



INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ

Pod redakcją
prof. dr. hab. inż. Andrzeja G. Chmielewskiego
i dr. inż. Zbigniewa Zimka

**INNOWACJE DLA ENERGII I NIE TYLKO.
ZAAWANSOWANE MATERIAŁY POLIMEROWE
DLA ENERGETYKI I INNYCH DZIEDZIN
WSPOMAGANE
TECHNOLOGIAMI RADIACYJNYMI**

Szkolenie w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej
18 października 2018 r.

Umowa nr 85/II/P/75001/4300/18/DEJ



**Ministerstwo
Energii**

Warszawa, 2018

**INNOWACJE DLA ENERGII I NIE TYLKO.
ZAAWANSOWANE MATERIAŁY POLIMEROWE
DLA ENERGETYKI I INNYCH DZIEDZIN
WSPOMAGANE
TECHNOLOGIAMI RADIACYJNYMI**

Szkolenie w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej
18 października 2018 r.



MINISTERSTWO ENERGII

**INNOWACJE DLA ENERGII I NIE TYLKO.
ZAAWANSOWANE MATERIAŁY POLIMEROWE
DLA ENERGETYKI I INNYCH DZIEDZIN
WSPOMAGANE
TECHNOLOGIAMI RADIACYJNYMI**

Szkolenie w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej
18 października 2018 r.



Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Warszawa 2018

Komitet naukowy szkolenia

prof. dr hab. Andrzej Chmielewski
dr inż. Zbigniew Zimek
dr hab. inż. Grażyna Przybytniak
dr inż. Marta Walo

Komitet organizacyjny szkolenia

dr inż. Wojciech Głuszewski
mgr inż. Norbert Wróbel
mgr Małgorzata Dąbrowska

Redaktorzy naukowci

prof. dr hab. inż. Andrzej G. Chmielewski
dr inż. Zbigniew Zimek

Zamawiający

Ministerstwo Energii
ul. Krucza 36/Wspólna 6
00-522 Warszawa

Projekt współfinansowany ze środków Ministerstwa Energii w ramach wdrażania energetyki jądrowej w Polsce

Wszelkie uwagi, sugestie i propozycje co do dalszych zadań w zakresie przygotowania polskiego przemysłu do kooperacji z energetyką jądrową prosimy przesyłać na adres pocztowy: Ministerstwo Energii, ul. Krucza 36/Wspólna 6, 00-522 Warszawa lub na adres e-mail: przemysl.jadrowy@me.gov.pl

ISBN 978-83-946412-1-4

Innovation for energy and more. Advanced polymeric materials for energy and other fields supported by radiation technologies – Training at the Institute of Nuclear Chemistry and Technology, October 18th, 2018

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, 2018

Copyright © Wszelkie prawa zastrzeżone

SPIS TREŚCI

PRZEDMOWA	7
Rozdział 1	
AKCELERATORY ELEKTRONÓW W TECHNOLOGIACH RADIACYJNYCH	
<i>Zbigniew Zimek</i>	9
Rozdział 2	
ZASTOSOWANIA AKCELERATORÓW W PRZETWÓRSTWIE POLIMERÓW	
<i>Grażyna Przybytniak</i>	23
Rozdział 3	
TECHNIKI RADIACYJNE W NANOTECHNOLOGIACH	
<i>Andrzej Grzegorz Chmielewski</i>	33
Rozdział 4	
ZASTOSOWANIE TECHNIK RADIACYJNYCH DO WULKANIZACJI OPON I MODYFIKACJI ELASTOMERÓW. RADIACYJNE SIECIOWANIE POLIOLEFIN W PRODUKCJI PIANEK	
<i>Wojciech Głuszewski</i>	39
Rozdział 5	
WYROBY TERMOKURCZLIWE	
<i>Grażyna Przybytniak</i>	49
Rozdział 6	
ZASTOSOWANIA SIECIOWANIA RADIACYJNEGO W PRZEMYSŁE KABLOWYM	
<i>Marek Wajszczyk</i>	57
Rozdział 7	
ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO DO WYTWARZANIA BIODEGRADOWALNYCH I AKTYWNYCH MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH	
<i>Krystyna Cieśla</i>	67
Rozdział 8	
SZCZEPLENIE RADIACYJNE POLIMERÓW; NIEOGRANICZONE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ W PRZEMYSŁE I MEDYCYNIE	
<i>Marta Walo</i>	81
Rozdział 9	
TWORZYWA SAMONAPRAWCZE. UTWARDZANIE KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH Z UŻYCIEM PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO	
<i>Jarosław Sadło</i>	89

Rozdział 10 AKTUALNE MOŻLIWOŚCI STOSOWANIA OBRÓBKI RADIACYJNEJ W POLSCE I JEJ PERSPEKTYWY <i>Zbigniew Zimek</i>	95
Rozdział 11 ASPEKTY EKONOMICZNE WYKORZYSTYWANIA TECHNIK RADIACYJNYCH <i>Zbigniew Zimek</i>	105

PRZEDMOWA

Program „Polityka energetyczna Polski do 2030 roku” jako działania priorytetowe wskazuje poprawę efektywności energetycznej i wzrost bezpieczeństwa energetycznego. Kwestia efektywności energetycznej traktowana jest w polityce energetycznej w sposób nadrzędny, a postęp w tej dziedzinie będzie kluczowy dla realizacji wszystkich pozostałych celów. Modernizacja produkcji przewodów i kabli jest jednym z istotnych elementów powyższego programu. Z poprawą jakości przewodów i kabli poprzez zastosowanie radiacyjnego sieciowania izolacji jest ściśle związane zmniejszenie strat energetycznych, obniżenie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych (redukcja grubości izolacji zmniejsza zużycie materiałów, a co za tym idzie ciężaru kabli) oraz wzrost bezpieczeństwa ich użytkowania.

Sieciowanie radiacyjne jest korzystniejszą metodą modyfikacji izolacji od metody chemicznej z użyciem nadtlenków. Jest szybszym procesem, wymaga mniej przestrzeni, zużywa mniej energii, jest łatwiejsze do kontroli i daje produkt lepszej jakości. Ponadto technologia radiacyjna nie wymaga użycia inicjatorów chemicznych ani dodatkowego etapu ogrzewania i pozwala na stosowanie cieńszych warstw izolacji. Wdrożenie technologii radiacyjnej daje szansę na obniżenie cen wyrobów poddanych takiej obróbce, gdyż na razie jedynym sposobem sieciowania radiacyjnego izolacji w wyrobach kablowych polskich producentów jest wysyłanie półproduktów w celu przeprowadzenia obróbki radiacyjnej poza granicami Polski, co generuje dodatkowe koszty. Duże znaczenie ma również fakt, że ceny robocizny, energii i kosztów stałych są znacznie niższe w Polsce niż z innych państwach Unii Europejskiej.

Zastosowanie izolacji kablowych z usieciowanego polietylenu wpływa na poprawę bezpieczeństwa pożarowego, gdyż cechują się one wyższą odpornością na płomień, mniejszą zapalnością i praktycznie nie rozprzestrzeniają płomienia, w przeciwieństwie do izolacji z nieusieciowanego polietylenu (lub innych poliolefin). Nastąpi zmniejszenie zużycia energii i pracy ludzkiej potrzebnych do wyprodukowania zarówno metalowych rdzeni kabli, jak i polietylenowej izolacji. Poprawa jakości kabli i przewodów elektroenergetycznych skutkuje też zwiększeniem ich odporności na zwarcie, a tym samym niezawodności instalacji i sieci energetycznych. Rezygnacja ze stosowania izolacji z polwinitów wyeliminuje plastyfikatory, takie jak estry ftalowe i fosforanowe fenoli i chlorofenoli, które są szkodliwe dla środowiska.

Poprawa jakości izolacji przyczyni się do zmniejszenia strat energii elektrycznej w trakcie jej przesyłania, co jest zgodne z zaleceniami opracowanej przez Komisję Europejską „Zielonej Księgi na temat efektywności energetycznej” i do oszczędności nieodnawialnych źródeł energii. W celu zmniejszenia poboru energii elektrycznej podczas procesu napromieniowania wiązką elektronów prowadzona jest optymalizacja procesu sieciowania radiacyjnego z wykorzystaniem akceleratora elektronów. Wdrożenie technologii radiacyjnej

przyczyni się do wzrostu niezawodności sieci energetycznych poprzez zastosowanie nowej generacji przewodów elektroenergetycznych o zwiększonej odporności na warunki pracy (temperatura, promieniowanie UV, działanie tlenu i ozonu, działanie paliw i smarów itp.), podwyższonej odporności na zwarcie, mniejszej masy żyły metalowej i cieńszej izolacji polimerowej.

W dniu 18 października 2018 r. zorganizowano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej szkolenie poświęcone zjawiskom inicjowanym wiązką elektronów w polimerach, a także najistotniejszym przemysłowym zastosowaniom technik radiacyjnych. Szkolenie adresowane było do przedstawicieli przemysłu tworzyw sztucznych oraz środowisk naukowych. Wystąpienia zaproszonych prelegentów dotyczyły badań materiałowych i przetwórstwa tworzyw sztucznych oraz były połączone z dyskusją nad możliwościami radiacyjnej modyfikacji aktualnie badanych polimerów.

*Andrzej G. Chmielewski
Zbigniew Zimek*

AKCELERATORY ELEKTRONÓW W TECHNOLOGIACH RADIACYJNYCH

Zbigniew Zimek

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

1. WPROWADZENIE

Akceleratory elektronów są stosowane do prowadzenia przemysłowych procesów radiacyjnych od ponad 60 lat. W rozwoju tych urządzeń można rozróżnić szereg etapów, jak:

- adaptacja urządzeń badawczych,
- zwiększenie mocy wiązki i energii przyspieszonych elektronów w akceleratorach różnych rodzajów,
- zwiększenie niezawodności działania akceleratorów,
- zastosowanie komputerowego sterowania akceleratorem i procesem technologicznym,
- podniesienie sprawności akceleratorów,
- budowa urządzeń o mocy wiązki powyżej 500 kW,
- budowa akceleratorów o zmniejszonych gabarytach.

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry akceleratorów stosowanych w różnych dziedzinach chemii i techniki radiacyjnej.

Tabela 1. Podstawowe parametry akceleratorów w zależności od ich zastosowania

Zastosowanie	Energia [MeV]	Moc wiązki [kW]
Badania podstawowe	5-15	1-5
Badania aplikacyjne	0,15-10	1-10
Instalacje pilotowe	0,15-10	10-50
Instalacje przemysłowe:		
- obróbka powierzchniowa	0,15-0,5	20-500
- sterylizacja radiacyjna	10	20-200
- modyfikacja polimerów	0,3-10	20-200
- modyfikacja półprzewodników	5-15	5-10
- usuwanie SO ₂ i NO _x	0,8-1,5	100-500

Różnice między poszczególnymi rodzajami akceleratorów można sprowadzić do różnic w wytwarzaniu pola elektrycznego (napięcia) przyspieszającego elektrony. W stosowanych w technice radiacyjnej akceleratorach do wytwarzania napięcia przyspieszającego używa się:

- zasilaczy wysokiego napięcia dla akceleratorów o działaniu wprost (akceleratory transformatorowe);
- generatorów częstotliwości radiowych i mikrofalowych do zasilania rezonatorów, w których składowa elektryczna fali elektromagnetycznej jest wykorzystywana w procesie przyspieszania (akceleratory rezonansowe z jedną sekcją przyspieszającą, linowe akceleratory wielkiej częstotliwości).

Proces przyspieszania elektronów odbywa się w próżni, w której umieszczona jest katoda emitująca elektrony, a także sekcja przyspieszająca. Układ transportu i przemieszczania wiązki elektronów jest zakończony folią wyjściową, po przejściu której elektrony docierają do materiału poddawanego obróbce radiacyjnej. Akceleratory transformatorowe dominują w zastosowaniach przemysłowych z uwagi na możliwość osiągnięcia dużej mocy wiązki przy wysokiej sprawności elektrycznej tych urządzeń. Akceleratory tego typu mogą przyspieszać elektrony nawet do energii 5 MeV. Dominują jednak urządzenia o energii 0,15-1 MeV. Te właśnie urządzenia są najczęściej wykorzystywane w radiacyjnej obróbce polimerów.

Tabela 2. Typowe energie elektronów stosowane dla różnych procesów obróbki radiacyjnej polimerów

Zastosowanie	Typowa energia elektronów [keV]			
	≤ 300	≤ 1500	≤ 5000	≤ 10 000
Izolacja kablowa	X	X	X	X
Rury z pamięcią kształtu		X	X	X
Folie z pamięcią kształtu	X	X		
Pianki		X	X	
Opony samochodowe	X	X	X	
Uszczelki z polimerów i gumy		X	X	X
Rury do ciepłej wody		X	X	X
Rury do grzania podłogowego		X	X	X
Polimerowe wyroby medyczne	X	X	X	X
Wyroby z polimerów (wytłaczane)		X	X	X
Obróbka materiałów kompozytowych		X	X	X
Degradacja Teflonu®		X	X	
Degradacja polyisobutylenu (PIB)		X	X	
Obróbka granulatu z polypropylenu (PP)		X	X	X
Szczepienie membran	X	X		

W przypadku polimerów oddziaływanie wiązki elektronów prowadzi do zmian ciężaru molekularnego cząstek w wyniku degradacji i sieciowania łańcuchów polimerowych. Zachodzą zmiany strukturalne, tworzą się sieci przestrzenne łańcuchów polimerowych (zjawisko sieciowania), następuje formowanie wiązań podwójnych, zmiana koloru oraz pojawiają się nowe (inne) grupy chemiczne. Jak wynika z tabeli 2, obróbka radiacyjna produktów wykonanych z materiałów polimerowych jest prowadzona w pełnym zakresie energii elektronów wykorzystywanych w akceleratorach przemysłowych zależnie od procesu i charakterystyki produktu.

2. AKCELERATORY O DZIAŁANIU BEZPOŚREDNIM (AKCELERATORY TRANSFORMATOROWE)

Najliczniejszą grupą akceleratorów elektronów stosowanych w technice radiacyjnej są akceleratory o działaniu bezpośrednim, często nazywane akceleratorami transformatorowymi. Proces przyspieszania elektronów inicjuje przyłożone do sekcji przyspieszającej napięcie (różnica potencjałów). Niekiedy napięcie przyspieszające jest podawane w formie impulsów. Główne różnice między akceleratorami tego typu sprowadzają się do wyboru i konstrukcji zasilacza wysokiego napięcia oraz mocy wiązki, a także wymiarów strefy wyprowadzenia wiązki. Stosunkowo liczne są urządzenia dysponujące wiązką elektronów o energii 0,3 MeV oraz szerokością strefy napromieniowania mieszczącą się w przedziale 0,3-3 m. Zwykle akceleratory przyspieszające elektrony w tym zakresie energii wyposażone są w lokalne osłony przed promieniowaniem jonizującym. Z uwagi na warunki eksploatacji można traktować te akceleratory zarówno pod względem formalnym (ochrona radiobiologiczna), jak i faktycznym jak każde inne urządzenie produkcyjne.

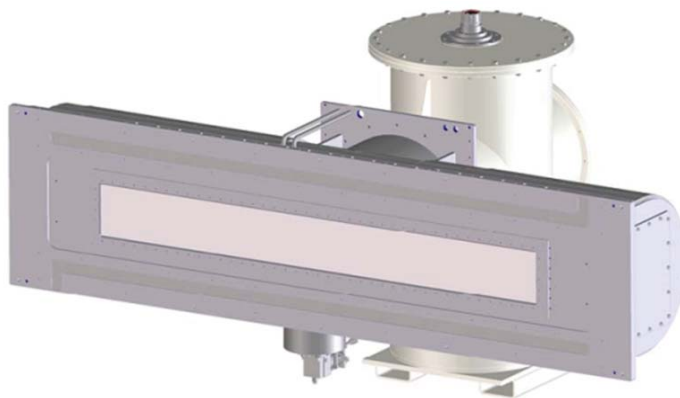
Zdecydowanie mniej zbudowano urządzeń o wyższych energiach. Stosowanie zbyt wysokich napięć przyspieszających elektrony (np. 5 MV) wymaga urządzeń o znacznych wymiarach, co przekłada się na konieczność zwiększenia wielkości budynku oraz osłon przed promieniowaniem jonizującym. Niekiedy (przy napięciach poniżej 1-1,5 MV) stosuje się połączenie kablowe między zasilaczem WN a sekcją przyspieszającą. Daje to możliwość ograniczenia gabarytów pomieszczeń, gdzie wyprowadzana jest wiązka elektronów.

W ostatnim okresie niezwykle dynamicznie rozwijają się konstrukcje akceleratorów o bardzo niskich energiach, poczynając od 80 keV. Przykładem takich rozwiązań są akceleratory produkowane przez szwajcarską firmę ebeam Technologies. Na rys. 1 przedstawiono konstrukcję takiego urządzenia. Do podstawowych elementów wchodzących w jego skład należą: zasilacz WN, pulpit sterowania, głowica wyprowadzająca wiązkę elektronów i wymiennik ciepła. Urządzenia tego typu dysponują wiązką w przedziale energii elektronów 80-300 keV. Zgodnie ze specyfikacją nierównomierność wyprowadzenia



Rys. 1. Akcelerator elektronów produkowany przez szwajcarską firmę ebeam Technologies: (od lewej) zasilacz WN, pulpit sterowania, głowica przyspieszająca elektrony z oknem wyjściowym, wymiennik ciepła

wiązki jest poniżej przedziału $\pm 10\%$. Szczególną konstrukcją ma głowica służąca do wyprowadzenia wiązki elektronów. Jest to dioda z liniową katodą hermetycznie zaspawana w metalowym pojemniku wyposażonym w folię wyjściową z tytanu o grubości $10\ \mu\text{m}$. Gwarantowany czas pracy takiej sekcji przyspieszającej wynosi 8000 h. Istnieje możliwość regeneracji takiego układu poprzez wymianę okna i węzła katody przez producenta akceleratora.



Rys. 2. Akcelerator przyspieszający elektrony w zakresie 75-250 kV, wytwarzany przez firmę Crosslinking AG

Na rys. 2 przedstawiono sekcję przyspieszającą oraz wyprowadzenie wiązki w akceleratorze zbudowanym przez firmę Crosslinking AB. Podstawowe parametry tego urządzenia są następujące:

- napięcie przyspieszające: 75-250 kV,

- prąd wiązki: 0-2000 mA,
- strefa wyprowadzenia wiązki: 400-3000 mm,
- wydajność: 14 000 kGy m/min,
- nierównomierność wiązki: < 10%,
- brak zewnętrznego chłodzenia folii wyjściowej.

Wyższe energie oraz wysokie moce wiązki są niezbędne w urządzeniach stosowanych w instalacjach działających na rzecz ochrony środowiska. Na rys. 3 przedstawiono widok urządzeń wyjściowych akceleratora ELV 12 produkcji rosyjskiej, pracującego w instalacji przeznaczonej do oczyszczania ścieków przemysłowych o wydajności 10 000 m³ na dobę. Energia elektronów w akceleratorze ELV 12 wynosi 1 MeV, a moc wiązki – 400 kW. Do wyprowadzenia pełnej mocy wiązki wykorzystano trzy niezależne urządzenia wyjściowe. W obudowie ciśnieniowej akceleratora umieszczono oprócz działa elektronowego i sekcji przyspieszającej transformator WN z sekcjonowanym uzwojeniem wtórnym wyposażonym w układ prostowniczy.

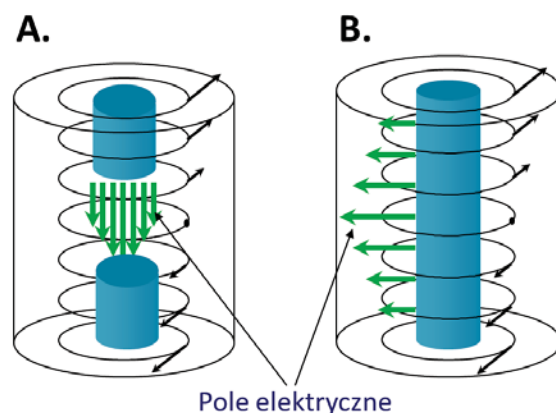


Rys. 3. Widok urządzeń wyjściowych akceleratora ELV 12 pracującego w instalacji do oczyszczania ścieków przemysłowych

Oprócz urządzeń stacjonarnych niekiedy w instalacjach pilotowych wykorzystuje się akceleratory umieszczone na przewoźnych kontenerach. Z uwagi na konieczność stosowania osłon przed promieniowaniem jonizującym energia elektronów w takich urządzeniach nie przekracza 0,7 MeV, a moc wiązki – 20 kW. Ostatnio instalacje takie wykorzystywano w pracach nad oczyszczaniem ścieków, usuwaniem zanieczyszczeń z fazy gazowej oraz dezynsekcją ziarna. Pozytywna ocena techniczna i ekonomiczna tych procesów może w istotny sposób przyczynić się do upowszechnienia techniki radiacyjnej w ochronie środowiska i rolnictwie.

3. AKCELERATORY REZONANSOWE

Szczególną klasą urządzeń są akceleratory rezonansowe wykorzystujące jeden, a niekiedy kilka rezonatorów. Akceleratory tego typu można podzielić na urządzenia, w których wiązka elektronów jest przyspieszana jedno- lub wielokrot-



Rys. 4. Konstrukcja rezonatora przyspieszającego wiązkę elektronów: A – z jednym przejściem wiązki przez strefę przyspieszania (akceleratory typu IŁU), B – z wieloma przejściami przez strefę przyspieszania (akceleratory typu Rhodotron)

nie. Większą liczbę rezonatorów lub wielokrotne przejście przez strefę przyspieszania stosuje się w celu zwiększenia energii elektronów. Na rys. 4 przedstawiono schematycznie konfigurację rezonatorów pracujących w układzie jedno- (A) i wieloprzelotowym (B).

Tabela 3. Akceleratory rezonansowe typu IŁU

Parametr	Typ akceleratora				
	IŁU 6	IŁU 8*	IŁU 10	IŁU 12**	IŁU 14**
Energia elektronów	0,5-2,5 MeV	0,8-1 MeV	4-5 MeV	5 MeV	7,5-10 MeV
Moc wiązki	20 kW	20 kW	50 kW	100/300 kW	100 kW

* Osłona lokalna 76t

** Systemy z kilkoma rezonatorami

Akceleratory typu IŁU budowane są w Rosji od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku. W tabeli 3 przedstawiono podstawowe parametry akceleratorów tego typu, które znalazły szerokie zastosowanie w technice radiacyjnej. Źródłem energii fali elektromagnetycznej przyspieszającej wiązkę elektronów są generatory zbudowane na triodzie próżniowej pracujące z częstotliwością 127 MHz. W Polsce pracują aktualnie trzy takie urządzenia. Na rys. 5 przedstawiono widok hali technologicznej i sterowni akceleratora IŁU 10 zainstalowanego w firmie RADPOL S.A. z Człuchowa produkującej w skali masowej



Rys. 5. Widok hali technologicznej i sterowni akceleratora IŁU 10 w firmie RADPOL S.A. z Człuchowa produkującej w skali masowej rury i mufy termokurczliwe modyfikowane radiacyjnie

rury i mufy termokurczliwe modyfikowane radiacyjnie. Akceleratory typu IŁU z uwagi na ich prostą konstrukcję, sprawność elektryczną na poziomie 25-32% i elastyczność w doborze parametrów znalazły zastosowanie w instalacjach przemysłowych. Dla zwiększenia energii przyspieszonych elektronów zwiększono liczbę rezonatorów w akceleratorach IŁU 12 i 14.

