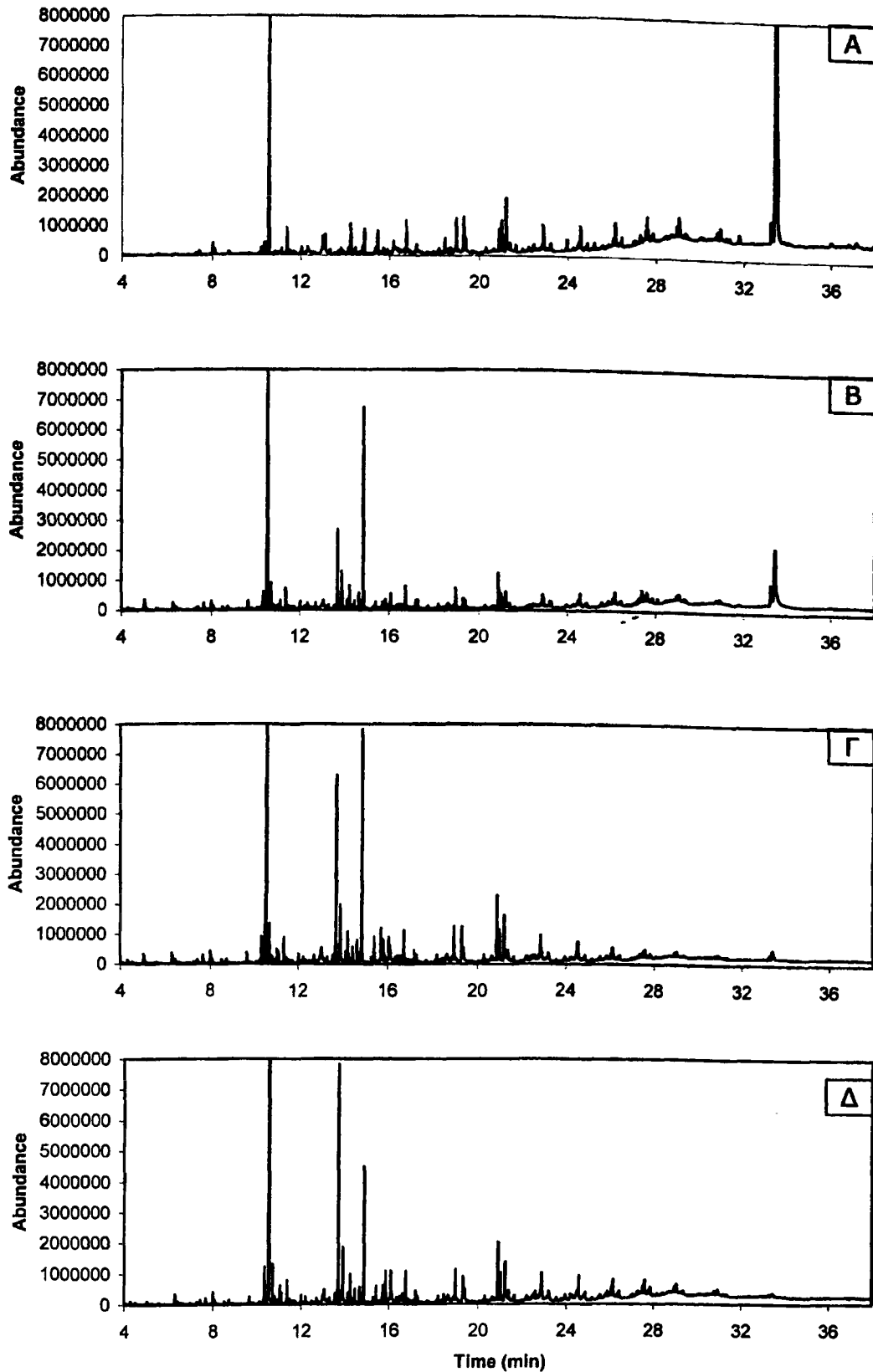
Οι Banik και συν. (1998) έπειτα από ακτινοβόληση συμπολυμερούς με ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου σε δόση ίση με 50 kGy παρατήρησαν εμφάνιση κορυφής στα  $1740\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί στην καρβονυλομάδα.

Τέλος, οι Golden και Hazeel (1963) αναφέρουν την εμφάνιση κορυφής στα  $1732\text{ cm}^{-1}$  έπειτα από ακτινοβόληση πολυανθρακικών μεμβρανών παρουσία αέρα.

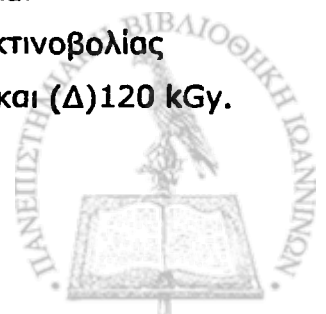
#### **IV.3.5. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου.**

Αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα GC-MS μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (30, 60 και 120 kGy) παρουσιάζονται στο **Σχήμα 45**.





**Σχήμα 45:** Χρωματογραφήματα GC-MS μη εκτεθειμένων και εκτεθειμένων δειγμάτων σε διάφορες δόσεις ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (Α)0 kGy, (Β)30 kGy, (Γ)60 kGy και (Δ)120 kGy.



Από την σύγκριση των χρωματογραφημάτων (Α), (Β), (Γ) και (Δ) του **Σχήματος 45**, προκύπτει ότι κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης ορισμένες ενώσεις (αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές κ.α.) παρούσες στις μη ακτινοβολημένες σύριγγες διασπώνται ενώ η διάσπαση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό διαφόρων προϊόντων (προϊόντα ραδιόλυσης) με κυριότερα διάφορους υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα. Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα, τα ποσά των προϊόντων ραδιόλυσης αυξήθηκαν καθώς αυξανόταν η δόση ακτινοβολίας.

Στον **Πίνακα 20** δίνονται οι ενώσεις που προσδιορίζονται ημιποσοτικά για τις μη ακτινοβολημένες και τις ακτινοβολημένες (30, 60 και 120 kGy) σύριγγες PP. Από τον πίνακα αυτό φαίνεται πως τα αντιοξειδωτικά και οι σταθεροποιητές που ήταν παρόντα στις μη ακτινοβολημένες σύριγγες, διασπάστηκαν κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης.

Οι ενώσεις που εμφανίστηκαν στα μη ακτινοβολημένα δείγματα ήταν το HALS (hindered amine light stabilizer), το Irgafos 168 (τρις(2,4-δι-τερτ-βουτυλ-φαινολ-εστέρας του φωσφορώδους οξέος), η 2-αιθυλοφαινόλη, το 8-ακετοξυ-2-χλωρο-5,6,7,8 tetrahydroquinoline, το παλμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ. Τόσο το HALS όσο και το Irgafos 168 εμφανίστηκαν στα ακτινοβολημένα δείγματα καθώς τα δείγματα περιείχαν αυτές τις δύο ενώσεις. Οι σύριγγες περιέχουν επίσης στεατικό ασβέστιο (calcium stearate) που μπορεί να εξηγήσει την ύπαρξη του στεατικού οξέος στα μη ακτινοβολημένα δείγματα. Όσο για το παλμιτικό οξύ, μπορεί να εμφανιστεί καθώς χρησιμοποιείται ευρέως ως λιπαντικό στη βιομηχανία.



**Πίνακας 20.** Προϊόντα ραδιόλυσης μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (30, 60 και 120 kGy) δειγμάτων.

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0 kGy	30 kGy	60 kGy	120 kGy
5,06	1,3 διχλωρο-2-προπανόνη	-	7,06	2,52	-
5,62	3,3,3 τριχλωρο-2-μεθυλ-προπένιο	-	3,22	2,01	-
6,45	1,1,3-τριχλωρο-2-πεντανόνη	-	-	0,52	0,43
10,37	2-αιθυλ-φαινόλη	6,22	6,92	5,10	7,55
10,58	HALS	135	128	83,3	86,9
10,74	3,4 δι-μεθυλ-φαινόλη	-	9,47	6,47	7,42
11,07	1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο	-	1,61	1,99	2,94
12,72	4-τερτ-βουτυλ-2-χλωροφαινόλη	-	2,54	-	1,62
13,06	3,5 διμεθυλ-βενζοϊκό οξύ	-	1,87	6,74	38,1
13,69	δι-τερτ-βουτυλο-χλωρο-βενζόλιο	-	25,1	26,8	40,3
14,16	2-χλωρο-6-(1,1 διμεθυλο-αιθυλο) φαινόλη	-	4,20	7,46	4,55
14,45	2,4 δι-τερτ-βουτυλο-φαινόλη	-	2,90	2,42	2,38
14,84	8-ακέτοξυ-2-χλωρο-3,5 διμεθυλο-βενζοϊκό οξύ	8,22	55,0	31,6	20,4
16,08	τετρα-αιθυλ-δι-χλωρο-βενζόλιο	-	8,66	7,02	10,4
18,47	Δι-ισοβουτυλ-φθαλικός εστέρας	-	-	0,62	2,02
19,33	Παλμιτικό οξύ	17	4,17	5,95	4,96
20,9	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (I.S.)	10,0	10,0	10,0	10,0
21,22	Στεατικό οξύ	28,0	6,94	10,0	9,00
22,61	Εικοσιεπτάνιο	-	-	1,41	2,25
33,53	Irgafos	393	62,1	4,18	

Χκ: Χρόνος κατακράτησης, IS: Εσωτερικό πρότυπο



Έπειτα από έκθεση των συριγγών σε δόση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ίση με 30 kGy, οι σημαντικότερες ενώσεις που σχηματίστηκαν ήταν η 1,3 διχλωρο-2-προπανόνη, το 3,3,3-τριχλωρο-2-μεθυλο-1-προπένιο, η 3,4 διμεθυλ-φαινόλη, το 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο, η 4 τερτ-βουτυλ-2-χλωροφαινόλη, το 3,5 διμεθυλ-βενζοϊκό οξύ, το δι-τερτ-βουτυλ-χλωρο-βενζόλιο, η 2-χλωρο-6-(1,1 διμεθυλαιθυλ) φαινόλη, η 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη, το 8 ακετοξυ-2-χλωρο-3,5-διμεθυλ-βενζοϊκό οξύ, το τετρααιθυλ-διχλωρο-βενζόλιο και το εικοσιπεντάνιο.

Οι σημαντικότερες ενώσεις που σχηματίστηκαν (εκτός από τις αναφερθείσες) σε δόση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ίση με 60 kGy και 120 kGy ήταν οι εξής: η 1,1,3-τριχλωρο-2-πεντανόνη, ο δι-ισοβουτυλοφθαλικός εστέρας. Μεταξύ των ενώσεων που αυξήθηκαν σε αυτή τη δόση ακτινοβολίας ήταν το 3,5-διμεθυλ-βενζοϊκό οξύ και το δι-τερτ-βουτυλ-χλωρο-βενζόλιο. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να θεωρηθούν επίσης ως προϊόντα αποικοδόμησης του Irgafos 168. Ο ρυθμός αποικοδόμησης του Irgafos 168 ήταν γρήγορος αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολίας ενώ σε 120 kGy η αποικοδόμηση ήταν πλήρης.

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 20** τα κυριότερα προϊόντα αποικοδόμησης του αντιοξειδωτικού Irgafos 168 που παράγονται κατόπιν ακτινοβολίας με ακτινοβολία ηλεκτρονίων είναι τα εξής: 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο (11,07 min) και 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη (14,45 min). Έτσι, καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολίας (30 kGy, 60 kGy και 120 kGy) η συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού Irgafos 168 μειώνεται συνεχώς και σε δόση ακτινοβολίας ίση με 120 kGy εξαφανίζεται. Ταυτόχρονα, η συγκέντρωση του 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζολίου (το οποίο εμφανίζεται στα 30 kGy) αυξάνεται, ενώ η συγκέντρωση της 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλης (η οποία επίσης εμφανίζεται στα 30 kGy) σημειώνει ελάχιστη μείωση στις μεγαλύτερες δόσεις.

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Buchalla και συν. (1993b), οι οποίοι αναφέρουν ότι έπειτα από ακτινοβολία δειγμάτων πολυπροπυλενίου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις που έφταναν τα 50 kGy, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης



του αντιοξειδωτικού Irgafos 168. Ταυτόχρονα παράχθηκε 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη.

Την ίδια ακριβώς τάση στις συγκεντρώσεις του Irgafos 168 και τον προϊόντων ραδιόλυσής του παρατήρησαν και οι Stoffers και συν. (2004) όταν ακτινοβόλησαν HDPE καθώς και LDPE σε δόσεις των 29 και 54 kGy.

Επίσης, οι Bourges και συν. (1992a) αναφέρουν ότι έπειτα από ακτινοβόληση δειγμάτων πολυπροπυλενίου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου σε διάφορες δόσεις (2, 5, 10 και 25 kGy) παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του Irgafos 168. Συγκεκριμένα έπειτα από δόση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ίση με 25 kGy η συγκέντρωση του Irgafos 168 μειώθηκε κατά 90 %. Ταυτόχρονα με την μείωση αυτή, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης της 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλης σαν υποπροϊόν του Irgafos 168.

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Allen και συν. (1990) οι οποίοι παρατήρησαν μείωση της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού Irgafos 168, όταν διάφορα υλικά τα οποία το περιείχαν υποβλήθηκαν σε ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε διάφορες δόσεις (1, 5, 10, 25 και 50 kGy).

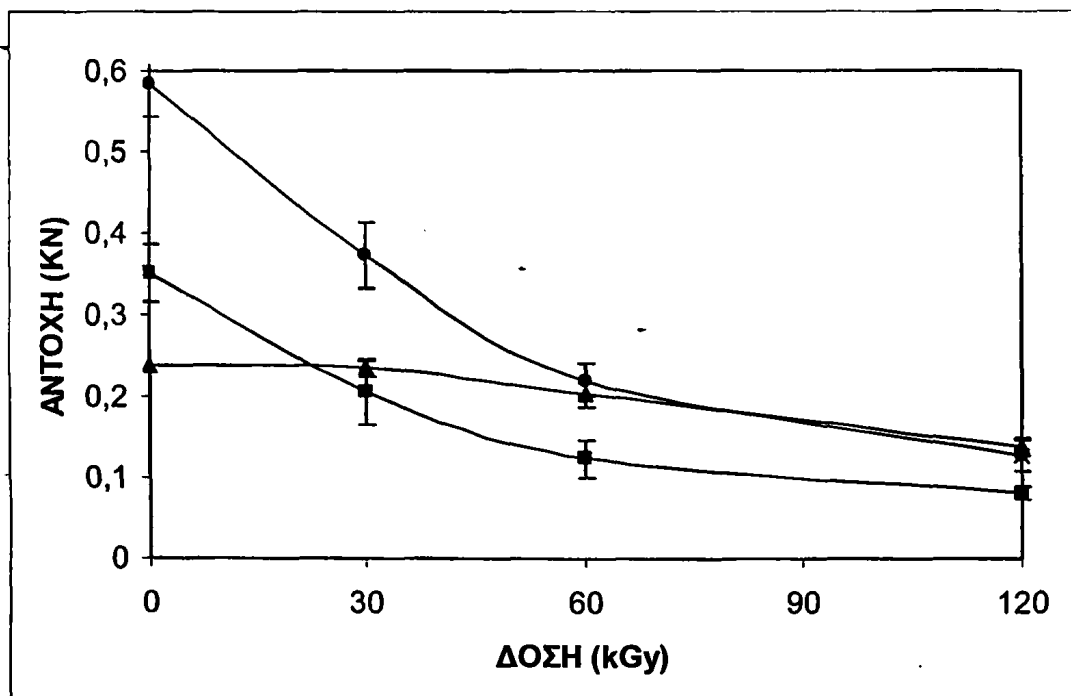
Τέλος, σε δείγματα πολυπροπυλενίου που περιείχαν Irgafos 168 και ακτινοβολήθηκαν με ακτινοβολία ηλεκτρονίων, ανιχνεύθηκαν το 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο και η 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη ως παραπροϊόντα του Irgafos 168 (Marque και συν. 1998, Garde και συν. 2001, Krzymien και συν. 2001).



#### IV.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ΥΠΟ ΚΕΝΟ) ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP.

##### IV.4.1. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.

Στα **Σχήματα 46** και **47** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων συμπίεσης. Η σχέση της δόσης ακτινοβολήσης και της αντοχής στη συμπίεση φαίνεται στο **Σχήμα 46**.

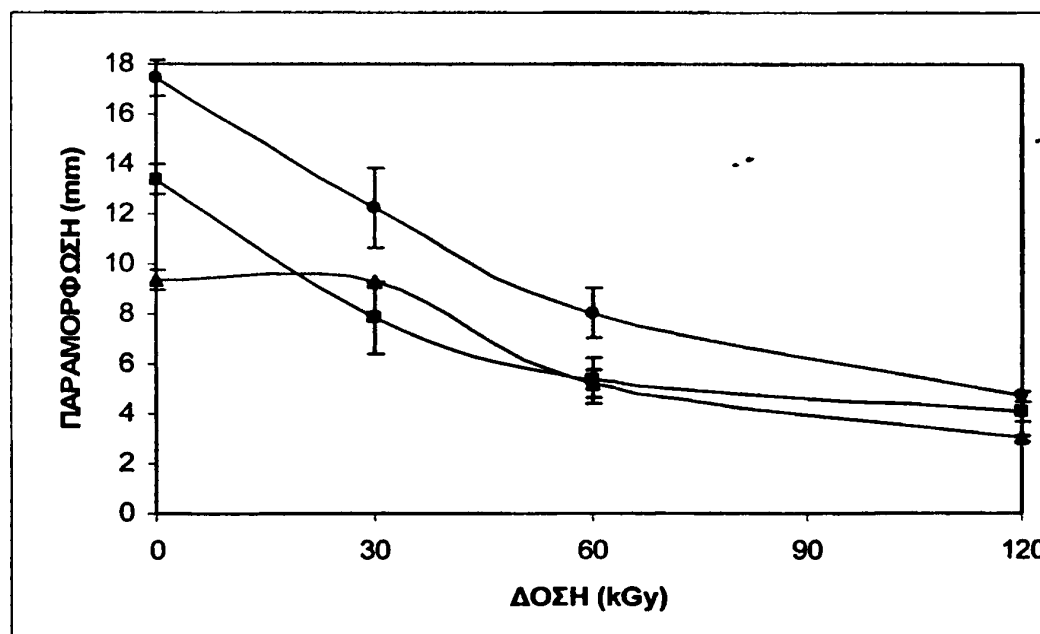


**Σχήμα 46:** Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στην αντοχή στη συμπίεση. Σύριγγες χωρητικότητας: (●) 10 ml, (■) 5 ml και (▲) 2,5ml.

Η αντοχή στην συμπίεση των συριγγών ελαττώνεται καθώς η δόση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υπό συνθήκες κενού αυξάνεται (**Σχήμα 46**).

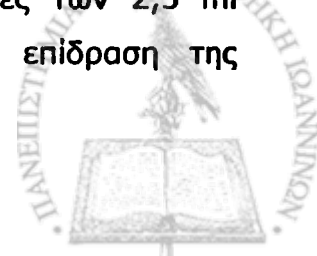


Η μείωση αυτή κυμαίνονταν περίπου στα ίδια ποσοστά για τις σύριγγες χωρητικότητας 10 και 5 ml, όπου τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 36 % και 42 % έπειτα από ακτινοβόληση υπό συνθήκες κενού με 30 kGy ακτινοβολίας ηλεκτρονίων. Οι σύριγγες χωρητικότητας 2,5 ml όμως, δεν παρουσίασαν τόσο έντονη μείωση. Πιο συγκεκριμένα η αντοχή στην συμπίεση των συριγγών αυτών μειώθηκε κατά μόλις 2 %. Θα πρέπει να σημειωθεί βέβαια, ότι όταν η δόση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων αυξήθηκε σε 60 και 120 kGy η μείωση της αντοχής στην συμπίεση των συγκεκριμένων συριγγών ήταν σημαντική και συγκεκριμένα άγγιζε το 15 % και 43 % αντίστοιχα.



**Σχήμα 47:** Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης  
Σύριγγες χωρητικότητας: (●) 10 ml, (■) 5 ml και (▲) 2,5ml.

Στο **Σχήμα 47** δίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (30, 60 και 120 kGy) στην παραμόρφωση (επιβράχυνση) στο όριο θραύσης. Παρατηρείται μείωση της παραμόρφωσης στο όριο θραύσης στις υψηλότερες δόσεις ακτινοβολίας. Τα ποσοστά της μείωσης αυτής είναι περίπου 30 % για τις σύριγγες χωρητικότητας 10 ml και 41 % για τις σύριγγες χωρητικότητας 5 ml. Όσον αφορά τις σύριγγες των 2,5 ml παρουσιάζεται η ίδια τάση που παρατηρήθηκε στην επίδραση της





ακτινοβολίας στην αντοχή στην συμπίεση. Δηλαδή, η μείωση έπειτα από 30 kGy ήταν μικρή (μόλις 2 %), ενώ έπειτα από 60 kGy και 120 kGy ήταν 45 % και 68 % αντίστοιχα.

Ο ρόλος του οξυγόνου στην επίδραση της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών είναι πολύ σημαντικός. Η παρουσία οξυγόνου έχει επιπτώσεις ακόμη και μετά την ακτινοβόληση στις μηχανικές ιδιότητες του πλαστικού, καθώς δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες οι οποίες προκαλούν γήρανση (ageing) του πλαστικού (Γούλας 1997).

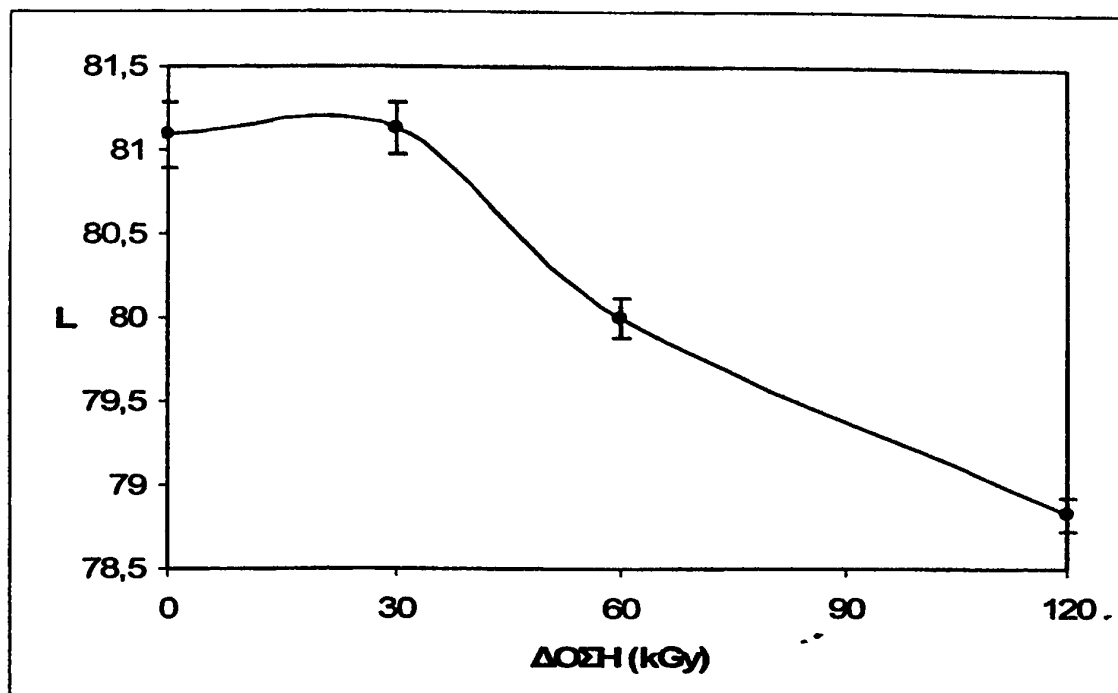
Αντίστοιχες μελέτες επίδρασης της ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες πολυμερικών υλικών υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό) δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία.

#### **IV.4.2. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στο χρώμα της πρώτης ύλης συριγγών πολυπροπυλενίου.**

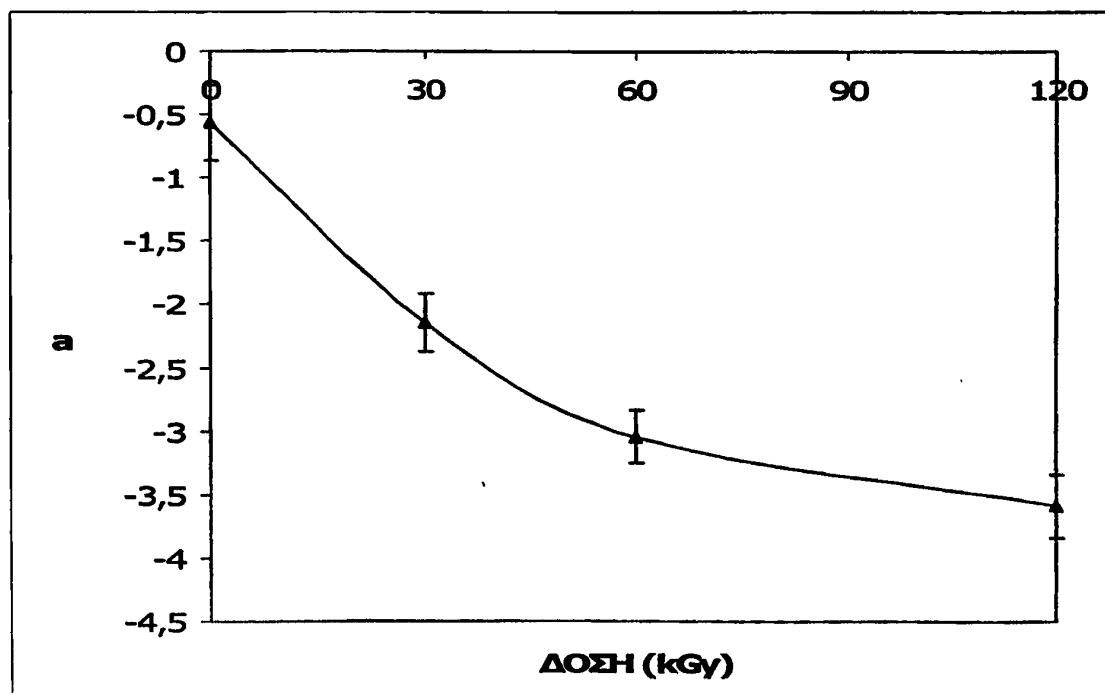
Η επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στις τιμές L, a και b του χρώματος της σύριγγας φαίνεται στα **Σχήματα 48, 49 και 50** αντίστοιχα.

Η επεξεργασία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων απουσία οξυγόνου, γενικά μείωσε τις τιμές του συντελεστή L (συντελεστής φωτεινότητας) του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών (**Σχήμα 48**). Η μείωση αυτή οδηγεί σε ένα λιγότερο φωτεινό χρώμα. Συγκεκριμένα, η αρχική (0 kGy) τιμή του συντελεστή L ήταν 81,09, ενώ όταν τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ακτινοβόληση σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy η τιμή του συντελεστή L ήταν 81,13, 80,00 και 78,83 αντίστοιχα.

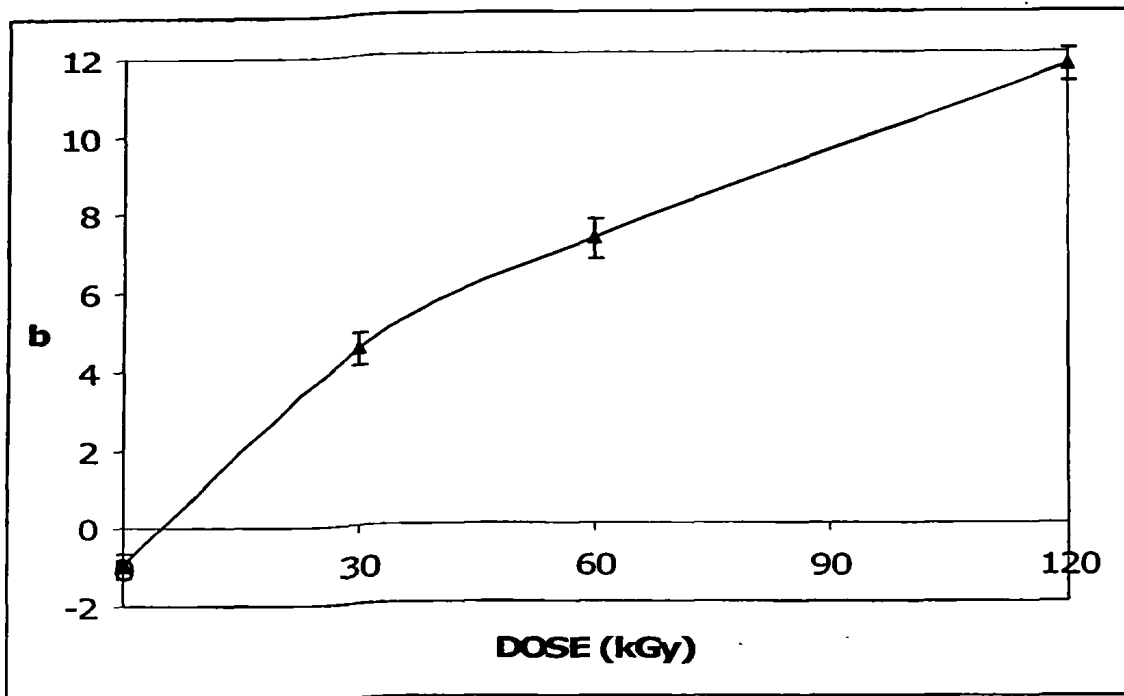




**Σχήμα 48:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στην τιμή L του χρώματος της σύριγγας.



**Σχήμα 49:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στην τιμή a του χρώματος της σύριγγας.



**Σχήμα 50:** Επίδραση της δόσης ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στην τιμή  $b$  του χρώματος της σύριγγας.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 49**, η τιμή του συντελεστή  $a$  (κόκκινο - πράσινο) μειώνεται επίσης με αύξηση της δόσης της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων μέχρι δόση ίση με 60 kGy, ενώ περαιτέρω αύξηση της δόσης ακτινοβολίας οδηγεί σε μείωση (- 0,565 σε 0 kGy, -2,140 σε 30 kGy, - 3,040 σε 60 kGy και -3,59 σε 120 kGy).

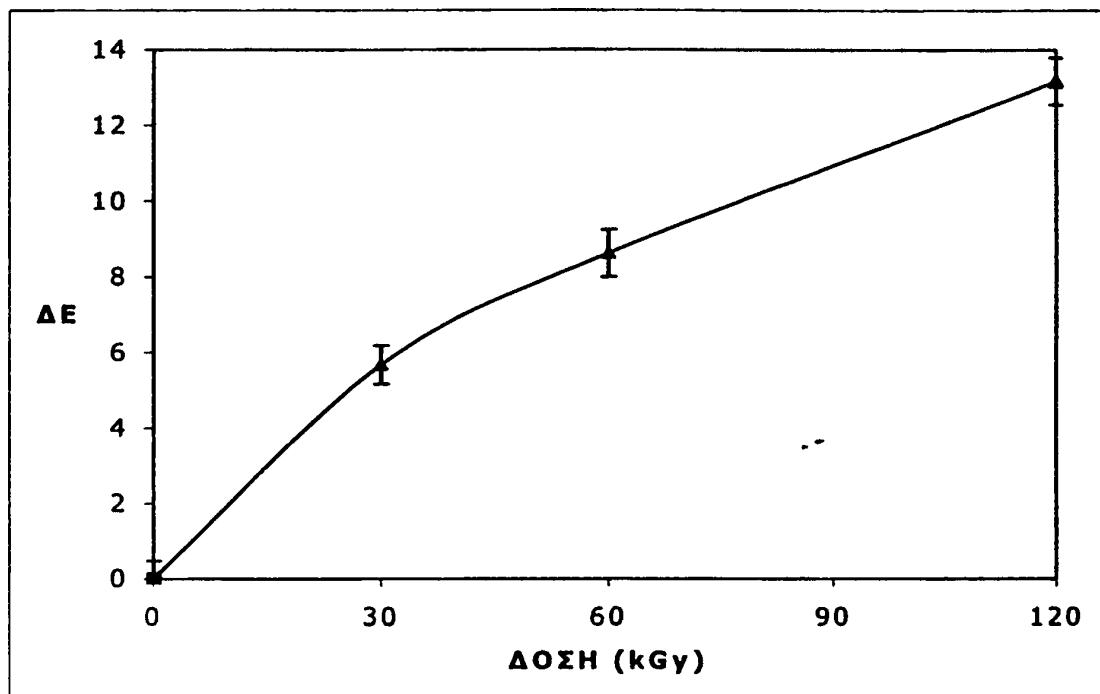
Σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών του συντελεστή  $b$  του χρώματος των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων παρατηρούνται στο **Σχήμα 50**. Η ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό συνθήκες κενού προκάλεσε αύξηση των τιμών του συντελεστή  $b$ . Η τιμή αυτή για τα μη ακτινοβολημένα δείγματα ήταν -0,955, έπειτα από δόση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ίση με 30 kGy αυξήθηκε σε 4,500 και έφτασε την τιμή 11,660 όταν η δόση στην οποία εκτέθηκαν τα δείγματα ήταν 120 kGy. Κατά συνέπεια τα δείγματα που ακτινοβολούνται με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό γίνονται πιο κίτρινα έναντι των μη ακτινοβολημένων δειγμάτων.