Koncepcja wielokrotnych przejść wiązki elektronów w procesie przyspieszania przez pojedynczy rezonator w celu zwiększenia energii elektronów została opracowana we Francji, ale rozwinięta i z sukcesem wdrożona przez firmę IBA z Belgii w połowie lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku (akceleratory typu Rhodotron). Obecnie wchodzi do użytku druga generacja tych akceleratorów. Charakteryzuje się ona zwiększoną sprawnością elektryczną przy niższej mocy średniej wiązki i większą elastycznością w eksploatacji m.in. przez możliwość jednoczesnej pracy dwóch niezależnych linii technologicznych wykorzystujących wiązkę elektronów i strumień promieniowania hamowania. Ponadto osiągnięto większą niezawodność oraz unifikację urządzeń i części zamiennych. Szczególną zaletą jest modułowa konstrukcja akceleratora typu Rhodotron drugiej generacji. Urządzenia te mogą być sukcesywnie rozbudowane w celu zwiększenia mocy średniej wiązki. Widok ogólny takiego akceleratora przedstawiono na rys. 6. Źródłem energii fali elektromagnetycznej jest tetroda mocy pracująca na częstotliwości 107 MHz. W części górnej rezonatora są zamontowane elementy układu generacyjnego, a po obwodzie są zainstalowane elektromagnesy odchylające wiązkę elektronów. Warto zaznaczyć, że akcelerator Rhodotron TT1000 jest w stanie przyspieszać elektrony do energii



Rys. 6. Widok ogólny akceleratora typu Rhodotron. W części górnej są zamontowane elementy układu generacyjnego, po obwodzie rezonatora są zainstalowane elektromagnesy odchylające wiązkę elektronów

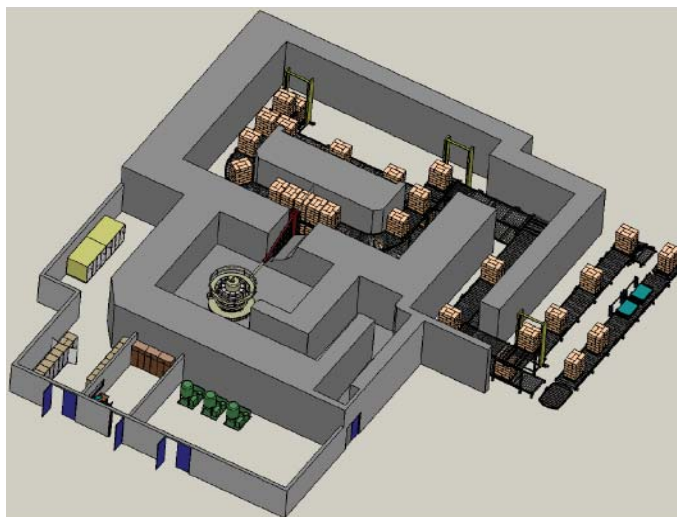
5 MeV i 7 MeV z maksymalnym prądem wiązki rzędu 100 mA. Akcelerator taki uruchomiono po raz pierwszy w warunkach pracy ciągłej z prądem wiązki 93 mA i energią przyspieszonych elektronów 7 MeV w lutym 2003 r.

Tabela 4. Podstawowe parametry akceleratorów typu Rhodotron drugiej generacji

Parametr	Typ akceleratora			
	TT100	TT200	TT300	TT1000
Energia elektronów	10 MeV	10 MeV	10 MeV	7 MeV
Moc wiązki (nominalna)	40 kW	100 kW	245 kW	560 kW
Zakres zmian mocy wiązki	-	35-100 kW	50-245 kW	100-560 kW
Prąd wiązki (nominalny)	4 mA	10 mA	35 mA	80 mA

W tabeli 4 przedstawiono podstawowe parametry akceleratorów typu Rhodotron o zróżnicowanych możliwościach technologicznych. Znacznym osiągnięciem aplikacyjnym była konstrukcja i instalacja akceleratora typu Rhodotron z mocą wiązki 560 kW i energią elektronów 7 MeV, wyposażonego w konwerter wiązki elektronów na promieniowanie hamowania. Urządzenie tego typu jest odpowiednikiem źródła gamma Co-60 o aktywności 4.4 MCi. Konstrukcja urządzeń technologicznych zastosowanych w instalacji akceleratorowej i w źródłach gamma pozwala wykorzystywać do bieżącej produkcji wymiennie obie te instalacje. Jednocześnie należy zaznaczyć, że eksploatacja instalacji akceleratorowej pracującej w reżymie emisji promieniowania hamo-

wania jest tańsza od analogicznej pod względem wydajności instalacji gamma. Decydują o tym koszty energii elektrycznej oraz koszty sukcesywnego uzupełniania źródeł gamma. Wydajność instalacji akceleratorowej pracującej w reżymie promieniowania hamowania z mocą wiązki 560 kW przy energii 7 MeV przez 8000 h/rok wynosi 124 000 m³ dla produktu o gęstości 0,15 g/cm³ i daw-

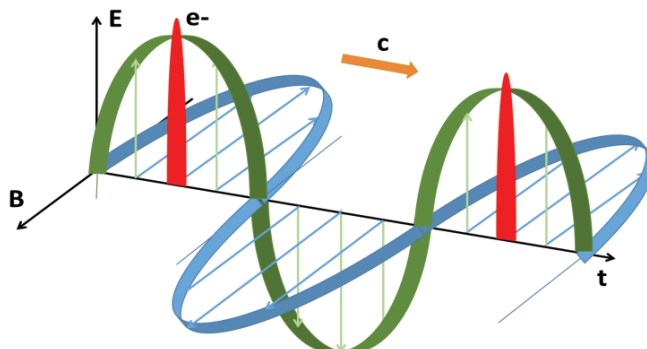


Rys. 7. Makieta instalacji radiacyjnej wykorzystującej akcelerator typu Rhodotron pracujący w reżymie promieniowania hamowania w firmie Leoni, Szwajcaria

ki 25 kGy. Warto zaznaczyć, że w obliczeniach uwzględniono ubytek 9% czasu na przeprowadzenie prac konserwacyjnych i serwisowych. W porównaniu ze źródłem gamma zredukowano czas obróbki, rozrzut dawki i efekty emisji ozonu wywołujące utlenianie produktu oraz uzyskano znacznie lepsze warunki do prowadzenia procesu sieciowania radiacyjnego. Na rys. 7 przedstawiono widok makiety instalacji radiacyjnej wykorzystującej akcelerator typu Rhodotron pracujący w reżymie promieniowania hamowania z przystosowanym do tego celu systemem transportu obiektów poddawanych obróbce radiacyjnej.

4. AKCELERATORY LINIOWE

Liniowe akceleratory elektronów wykorzystujące w procesie przyspieszania energię mikrofalową są najczęściej stosowane do sterylizacji radiacyjnej. Technologia wykorzystująca mikrofałe umożliwia uzyskiwanie wysokich energii przyspieszonych elektronów. Ponad 14 000 akceleratorów tego typu zbudowano dla potrzeb medycyny nuklearnej. Na rys. 8 przedstawiono zasadę przyspieszania elektronów za pomocą składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej poruszającej się synchronicznie ze zgóstkami elektronów w sekcji przyspieszającej w postaci falowodu z przesłonami. Podobnie efekty przyspieszenia



Rys. 8. Proces przyspieszania składową elektryczną fali elektromagnetycznej zgęstka elektronów poruszającego się synchronicznie wraz z falą elektromagnetyczną w liniowym akceleratorze z falą bieżącą

elektronów można uzyskać, wykorzystując falę stojącą i wiązkę elektronów poruszającą się w sekcji przyspieszającej rezonatorów o nieco odmiennej konstrukcji.

Na rys. 9 przedstawiono widok ogólny liniowego akceleratora elektronów z falą bieżącą zbudowany przez firmę CoRAD z Rosji. Podstawowe cechy tej instalacji radiacyjnej są następujące:

- umieszczony poziomo akcelerator przystosowany do współpracy z jednoszynowym transporterem;
- możliwość dwustronnego napromieniowania w trakcie jednego przejścia przez strefę napromieniowania;
- osłona przed promieniowaniem zbudowana z betonowych bloków o łącznej objętości 360 m³;

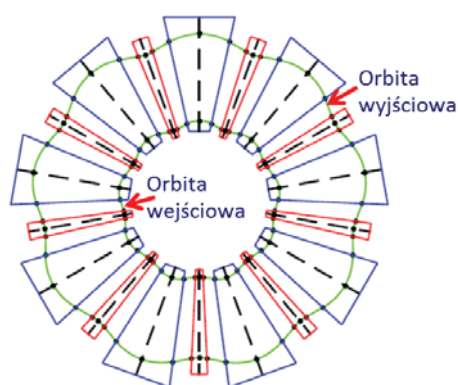


Rys. 9. Widok ogólny liniowego akceleratora elektronów z falą bieżącą zbudowany przez firmę CoRAD z Rosji

- całkowita powierzchnia zabudowy: ok. 240 m²;
- modulatory klistronu i działa elektronowego wykonane na elementach półprzewodnikowych;
- zapotrzebowanie na energię elektryczną: < 75 kW;
- możliwość zmiany energii elektronów, prądu wiązki i długości przemiatania;
- wydajność dla dawki 20-30 kGy: 55 opakowań/h (40 x 40 x 60 cm³, 19 kg).

5. NOWE KONSTRUKCJE AKCELERATORÓW

Podstawowe konstrukcje akceleratorów elektronów stosowane w technice radiacyjnej (akceleratory o działaniu bezpośrednim, rezonansowe oraz liniowe) były w ostatnich kilku dekadach usprawniane w miarę rozwoju techniki, w tym techniki akceleratorowej. Jednocześnie w ostatnim okresie obserwuje się tendencje do praktycznego wykorzystania osiągnięć techniki akceleratorowej stosowanej dotychczas wyłącznie w urządzeniach badawczych w zakresie fizyki jądrowej. Do takich unikalnych rozwiązań zaliczyć należy cykliczny akcelerator elektronów w skrócie nazywany FFAG (ang. fixed-field alternating gradient), pracujący z falą ciągłą o energii elektronów, mocy wiązki i gabarytach dostosowanych do wymagań stawianych przez technikę radiacyjną. Charakterystyczną cechą akceleratorów eFFAG jest wykorzystanie stałego pola magnetycznego (podobnie jak w cyklotronie) i dynamiki elektronów (podobnie jak w synchrotronie) oraz zastosowanie wydzielonych segmentów magnesu. Na rys. 10 przedstawiono schemat funkcjonalny akceleratora eFFAG z zaznaczeniem orbit iniekcji i ekstrakcji wiązki elektronów oraz zarys elementów magnesu.



Rys. 10. Schemat funkcjonalny akceleratora typu eFFAG. Orbita wejściowa dla energii iniekcji elektronów 50 keV. Orbita wyjściowa elektronów dla energii 9 MeV (promień < 50 cm)

Podstawowe parametry tego typu urządzenia pozwolą na budowę dla potrzeb techniki radiacyjnej zwartego akceleratora o średnicy rzędu 1 m, energii

elektronów na poziomie 9 MeV, prądzie wiązki 1-2 mA i mocy średniej wiązki na poziomie 140 kW. W konstrukcji zostaną wykorzystane magnesy stałe (bez potrzeby zasilania energią elektryczną) oraz inne tanie elementy składowe (generator fali ciągłej bez potrzeby budowy impulsowego modulatora). Zakładając pracę z falą ciągłą, parametry układu przyspieszającego będą następujące:

- pojedynczy rezonator z amplitudą napięcia przyspieszającego rzędu 100-200 keV,
- 45-90 cykli akceleracyjnych,
- wypełnienie 1 ns/10 ns ok. 10%,
- ładunek przestrzenny do ok. 10^9 elektronów/zgęstek,
- rezonator o częstotliwości 100 MHz.

Inną równie innowacyjną konstrukcją jest akcelerator dla potrzeb techniki radiacyjnej wykorzystujący nadprzewodzącą strukturę przyspieszającą elektrony. Sekcja przyspieszająca tego typu charakteryzuje się 10^6 razy mniejszą powierzchniową opornością, co przekłada się na znikome straty mocy w.cz. i podnosi sprawność urządzenia. Jednocześnie wyższa dobroć struktury oznacza mniejsze zapotrzebowanie na energię chłodzenia struktury, a moc w.cz. prawie w całości jest przekazywana wiązce elektronów. W tych warunkach istnieje możliwość pracy ciągłej (ang. continuous wave – cw) przy gradiencie przyspieszenia rzędu 10 MeV/m. Duża apertura przekłada się na duży prąd wiązki i daje w efekcie dużą moc wiązki. Kompaktowa struktura z dziewięcioma rezonatorami nadprzewodzącymi i przemysłowym układem chłodzenia helem o mocy 5 W @ 4 K (ang. cryocooler) charakteryzuje się następującymi parametrami:

- częstotliwość pracy: 1,3 GHz,
- energia elektronów: 10 MeV,
- moc wiązki: 50 kW,
- moc źródła w.cz.: 60 kW (sprawność magnetronu 80%),
- blok helowy: 6 kW,
- wymiennik ciepła: 4 kW,
- sprawność elektryczna: ok. 71%.

Firma Niowave Inc. z USA zbudowała już nadprzewodzący, kompaktowy akcelerator elektronów o energii w zakresie 0,5-40 MeV i mocy wiązki 100 kW. Zastosowano strukturę przyspieszającą z trzema rezonatorami nadprzewodzącymi, pracującą na częstotliwości 350 MHz. Czas trwania zgęstka elektronów wynosi ok. 5 ps. Prąd średni wiązki osiąga do 2,5 mA, a napięcie na dziale elektronów ma 100 kV. Przewiduje się, że akceleratory tego typu będą wykorzystywane w procesie transmutacji do produkcji izotopów medycznych.

6. PODSUMOWANIE

W historii rozwoju technologii akceleratorowej dla potrzeb obróbki radiacyjnej można wyróżnić charakterystyczne etapy związane z adaptacją urządzeń badawczych oraz zwiększeniem mocy wiązki i energii przyspieszonych elektronów w akceleratorach różnych rodzajów. Obecnie technologia akceleratorów jest doskonała poprzez poprawę efektywności kosztowej i niezawodności, budowę bardziej zwartych konstrukcji akceleratorowych, wprowadzanie rozwiązań umożliwiających osiągnięcie poziomu mocy wiązki rzędu megawatów. Warto pamiętać, że każda praktyczna konstrukcja akceleratora jest kompromisem między rozmiarem, wydajnością i kosztami. Aktualnie sprawność elektryczna akceleratorów jest jednym z najważniejszych parametrów urządzeń dużej mocy ze względu na bezpośredni związek z kosztami eksploatacyjnymi instalacji radiacyjnej. Uwagę należy poświęcić również optymalizacji zużycia energii elektrycznej przez urządzenia pomocnicze wchodzące w skład instalacji radiacyjnej. Istotne znaczenie dla pomyślnego wdrożenia procesu radiacyjnego ma wybór odpowiedniego akceleratora, który powinien spełniać wszystkie warunki techniczne i ekonomiczne instalacji radiacyjnej.

Postęp w rozwoju technologii akceleratorowej nie jest szybki, ale można go łatwo zauważyć w dłuższej skali czasowej. O przydatności danej konstrukcji akceleratora w technice radiacyjnej oprócz energii elektronów i mocy średniej wiązki decydują: cena, sprawność elektryczna i gabaryty. Koszty inwestycyjne, koszty eksploatacyjne i niezawodność instalacji mają pierwszoplanowe znaczenie dla działań, których celem jest wypracowanie zysku. Nie akcelerator jako urządzenie, ale optymalne parametry wiązki elektronów przystosowane do charakterystyki produktu warunkują sukces przy wdrażaniu określonej technologii radiacyjnej. Innymi słowy, instalacja radiacyjna musi spełniać wymagania stawiane przez daną technologię. Inwestorzy są zainteresowani obniżką kosztów, dlatego nowe technologie zwiększające dochody z inwestycji są zawsze pożądane. Jednak nowe technologie przed upowszechnieniem muszą być sprawdzone w warunkach przemysłowych i szeroko akceptowane. W związku z tym praktyczne wprowadzenie nowych technologii akceleratorowych wymaga wielu lat i rozeznania rynku. Oceniając dotychczasowy rozwój techniki radiacyjnej, należy zauważyć, że:

- parametry wiązki elektronów stosowane w akceleratorach przemysłowych pozwalają na prowadzenie procesu obróbki radiacyjnej dla większości aktualnie modyfikowanych radiacyjnie produktów,
- obszarem głównego wzrostu zastosowań technologii radiacyjnej (wykorzystania akceleratorów) w przyszłości będzie ochrona środowiska (oczyszczenie wody, ścieków, gazów odlotowych),
- dostępność różnorodnych akceleratorów elektronów w szerokim zakresie energii (40 keV-10 MeV) przyczyni się do wzrostu liczby przemysłowych zastosowań.

Konieczne jest prowadzenie nieustannych wysiłków dla zwiększenia zrozumienia przydatności technologii radiacyjnych, wdrażanie których może być ważnym czynnikiem rozwoju przemysłu. W obecnej sytuacji współpraca z przemysłem staje się warunkiem inicjowania i rozwijania badań aplikacyjnych niezbędnych przy opracowaniu nowych technologii radiacyjnych.

ZASTOSOWANIA AKCELERATORÓW W PRZETWÓRSTWIE POLIMERÓW

Grażyna Przybytniak

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

1. WSTĘP

W ostatnich latach wiele technologii radiacyjnych znalazło zastosowanie w produkcji taśm i rur termokurczliwych, rur do ciepłej wody, kabli i przewodów elektroenergetycznych, kauczuków przeznaczonych do wyrobu opon czy w procesie utwardzania powłok polimerowych [1-3]. Techniki radiacyjne stosowane są obecnie również do sieciowania poliolefinowych pianek oraz elementów endoprotez stawu kolanowego i biodrowego. Promieniowanie jonizujące służy w coraz szerszym zakresie do modyfikacji tworzyw sztucznych wykorzystywanych w ochronie środowiska, elektronice, medycynie, nanotechnologiach itp.

Technologie radiacyjne opierają się na osiągnięciach w dziedzinie chemii radiacyjnej polimerów, która rozwija się nieprzerwanie od ponad 60 lat. Dzięki temu znane są podstawy fizykochemiczne makroskopowych zmian w napromieniowanych tworzywach.

Wiadomo, że w wyniku oddziaływania promieniowania jonizującego na polimery tworzą się produkty aktywne (rodniki) inicjujące różnorodne reakcje chemiczne. Zwykle obserwuje się następujące procesy:

- sieciowanie, gdy poszczególne makrorodniki polimerów reagują między sobą, tworząc trójwymiarową sieć;
- pękanie łańcuchów prowadzące do zmniejszenia masy cząsteczkowej makrocząsteczek;
- utlenianie, gdy indukowane radiacyjnie centra aktywne reagują z cząsteczkami tlenu, tworząc struktury nadtlenkowe;
- tworzenie odgałęzień bocznych łańcucha głównego.

Odpowiedź polimeru na promieniowanie zależy przede wszystkim od jego struktury chemicznej i morfologii. Wydajność radiacyjna sieciowania $G(X)$ i pękania $G(S)$ łańcuchów oznacza liczbę cząsteczek ulegających danej reakcji po absorpcji energii 100 eV. Obecnie coraz częściej używa się jednostki, która wyraża liczbę moli na joul pochłoniętej energii. W tabeli 1 podano wydajności radiacyjne powszechnie stosowanych polimerów napromieniowanych w tem-

Tabela 1. Wydajności sieciowania i pęknięcia makrocząsteczek (liczba cząsteczek/100 eV) wybranych polimerów [2]

Polimer	Sieciowanie G(X)	Pęknięcie G(S)	G(S)/G(X)
LDPE	1,42	0,48	0,34
HDPE	0,96	0,19	0,20
PP izotaktyczny	0,16-0,26	0,29-0,31	1,10-1,50
PP ataktyczny	0,40-0,50	0,30-0,60	0,70-0,90
Kauczuk naturalny	1,30-3,50	0,10-0,20	0,14
PVA	0,10-0,30	0,06	0,20
BR	< 0,50	2,90-3,70	> 6,00

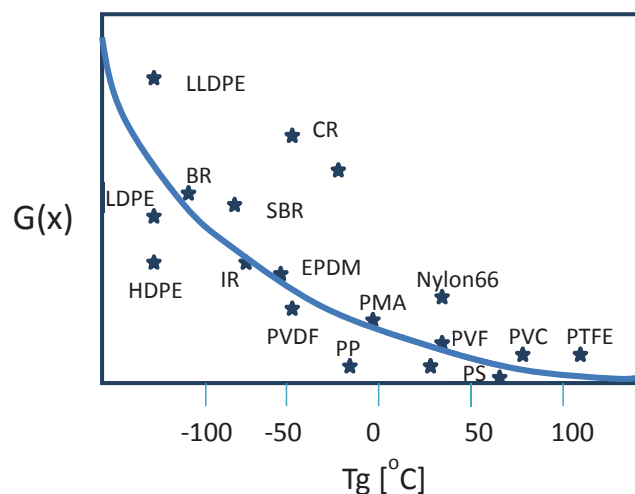
peraturze pokojowej w atmosferze beztlenowej. Struktura chemiczna polimeru, w tym podstawienie atomu wodoru w łańcuchu głównym innym atomem lub grupą funkcyjną, zmienia w istotny sposób odpowiedź polimeru na promieniowanie jonizujące. Zwykle wzrasta wydajność degradacji z uwagi na redukcję mobilności łańcuchów i mniejszą energię ich wiązań.

2. WPLYW KRYSTALICZNOŚCI POLIMERU NA WYDAJNOŚĆ SIECIOWANIA RADIACYJNEGO

W praktyce największe znaczenie ma obecnie sieciowanie radiacyjne polimerów polegające na rekombinacji makrorodników. Taki proces jest możliwy wyłącznie w przypadku, gdy ruchliwość łańcuchów jest wystarczająco duża. Dlatego sieciowanie zachodzi przede wszystkim w fazie amorficznej, a wraz ze wzrostem krystaliczności jego wydajność ulega zmniejszeniu. Zawartość fazy uporządkowanej zależy od liniowej struktury polimeru, obecności grup polarnych i grup bocznych oraz stopnia polimeryzacji. Warunki chłodzenia stopionego materiału i jego orientacja, np. przy wytłaczaniu, również znacząco wpływają na krystaliczność. Udział fazy amorficznej można zmienić poprzez odpowiednio dobraną obróbkę termiczną. Na przykład szybkie schłodzenie stopionego polimeru powoduje wzrost fazy nieuporządkowanej kosztem struktury krystalicznej. Natomiast powolna izotermiczna krystalizacja daje efekt odwrotny. Wówczas można oczekiwać, że dla danej dawki pochłoniętej stopień usieciowania ulegnie redukcji.