Στο **Σχήμα 51** φαίνεται η επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στην τιμή του ΔΕ (δείκτης της



συνολικής μεταβολής του χρώματος, μεταξύ των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων).

Καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολήσης αυξάνεται παράλληλα και η τιμή του συντελεστή  $\Delta E$  (5,68 στα 30 kGy, 8,62 στα 60 kGy και 13,17 στα 120 kGy).



**Σχήμα 51:** Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στην τιμή του δείκτη της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος.

#### IV.4.3. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στις θερμικές ιδιότητες των συριγγών πολυπροπυλενίου.

Οι τιμές της θερμοκρασίας, της ενθαλπίας τήξης και της % μεταβολής της κρυσταλλικότητας συνοψίζονται στον **Πίνακα 21**. Όπως φαίνεται καθώς η δόση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων αυξάνεται προκαλείται ταυτόχρονη μείωση τόσο της θερμοκρασίας τήξης ( $T_{\text{τήξης}}$ ) όσο και της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης ( $\Delta H_{\text{τήξης}}$ ) (σε απόλυτη τιμή). Έτσι, απαιτείται μικρότερη θερμοκρασία προκειμένου να τακεί το υλικό που έχει ακτινοβοληθεί σε σχέση με εκείνη του μη ακτινοβολημένου.



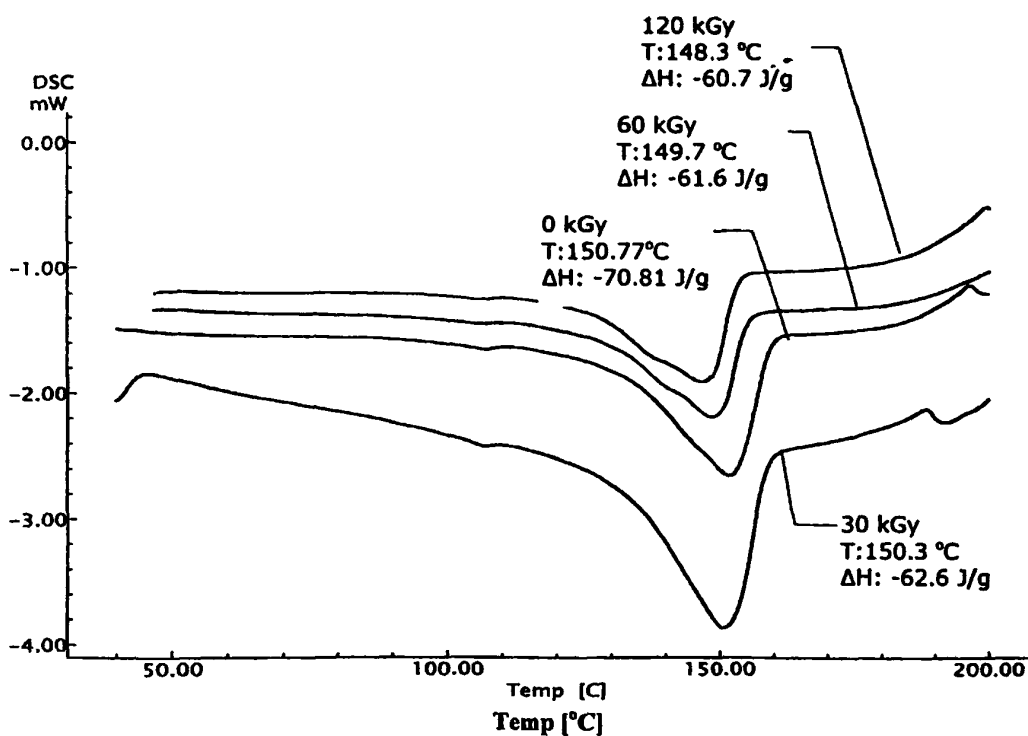
**Πίνακας 21.** Θερμική συμπεριφορά μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων (30, 60 και 120 kGy) δειγμάτων.

Δείγματα	$T_{\text{τήξης}}$ (°C)	$-\Delta H_{\text{τήξης}}$ (J/g)	% Ελάττωση του βαθμού κρυσταλλικότητας
Σύριγγες χωρητικότητας 10 ml/0 kGy	151,47 ± 0,09	70,26 ± 8,99	0,00
Σύριγγες χωρητικότητας 10 ml/30 kGy	150,3 ± 0,6	61,9 ± 3,1	11,95
Σύριγγες χωρητικότητας 10 ml/60 kGy	149,7 ± 0,3	60,9 ± 4,7	13,37
Σύριγγες χωρητικότητας 10 ml/120 kGy	148,8 ± 0,1	60,1 ± 7,3	14,51
Σύριγγες χωρητικότητας 5 ml/0 kGy	151,83 ± 0,11	71,02 ± 3,41	0,00
Σύριγγες χωρητικότητας 5 ml/30 kGy	150,4 ± 0,3	62,2 ± 6,4	12,39
Σύριγγες χωρητικότητας 5 ml/60 kGy	149,7 ± 0,1	62,8 ± 5,9	11,55
Σύριγγες χωρητικότητας 5 ml/120 kGy	148,3 ± 0,1	62,1 ± 9,1	12,54
Σύριγγες χωρητικότητας 2,5 ml/0 kGy	151,77 ± 0,10	70,62 ± 11,93	0,00
Σύριγγες χωρητικότητας 2,5 ml/30 kGy	150,2 ± 0,2	63,7 ± 10,7	9,78
Σύριγγες χωρητικότητας 2,5 ml/60 kGy	150,0 ± 0,9	61,1 ± 7,6	13,46
Σύριγγες χωρητικότητας 2,5 ml/120 kGy	147,5 ± 0,1	60,1 ± 6,3	14,87



Ταυτόχρονα η μείωση της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης ( $\Delta H_{\text{τήξης}}$ ) που λαμβάνει χώρα κατά την ακτινοβόληση, οδηγεί και σε αύξηση της εκατοστιαίας μεταβολής της κρυσταλλικότητας. Έτσι, καθώς η  $\Delta H_{\text{τήξης}}$  των συριγγών χωρητικότητας 10 ml μειώνεται (κατά απόλυτη τιμή) από 151,5 (0 kGy) σε 150,3 (30 kGy), 149,7 (60 kGy) και 148,8 (120 kGy), η εκατοστιαία μεταβολή της κρυσταλλικότητας αυξάνεται με αποτέλεσμα στα 30 kGy να είναι ίση με 11,95, στα 60 kGy 13,37 και στα 120 kGy 14,51.

Χαρακτηριστικά θερμογράμματα για τα μη ακτινοβολημένα και τα ακτινοβολημένα με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (30, 60 και 120 kGy) δείγματα δίνονται στο **Σχήμα 52**. Από αυτά τα θερμογράμματα φαίνεται πως το δείγμα και πριν αλλά και μετά την ακτινοβόληση έχει μόνο μία κρυσταλλική δομή.



**Σχήμα 52:** Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στα θερμογράμματα μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων (0 kGy, 30 kGy, 60 kGy και 120 kGy).

#### IV.4.4. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου.

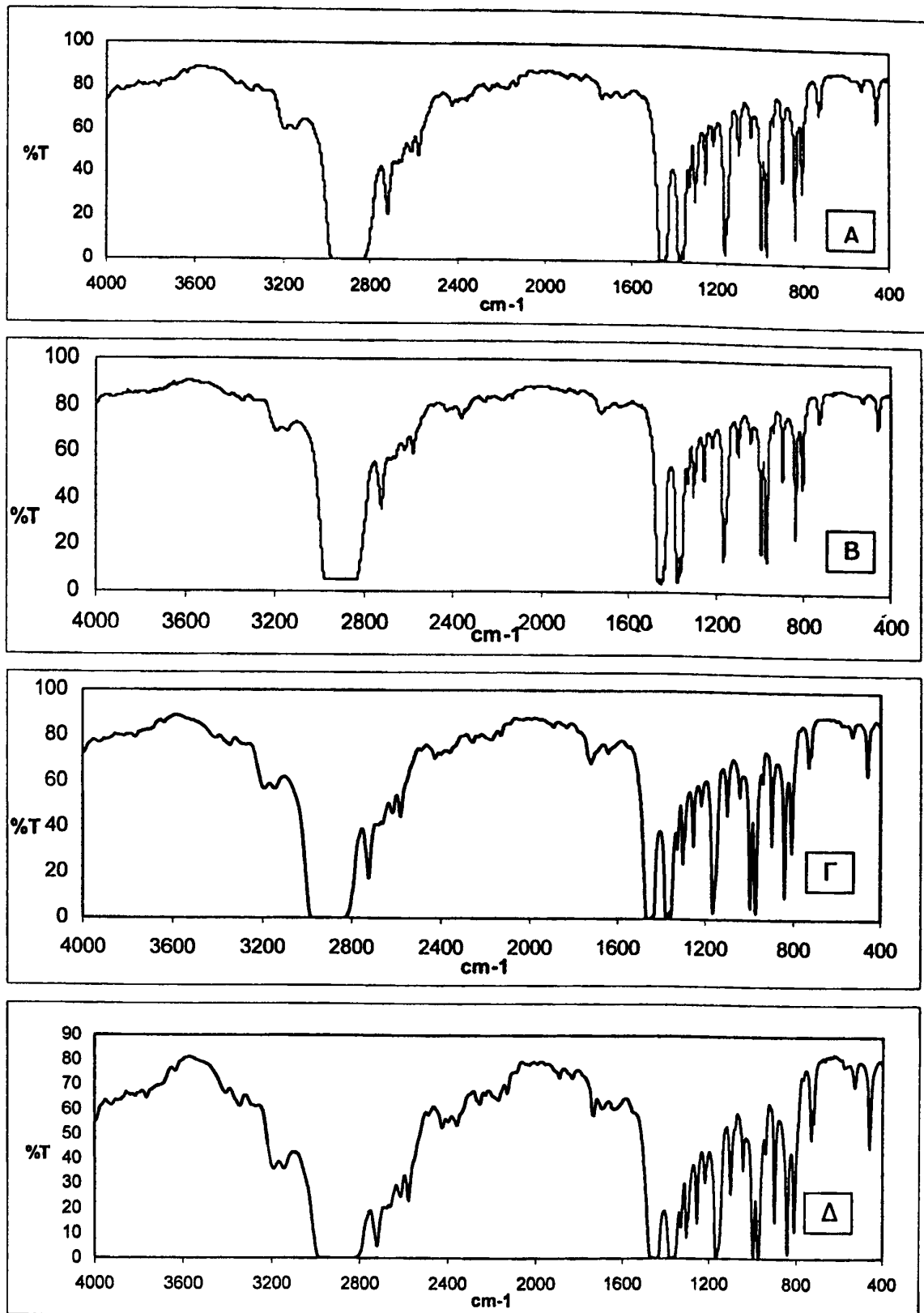
Στο **Σχήμα 53** παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα FTIR των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων σε 30, 60 και 120 kGy.

Όπως σαφώς παρουσιάζεται σε αυτά τα φάσματα Α, Β, Γ και Δ του **Σχήματος 53**, υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (απουσία οξυγόνου), η ακτινοβολία ηλεκτρονίων δεν είχε επιπτώσεις στη μοριακή δομή των δειγμάτων PP.

Είναι προφανές λοιπόν ότι η απουσία του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα που πραγματοποιήθηκε η ακτινοβόληση είχε ως αποτέλεσμα να μην σχηματισθούν καρβονυλικές ομάδες.

Δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία αντίστοιχες μελέτες της επίδρασης της ακτινοβολίας στην δομή των πολυμερικών υλικών υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό).





**Σχήμα 53:** Φάσματα FTIR μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων σε διάφορες δόσεις ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (A) 0 kGy, (B) 30 kGy, (Γ) 60 kGy και (Δ) 120 kGy.





#### IV.4.5. Επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (υπό κενό) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου.

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 22 εκτός από υδρογονάνθρακες κατά την ακτινοβόληση παράγονται οι ακόλουθες ενώσεις: 3,4-διμέθυλ-φαινόλη, 1,3 δι-τερτ-βουτύλ-βενζόλιο, 4-τερτ-βουτύλ-2-χλωροφαινόλη, 3,5 διμέθυλ-βενζοϊκό οξύ, δι-τερτ-βουτύλ-χλωρο-βενζόλιο, 2-χλωρο-6-(1,1-διμεθυλ-αιθυλ-)φαινόλη, 2,4 δι-τερτ-βουτύλ-φαινόλη και τετρα-αιθυλ-διχλωρο-βενζόλιο. Παρατηρείται μάλιστα αύξηση των συγκεντρώσεων τους αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης.

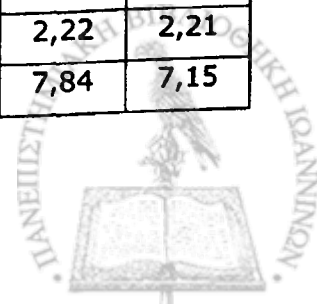
Κυριότερα προϊόντα ραδιόλυσης είναι το 1,3 δι-τερτ-βουτύλ-βενζόλιο και το 2,4 δι-τερτ-βουτύλ-φαινόλη καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία πρόκειται για προϊόντα αποικοδόμησης του Irgafos 168 η συγκέντρωση του οποίου σημειώνει ραγδαία μείωση καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβόλησης (Bourges και συν. 1992b, Buchalla και συν. 1993b, Marque και συν. 1998, Garde και συν. 2001, Krzymien και συν. 2001, Stoffers και συν. 2004).

Οι Azuma και συν. (1983) ακτινοβολώντας δείγματα πολυαιθυλενίου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε διάφορες συγκεντρώσεις οξυγόνου (0 - 21 %), παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση του οξυγόνου επηρεάζει την παραγωγή προϊόντων ραδιόλυσης. Έτσι, αναφέρουν ότι καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα όπου πραγματοποιήθηκε η ακτινοβόληση, αυξάνονταν ταυτόχρονα και οι ποσότητες των καρβοξυλικών οξέων, των κετονών και των αλδεϋδών. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου είχε ως αποτέλεσμα και την αύξηση των συνολικών πτητικών ενώσεων.



**Πίνακας 22.** Προϊόντα ραδιόλυσης μη εκτεθειμένων και εκτεθειμένων σε ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό συνθήκες κενού (30, 60 και 120 kGy) δειγμάτων.

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0 kGy	30 kGy	60 kGy	120 kGy
10,24	δωδεκάνιο	2,78	-	-	-
10,39	2-αιθυλ-φαινόλη	6,22	10,46	9,32	11,04
10,59	HALS	135,67	98,11	99,99	138,32
10,74	3,4 δι-μεθυλ-φαινόλη	-	11,49	10,63	10,04
11,09	1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο	-	1,38	2,21	3,23
12,01	4-τερτ-βουτυλ-2-χλωρο-φαινόλη	-	4,46	4,37	5,97
13,02	3,5 δι-μεθυλ-βενζοϊκό οξύ	-	16,18	19,16	13,44
13,69	δι-τερτ-βουτυλ-χλωρο-βενζόλιο	-	21,79	35,85	63,24
14,14	2-χλωρο-6-(1,1 δι-μεθυλ-αιθυλ) φαινόλη	-	4,15	4,32	4,94
14,24	Δεκαεννεάνιο	12,22	6,53	6,15	8,43
14,47	2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη	-	2,90	3,71	3,46
14,86	8-ακετοξυ-2-χλωρο-3,5 δι-μεθυλ-βενζοϊκό οξύ	8,22	38,32	53,51	33,27
16,08	τετρα-αιθυλ-δι-χλωρο-βενζόλιο	-	5,57	8,98	14,08
16,74	δεκαοκτάνιο	11,89	6,32	6,59	7,29
18,88	Δεκαεννεάνιο	0,89	-	-	-
18,92	εικοσάνιο	1,22	-	-	-
18,99	Εικοσιπεντάνιο	13,5	6,23	5	5,71
19,34	Παλμιτικό οξύ	17,00	5,07	7,90	5,77
19,41	εικοσιεξάνιο	6,44	-	2,35	3,15
20,90	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (I.S.)	10	10	10	10
21,23	Στεατικό οξύ	28	9,61	22,8	14,21
21,39	Εικοσιεπτάνιο	6,33	3,16	4,28	3,19
22,47	1-(2,4-διμεθυλ-φαινύλ)-1-προπανόνη	4	-	-	-
22,61	Εικοσιεπτάνιο	-	-	2,22	2,21
22,87	Εικοσιπεντάνιο	9,56	3,64	7,84	7,15



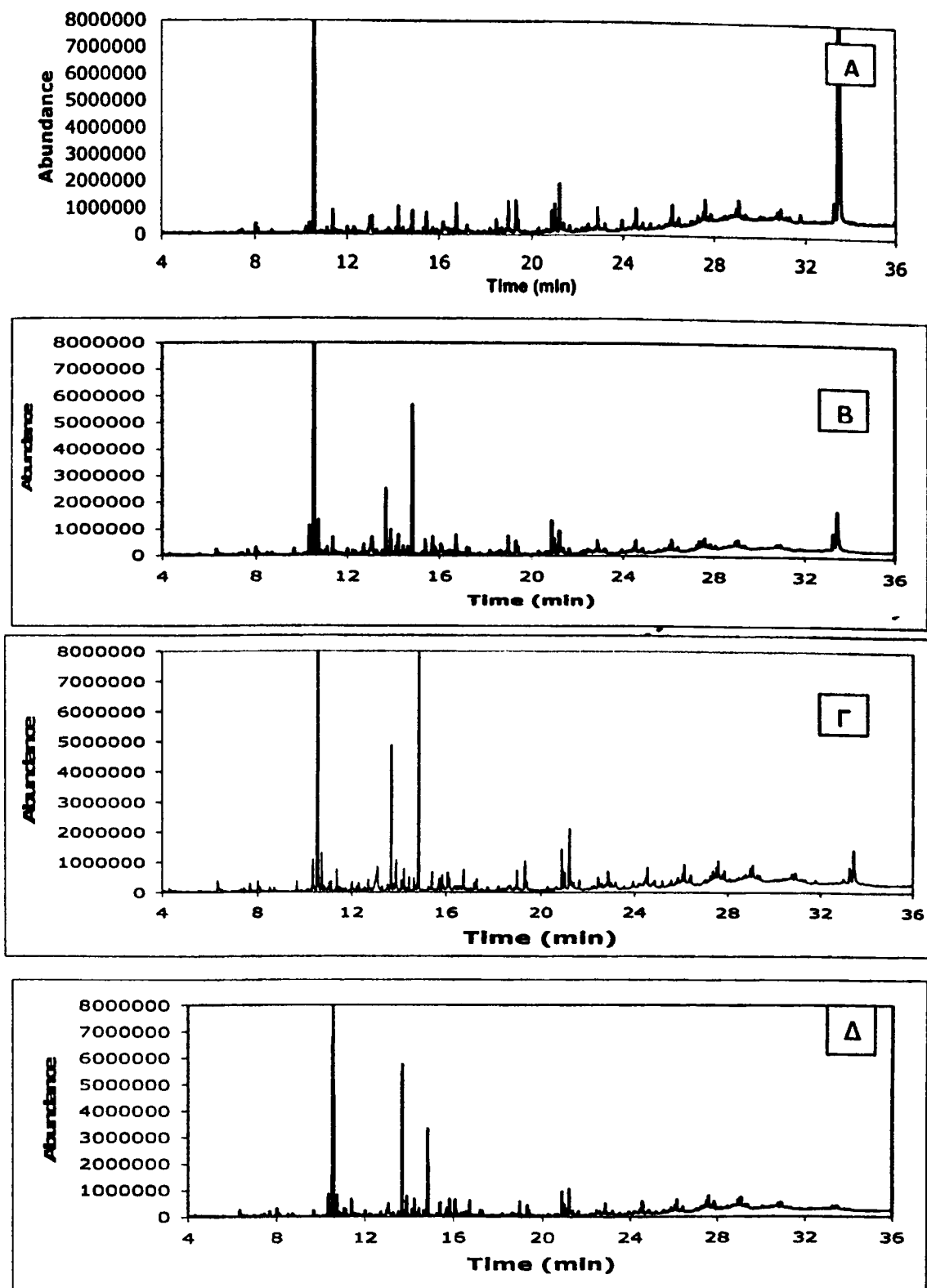
Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0 kGy	30 kGy	60 kGy	120 kGy
23,21	δεκαεξάνιο	1,78	0,45	3,35	3,27
24,51	εικοσιεννεάνιο	8,67	3,27	7,03	6,14
24,57	Εικοσιπεντάνιο	9,67	5,13	5,3	5,13
24,8	Εικοσιπεντάνιο	3,44	1,73	5,3	-
26,14	Εικοσιπεντάνιο	9,45	3,50	6,37	6,15
27,60	εικοσιεννεάνιο	12,56	4,37	6,26	6,93
27,86	4-4'-δι-βρωμο-τρι-φαινυλ-αμινη	6,11	-	-	5,41
31,79	1,2,3 προπατριόλη	6,33	-	-	-
33,53	Irgafos 168	393,33	33,83	24,16	4,81

Χκ: Χρόνος κατακράτησης, IS: Εσωτερικό πρότυπο

Τέλος, έχει αναφερθεί ότι μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα ακτινοβόλησης του πολυβινυλοχλωριδίου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της παραγωγής αερίων καθώς και των οξειδωτικών διασπάσεων. Τα φαινόμενα αυτά ελαττώνονται όμως παρουσία πλαστικοποιητών και σταθεροποιητών (Κοντόμηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα GC-MS μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων δειγμάτων με ακτινοβολία ηλεκτρονίων, υπό συνθήκες κενού (30, 60 και 120 kGy) παρουσιάζονται στο **Σχήμα 54**.





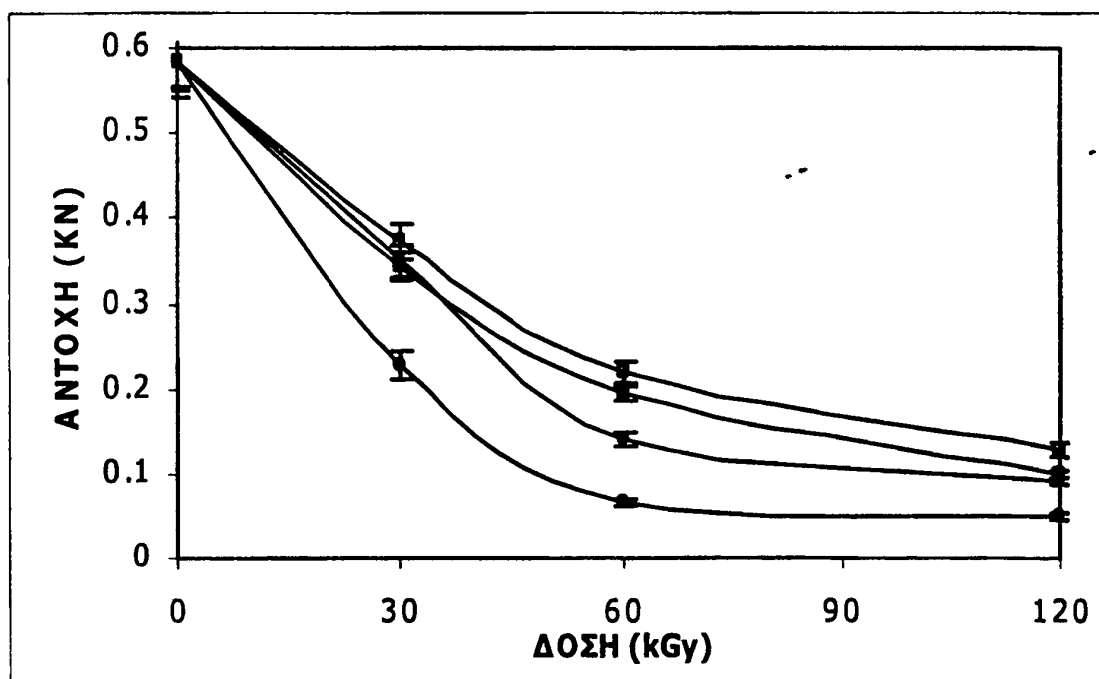
**Σχήμα 54:** Χρωματογραφήματα GC-MS μη εκτεθειμένων και εκτεθειμένων δειγμάτων σε διάφορες δόσεις ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υπό συνθήκες κενού (Α)0 kGy, (Β)30 kGy, (Γ)60 kGy και (Δ)120 kGy.



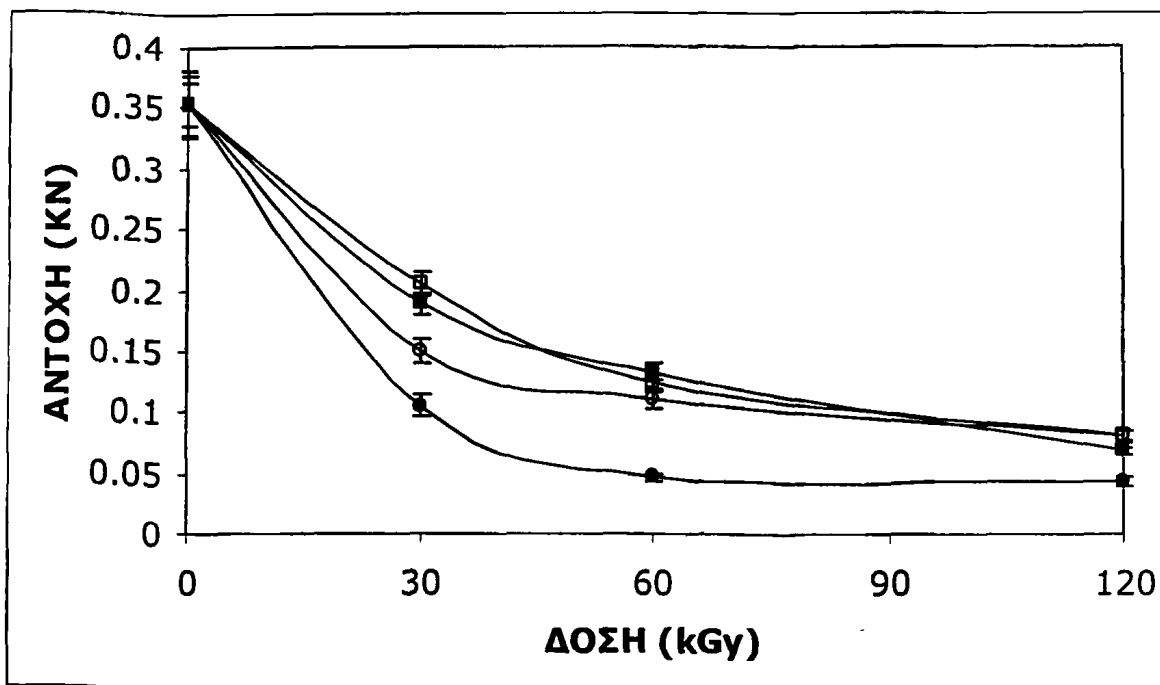


#### IV.5.1. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών πολυπροπυλενίου.

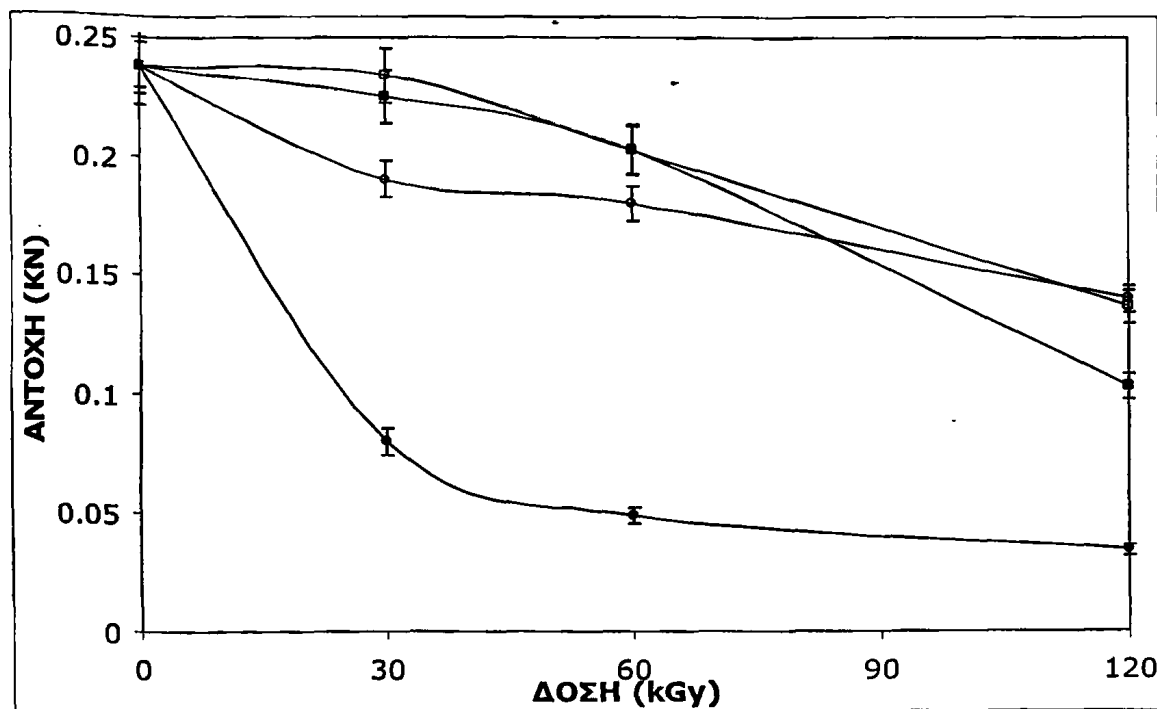
Στα Σχήματα 55, 56 και 57 φαίνεται η επίδραση των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στην αντοχή στην συμπίεση των συριγγών πολυπροπυλενίου χωρητικότητας 10, 5 και 2,5 ml αντίστοιχα.