Polimery semikrystaliczne, np. polietylen czy polipropylen, składają się z obu faz – amorficznej i krystalicznej. W wyniku ogrzewania obserwuje się dwa efekty cieplne, mianowicie przejście szkliste charakteryzujące fazę amorficzną i topnienie fazy krystalicznej, zachodzące odpowiednio w temperaturach T_g i T_m . Na T_g mają wpływ: sztywność łańcucha, siły międzycząsteczkowe i obecność grup bocznych. Poniżej temperatury przejścia szklistego ruchliwość

makrocząsteczek jest ograniczona do oscylacji, a łańcuchy nie mogą wykonywać ruchów rotacyjnych czy translacyjnych. Natomiast po ogrzaniu powyżej temperatury T_g struktura amorficzna osiąga stan elastyczny (kautzukopodobny), w którym segmenty o długości 20-50 atomów mogą ulegać przemieszczeniu. W przedziale temperatur $T_g < T < T_m$ proces jest możliwy wyłącznie w fazie amorficznej, natomiast powyżej temperatury topnienia, z uwagi na dużą ruchliwość wszystkich makrocząsteczek, wydajność sieciowania w niektórych przypadkach znacząco wzrasta. Zakres rotacji atomów węgla łańcucha głównego odzwierciedla elastyczność polimeru. Na rys. 1 przedstawiono zależność wydajności sieciowania $G(X)$ od temperatury przejścia szklistego dla wybranych polimerów.



Rys. 1. Zależność wydajności radiacyjnej sieciowania od temperatury przejścia szklistego dla wybranych polimerów

Rodniki powstające w fazie krystalicznej są unieruchomione w uporządkowanej strukturze, co znacznie ogranicza ich reaktywność. Wraz z upływem czasu mogą one powoli dyfundować do granicy faz. Proces ten w zależności od rodzaju polimeru może zachodzić wiele godzin, a w niektórych przypadkach trwać nawet kilka lat. Aby przyspieszyć terminację rodników, stosuje się niekiedy po etapie napromieniowania wygrzewanie materiału, które pozwala na ich rekombinację i zwiększenie stopnia usieciowania.

3. PROCESY DEGRADACJI INICJOWANE RADIACYJNIE

W wyniku ekspozycji na promieniowanie jonizujące, poza sieciowaniem radiacyjnym, zachodzą procesy degradacji i utleniania. Są to reakcje chemiczne, konkurujące z tworzeniem wiązań kowalencyjnych między łańcuchami. Pękanie makrocząsteczek prowadzi do zmniejszenia ich średniego ciężaru cząstecz-

kowego, co w konsekwencji pogarsza właściwości mechaniczne i termiczne polimeru, zmniejsza lepkość w stanie stopionym oraz przyspiesza starzenie materiałów. Jeśli napromieniowanie odbywa się w atmosferze powietrza, równolegle mogą zachodzić procesy utlenienia prowadzące do degradacji oksydacyjnej. W polimerze pojawiają się grupy funkcyjne zawierające tlen, inicjujące łańcuchowy proces utleniania i procesy następcze, których konsekwencją jest degradacja materiału. Ponadto, ze względu na powstawanie polarnych grup funkcyjnych, takich jak: hydroksylowa, karbonylowa, karboksylowa, wodoronadtlenkowa i in., polimer wykazuje wzrost hydrofilowości. Degradacji oksydacyjnej może towarzyszyć żółknięcie materiału.

Tym niekorzystnym zmianom w dużym stopniu zapobiegają odpowiednio dobrane antyutleniacze i stabilizatory. Wzrost wydajności sieciowania kosztem niepożądanych reakcji degradacji można również osiągnąć zwiększając moc dawki (np. stosując wiązkę elektronów zamiast promieniowania gamma), prowadząc napromieniowanie w warunkach beztlenowych czy dodając do polimeru wielofunkcyjne cząsteczki, które pod wpływem promieniowania tworzą mostki między łańcuchami.

4. EFEKTY TERMICZNE

Część pochłoniętej energii radiacyjnej jest konwertowana w energię cieplną, która powoduje wzrost temperatury napromieniowanego materiału. Efekt ten zależy od wielkości dawki pochłoniętej i ciepła właściwego materiału.

$$\Delta T = 0.239 D/c$$

gdzie: ΔT – wzrost temperatury [$^{\circ}\text{C}$], D – dawka pochłonięta [kGy], c – ciepło właściwe napromieniowanego materiału [kaloria/g $^{\circ}\text{C}$].

W tabeli 2 przedstawiono maksymalny wzrost temperatury po zaabsorbowaniu dawki 1 kGy dla wybranych materiałów. W polimerach część energii radiacyjnej inicjuje procesy chemiczne, a wzrost temperatury w praktyce nie przekracza 40°C . Tego typu efekty termiczne nie wpływają zwykle na właściwości tworzyw.

Tabela 2. Efekt termiczny po absorpcji dawki 1 kGy

Materiał	Wzrost temperatury ΔT [$^{\circ}\text{C}$] na 1 kGy zaabsorbowanej energii radiacyjnej
Polietylen	0,43
Polipropylen	0,52
Polichlorek winylu	0,75
Aluminium	1,11
Miedź	2,63

5. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA MODYFIKACJĘ WYROBÓW POLIMEROWYCH W PRZETWÓRSTWIE TWORZYW SZTUCZNYCH

Do innych czynników wpływających na modyfikację wyrobów polimerowych w przetwórstwie tworzyw sztucznych należy:

- Mała przepuszczalność tlenu, która sprzyja odporności materiału na utlenianie. W produktach w postaci folii i włókien, ze względu na znaczny stosunek powierzchni materiału do jego masy, przenikanie tlenu do materiału jest znaczne, a co za tym idzie łatwiej ulegają one degradacji oksydacyjnej.
- Napromieniowanie w atmosferze gazu obojętnego, które zapobiega procesom utlenienia mogącym prowadzić do pęknięcia łańcuchów makrocząsteczek i pogorszenia właściwości użytkowych wyrobu.
- Szybkie jednorazowe napromieniowanie dużą dawką dające efekt zbliżony do ekspozycji na promieniowanie jonizujące w atmosferze gazu obojętnego, gdyż w krótkim czasie dyfuzja tlenu do wnętrza wyrobu jest ograniczona. W takim przypadku zewnętrzne warstwy produktu mogą ulec degradacji, podczas gdy jego wnętrze w dużym stopniu zachowuje swoje właściwości, a nawet ulega sieciowaniu. Dlatego sieciowanie z wykorzystaniem akceleratorów jest pod tym względem korzystniejsze niż sieciowanie w źródłach gamma (kobaltowych), w których moc dawki (szybkość z jaką dostarczana jest dana dawka) jest o wiele rzędów wielkości mniejsza.
- Zastosowanie niskocząsteczkowych dodatków przeciwdziałających degradacji, utlenianiu, wzrostowi stopnia nienasycenia itp. w celu ograniczenia ujemnych skutków działania promieniowania jonizującego na polimery. Pomimo znacznych różnic w poziomie dostarczanej energii, procesy przebiegające pod wpływem światła UV, ciepła, tarcia i promieniowania jonizującego zachodzą według podobnych mechanizmów i mają charakter rodnikowy. Konsekwencją tych reakcji są zmiany właściwości fizykochemicznych i mechanicznych materiałów. Związki ochronne, takie jak antyutleniacze fenolowe, stabilizatory aminowe HALS czy merkaptany, zapobiegają destrukcji makrocząsteczek zachodzącej pod wpływem wszystkich wymienionych wyżej czynników. Im większe jest ich stężenie, tym mniejszy jest zakres niepożądanych procesów. Z uwagi na łatwość degradacji, w tym degradacji termicznej i mechanicznej już w trakcie przetwórstwa polimerów, stabilizatory i antyutleniacze muszą być dodawane do prawie wszystkich tworzyw sztucznych.
- Większa możliwość rozpraszania energii, która powoduje, że polimery zawierające pierścienie aromatyczne są w większości przypadków bardziej odporne radiacyjnie niż alifatyczne.
- Degradacja, która jest mniejsza w polimerach charakteryzujących się dużymi masami cząsteczkowymi o małej polidispersji.

- Prowadzenie obróbki radiacyjnej w obniżonej temperaturze ogranicza niepożądane procesy wynikające z reakcji rodnikowych. Dlatego w niektórych uzasadnionych przypadkach proces może być prowadzony np. w suchym lodzie.

6. ŚRODKI WSPOMAGAJĄCE SIECIOWANIE RADIACYJNE (PROMOTORY SIECIOWANIA)

Aby zredukować dawkę konieczną do osiągnięcia założonego stopnia usieciowania, stosuje się wielofunkcyjne, małowcząsteczkowe związki zwiększające wydajność sieciowania. Wykorzystuje się dwa rodzaje promotorów:

- Pośrednie środki wspomagające sieciowanie, które nie uczestniczą w reakcji sieciowania, lecz intensyfikują procesy tworzenia centrów aktywnych (zwykle rodników) biorących udział w sieciowaniu. Do tej grupy związków należą: halogenki związków organicznych, podtlenek azotu czy chlorek siarki.
- Środki sieciujące, które są bezpośrednio zaangażowane w tworzenie wiązań między łańcuchami polimerów.

Maleimidy zwiększają wydajność indukowanego chemicznie i radiacyjnie sieciowania elastomerów. Zawartość dodatku może wynosić nawet 5-10%. W procesie sieciowania biorą udział wiązania podwójne maleimidów, które tworzą rodniki allilowe inicjujące powstawanie wiązań poprzecznych między łańcuchami polimerów.

Wielofunkcyjne tiole są wydajnymi czynnikami przyspieszającymi sieciowanie radiacyjne nienasyconych elastomerów oraz polibutadienu i jego kopolimerów. Nawet niewielki dodatek tiolu (1%) może spowodować kilkakrotny wzrost wydajności sieciowania radiacyjnego $G(X)$.

Związki akrylowe i allilowe są szczególnie skuteczne w przypadku sieciowania polichlorku winylu. Prowadzono również badania ich wpływu na sieciowanie polietylenu, polipropylenu, poliizobutylenu i gumy etylenowo-propylenowej. Potwierdzono działanie wspomagające związków, jednak równocześnie pod wpływem promieniowania jonizującego obserwowano jako efekt uboczny ich homopolimeryzację.

7. SKUTKI DZIAŁANIA PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA POLIMERY

W przetwórstwie tworzyw sztucznych największe znaczenie ma sieciowanie radiacyjne zwiększające ciężar cząsteczkowy polimeru. Przykładem polimeru łatwo ulegającego sieciowaniu jest semikrystaliczny polietylen. W zależności od zawartości fazy amorficznej i krystalicznej jego gęstość waha się od $0,92 \text{ g/cm}^3$

do $0,96 \text{ g/cm}^3$ i rośnie wraz ze wzrostem udziału fazy krystalicznej. W większości przypadków nie obserwuje się po napromieniowaniu istotnych zmian stopnia krystaliczności. Jest to jedną z ważnych zalet sieciowania radiacyjnego w porównaniu do procesów inicjowanych chemicznie, które powodują niekiedy znaczny wzrost amorficzności, co ujemnie wpływa na wytrzymałość mechaniczną. Chemiczne sieciowanie wymaga stosowania temperatur powyżej 125°C . W tym zakresie temperatur polietylen w stanie stopionym jest sieciowany z udziałem nadtlenków. Z uwagi na ograniczenie stopni swobody łańcuchów tworzących trójwymiarową sieć wiązań powstawanie fazy uporządkowanej w trakcie chłodzenia jest utrudnione, co prowadzi do zmniejszenia stopnia krystaliczności.

Za wszystkie zmiany obserwowane w polietylenie po napromieniowaniu odpowiadają procesy zachodzące z udziałem rodników. Poza sieciowaniem, wzrostem nienasylenia czy pękaniem łańcuchów uczestniczą one w utlenianiu materiału. Tlen rozpuszczony w fazie amorficznej utlenia rodniki, powodując degradację oksydacyjną polietylenu. Natomiast rodniki generowane w fazie krystalicznej ulegają utlenieniu dopiero po ich dyfuzji do powierzchni międzyfazowej. Jest to proces długotrwały, dlatego w tzw. post-efekcie obserwuje się w polietylenie zmiany nawet po wielu miesiącach po napromieniowaniu.

Ekspozycja na promieniowanie jonizujące powoduje, poza powstawaniem wiązań kowalencyjnych między atomami węgla: emisję produktów gazowych, głównie wodoru; wzrost wiązań nienasyconych w makrocząsteczce; niewielkie zmiany stopnia krystaliczności; pojawienie się grup funkcyjnych zawierających tlen w przypadku prowadzenia napromieniowania w atmosferze powietrza.

8. TECHNOLOGIE RADIACYJNE

Następujące procesy radiacyjne znajdują obecnie szerokie zastosowanie w przetwórstwie polimerów [4]:

- sieciowanie kabli elektrycznych,
- sieciowanie pianek
- sieciowanie folii,
- sieciowanie wyrobów termokurczliwych,
- sieciowanie części opon radialnych,
- sieciowanie hydrożeli i implantów,
- utwardzanie powierzchni.

Zalety i wady sieciowania radiacyjnego zaprezentowano w tabeli 3. W związku z tym, że ekspozycja na promieniowanie jonizujące stanowi atrakcyjną alternatywę dla konwencjonalnych technik chemicznych, technologie radiacyjne znajdują obecnie zastosowanie w coraz to nowych dziedzinach. Jednak w przeciwieństwie do początków chemii radiacyjnej, kiedy to wyniki badań wdrażano w odniesieniu do produktów wytwarzanych w masowej skali, obecnie

proponowane rozwiązania dotyczą głównie wysokoprzetworzonych, innowacyjnych wyrobów, które znajdują specjalistyczne i niszowe zastosowania [5-7]. Procesy z wykorzystaniem promieniowania jonizującego mogą służyć do otrzymywania nanostruktur i nanokompozytów, tworzyw samonaprawialnych, cząstek o założonej wielkości i odpowiednio dobranym składzie dla potrzeb medycyny (kontrolowane uwalnianie leków, immobilizacja cząstek aktywnych biologicznie, markery komórek itp.), sensorów czy polimerów wrażliwych na bodźce itp. Inne potencjalne zastosowania technologii radiacyjnych obejmują syntezę nowych żeli wrażliwych na czynniki zewnętrzne (temperaturę, UV, pH, siłę jonową, obecność cząsteczek biologicznie czynnych itp.) oraz hydrożeli wytwarzanych na bazie polimerów naturalnych. Obiecującym kierunkiem prowadzonych od kilku lat prac badawczo-rozwojowych jest opracowanie metod wytwarzania membran i adsorbentów przeznaczonych do selektywnej separacji wybranych składników. Szczepione radiacyjnie membrany mogą służyć do absorpcji toksycznych metali, radioizotopów, zanieczyszczeń biologicznych itp.

Tabela 3. Zalety i wady technologii radiacyjnych

Zalety sieciowania radiacyjnego	Wady sieciowania radiacyjnego
Etap sieciowania jest odrębnym elementem technologii	Proces napromieniowania musi gwarantować wystarczający stopień homogeniczności sieciowania
Łatwe sterowanie parametrami procesu	Dostępność do źródła promieniowania
Nie wymaga ogrzewania (materiał zachowuje krystaliczność)	Relatywnie duże nakłady inwestycyjne związane z zakupem akceleratora
Można stosować do różnego typu materiałów i obiektów	Konieczność posiadania licencji
Nie wymaga inicjatorów	

LITERATURA

- [1]. Berg, G.J., McBride, M.K., Wang, C., & Bowman, C.N. (2014). New directions in the chemistry of shape memory polymers. *Polymer*, 55, 5849-5872. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.07.052.
- [2]. Makuuchi, K., & Cheng, S. (2012). Application of radiation crosslinking. In *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications* (pp. 134-163). New Jersey: Wiley.
- [3]. Drobný, J.G. (2010). *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor and Francis Group.
- [4]. Chmielewski, A.G., Haji-Saeid, M., & Ahmed, S. (2005). Progress in radiation processing of polymers. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 236, 44-54. doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.247.

- [5]. White, S.R., Sottos, N.R., Geubelle, P.H., Moore, J.S., Kessler, M.R., Sriram, S.R., Brown, E.N., & Viswanathan, S. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409, 794-797. DOI: 10.1038/35057232.
- [6]. Wang, Y, Pham, D.T., & Ji, C. (2015). Selfhealing composites: A review. *Cogent Eng.*, 2(1). DOI: 10.1080/23311916.2015.1075686.
- [7]. Haji-Saeid, M., Sampa, M.H., Ramamoorthy, N., & Chmielewski, A.G. (2007). The role of IAEA in coordinating research and transferring technology in radiation chemistry and processing of polymers. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 265, 51-57. DOI.org/10.1016/j.nimb.2007.08.024.

TECHNIKI RADIACYJNE W NANOTECHNOLOGIACH

Andrzej Grzegorz Chmielewski

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

1. WSTĘP

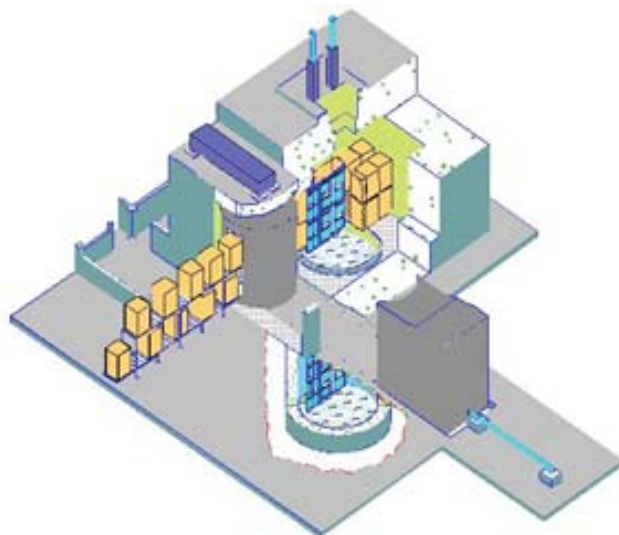
Właściwości różnych pierwiastków znane są od lat. Pierwsze informacje o strukturze atomu ukazały się dziesiątki lat temu, a pod koniec XX w., kiedy to naukowcy rozpoznali unikalne właściwości zestawów atomów lub cząsteczek, pojawiła się nazwa: nanotechnologia. Nanotechnologia jest obecnie jednym z najszybciej rozwijających się obszarów nauki i inżynierii. Od początku narzędziem stosowanym w tym obszarze jest promieniowanie. Do tworzenia układów atomów i jonów stosowano wiązki jonów lub elektronów. Chemicy radiacyjni wykorzystywali do przetwarzania materiałów takie metody jak pozostali chemicy. Jednak szukano również nowych metod pozwalających na bardziej precyzyjną obróbkę materiałów. Utwardzanie powierzchniowe, membrany jonowe i systemy uwalniania leków o kontrolowanym uwalnianiu są przykładami nowych rozwiązań, które opracowano. Mieszczą się one w definicji nanomaszyny, bo kontrolują szybkość transportu substancji według właściwości strukturalnych. Zdolność do wytwarzania struktur z nanometryczną precyzją ma zasadnicze znaczenie dla każdej obecnie wykorzystywanej nanotechnologii.

2. ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO

Obserwowany jest stały wzrost liczby źródeł promieniowania jonizującego wykorzystywanych w usługach i pracujących online w zakładach przemysłowych. Źródła gamma (Co-60), akceleratory elektronów i systemy e/X na bazie akceleratora są głównymi emiterami promieniowania jonizującego w instalacjach radiacyjnych wykorzystujących promieniowanie jonizujące.

2.1. ŹRÓDŁA GAMMA

Liczba przemysłowych źródeł promieniowania jest obecnie szacowana na ok. 200. Nowe opracowania dotyczą konstrukcji kompaktowych, takich jak



Rys. 1. Schemat źródła gamma z obrotowymi drzwiami osłonowymi według projektu opracowanego w IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), Sao Paulo, Brazylia

przedstawiona na rys. 1. W rozwiązaniu tym źródło zabezpiecza obróbkę produktów w całej ich masie. Źródła są umieszczone na dwóch niezależnych stojakach, co umożliwia dostarczanie zróżnicowanej dawki promieniowania w zależności od przetwarzanych produktów. Oryginalność projektu polega na zastosowaniu obrotowych drzwi wykonanych z betonu, które łączą osłony przed promieniowaniem z systemem obsługi produktu, umożliwiając ciągłe wprowadzanie i wyprowadzanie produktów bez konieczności opuszczania źródeł i otwierania komory źródła w celu wymiany poszczególnych partii produktów.

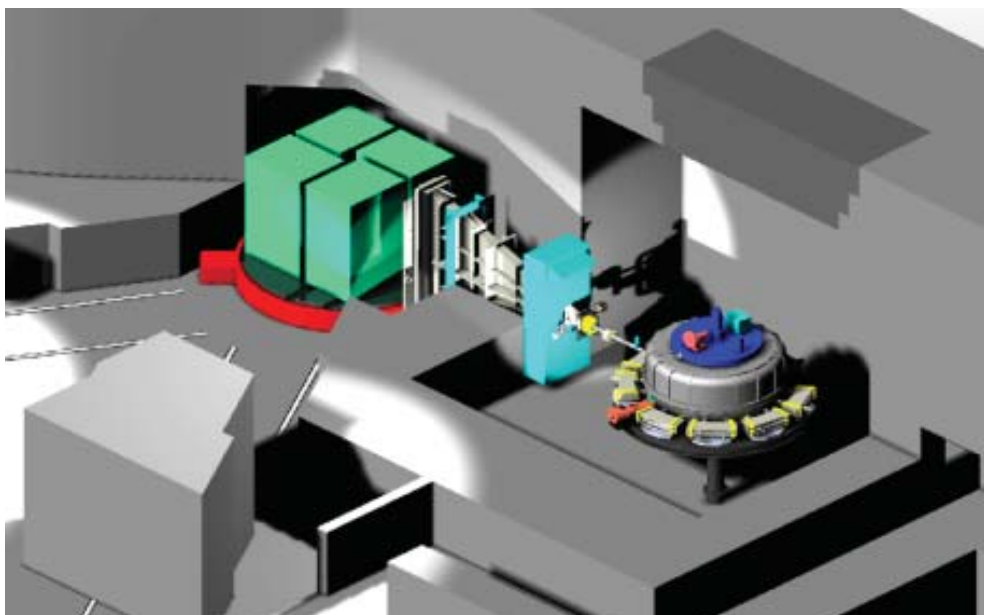
2.2. AKCELERATORY ELEKTRONÓW

Łączna liczba zainstalowanych na całym świecie akceleratorów do prowadzenia obróbki radiacyjnej wynosi blisko 3000. Stwierdzono, że najbardziej odpowiednie do zastosowań przemysłowych są akceleratory transformatorowe, akceleratory z pojedynczym rezonatorem i źródła liniowe z zasilaniem mikrofalowym. Postępuje rozwój akceleratorów przemysłowych, nie tylko ze względu na nowe obszary zastosowań, ale także ze względu na konieczność obniżenia kosztów i zapotrzebowanie na bardziej kompaktowe maszyny. Możliwości akceleratorów niskoenergetycznych nie zostały dotąd w pełni zbadane i wykorzystane w praktyce.

2.3. URZĄDZENIA Z WIĄZKĄ ELEKTRONÓW WYPOSAŻONE W KONWERTER e/X

Koncepcja konwersji e/X jest znana od lat. Przeprowadzono wiele badań i zbudowano szereg urządzeń, a niektóre z nich zainstalowano w przemysłowych

instalacjach radiacyjnych. Mimo to oczekuje się przełomu w rozwoju tej technologii, szczególnie po wdrożeniu urządzeń dużej mocy. Obecnie oferowane są napromienniki komercyjne. Koncepcję takiego urządzenia zbudowanego na bazie akceleratora typu Rhodotron przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Koncepcja instalacji radiacyjnej wyposażonej w konwerter e/X dużej mocy (IBA)

Technologia oparta na promieniowaniu i wykorzystująca promieniowanie rentgenowskie, wiązki elektronowe czy wiązki jonowe jest kluczem do różnorodnych rozwiązań mikro-odzworowań. Na przykład jednym z wykorzystywanych narzędzi jest promieniowanie synchrotronowe. Źródłem promieniowania jonizującego są napromienniki gamma, akceleratory elektronów i jonów. Ostatnio coraz częściej używa się konwerterów e/X. Technologie oparte na wykorzystaniu promieniowania hamowania, promieniowania rentgenowskiego, wiązki elektronów i wiązek jonowych są kluczem do różnych podejść formowania nanocząstek. Obecnie badana jest synteza radiacyjna miedzi, srebra i wielu innych metalicznych nanocząstek w polimerach i zeolitach. W trakcie syntezy prowadzonej metodą radiacyjną roztwór soli metali poddaje się działaniu promieni gamma, a generowane przez nie reaktywne cząstki redukują jon metalu do stanu zerowartościowego. Półprzewodniki z siarczku metalu o rozmiarach nanometrycznych przygotowuje się, wykorzystując promieniowanie gamma w trakcie obróbki odpowiedniego roztworu monomeru, siarki i źródeł metalu.

3. NANOTECHNOLOGIA

Aktualnie nanotechnologia jest jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin nauki i inżynierii. Przewiduje się, że będzie to miało znaczący wpływ na technologię produkcji w ciągu najbliższych 20-30 lat. Nanotechnologia powstaje w wyniku konwergencji elektroniki, fizyki, chemii, biologii i materiałoznawstwa w celu stworzenia nowych funkcjonalnych systemów o wymiarach w nanoskali. Zajmuje się nauką i technologią związaną z wymiarami od 0,1 nm do 100 nm. Aby osiągnąć postęp technologiczny, należy rozwijać badania podstawowe. Potrzebne jest podejście interdyscyplinarne, łączące kluczowe elementy biologii, chemii, inżynierii i fizyki.

Dlatego też potrzebna jest współpraca ze strony chemików radiacyjnych i fizyków. Warto przypomnieć, że od wielu lat oddziaływano na atomy i jony za pomocą wiązek jonów lub elektronów i promieniowania. Mówiąc o nanotechnologii, mamy na myśli materiały (w tym biologiczne) i nanomaszyny. Uważa się, że rozwój nanotechnologii molekularnej jest nieunikniony, jednak trudno to będzie osiągnąć w najbliższej przyszłości. W tym kontekście samorozmieszczanie i samoorganizacja są uznawane za kluczowe metody. W przeszłości chemicy radiacyjni przedstawiali w zakresie przetwarzania materiałów podobne podejście jak pozostali chemicy. Jednak zaobserwowano również nowe trendy – pojawienie się bardziej precyzyjnych technologii, jak utwardzanie powierzchniowe czy membrany jonowe i układy dostarczania leku o kontrolowanym uwalnianiu. Są to dobre przykłady rozwoju technologicznego. Membrany jonowe i układy dostarczania leku można uznać za nanomaszyny, bo kontrolują szybkość transportu substancji według własnych właściwości strukturalnych. Dzięki wytwarzaniu nanostruktur otrzymuje się materiały o nowych i ulepszonych właściwościach.

Istnieją i są rozwijane dwa podejścia w tworzeniu nanostruktur: tzw. podejście odgórne, w którym do wytwarzania struktur w nanoskali wykorzystuje się obróbkę skrawaniem i trawienie oraz tzw. podejście oddolne, w którym struktury tworzone są atom po atomie (cząsteczka po cząsteczce) w wyniku np. krystalizacji lub katalizy. Zdolność do wytwarzania struktur z nanometryczną precyzją ma zasadnicze znaczenie dla każdej eksploatacji nanotechnologii. Do nanofabrykacji wykorzystuje się różne metody litografii przeznaczone do odwzorowania bardzo małych struktur. Ze względu na małą długość fali określoną energią elektronów 30-100 keV rozdzielczość nanolitografii elektronowej jest znacznie większa niż litografii optycznej. Aby poprawić rozdzielczość, proponuje się systemy elektronicznego zapisu bezpośredniego, w których stosuje się elektrony o energii tak niskiej jak 2 keV w celu zmniejszenia efektu ich rozpraszania.

Efektom radiacyjnym w materiałach eksponowanych na promieniowanie jest rozerwanie wiązań lub sieciowanie łańcuchów polimeru. Polimer staje się

lepsy lub mniej rozpuszczalny w rozpuszczalniku. Ta technika została już skomercjalizowana.

Inne badania dotyczą tworzenia i syntezy nanocząstek i nanokompozytów. Badana jest synteza radiacyjna nanocząsteczek miedzi, srebra i innych metali. Roztwory soli metali są napromieniowywane promieniowaniem gamma, a powstałe reaktywne formy redukują jon metalu do stanu zerowego. Badano również tworzenie wodnych klastrów bimetalicznych w wyniku działania promieniowania gamma i wiązki elektronów. Metal i sól – kompozyty polimerowe są syntetyzowane tą metodą. Półprzewodniki z siarczków metali w matrycach nanometrycznych są przygotowywane z wykorzystaniem naświetlania promieniami gamma odpowiedniego roztworu monomeru i siarki. Produkty te znajdują zastosowanie w fotoluminescencyjnych, fotoelektrycznych i nieliniowych materiałach optycznych.

Ciekawym obszarem nanotechnologii radiacyjnej jest rozwój sterowanych komputerowo biochipów dla zaprogramowanych systemów uwalniania. Nano-uporządkowane hydrożele oparte na naturalnych polimerach, takie jak polisacharydy (kwas hialuronowy, agaroz, skrobia, chitozan) i białka (keratyna, soja), są materiałami reagującymi na pH i potencjał elektryczny w bioczipach i czujnikach.

Aby uniknąć regresu w dalszym pracach związanych z modyfikacją polimerów naturalnych promieniowaniem jonizującym, należy dalej rozwijać podejście nanotechnologiczne do tych biologicznych materiałów. Ich samoorganizacja i funkcjonalizm wynika z podstawowych zasad nauki. Badania nad naturalnymi kompozytami kauczukowo-glinowymi i termoplastycznymi naturalnymi kompozytami gumowo-glinowymi dały interesujące wyniki. Opracowane nanomateriały tego typu charakteryzujące się wysoką odpornością na ścieranie i wysoką odpornością na zarysowania znajdują przemysłowe zastosowanie.

4. WNIOSKI

Napromieniowania z wykorzystaniem akceleratorów elektronów i jonów, promieniowania rentgenowskiego i promieniowania gamma są szeroko stosowane do przetwarzania materiałów i produktów. Aktualnie dużo uwagi poświęca się naturalnym polimerom i nanomateriałom.

LITERATURA

- [1]. Chmielewski, A.G. (2007). Practical applications of radiation chemistry. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 81(9), 1488-1492.
- [2]. Chmielewski, A.G., Chmielewska, D.K., Michalik, J., & Sampa, M.H. (2007). Prospects and challenges in application of gamma, electron and ion beams in processing of nanomaterials. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B*, 265(1), 339-346.

-
- [3]. Chmielewski, A.G. (2006). Worldwide developments in the field of radiation processing of materials in the dawn of 21st century. *Nukleonika*, 51, S3-S9.
 - [4]. Chmielewski, A.G., Haji-Saeid, M., & Ahmed, S. (2005). Progress in radiation processing of polymers. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B*, 236, 44-54.
 - [5]. Chmielewski, A.G., Michalik, J., Buczkowski, M., & Chmielewska, D.K. (2005). Ionising radiation in nanotechnology. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 236, 329-332.
 - [6]. Chmielewska, D.K., Gryczka, U., & Migdał, W. (2008). Recent patents on creative ionizing radiation in nanotechnology. *Recent Pat. Nanotech.*, 2, 201-207.
 - [7]. Chmielewska, D.K., Sartowska, B., Starosta, W., & Walo, M. (2010). Radiation synthesis of silver nano- and microparticles in cellulose fibers. *Nukleonika*, 55(3), 345-349.

ZASTOSOWANIE TECHNIK RADIACYJNYCH DO WULKANIZACJI OPON I MODYFIKACJI ELASTOMERÓW. RADIACYJNE SIECIOWANIE POLIOLEFIN W PRODUKCJI PIANEK

Wojciech Głuszewski

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

1. WSTĘP

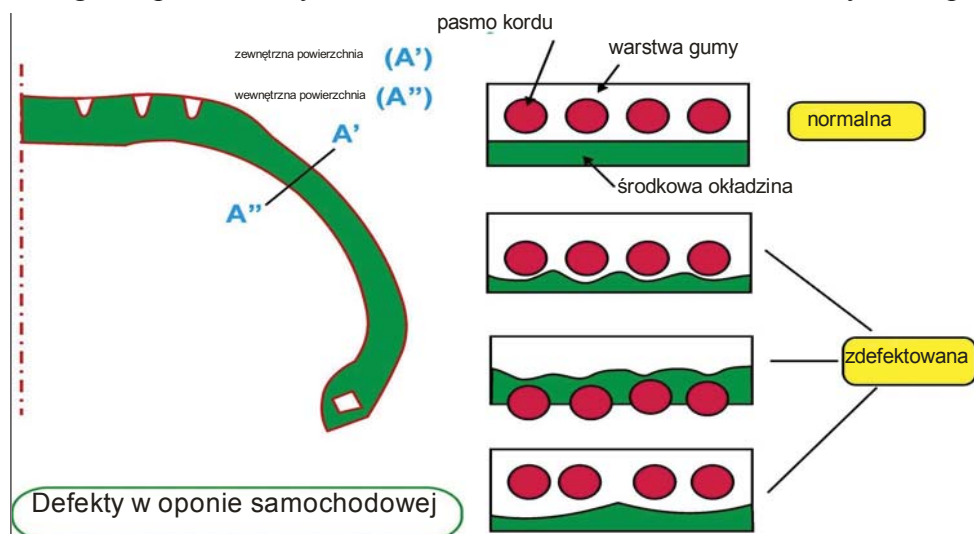
Polietylen (PE) szybko zdobył dominującą pozycję wśród grupy polimerów modyfikowanych radiacyjnie i już w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku był z powodzeniem komercyjnie napromieniowywany (najczęściej wiązkami elektronów) [1]. Jednak znanych było znacznie więcej polimerów, w szczególności elastomery, które mogły być sieciowane na skalę przemysłową [2]. PE został wybrany do radiacyjnej modyfikacji jako pierwszy ze względu na unikatową możliwość łatwego tworzenia w dowolnej temperaturze pod wpływem promieniowania jonizującego wiązań poprzecznych. Najczęściej jest to temperatura otoczenia (pokoju). Naturalny kauczuk w latach pięćdziesiątych z powodzeniem sieciowano siarką w podwyższonej temperaturze. Nie było potrzeby uciekania się do stosunkowo kosztownej obróbki radiacyjnej. Prowadzono więc komercyjne sieciowanie polietylenu, a elastomery wciąż pozostawały w sferze badań. Dopiero postęp w technologiach akceleratorowych pozwolił realnie myśleć o wykorzystaniu wiązki elektronów w przemyśle gumowym [3]. Tymczasem sieciowanie PE znalazło zastosowanie w produkcji materiałów komórkowych (pianek).

Na wstępie należy podkreślić, że chemia radiacyjna elastomerów czerpie z doświadczeń ogólnej chemii radiacyjnej polimerów. Ta ostatnia liczy sobie już ponad sześćdziesiąt lat i nadal rozwija się bardzo dynamicznie. Obróbka radiacyjna stała się obecnie tańsza, a więc bardziej dostępna. Wcześniej o budowie instalacji radiacyjnej decydowały jej unikalne zalety. W przypadku chemii polimerów technika radiacyjna umożliwiła generowanie wolnych rodników w praktycznie dowolnej temperaturze. Procesy sieciowania można prowadzić nawet w temperaturach ujemnych (ciekłego azotu), bez użycia dodatkowych inicjatorów chemicznych. Należy jednak zaznaczyć, że stosowanie obróbki radiacyjnej

w niskich temperaturach jest kosztowne, dlatego obecnie w ten sposób prowadzi się proces wyłącznie w celach badawczych. Możliwość wyeliminowania w procesie produkcji wyrobów dodatków inicjatorów jest ważna, zwłaszcza w przypadku wyrobów medycznych, gdzie czystość materiału ma kluczowe znaczenie. Ponadto radiacyjne procesy chemiczne inicjowane są w całej objętości tworzywa i na ogół łatwo je kontrolować wielkością dostarczanej dawki promieniowania.

2. RADIACYJNE SIECIOWANIE OPON SAMOCHODOWYCH

O potencjalnych możliwościach wykorzystania technik radiacyjnych do sieciowania elastomerów wiadomo od dawna. Największe sukcesy w tej dziedzinie odnoszą aktualnie Japończycy, którzy wiązką elektronów napromieniowują kauczuk używany do produkcji większości opon samochodów osobowych i ciężarowych (m.in. w zakładach Bridgestone w Polsce). Urządzenia akceleratorowe jako źródła promieniowania elektronowego stosowane są także w amerykańskim przemyśle gumowym, a z podobnym zamiarem noszą się firmy europejskie. Bardzo trudno jednak zdobyć szczegółowe informacje na temat technologii. Jeśli przyjmiemy, że ma to związek z ochroną informacji przed konkurencją oraz uwzględnimy wielkość obrotów całej branży produkcji opon sięgającą miliardów dolarów, to korzyści związane z radiacyjną modyfikacją elastomerów muszą być naprawdę duże. Procesowi radiacyjnego sieciowania poddawana jest nie cała opona, a tylko te części, które mają kontakt z kordem. Zabieg taki pozwala uzyskać równe ułożenie elementów metalowych i zapo-



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie przyczyny powstawania defektów w trakcie tradycyjnego procesu produkcji opon oraz możliwości uniknięcia tych niekorzystnych zjawisk w przypadku radiacyjnego podsieciowania gumy

biega ich przesunięciom w procesie dalszej wulkanizacji. W konsekwencji zmniejsza się grubość opony i polepsza jej jakość. Pokazany na rys. 1 schemat tłumaczy ideę obróbki radiacyjnej tzw. zielonej gumy. Nie należy oczywiście mylić w przypadku opon terminów „radialna” i „radiacyjna”, podobnie jak nie stosuje się wymiennie terminów „napromieniowany” i „promieniotwórczy”.

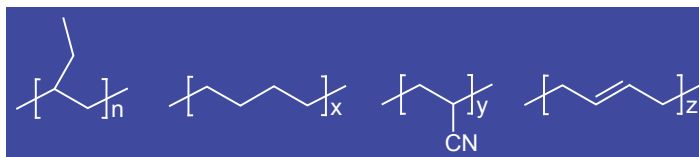
Odpowiednio dobierając energię wiązki elektronów, można wygodnie sieciować warstwy elastomeru o założonej grubości. Warto przy okazji przypomnieć, że elektrony rozpędzane w akceleratorach powszechnie używanych do celów przemysłowych nie są fizycznie w stanie wzbudzać w materiałach reakcji fotojądrowych, a więc obróbka radiacyjna nie indukuje radionuklidów w napromieniowanych wyrobach. Niewykluczone jednak, że wstrzeźliwość firm oponiarskich w informowaniu o szczegółach technologicznych może mieć podłoże marketingowe i wynika z obawy przed przewidywanymi kłopotami z przekonaniem niektórych kierowców, że radiacyjnie sieciowane opony nie będą „świecić” w ich samochodach.

Produkcja opon samochodowych wydaje się obecnie najbardziej atrakcyjnym kierunkiem w dziedzinie radiacyjnego sieciowania elastomerów. Kłopot polega na tym, że większość wyników prac naukowych na ten temat nie jest publikowana. Stąd konieczność podjęcia własnych badań [4].

3. RADIACYJNE SIECIOWANIE HNBR

Uwodorniony kopolimer butadienowo-akrylonitrylowy (HNBR), jak sama nazwa wskazuje, jest kopolimerem kwasu akrylowego z butadienem, w którym większość lub wszystkie podwójne wiązania zostały uwodornione. Jest to stosunkowo drogi materiał polimerowy (wykorzystywany m.in. do produkcji uszczelek odpornych na biopaliwa), dlatego obróbka radiacyjna wykonanych z niego wyrobów jest uzasadniona ekonomicznie [5].

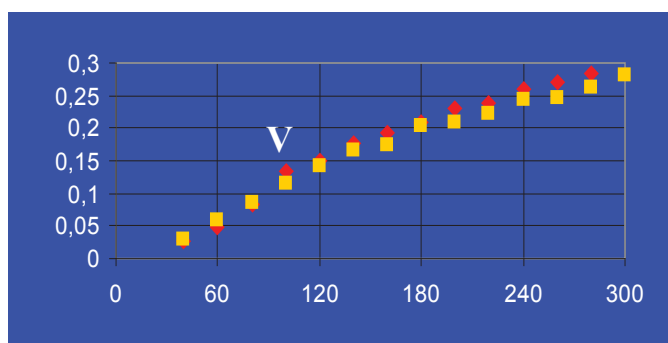
W zależności od stopnia uwodornienia HNBR (rys. 2) sieciuje się tradycyjnie za pomocą nadtlenków organicznych, siarki w obecności przyspieszaczy lub wybranymi disiarczkami tetraalkilotiuramu. Sposób sieciowania ma wpływ na właściwości wulkanizatu. Na przykład sieciowanie nadtlenkami w porównaniu z sieciowaniem siarką daje produkt o lepszej odporności na starzenie i od-



Rys. 2. Podstawowe elementy składowe łańcuchów polimerowych HNBR. Wzajemne stosunki ilościowe elementów rozgałęzionych, fragmentów łańcucha nasyconego, grup nitrylowych i wiązań podwójnych (n, x, y, z) decydują o własnościach tworzywa polimerowego

porności termicznej, ale mniejszej odporności na rozciąganie i rozdzieranie oraz mniejszym odkształceniu trwałym przy ściskaniu. Metoda radiacyjna sieciowania jest więc ciekawą alternatywą dla wspomnianych metod wulkanizacji i modyfikacji wyrobów po uformowaniu.

Jak można badać procesy sieciowania polimeru? Najczęściej wykorzystuje się w tym celu zjawisko zmniejszenia jego rozpuszczalności w wyniku tworzenia się wiązań poprzecznych. Napromieniowane próbki ulegają jedynie ograniczonemu pęcznieniu w wybranych rozpuszczalnikach, a udział objętościowy kauczuku w takim żelu można przyjąć jako miarę stopnia sieciowania. Doświadczalnie wykazano, że dla HNBR rośnie on niemal liniowo wraz z dawką pochłoniętą promieniowania w zakresie od 20 kGy do 300 kGy. Gdyby zastosowano bardzo duże dawki, zaczęłoby przeważać zjawisko radiacyjnej degradacji polimeru. Teoretycznie można nawet brać pod uwagę radiacyjny proces przeprowadzenia kauczuku z powrotem w związki niskocząsteczkowe. Jednak przy obecnych cenach energii będzie to nieopłacalne ekonomicznie, chociaż bardzo atrakcyjne z punktu widzenia recyklingu i ochrony środowiska.



Rys. 3. Wpływ dawki promieniowania (D) na stopień usieciowania kauczuków HNBR (V)

Jak widać na rys. 3, proces tworzenia wiązań poprzecznych w kauczuku zaczyna się dopiero powyżej pewnej dawki promieniowania, zwanej dawką żelowania. Ta ilość energii, zależna od ilości akrylonitrylu i liczby wiązań podwójnych w elastomerze, zużywana jest na reakcje makrorodników ze standardowo stosowanymi w przetwórstwie polimerów domieszkami stabilizatorów i antyutleniaczy. Dopiero gdy zostaną one zużyte, rozpoczyna się proces sieciowania. Na podstawie zależności zawartości frakcji żolowej (rozpuszczalnej) kauczuku od dawki promieniowania można oszacować stosunek liczby degradacji do liczby aktów sieciowania. Ogólnie można powiedzieć, że średnio na każde 100 wiązań poprzecznych przypada od 6 do 11 degradacji. Wyniki te zweryfikowano, przeprowadzając badania wydajności wodoru radiacyjnie wydzielanego z kauczuku. Powstaniu każdego wiązania poprzecznego powinno odpowiadać wydzielenie jednej cząsteczki H_2 . Wodór oznaczano za pomocą analizy chromatograficznej, stosując detektor cieplnoprzewodnościowy i ko-

lumnę wypełnioną sitami molekularnymi [6]. Okazuje się, że wydajności wodoru były ponad dwukrotnie niższe od wydajności sieciowania oznaczonej metodą żel-zol. Tak dużą, przy niewielkiej liczbie wiązań podwójnych w polimerze, różnicę oznaczonych obiema metodami wydajności tłumaczy się udziałem w sieciowaniu węzłów powstałych w wyniku wewnętrznego splątania, czyli zjawiskami z zakresu chemii supramolekularnej. Można jeszcze dodać, że w badaniach radiolizy elastomeru w oryginalny sposób zastosowano metodę spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS). Metodą tą oznacza się produkty utlenienia powierzchni polimerów, w szczególności materiałów nieprzepuszczających światła, np. proszków. Badania procesów utleniania materiałów polimerowych mają olbrzymie znaczenie praktyczne, gdyż to właśnie tlen atmosferyczny jest główną przyczyną ich degradacji. Nawiasem mówiąc, wspomniana już analiza chromatograficzna w wersji zastosowanej w opisanych badaniach pozwala również określić ilość tlenu pochłanianego przez polimer. Można w ten sposób badać zjawiska oksydacyjnej degradacji polimeru (np. gumy) w czasie. Połączenie badań DRS z chromatografią gazową wodoru i tlenu jest niewątpliwie oryginalnym wkładem w badania radiolizy polimerów, w szczególności elastomerów.