**Σχήμα 55:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην αντοχή στη συμπίεση των συριγγών χωρητικότητας 10 ml (SD: 0,01-0,04)  
 (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου,  
 (○) ακτινοβολία γ υπό κενό  
 (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και  
 (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



**Σχήμα 56:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην αντοχή στη συμπίεση των συριγγών χωρητικότητας 5 ml (SD: 0,01-0,04) (●) ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



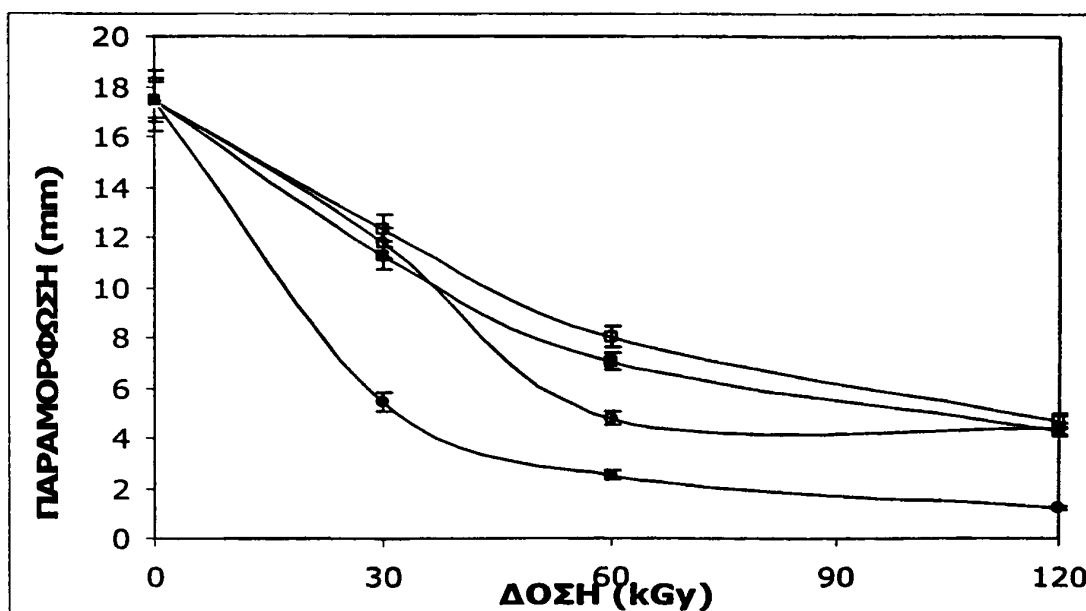
**Σχήμα 57:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην αντοχή στη συμπίεση των συριγγών χωρητικότητας 2,5 ml (SD: 0,01-0,025) (●) ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



Όπως παρατηρείται από τα **Σχήματα 55, 56 και 57**, η  $\gamma$  ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου είχε την μεγαλύτερη επίδραση στην αντοχή των συριγγών και των τριών μεγεθών. Ακόμη φαίνεται πως η αντοχή των συριγγών επηρεάστηκε λιγότερο από την ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό συνθήκες κενού.

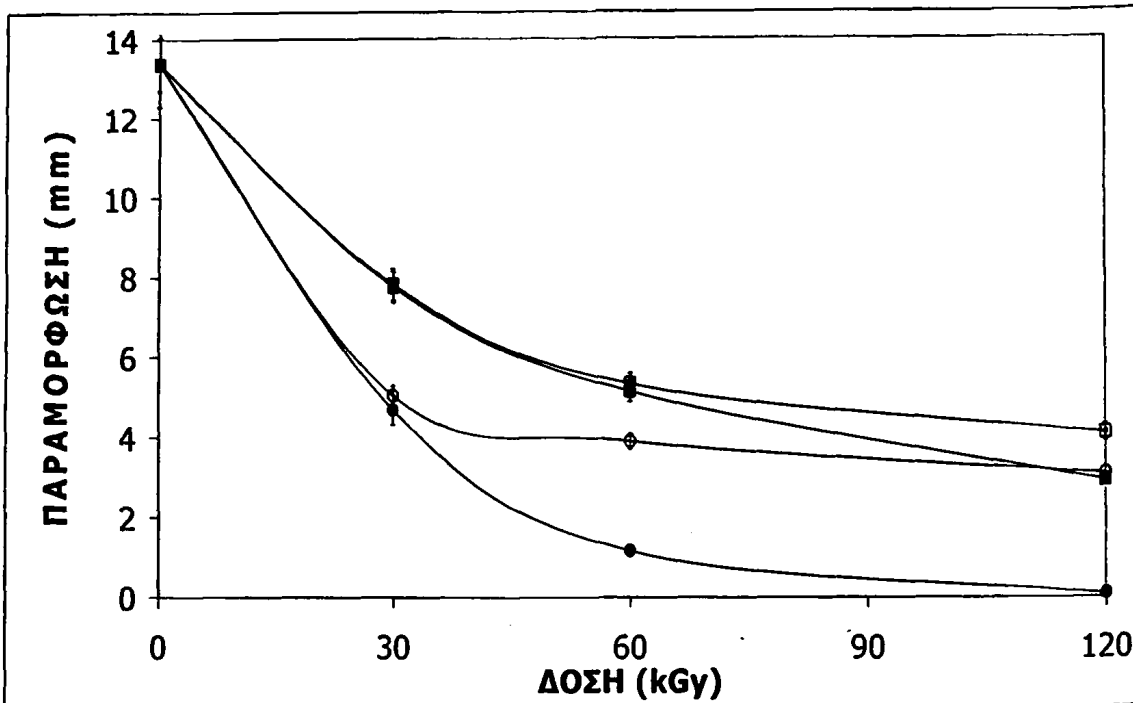
Από την σύγκριση της επίδρασης των τεσσάρων διαφορετικών συνθηκών ακτινοβόλησης σε δόση ίση με 30 kGy (χρησιμοποιούμενη δόση για αποστείρωση) φαίνεται ότι για τις σύριγγες χωρητικότητας 5 και 2,5 ml η επίδραση αυξανόταν ως εξής: ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου < ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό < ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου. Για τις σύριγγες χωρητικότητας 10 ml ο διαχωρισμός μεταξύ της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και της ακτινοβολίας  $\gamma$  υπό κενό δεν είναι τόσο σαφής.

Η επίδραση των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στην παραμόρφωση των συριγγών πολυπροπυλενίου χωρητικότητας 10, 5 και 2,5 ml φαίνεται στα **Σχήματα 58, 59 και 60** αντίστοιχα.

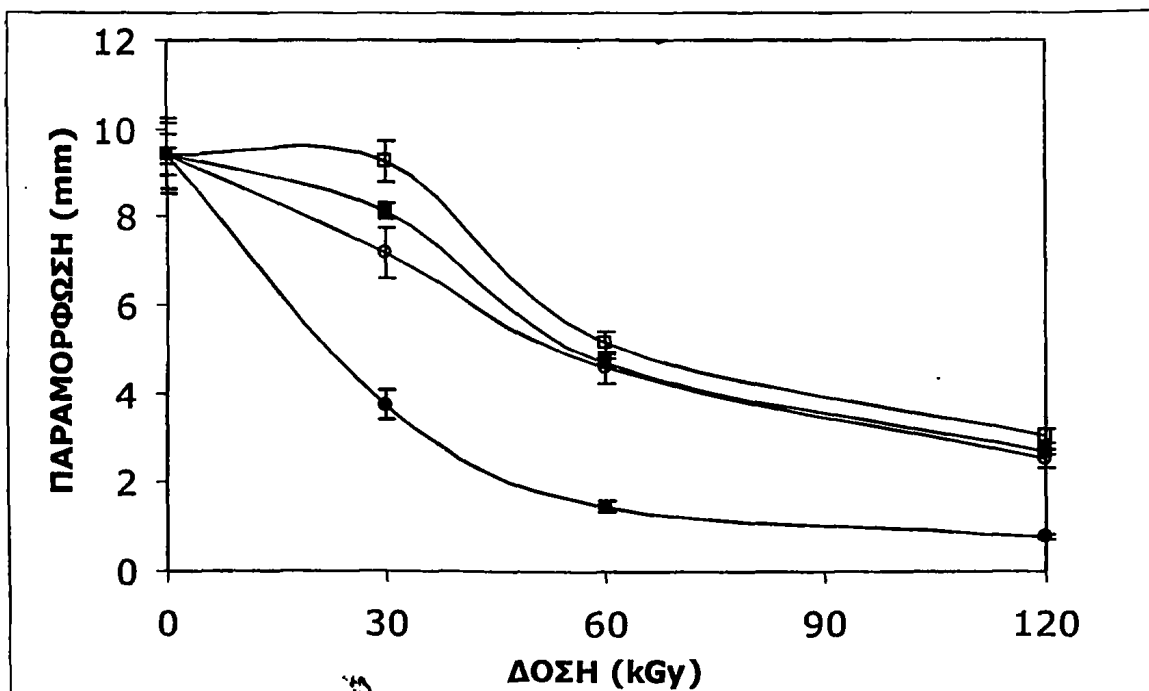


**Σχήμα 58:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην παραμόρφωση των συριγγών χωρητικότητας 10 ml (SD: 0,12-1,6) (●) ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό





**Σχήμα 59:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην παραμόρφωση των συριγγών χωρητικότητας 5 ml (SD: 0,2-1,4) (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



**Σχήμα 60:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην παραμόρφωση των συριγγών χωρητικότητας 2,5 ml (SD: 0,04-1,2) (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

Η επίδραση των τεσσάρων διαφορετικών συνθηκών ακτινοβόλησης στην παραμόρφωση των συριγγών χωρητικότητας 5 και 2,5 ml για δόση ίση με 30 kGy αυξανόταν ως εξής: ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου < ακτινοβολία γ υπό κενό < ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου. Για τις σύριγγες χωρητικότητας 10 ml ο διαχωρισμός μεταξύ της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και της γ ακτινοβολίας υπό κενό ούτε και σε αυτήν την περίπτωση είναι τόσο σαφής.

Γενικά λοιπόν παρατηρείται, ότι η επίδραση της ακτινοβολίας γ στις μηχανικές ιδιότητες (αντοχή και παραμόρφωση στην θραύση) των συριγγών είναι εντονότερη από εκείνη της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων. Κατά την ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων ο ρυθμός δόσης είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν που χρησιμοποιείται όταν γίνεται χρήση ακτινοβολίας γάμμα. Κατά συνέπεια λοιπόν, ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί ίση δόση ακτινοβολίας είναι πολύ μικρότερος όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε σχέση με αυτόν που απαιτείται όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία γ. Έτσι, περιορίζεται σημαντικά η διάχυση οξυγόνου στο δείγμα (Woo and Sandford, 2002). Η μικρότερη διαθεσιμότητα οξυγόνου οδηγεί σε λιγότερη οξειδωτική υποβάθμιση και πιθανώς έτσι εξηγείται το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα μικρότερη υποβάθμιση σε σύγκριση με την ακτινοβολία γάμμα.

Ανάλογα αποτελέσματα αναφέρονται και στην εργασία των Ishigaki και Yoshii (1992) οι οποίοι ακτινοβολώντας δείγματα πολυπροπυλενίου σε δόσεις που κυμαίνονταν από 0 έως 100 kGy, παρατήρησαν ότι η ακτινοβολία γάμμα προκαλεί μεγαλύτερη υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων συγκριτικά με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων.

Επίσης, παρατηρείται ότι οι συνθήκες κενού κατά την ακτινοβόληση, δρουν προστατευτικά ως προς τις μηχανικές ιδιότητες των συριγγών. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι παρουσία οξυγόνου, πραγματοποιείται πρόσθετη οξειδωση του πολυμερούς (Riganakos και συν. 1999). Πιο συγκεκριμένα, το πολυπροπυλένιο (PP) υφίσταται μια



οξειδωτική υποβάθμιση, ακόμη και σε αρκετά χαμηλές δόσεις, όταν η ακτινοβόληση πραγματοποιείται παρουσία αέρα.

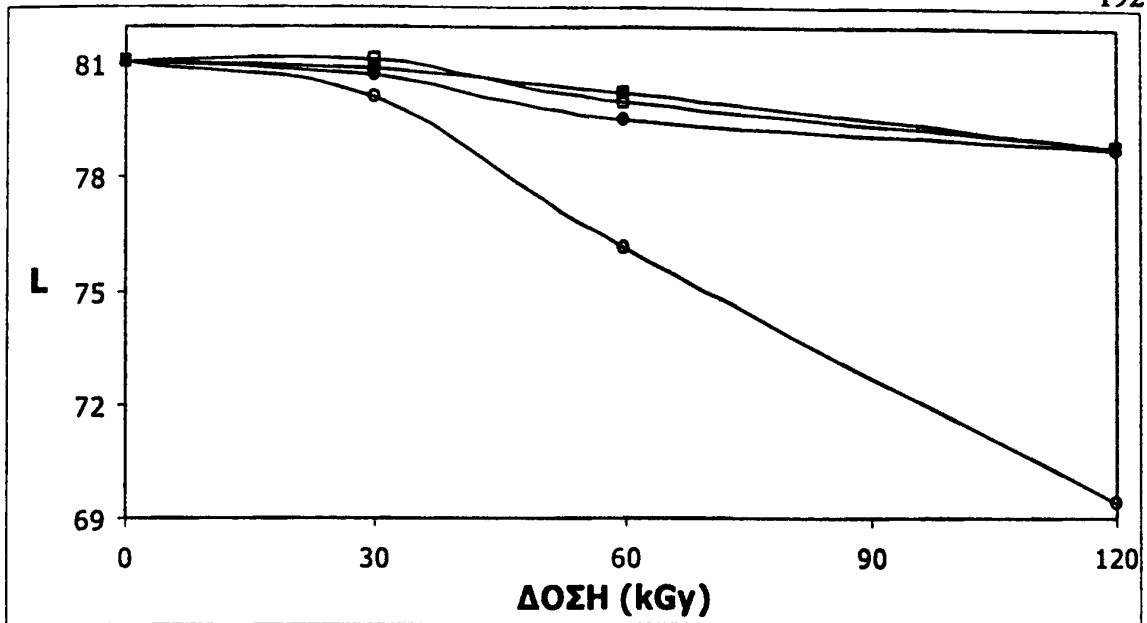
Η παρουσία ή όχι οξυγόνου κατά την ακτινοβόληση είναι μία σημαντική παράμετρος για την επίδραση της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών. Η παρουσία οξυγόνου έχει επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες του πλαστικού, ακόμη και στο χρόνο που ακολουθεί μετά την ακτινοβόληση, καθώς προκαλείται γήρανση (ageing) του πλαστικού λόγω της δημιουργίας ελευθέρων ριζών (Γούλας 1997).

Τα παρόντα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με εκείνα των El-Sayed και συν. (1981) οι οποίοι αναφέρουν ότι η μείωση στην αντοχή στον εφελκυσμό και στο εκατοστιαίο ποσοστό επιμήκυνσης στο όριο θραύσης ενισχύονται πολύ παρουσία του οξυγόνου.

#### **IV.5.2. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβόλησης στο χρώμα της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου.**

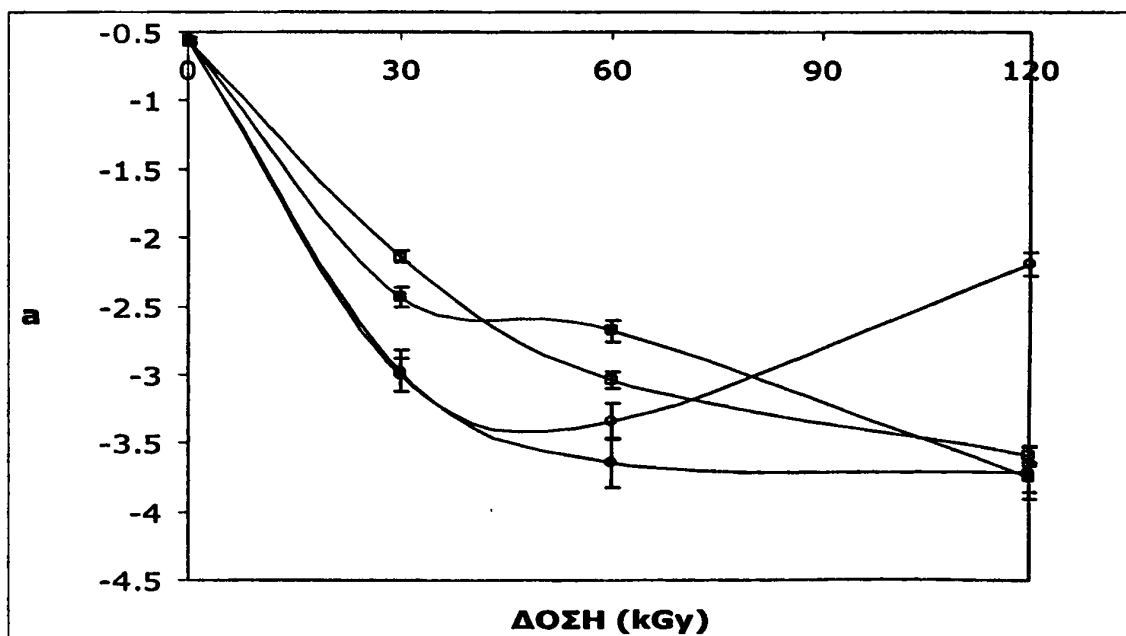
Η επίδραση των τεσσάρων διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στους συντελεστές L (φωτεινότητα), a (κόκκινο - πράσινο) και b (κίτρινο - μπλε) του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου φαίνεται στο **Σχήμα 61**.



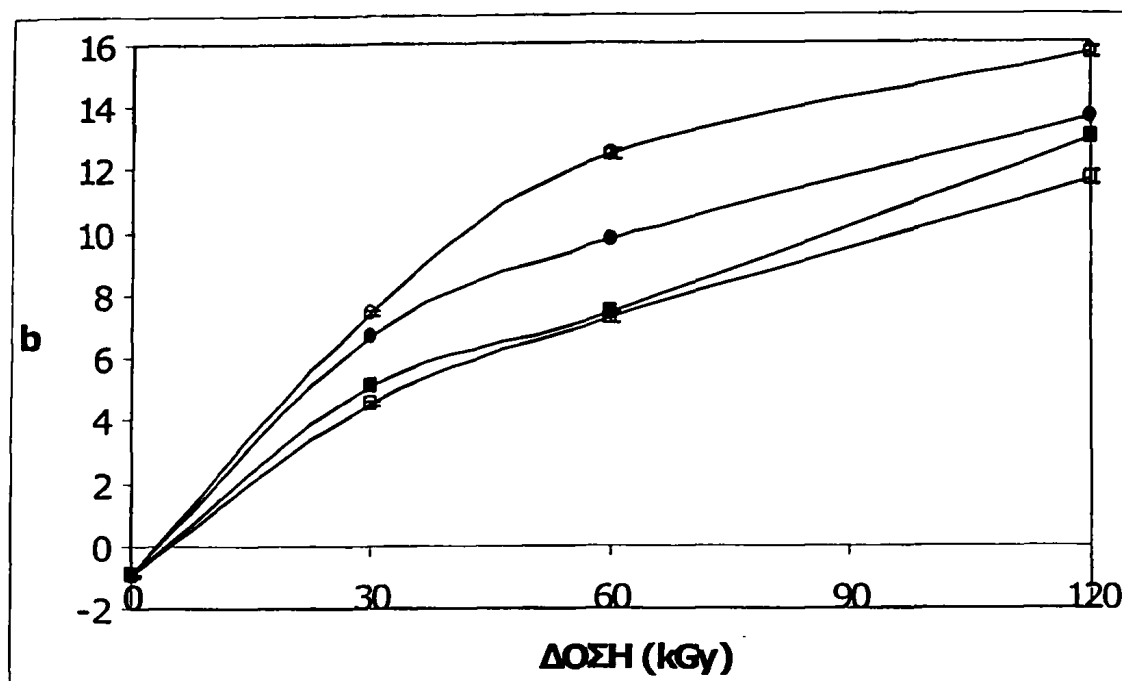


**Σχήμα 61:** Επίδραση της ακτινοβολίας στον συντελεστή L του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου (SD: 0,1-0,3)

(●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



**Σχήμα 62:** Επίδραση της ακτινοβολίας στον συντελεστή a του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου (SD: 0,25-0,5) (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



**Σχήμα 63:** Επίδραση της ακτινοβολίας στον συντελεστή  $b$  του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου (SD: 0,25-0,5)

(●) ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

Από το **Σχήμα 61** δεν φαίνονται καθαρά οι διαφορές των επιδράσεων των διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στον συντελεστή  $L$  σε χαμηλές δόσεις. Συγκρίνοντας όμως την τιμή  $L$  του μη ακτινοβολημένου δείγματος (81,09) με τις αντίστοιχες τιμές έπειτα από δόση ίση με 30 kGy φαίνεται πως η επίδραση της ακτινοβολίας στην τιμή  $L$  ακολουθεί την εξής σειρά: ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό (81,13) < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου (80,86) < ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου (80,72) < ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό (80,12).

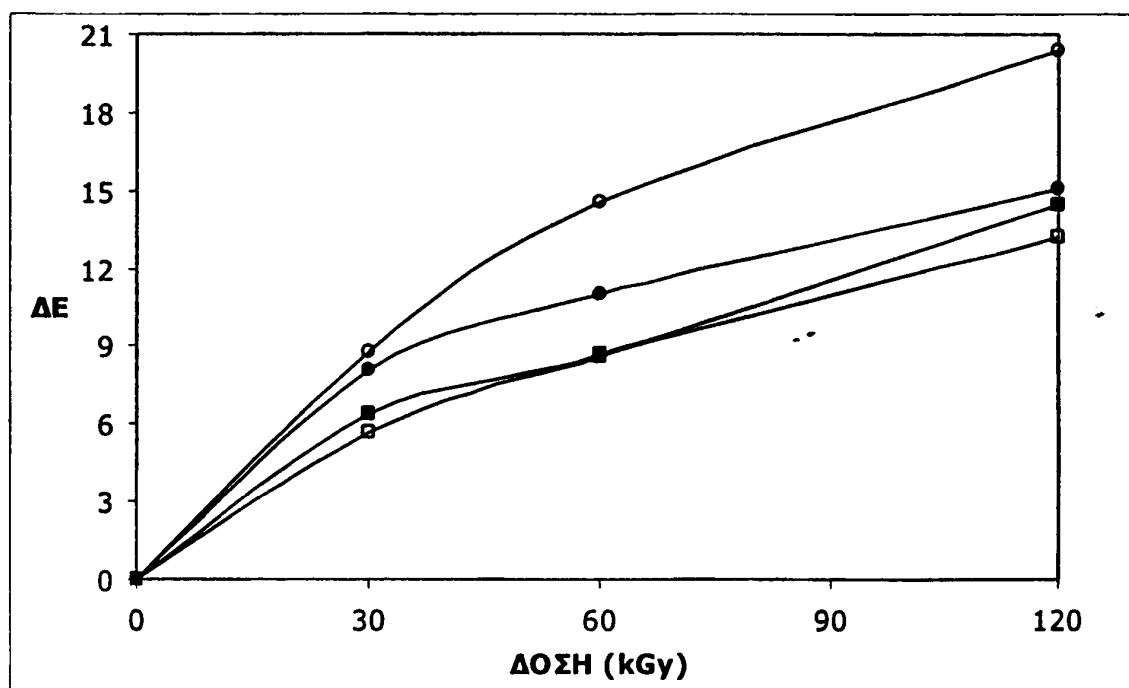
Σε δόση ίση με 30 kGy στο **Σχήμα 62** παρατηρούνται τα εξής:

A) μεγαλύτερη μείωση της τιμής συντελεστή  $a$  προκλήθηκε έπειτα από ακτινοβολία με ακτινοβολία γάμμα τόσο υπό συνθήκες κενού όσο και παρουσία οξυγόνου και

B) κατά την ακτινοβολία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων οι συνθήκες κενού δρουν προστατευτικά.



Από το **Σχήμα 63** είναι φανερό, ότι σχεδόν σε όλες τις δόσεις η επίδραση της ακτινοβολίας στον συντελεστή  $b$  του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου ακολουθεί την εξής σειρά: ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου < ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου < ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό. Είναι αξιοσημείωτο, ότι η ίδια τάση εμφανίστηκε και στην περίπτωση του συντελεστή  $L$  του χρώματος.



**Σχήμα 64:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην συνολική μεταβολή του χρώματος  $\Delta E$  της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου. (●) ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

Στο **Σχήμα 64** παρουσιάζεται η επίδραση των τεσσάρων διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στην συνολική μεταβολή του χρώματος  $\Delta E$  της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου.

Όπως ήταν αναμενόμενο και στην περίπτωση της συνολικής μεταβολής του χρώματος ( $\Delta E$ ) σε όλες τις δόσεις η επίδραση της ακτινοβολίας ακολουθεί την εξής σειρά: ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου < ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου < ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό.



Με βάση τα παρόντα αποτελέσματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι όλες οι επεξεργασίες προκάλεσαν τις ίδιες τάσεις στις τιμές των συντελεστών του χρώματος, αλλά η καθεμιά σε διαφορετικό βαθμό. Έτσι, η επεξεργασία ακτινοβολίας που προκαλεί την λιγότερη υποβάθμιση των ιδιοτήτων των συριγγών PP όσον αφορά το χρώμα (κυριότερα τις τιμές b και ΔΕ) είναι η ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό με αμέσως επόμενες την ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου, την ακτινοβολία γάμμα παρουσία οξυγόνου και τέλος την ακτινοβολία γάμμα υπό κενό.

Η ακτινοβολία ηλεκτρονίων επηρεάζει το χρώμα των συριγγών σε πολύ μικρότερο βαθμό από την ακτινοβολία γάμμα. Αυτό ίσως να συμβαίνει λόγω του υψηλότερου ρυθμού δόσης της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων σε σχέση με αυτόν της ακτινοβολίας γάμμα, καθώς έχει ως αποτέλεσμα η ίδια δόση να επιτυγχάνεται σε πολύ μικρότερους χρόνους ακτινοβολήσης όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Έτσι, διαχέεται λιγότερο οξυγόνο στο πολυμερές με άμεση συνέπεια την υποβάθμισή του σε μικρότερο βαθμό.

Κατά την ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρατηρείται ότι η απουσία οξυγόνου δρα προστατευτικά στο χρώμα των συριγγών. Δεν παρουσιάζεται όμως η ίδια τάση όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία γάμμα. Το γεγονός αυτό αφενός δεν μπορεί να εξηγηθεί, αφετέρου δεν επιτρέπει την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων για την δράση του κενού όσον αφορά το χρώμα.

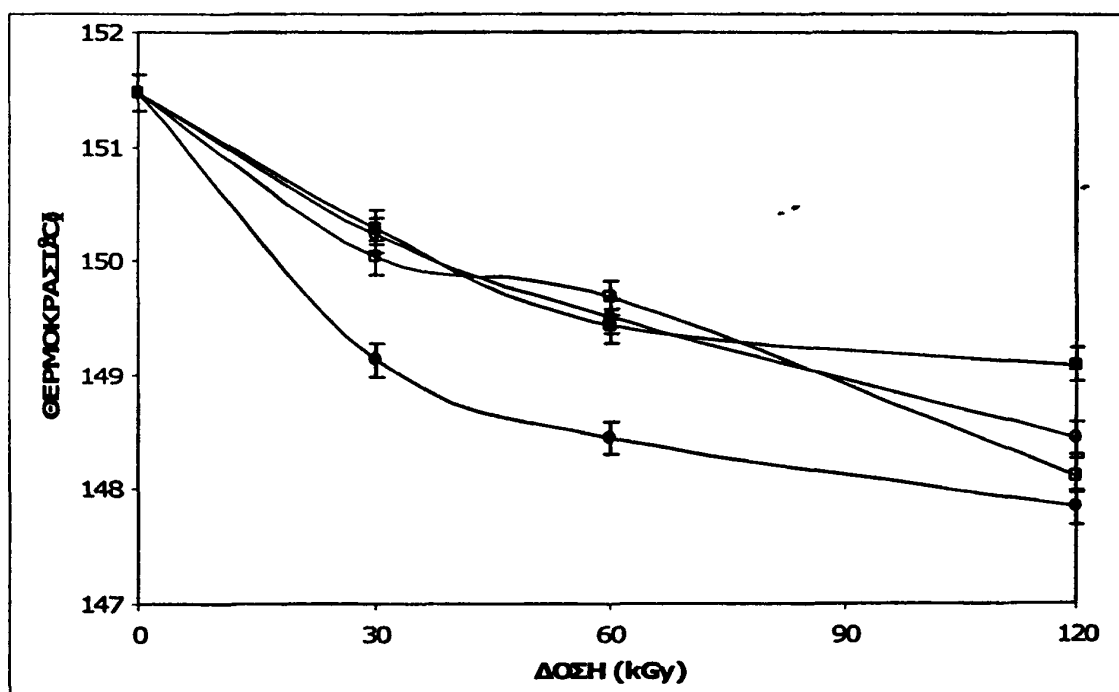
Δύο μηχανισμοί μπορούν να προταθούν για να εξηγήσουν την επίδραση της ακτινοβολίας στις αλλαγές χρώματος. Η πρώτη είναι ο σχηματισμός συζυγών διπλών δεσμών και η δεύτερη είναι η παγίδευση των ελεύθερων ριζών (Perera και συν., 2004).

Ο βαθμός αποχρωματισμού (κιτρίνισμα) σχετίζεται άμεσα με τον τύπο των πρόσθετων ουσιών που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της παρασκευής του πολυμερικού υλικού. Οι Thorat και συν. (1998) έχουν δείξει ότι μεταξύ των πρόσθετων ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για να σταθεροποιήσουν ένα συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου, το Tinuvin 144 (Di-(1,2,2,6,6-penta methyl-4-hydroxy-piperidyl)-butyl-(3',5'-di-tert butyl-4-hydroxy benzyl) malonate) προκάλεσε τον υψηλότερο βαθμό αποχρωματισμού κατά την ακτινοβολήση.



### IV.5.3. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολήσης στις θερμικές ιδιότητες των συριγγών πολυπροπυλενίου.

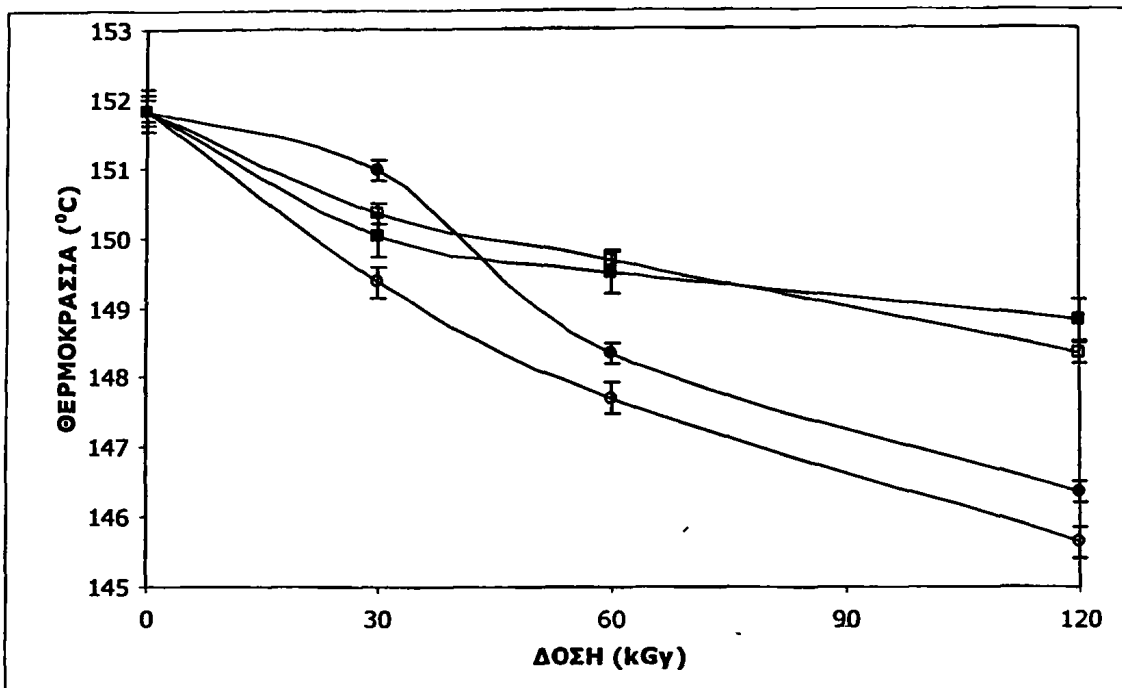
Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των επιδράσεων των διαφορετικών τρόπων ακτινοβολήσης στην θερμοκρασία τήξης των συριγγών χωρητικότητας 10, 5 και 2,5 ml παρουσιάζονται στα Σχήματα 65, 66 και 67 αντίστοιχα .