4. RADIACYJNE SIECIOWANIE KAUCZUKU TYPU ENGAGE

Celem innych badań były układy: nadtlenkowego, radiacyjnego, nadtlenkowo/radiacyjnego i radiacyjno/nadtlenkowego sieciowania nasyconych kauczuków olefinowych. Do prac wybrano Engage™ – elastomery poliolefinowe (POEs) typu etylen/okten lub etylen/buten. Są one połączeniem materiałów polimerowych z elastomerami. Pozwalają na produkcję lżejszych, cieńszych olefin termoplastycznych (TPO) o zwiększonej sztywności, wytrzymałości na uderzenia, lepszym dopasowaniu i wykończeniu oraz krótszym czasie cyklu w stosunku do wiodących obecnie na rynku tworzyw polimerowych. Potencjalne ich zastosowania to: przemysł samochodowy (akcesoria wewnętrzne i zewnętrzne), przewody i kable, wyroby wytłaczane i formowane, folie, wyroby medyczne, kleje, obuwie i pianki. Porównanie zastosowania wiązki elektronów i promieniowania gamma o różnej mocy dawki wskazuje na występowanie mniejszego efektu postradiacyjnego utleniania w przypadku technik akceleratorowych. Z różnych wariantów połączenia procesów sieciowania optymalnym wydaje się zastosowanie wstępnego podsieciowania promieniowaniem jonizującym. Obiecujące wyniki uzyskano również dla procesu radiacyjnego sieciowania oraz dodatkowej modyfikacji radiacyjnej po wcześniejszej wulkanizacji. Sposób obróbki należy dobrać w zależności od potrzeb technologicznych. Na przykład w procesie produkcji opon może to być wstępne sieciowanie, a przy produkcji kompozytów – radiacyjne wzmacnianie po uformowaniu wyrobu. Duże

nadzieje wiąże się z wykorzystaniem technologii radiacyjnych do produkcji kompozytów elastomerowych, w szczególności zawierających dodatki pochłaniające różne rodzaje promieniowań jonizującego i niejonizującego [7].

5. PIANKI

Chemicznie sieciowanych pianek z uwagi na znakomite właściwości termozolacyjne, niską gęstość i przewodnictwo cieplne, wysoką dźwiękochłonność, odporność chemiczną itp. używa się w wielu gałęziach przemysłu. Produkowane są z nich opakowania, wyroby unoszące się na wodzie oraz elementy izolacji akustycznej w budownictwie i motoryzacji. W turystyce i sporcie wykorzystywane są do wytwarzania materacy gimnastycznych, plecaków, a także osłon na różne części ciała.

Proces porowania tworzyw sztucznych przeprowadza się w celu uzyskania interesujących właściwości fizycznych i technologicznych, tj. obniżenia masy produktu i kosztów wytwarzania, zmniejszenia zużycia materiałów, poprawy właściwości akustycznych i cieplnych, a także otrzymania produktów o nowych zastosowaniach. Wyróżnia się porowanie chemicznie bez sieciowania, porowanie chemicznie z sieciowaniem, porowanie fizycznie ze wstępnym mieszaniami i porowanie fizycznie z bezpośrednim odgazowaniem.

W przypadku badanych w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) radiacyjnie sieciowanych pianek mieszanina wyjściowa, z której otrzymywany był granulata, składała się z: polimeru, chemicznego środka porującego, środka wspomagającego sieciowanie – tlenku cynku, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, a także innych dodatków. Z otrzymanego granulatu wytwarzano produkt pośredni, np. folię. Otrzymany w ten sposób materiał poddawano procesowi sieciowania. Następnie usieciowane tworzywo ekspandowano powyżej temperatury rozkładu środka porującego w procesie ciśnieniowym, bezciśnieniowym lub próżniowo.

Tabela 1. Porównanie gęstości pianek o różnym składzie sieciowanych za pomocą promieniowania gamma i wiązki elektronów

Promieniowanie gamma [g/cm ³]	Wiązka elektronów [g/cm ³]
0,58	0,22
0,30	0,23
0,34	0,22
0,28	0,09
0,56	0,11
0,38	0,09
0,54	0,08

Proces sieciowania można przeprowadzić chemicznie, np. za pomocą nadtlentków, lub radiacyjnie (pierwotne fizyczne zjawiska oddziaływania promieniowania jonizującego z materią prowadzą do wtórnych chemicznych procesów tworzenia wiązań poprzecznych z udziałem wolnych rodników). W przypadku radiacyjnej polimeryzacji i radiacyjnego sieciowania nie trzeba stosować związków sieciujących (np. nadtlentków) i innych dodatków, które mogą mieć wpływ np. na czystość wyrobów medycznych. W tabeli 1 porównano gęstości pianek o różnym składzie sieciowanych za pomocą promieniowania gamma i wiązki elektronów. Jak widać, większa moc dawki wiązki elektronów (wiązka elektronów – 15 000 kGy/h, promieniowanie gamma – 3,5 kGy/h) pozwala uzyskać większą wydajność procesu sieciowania folii polimerowej, a w konsekwencji – większą gęstość pianki [8].

6. PODSUMOWANIE

Jeszcze nie tak dawno uważano, że promieniowanie elektronowe jest zbyt kosztowne, aby można było zastosować je do masowej produkcji. Tymczasem nowe akceleratory dużej mocy są zamawiane przez przemysł oponiarski. Oficjalnie podano, że w prywatnych wytwórniach w Japonii pracuje ponad 300 akceleratorów, a oceniany obrotami i wartością produkcji dla przemysłowych zastosowań obróbki radiacyjnej rynek jest większy od rynku produkcji energii elektrycznej z reaktorów jądrowych (przed tsunami w Fukushima). Ocenia się, że w 5 na 6 wyprodukowanych opon do samochodów osobowych wykorzystuje się częściowo usieciowane radiacyjnie elementy składowe. Warto również zauważyć, że badany w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej HNBR posiada dużo lepszą niż tradycyjna guma odporność chemiczną na działanie oleju napędowego, co pozwala uznać go za doskonały materiał na uszczelki silników samochodowych. Z analizy tabeli 2 wynika, że obróbka radiacyjna daje również wiele możliwości w zakresie korzystnej modyfikacji pianek polietylenowych, poliuretanowych i biodegradowalnych.

Wydaje się, że dysponujemy w Polsce zarówno odpowiednimi źródłami promieniowania jonizującego, jak i oryginalnymi metodami analitycznymi do prowadzenia badań radiacyjnego sieciowania kauczuku o praktycznym znaczeniu w produkcji wyrobów gumowych. Prace w tej dziedzinie dają szanse znalezienia oryginalnych rozwiązań, co się wpisuje w strategię innowacyjnych działań w naszym kraju [9]. W dziedzinie modyfikacji polimerów mamy sporo osiągnięć, ale dalszy postęp wymaga budowy nowych instalacji radiacyjnych. Radiacyjne dawki sieciujące można łatwo uzyskać przy obecnym postępie w dziedzinie konstrukcji akceleratorów. W odróżnieniu od izotopowych źródeł promieniowania (^{60}Co) nie istnieją formalne ograniczenia w produkcji akceleratorów. Są to urządzenia elektryczne i nie ma barier surowcowych czy specjalnych wymagań co do warunków ich pracy. Akceleratory nie generują odpadów.

Zużyte akceleratory i ich części nie są radioaktywne i mogą być swobodnie złomowane jak wszystkie aparaty elektryczne. Nie bez znaczenia jest też większa akceptacja społeczna technologii akceleratorowych niż radioizotopowych. W przedstawionej analizie ograniczono się jedynie do problemu radiacyjnego sieciowania. Należy dodać, że wiązki elektronów są obecnie powszechnie stosowane do sterylizacji radiacyjnej sprzętu medycznego, przeszczepów, farmaceutyków i kosmetyków, w tym również wyrobów wykonanych z elastomerów (rękawic chirurgicznych, elementów cewników itd.). Można w tym przypadku przy odpowiednim zaprojektowaniu procesu produkcyjnego połączyć zabieg wyjaławiania z uszlachetnieniem własności mechanicznych materiału. Radiacyjnie polimeryzuje się monomery w procesie konserwacji tzw. mokrego drewna [10]. Membrany i folie polimerowe stosuje się do ochrony budynków przed radonem. Temat redukcji stężenia radonu w pomieszczeniach mieszkalnych i biurowych w Polsce stanie się aktualny w związku z wejściem w życie w 2018 r. nowych przepisów w zakresie ochrony radiologicznej [11, 12]. Najważniejsze ze względów praktycznych jest ustalenie poziomu odniesienia w wysokości 300 Bq/m³ dla średniorocznego stężenia promieniotwórczego radonu w powietrzu w miejscu pracy oraz w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi.

Tabela 2. Porównanie chemicznych i radiacyjnych procesów sieciowania w produkcji materiałów komórkowych (pianek)

Parametry	Sieciowanie radiacyjne	Sieciowanie chemiczne
Kontrola procesu	łatwa	skomplikowana
Szybkość produkcji	duża	mała
Urządzenie (linia produkcyjna)	proste	proste
Koszt	przy dużej skali produkcji porównywalny z sieciowaniem chemicznym	relatywnie stały
Wybór środka porującego	łatwy	bardziej skomplikowany
Grubość produktu [mm]	3-6	5-16
Wielkość komórek [mm]	0,2-0,4	0,5-0,8
Stopień sieciowania [%]	30-40	60-70

LITERATURA

- [1]. Zagórski, Z.P. (2007). *Sterylizacja radiacyjna z elementami chemii radiacyjnej i badań radiacyjnych*. Warszawa: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej.
- [2]. Zagórski, Z.P., Rajkiewicz, M., & Głuszewski, W. (2011). Radiacyjna modyfikacja elastomerów. *Przemysł Chemiczny*, 90 (6).

- [3]. Głuszewski, W., Zimek, Z., Zagórski, Z.P., & Rajkiewicz, M. (2013). Radiacyjna modyfikacja polimerów. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 1, 56-59.
- [4]. Głuszewski, W., Zagórski, Z.P., & Rajkiewicz, M. (2015). The comparison of radiation and a peroxide crosslinking of elastomers. *KGK und PV*, 11/12, 46-49.
- [5]. Bik, J., Głuszewski, W., Rzymiski, W.M., & Zagórski, Z.P. (2003). EB radiation crosslinking of elastomers. *Radiat. Phys. Chem.*, 67, 421.
- [6]. Głuszewski, W., Zagórski, Z.P., & Rajkiewicz, M. (2014). Synergistic effects in the processes of crosslinking of elastomers. *Radiat. Phys. Chem.*, 94, 36-39.
- [7]. Engelmann, H.-J., & Głuszewski, W. (2016). Kompozyty polimer-metal w ochronie radiologicznej. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 4, 56-57.
- [8]. Głuszewski, W., Stasiak, A., Raszewska-Kaczor, A., & Kaczor, D. (2018). Effect of polyethylene cross-linking on properties of foams. *Nukleonika*, 63, 3, 81-85.
- [9]. Kubacki, R., Głuszewski, W., Laskowski, D., Rudyk, K., & Kuchta, M. (2018). EMC microwave absorber for outdoor applications. *Int. J. Microw. Wirel. Technol.*, 10, 7, 754-758.
- [10]. IAEA. (2017). *Uses of ionizing radiation for tangible cultural heritage conservation*. IAEA. IAEA Radiation Technology Series No. 6.
- [11]. Głuszewski, W. (2018). Radon a chemia radiacyjna polimerów. *Plast. Rev.*, 7/8, 78-82.
- [12]. Głuszewski, W. (2018). Polimery i radon. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 4, 44.

WYROBY TERMOKURCZLIWE

Grażyna Przybytniak

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

1. WSTĘP

Wyroby termokurczliwe są wykorzystywane w wielu dziedzinach gospodarki: energetyce i ciepłownictwie, telekomunikacji, elektrotechnice, lotnictwie, motoryzacji i obronności. Już w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku niektóre produkty tego typu wytwarzano w USA, stosując techniki radiacyjne. Obecnie ok. 1/3 akceleratorów przemysłowych na świecie pracuje na potrzeby tej branży. Wraz ze wzrostem zapotrzebowania na wyroby termokurczliwe umacnia się pozycja technologii radiacyjnych, wypierając metody chemiczne [1-4].

Szeroko wykorzystywanymi wyrobami termokurczliwymi są rurki o średnicach mieszczących się w zakresie od milimetrów do dziesiątków centymetrów, używane np. do izolowania żył kabli elektrycznych czy do naprawy uszkodzeń elementów osprzętu kablowego. Stanowią one mechaniczną barierę przed szkodliwymi czynnikami zewnętrznymi, skuteczną ochronę przed korozją oraz przed promieniowaniem ultrafioletowym. Charakteryzują się odpornością na ścieranie i na czynniki chemiczne, chronią przed wilgocią, zabezpieczają przed pyłami i innymi zanieczyszczeniami. Ważną grupę wyrobów termokurczliwych stanowią również mufy i nasuwki oraz taśmy termokurczliwe. W celu wzmocnienia szczelności złączy wnętrza wyrobów termokurczliwych pokrywa się niekiedy klejem termotopliwym lub mastykiem uszczelniającym (mufy).

Usieciowane tworzywo poza termokurczliwością wykazuje dodatkowo wiele innych korzystnych właściwości: wyższą maksymalną temperaturę eksploatacji, wzrost odporności na chemikalia i na szok termiczny, zwiększoną wytrzymałość mechaniczną, stabilność termiczną i dużą niezawodność pracy.

2. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA WYROBÓW TERMOKURCZLIWYCH

Wytwarzanie wyrobów termokurczliwych obejmuje cztery etapy:

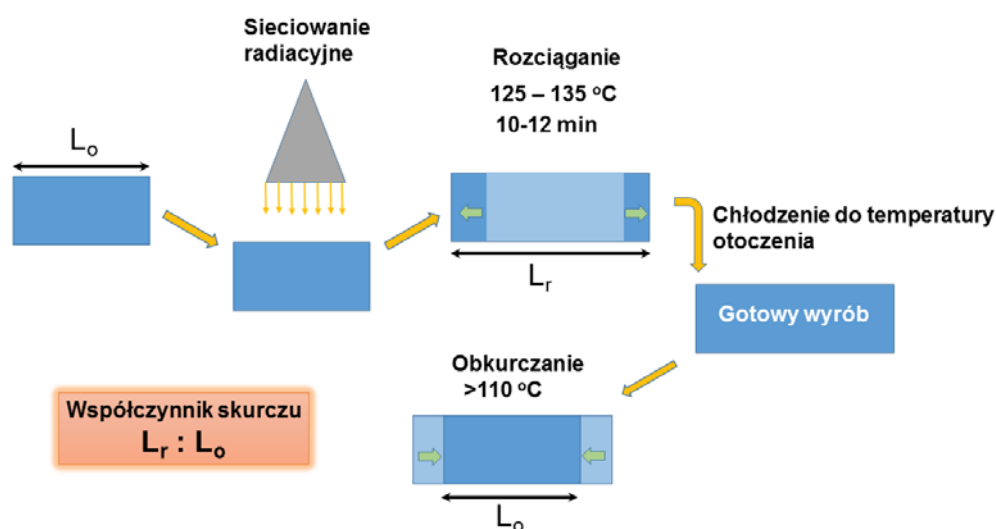
- produkcję prefabrykatu w procesie tłoczenia, wtryskiwania lub formowania z rozdmuchem;
- sieciowanie np. radiacyjne;

- zwiększenie jednego z wymiarów prefabrykatu w podwyższonej temperaturze;
- utrwalenie zmian za pomocą szybkiego chłodzenia do temperatury otoczenia [5].

Jeśli usieciowany produkt pod wpływem sił rozciągających zmienił swoją wielkość, a po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury osiągnął swój pierwotny wymiar, oznacza to, że wykazuje zdolność powracania do wcześniej nadanego rozmiaru. Dlatego powszechnie takie produkty nazywane są wyrobami z pamięcią kształtu.

Polimery często wykazują skurcz przetwórczy polegający na niewielkim zmniejszeniu wymiarów tworzywa na skutek powstawania naprężeń wewnętrznych. Zmiany podczas procesu formowania i po jego zakończeniu odgrywają ważną rolę w przetwórstwie i są niekorzystnie z punktu widzenia dokładności wymiarowej produktu. Tego typu zjawisko z powodzeniem można wykorzystać do celów praktycznych, jeśli siły rozciągania i skurczu są wystarczająco duże. Właściwości kurczenia się tworzywa termoplastycznego w wyniku obróbki cieplnej powyżej temperatury plastyczności można uzyskać, jeśli łańcuchy makrocząsteczek polimeru wcześniej zostaną połączone wiązaniami chemicznymi w trójwymiarową sieć. Ekspozycja na promieniowanie jonizujące jest jedną z najskuteczniejszych metod sieciowania. Wielkość dostarczanej dawki pochłoniętej, zwykle nie przekraczająca 100 kGy, wpływa na stopień usieciowania, a w konsekwencji na współczynnik skurczu i sztywność tworzywa.

Do formowania produktów termokurczliwych zwykle stosuje się wytłaczanie polegające na ciągłym uplastycznianiu tworzywa. Produkty w ostatniej fazie procesu przechodzą przez odpowiednie dysze, które nadają im po schłodzeniu pożądany kształt, np. o wymiarze L_0 (schemat 1). Następnie wyroby są



Schemat 1. Główne etapy produkcji wyrobów termokurczliwych sieciowanych radiacyjnie

poddawane sieciowaniu radiacyjnemu w akceleratorze elektronów. Ich transport pod oknem akceleratora oraz parametry wiązki elektronów muszą zapewniać jednorodność rozkładu dawki pochłoniętej. Napromieniowanie wyrobów nawiniętych na bęben (rury, taśmy) odbywa się poprzez wielokrotną ekspozycję na promieniowanie jonizujące w celu uzyskania założonej dawki skumulowanej. Takie rozwiązanie umożliwia dwustronne napromieniowanie, a tym samym osiągnięcie dużej homogeniczności procesu sieciowania. Frakcja żelowa, która pozwala na oszacowanie stopnia usieciowania, zwykle mieści się w zakresie 20-60% [3, 4].

W kolejnym etapie produkcji jeden z wymiarów wyrobu zostaje kilkakrotnie powiększony. W stanie uplastycznienia tworzywa rurki ulegają rozdmuchowi, zwiększając średnicę, natomiast taśmy są wydłużane w wyniku rozciągania na ogrzewanych elektrycznie bębnach w procesie kalandrowania. Po schłodzeniu i konfekcjonowaniu produkty osiągają ostateczną postać.

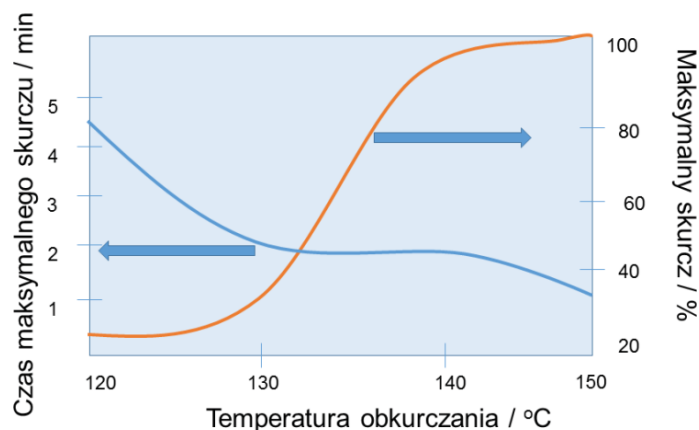
W przypadku wyrobów o większym gabarycie, np. muf czy nasuwek, produkty odpowiednio rozmieszczone w opakowaniach zbiorczych są poddawane napromieniowaniu założoną dawką dwu- lub czterostronnie, a następnie po ogrzaniu ich średnica jest zwiększana do wystandardyzowanych rozmiarów. Odbiorca nadaje produktowi żądany kształt przez ogrzanie do temperatury, w której element kurczy się, przyjmując kształt obiektu, na którym jest obkurczany. W ten sposób powstaje warstwa wykazująca właściwości ochronne, uszczelniające, antykorozyjne, izolacyjne czy dekoracyjne.

Parametrem charakteryzującym wyrób termokurczliwy jest współczynnik skurczu, który definiuje się jako stosunek wymiaru danego produktu przed i po obkurczeniu. Rurki termokurczliwe posiadają duży współczynnik skurczu, zwykle 2:1-4:1. Natomiast dla taśm termokurczliwych parametr ten przyjmuje zwykle mniejsze wartości, gdyż kurczliwość jest wykorzystywana głównie do utworzenia przylegającej warstwy uszczelniającej.

3. PODSTAWY FIZYKOCHEMICZNE ZJAWISKA TERMOKURCZLIWOŚCI

Sieciowanie polimerów jest niezbędne do otrzymania produktów termokurczliwych, gdyż wprowadza ono dodatkowe naprężenia między łańcuchami, dzięki czemu „zapamiętują” one swoje wymiary i kształty. Utworzona za pomocą wiązań chemicznych trójwymiarowa sieć makrocząsteczek sprawia, że w temperaturze otoczenia wyrób po odkształceniu utrzymuje stabilność wymiarową, natomiast po ogrzaniu wewnętrzne naprężenia zostają zniesione, a łańcuchy ulegają relaksacji, z czym wiąże się proces kurczenia.

Jeśli tworzywo zawiera wyłącznie węzły fizyczne, wówczas po odkształceniu, wraz z upływem czasu, stopniowo kurczy się w wyniku ich rozplątowania i relaksacji łańcuchów już w temperaturze otoczenia. Zatem brak mu zdol-



Rys. 1. Wpływ temperatury na czas obkurczania i maksymalny skurcz dla usieciowanego polietylenu dużej gęstości

ności do zachowania stabilności wymiarowej oraz naprężeń wystarczających do ich efektywnego wykorzystania w praktyce.

Cykl pamięci kształtu, który opiera się na zmianach entropii polimerów, składa się z czterech etapów:

- rozciągania w temperaturze powyżej temperatury topnienia T_m lub plastyczności T_p ,
- zamrożenia kształtu przy stałym naprężeniu poprzez obniżenie temperatury poniżej T_m/T_p ,
- uwolnienia od obciążenia w temperaturze poniżej T_m/T_p ,
- ogrzewania i powrotu do pierwotnego kształtu.

Polietylen powyżej temperatury topnienia może być rozciągnięty nawet ponad 400%. Jednak wysoki współczynnik skurczu wymaga zachowania stałej grubości prefabrykatu, jednorodnego rozdmuchu/orientacji i równomiernego chłodzenia. Ważny wpływ na efektywność obkurczania ma stopień usieciowania, a także temperatura i czas obkurczania (rys. 1).

Aby uzyskać maksymalny skurcz, temperatura obkurczania musi być zbliżona do temperatury topnienia. W przeciwnym przypadku proces nie będzie przebiegał efektywnie i nie osiągnie optymalnych parametrów.

4. RURKI TERMOKURCZLIWE

Podstawowym materiałem do produkcji wyrobów termokurczliwych jest polietylen, który charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi w szerokim zakresie temperatur, pożądanymi właściwościami elektrycznymi i niską ceną. Do produkcji rurek termokurczliwych stosuje się również fluoropolimery i elastomery. Niektóre komercyjnie dostępne produkty mogą pracować w szerokim zakresie temperatur: poliolefiny $-55-135^{\circ}\text{C}$, polichlorek wi-

nylu -30-103°C, polifluorek winylidenu (PVDF) -55-175°C, fluorowany etylenopropylen (FEP) -70-190°C.

Ze względu na podwyższoną odporność termiczną mogą one pracować w pobliżu urządzeń emitujących znaczne ilości ciepła czy instalacji grzewczych.