**Σχήμα 65:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην θερμοκρασία τήξης των συριγγών χωρητικότητας 10 ml (SD: 0,01-0,04)

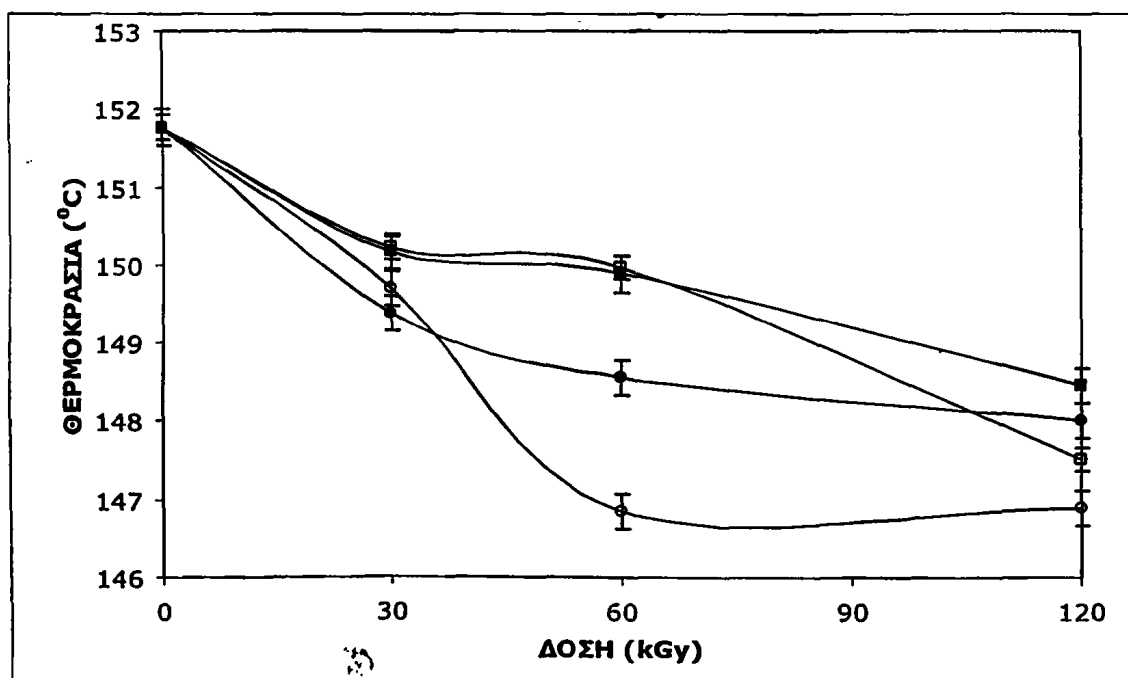
(●) ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία  $\gamma$  υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.





**Σχήμα 66:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην θερμοκρασία τήξης των συριγγών PP χωρητικότητας 5 ml (SD: 0,01-0,04)

(●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



**Σχήμα 67:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην θερμοκρασία τήξης των συριγγών PP χωρητικότητας 2,5 ml (SD: 0,01-0,04) (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



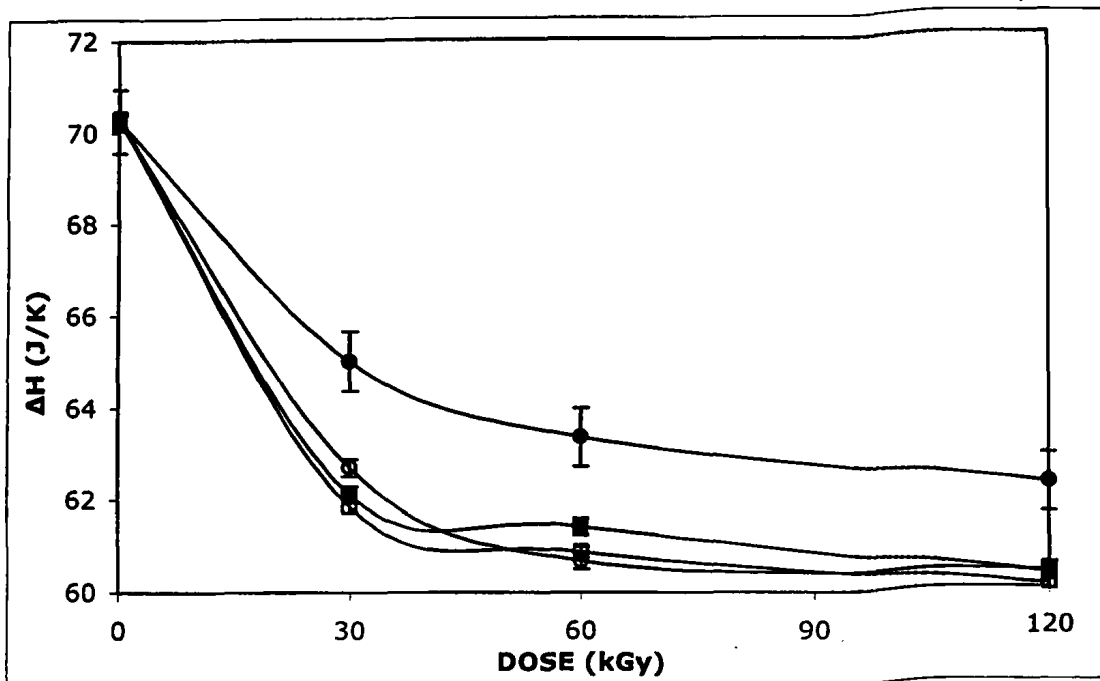
Η θερμοκρασία τήξης των συριγγών χωρητικότητας 10 και 2,5 ml μειώθηκε περισσότερο μετά από την ακτινοβολία γάμμα παρουσία οξυγόνου απ' ότι μετά από ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, για τις σύριγγες των 10 ml η θερμοκρασία τήξης μειώθηκε από 151,47 °C (0 kGy) σε 149,13 °C έπειτα από δόση 30 kGy ακτινοβολίας γάμμα παρουσία οξυγόνου, ενώ έπειτα από την ίδια δόση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου η τιμή της μειώθηκε σε 150,29 °C.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των Yagoubi και συν. (1999). Στην συγκεκριμένη έρευνα ακτινοβολήθηκαν δείγματα πολυπροπυλενίου με ακτινοβολία γ και με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε διάφορες δόσεις (0 - 150 kGy) και παρατηρήθηκε ότι έπειτα από την επίδραση της ακτινοβολίας γάμμα, οι τιμές της θερμοκρασίας τήξης εμφανίζονται πιο μειωμένες από ότι μετά την επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων.

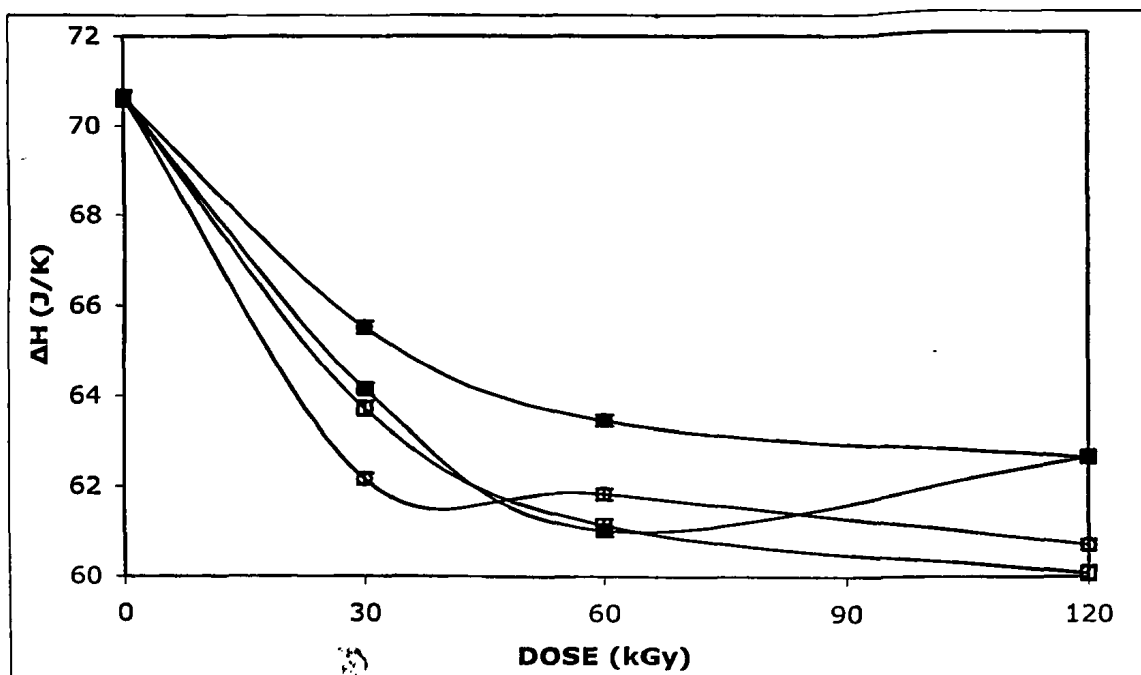
Όσον αφορά την επίδραση του κενού στην μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης φαίνεται πως δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο σαφές συμπέρασμα. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η απουσία οξυγόνου (συνθήκες κενού) δεν φαίνεται να προκαλεί μία εμφανή τάση όσον αφορά την επίδραση της ακτινοβολίας στην θερμοκρασία τήξης του υλικού. Δεν υπάρχουν αντίστοιχες μελέτες στην βιβλιογραφία.

Στα **Σχήματα 68, 69 και 70** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης των διαφορετικών ακτινοβολήσεων στην μεταβολή της ενθαλπίας για τις σύριγγες χωρητικότητας 10, 5 και 2,5 ml αντίστοιχα .

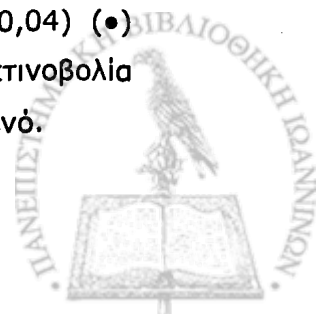


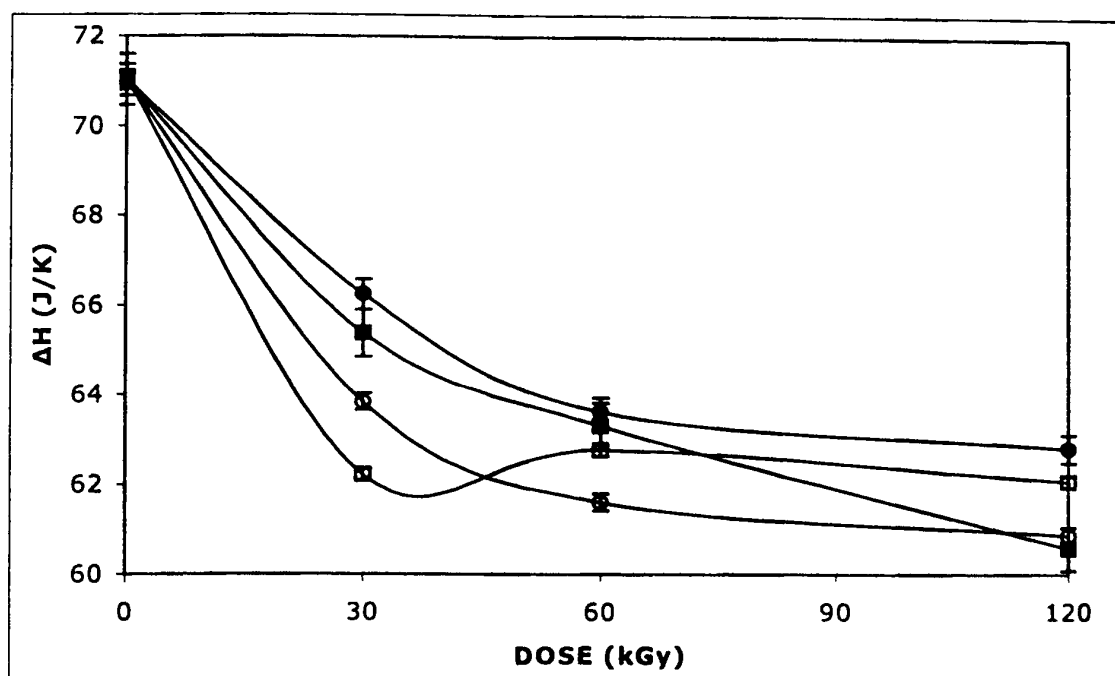


**Σχήμα 68:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην απόλυτη τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης των συριγγών PP χωρητικότητας 10 ml (SD: 0,01-0,04) (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



**Σχήμα 69:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην απόλυτη τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης των συριγγών PP χωρητικότητας 5 ml (SD: 0,01-0,04) (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.





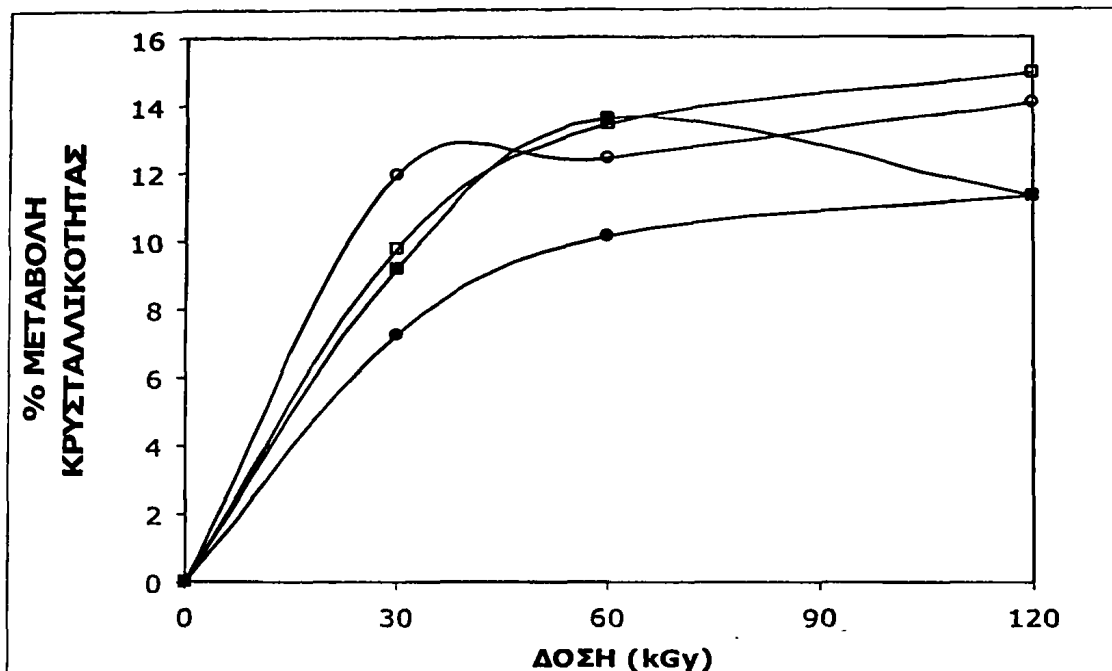
**Σχήμα 70:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην απόλυτη τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης των συριγγών χωρητικότητας 2,5 ml (SD: 0,01-0,04) (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

Όπως παρατηρείται από τα **Σχήματα 68, 69** και **70**, η ακτινοβολία ηλεκτρονίων επηρέασε περισσότερο τις απόλυτες τιμές της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης σε σχέση με την ακτινοβολία γάμμα. Η μεταβολή της ενθαλπίας τήξης είναι ακόμα πιο έντονη όταν η ακτινοβολήση πραγματοποιείται σε συνθήκες κενού.

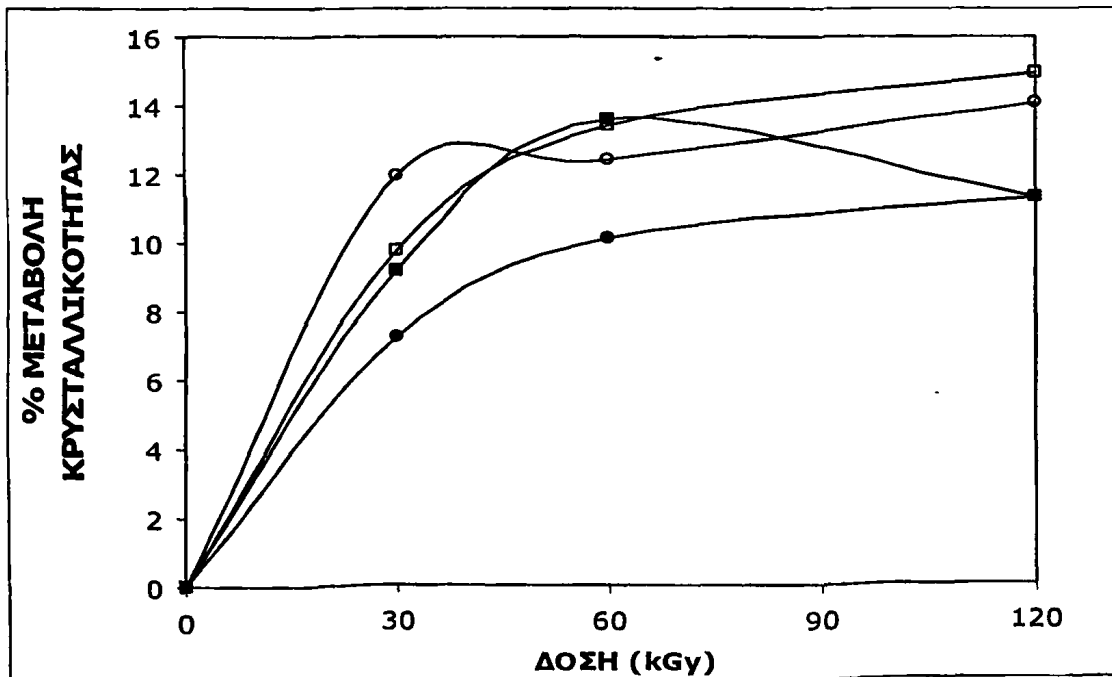
Έτσι, η % μεταβολή του βαθμού κρυσταλλικότητας των συριγγών PP είναι υψηλότερη μετά από την ακτινοβολία ηλεκτρονίων από ότι μετά από ακτινοβολία γάμμα καθώς και όταν η ακτινοβολήση πραγματοποιείται υπό συνθήκες κενού απ' ότι αν πραγματοποιείται παρουσία οξυγόνου (**Σχήματα 71, 72** και **73**).

Οι Yagoubi και συν. (1999) οι οποίοι αναφέρουν μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας τήξης δειγμάτων PP μετά από ακτινοβολία γάμμα απ' ότι μετά από την ακτινοβολία ηλεκτρονίων, ενώ η μεταβολή κρυσταλλικότητας που προκλήθηκε από ακτινοβολία ηλεκτρονίων ήταν μεγαλύτερη από εκείνη που προκλήθηκε από ακτινοβολία γάμμα σε δόσεις ακτινοβολίας μέχρι 50 kGy.



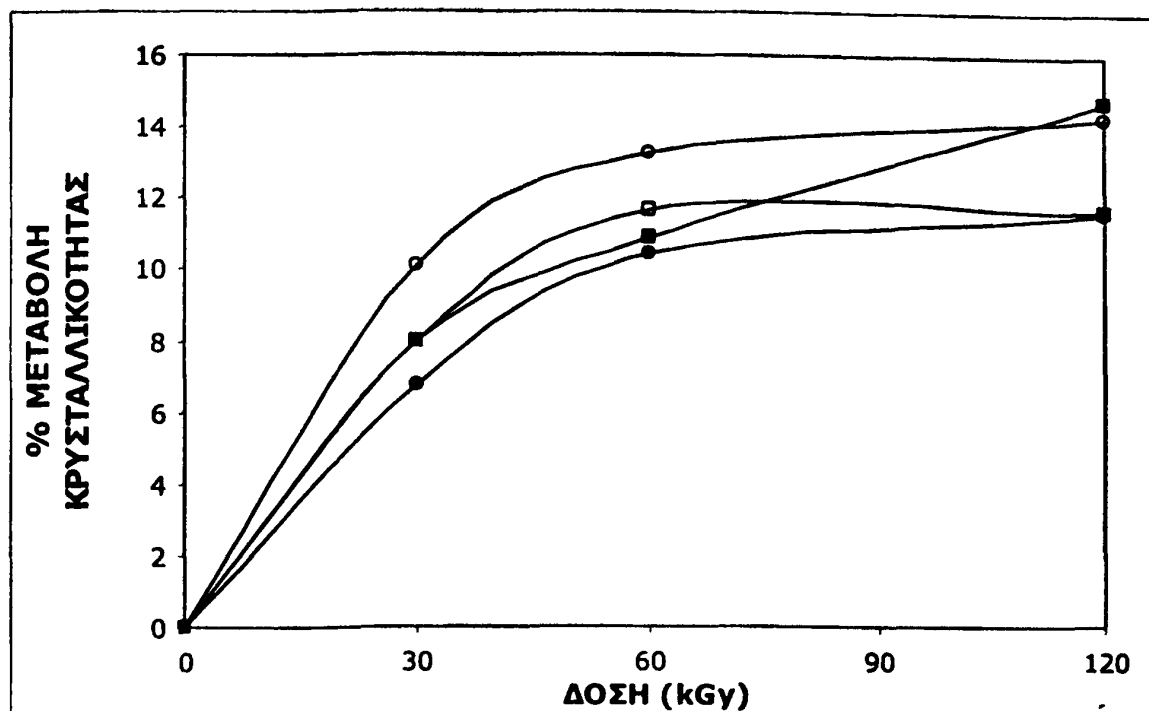


**Σχήμα 71:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην % μεταβολή της κρυσταλλικότητας των συριγγών χωρητικότητας 10 ml (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό, (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



**Σχήμα 72:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην % μεταβολή της κρυσταλλικότητας των συριγγών χωρητικότητας 5 ml (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό, (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

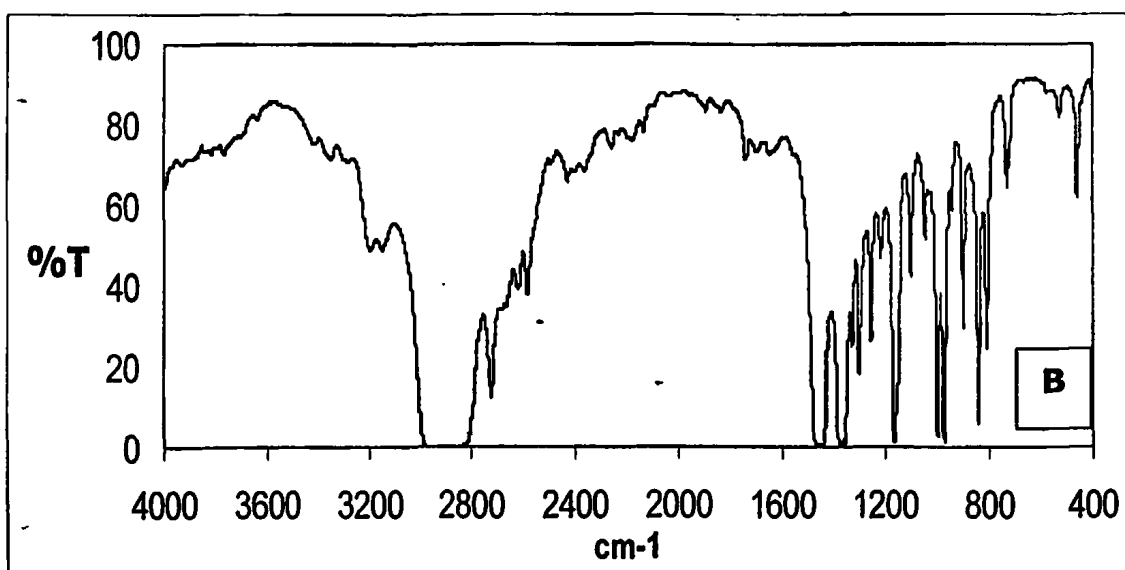
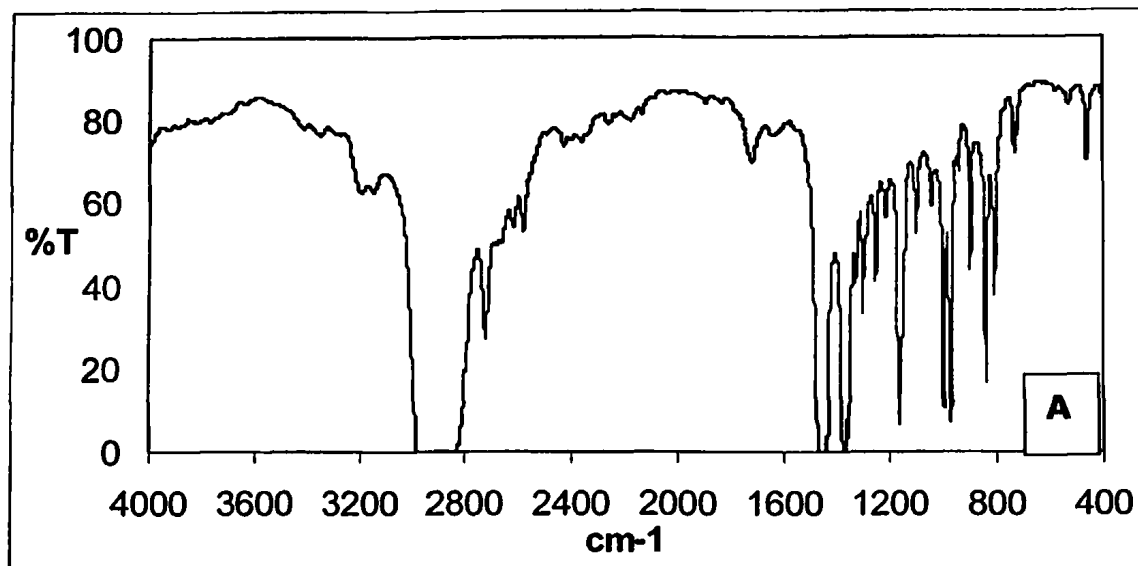




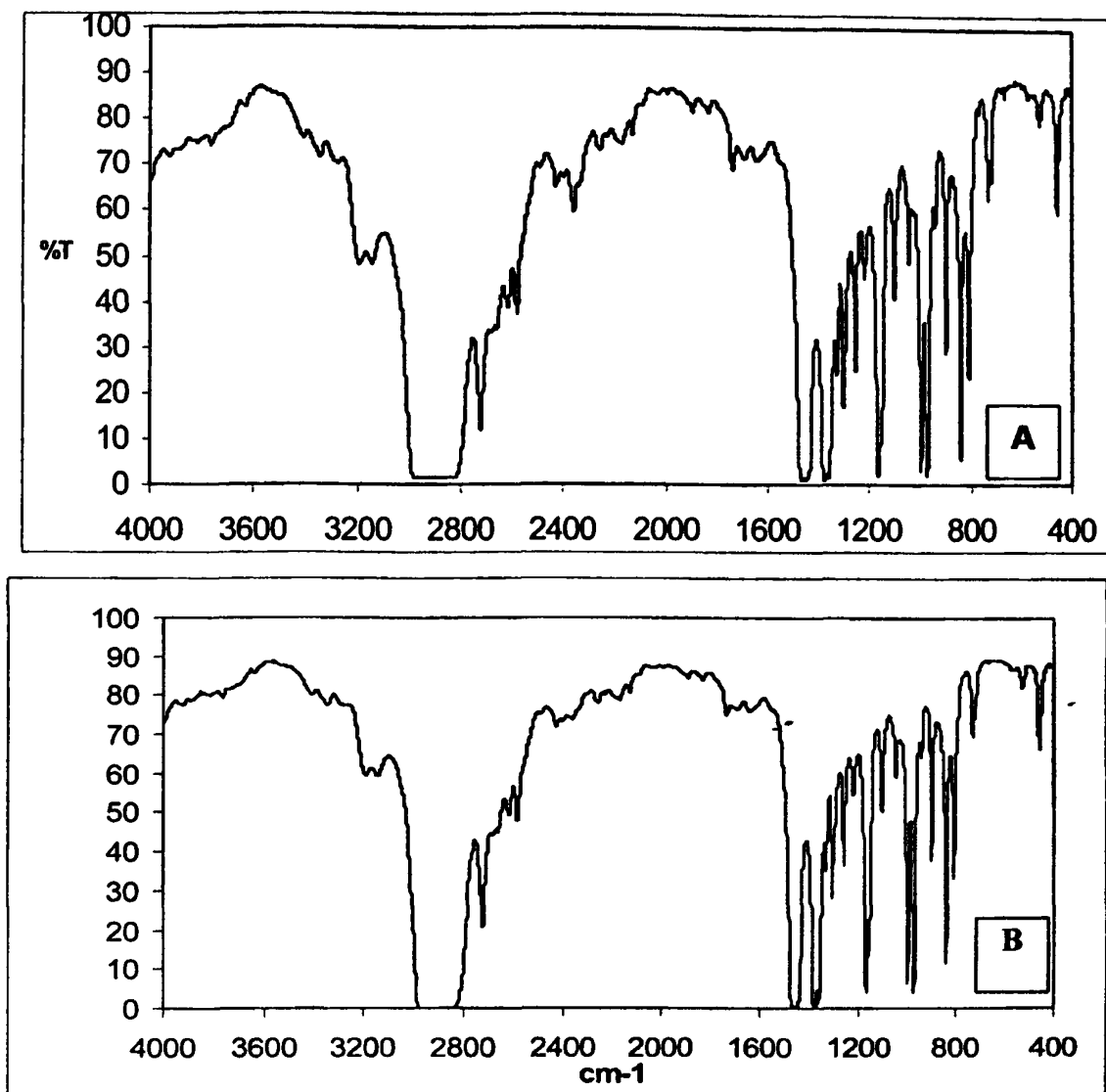
**Σχήμα 73:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην % μεταβολή της κρυσταλλικότητας των συριγγών χωρητικότητας 2,5 ml (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, (○) ακτινοβολία γ υπό κενό, (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

#### IV.5.4. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στη δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου.

Στα Σχήματα 74 και 75 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα FTIR των εκτεθειμένων δειγμάτων σε 30 kGy ακτινοβολίας γ και ακτινοβολίας ηλεκτρονίων αντίστοιχα.



**Σχήμα 74:** Φάσματα FTIR ακτινοβολημένων δειγμάτων ακτινοβολίας γάμμα σε δόση ίση με 30 kGy.  
(A) παρουσία οξυγόνου και (B) υπό συνθήκες κενού.



**Σχήμα 75:** Φάσματα FTIR ακτινοβολημένων δειγμάτων  
 Ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόση ίση με 30 kGy  
 (A) παρουσία οξυγόνου και (B) υπό συνθήκες κενού.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 74 (A)** η ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία οξυγόνου επιδρά στην δομή, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μία κορυφή στα  $1720 \text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στον δεσμό καρβονυλίου ( $>C=O$ ). Η κορυφή αυτή εμφανίζεται και με την επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου με μικρότερη όμως ένταση (**Σχήμα 75 (A)**). Από το γεγονός αυτό φαίνεται ότι η ακτινοβολία γάμμα προκαλεί μεγαλύτερες



μεταβολές στην μήτρα του πολυμερούς σε σύγκριση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων.