Rurki termokurczliwe stosowane w medycynie produkowane są z poli(ϵ -kapolaktonu) z uwagi na wyjątkowo niską temperaturę topnienia (ok. 58°C), która umożliwia ich wykorzystanie bezpośrednio w trakcie zabiegów chirurgicznych. Za pomocą skoncentrowanego strumienia wody o odpowiedniej temperaturze rurki ulegają obkurczeniu bez ryzyka uszkodzenia sąsiednich tkanek. Wykorzystuje się je np. jako elementy stentów, redukując skutki zabiegów chirurgicznych, czy katetery.

Zwykle stosuje się dwie metody wytwarzania rurek termokurczliwych. Pierwsza polega na ogrzaniu napromieniowanych rurek powyżej temperatury topnienia, zwiększeniu ich średnicy w urządzeniu do wymiarowania i szybkim schłodzeniu do temperatury otoczenia. Rozciąganie średnicowe implikuje stopień odkształcenia i wprowadza naprężenia uwalniane w czasie ponownego ogrzewania produktu. Drugi sposób polega na wtlaczaniu pod ciśnieniem gazu do ogrzanej rurki. Ekspandowany w trybie ciągłym produkt, po szybkim ochłodzeniu, kierowany jest do konfekcjonowania. Zamiast powietrza do formowania rurek pod ciśnieniem często wykorzystywany jest azot, który redukuje zmiany wywołane degradacją oksydacyjną.

5. MUFY

Już od prawie 50 lat w krajach zaawansowanych technologicznie powszechnie stosowane są systemy rur preizolowanych stanowiących termiczną i ochronną barierę w sieciach ciepłowniczych [6]. Do wykonania zespołu złącza rur preizolowanych wykorzystuje się mufy/nasuwki z otworami służącymi do aplikowania pianki poliuretanowej pełniącej funkcję izolacji. W 2008 r. pojawiły się w kraju wytyczne dotyczące stosowania nasuwek termokurczliwych sieciowanych radiacyjnie z wtapieniami korkami. Nasuwki te zapewniają pełną szczelność łączonych elementów dzięki dużej sile obkurczania na rurach preizolowanych. Dodatkowo mają wiele innych unikalnych cech, mianowicie redukują opory tarcia w gruncie, wykazują wysoką odporność na działanie korozji naprężeniowej w trakcie wahań termicznych sieci oraz wydłużają okres trwałości złącza i jego niezawodności.

W przeciwieństwie do muf sieciowanych chemicznie, w produktach sieciowanych radiacyjnie możliwe jest stosowanie osłon otworów aplikacyjnych zabezpieczających je przed skutkami promieniowania jonizującego. Dzięki temu bezpośrednie otoczenie otworów pozostaje nieusieciowane, umożliwiając bezusterkowe wtapienie korków. Powyższe zalety sprawiają, że sieciowane radiacyjnie mufy znajdują coraz szerszy rynek zbytu.

6. FOLIE

Sieciowanie radiacyjne znajduje szerokie zastosowanie do wytwarzania folii produkowanych z tworzyw sztucznych [7]. Są one wykorzystywane głównie jako atrakcyjny materiał opakowaniowy, który dzięki właściwościom termokurczliwym zapewnia szczelność niezbędną w przypadku wielu produktów spożywczych. Materiały opakowaniowe składają się zwykle z wielu warstw dobranych w taki sposób, aby końcowy produkt charakteryzował się przezroczystością, wytrzymałością, podatnością do tworzenia w określonych warunkach zgrzewanych złączy, a także stanowił barierę dla tlenu i wilgoci. Do wytwarzania folii stosuje się: polietylen (PE) dużej gęstości (HDPE), PE małej gęstości (LDPE), PE liniowy małej gęstości (LLDPE). Często wykorzystuje się również polistyren (PS), polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC) i politereftalan etylenu (PET). Folie specjalnego przeznaczenia składają się dodatkowo z warstw innych tworzyw, m.in. poliamidu (PA), kopolimeru etylenu i octanu winylu (EVA), poli(alkoholu winylowego) (PVOH) i poli(chloroku winylidenu) (PVDC). LDPE, HDPE i PP ze względu na korzystne właściwości mechaniczne pełnią funkcję tworzyw nośnych. LLDPE i EVA wykazują zarówno dobre właściwości zgrzewalne, jak i mechaniczne, PA i jego kopolimery oraz PVDC i EVOH tworzą warstwy barierowe, natomiast LLDPE, HDPE i EVA – warstwy wiążące.

Folie składające się z kilku, a niekiedy kilkunastu, warstw często wytłaczane są współosiowo w formie rękawa. Dzięki wtlaczaniu pod ciśnieniem strumieniowi gorącego powietrza rękaw ulega rozdmuchowi. Przepływ realizowany jest osiowoosymetrycznie, aby tworzący się balon zachował równowagę i stabilność wymiarową w czasie rozdmuchu połączonego z transportem. W następstwie kilkakrotnego zwiększenia średnicy tworzy się balon wysokości nawet ponad 10 m. Grubość ścianek finalnego produktu zwykle mieści się w zakresie 20-100 μm .

Proces rozdmuchu jest funkcją lepkości, która zależy od obecności długich łańcuchów bocznych polimeru i usieciowania łańcuchów głównych [8, 9]. Powodują one wzrost energii aktywacji płynięcia, wytrzymałości w stanie stopionym oraz naprężenia przy krzepnięciu, zapewniając dobrą stabilność balonu w procesie rozdmuchu. Osiągnięcie takiego stanu możliwe jest dzięki obróbce radiacyjnej. Usieciowane folie wykazują szereg korzystnych właściwości: wzrost odporności na wysokie temperatury, wzrost wytrzymałości na rozerwanie i udarność oraz poprawę wytrzymałości cieplnej zgrzewu.

Technologia radiacyjna sieciowania termokurczliwych folii spożywczych została wdrożona przez firmę Cryovac Sealed Air Corporation w Południowej Kalifornii, USA. Również koncern Raychem (obecnie Tyco Electronics) stosował na dużą skalę akceleratory elektronów do sieciowania folii. Folie termokurczliwe do celów spożywczych w postaci taśmy albo rękawa są zwykle produkowane z wykorzystaniem akceleratorów o niskiej energii, np. 300 keV.

Po wytłoczeniu i napromieniowaniu materiał ulega orientacji. Z uwagi na małe energie wiązki elektronów akceleratorzy w tego typu liniach technologicznych nie są umieszczane w bunkrach, lecz osłaniane panelami. Jeżeli nie jest wymagany duży stopień skurczu (np. do ok. 30%), a tylko zwiększona wytrzymałość na rozrywanie i przebicie stosunkowo cienkiej folii, to etap napromieniowania wykonywany jest po procesie orientacji folii. Natomiast, jeśli produkt ma wykazywać duży stopień skurczu (powyżej 50%), to proces napromieniowania folii odbywa się przed jej orientacją. Obecnie ok. 17% przemysłowych akceleratorów elektronów wykorzystywanych jest do produkcji folii termokurczliwych.

LITERATURA

- [1]. Cook, P.M., & Muchmore, R.W. (1963). *Process and apparatus for producing materials having plastic memory*. US Patent No. 3,086,242.
- [2]. Berg, G.J., McBride, M.K., Wang, C., & Bowman, C.N. (2014). New directions in the chemistry of shape memory polymers. *Polymer*, 55, 5849-5872. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.07.052.
- [3]. Makuuchi, K., & Cheng, S. (2012). Application of radiation crosslinking. In *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications* (pp. 134-163). New Jersey: Wiley.
- [4]. Drobny, J.G. (2010). *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor and Francis Group.
- [5]. Przybytniak, G. (2017). Crosslinking of polymers in radiation processing. In Y. Sun & A.G. Chmielewski (Eds.), *Application of ionizing radiation in materials processing* (pp. 249-267). Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- [6]. Kręcielewska, E., & Smyk, A. (2008). Budowa, montaż i eksploatacja rurociągów preizolowanych oraz badania elementów preizolowanych prowadzone w LB OBRC SPEC. *Instal*, 12.
- [7]. Baird, W.G., Lindstrom, C.A., Besse, A.L., & d'Entremont, D.J. (1962). *Method of producing film having improved shrinking energy*. US Patent No. 3,022,543.
- [8]. Scheve, B.J., Mayfield, J.W., & DeNicola, A.J. (1990). *High melt strength, propylene polymer, process for making it, and use thereof*. US Patent No. 4,916,198.
- [9]. Kurtz, S.J., & Potts, J.E. (1985). *Low level irradiated linear low density ethylene/alpha-olefin copolymers and film extruded therefrom*. US Patent No. 4,525,257.

ZASTOSOWANIA SIECIOWANIA RADIACYJNEGO W PRZEMYSŁE KABLOWYM

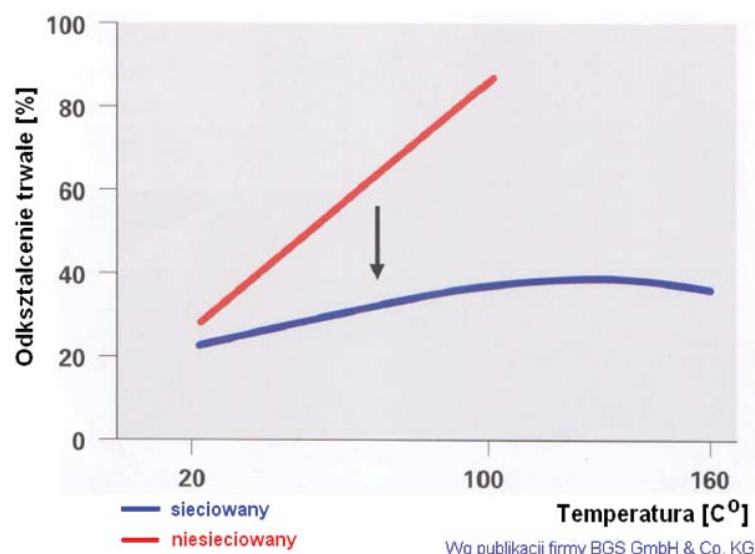
Marek Wajszczyk

Technokabel S.A., ul. Nasielska 55, 04-343 Warszawa

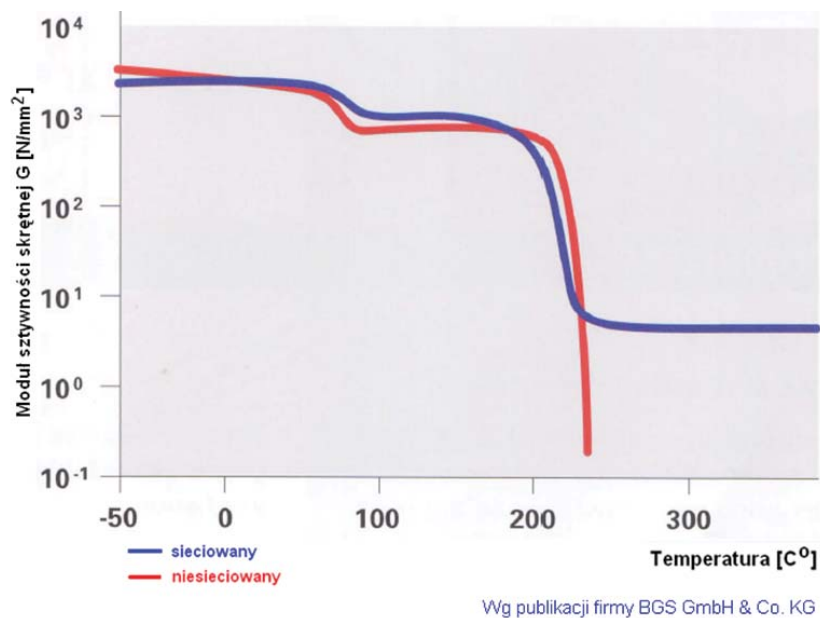
1. OGÓLNE OMÓWIENIE CELU STOSOWANIA PROCESU PRZEMYSŁOWEGO SIECIOWANIA KABLI

W przemyśle kablowym już od lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku stosuje się proces sieciowania, który istotnie wpływa na poprawę własności tworzyw używanych na izolacje i powłoki kablowe, a to one głównie decydują o parametrach użytkowych kabli. Sieciowanie poprawia niżej wymienione własności izolacji, wypełnienia i powłoki:

- mechaniczne (elastyczność, wytrzymałość, pełzanie, ciśnienie),
- termiczne (odkształcenia, starzenie, wysoka temperatura, iskry),
- chemiczne (odporność na rozpuszczalność, hydrolizę, pęcznienie, oleje i gazy),
- elektryczne (odporność na drzewienie izolacji i przebicia),
- trybologiczne (odporność na nacisk i ścieranie, stabilność wymiarowa),



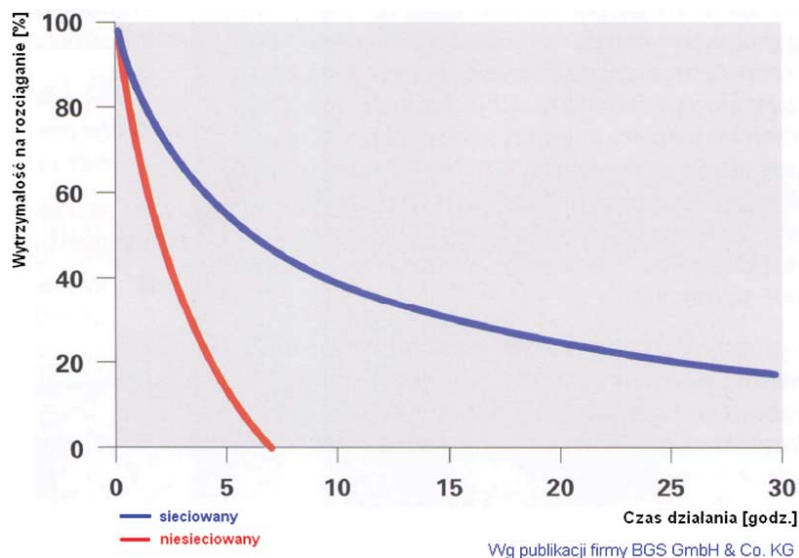
Rys. 1. Odkształcenie trwałe TPE w funkcji temperatury



Rys. 2. Wytrzymałość cieplna PA 6.6

- pożarowe (samogaśnięcie, nierozprzestrzenianie ognia, podwyższony indeks tlenowy, niska emisyjność szkodliwych produktów spalania).

Na rys. 1-3 zaprezentowano przykłady wyników badań porównawczych tworzyw sieciowanych z niesieciowanymi: odkształcenia trwałego TPE (termoplastycznego elastomeru) w funkcji temperatury (rys. 1), wytrzymałości cieplnej PA 6.6 (poliamidu 6.6; rys. 2), odporności TPE na hydrolizę we wrzącej wodzie pitnej w funkcji czasu (rys. 3).



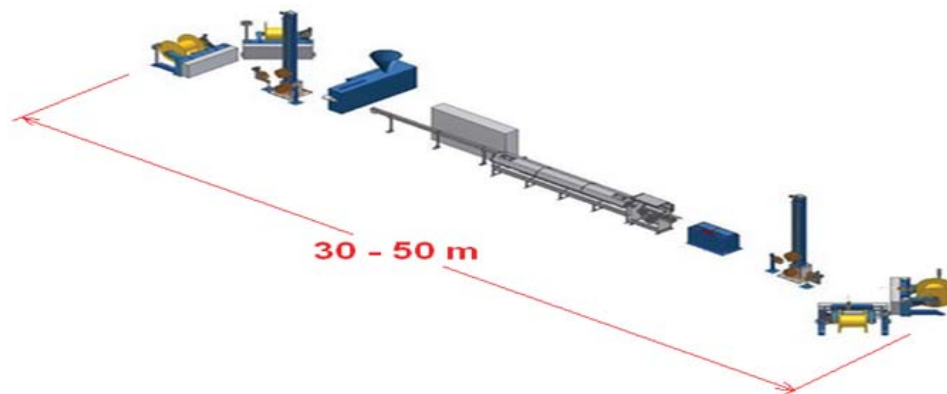
Rys. 3. Odporność TPE na hydrolizę we wrzącej wodzie pitnej w funkcji czasu

Poprzez sieciowanie można zmieniać strukturę krystaliczną łańcuchów polimerowych, np. przekształcać ją z termoplastycznej i topliwej w elastomerową i nietopliwą. Proces sieciowania tworzyw sztucznych jest podobny do wulkanizacji gumy, dzięki której guma przestaje się kleić i staje się twarda i elastyczna. Ważny jest również aspekt ekonomiczny. Zastosowanie procesu sieciowania pozwala na wykorzystanie w produkcji tańszych tworzyw. Tworzywa te po poddaniu ich sieciowaniu uzyskują własności tworzyw nieraz znacznie droższych.

2. PREZENTACJA I PORÓWNANIE STOSOWANYCH PRZEMYSŁOWO KLASYCZNYCH METOD SIECIOWANIA KABLI

Do sieciowania kabli stosuje się w przemyśle trzy niżej wymienione klasyczne metody:

- Metodę 1 – sieciowanie z zastosowaniem odczynników chemicznych
Jest to sieciowanie tworzyw termoplastycznych metodą „Sioplas” z podaniem katalizatorów w klasycznych, poziomych liniach wylączarkowych, stosowane dla kabli NN (niskiego napięcia) i SN (średniego napięcia) oraz dla kabli przeciwpożarowych (rys. 4).



Rys. 4. Technologia „Sioplas” z umieszczonymi horyzontalne klasycznymi liniami wylączarkowymi i użyciem gotowych mieszanek + katalizator (2÷5%)

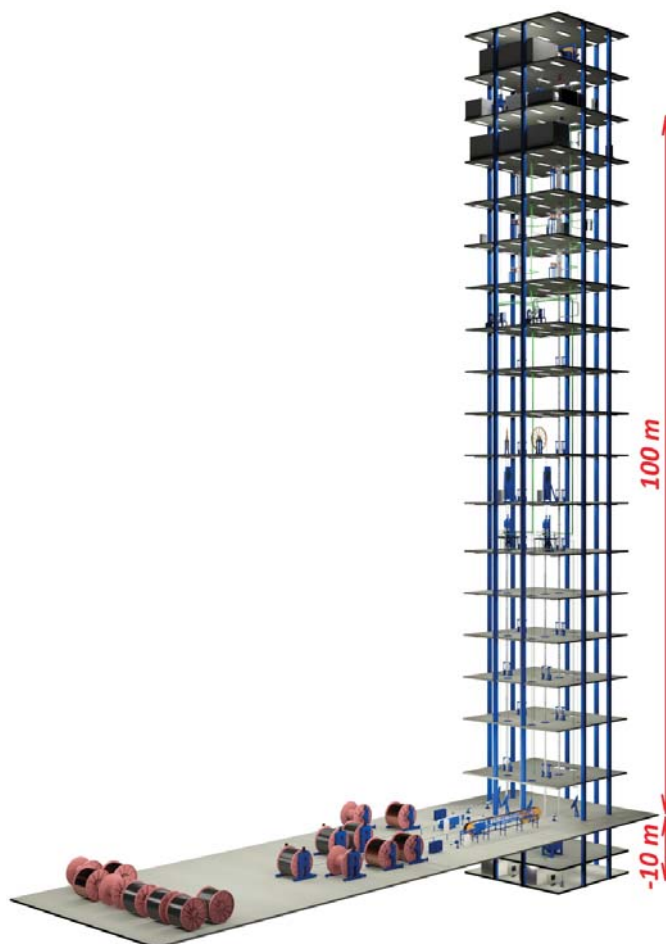
- Metodę 2 – sieciowanie przy wysokiej temperaturze i ciśnieniu w osłonie gazu
Proces sieciowania gum i silikonów w rurach wulkanizacyjnych w osłonie pary wodnej oraz w piecach wulkanizacyjnych jest stosowany np. dla kabli przeciwpożarowych.

Sieciowanie tworzyw termoplastycznych w liniach wulkanizacyjnych łańcuchowych lub pionowych w osłonie azotu najczęściej stosuje się dla kabli energetycznych SN, WN (wysokiego napięcia) i EWN (do 400 kV). Linie techno-



Rys. 5. Linia technologiczna wulkanizacji w rurach łańcuchowych w osłonie azotu w temperaturze 400°C i przy ciśnieniu 12÷20 bar

logiczną wulkanizacji w rurach łańcuchowych zaprezentowano na rys. 5, a w rurach pionowych – na rys. 6.



Rys. 6. Linia technologiczna wulkanizacji w rurach pionowych w osłonie azotu w temperaturze 400°C i przy ciśnieniu 12÷20 bar

- Metodę 3 – sieciowanie poprzez napromieniowanie wiązkami elektronowymi lub promieniowaniem gamma

Sieciowanie radiacyjne tworzyw termoplastycznych z przewijaniem ich pod wiązką elektronów z akceleratora jest stosowane dla przewodów NN przeznaczonych do pojazdów szynowych i transportu publicznego oraz przewodów używanych w ekstremalnych warunkach. Linię technologiczną z wykorzystaniem akceleratora elektronów przedstawiono na rys. 7.

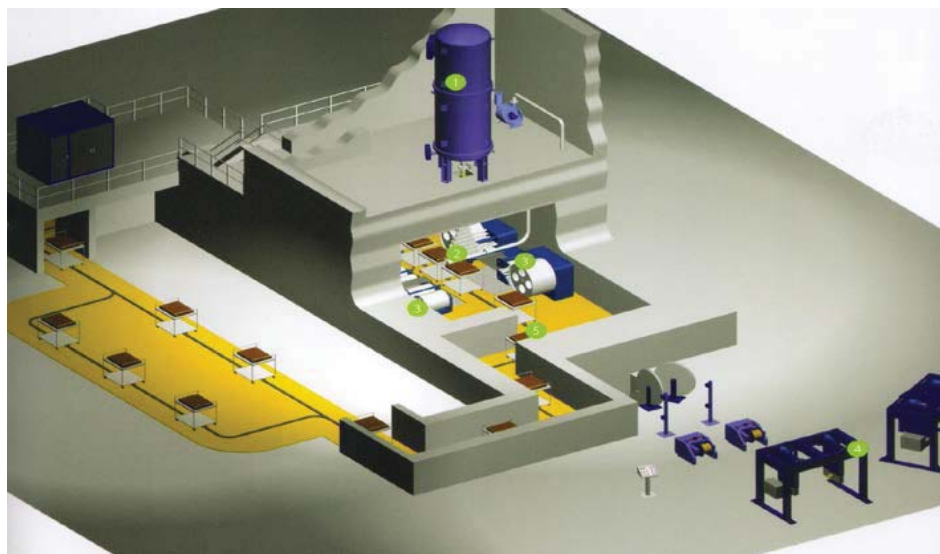
3. PORÓWNANIE TECHNICZNYCH I EKONOMICZNYCH ASPEKTÓW WYBORU TECHNOLOGII SIECIOWANIA KABLI

W technologii „Sioplas” stosuje się umieszczone horyzontalnie klasyczne linie wylączarkowe i gotowe mieszanki + katalizator (2÷5%). Koszt linii jest na poziomie 2-4 mln zł.