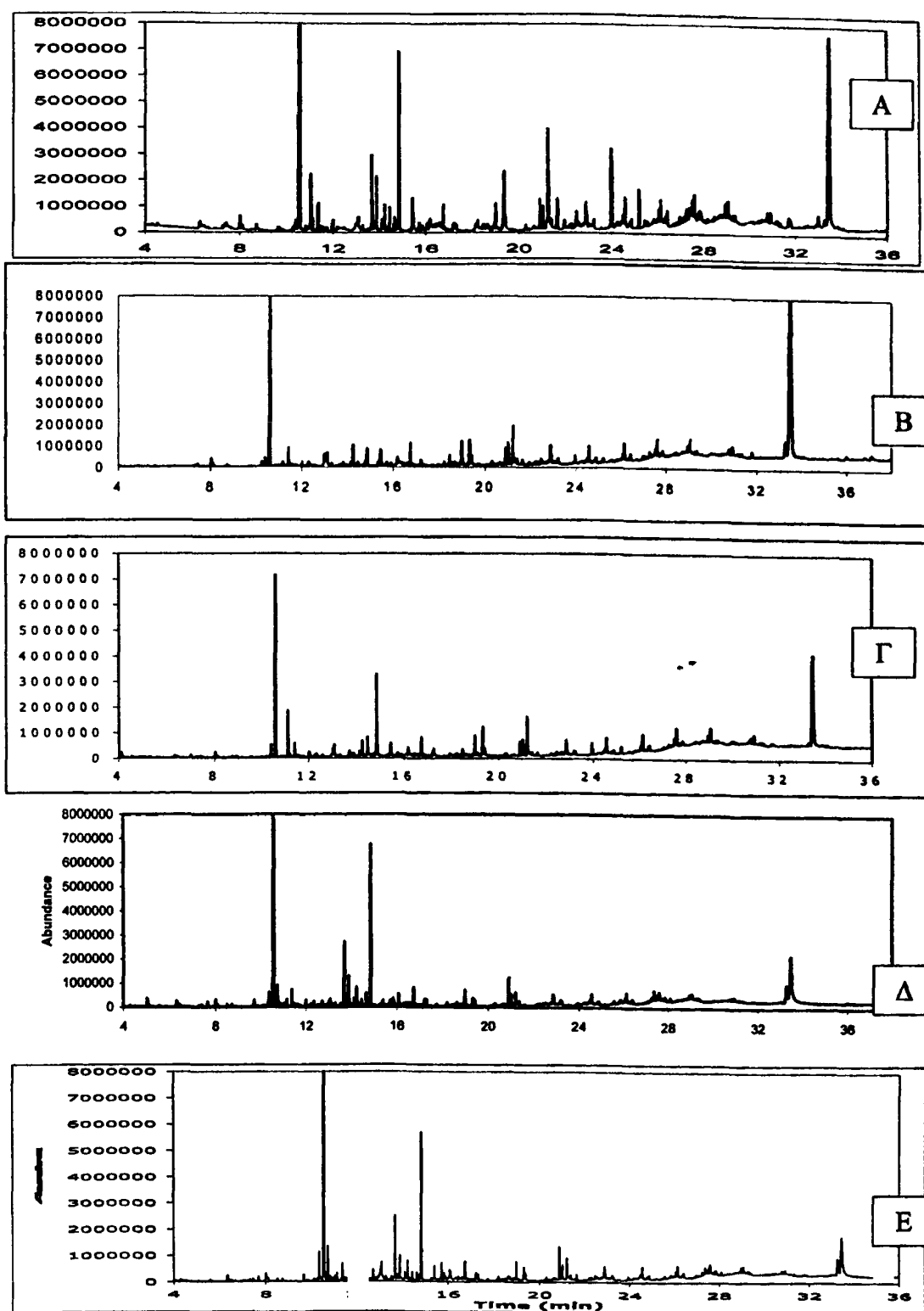
Όπως φαίνεται από τα φάσματα στα **Σχήματα 74 (B)** και **75 (B)**, όταν η ακτινοβολήση πραγματοποιείται υπό συνθήκες κενού, ούτε η ακτινοβολία  $\gamma$  αλλά ούτε και η ακτινοβολία ηλεκτρονίων επηρεάζουν την μοριακή δομή των δειγμάτων PP.

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι παρουσία του αέρα, το οξυγόνο αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται κατά την ακτινοβολήση των πολυμερών με συνέπεια τον σχηματισμό των ομάδων καρβονυλίου (Chytiri και συν. 2006 Goldman και συν. 1996).

#### **IV.5.5. Σύγκριση της επίδρασης των 4 διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολήσης στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών πολυπροπυλενίου.**

Αντιπροσωπευτικά φάσματα GC/MS ακτινοβολημένων δειγμάτων με 30 kGy ακτινοβολίας  $\gamma$  και ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου αλλά και υπό συνθήκες κενού παρουσιάζονται στο **Σχήμα 76**.





**Σχήμα 76:** Χρωματογραφήματα GC-MS δειγμάτων

(A) 0 kGy

(B) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου 30 kGy

(Γ) ακτινοβολία γ υπό συνθήκες κενού 30 kGy.

(Δ) ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου 30 kGy και

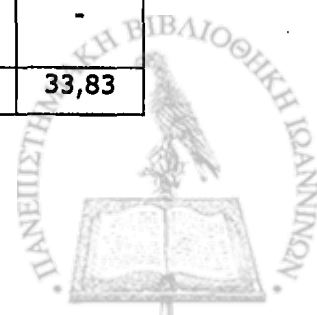
(E) ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υπό συνθήκες κενού 30 kGy.



**Πίνακας 23.** Επίδραση της ακτινοβόλησης (30 kGy) στα προϊόντα ραδιόλυσης των δειγμάτων συριγγών PP.

Χκ (min)	Συστατικά που ανιχνεύτηκαν	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)				
		0 kGy	Ακτινοβολία γ		Ακτινοβολία ηλεκτρονίων	
			παρουσία O <sub>2</sub>	υπό κενό	παρουσία O <sub>2</sub>	υπό κενό
10,39	2-αιθυλ-φαινόλη	6,22	9,56	4,52	6,92	10,46
10,59	HALS	135,67	152,78	184,9	128,00	98,11
11,09	1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο	-	27,44	14,52	1,61	1,38
12,01	4-τερτ-βουτυλ-2-χλωρο-φαινόλη	-	6,00	-	-	4,46
13,02	3,5 δι-μεθυλ-βενζοϊκό οξύ	-	8,11	1-,48	1,87	16,18
13,69	δι-τερτ-βουτυλ-χλωρο-βενζόλιο	-	4,89	21,54	25,10	18,56
14,14	2-χλωρο-6-(1,1 δι-μεθυλ-αιθυλ) φαινόλη	-	5,44	-	-	4,15
14,47	2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη	-	15,56	6,54	2,90	2,90
14,86	8-ακετοξυ-2-χλωρο-3,5 δι-μεθυλ-βενζοϊκό οξύ	8,22	51,44	52,69	55,00	38,32
17,23	Δεκατετράνιο	-	-	-	-	2,48
17,26	Μυριστικό οξύ	-	3,78	-	-	-
18,48	Δι-ισοβουτυλ-φθαλικός εστέρας	-	4,11	1,83	-	-
19,34	Παλμιτικό οξύ	17,00	24,67	26,92	4,17	5,07
21,23	Στεατικό οξύ	28,00	30,00	55,77	6,94	9,61
22,47	1-(2,4-διμεθυλ-φαινόλη)-1-προπανόνη	4,00	-	-	-	-
22,67	2-Προπανικό οξύ	-	2,44	-	-	-
24,80	Εικοσιπεντάγιο	3,44	-	-	-	1,73
31,79	1,2,3 Προπατριόλη	6,33	-	-	-	-
33,53	Irgafos 168	393,33	147,78	144,13	62,1	33,83

**Χκ:** Χρόνος κατακράτησης, **IS:** Εσωτερικό πρότυπο



Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 23 οι ενώσεις που παράγονται κατά την επίδραση οποιασδήποτε μορφής ακτινοβολίας αλλά και σε οποιασδήποτε συνθήκες (παρουσία ή απουσία  $O_2$ ) είναι οι εξής: 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο, 3,5 διμεθυλ-βενζοϊκό οξύ, δι-τερτ-βουτυλ-χλωροβενζόλιο και 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη. Βέβαια, για κάθε τύπου ακτινοβολία τα προϊόντα αυτά παράγονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Βέβαια είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των προϊόντων υποβάθμισης του Irgafos 168 (1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο και 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη) παρουσιάζουν την ίδια τάση όσον αφορά την συγκέντρωσή τους. Πιο συγκεκριμένα αυξάνονται ως εξής: ακτινοβολία ηλεκτρονίων απουσία  $O_2$  < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία  $O_2$  < ακτινοβολία  $\gamma$  απουσία  $O_2$  < ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία  $O_2$ . Το γεγονός αυτό είναι φυσιολογικό όπως έχει ήδη εξηγηθεί.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογη είναι και η μείωση της συγκεντρώσεως του Irgafos 168. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει το ότι τα 1,3 δι-τερτ-βουτυλ-βενζόλιο και 2,4 δι-τερτ-βουτυλ-φαινόλη είναι προϊόντα διάσπασής του.

Τόσο η συγκέντρωση του στεατικού οξέος όσο και η συγκέντρωση του παλμιτικού οξέος μειώνεται σημαντικά όταν τα δείγματα υποβάλλονται με ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Κάτι ανάλογο όμως δεν παρατηρείται όταν εφαρμόζεται  $\gamma$  ακτινοβολία.



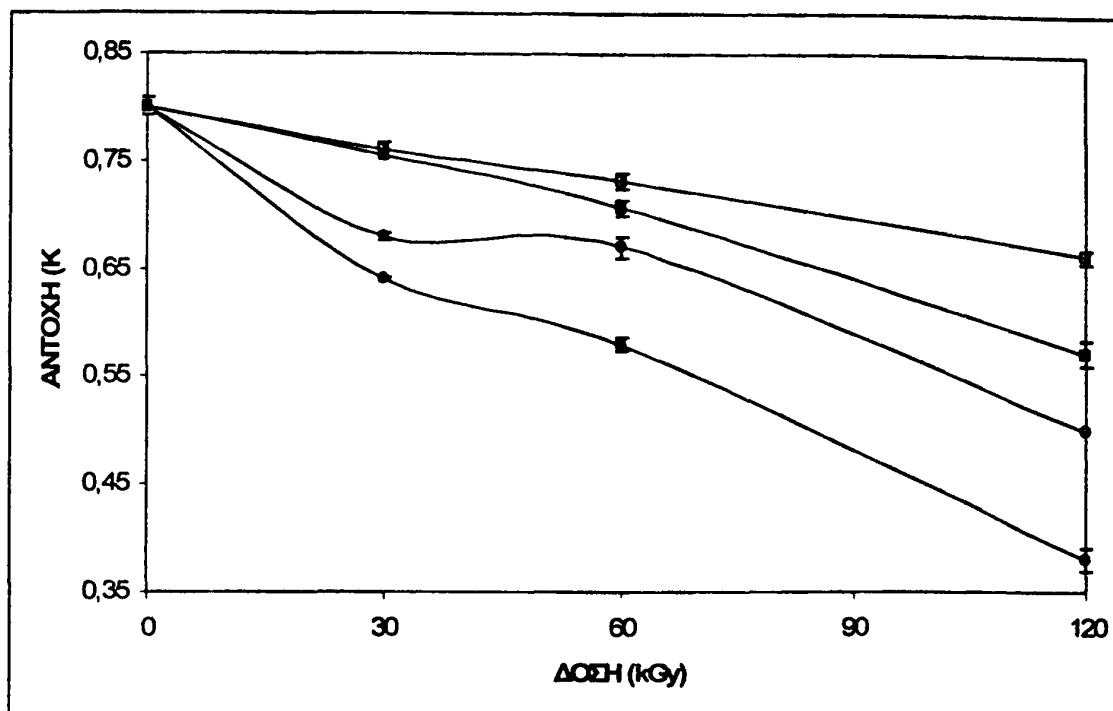
#### **IV.6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΥΣΙΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ) ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΡΙΓΓΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΚΥΚΛΟΟΛΕΦΙΝΗΣ (COC: cycloolefin copolymer).**

Με σκοπό να γίνει μία σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης σε σύριγγες πολυπροπυλενίου, σε σχέση με σύριγγες κατασκευασμένες από διαφορετικό υλικό πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων με σύριγγες, οι οποίες ήταν κατασκευασμένες από συμπολυμερές κυκλοολεφίνης (COC: cycloolefin copolymer). Για λόγους συντομίας από εδώ και στο εξής οι σύριγγες αυτές θα ονομάζονται σύριγγες COC (cycloolefin copolymer). Μελετήθηκε λοιπόν η επίδραση της ακτινοβόλησης (ακτινοβολίας  $\gamma$  καθώς και ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας παρουσία και απουσία  $O_2$ ) στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, στο χρώμα καθώς και στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών αυτών. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην βιβλιογραφία δεν έχει αναφερθεί καμία έρευνα σχετική με το εν λόγω υλικό και συνεπώς δεν είναι δυνατή κάποια σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα.

##### **IV.6.1. Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών COC.**

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 77** η ακτινοβολία ( $\gamma$  και ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας) προκάλεσε υποβάθμιση της αντοχής των συριγγών COC χωρητικότητας 10ml. Η υποβάθμιση αυτή ήταν πιο έντονη καθώς αυξανόταν η δόση ακτινοβόλησης. Πιο συγκεκριμένα, παίρνοντας για παράδειγμα την ακτινοβολία  $\gamma$  παρουσία  $O_2$  η αντοχή των συριγγών χωρητικότητας 10 ml μειώνεται κατά 20% έπειτα από δόση ακτινοβόλησης ίση με 30 kGy, κατά 27,5% έπειτα από δόση ακτινοβόλησης ίση με 60 kGy και κατά 52,5% έπειτα από δόση ακτινοβόλησης ίση με 120 kGy.

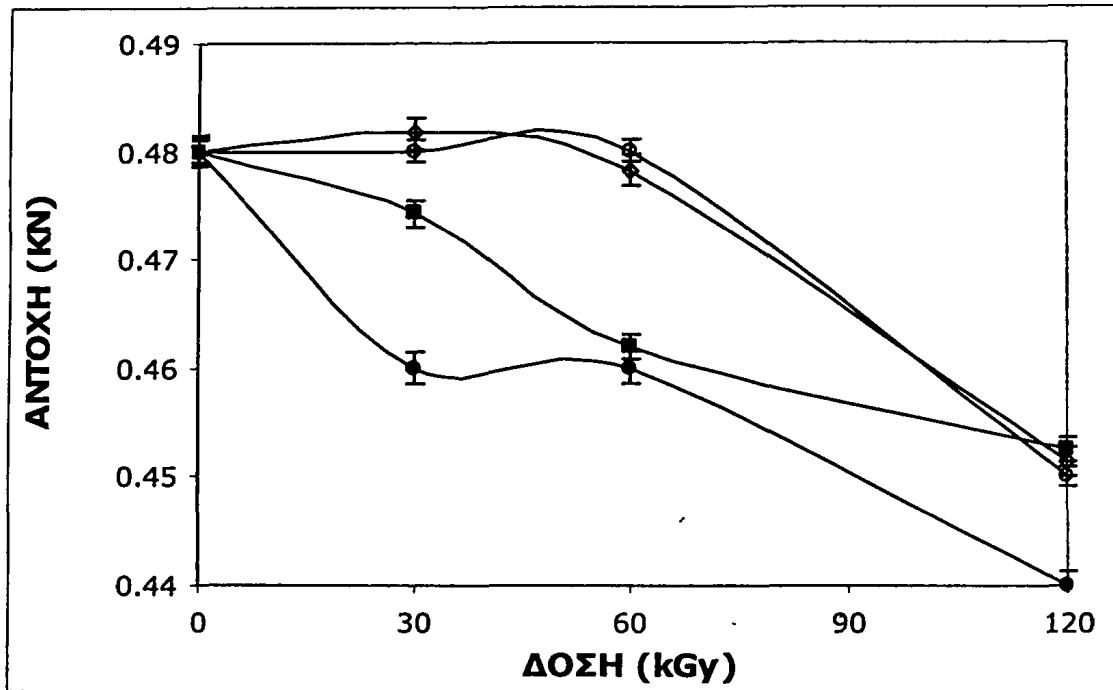




**Σχήμα 77:** Επίδραση της ακτινοβόλησης στην αντοχή των συριγγών COC χωρητικότητας 10 ml στη συμπίεση  
 (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου,  
 (°) ακτινοβολία γ υπό κενό,  
 (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και  
 (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

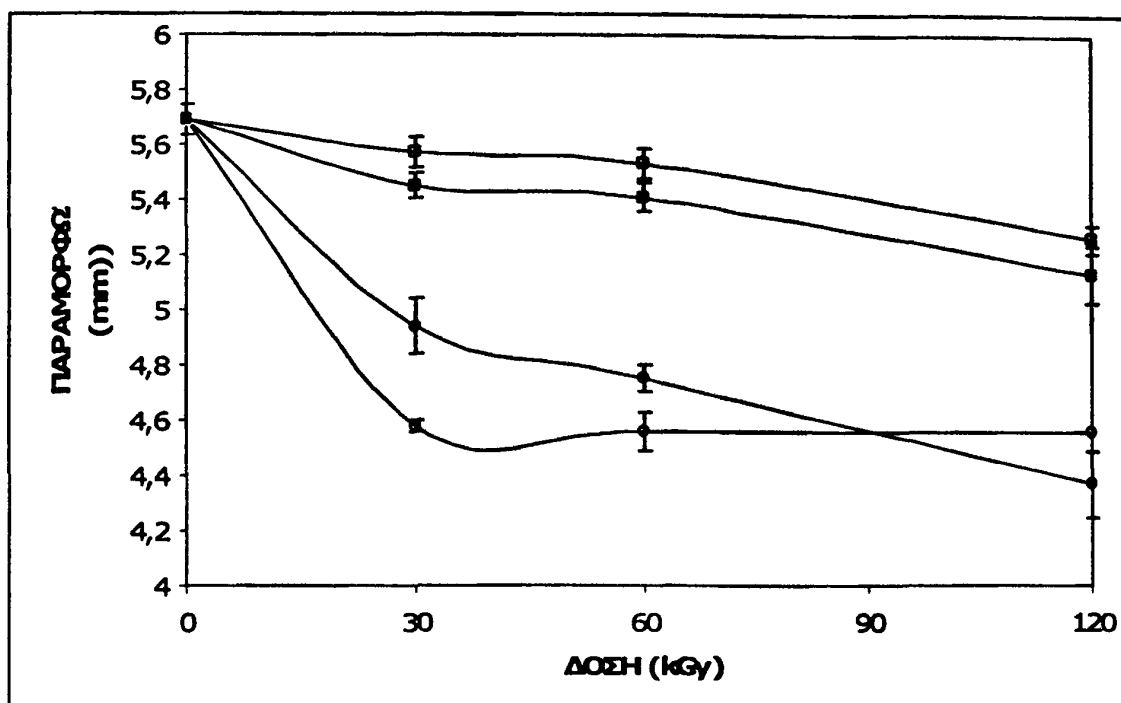
Επίσης, παρατηρείται ότι σε δόση ίση με 30 kGy, μεγαλύτερη επίδραση στην αντοχή των συριγγών COC χωρητικότητας 5 ml, είχε η ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου, ενώ ακολουθούν η ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και τέλος την μικρότερη επίδραση είχε η γ-ακτινοβολία και η ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό (**Σχήμα 78**). Γενικά λοιπόν φαίνεται πως πιο δραστική είναι η γ ακτινοβολία σε σχέση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων και πως η παρουσία οξυγόνου κάνει την επίδραση της ακτινοβολίας ακόμη εντονότερη. Το γεγονός αυτό είναι λογικό, αν ληφθεί υπ' όψιν η επίδραση του οξυγόνου στο συμπολυμερές (δημιουργία ελευθέρων ριζών και σπάσιμο μακρομοριακών αλυσίδων) (El-Sayed και συν. 1981, Riganakos και συν. 1999 και Γούλας 1997).





**Σχήμα 78:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην αντοχή των συριγγών COC χωρητικότητας 5 ml στη συμπίεση  
 (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου,  
 (°) ακτινοβολία γ υπό κενό,  
 (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και  
 (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

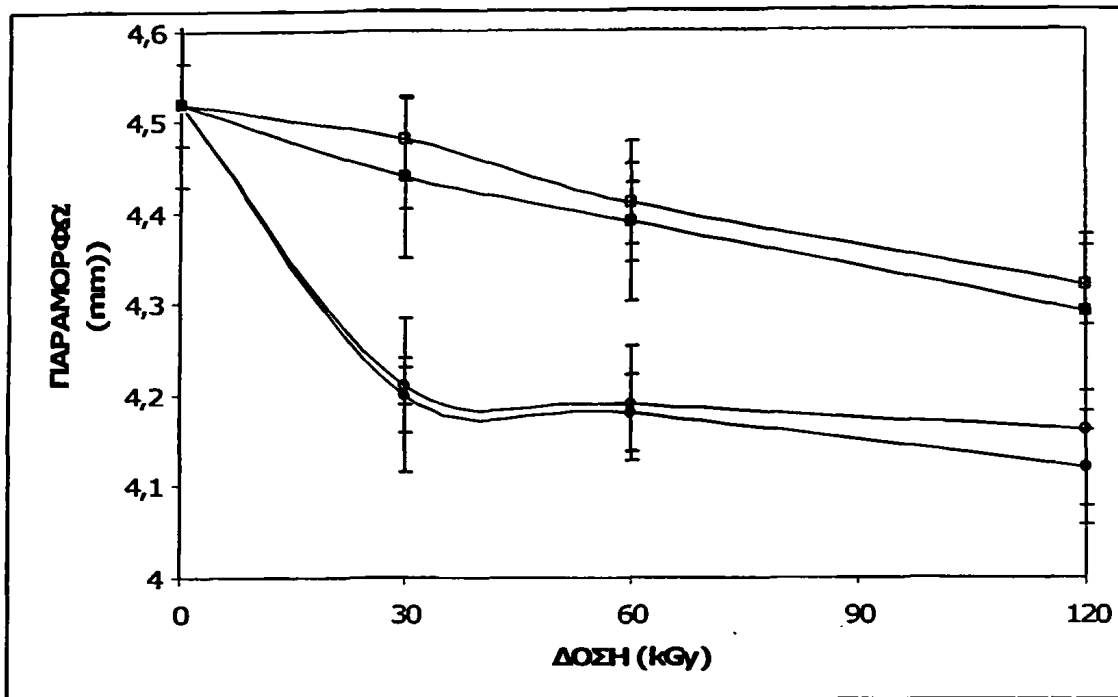
Η επίδραση της ακτινοβόλησης στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης φαίνεται στα **Σχήματα 79** και **80**.



**Σχήμα 79:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης συριγγών COC χωρητικότητας 10 ml  
 (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου,  
 (°) ακτινοβολία γ υπό κενό,  
 (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και  
 (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

Στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης συριγγών COC χωρητικότητας 10ml (**Σχήμα 79**) φαίνεται πως μικρότερη επίδραση είχε η ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό (με ποσοστό μείωσης 2,1 %), ακολουθεί η ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου (με ποσοστό μείωσης 4,2 %), η ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου (με ποσοστό μείωσης 13,2 %) και τέλος την μεγαλύτερη επίδραση είχε η ακτινοβολία γ υπό κενό (με ποσοστό μείωσης 19,5 %).



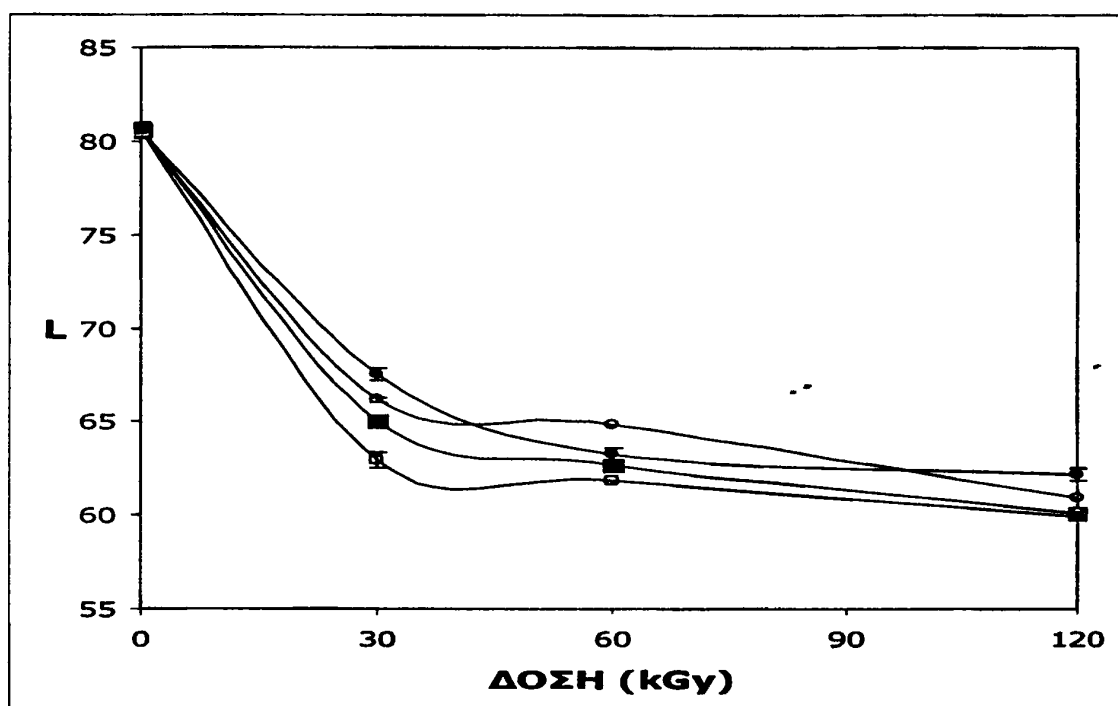


**Σχήμα 80:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης συριγγών COC χωρητικότητας 5ml  
 (●) ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου,  
 (○) ακτινοβολία γ υπό κενό,  
 (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και  
 (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

Στις σύριγγες COC χωρητικότητας 5ml δεν φαίνεται να υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ της ακτινοβόλησης παρουσία οξυγόνου και υπό κενό (**Σχήμα 80**). Υπάρχει όμως σαφέστατη διαφορά μεταξύ ακτινοβόλησης με ακτινοβολία γ και με ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Όπως παρατηρείται στο **Σχήμα 80**, η ακτινοβολία γ προκαλεί σημαντικότερη μείωση της παραμόρφωσης στο όριο θραύσης (σε ποσοστό 6,9 % στα 30 kGy) ενώ η μείωση που προκαλεί η ακτινοβολία ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερη (0,9 % στα 30 kGy).

#### IV.6.2. Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στο χρώμα του υλικού COC.

Στο **Σχήμα 81** φαίνεται η επίδραση της  $\gamma$ -ακτινοβολίας και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία και απουσία οξυγόνου), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στην τιμή L του χρώματος του υλικού COC.



**Σχήμα 81:** Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στην τιμή L του χρώματος του υλικού COC.

- (●)  $\gamma$ -ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου,
- (○)  $\gamma$ -ακτινοβολία υπό κενό,
- (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και
- (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

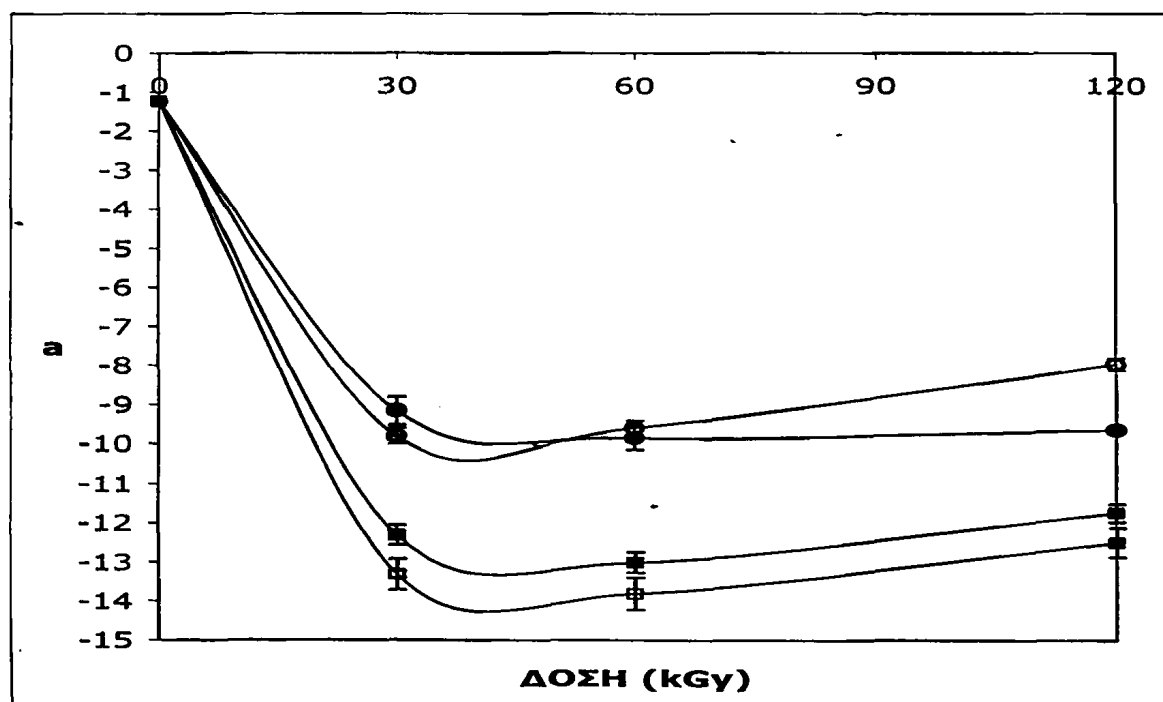
Όπως παρατηρείται, η τιμή του συντελεστή L (φωτεινότητα) μειώνεται καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολήσης. Εν τούτοις οι τέσσερις διαφορετικές μεταχειρίσεις δεν διαφοροποιούνται αισθητά όσον αφορά τις τιμές του συντελεστή L.

Φαίνεται πως η επίδραση της ακτινοβολίας στην τιμή L ακολουθεί την εξής σειρά:  $\gamma$  ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου (L:67,56) <  $\gamma$



ακτινοβολία υπό κενό (L:66,16) < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου (L:65,00) < ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό (L:62,92).

Από το **Σχήμα 82** είναι φανερό, ότι σχεδόν σε όλες τις δόσεις η επίδραση της ακτινοβόλησης στον συντελεστή  $a$  (κόκκινο - πράσινο) του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών COC ακολουθεί την εξής σειρά:  $\gamma$  ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου ( $a$ :-9,16) <  $\gamma$  ακτινοβολία υπό κενό ( $a$ :-9,80) < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου ( $a$ :-12,31) < ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό ( $a$ :-13,32).



**Σχήμα 82:** Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στην τιμή  $a$  του χρώματος του υλικού COC.

- (●)  $\gamma$ -ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου,
- (○)  $\gamma$ -ακτινοβολία υπό κενό,
- (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και
- (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

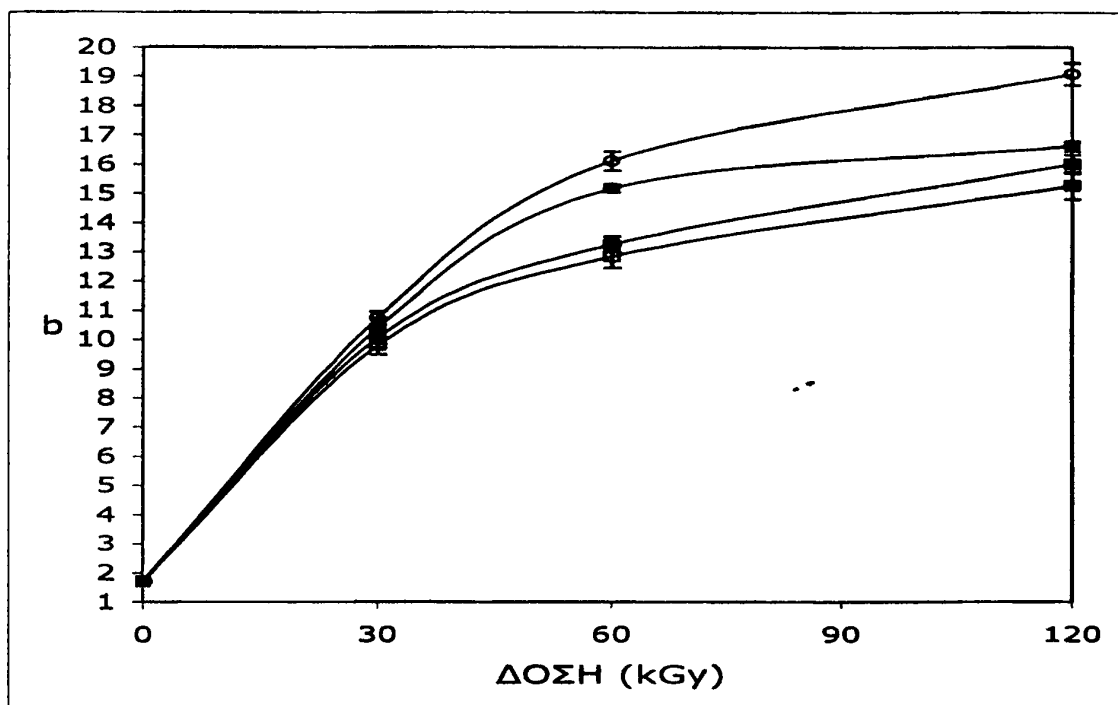
Λαμβάνοντας υπ' όψη την τιμή του συντελεστή  $a$  του χρώματος της μη ακτινοβολημένης πρώτης ύλης των συριγγών COC ( $a$ :-1,24), προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- > η ακτινοβολία ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη επίδραση από την  $\gamma$  ακτινοβολία και



- υπό συνθήκες κενού η επίδραση αυτή είναι ακόμη εντονότερη στην τιμή του συντελεστή  $a$  του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών COC.