Przedstawiona na rys. 5 linia technologiczna wulkanizacji w rurach łańcuchowych w osłonie azotu w temperaturze 400°C i przy ciśnieniu 12÷20 bar ma wysokość do 15 m, a długość – rzędu 200 m. Wydatki inwestycyjne na taką linię sięgają 50 mln zł.

Linie technologiczną wulkanizacji w rurach pionowych w osłonie azotu w temperaturze 400°C i przy ciśnieniu 12÷20 bar pokazano na rys. 6. Wysokość budynku przeznaczonego do zainstalowania takiej linii technologicznej przekracza 100 m, a koszty inwestycyjne sięgają 100 mln zł.

Na rys. 7 przedstawiono linię technologiczną z wykorzystaniem radiacyjnej metody sieciowania kabli.



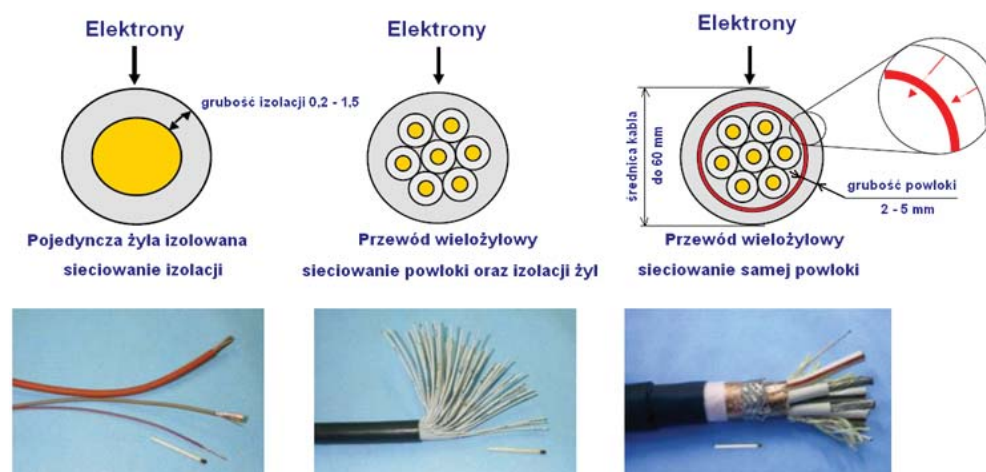
Rys. 7. Radiacyjna metoda sieciowania kabli

Zalety tej metody sieciowania kabli to:

- dokładny i powtarzalny proces,
- szybsze uruchomienie procesu,
- zminimalizowane odpady produkcyjne,
- mniejsze koszty inwestycyjne (instalacja porównywalna do linii horyzontalnej Sioplas).

4. WARIANTY SIECIOWANIA RADIACYJNEGO KABLI JEDNOŻYŁOWYCH, WIELOŻYŁOWYCH I EKRANOWANYCH

Na rys. 8 przedstawiono różne warianty sieciowania przewodów. Przewody jednożyłowe i wielożyłowe giętkie, nieekranowane można sieciować radiacyjnie, przewijając je jednokrotnie pod wiązką elektronów. Natomiast proces sieciowania przewodów ekranowanych dzieli się na dwa etapy. Najpierw jest sieciowany sam ośrodek, a następnie po nałożeniu ekranu i powłoki powtarza się przewijanie i napromieniowanie.



Rys. 8. Warianty sieciowania przewodów

5. ZASTOSOWANIE KABLI SIECIOWANYCH RADIACYJNIE

Kable sieciowane radiacyjnie głównie znajdują zastosowanie w:

- przemyśle samochodowym,
- pojazdach szynowych,
- aparaturze kontrolnej,
- aparaturze medycznej,

- robotach spawalniczych,
- instalacjach grzewczych,
- wyposażeniu tuneli,
- instalacjach morskich,
- instalacjach lotniczych i kosmicznych,
- instalacjach fotowoltaicznych,
- elektrowniach atomowych,
- przemyśle wojskowym.

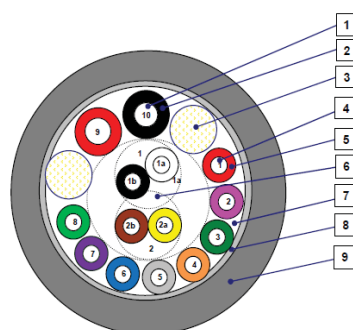
Wieloletnie doświadczenia przemysłowe pokazują, że tworzywa typu PE (polietylen), EVA (poli(etylen-co-octan winylu)), PP (polipropylen), PVC (polichlorek winylu), PVDF (polifluorek winylidenu), ETFE (etylen/tetrafluoroetylen), TPE (termoplastyczny elastomer poliestrowy), TPU (termoplastyczny elastomer poliuretanowy), SI (silikon) najbardziej nadają się do modyfikacji za pomocą napromieniowania, istotnie poprawiając swoje własności.

6. OSIĄGNIĘCIA FIRMY TECHNOKABEL S.A. WE WSPÓLPRACY Z INSTYTUTEM CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ

Do istotnych osiągnięć firmy Technokabel S.A. we współpracy z Instytutem Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) należy opracowanie i wdrożenie radiacyj-



Kabel TECHNORAY-5 do automatyki pojazdów szynowych



1	żyła	linka CuSn 19x0,144 h11,2L (0,35 mm ²)
2	izolacja	Tworzywo bezhalogenowe RDX 2306-1 (HT-09) + koncentrat
3	wkładka	Tworzywo bezhalogenowe RDX 2306-1 (HT-09)
4	żyła	linka CuSn 10x0,093 h7,0L (0,08 mm ²)
5	izolacja	Tworzywo bezhalogenowe RDX 2306-1 (HT-09)+ koncentrat
6	para	1. a. biała + b. czarna, h20,4L 2. a. żółta + b. brązowa, h31,2L
7	ośrodek	2x para 1 i 2 żył 0,08 mm ² + 12x (2x żyła 0,35 + 8x żyła 0,08 + 2 wkładki), h90L 1. czerwona; 2. różowa; 3. zielona; 4. pomarańczowa; 5. szara 6. niebieska; 7. fioletowa; 8. Zielona; 9. czerwona; 10. czarna;
8	owinięcie	taśma LANTOR 3E6035x20, nawijana h16,4P
9	powłoka	ciśnieniowo, Tworzywo bezhalogenowe RDX 2264-3, kolor wg zamówienia

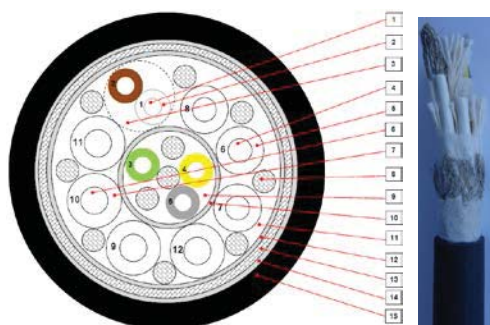


ICHTJ Warszawa, 18.10.2018, SYMPOZJUM „TECHNIKI RADIACYJNE W PRZETWÓRSTWIE TWORZYW SZTUCZNYCH”

Rys. 9. Kable do automatyki pojazdów szynowych typu Technoray-5

TECHNOKABEL®
łączy i przewodzi

**Kabel PS-ESAB-1 (4x2,5c + 3x1,5c + 3x0,5c + 1x2x0,5c)
do automatów spawalniczych
w ekstremalnych warunkach**



Nr	Element	Materiał
1	żyła 0,5mm ²	linka CuSn 19x0,186 h12,7L
2	izolacja	TPE Amitel UM551-V + koncentrat + nadruk cyfrowy czarny numeru żyły 1. biała nr 1 2. brązowa nr 2 3. zielona nr 3
3	para	1. biała nr1 + brązowa nr2, h49L
4	żyła 1,5mm ²	linka CuSn 64x0,144 h32,7L
5	izolacja	TPE Amitel UM551-V + koncentrat biały + nadruk cyfrowy czarny numeru żyły od nr 6 do nr 8
6	żyła 2,5mm ²	linka CuSn 74x0,198 h39,5L
7	izolacja	TPE Amitel UM551-V + koncentrat biały + nadruk cyfrowy czarny numeru żyły od nr 9 do nr 12
8	wypełnienie	wkładka barwiona
9	rdzeń	3x + 3x wkładka, żyła nr 3 do nr 5, h28P
10	owinięcie	włókna poliestrowa LANTOR 3E6020 szer. 20 mm, styczenie
11	osrodek	warstwa 1 = para = 7x + 8 wkładek, para = żyła „1,5” od nr 6 do nr 8 oraz żyła „2,5” od nr 9 do nr 12 + wkładki pomiędzy elementami, h132L
12	owinięcie	włókna poliestrowa LANTOR 3E6020 szer. 40 mm, styczenie
13	oplot	pasemka CuSn 24x10x0,120 h40 #=85%
14	owinięcie	włókna poliestrowa LANTOR 3E6020 szer. 30 mm, nawijana h34P
15	powłoka	ciężniowo, poliuretan ZHF90 AT2, matowy, kolor wg zamówienia



ICHITJ Warszawa, 18.10.2018, SYMPOZJUM „TECHNIKI RADIACYJNE W PRZETWÓRSTWIE TWORZYW SZTUCZNYCH”

26

Rys. 10. Kable do automatów spawalniczych na morskich platformach wiertniczych PS-ESAB

TECHNOKABEL®
łączy i przewodzi

**Przewód TECHNORAY-3 do
pojazdów szynowych i
środków komunikacji
publicznej
przekroje od 0,5 mm² do 95 mm²**



Przewody posiadają **dopuszczenie Instytutu Kolejnictwa** do stosowania w pojazdach taboru szynowego i komunikacji miejskiej.

Zakres temperatur pracy od - 40 do + 120°C (20 000 godz.)



ICHITJ Warszawa, 18.10.2018, SYMPOZJUM „TECHNIKI RADIACYJNE W PRZETWÓRSTWIE TWORZYW SZTUCZNYCH”

27

Rys. 11. Przewody do środków komunikacji publicznej typu Technoray-3

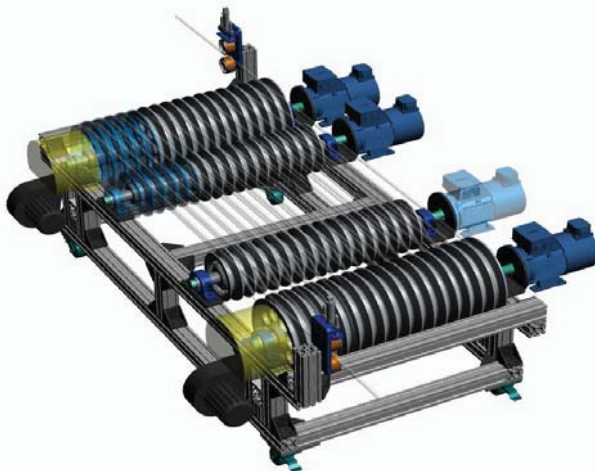
nej technologii sieciowania kabli i przewodów elektrycznych o różnorodnym przeznaczeniu:

- kabli do automatyki pojazdów szynowych typu Technoray-5 (rys. 9),
- kabli do automatów spawalniczych na morskich platformach wiertniczych PS-ESAB (rys. 10),
- przewodów do środków komunikacji publicznej Technoray-3 (rys. 11).

7. WSPÓŁPRACA FIRMY TECHNOKABEL S.A. Z INSTYTUTEM CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ W RAMACH PROJEKTU „INNOCHEM”

W okresie grudzień 2016 r. - listopad 2019 r. firma Technokabel S.A. wraz z IChTJ jako podwykonawcą realizuje projekt pt. „Specjalistyczne kable w izolacji polimerowej sieciowanej radiacyjnie o zaawansowanych właściwościach”, dofinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) w ramach programu POIR.01.02. „Innochem”.

W ramach tego projektu prowadzone są badania nad sieciowaniem radiacyjnym nowych tworzyw przeznaczonych do produkcji kabli do pojazdów szynowych, samochodów, okrętów i systemów ładowania pojazdów elektrycznych. Jednym z celów projektu jest stworzenie innowacyjnego systemu szybkiego



Rys.12. Systemu szybkiego transportu przewodów o małych przekrojach przeznaczony do prowadzenia obróbki radiacyjnej z wykorzystaniem wiązki elektronów

go transportu przewodów o małych przekrojach pod wiązką elektronów z akceleratora. Na rys.12 przedstawiono system szybkiego transportu przewodów o małych przekrojach przeznaczony do prowadzenia obróbki radiacyjnej z wykorzystaniem wiązki elektronów.

ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO DO WYTWARZANIA BIODEGRADOWALNYCH I AKTYWNYCH MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH

Krystyna Cieśla

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

1. WSTĘP

Opakowanie często stanowi integralną część handlowego produktu. Podstawowym zadaniem opakowania jest ochrona właściwości oferowanego wyrobu przy jednoczesnym zachowaniu pełnego bezpieczeństwa dla konsumenta. Obecnie opakowania mają też zachęcać do zakupu towaru. Dlatego powinny mieć odpowiednie walory estetyczne. Ponadto powinny mieć możliwość umieszczenia i odczytu kodu kreskowego. Właściwości te powinny być zachowane również po zapakowaniu towaru i ewentualnej dalszej obróbce technologicznej. Stosuje się opakowania w postaci pudeł, pojemników, butelek, folii, tacek, gąbek, pianek (np. wypełniających pojemniki) itp.

Rosnąca masa odpadów materiałów polimerowych stanowi istotny czynnik powodujący zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Opakowania mają istotny udział w zalegających na hałdach, a także w oceanach, materiałach odpadowych. Dlatego też w ciągu dwóch ostatnich dekad obserwuje się wzmożone zainteresowanie zastępowaniem materiałów polimerowych otrzymywanych na bazie poliolefin materiałami biodegradowalnymi. Wytwarzanie na bazie materiałów biodegradowalnych opakowań stało się jednym z istotnych kierunków rozwoju tej dziedziny. Do wytwarzania takich materiałów wykorzystuje się zarówno surowce petrochemiczne, jak i surowce ze źródeł odnawialnych. Biodegradacja polimerów naturalnych może nastąpić w ciągu kilku lat, podczas gdy biodegradacja klasycznych polimerów wymaga kilkuset lat.

Współczesny rynek oferuje szereg handlowych biodegradowalnych materiałów. Najczęściej wykorzystywane są materiały plastyczne wytwarzane na bazie poli(kwasu mlekowego) lub polilaktydu (PLA, PLLA) oraz skrobi termoplastycznej (TPS), którą można przetwarzać tak, jak polimery syntetyczne. W skład wielu handlowych materiałów opartych na mieszaninach polimerów (blendach) wchodzi: skrobia, alkohol poli(winyłowy) (PVA), poli(kwas glikolowy) (PGA), kopolimer poli(kwasu mlekowego) i poli(kwasu glikolo-

wego) (PLGA), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(kwas asparaginowy) (PKA), poli(adypinian 1,4 butylenu-co-tereftalan 1,4 butylenu (PBAT), poli(hydroksy maślan) (PHB), poli(hydroksy walerian) (PHV), kopolimer poli(kwasu 3-hydroksymasłowego) i poli(kwasu 3-hydroksywalerianowego) (PHBV), poli(bursztynian butylenu) (PBS) czy chitozan, a także kazeiniany sodowy i wapniowy. Ponadto zainteresowaniem cieszą się laminaty złożone z różnych polimerów lub połączenia polimerów z innymi materiałami. Można dzięki temu osiągnąć odpowiednią zgrzewalność folii laminowanych oraz ograniczyć dyfuzję produktów niskocząsteczkowych z dalszych warstw do zapakowanego wyrobu.

Otrzymywanie nowych materiałów biodegradowalnych na bazie surowców naturalnych (polisacharydów, białek, kwasów tłuszczowych itp.) jest obecnie bardzo eksponowanym kierunkiem badawczym, uważanym za priorytetowy m.in. przez Komisję Europejską. Materiały wytwarzane na bazie polimerów naturalnych i biodegradowalnych mają jednak często gorsze właściwości funkcjonalne (mechaniczne i barierowe) w porównaniu do klasycznych polimerów. W celu polepszenia tych właściwości modyfikuje się składniki (przez sieciowanie; degradację; otrzymywanie pochodnych, np. estrów lub eterów polisacharydów; szczepienie rozmaitych monomerów itp.), mieszanki kilku polimerów (blend) lub obróbkę fizyczną. Otrzymywane są również materiały kompozytowe, do których wprowadzane są cząstki mineralne lub powierzchnie których są metalizowanie.

2. OPAKOWANIA ŻYWNOŚCI I FARMACEUTYKÓW – TESTY BEZPIECZEŃSTWA

Wiele z wyżej wymienionych materiałów, zarówno dostępnych komercyjnie, jak i opracowanych w licznych laboratoriach światowych, stanowi ofertę dla produktów żywnościowych. W przypadku opakowań przeznaczonych dla żywności, jak i dla farmaceutyków, szczególnie istotne jest bezpieczeństwo materiału opakowania dla przechowywanego produktu. Opakowanie powinno chronić żywność przed zanieczyszczeniem (mikrobiologicznym, toksykologicznym, chemicznym itp.), a także zapobiegać migracji wilgoci (np. utracie). Podstawową kwestią jest jego neutralność, czyli nieprzechodzenie jego składników (poza pożądanymi składnikami aktywnymi) do zapakowanego wyrobu. W przypadku polimerów syntetycznych żywność najbardziej narażona jest na obecność nieprzereagowanych monomerów oraz plastyfikatorów stosowanych w trakcie produkcji materiału opakowaniowego. Dlatego też konieczne jest prowadzenie odpowiednich testów służących ocenie przydatności materiału do przechowywania żywności. W Unii Europejskiej metodykę prowadzenia testów i obowiązujące normy określają odpowiednie dyrektywy [1-3]. Testy te polegają na wyznaczeniu zmian masy potencjalnego materiału opakowanio-

wego po umieszczeniu w płynach modelowych symulujących różnego typu żywność (symulantach żywności). Dotyczy to zarówno przyrostu, jak i ubytku masy próbek (pochłaniania cieczy bądź rozpuszczania materiału opakowaniowego). Wyróżnia się przy tym cztery grupy płynów modelowych: A, B, C i D. Obejmują one odpowiednio: żywność o dużej zawartości wody i pH powyżej 4,5, żywność o charakterze kwasowym, produkty alkoholowe i żywność o wysokiej zawartości tłuszczu. Testy można prowadzić dwiema metodami. Pierwsza metoda polega na obserwacji zmiany masy próbek zanurzonych w symulancie w ciągu 10 dni, natomiast druga – na wyznaczeniu masy próbki, która uległa rozpuszczeniu (przyrost masy symulanta). Dopuszczona przez regulację Unii Europejskiej zmiana masy wynosi 10 mg/dm² (różnica masy materiału/powierzchnia tego materiału pozostającego w kontakcie z płynem modelowym).

W związku z rosnącymi wymaganiami co do wielofunkcyjności opakowania przewiduje się, że coraz szersze zastosowanie znajdować będą materiały laminowane. Uważa się, że nowoczesne opakowanie przeznaczone dla żywności powinno składać się z kilku warstw, z których każda może pełnić inną rolę.

3. OPAKOWANIA JADALNE: FOLIE, POWŁOKI, MIKROKAPSUŁKI

Opakowania bazujące na surowcach pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego – polisacharydach i białkach – mogą stanowić tzw. opakowania jadalne. Do ich wytwarzania wykorzystywane są białka żywnościowe, z których najpowszechniej stosowane są białka mleczne (kazeiniany i białka serwatkowe) i białka roślinne; otrzymuje się jednak takie materiały również na bazie innych białek, np. albumin czy miozyn rozmaitego pochodzenia. Spośród polisacharydów najbardziej eksponowane są: skrobia, chitozan i ich pochodne, pochodne celulozy oraz alginiany. Materiały takie otrzymuje się na drodze wylewania z roztworów (ang. solution casting).

Kompozycje zawierające białka i/lub polisacharydy mogą być wykorzystywane w charakterze specyficznych jadalnych opakowań żywności i farmaceutyków. Są to powłoki, którymi można pokrywać żywność i dodatkowo przedłużać jej trwałość, zarówno dzięki zahamowaniu migracji gazów i cieczy, jak i wprowadzeniu do nich cząstek bioaktywnych. Odrębną formę opakowania stanowią mikrokapsułki (np. alginianowe), zamykające kompozycje zapachowe, barwniki itp., a także czynniki mikrobójcze czy antyoksydacyjne. Stanowią one wygodną w użyciu formę dodatków do żywności. Mogą być też rozpylane na powierzchni produktów żywnościowych dla celów ochronnych.

W końcu XX w. w University of Quebec w Kanadzie opracowano metodykę radiacyjnego sieciowania białek, dzięki której udało się uzyskać folie białkowe o ulepszonych właściwościach. Obecnie metody radiacyjne stosuje

się również do otrzymywania materiałów (folii i powłok) na bazie polisacharydów.

4. TECHNOLOGIE RADIACYJNE JAKO „ZIELONE” PROCESY TECHNOLOGICZNE

Wysiłki zmierzające do ochrony środowiska naturalnego ukierunkowane są też na zastępowanie procesów wykorzystujących toksyczne chemikalia bardziej przyjaznymi dla środowiska „zielonymi” technologiami. Zastosowanie promieniowania jonizującego do modyfikacji polimerów syntetycznych i polimerów naturalnych może okazać się pomocne do otrzymywania i modyfikacji materiałów opakowaniowych. Wynika to z faktu, że można zainicjować procesy degradacji, sieciowania bądź szczepienia metodą radiacyjną. Sieciowanie radiacyjne polisacharydów czy białek nie wymaga wprowadzania drogich lub szkodliwych czynników sieciujących. Można przy tym modyfikować zarówno „objętościowe”, jak i „powierzchniowe” właściwości polimerów, co ma istotne znaczenie w przypadku folii opakowaniowych. W przypadku polimerów biodegradowalnych (charakteryzujących się na ogół odpowiednią wytrzymałością i barierowością wobec tlenu) działania takie zmierzają do podwyższenia niewystarczającej elastyczności i barierowości wobec wilgoci. W przypadku poliolefin dąży się niekiedy do otrzymania materiałów biodegradowalnych lub bioaktywnych.

Sieciowanie i degradacja prowadzone metodą radiacyjną

Sieciowanie radiacyjne umożliwiło na przykład otrzymywanie dobrej jakości pianek na bazie skrobi i PVA [4], a także folii na bazie kazeinianów [5] (wynałazki te zostały skomercjalizowane). Natomiast degradacja zainicjowana radiacyjnie okazała się przydatna w przypadku folii otrzymywanych na bazie skrobi jako podstawowego składnika [6]. Szereg źródeł wskazuje również na poprawę po napromieniowaniu właściwości folii wytwarzanych na bazie pektyn, skrobi lub chitozanu. Polepszenie właściwości folii polisacharydowych i białkowych uzyskiwano dzięki napromieniowaniu żelowanych roztworów, past lub gotowych folii.