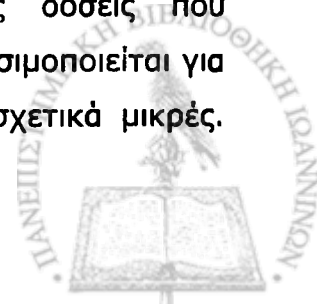
Η επίδραση της  $\gamma$ -ακτινοβολίας και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία και απουσία οξυγόνου), σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy, στην τιμή  $b$  (κίτρινο - μπλε) υλικού COC παρουσιάζεται στο **Σχήμα 83**.



**Σχήμα 83:** Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στην τιμή  $b$  του χρώματος του υλικού COC.

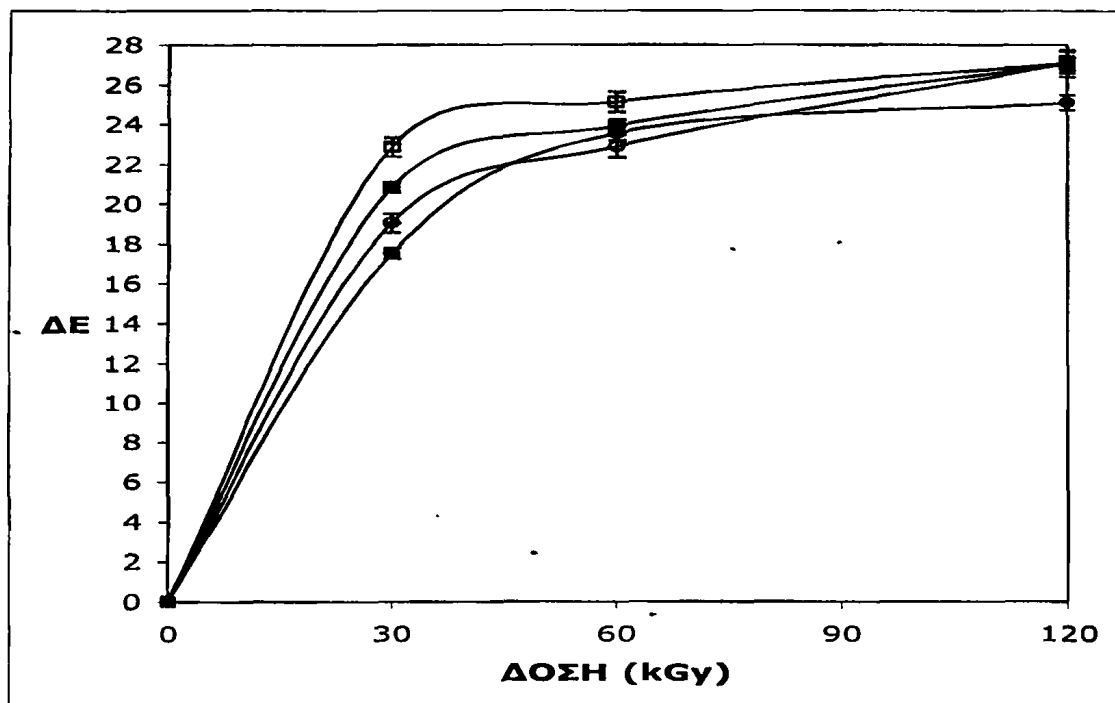
- (●)  $\gamma$ -ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου,
- (○)  $\gamma$ -ακτινοβολία υπό κενό,
- (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και
- (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 83** οι τιμές  $b$  παρουσιάζουν αξιόλογη αύξηση έπειτα από ακτινοβόληση των δειγμάτων. Η αύξηση αυτή ακολουθεί την εξής σειρά: ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό < ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου <  $\gamma$  ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου <  $\gamma$  ακτινοβολία υπό κενό σε όλες τις δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά. Βέβαια, στην δόση που χρησιμοποιείται για λόγους αποστείρωσης (30 kGy) οι διαφορές αυτές είναι σχετικά μικρές.



Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα μη ακτινοβολημένα δείγματα του υλικού COC είχαν ένα απαλό θαλασσί χρώμα. Λόγω όμως της αύξησης της τιμής  $b$ , τα ακτινοβολημένα δείγματα απέκτησαν πρόσσινο χρώμα.

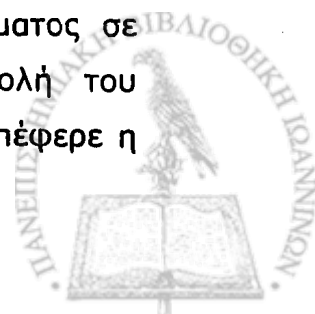
Στο **Σχήμα 84** παρουσιάζεται η επίδραση των τεσσάρων διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας στην συνολική μεταβολή του χρώματος  $\Delta E$  του υλικού COC.



**Σχήμα 84:** Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στην τιμή του δείκτη της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος του υλικού COC.

- (●) γ-ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου,
- (°) γ-ακτινοβολία υπό κενό,
- (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και
- (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

Καθώς αυξάνεται η δόση ακτινοβολήσεως εμφανίζεται αύξηση της τιμής του δείκτη της συνολικής μεταβολής ( $\Delta E$ ) του χρώματος του υλικού COC. Το γεγονός αυτό οπτικά μεταφράζεται σε όλο και μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ του χρώματος του μη ακτινοβολημένου δείγματος σε σχέση με τα ακτινοβολημένα δείγματα. Μεγαλύτερη μεταβολή του συνολικού χρώματος του υλικού COC σε δόση ίση με 30 kGy επέφερε η



ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό, ακολουθεί η ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου, η γ-ακτινοβολία υπό κενό ενώ την μικρότερη επίδραση είχε η γ-ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου (**Σχήμα 84**). Γενικότερα λοιπόν, η ακτινοβολία ηλεκτρονίων και η απουσία οξυγόνου είχαν μεγαλύτερη επίδραση σε σχέση με την γ-ακτινοβολία και την παρουσία οξυγόνου στη συνολική μεταβολή του χρώματος του υλικού COC.

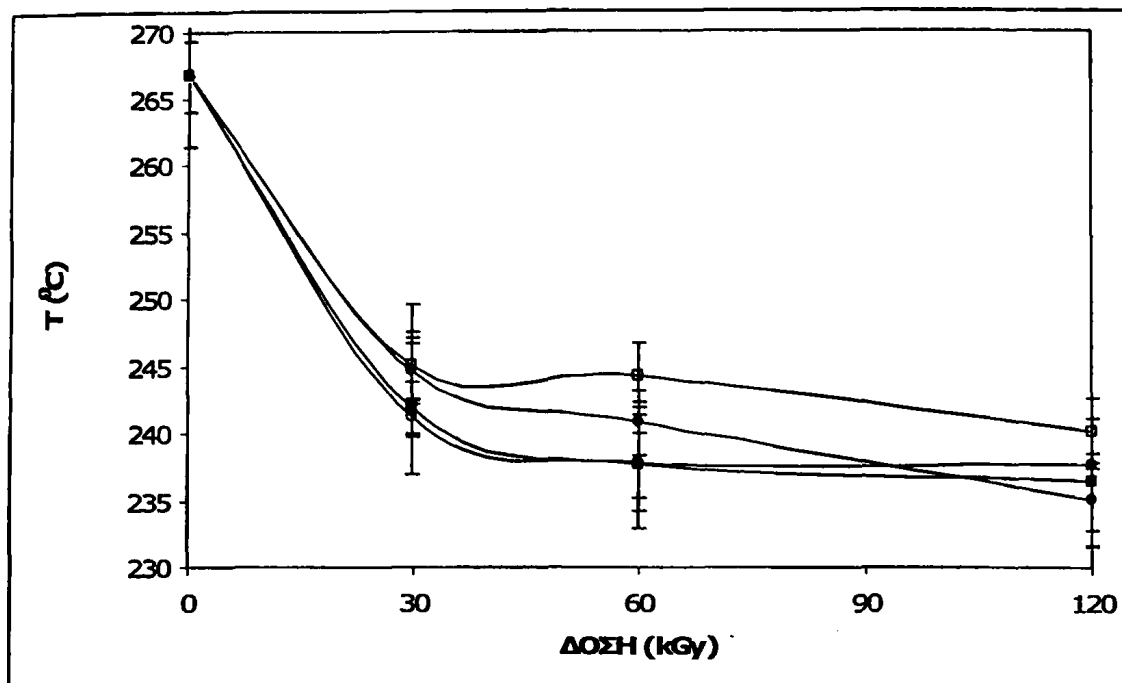
Όπως είναι αναμενόμενο, η ίδια τάση παρατηρείται σε όλους τους τύπους ακτινοβόλησης και συνθήκες ακτινοβόλησης, διαφέρει όμως ως προς την ένταση του φαινομένου. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι σε όλους τους συντελεστές του χρώματος του υλικού ( $L$ ,  $a$  και  $b$ ) οι κύριες μεταβολές παρουσιάζονται σε δόση ίση με 30 kGy. Σε μεγαλύτερες δόσεις (60 kGy και 120 kGy) το φαινόμενο εμφανίζεται αλλά πολύ πιο εξασθενημένο.

#### **IV.6.3. Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στην θερμοκρασία τήξης του υλικού COC.**

Στο **Σχήμα 85** παρουσιάζεται η επίδραση της ακτινοβολίας γ και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (παρουσία οξυγόνου αλλά και υπό κενό) στην θερμοκρασία τήξης του υλικού COC.

Όπως παρατηρείται, και οι τέσσερις διαφορετικές μεταχειρίσεις ακτινοβόλησης προκάλεσαν μείωση της τάξεως των 20 °C περίπου έπειτα από δόση ακτινοβόλησης των 30 kGy. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών μεταχειρίσεων ακτινοβόλησης δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά.



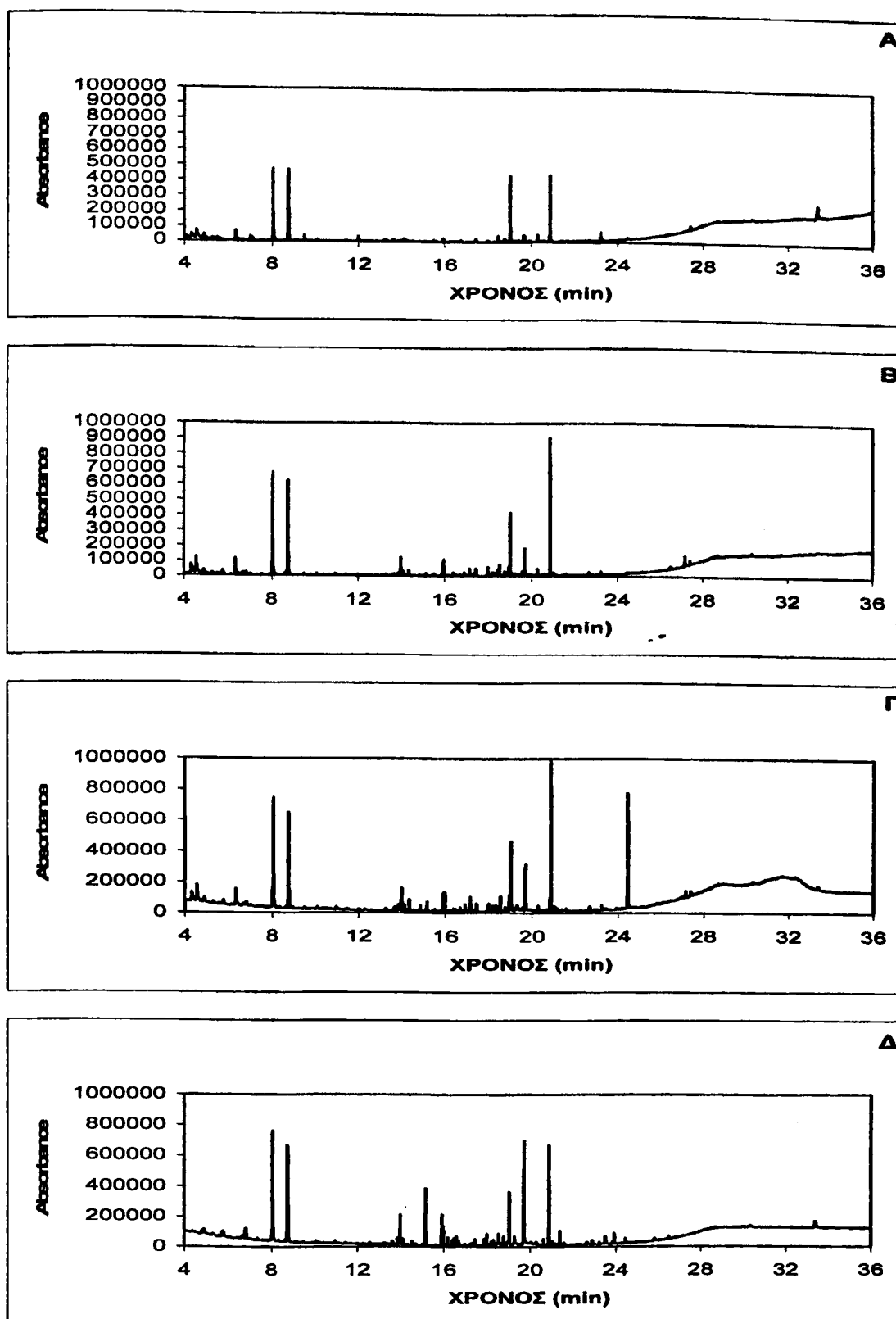


**Σχήμα 85:** Επίδραση της ακτινοβολίας στην θερμοκρασία τήξης του υλικού COC.

- (●) γ-ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου,
- (°) γ-ακτινοβολία υπό κενό,
- (■) ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και
- (□) ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.

#### IV.6.4. Επίδραση της ακτινοβολίας (παρουσία και απουσία οξυγόνου) στα προϊόντα ραδιόλυσης των συριγγών από υλικό COC.

Στο **Σχήμα 86** παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα GC-MS έπειτα από ακτινοβόληση (0, 30, 60 και 120 kGy) με γ-ακτινοβολία παρουσία O<sub>2</sub> του υλικού COC.



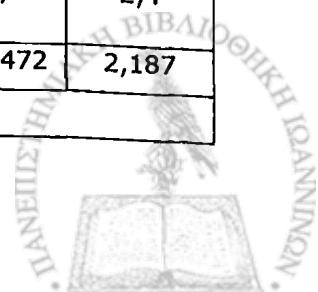
**Σχήμα 86:** Χρωματογραφήματα GC/MS έπειτα από ακτινοβόληση (A:0kGy, B:30kGy, Γ:60 kGy και Δ:120kGy) με γ-ακτινοβολία παρουσία O<sub>2</sub> του υλικού COC.



Στον **Πίνακα 24** δίνονται τα κυριότερα προϊόντα ραδιόλυσης της ακτινοβόλησης των συριγγών από υλικό COC (ακτινοβολία γ παρουσία O<sub>2</sub>).

**Πίνακας 24.** Προϊόντα ραδιόλυσης (ημι-ποσοτικός προσδιορισμός) μη ακτινοβολημένου και ακτινοβολημένου με γ-ακτινοβολία (30, 60 και 120 kGy) παρουσία O<sub>2</sub> υλικού COC.

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	0kGy	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)		
			γ-ακτινοβολία παρουσία O <sub>2</sub>		
			30 kGy	60 kGy	120 kGy
3,71	CYCLOPENTANONE	-	-	-	0,577
4,11	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	1,14	-	-	-
4,32	1,3-Dichloro-2-butene	8,48	5,342	4,767	-
4,79	Ethylbenzene	-	-	-	0,623
4,90	1,3-DIMETHYLBENZENE p-xylene	2,76	0,7	1,051	1,544
5,30	1,2-DIMETHYLBENZENE o-xylene	0,567	0,316	0,354	0,787
5,77	1,2-dichloro-Cyclopentane	-	0,959	0,718	1,304
6,44	1,1,3-trichloro acetone	-	-	-	0,345
6,83	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	-	0,38	0,528	1,362
8,04	decahydro-Naphthalene	34,91	22,3	20,68	25,85
13,63	di-tert-butyl Phenol	0,347	0,198	0,223	0,424
13,69	di-tert-butylchloro-Benzene	-	0,266	0,458	-
13,85	chloro-2,5-dimethyl-4-tert-butylphenol	-	0,212	0,331	0,806
13,98	2,6-di-tert-butyl-quinone DBQ	-	1,471	1,687	-
14,13	BHT-quinone-methide	0,371	0,433	0,618	0,684
14,33	1,3-diformyl-2-chloro-5-Isopropylbenzene	-	0,506	0,923	-
14,46	2,4-di-tert-butyl-Phenol	-	-	-	1,366
14,53	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	-	-	-	0,27
14,85	8-Acetoxy-2-chloro-5,6,7,8-Tetrahydroquinoline	-	-	0,424	0,618
15,16	2,4-di-tert-butyl-4-ethylphenol	-	0,225	0,654	3,41
15,52	2-methyl-tetradecane	-	0,275	0,248	-
15,92	2,3-dimethoxy-1-phenyl-5,5-dimethylcyclopentene	0,53	0,973	1,29	2,4
15,97	Haloperidol	0,424	1,262	1,472	2,187



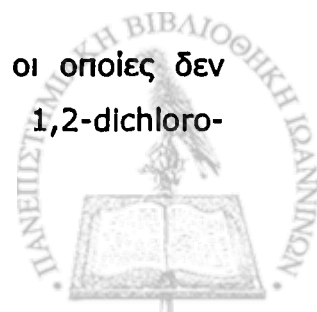
Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	0kGy	γ-ακτινοβολία παρουσία O <sub>2</sub>		
			30 kGy	60 kGy	120 kGy
16,47	10-Methyl-2(10H)-phenazone	-	0,35	0,27	0,316
16,69	7,9-di-t-butyl-1-oxaspiro[4,5]deca- 6,9-dien-8-one	-	-	0,296	0,369
17,46	BHT-aldehyde	0,645	0,638	0,603	0,5
18,20	methaqualone metabolite 2	-	0,309	0,45	0,4
18,31	7-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-1,1,4,4,6- pentamethyl-5-nitronaphthalene	-	-	-	0,522
18,48	Di-isobutyl phthalate DIP	0,832	0,587	0,4	0,64
18,55	3-(4-hydroxy-2-methylphenyl)-2- methyl-4(3H)-Quinazolinone	-	1,038	1,164	1,089
18,77	1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl- Dibenzothiophene	-	-	-	0,881
19,31	Palmitic acid	-	-	0,936	0,825
19,70	2-bis(methylthio)methylene-1-phenyl- methy-4-penten-1-one	1,258	2,621	4,152	14,58
20,90	methyl stearate	10	10	10	10
23,25	Dioctyladipate DOA	1,406	0,319	0,478	0,41
24,47	bis (2-ethylhexyl) phthalate DEHP	-	-	7,935	0,995

Όπως παρατηρείται στον **Πίνακα 24** οι συγκεντρώσεις πολλών ενώσεων μειώνονται, κάποιες άλλες σημειώνουν αύξηση ενώ τέλος κάποιες άλλες δείχνουν να καταστρέφονται έπειτα από ακτινοβολήση με ακτινοβολία γ παρουσία O<sub>2</sub>.

Έτσι, σημειώνεται μείωση των συγκεντρώσεων των εξής ενώσεων: 1,3-Dichloro-2-butene, 1,3-DIMETHYLBENZENE, 1,2-DIMETHYLBENZENE, di-tert-butyl Phenol, BHT-aldehyde, Di-isobutyl phthalate (DIP) και Dioctyladipate (DOA).

Αντίθετα, η συγκέντρωση άλλων ενώσεων αυξάνεται. Τέτοιες ενώσεις είναι οι εξής: 2,3-dimethoxy-1-phenyl-5,5-dimethylcyclopentene, Haloperidol και 2-bis(methylthio)methylene-1-phenyl-4-methyl-4-penten-1-one.

Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα υπάρχουν ενώσεις οι οποίες δεν προϋπήρχαν στο μη ακτινοβολημένο δείγμα όπως 1,2-dichloro-



Cyclopentane, di-tert-butylchloro-Benzene, chloro-2,5-dimethyl-4-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-quinone (DBQ), 1,3-diformyl-2-chloro-5-isopropylbenzene, 2,4-di-tert-butyl-Phenol, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT), 2,4-di-tert-butyl-4-ethylphenol, Palmitic acid και bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP).

Στον Πίνακα 25 δίνονται τα κυριότερα προϊόντα ραδιόλυσης της ακτινοβόλησης των συριγγών από υλικό COC (ακτινοβολία γ απουσία O<sub>2</sub>).

Όπως φαίνεται, οι συγκεντρώσεις των εξής ενώσεων: 1,3-Dichloro-2-butene, 1,3-DIMETHYLBENZENE, 1,2-DIMETHYLBENZENE, και Dioctyladipate (DOA) μειώνονται.

Ταυτόχρονα παρατηρείται εμφάνιση κάποιων νέων ενώσεων: 1,2-dichloro-Cyclopentane, di-tert-butylchloro-Benzene, chloro-2,5-dimethyl-4-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-quinone (DBQ), 2,4-di-tert-butyl-Phenol, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT), 2,4-di-tert-butyl-4-ethylphenol, Palmitic acid, stearic acid και bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP).



**Πίνακας 25.** Προϊόντα ραδιόλυσης (ημι-ποσοτικός προσδιορισμός) μη ακτινοβολημένου και ακτινοβολημένου με γ-ακτινοβολία (30, 60 και 120 kGy) υπό κενό υλικού COC.

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0kGy	γ-ακτινοβολία απουσία O <sub>2</sub>		
			30 kGy	60 kGy	120 kGy
4,11	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	1,14	-	-	-
4,54	1,3-Dichloro-2-butene	8,48	-	1,048	-
4,55	3-chloro-2-(chloromethyl) 1-Propene	-	-	1,457	-
4,90	1,3-DIMETHYLBENZENE <b>p-xylene</b>	2,76	-	0,841	1,231
5,30	1,2-DIMETHYLBENZENE <b>o-xylene</b>	0,567	-	-	-
5,77	1,2-dichloro-Cyclopentane	-	1,336	0,913	2,012
6,83	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	-	0,526	0,771	1,732
8,04	decahydro-Naphthalene	19,05	19,148	13,646	19,034
8,77	decahydro-Naphthalene	15,863	15,753	11,167	14,688
10,37	3,4-dimethyl-Phenol <b>3,4-xyleneol</b>	-	0,51	-	-
10,55	ethyl-Benzaldehyde	-	5,189	-	-
11,08	Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)	-	0,692	-	-
12,99	3,5-dimethyl-Benzoic acid	-	1,814	-	-
13,63	di-tert-butyl Phenol	0,347	0,468	0,506	0,44
13,69	di-tert-butylchloro-Benzene	-	1,983	-	-
13,85	chloro-2,5-dimethyl-4-tert-butylphenol	-	0,33	0,442	0,676
13,98	2,6-di-tert-butyl-quinone <b>DBQ</b>	-	3,039	1,817	3,111
14,13	BHT-quinone-methide	0,371	1,19	0,537	0,803
14,24	docosane	-	0,525	-	-
14,46	2,4-di-tert-butyl-Phenol	-	0,442	-	-
14,53	2,6-di-tert-butyl-p-cresol ( <b>BHT</b> )	-	-	-	0,367
14,85	8-Acetoxy-2-chloro-5,6,7,8-tetrahydroquinoline	-	1,613	-	-
15,16	2,4-di-tert-butyl-4-ethylphenol	-	1,258	0,642	5,888
15,84	Tetraethyldichlorobenzene	-	0,244	-	-
15,92	2,3-dimethoxy-1-phenyl-5,5-dimethylcyclopentene	0,53	2,043	2,331	3,37



Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	0kGy	γ-ακτινοβολία απουσία O <sub>2</sub>		
			30 kGy	60 kGy	120 kGy
15,97	Haloperidol	0,424	2,227	1,575	2,126
16,47	10-Methyl-2(10H)-phenazinone	-	0,415	0,448	0,885
16,69	7,9-di-t-butyl-1-oxaspiro[4,5]deca-6,9-dien-8-one	-	0,216	0,291	0,451
16,74	octadecane	-	0,697	-	-
17,46	BHT-aldehyde	0,645	1,556	0,684	0,703
17,99	6-ACETYL-8-METHOXY-2,2-DIMETHYL-2H	-	1,867	-	-
18,20	methaqualone metabolite 2	-	0,359	0,529	0,098
18,31	7-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-1,1,4,4,6-pentamethyl-5-nitronaphthalene	-	0,612	0,292	0,729
18,48	Di-isobutyl phthalate <b>DIP</b>	0,832	1,999	0,736	0,403
18,55	3-(4-hydroxy-2-methylphenyl)-2-methyl-4(3H)-Quinazolinone	-	0,826	1,64	1,364
19,03	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-diene	-	7,762	-	-
19,31	Palmitic acid	-	4,588	1,318	-
19,58	ethyl 2-(2-methyl-1hexenyl)indole-3-carboxylate	-	-	0,333	-
19,7	2-bis(methylthio)methylene-1-phrenyl-4-methy-4-penten-1-one	1,258	13,651	4,225	12,798
19,85	2-bis(methylthio)methylene-1-phrenyl-4-methy-4-penten-1-one	-	0,885	-	0,611
20,9	methyl stearate	10	10	10	10
21,01	eicosane	-	0,585	-	-
21,21	stearic acid	-	9,964	1,26	-
23,25	Diocyladipate <b>DOA</b>	1,406	0,458	-	-
24,47	bis (2-ethylhexyl) phthalate <b>DEHP</b>	-	1,226	0,453	0,576

Η επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρουσία O<sub>2</sub> στα προϊόντα ραδιόλυσης των δειγμάτων συριγγών COC δίνονται στον **Πίνακα 26**.



**Πίνακας 26.** Προϊόντα ραδιόλυσης (ημι-ποσοτικός προσδιορισμός) μη ακτινοβολημένου και ακτινοβολημένου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (30, 60 και 120 kGy) παρουσία O<sub>2</sub> υλικού COC.

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)			
		0kGy	Ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία O <sub>2</sub>		
			30 kGy	60 kGy	120 kGy
4,114	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	1,14	-	-	-
4,54	1,3-Dichloro-2-butene	8,42	7,596	7,67	3,72
4,9	1,3-DIMETHYLBENZENE <b>p-xylene</b>	2,76	0,519	-	-
5,05	1,3-dichloro acetone	-	0,383	-	-
5,3	1,2-DIMETHYLBENZENE <b>o-xylene</b>	0,567	-	-	-
5,766	1,2-dichloro-Cyclopentane	-	0,95	1,678	1,902
6,44	1,1,3-trichloro acetone	-	0,66	0,383	-
8,04	decahydro-Naphthalene	19,05	11,327	14,65	11,545
8,65	1,1,1,5-tetrachloro-Pentane	-	-	-	0,33
8,77	decahydro-Naphthalene	15,863	9,203	11,8	9,15
10,96	chloro-Cyclohexane	-	-	-	0,376
12,88	1,3-diformyl-2-choro-5,5-dimethylcyclohexa-1,3-diene	-	-	-	0,149
13,63	di-tert-butyl Phenol	0,347	-	-	-
13,85	chloro-2,5-dimethyl-4-tert-butylphenol	-	0,348	1,188	1,89
13,98	2,6-di-tert-butyl-quinone DBQ	-	1,343	1,279	1,198
14,13	BHT-quinone-methide	0,371	0,201	0,278	0,357
14,327	1,3-diformyl-2-chloro-5-isopropylbenzene	-	0,313	0,881	1,105
14,85	8-Acetoxy-2-chloro-5,6,7,8-tetrahydroquinoline	-	0,186	-	-
15,155	2,4-di-tert-butyl-4-ETHYLPHENOL	-	-	-	0,661
15,92	2,3-dimethoxy-1-phenyl-5,5-dimethylcyclopentene	0,53	0,848	1,479	2,646
15,97	Haloperidol	0,424	1,248	1,785	2,532
16,472	10-Methyl-2(10H)-phenazinone	-	-	-	0,227
16,69	7,9-di-t-butyl-1-oxaspiro[4,5]deca-6,9-dien-8-one	-	-	-	0,516
16,92	1,1-dimethyl-4,5-dihydro-1H-stannepin	-	-	-	0,738



Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	0kGy	Ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία O <sub>2</sub>		
			30 kGy	60 kGy	120 kGy
17,46	BHT-aldehyde	0,645	0,202	0,382	0,349
18,204	methaqualone metabolite 2	-	0,316	0,522	0,913
18,48	Di-isobutyl phthalate <b>DIP</b>	0,832	0,195	0,466	0,805
18,55	3-(4-hydroxy-2-methylphenyl)-2-methyl-4(3H)-Quinazolinone	-	0,771	1,359	2,133
18,77	1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-dibenzothioephene	-	0,443	-	0,68
19,03	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-diene	-	3,283	-	-
19,58	ethyl 2-(2-methyl-1hexenyl)indole-3-carboxylate	-	0,371	0,633	0,846
19,7	2-bis(methylthio)methylene-1-phrenyl-4-methy-4-penten-1-one	1,258	0,373	0,908	1,063
19,85	2-bis(methylthio)methylene-1-phrenyl-4-methy-4-penten-1-one	-	0,251	-	-
20,9	methyl stearate	10	10	10	10
21,4	4,6-Diamino-3,5,7-trimethoxy-2,8-d	-	-	-	0,22
23,25	Diocyladipate <b>DOA</b>	1,406	-	-	-
24,47	bis (2-ethylhexyl) phthalate <b>DEHP</b>	-	0,537	0,293	0,209

Όπως παρατηρείται στον **Πίνακα 26** σημειώνεται μείωση των συγκεντρώσεων των εξής ενώσεων: 1,3-Dichloro-2-butene, 1,3-DIMETHYLBENZENE, 1,2-DIMETHYLBENZENE, di-tert-butyl Phenol, BHT-aldehyde, Di-isobutyl phthalate (DIP) και Dioctyladipate (DOA).

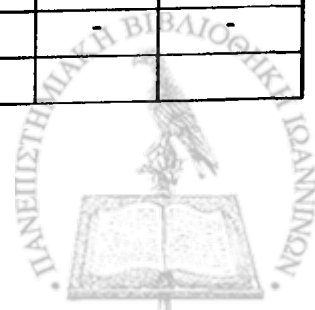
Τέλος κατά την ακτινοβόληση εμφανίστηκαν οι εξής ενώσεις 1,2-dichloro-Cyclopentane, 1,3-diformyl-2-chloro-5-isopropylbenzene, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT), 2,4-di-tert-butyl-4-ethylphenol και bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP).

Στην συνέχεια ακολουθεί ο **Πίνακας 27** με τα κυριότερα προϊόντα ραδιόλυσης της ακτινοβόλησης των συριγγών από υλικό COC (ακτινοβολία ηλεκτρονίων απουσία O<sub>2</sub>).



**Πίνακας 27.** Προϊόντα ραδιόλυσης (ημι-ποσοτικός προσδιορισμός) μη ακτινοβολημένου και ακτινοβολημένου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (30, 60 και 120 kGy) υπό κενό υλικού COC.

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	0kGy	Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)		
			Ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό		
			30 kGy	60 kGy	120 kGy
4,114	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	1,14	-	-	-
4,54	1,3-Dichloro-2-butene	8,42	7,21	6,84	8,111
4,9	1,3-DIMETHYLBENZENE <b>p-xylene</b>	2,76	-	-	0,574
5,05	1,3-dichloro acetone	-	0,32	-	-
5,3	1,2-DIMETHYLBENZENE <b>o-xylene</b>	0,567	-	-	-
5,766	1,2-dichloro-Cyclopentane	-	0,8	1,462	2,725
6,44	1,1,3-trichloro acetone	-	0,654	0,631	0,545
6,68	Bicyclo[2.2.1]heptane, 2-chloro-	-	0,325	-	-
7,69	1-Propene, 3,3,3-trichloro-2-methy	-	0,27	0,405	-
8,04	decahydro-Naphthalene	19,05	9,7	9,894	13,695
8,65	1,1,1,5-tetrachloro-Pentane	-	-	0,44	-
8,77	decahydro-Naphthalene	15,863	7,77	8,016	10,56
9,79	1,1a,6,6a-tetr Cycloprop[a]indene,	-	0,144	-	-
10,37	3,4-dimethyl-Phenol <b>3,4-xylenol</b>	-	0,75	-	-
10,55	ethyl-Benzaldehyde	-	2,5	-	-
10,75	2,4-dimethyl-Phenol	-	0,385	-	-
11,08	Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl	-	0,142	-	-
11,39	Pentadecane	-	0,157	-	-
13,63	di-tert-butyl Phenol	0,347	-	-	-
13,69	di-tert-butylchloro-Benzene	-	1,48	-	-
13,75	Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbuty	-	0,1956	0,204	-
13,85	chloro-2,5-dimethyl-4-tert-butylphenol	-	1,252	0,425	1,823
13,98	2,6-di-tert-butyl-quinone <b>DBQ</b>	-	1,044	1,026	1,455
14,13	BHT-quinone-methide	0,371	0,22	-	0,406
14,24	Docosane	-	0,239	0,151	-
14,327	1,3-diformyl-2-chloro-5-isopropylbenzene	-	0,58	1,182	2,18
14,46	2,4-di-tert-butyl-Phenol	-	0,154	-	-





Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	0kGy	Ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό		
			30 kGy	60 kGy	120 kGy
14,85	8-Acetoxy-2-chloro-5,6,7,8-tetrahydroquinoline	-	0,66	-	-
15,155	2,4-di-tert-butyl-4-ETHYLPHENOL	-	0,018	-	1,029
15,516	2-methyl-tetradecane	-	0,262	-	-
15,84	Tetraethyldichlorobenzene	-	0,234	-	-
15,92	2,3-dimethoxy-1-phenyl-5,5-dimethylcyclopentene	0,53	0,645	0,91	1,939
15,97	Haloperidol	0,424	0,436	0,474	2,327
16,69	7,9-di-t-butyl-1-oxaspiro[4,5]deca-6,9-dien-8-one	-	-	-	0,549
16,92	1,1-dimethyl-4,5-dihydro-1H-stannepin	-	0,686	1,066	1,34
17,46	BHT-aldehyde	0,645	0,185	1,783	0,457
18,204	methaqualone metabolite 2	-	0,209	-	0,45
18,48	DI-isobutyl phthalate <b>DIP</b>	0,832	1,485	0,22	0,417
18,55	3-(4-hydroxy-2-methylphenyl)-2-methyl-4(3H)-Quinazolinone	-	0,437	0,327	1,13
19,03	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-diene	-	3,507	-	5,863
19,31	Palmitic acid	-	0,224	-	-
19,58	ethyl 2-(2-methyl-1hexenyl)Indole-3-carboxylate	-	0,22	-	0,394
19,7	2-bis(methylthio)methylene-1-phrenyl-4-methy-4-penten-1-one	1,258	0,705	0,661	1,18
19,85	2-bis(methylthio)methylene-1-phrenyl-4-methy-4-penten-1-one	-	0,176	-	-
20,9	methyl stearate	10	10	10	10
21,01	Elcosane	-	0,3	0,339	0
23,25	<b>Di</b> octyladipate <b>DOA</b>	1,406	-	-	-
24,47	bis (2-ethylhexyl) phthalate <b>DEHP</b>	-	1,099	0,544	0,319



Τα στοιχεία του **Πίνακα 27** δείχνουν ότι η ακτινοβολία ηλεκτρονίων απουσία  $O_2$  προκαλεί την εμφάνιση πολλών ενώσεων όπως για παράδειγμα: 1,2-dichloro-Cyclopentane, 1,1,3-trichloro acetone, di-tert-butylchloro-Benzene, 2,6-di-tert-butyl-quinone **DBQ**, 2,4-di-tert-butyl-Phenol, 2,4-di-tert-butyl-4-ethylphenol, Tetraethyldichlorobenzene, Palmitic acid και bis (2-ethylhexyl) phthalate **DEHP**. Ταυτόχρονα παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης κάποιων ενώσεων όπως οι εξής: di-tert-butyl Phenol και Dioctyladipate DOA.

Η δόση που χρησιμοποιείται κυρίως για την αποστείρωση των ιατροφαρμακευτικών υλικών (π.χ. σύριγγες) είναι η δόση των 30kGy. Για το λόγο αυτό θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνει μία σύγκριση των συγκεντρώσεων των ενώσεων που εμφανίζονται στην συγκεκριμένη δόση, με όλες τις περιπτώσεις ακτινοβολίας (γ-ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου, γ-ακτινοβολία υπό κενό, ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό). Τα αποτελέσματα αυτής της σύγκρισης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 28**.



**Πίνακας 28.** Προϊόντα ραδιόλυσης (ημι-ποσοτικός προσδιορισμός) μη ακτινοβολημένου και ακτινοβολημένου (30 kGy) υλικού COC.

		Αποτελέσματα ημι-ποσοτικού προσδιορισμού (ppm)				
Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	0kGy	30kGy			
			γ-O <sub>2</sub>	γ-κ	β-O <sub>2</sub>	β-κ
4,11	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	1,14	-	-	-	-
4,32	1,3-Dichloro-2-butene	8,48	1,984	-	2,694	2,753
4,90	1,3-DIMETHYLBENZENE <i>p</i> -xylene	2,76	0,7	-	0,519	0
5,05	1,3-dichloro acetone	0	0	-	0,383	0,32
5,30	1,2-DIMETHYLBENZENE <i>o</i> -xylene	0,567	0,316	-	0	0
5,77	1,2-dichloro-Cyclopentane	-	0,959	1,336	0,95	0,8
6,44	1,1,3-trichloro acetone	-	-	-	0,66	0,654
6,83	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	-	0,38	0,526	-	-
8,04	decahydro-Naphthalene	34,913	12,108	19,148	11,327	9,7
10,37	3,4-dimethyl-Phenol <b>3,4-xyleneol</b>	-	-	0,51	-	0,75
10,55	ethyl-Benzaldehyde	-	-	5,189	-	2,5
11,08	1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-Benzene	-	-	0,692	-	0,142
12,99	3,5-dimethyl-Benzoic acid	-	-	1,814	-	-
13,63	di-tert-butyl Phenol	0,347	0,198	0,468	-	-
13,69	di-tert-butylchloro-Benzene	-	0,266	1,983	-	1,48
13,75	4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-Phenol,	-	-	-	0,189	0,1956
13,85	Chloro-2,5-dimethyl-4-tert-ylphenol	-	0,212	0,33	0,348	1,252
13,88	3-chloro-4-methoxy-1,1'-Biphenyl	-	-	0,338	-	-
13,98	2,6-di-tert-butyl-quinone <b>DBQ</b>	-	1,471	3,039	1,343	1,044
14,13	BHT-quinone-methide	0,371	0,433	1,19	0,201	0,22
14,24	Docosane	-	-	0,525	-	0,239
14,33	1,3-diformyl-2-chloro-5-ropylbenzene	-	-	0	0,313	0,58
14,46	2,4-di-tert-butyl-Phenol	-	-	0,442	-	0,154
14,85	8-Acetoxy-2-chloro-5,6,7,8-ahydroquinoline	-	-	1,613	0,186	0,66
15,16	2,4-di-tert-butyl-4-ETHYLPHENOL	-	0,225	1,258	-	0,018
15,52	2-methyl-tetradecane	-	-	-	-	0,262

Χκ (min)	Ενώσεις που προσδιορίστηκαν	0kGy	30kGy			
			γ-O <sub>2</sub>	γ-κ	β-O <sub>2</sub>	β-κ
15,84	Tetraethyldichlorobenzene	-	-	0,244	-	0,234
15,92	2,3-dimethoxy-1-phenyl-5,5-ethylcyclopentene	0,53	0,973	2,043	0,848	0,645
15,97	Haloperidol	0,424	1,262	2,227	1,248	0,436
16,47	10-Methyl-2(10H)-phenazinone	-	0,35	0,415	-	-
16,69	7,9-di-t-butyl-1-oxaspiro[4,5]deca-dien-8-one	-	-	0,216	-	-
16,74	Octadecane	-	-	0,697	-	-
17,46	BHT-aldehyde	0,645	0,638	1,556	0,202	0,185
17,99	6-ACETYL-8-METHOXY-2,2-DIMETHYL-2H	-	-	1,867	-	0,129
18,20	methaqualone metabolite 2	-	0,309	0,359	0,316	0,209
18,31	7-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-4,4,6-pentamethyl-5-naphthalene	-	-	0,612	-	-
18,48	Di-isobutyl phthalate <b>DIP</b>	0,832	0,587	1,999	0,195	1,485
18,55	3-(4-hydroxy-2-methylphenyl)-2-phenyl-4(3H)-Quinazolinone	-	1,038	0,826	0,771	0,437
19,03	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-diene	-	-	7,762	3,283	3,507
19,31	Palmitic acid	-	-	4,588	-	0,224
19,58	Ethyl 2-(2-methyl-1hexenyl)ioleocarboxylate	-	-	-	0,371	0,22
19,70	2-bis(methylthio)methylene-1-phenyl-4-methy-4-penten-1-one	1,258	2,621	13,651	0,373	0,705
19,85	2-bis(methylthio)methylene-1-phenyl-4-methy-4-penten-1-one	-	-	0,885	0,251	0,176
20,90	methyl stearate	10	10	10	10	10
21,01	Eicosane	-	-	0,585	-	0,3
21,21	stearic acid	-	-	9,964	-	-
23,25	<b>Diocyladipate</b>	1,406	0,319	0,458	-	-
24,47	bis (2-ethylhexyl) phthalate <b>DEHP</b>	-	-	1,226	0,537	1,099

Όπου γ-O<sub>2</sub>: γ-ακτινοβολία παρουσία οξυγόνου,

γ-κ: γ-ακτινοβολία υπό κενό,

β-O<sub>2</sub>: ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου και

β-κ: ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό.



Όπως προκύπτει από τον **Πίνακα 28** οι ενώσεις των οποίων η συγκέντρωση μειώνεται αισθητά είναι οι εξής: hexamethyl-Cyclotrisiloxane, 1,3-Dichloro-2-butene, p-xylene, o-xylene, decahydro-Naphthalene, di-tert-butyl-Phenol και dioctyladipate.

Ταυτόχρονα παρατηρείται το φαινόμενο της εμφάνισης πολλών νέων ενώσεων κατά την εφαρμογή σχεδόν όλων των μεταχειρίσεων ακτινοβολήσης. Τέτοιες ενώσεις είναι οι εξής: 1,2-dichloro-Cyclopentane, chloro-2,5-dimethyl-4-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-quinone **DBQ**, 2,4-di-tert-butyl-4-ethylphenol, methaqualone metabolite 2, 3-(4-hydroxy-2-methylphenyl)-2-methyl-4(3H)-Quinazolinone και bis (2-ethylhexyl) phthalate **DEHP**.

Υπάρχουν βέβαια και ενώσεις οι οποίες εμφανίζονται μόνο όταν η ακτινοβολήση πραγματοποιείται υπό συνθήκες κενού όπως για παράδειγμα οι εξής: 3,4-dimethyl-Phenol, ethyl-Benzaldehyde, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)- Benzene, 3,5-dimethyl-Benzoic acid, 2,4-di-tert-butyl-Phenol, Tetraethyldichlorobenzene, 6-ACETYL-8-METHOXY-2,2-DIMETHYL-2H, Palmitic acid, eicosane και stearic acid.

Παρατηρείται ακόμη πως ο σχηματισμός κάποιων ενώσεων όπως 1,3-dichloro acetone, 1,1,3-trichloro acetone, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-Phenol, 1,3-diformyl-2-chloro-5-isopropylbenzene ευνοείται μόνο όταν λαμβάνει χώρα ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων.



#### IV.7. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΣΤΟ ΧΡΩΜΑ ΣΥΡΙΓΓΩΝ PP ΚΑΙ COC.

##### IV.7.1. Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών PP και COC.

Σημαντικό ρόλο στην επίδραση της ακτινοβολήσης στις μηχανικές ιδιότητες έχει ο τύπος του πολυμερούς και της ακτινοβολίας (ακτινοβολία γ ή ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας), καθώς επίσης και οι συνθήκες ακτινοβολήσης (παρουσία O<sub>2</sub> ή υπό συνθήκες κενού).

Γνωρίζοντας ότι η πιο διαδεδομένη σύριγγα είναι η σύριγγα χωρητικότητας 10 ml και ότι η δόση που χρησιμοποιείται για την αποστείρωση ιατροφαρμακευτικών υλικών είναι 25-30 kGy πραγματοποιήθηκε σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβολήσης (30 kGy) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών PP και COC χωρητικότητας 10ml. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 29**.

Παρατηρείται ότι και οι τέσσερις συνθήκες ακτινοβολήσης είχαν πολύ μεγαλύτερη επίδραση τόσο στην αντοχή στην συμπίεση των συριγγών πολυπροπυλενίου, όσο και στην παραμόρφωση στο όριο θραύσης, σε σχέση με τις σύριγγες COC. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι συνάρτηση του τύπου του πολυμερούς και του περιεχομένου τους σε σταθεροποιητή (Chuaqui-Offermanns 1989, Buchalla και συν. 1993a,b, Brody και Marsh 1997, Riganakos και συν. 1999, Singh 2001, Goulas και συν. 2002, 2003, 2004, Perera και συν. 2004). Στην συγκεκριμένη περίπτωση συγκρίνονται δύο υλικά διαφορετικής δομής και με διαφορετικά πρόσθετα, οπότε είναι λογικό να εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά στην ακτινοβολήση.



**Πίνακας 29.** Επίδραση της ακτινοβόλησης (30 kGy) στις μηχανικές ιδιότητες συριγγών PP και COC χωρητικότητας 10ml.

	PP	COC
<b>% Μείωση της αντοχής στη συμπίεση στο όριο θραύσης</b>		
ακτινοβολία γ παρουσία O <sub>2</sub>	61,2	20,0
ακτινοβολία γ υπό κενό	40,1	15,0
ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία O <sub>2</sub>	41,4	5,7
ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό	36,3	5,0
<b>% Μείωση της παραμόρφωσης στο όριο θραύσης</b>		
ακτινοβολία γ παρουσία O <sub>2</sub>	68,7	13,2
ακτινοβολία γ υπό κενό	32,5	19,5
ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία O <sub>2</sub>	35,4	4,2
ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό	29,7	2,1

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι μηχανικές ιδιότητες και των δύο τύπων συριγγών επηρεάστηκαν περισσότερο από την ακτινοβολία γάμμα σε σχέση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Αυτό είναι λογικό καθώς ο ρυθμός δόσης κατά την ακτινοβόληση με ακτινοβολία γάμμα είναι πολύ μικρότερος από αυτόν που χρησιμοποιείται κατά την ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Επομένως, ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί ίση δόση ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερος όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία γάμμα σε σχέση με αυτόν που απαιτείται όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Συνεπώς, η διάχυση οξυγόνου στο δείγμα είναι περιορισμένη (Woo and Sandford, 2002).

Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις η ακτινοβολία υπό συνθήκες κενού μειώνει την επίδραση της ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες και των δύο υλικών. Αυτό παρατηρείται καθώς παρουσία οξυγόνου, η οξειδωση του πολυμερούς είναι ακόμη εντονότερη (Riganakos και συν. 1999).



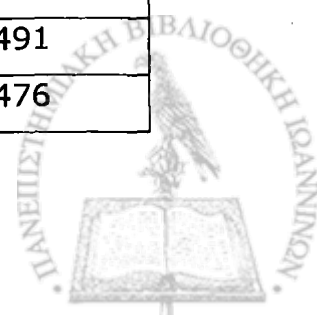
#### IV.7.2. Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβολίας στο χρώμα της πρώτης ύλης των συριγγών PP και COC.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίνοντας την επίδραση δόσης ακτινοβολίας 30 kGy (όλων των μεταχειρίσεων που εφαρμόστηκαν) στους συντελεστές L, a και b καθώς και στην συνολική μεταβολή ΔΕ του χρώματος της πρώτης ύλης PP και COC, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 30**.

Όσον αφορά τον συντελεστή L (φωτεινότητα) του PP φαίνεται πως επηρεάστηκε περισσότερο έπειτα από την επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας παρουσία O<sub>2</sub>, ενώ την μικρότερη επίδραση επέφερε η ακτινοβολία γ παρουσία O<sub>2</sub>. Επίσης, και στον συντελεστή L του COC η ακτινοβολία γ παρουσία O<sub>2</sub> επέφερε την μικρότερη μείωση, ενώ ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό την μεγαλύτερη.

**Πίνακας 30.** Επίδραση της ακτινοβολίας (30 kGy) στους συντελεστές L, a και b του χρώματος της πρώτης ύλης (PP και COC).

% Μείωση του συντελεστή L του χρώματος της πρώτης ύλης		
	PP	COC
ακτινοβολία γ παρουσία O <sub>2</sub>	0,4	16,0
ακτινοβολία γ υπό κενό	1	18,0
ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία O <sub>2</sub>	2,8	19,3
ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό	0,5	21,9
% Μείωση του συντελεστή a του χρώματος της πρώτης ύλης		
ακτινοβολία γ παρουσία O <sub>2</sub>	427	639
ακτινοβολία γ υπό κενό	427	690
ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία O <sub>2</sub>	278	892
ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό	278	974
% Αύξηση του συντελεστή b του χρώματος της πρώτης ύλης		
ακτινοβολία γ παρουσία O <sub>2</sub>	801	512
ακτινοβολία γ υπό κενό	876	532
ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία O <sub>2</sub>	434	491
ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπό κενό	371	476





Ο συντελεστής  $a$  (πράσινο - κόκκινο) του χρώματος τόσο του PP, όσο και του COC φαίνεται να μην εξαρτάται από το αν η ακτινοβόληση πραγματοποιείται παρουσία  $O_2$  ή υπό κενό. Στην περίπτωση αυτή ο τύπος της ακτινοβολίας φαίνεται πως παίζει καθοριστικό ρόλο. Για τον συντελεστή  $a$  του χρώματος του PP μεγαλύτερη επίδραση έχει η ακτινοβολία  $\gamma$ , σε αντίθεση με τον συντελεστή  $a$  του χρώματος του COC όπου πιο μεγάλη είναι η επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων.

Οι συνθήκες ακτινοβόλησης (παρουσία  $O_2$  ή υπό κενό) δεν φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά τόσο την τιμή του συντελεστή  $b$  (μπλε - κίτρινο) του χρώματος του PP και του COC, όσο τον επηρεάζει ο τύπος της ακτινοβολίας. Και για τα δύο υλικά παρατηρείται ότι η ακτινοβολία  $\gamma$  επιφέρει πολύ μεγαλύτερη αύξηση του συντελεστή  $b$  σε σχέση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.



ΕΡΕΥΝΑ ΤΗΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΗΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗΣ ΣΤΙΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ

### V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το παρόν έργο αποτελεί μια προσπάθεια να παρουσιαστεί η κατάσταση της επιχειρηματικής σκέψης στην Ελλάδα. Η έρευνα έδειξε ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις, όπως η έλλειψη πόρων, η ανεπάρκεια σε τεχνικό προσωπικό και η αβεβαιότητα του οικονομικού περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα της έρευνας δείχνουν ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα είναι γενικά μικρές και οικογενειακές, με περιορισμένη δυνατότητα να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις της παγκόσμιας αγοράς. Η έρευνα επίσης έδειξε ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα είναι γενικά ανοικτές στην καινοτομία, αλλά αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις στην υλοποίηση των καινοτομικών τους προγραμμάτων.

Τα αποτελέσματα της έρευνας δείχνουν ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις στην υλοποίηση των καινοτομικών τους προγραμμάτων. Η έρευνα επίσης έδειξε ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα είναι γενικά ανοικτές στην καινοτομία, αλλά αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις στην υλοποίηση των καινοτομικών τους προγραμμάτων. Η έρευνα επίσης έδειξε ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα είναι γενικά ανοικτές στην καινοτομία, αλλά αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις στην υλοποίηση των καινοτομικών τους προγραμμάτων.

Η έρευνα έδειξε ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις στην υλοποίηση των καινοτομικών τους προγραμμάτων. Η έρευνα επίσης έδειξε ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα είναι γενικά ανοικτές στην καινοτομία, αλλά αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις στην υλοποίηση των καινοτομικών τους προγραμμάτων. Η έρευνα επίσης έδειξε ότι οι επιχειρήσεις στην Ελλάδα είναι γενικά ανοικτές στην καινοτομία, αλλά αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις στην υλοποίηση των καινοτομικών τους προγραμμάτων.



Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειράματα της παρούσας διατριβής συνοπτικά είναι τα ακόλουθα:

- Η ακτινοβολία ( $\gamma$  και ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας) τόσο παρουσία όσο και απουσία  $O_2$  προκάλεσε:
  1. μείωση της αντοχής στη συμπίεση των συριγγών
  2. μείωση της παραμόρφωσης (επιβράχυνσης) στο όριο θραύσης των συριγγών,
  3. μείωση του σημείου τήξης,
  4. αλλαγή του χρώματος της πρώτης ύλης των συριγγών,
  5. μικρές μεταβολές της δομής αυτών και
  6. παραγωγή προϊόντων ραδιόλυσης.
  
- Η επίδραση της ακτινοβολίας ήταν πιο έντονη αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης.
  
- Γενικά η παρουσία  $O_2$  επέφερε εντονότερη υποβάθμιση των ιδιοτήτων των συριγγών συγκριτικά με τις συνθήκες κενού.



Αναλύοντας την επίδραση της ακτινοβολίας σε κάθε ιδιότητα ξεχωριστά προκύπτουν τα εξής:

### **ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

- Η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή και παραμόρφωση στην θραύση) τόσο των συριγγών πολυπροπυλενίου, όσο και των συριγγών COC αυξανόταν καθώς αυξανόταν η δόση ακτινοβόλησης.
- Η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  ήταν πιο έντονη σε σχέση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων.
- Ακόμη πιο έντονη ήταν η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων όταν η ακτινοβόληση γινόταν παρουσία  $O_2$ .
- Οι μηχανικές ιδιότητες των συριγγών πολυπροπυλενίου επηρεάστηκαν πολύ περισσότερο από αυτές των συριγγών COC.

### **ΧΡΩΜΑ**

- Έπειτα από ακτινοβόληση οι σύριγγες πολυπροπυλενίου εμφάνιζαν κίτρινο χρώμα από άσπρο που ήταν πριν την ακτινοβόληση.
- Αντίστοιχα οι σύριγγες COC αρχικά ήταν θαλασσί (πολύ ανοιχτό), ενώ μετά την ακτινοβόληση γινόταν πράσινες.
- Σχεδόν σε όλες τις δόσεις η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  στους συντελεστές  $L$ ,  $a$  και  $b$ , αλλά και στην συνολική μεταβολή του χρώματος  $\Delta E$ , της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου ήταν πιο έντονη από αυτήν της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων.
- Κατά την ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων οι συνθήκες κενού δρουν προστατευτικά.
- Η επίδραση της ακτινοβολίας  $\gamma$  στους συντελεστές  $L$ ,  $a$  και  $b$ , αλλά και στην συνολική μεταβολή του χρώματος  $\Delta E$ , της πρώτης ύλης των συριγγών COC ήταν λιγότερο έντονη σε σχέση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων.



### **ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

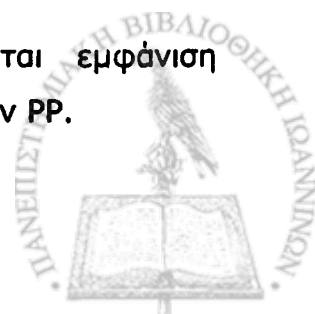
- ❖ Η θερμοκρασία τήξης των συριγγών πολυπροπυλενίου χωρητικότητας 10 και 2,5 ml μειώθηκε περισσότερο μετά από την ακτινοβολία γάμμα παρουσία οξυγόνου απ' ότι μετά από ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου.
- ❖ Η ακτινοβολία ηλεκτρονίων επηρέασε περισσότερο τις απόλυτες τιμές της μεταβολής της ενθαλπίας τήξης των συριγγών πολυπροπυλενίου σε σχέση με την ακτινοβολία γάμμα.
- ❖ Η μεταβολή της ενθαλπίας τήξης είναι ακόμα πιο έντονη όταν η ακτινοβόληση πραγματοποιείται σε συνθήκες κενού.
- ❖ Οι θερμικές ιδιότητες των συριγγών COC επηρεάζονται εξίσου με όλες τις συνθήκες ακτινοβόλησης.

### **ΔΟΜΗ**

- Η ακτινοβολία γ παρουσία οξυγόνου επιδρά στην δομή της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μία κορυφή στα  $1720\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στον δεσμό καρβονυλίου ( $>C=O$ ). Η κορυφή αυτή εμφανίζεται και με την επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρουσία οξυγόνου με μικρότερη όμως ένταση.
- Απουσία οξυγόνου δεν παρουσιάζεται κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην δομή των συριγγών.

### **ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗΣ**

- Η ακτινοβόληση της πρώτης ύλης των συριγγών πολυπροπυλενίου προκαλεί διάσπαση του Irgafos 168 και εμφάνιση 2 υποπροϊόντων του (1,3 δι-τερτ-βουτύλ-βενζόλιο και 2,4 δι-τερτ-βουτύλ-φαινόλη).
- Η ένταση του φαινομένου αυτού είναι μεγαλύτερη με εφαρμογή ακτινοβολίας γ σε σχέση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων.
- Το φαινόμενο αυτό είναι ακόμη πιο έντονο όταν η ακτινοβόληση πραγματοποιείται παρουσία  $O_2$ .
- Κατά την ακτινοβόληση συριγγών COC παρατηρείται εμφάνιση περισσότερων προϊόντων ραδιόλυσης έναντι των συριγγών PP.



## VI. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

**Συγκριτική μελέτη της επίδρασης της ακτινοβολίας  $\gamma$  και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες συριγγών σε δόσεις ακτινοβολήσης  $\geq 25\text{kGy}$  (αποστείρωση).**

Στόχος της παρούσας έρευνας ήταν η μελέτη της επίδρασης της ακτινοβολίας  $\gamma$  και της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σε δόσεις 30, 60 και 120 kGy (παρουσία αλλά και απουσία  $\text{O}_2$ ) στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των συριγγών (PP και COC) καθώς και στα προϊόντα ραδιόλυσης που παράγονται λόγω ακτινοβόλησης, έχοντας τα μη ακτινοβολημένα δείγματα ως μάρτυρες. Ακολούθησε σύγκριση των αποτελεσμάτων της επίδρασης των δύο ακτινοβολιών στις ιδιότητες των συριγγών. Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβολίας στους δύο τύπους συριγγών (PP και COC).

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, τόσο των συριγγών πολυπροπυλενίου όσο και των συριγγών COC, παρατηρήθηκε ότι η ακτινοβολία  $\gamma$  και η παρουσία  $\text{O}_2$  προκάλεσαν την μεγαλύτερη υποβάθμιση.

Η επίδραση της ακτινοβόλησης ήταν αισθητή και στο χρώμα της πρώτης ύλης των συριγγών. Έπειτα από ακτινοβόληση οι σύριγγες PP εμφάνισαν κίτρινο χρώμα, ενώ οι σύριγγες COC πράσινο.

Η δομή των συριγγών πολυπροπυλενίου επηρεάστηκε μόνο όταν η ακτινοβόληση πραγματοποιήθηκε παρουσία  $\text{O}_2$ , καθώς τότε εμφανίζονταν κορυφή στα  $1720\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στον δεσμό καρβονυλίου.

Κατά την ακτινοβόληση παρατηρήθηκε εμφάνιση πολλών προϊόντων ραδιόλυσης, αλλά και ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης πολλών ενώσεων που προϋπήρχαν στο δείγμα. Έπειτα από ακτινοβόληση των συριγγών PP παρατηρήθηκε έντονη διάσπαση του αντιοξειδωτικού Irgafos 168 και εμφάνιση του 1,3 Di-tert-butyl benzene και του 2,4 Di-tert-butylphenol (υποπροϊόντα του Irgafos 168).

Γενικά λοιπόν, οι ιδιότητες των πολυμερών επηρεάζονται άμεσα από την ακτινοβόληση. Πολύ έντονη επίδραση εμφανίζεται στις μηχανικές



ιδιότητες και στο χρώμα των υλικών. Η επίδραση αυξάνεται με αύξηση της δόσης ακτινοβολήσης και είναι εντονότερη όταν εφαρμόζεται ακτινοβολία  $\gamma$  και όταν η ακτινοβολήση πραγματοποιείται παρουσία  $O_2$ .



## VII. SUMMARY

### **Comparative study of the effect of $\gamma$ -irradiation and electron beam irradiation on the physicochemical and mechanical properties of syringes at doses $\geq 25\text{kGy}$ (sterilisation).**

The objective of the present study was to compare the effect of gamma and electron beam irradiation (in the presence of air and under vacuum) on mechanical, thermal, physicochemical and structural properties and radiolysis products of polypropylene (PP) and cycloolefin copolymer (COC) syringes. Irradiation doses of 30, 60 and 120 kGy were used with non-irradiated PP and COC syringes serving as control samples. The effect of different irradiation conditions on the polymer properties was compared. Comparison was carried out also between the effect of irradiation on the properties of the two different type of syringes (PP and COC).

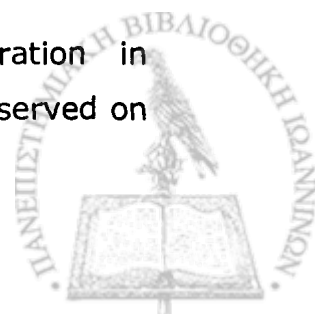
As far as mechanical properties are concerned, of PP and of COC syringes, it is observed that gamma irradiation and the presence of oxygen caused the higher deterioration.

The effect of irradiation was also observed on the colour of the raw material of the syringes. After irradiation PP syringes became a little yellow, while COC syringes took a greenish colour.

Irradiation in the presence of oxygen affected the molecular structure of PP samples. The largest change occurs at  $1720\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the carbonyl band.

A number of radiolysis compounds were formed during irradiation, while the concentration of others decreased. After irradiation of PP syringes a high degradation of the additive Irgafos 168 was carried out while 1,3-di-tert-butylbenzene and 2,4-di-tert-butylphenol (degradation products of Irgafos 168) were formed.

In general, irradiation caused a significant deterioration in properties of the samples. The highest effect of irradiation is observed on





the mechanical properties and on the colour of syringes. The effect is even higher during gamma irradiation and in the presence of oxygen.



## VIII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

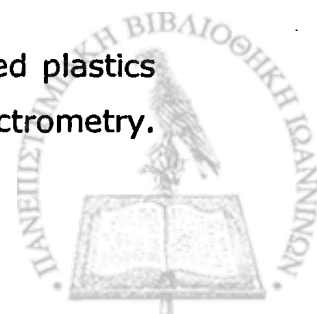
1. Agarwal S.R. and Screenivasan A. (1972) "Packaging aspects of irradiated flesh foods: Present status. A review", *J. Food Technol.*, 8: 27-37.
2. Alariqi S.A.S., Kumar A.P., Rao B.S.M., Tevtia A.K., Singh R.P. (2006) "Stabilization of  $\gamma$ -sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of oligomeric stabilizers", *Polym. Degrad. Stabil.*, 91: 2451-2464.
3. Albano C., Reyes J., Ichazo M., González J., Hernández M. and Rodríguez M. (2003) "Mechanical, thermal and morphological behaviour of the polystyrene/polypropylene (80/20) blend, irradiated with  $\gamma$ -rays at low doses (0-70 kGy)", *Polym. Degrad. Stabil.*, 80: 251-261.
4. Allen D.W., Brooks J.S., Unwin J. and McGuinness J.D. (1985) "Gamma irradiation of food contact plastics: identification of tin-containing intermediates in the degradation of organotin-stabilized PVC by gamma irradiation", *Chem. Ind. (London)*, 5 August 1985: 524-525.
5. Allen D.W., Leathard D.A., Smith C. and McGuinness J.D. (1987) "Effects of gamma - irradiation on hindered phenol antioxidants in Poly(vinyl chloride) and Polyolefins", *Chem. Ind. (London)*, 16 March 1987: 198-199.
6. Allen D.W., Leathard D.A. and Smith C. (1988) "The effects of gamma irradiation on food contact plastics on the extent of migration of hindered phenol antioxidants into fatty food stimulants", *Chem. Ind. (London)*, 20 June 1988: 399-400.
7. Allen D.W., Crowson A. and Leathard D.A. (1990) "A comparison of the effects of gamma and electron - beam irradiation on antioxidants present in food - contact Polyolefins", *Chem. Ind. (London)*, 1 January 1990: 16-17.



8. Allen, D.W., Leathard, D.A., Smith, C. (1991<sub>a</sub>). The effects of gamma irradiation on the fate of hindered phenol antioxidants in food contact polymers. Analytical and <sup>14</sup>C-labelling studies. Radiat. Phys. Chem. 38, (5): 461-465.
9. Allen D.W., Crowson A., Leathard D.A. and Mistry U. (1991<sub>b</sub>) "The effects of gamma and electron - beam irradiation on a - tocopherol (vitamin E) present as an antioxidant in Polypropylene", Chem. Ind. (London), 19 August 1991: 580-581.
10. Anonymous (1986) "20 Questions: An introduction to food irradiation", Info, September 1986:1-8.
11. Arakawa K., Seguchi T. and Yoshida K. (1986) "Radiation - induced gas evolution in chlorine - containing polymers. Poly(vinyl chloride), chloroprene rubber and chloro - sulfonated polyethylene". Radiat. Phys. Chem., 27 (2): 157-163.
12. Araújo Elmo S., Khoury Helen J. and Silveira Sueldo V. (1998) "Effects of gamma - irradiation on some properties of durolon polycarbonate", Radiat. Phys. Chem., 53: 79-84.
13. Aymes-Chodur C., Betz N., Legendre B. and Yagoubi N. (2006) "Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation", Polym. Degrad. Stabil., 91, (4):649-662.
14. Azuma K., Hirata T., Ishitani T. and Tanaka Y. (1983) "Identification of the volatiles from Low Density Polyethylene film irradiated with an electron beam", Agric. Biol. Chem., 47 (4): 855-860.
15. Baccaro S., Brunella V., Cecilia A. and Costa L. (2003) "γ irradiation of poly(vinyl chloride) for medical applications", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 208, 195-198.
16. Benderly A.A. and Bernestein B.S. (1969) "Radiation - crosslinked polypropylene: physical and dielectric properties", J. Appl. Polymer Sci., 13: 505-517.
17. Berezkin V. G., Kolbanovskii Yu. A. and Kyazimov E. A. (1967) "Radiation chromatographic study of polymeric hydrocarbons", Pol. Sci. U.S.S.R., 9(12): 2902-2904.

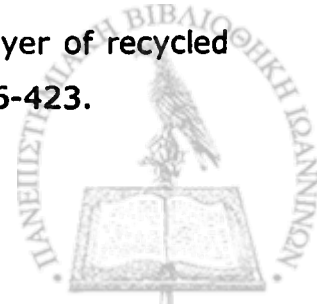


18. Billmeyer F.W. Jr., "Textbook of Polymer Science", A Wiley - Interscience John Wiley & Sons, Inc., USA, 361-433, 1984.
19. Bourges F., Bureau G., Dumonceau J. and Pascat B. (1992a) "Effects of electron beam irradiation on antioxidants on commercial polyolefins: determination and quantification of products formed.", *Packag. Technol. Sci.*, 5: 205-209.
20. Bourges F., Bureau G. and Pascat B. (1992b) "Effects of electron beam irradiation on commercial polypropylene: Kinetic study of antioxidant degradation.", *Packag. Technol. Sci.*, 5: 197-204.
21. Bourges, F., Bureau, G., Pascat, B. (1993) "Effects of electron beam irradiation on the migration of antioxidants and their degradation products from commercial polypropylene into food simulating liquids", *Food Addit. Contam.* 10, (4): 443-452.
22. Brody A.L., Marsh K.S. eds., "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", 2<sup>nd</sup> edition, A Wiley - Interscience John Wiley & Sons, Inc., 355-360, 308-311, 407-422, 512-528, 765-771, 796-799, 1997.
23. Buchalla R., Schüttler C. and Bögl K.W. (1992) "Effects of ionizing radiation on polymers. A compilation of literature data. Part 1: Food packaging materials", *SozEp - Report 5/1992*. Institute for Social Medicine and Epidemiology, Federal Health Office, Berlin.
24. Buchalla, R., Schüttler, C., Bögl, K.W. (1993a) "Effect of ionizing radiation on plastic food packaging materials: A review, Part 1. Chemical and physical changes", *J. Food Prot.* 56, 991-997.
25. Buchalla, R., Schüttler, C., Bögl, K.W. (1993b) "Effect of ionizing radiation on plastic food packaging materials: A review, Part 2. Global migration, sensory changes and the fate of additives", *J. Food Prot.* 56, 998-1005.
26. Buchalla, R., Boess, C., Bogl, K.W., 1997. Radiolysis Products in Gamma-irradiated-plastics by Thermal Desorption-GC-MS. Part 1. Federal Institute for Health Protection of Consumers and Veterinary Medicine (BgVV), Berlin, Germany, pp. 15-17.
27. Buchalla, R., 1999. Radiolysis products in gamma-irradiated plastics by Thermal Desorption - Gas Chromatography - Mass Spectrometry.

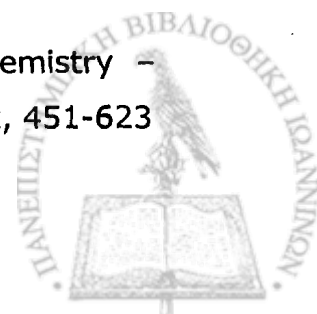


PhD Thesis Federal Institute for Health Protection of Consumers and Veterinary Medicine (BgVV), Berlin, Germany.

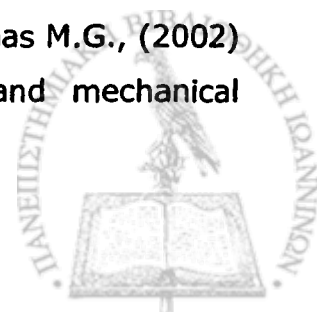
28. Buchalla, R., Boess, C., Bogl, K.W. (2000) "Analysis of volatiles radiolysis products in gamma-irradiated LDPE and polypropylene films by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry", *Appl. Radiat. Isot.* 52, (2): 251-269.
29. Buchalla, R., Begley T.H. (2006) "Characterization of gamma-irradiated polyethylene terephthalate by liquid-chromatography-mass-spectrometry (LC-MS) with atmospheric-pressure chemical ionization (APCI)", *Radiat. Phys. Chem.*, 75: 129-137.
30. Bureau G. (1996) "Ionising treatment and packaging - preservation of foodstuffs packed in flexible packaging", In: Bureau G. and Multon J. - L. (eds), "Food Packaging Technology", VCH Publishers, Inc., New York, Vol 2 Chapt. 26, pp. 65-84.
31. Burillo G., Adem E. and Ogawa T. (1990) "The effects of external pressure on the radiation - induced reactions of polyvinyl chloride", *Radiat. Phys. Chem.*, 36 (6): 721-723.
32. Camus P. (1989) "Ionizing treatments" In: Eschke R. (ed.) *Proceedings of Sixth Iapri World Conference on Packaging 1989, Hamburg, 27 - 29 September 1989, Chapt. 15.1, pp. 521-530.*
33. Chapiro A. (1983) "A worldwide view of radiation processing", *Radiat. Phys. Chem.*, 22(1/2): 7-10.
34. Charlesby A. (1953) "Effect of high - energy radiation on long - chain polymers", *Nature*, January 24, 1953, p. 167.
35. Chuaqui - Offermanns, N. (1989a) "Food packaging materials and radiation processing of food: A brief review. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C*", *Radiat. Phys. Chem.*, 34, (6): 1005-1007.
36. Chuaqui - Offermanns, N. (1989b) "Packaging materials for use in radiation", *Food Engineer.*, 61 (4): 73-74.
37. Chytiri, S., Goulas, A.E., Riganakos, K.A., Kontominas, M.G., 2006. Thermal, mechanical and permeation properties of gamma-irradiated multilayer food packaging films containing a buried layer of recycled low density polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.*, 75, 416-423.



38. Crawford L.M. and Ruff E.H. (1996) "A review of the safety of cold pasteurization through irradiation", *Food Control*, 7 (2): 87-97.
39. Crompton, 1979, Robertson G.L., "Food Packaging: Principles and Practise", Marcel Dekker (edit.), Inc., New York-Basel, 9-62, 409-430, 622-662, 1993.
40. Daun H., Gilbert S.G. and Giacini, J. (1974) "Isolation of oxidation product of 2,6-di-(tert-butyl)-4-methylphenol from polyethylene film", *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 52, (9), 404-406
41. Demertzis P.G., Franz R. and Welle F. (1999) "The effects of  $\gamma$ -irradiation on compositional changes in plastic packaging films", *Packag. Technol. Sci.*, 12: 119-130.
42. Diehl J.F. (1995) "SAFETY OF IRRADIATED FOODS" Second Edition Karlsruhe, Germany, Marcel Dekker, Inc., New York.
43. Dole M. (1991) "The radiation chemistry of polymer composites", *Radiat. Phys. Chem.*, 37, 65-70.
44. Dongyuan L., Lianshui Z., Yaqi W. and Wenxiu C. (1987) "The effect of radiation cross-linking on the mechanical properties of polyethylene sheets", *Radiat. Phys. Chem.*, 29 (3): 175-177.
45. Ehlermann D.A.E. (1983) "Future prospects for radiation processing of food" In: Elias P.S. and Cohen A.J. (eds), "Recent advances in food irradiation", Elsevier Biomedical Press, pp. 331-354.
46. Ehlermann D.A.E. (1990) "The suitability of intrinsic and added materials as dose meters for radiation processing of particulate foods", *Radiat. Phys. Chem.*, 36 (5): 609-612.
47. Ehlermann D.A.E. (1992) "Dosimetry for food irradiation", *J. Radiat. Steriliz.*, 1(1992/3): 101-107.
48. Ehlermann D.A.E. (1995) "Dosimetry and identification as a tool for official control of food irradiation", *Radiat. Phys. Chem.*, 46(4-6): 693-698.
49. El-Sayed A. Hegazy, Tadao Seguchi, Kazuo Arakawa and Sueo Machi (1981) "Radiation-induced oxidative degradation of isotactic polypropylene", *J. Appl. Pol. Sci.* 26, (4): 1361-1372.
50. Farhatziz I. and Rodgers M.A.J. (1987) "Radiation Chemistry - Principles and Applications." VCH Publishers, Inc., New York, 451-623



51. Fengmei Li., Ying Wang, Xiaoguang Liu and Baoyu (2000) "Evaluation of plastic packaging materials used in radiation sterilized medical products and food", *Radiat. Phys. Chem.*, 57: 435-439.
52. Figge K. (1996) "Plastics" In: Katan L.L. (edit.), "Migration from food contact materials", Chapt. 5, pp. 77-110, Blakie Academic and Professional Publ., London.
53. Franz R. and Welle F. (2004) "Effect of Ionizing Radiation on the Migration Behavior and Sensory Properties of Plastic Packaging Materials", In: V. Komolprasert, K. Morehouse (Ed.), ACS Symposium Series 875, Irradiation of Food and Packaging, pp. 236-261.
54. Frohnsdorff R.S.M. (1981) "STERILISATION OF MEDICAL PRODUCTS IN EUROPE", *Radiat. Phys. Chem.*, 17: 95-106.
55. Gal O.S., Markovic V.W. and Novakovik L.R (1985) "The effects of the nature of antioxidant on the radiation crosslinking of polyethylene", *Radiat. Phys. Chem.*, 26 (3): 325-330.
56. Garde J.A., Catala R., Gavara R., Hernandez R.J. (2001) "Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants", *Food Addit. Contam.*, 18: 750-762.
57. Gheysari Dj., Behjat A. and Haji-Saeid M. (2001) "The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE." *European Polymer Journal*, 37: 295-302.
58. Goldblith S.A. (1963) "Radiation processing of food and drugs" In: Joslyn and Heid (eds), "Food Processing Operations", Vol 1, AVI Publ. Co, Westport Conn, pp. 401-446.
59. Golden J.H. and Hazeel E.A. (1963) "Degradation of a Polycarbonate by Ionizing Radiation", *J. of Appl. Pol. Sci. Part A 1*, 1671-1686.
60. Goldman M., Gronsky R., Ranganathan R., Pruitt L., 1996. The effects of gamma radiation sterilization and ageing on the structure and morphology of medical grade ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer*, 37, (14): 2909-2913.
61. Gopal N. G. S. (1978) "Radiation sterilization of pharmaceuticals and polymers", *Radiat. Phys. Chem.*, 12 (1-2): 35-50.
62. Goulas A.E., Riganakos K.A., Badeka A. and Kontominas M.G., (2002) "Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical



- properties of commercial monolayer flexible plastics packaging materials", *Food Addit. Contam.*, 19, 1190-1199.
63. Goulas A.E., Riganakos K.A. and Kontominas M.G. (2003) "Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial multilayer coextruded flexible plastics packaging materials", *Radiat. Phys. Chem.*, 68, (5): 865-872.
64. Goulas A.E., Riganakos K.A. and Kontominas M.G. (2004a) "Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials", *Radiat. Phys. Chem.*, 69, (5): 411-417.
65. Goulas A.E., Riganakos K.A. and Kontominas M.G. (2004b) "Effect of electron beam and gamma radiation on the migration of plasticizers from flexible food packaging materials into food and food simulants. ACS Symposium Series 875, *Irradiation of Food and Packaging*, pp. 290-304.
66. Gould G.W. (1995) "New methods of food preservation" Blackie Academic and Professional, 1<sup>st</sup> edition, Glasgow.
67. Grosu E., Pâpâ M., Tomescu A., Nemeş E., Zaharescu T., Jipa S., Setenscu R. and Vasile C. (2003) "Radiation processing of elastomer materials for medical uses", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section: B Beam interactions with Materials and Atoms*, 208, 220-224.
68. Haesen G., Depaus R., van Tilbeurgh H., Le Goff B. and Lox F. (1983) "The effect of gamma - irradiation behaviour of organotin additives in PVC", *J. Indust. Irradiation Tech.*, 1 (3): 259-280.
69. Hassanpour S., Yousefi A. (1993) "Radiation stabilization of polypropylene by phenolic stabilizers", *Radiat. Phys. Chem.*, 42, 223-227.
70. Hassanpour S. and Khoylou F. (2003) "The effect of different stabilizers on the thermostability of electron beam crosslinked polyethylene in hot water", *Nuclear Instruments and Methods in Physics research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 208, 358-363.





71. Ishigaki I. and Yoshii F. (1992) "Radiation effects on polymer materials in radiation sterilization of medical supplies", *Radiat. Phys. Chem.*, 39, 527-533.
72. Jahan M.S., King M.C., Haggard W.O., Sevo K.L. and Parr J.E., (2001) "A study of long-lived free radicals in gamma-irradiated medical grade polyethylene", *Radiat. Phys. Chem.*, 62, 141-144.
73. Jeon D.H., Park G.Y., Kwak I.S., Lee K.H. and Park H.J., (2007) "Antioxidants and their migration into food simulants of irradiated LLDPE film", *LWT - Food Sci. and Techn.*, 40, (1): 151-156.
74. Kabeel M.A., Sokkar T.Z.N. and Shahin M.M. (1991) "Colour changes in gamma-irradiated polymer fibres", *Radiat. Phys. Chem.*, 38, (2): 199-202.
75. Karel M. (1975) "Radiation preservation of foods" In: Fennema O.R. (ed.) "Principles of Food Science", Part II: "Physical principles of food preservation", *Markel Dekker Inc.*, New York, Chapt. 4, pp. 93-130.
76. Kashiwabara H., Shimada S. and Hori Y. (1991) "Free radicals and crosslinking in irradiated polyethylene", *Radiat. Phys. Chem.*, 37, 43-46.
77. Kawamura, Y., Effects of Gamma Irradiation on Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene. In: V. Komolprasert, K. Morehouse (Ed.), *ACS Symposium Series 875, Irradiation of Food and Packaging*, pp. 262-276.
78. Kilcast D. (1990) "Irradiation of packaged Food" In: Josephon D.E. and Stevenson M.H. (eds) "Food irradiation and the Chemist", *Proceedings of an International Symposium organized by the Food Chemistry Group of the Royal Society of Chemistry, Queen's University, Belfast 10-11 April 1990*, pp. 140-152.
79. Killoran J.J. (1972) "Chemical and physical changes in food packaging materials exposed to ionizing radiation" *Radiat. Res., Rev.*, 3: 369-388.
80. Killoran J.J. (1983) "Packaging irradiated food" In: Josephon E.S. and Peterson M.S. (eds) "Preservation of food by ionizing radiation" Vol II, Chapt. 8, pp. 317-326, *CRC Press, Inc.*, Boca Raton, Florida.



81. Kim - Kang H. and Gilbert S.G. (1991) "Permeation characteristics and extractables from gamma - irradiated plastic laminates for a unit dosage injection device", *Packag. Technol. Sci.*, 4: 35-48.
82. Klemchuck P. Peter and Horng Paul-Li (1991) "Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins *Polymer Degradation and Stability*, 34 (1-3): 333-346.
83. Klemchuk P.P. (1993) "Protecting polymers against damage from gamma - irradiation", *Radiat. Phys. Chem.*, 41, 165-172.
84. Kontominas M.G., Giannakakos P. and Voudouris E.K. (1985) "Confirmation of structure of dehydration product of butylated hydroxytoluene isolated from food grade polyethylene pellets", *Chim. Chron., New Series*, 14, 257-262.
85. Krupa I. and Luyt A.S. (2001) "Thermal properties of isotactic propylene degraded with gamma radiation", *Polym. Degrad. Stabil.*, 72, 505-508.
86. Krylova S.V., Ovchinnikov Yu. V., Kulikova A e., Pavlikov L.I., Lithinov N.R. and Lyutova T.M. (1979) "Effect of plasticizers on the behaviour of polyvinyl chloride in g - irradiation", *Polymer Sci. U.S.S.R.* 21: 749-757.
87. Krzymien M.E., Carlsson D.J., Deschênes L., Mercier M. (2001) "Analyses of volatile transformation products from additives in  $\gamma$ -irradiated polyethylene packaging", *Food Addit. Contam.*, 18: 739-749.
88. Lagunas - Solar M.C. (1995) "Radiation processing of foods: An Overview of scientific principles and current status", *J. Food Prot.* 58(2): 186-192.
89. Langerak D.Is. (1982) "Irradiation of foodstuffs - Technological aspects and possibilities", In: "Food Irradiation now", *Proceedings of a Symposium, held in Ede, the Netherlands, 21 October 1981, sponsored by Gammaster, Ede, The Netherlands, Martinus Nijhoff/Dr. Junk W. Publishers., London, pp. 40-59.*
90. Lawton E.J., Bueche A.M. and Balwit J.S. (1953) "Irradiation of polymers by high energy electrons", *Nature*, 172: 76-77.



91. Loaharanu P. (1992) "Status of food irradiation worldwide" In: Ehlermann D.A.E., Spiess W.E.L. and Wolf W. (eds) Lebensmittelbestrahlung. Karlsruhe: Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, pp. 76-81.
92. Marque, D., Feigenbaum, A., Dainelli, D., Riquet, A.M. (1998) "Safety evaluation of an ionized multilayer plastic film used for vacuum cooking and meat preservation", Food Addit. Contam., 15, (7): 831-841.
93. Martínez-Pardo Ma.E., Zuazua Ma.P., Hernández-Mendoza V., Cardoso J., Montiel R. and Vázquez H. (1995) "Structure-properties relationship of irradiated LDPE/EVA blend." Nuclear Instrum. and Methods in Physics research B. 105: 258-261.
94. Miller A.A., Lawton E.J. and Balwit J.S. (1954) "Effect of chemical structure of vinyl polymers on crosslinking and degradation by ionizing radiation", J. Polymer Sci., XIV (77): 503-504.
95. Miller A. and Chandwick K.H. (1989) "Dosimetry for the approval of food irradiation processes", Radiat. Phys. Chem., 34(6): 999-1004.
96. Misko G.G. (2003) "FDA Regulation of Packaging of Irradiated Foods. Overcoming the Packaging Hardle. Keller and Heckman LPP, American Chemical Society, 226<sup>th</sup> National Meeting, New York, 9 September, 2003.
97. Murano E.A. (1995) "Irradiation of fresh meats", Food Technol., 49 (12): 52-54.
98. Paquette, K.E., (2004) Irradiation of Prepackaged Food: Evolution of the U.S. Food and Drug Administration's Regulation of the Packaging Materials. In: V. Komolprasert, K. Morehouse (Ed.). Irradiation of Food and Packaging, pp. 182-202.
99. Perera R., Albano C., González J., Silva P. and Ichazo M. (2004) "The effect of gamma radiation on the properties of polypropylene blends with styrene-butadiene-styrene copolymers", Polym. Degrad. Stabil., 85, (2): 741-750.
100. Pikaev A.K. (1987) "Contemporary Radiation Chemistry", Nauka, Moskva.



101. Potter N.N. and Hotchkiss J.H. (1995) "Food Science" 5th edition, Chapman & Hall, New York, 245-263, 478-513, 559-576.
102. Reuter H. (1988) "Aseptic Packaging of Food", Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 95-105.
103. Riganakos K.A., Koller W.D., Ehlermann D.A.E., Bauer B. and Kontominas M.G. (1999) "Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials", *Radiat. Phys. Chem.*, 54, (5): 527-540.
104. Robertson G.L (1993) "FOOD PACKAGING: PRINCIPLES AND PRACTICE", Marcel Dekker (edit.), Inc., New York-Basel, 9-62, 409-430, 622-662.
105. Roediger A.H.A. and Du Plessis T.A. (1986) "The gamma irradiation modification of polymers at a contract radiation processing facility", *Radiat. Phys. Chem.*, 27 (6): 461-468.
106. Rojas de Gante C. and Pascat B. (1990) "Effects of B-ionizing radiation on the properties of flexible packaging materials", *Packag. Technol. Sci.*, 3, (2): 97.
107. Schnabel W. and Dole M. (1963) "Radiation chemistry of isotactic and atactic polypropylene. I. Gas evolution and gel studies", *J. Phys. Chem. (U.S.)*, 67, 295-299
108. Sevil U.A. and Güven (1995) "Spectroscopic, viscometric and mechanical characterization of  $\gamma$ -irradiated isotactic polypropylene syringes", *Radiat. Phys. Chem.*, 46, 875-878.
109. Seymour R.B. and Carraher C.E. (1984) "Structure - property relationships in polymers", Plenum Press, New York.
110. Shamshad A. and Basfar A.A. (2000) "Radiation resistant polypropylene blended with mobilizer, antioxidants and nucleating agent", *Radiat. Phys. Chem.*, 57, 447-450.
111. Singh A. (2001) "Irradiation of polymer blends containing a polyolefin", *Radiat. Phys. Chem.*, 60, 453-459.
112. Skala J.H., Mc Gown E.L. and Waring P.P. (1987) "Wholesomeness of irradiated foods", *J. Food Prot.*, 50 (2):150-160.
113. Skiens W. E. (1980) "Sterilizing radiation effects on selected polymers", *Radiat. Phys. Chem.*, 15 (1):47-57.



114. Skjevraak Ingun, Due Anne, Gjerstad Olav Karl and Herikstad Hallgeir (2003) "Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water Water Research, 37 (8):1912-1920.
115. Society of Plastics Engineers Polyolefins XII International Conference February 27 - March 1, 2000 Houston, TX
116. Spadaro G., Acierno D., Calderaro E. and Valenza A. (1992) "Structural induced modifications in blends of polyamide with gamma irradiated low density polyethylene", Radiat. Phys. Chem., 40 (3): 249-254.
117. Stoffers H.N., Linssen J.P.H., Franz R., Welle F., (2004) "Migration and sensory evaluation of irradiated polymers" Radiat. Phys. Chem., 71: 203-206.
118. Strengevicis E. and Cooper K.D. (1989) "Hindered amines as radiation stabilizers", In: Plastics Compounding, pp. 69-70.
119. Society of Plastics Engineers Polyolefins XII International Conference February 27 - March 1, 2000 Houston, TX
120. Thayer D.W. (1988) "Chemical changes of food packaging resulting from ionizing radiation", In: Hotchkiss J.H. (ed.) "Food and packaging interactions", Chapt. 15, pp. 181-194, ACS Symposium Series, No 365, Washington DC.
121. Thorat H.B., Prabhu C.S., Sureshkumar K. and Pandya M.V. (1998) "Stabilization of ethylene-propylene copolymer against  $\gamma$ -ray induced degradation", Radiat. Phys. Chem., 51, 215-220.
122. Turtle B.I., "Packaging materials - their properties and criteria of selection, from Aseptic Processing and Packaging of Particular Foods", E.M.A. Willhoft (edit.), Blakie Academic and Professional, Chapman & Hall, Glasgow, 1993.
123. Urbain W.M. (1978) "Food Irradiation" In: Chichester C.O. (ed.) "Advances in food research", Vol. 24, pp. 155-227, Academic Press, New York.
124. Urbain W.M. (1986) "Food Irradiation" Academic Press, Inc., New York.



125. Varsanyi I., Kiss I. And Farkas J. (1972) "Effect of radurization doses on polypropylene foil", *Acta Aliment.* 1(1): 5-16.
126. Varsanyi I. (1974) "Effect of irradiation on the properties of some shrinking polymer films", *Acta Aliment.* 3(1): 59-72.
127. WHO (1988) "Food Irradiation: a technique for preserving and improving the safety of food", World Health Organization, Geneva, Switzerland.
128. WHO (1994). Safety and Nutritional Adequacy of Irradiated Food. WHO Report. WHO, Geneva, Switzerland, 161 pp.
129. Wilkinson V.W. and Gould G.W. (1996) *Food Irradiation - A Reference Guide*. Butterworth - Heinemann, Oxford.
130. Wilski H. (1987) "The radiation induced degradation of polymers", *Radiat. Phys. Chem.*, 29, 1-14.
131. Woods R. and Pikaev A.K. (1994) "Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing", Wiley, New York.
132. Woo L. and Sandford C. (2002) "Comparison of electron beam irradiation with gamma processing for medical packaging materials", *Radiat. Phys. Chem.*, 63, (3-6):845-850.
133. Wundrich K. (1985) "A review of irradiation resistance for plastic and elastomeric materials", *Radiation Physics and Chemistry*, 24: 503-510.
134. Yagoubi N., Peron R., Legendre B., Grossiord J.L. and Ferrier D. (1999) "Gamma and electron beam radiation induced physico-chemical modifications of poly(propylene)", *Nuclear Instrum. and Methods in Physics research B*. 151, 247-254.
135. Zahran A.H., Hegazy E.A. and Ezz Eldin F.M. (1985) "Radiation effects on poly(vinylchloride). 1. Gas evolution and physical properties of rigid PVC films", *Radiat. Phys. Chem.*, 26(1): 25-32.
136. Zahran A.H. and Ezz Eldin F.M. (1986) "Radiation effects on poly(vinylchloride). 2. Effect of plasticizers on the behaviour of PVC", *Radiat. Phys. Chem.*, 27(3): 175-183.
137. Zenkiewich M. (2004) "Effects of electron - beam irradiation on some mechanical properties of polymer films", *Radiat. Phys. Chem.*, 69: 373-378.



**Ηλεκτρονική**

1. [en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet](http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet)
2. <http://www.beam-one.com/>
3. [http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_oxide)
4. [http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_peroxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_peroxide)
5. [http://en.wikipedia.org/wiki/Hypodermic\\_needle](http://en.wikipedia.org/wiki/Hypodermic_needle)
6. [http://en.wikipedia.org/wiki/Ionizing\\_radiation](http://en.wikipedia.org/wiki/Ionizing_radiation)
7. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ionizing>
8. <http://en.wikipedia.org/wiki/Syringe>
9. [http://www.geocities.com/greek\\_trade/siskevasia.html](http://www.geocities.com/greek_trade/siskevasia.html)
10. <http://www.gnosinet.gr/ez/irsearch.asp?Query=συριγγα>
11. [www.ccohs.ca/oshanswers/phys\\_agents/ionizing.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/phys_agents/ionizing.html)
12. [www.cern.ch](http://www.cern.ch)
13. [www.chemicaland.com](http://www.chemicaland.com)
14. [www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS\\_210705.pdf](http://www.demokritos.gr/parousiaseis/STAMATELATOS_210705.pdf)
15. [www.findarticles.com/p/articles/mi\\_m0BPC/is\\_5\\_27/ai\\_101797132](http://www.findarticles.com/p/articles/mi_m0BPC/is_5_27/ai_101797132)
16. <http://www.gammapak.com/english/index.html>
17. [www.infectioncontrolday.com/articles/151steriliz.html](http://www.infectioncontrolday.com/articles/151steriliz.html)
18. <http://inventors.about.com/library/inventors/blsyringe.html>
19. [www.MedhelpNet.com](http://www.MedhelpNet.com),
20. [www.medical-advisor.org](http://www.medical-advisor.org)
21. [www.nas.nasa.gov/About/Education/Ozone/radiation.html](http://www.nas.nasa.gov/About/Education/Ozone/radiation.html)
22. [www.nsc.org/issues/rad/science.htm](http://www.nsc.org/issues/rad/science.htm)
23. [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
24. [www.ygeiasprotypon.gr](http://www.ygeiasprotypon.gr)
25. [http://www.zeusinc.com/pdf/Zeus\\_Sterilization.pdf](http://www.zeusinc.com/pdf/Zeus_Sterilization.pdf).



## ΕΛΛΗΝΙΚΗ

1. Ασημακόπουλος Π. Α. (1981) «Πυρηνική Φυσική», Τόμος Ι, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
2. Γούλας Ε. Αντώνιος (1997) «Επίδραση ενδιάμεσων και υψηλών δόσεων ιονιζουσών ακτινοβολιών στην μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από πλαστικές μεμβράνες συσκευασίας τροφίμων PVC και PVDC/PVC αντίστοιχα σε προσομοιωτές τροφίμων και επιλεγμένα τρόφιμα», Διδακτορική Διατριβή Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
3. Καλφόγλου Ν. (1980) «Δομή και ιδιότητες μακρομορίων», Πάτρα.
4. Καμπούρης Ε.Μ. (1971) «Τεχνολογία Πολυμερών», Τόμος Ι: Πολυμερή υλικά - Πολυμερισμός», Αθήνα.
5. Καρακασίδης Ν.Γ. (1991) «Συσκευασία και Περιβάλλον», Εκδόσεις «ΙΩΝ», Αθήνα.
6. Κοντζεκίδου - Ρούκα Π. «Μικροβιολογία Τροφίμων», Θεσσαλονίκη 2000.
7. Κοντομηνάς Μ.Γ. «Πλαστική συσκευασία τροφίμων Ανάλυση και ποιοτικός έλεγχος» Ινστιτούτο Συσκευασίας Οργανισμού Προώθησης Εξαγωγών, Αθήνα 1995.
8. Κοντομηνάς Μ.Γ. και Ρηγανάκος Κ.Α., 2005 «Συντήρηση και συσκευασία τροφίμων»
9. Μπαδέκα Β. Αναστασία (2001) «Μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από πλαστικά υλικά συσκευασίας τροφίμων PVC και P(VDC/VC) σε πρότυπους τροφικούς διαλύτες και τρόφιμα: επίδραση της κατεργασίας σε φούρνο μικροκυμάτων», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
10. Πλέσσας Χ.Τ. (1978) «Φαρμακευτική Τεχνολογία Μέρος Πρώτο Φαρμακευτικές Διεργασίες, Αθήνα.
11. Στασινόπουλος Α. (1991) «Συσκευασία - Ερμηνευτικό λεξικό υλικών και μεθόδων», Οργανισμός Προώθησης Εξαγωγών, Αθήνα.
12. Χουλιάρα Ε. (2006) «Συνδυαστική χρήση τεχνολογίας τροποποιημένων ατμοσφαιρών, ακτινοβόλησης, αιθέριων ελαίων και νισίνης για την αύξηση του χρόνου ζωής και την ασφάλεια νωπού κοτόπουλου»,