Szczepienie radiacyjne prowadzone celem polepszenia właściwości fizykochemicznych materiału

Stwierdzono na przykład znaczną poprawę właściwości użytkowych folii otrzymywanych na bazie polimerów naturalnych dzięki szczepieniu na ich powierzchni HEMA (metakrylanu 2-hydroxyetylu), silanu (na polisacharydach) [7] lub kwasu akrylowego (na białkach). W przypadku szczepienia zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej folii towarzyszyło zwiększenie jej elastyczności. W literaturze opisano dwie zastosowane procedury eksperymentalne. Pierwsza polegała na wprowadzeniu monomeru w skład roztworów filmotwórczych w trakcie syntezy i późniejszym napromieniowaniu (metoda I), a druga

– na nasączeniu folii roztworem monomeru i późniejszym napromieniowaniu (metoda II). W pracach wykonanych w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) posłużono się jeszcze dwiema innymi metodami, z których jedna polegała na napromieniowaniu folii w roztworze monomeru (metoda III), a druga – na radiacyjnej aktywacji powierzchni folii i późniejszej obróbce w roztworze monomeru (metoda IV). Szczepienie monomerów HEMA, silanu, kwasu akrylowego przeprowadzono dla folii otrzymywanych na bazie metylocelulozy, chitozanu, skrobi oraz kompozytów skrobia-chitozan i zeina-PVA (i skrobia:PVA). Stwierdzono też, że w wyniku poprawy właściwości mechanicznych folii, na której zaszczerpiono monomer (silan), następuje poprawa właściwości mechanicznych laminatu wytworzonego z użyciem tej folii. Wprowadzenie do kompozytów nanocelulozy, na powierzchni której zaszczerpiono TPMPTMA (trimetakrylan trimetylopropanolu), również skutkowało poprawą właściwości folii.

Procesy migracyjne w materiałach opakowaniowych

W przypadku polimerów ulegających pod wpływem promieniowania degradacji można oczekiwać przyspieszenia rozpuszczania plastyfikatora po napromieniowaniu, spowodowanego przez rozluźnienie sieci polimerowej [8] oraz zwiększoną rozpuszczalną frakcją niskocząsteczkową. Warto zauważyć, że w przypadku biopolimerów jako plastyfikatory stosowane są substancje naturalne, dopuszczalne jako dodatki do żywności. Monomerami i oligomerami są także substancje naturalne: cukry, oligosacharydy, aminokwasy i peptydy; wiadomo też, że w wyniku degradacji radiacyjnej tworzą się przede wszystkim takie związki.

5. MATERIAŁY OPAKOWANIOWE PRZEZNACZONE DLA PRODUKTÓW PODDAWANYCH HIGIENIZACJI RADIACYJNEJ

Rozwój metod radiacyjnych higienizacji żywności i farmaceutyków oraz sterylizacji wyrobów medycznych wytworzył potrzebę przetestowania materiałów opakowaniowych pod kątem bezpieczeństwa dla zapakowanej żywności i leków, a także trwałości poszczególnych komponentów opakowania po sterylizacji. Wytypowano na tej podstawie szereg materiałów polimerowych, które mogą być stosowane dla napromieniowanej żywności. Zazwyczaj wykorzystuje się polietylen i polipropylen. Jednak niektóre polimery biodegradowalne charakteryzuje również odpowiednio wysoka odporność radiacyjna i można je stosować nie tylko do dekontaminacji żywności prowadzonej z użyciem stosunkowo niewysokich dawek, ale również do sterylizacji materiałów medycznych (25 kGy). Poszukiwanie nowych, odpornych radiacyjnie materiałów bazujących na polimerach naturalnych jest obecnie jednym z istotnych kierunków badawczych. Poza testowaniem nowych kompozycji prowadzone są próby modyfikacji kompozytów w celu przekształcenia polimerów degradujących pod

wpływem promieniowania w takie, które ulegają sieciowaniu. Przykładem takich działań może być dodawanie czynników sieciujących do PLA czy PBS oraz do ich kompozytów ze skrobią termoplastyczną [9]. W przypadku PLA i materiałów kompozytowych PLA-TPS przekształcono polimery degradujące w sieciujące. W przypadku PBS i kompozytów PBS-TPS (które są polimerami sieciującymi) obniżono dawki promieniowania potrzebne do uzyskania efektywnego sieciowania.

6. SYNTETYCZNE POLIMERY BIODEGRADOWALNE I ICH KOMPOZYTY

Najczęściej wykorzystywanymi polimerami tej grupy są PLA, PGA, PLLA i PLGA (nierozpuszczalne w wodzie) oraz PCL. Są one sztywne i mniej podatne na obróbkę od poliolefin, a niektóre ich właściwości fizykochemiczne są gorsze od właściwości polimerów naturalnych. Są też od poliolefin i od polimerów naturalnych droższe. Dobre właściwości mają poliestry alifatyczne (polihydroksyalkaniany, PHA), spośród których wyróżnia się PHBV. Jednak bardzo wysokie koszty ich wytwarzania ograniczają możliwości zastosowań. Dlatego też celowe okazały się modyfikacje chemiczne takich materiałów zmierzające do ulepszenia ich właściwości użytkowych, a także otrzymywanie materiałów kompozytowych łączących różne polimery biodegradowalne lub polimer biodegradowalny z polimerem naturalnym.

Procesy radiacyjne okazały się przydatne do polepszenia właściwości fizykochemicznych PLA, PLLA, PGA i PGLA decydujących o zachowaniu tych polimerów podczas obróbki cieplnej (a więc o możliwości dalszego przetwarzania) oraz kontaktu z roztworami, a także sprzyjały przyspieszeniu biodegradacji. Przy zastosowaniu dawek do 90 kGy polepszenie właściwości było wynikiem degradacji (przy niższych dawkach – do 45 kGy) i jednoczesnego sieciowania (przy podwyższeniu dawek) [10]. Również w przypadku PBAT uzyskano polepszenie właściwości mechanicznych i termicznych dzięki sieciowaniu, które nastąpiło w wyniku napromieniowania gotowych folii [11].

Biodegradowalne kompozyty: polimer syntetyczny/polimer naturalny

Najczęściej spotykane są układy PLA (PLLA) i PVA ze skrobią i chitozaniem. Ze względu na fakt, że PLA, w przeciwieństwie do skrobi, jest hydrofobowy należy prowadzić odpowiednie procedury zwiększające kompatybilność polimerów w takich układach. PVA natomiast, który jest polimerem wysoce hydrofilowym, ale dającym folie o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, bardzo łatwo miesza się z polimerami naturalnymi. Dzięki napromienieniu folii otrzymanych w układach PVA:skrobia czy PVA:chitozan (charakteryzujących się obniżoną hydrofilowością w porównaniu do folii wyłącznie na bazie PVA) można uzyskać materiały o ulepszonych właściwościach użytkowych w porównaniu do folii nienapromieniowanych. Jest to spowodowane

wytwarzaniem dodatkowych wiązań poprzecznych w wyniku napromieniowania (sieciowaniem) [12].

7. BIODEGRADOWALNE KOMPOZYTY: POLIMER SYNTETYCZNY LUB NATURALNY/CZĄSTKI I NANOCZĄSTKI MINERALNE I ORGANICZNE

Jedną z metod polepszania właściwości folii polimerowych i biopolimerowych jest wprowadzanie cząstek mineralnych, takich jak: tlenki metali, krzemionka, zeolity. Stwierdzono też, że lepsze rezultaty można uzyskać przez wprowadzenie odpowiednich nanocząstek. Nanocząstki charakteryzują się bardzo rozwiniętą powierzchnią, co umożliwia dobry kontakt pomiędzy makrocząsteczkami polimeru a cząstkami wypełniacza, dzięki czemu polimer lepiej wiąże się z matrycą. Stosowane są nanozeolity, nanocząstki syntetyzowane na bazie silanów bądź nanocząstki polimerowe (np. nanopolisacharydy:nanoceluloza). Napromieniowanie poprawia właściwości funkcjonalne takich układów dzięki wytwarzaniu wiązań pomiędzy szkieletem polimerowym a cząstkami, zaś w przypadku zeolitów zwiększa uporządkowanie interkalacji. Jako przykład można podać poprawę właściwości mechanicznych i barierowych folii skrobiowych po dodaniu montmorillonitu (1, 2, 4%) i dalszą poprawę osiągniętą dzięki napromieniowaniu coraz większymi dawkami z zakresu 10-30 kGy [13]. Innym przykładem może być sieciowanie (po wytworzeniu folii) przeprowadzone dla kompozytów zawierających PCL jako bazowy polimer i nanocząstki otrzymane na bazie pochodnych silanu (POSS) [14]. Sieciowanie POSS obserwowano już po zastosowaniu dawki 20 kGy. Przyczyniło się ono do poprawienia właściwości termicznych (a więc możliwości dalszej obróbki) i zwiększenia wytrzymałości mechanicznej przy jednoczesnym zmniejszeniu elastyczności i spowolnieniu biodegradacji.

8. MODYFIKACJA POLIMERÓW NIEBIODEGRADOWALNYCH W CELU UZYSKANIA BIODEGRADOWALNOŚCI

Odrębnym zagadnieniem są próby modyfikacji poliolefin zmierzające do otrzymania materiałów biodegradowalnych. Jednym ze sposobów jest wprowadzenie do niebiodegradowalnego polimeru podatnych na utlenianie grup funkcyjnych, których obecność ułatwia degradację łańcuchów. Jako przykład takich prób można wymienić radiacyjne szczepienie na polietylenie wybranych monomerów (mieszaniny akrylonitrylu i kwasu metakrylowego). Udało się w ten sposób otrzymać folie kopolimerowe, które w ciągu 50 dni uległy w 47% biodegradacji [15].

9. TANIE MATERIAŁY OPAKOWANIOWE

Przeprowadzono uwieńczone powodzeniem próby otrzymania i modyfikacji z wykorzystaniem metod radiacyjnych materiałów opakowaniowych na bazie produktów ubocznych lub odpadowych przemysłów rolnych i spożywczych (np. wytwarzanych w nadmiarze skrobi i celulozy, mąki, serwatek, słomy, trocin, odpadów mlecznych, mięsnych, rybnych itp). Okazało się przy tym, że folie otrzymywane np. na bazie mąki (np. fasoli) mogą mieć lepsze właściwości od folii otrzymywanych na bazie wyekstrahowanej z niej skrobi. Pomimo że zazwyczaj materiały otrzymywane w wyniku uproszczonych, tanich procesów produkcyjnych charakteryzowały się miernymi właściwościami fizykochemicznymi, mogą one znaleźć zastosowanie w opakowaniach o niewygórowanej jakości.

10. OPAKOWANIA AKTYWNE I INTELIGENTNE

Najnowszym, szybko rozwijającym się kierunkiem w opakowalnictwie jest otrzymywanie opakowań aktywnych i inteligentnych. Opakowania aktywne bezpośrednio przyczyniają się do poprawienia jakości, bezpieczeństwa i trwałości żywności dzięki obecności składników o właściwościach mikrobójczych lub antyoksydacyjnych. Opakowania inteligentne dodatkowo dostarczają informacji o stanie zapakowanych produktów. Składniki takie można wprowadzać na drodze fizycznej immobilizacji w trakcie syntezy albo szczepić na powierzchni opakowania (folii). Procesy takie można inicjować bądź wspomagać radiacyjnie. Należy przy tym pamiętać, że możliwość zaszczepienia zależy od rodzajów grup funkcyjnych obecnych zarówno w cząsteczce antyutleniacza, jak i w makrocząsteczkach matrycy polimerowej. Napromieniowanie takich materiałów umożliwia również modyfikację charakterystyki uwalniania składnika aktywnego z opakowania.

Przytaczane są informacje o szczepieniu składników mikrobójczych, takich jak np. sorbinian potasowy i kwasy organiczne (sorbowy, propionowy, octowy, mlekowy, benzoowy), na handlowych polietylenach stosowanych w przemyśle spożywczym. Przeprowadzono również uwieńczone powodzeniem szczepienie szeregu substancji wykazujących działanie antyoksydacyjne (np. kwasów galusowego, ferulowego, tokoferolu, tyrozolu, kwercyliny, kwasu askorbinoowego, tymolu, eugenolu, kwasu kofeinowego, kwasu-p-hydroxybenzoowego, ekstraktu zielonej herbaty, olejków eterycznych) nie tylko na polietylenach, ale też na foliach otrzymywanych na bazie szeregu polimerów naturalnych i biodegradowalnych (w tym na foliach handlowych, takich jak PLA czy celuloza). Warto zaznaczyć, że olejki eteryczne (np. oregano, arganowy, tymiankowy, różany) mogą działać zarówno antyoksydacyjnie, jak i mikrobójczo.

W przypadku handlowych folii (np. PE) szczepienie realizowano na drodze aktywacji powierzchni polimeru w akceleratorze lub w komorze gamma i na-

stępującej po tym obróbki chemicznej roztworem czynnika aktywnego [16]. Aktywować powierzchnię można również za pomocą obróbki plazmowej lub wyładowań koronowych [17].

Wymienione wyżej czynniki aktywne wprowadzano w skład nowych kompozycji polimerów naturalnych i biodegradowalnych zazwyczaj w trakcie ich wytwarzania, po czym kompozyty takie poddawano napromieniowaniu. W ten sposób immobilizowano w polimerach szereg olejków eterycznych (np. oregano, tymiankowy) oraz antybiotyków (np. nizinę, natamycynę). Jako polimery bazowe służyły folie otrzymywane na bazie układów białek mlecznych (przede wszystkim układu kazeinian wapniowy-izolat białek serwatkowych), białek sojowych, gumy guar, żelatyny, metylocelulozy, PLA, układów PE-chitozan i skrobia:PVA. Zazwyczaj zamykanie składnika aktywnego w polimerach naturalnych osiągnano po zastosowaniu stosunkowo niewysokich dawek promieniowania (5-30 kGy).

Wprowadzanie substancji aktywnych może przebiegać na drodze sieciowania matrycy polimerowej z udziałem aktywnej substancji. Zachodzenie takich procesów zasugerowano w przypadku folii żelatynowo-chitozanowych, w skład których wprowadzono tyrozol, kwas ferulowy lub kwercynę [18]. Napromieniowanie takich folii w akceleratorze (z użyciem wysokich dawek 40 kGy i 60 kGy) prowadziło do zwiększenia stopnia usieciowania struktury. Gdy cząsteczki składnika aktywnego były mocno związane z matrycą polimerową (np. w przypadku kwasu ferulowego), zmniejszała się ich dostępność jako składnika aktywnego, co przyczyniało się do zmniejszenia szybkości jego dyfuzji do otaczającego medium. Tym samym napromieniowanie pozwalało modyfikować szybkość uwalniania tego składnika.

Dzięki szczepieniu radiacyjnemu kwasu galusowego otrzymano również nanocelulozę o działaniu antyoksydacyjnym. Nanocelulozę wprowadzano do kompozytów biopolimerowych, uzyskując efektywne opakowanie aktywne [19].

Otrzymane materiały testowano w charakterze aktywnych opakowań żywności. Na przykład zastosowanie aktywnych mikrobójczo polietylenów do pakowania chleba umożliwiło powstrzymanie jego pleśnienia [16]. Niektóre z opracowanych kompozycji wykorzystano do powlekania żywności (warzyw, owoców morza, mięsa). Uzyskiwano wydatne przedłużenie trwałości „opakowanych” w ten sposób produktów [20].

Warto tu wspomnieć o prowadzonych na początku zeszłej dekady pierwszych pracach dotyczących modyfikacji radiacyjnej chitozanu. Polisacharyd ten charakteryzuje aktywność mikrobójcza zależna od stopnia jego degradacji, z którym związana jest liczebność aktywnych grup funkcyjnych. Degradacja radiacyjna chitozanu sprzyjała zwiększeniu tej aktywności. Nałożenie modyfikowanego radiacyjnie chitozanu na świeże owoce mango pozwoliło przedłużyć ich czas półkowy do 17 dni w porównaniu do 12 dni osiągniętych w przypadku niemodyfikowanego polisacharydu, podczas gdy niepokryte warstwą ochronną owoce były po 12 dniach niezdatne do spożycia [21]. Radiacyjne

zaszczepienie polifenoli (antocyjanin i betacyjanin) w materiale opakowaniowym umożliwia otrzymanie opakowań aktywnych i inteligentnych, monitorujących utlenianie zapakowanych produktów. Jest to możliwe, ponieważ zmiana w otoczeniu (np. pH) powoduje zmianę koloru takiego opakowania [22].

11. PRACE BADAWCZE PROWADZONE W INSTYTUCIE CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ

Prace badawcze w zakresie opakowań biodegradowalnych rozpoczęto w IChTJ w 2001 r. we współpracy z wiodącym ośrodkiem w University of Quebec w Kanadzie. Wspólne prace dotyczyły optymalizacji preparatyki folii otrzymywanych na bazie badanego już wcześniej w Kanadzie układu białek mlecznych (kazeinianu wapniowego i izolatu białek serwatkowych, 50:50) przez wprowadzenie wybranych dodatków polisacharydowych na poziomie 5% w stosunku do masy białek. Napromieniowaniu poddawano roztwory białek. W wyniku badań stwierdzono celowość prowadzenia napromieniowania dla polepszenia właściwości użytkowych folii oraz poprawę tych właściwości dzięki wprowadzeniu w skład kompozytu dodatku alginianu sodowego [23-25].

Późniejsze badania realizowane w IChTJ skoncentrowane były na otrzymywaniu folii na bazie skrobi o różnym pochodzeniu oraz na bazie układów skrobia:lipid i skrobia:surfaktant. Napromieniowaniu (promieniowanie gamma z użyciem dawek: 5, 10 i 20 kGy) poddawano „suche” substraty (skrobie). Wyniki badań wykazały uzyskiwaną dzięki napromieniowaniu poprawę właściwości mechanicznych i obniżenie hydrofilowości folii. Przetestowano wpływ zawartości plastyfikatora (gliceryny) i różnego poziomu dodatku pięciu lipidów/surfaktantów. Dzięki odpowiedniemu dobraniu składu i warunków napromieniowania udało się otrzymać na bazie skrobi ziemniaczanej materiały hydrofobowe, charakteryzujące się zmodyfikowanymi właściwościami termoplastycznymi [6, 26, 27].

Następnie prowadzono badania nad otrzymywaniem folii w układzie skrobia:PVA z użyciem dodatku celulozy jako środka wzmacniającego [12, 28]. Zastosowanie tego układu pozwoliło zwiększyć elastyczność folii w porównaniu do folii otrzymywanych tylko na bazie skrobi. Dobrano warunki preparatyki umożliwiające otrzymywanie folii o dobrych właściwościach (metodą wylewania z roztworów). Wyselekcjonowano do syntez odpowiednie preparaty skrobi, PVA i celulozy oraz zbadano wpływ składu (rodzaj preparatów, zawartość skrobi, PVA, celulozy/nanocelulozy) i warunków napromieniowania na właściwości otrzymywanych folii. Napromieniowanie z zastosowaniem źródeł gamma i akceleratorów elektronowych prowadzono w powietrzu lub w atmosferze ochronnej dla zsyntetyzowanych folii, stosując dawki w zakresie 1-25 kGy, a w wyjątkowych przypadkach – do 70 kGy. Napromieniowanie przyczyni-

niło się do otrzymania materiałów o obniżonej hydrofilowości w porównaniu do materiałów nienapromieniowanych.

Dalsze prace optymalizacyjne skoncentrowano na wprowadzaniu odpowiednich dodatków, które nie tylko stabilizowały polimer przy napromienianiu, ale dodatkowo ułatwiały jego sieciowanie. Dzięki odpowiedniemu dobraniu składu i warunków napromieniowania (dawki, atmosfery) otrzymano usieciowane układy, charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi i hydrofobowością.

Następnie zainicjowano prace nad dalszą modyfikacją chemiczną uzyskiwanych folii. Przeprowadzono szczerpienie radiacyjne dwóch wybranych monomerów. Poza cytowaną w literaturze metodą (I) szczerpienia w polimerach naturalnych, polegającą na wprowadzeniu monomeru w skład roztworu filmotwórczego i następne napromienianiu zsyntetyzowanych folii, zastosowano również inne metody: napromienianie folii w roztworze monomeru (metoda III) oraz radiacyjną aktywację powierzchni folii z późniejszą obróbką w roztworze monomeru (metoda IV). Dzięki odpowiedniemu dobraniu składu folii/zawartości monomeru, warunków napromieniowania i dalszej obróbce chemicznej uzyskano folie o jeszcze lepszych parametrach w porównaniu do folii nieszczerpionych.

Przetestowano bezpieczeństwo wybranych materiałów jako potencjalnych opakowań dla żywności. Prowadzono obydwa typy testów dla oceny przydatności folii w charakterze opakowania dla żywności o wysokiej zawartości tłuszczu, stosując cztery płyny modelowe. Otrzymane wyniki wskazały, że wybrane materiały mogą znaleźć zastosowanie jako opakowania dla żywności suchej oraz żywności o wysokiej zawartości tłuszczów bądź suchej pokrytej warstwą tłuszczu. Stwierdzono ponadto, że wytwarzane w IChTJ materiały można zastosować do pakowania produktów przeznaczonych do dekontaminacji radiacyjnej (z użyciem dawek do 10 kGy).

Następnym badanym zagadnieniem było otrzymywanie aktywnych materiałów opakowaniowych. Wykorzystano promieniowanie akceleratorowe i promieniowanie gamma do zaszczepienia kwasu sorbowego na handlowych foliach polietylenowych (III i IV metoda szczerpienia). Dzięki wprowadzeniu w skład folii skrobia:PVA wybranego antyoksydanta (z zastosowaniem I, II i III metody szczerpienia) uzyskano folie charakteryzujące się bardzo silnymi właściwościami antyoksydacyjnymi. Stwierdzono też, że w przypadku gdy składnik aktywny wprowadzany w trakcie syntezy, a uzyskane folie poddawano później napromienianiu, charakterystykę (szybkość) uwalniania czynnika aktywnego można modyfikować poprzez zmianę składu i warunków napromieniowania. W zależności od składu napromienianie przyczyniało się do spowolnienia lub do przyspieszenia uwalniania antyoksydanta z folii.

Rozpoczęto również badania nad otrzymywaniem folii w układach TPS:PLA. Napromienianie takiego układu poprawiało kompatybilność składników.

12. PODSUMOWANIE

Technikę radiacyjną można wykorzystywać do poprawy właściwości i funkcjonalności opakowań wytwarzanych na bazie polimerów syntetycznych i polimerów naturalnych. Dotyczy to między innymi materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością i farmaceutykami oraz materiałów opakowaniowych dla produktów przeznaczonych do higienizacji radiacyjnej. Można również modyfikować biodegradowalność opakowań. Modyfikację radiacyjną można wykorzystywać do otrzymywania i modyfikowania właściwości aktywnych materiałów opakowaniowych. Dzięki zastosowaniu technik radiacyjnych można również zagospodarować produkty uboczne i odpadowe przemysłów rolnych i spożywczych.

LITERATURA

- [1]. European Commission. (2011). Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Official Journal of the European Union*, L 12/1, 15.1.2011.
- [2]. European Commission. (2002). Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Communities*, L 220, 15.8.2002.
- [3]. Council of the European Communities. (1985). Council Directive of 19 December 1985 laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (85/572/EEC). *Official Journal of the European Communities*, L 372/14, 31.12.85.
- [4]. Wongsuban, B., Muhammad, K., Ghazali, Z., Haskim, K., & Hassan, M.A. (2003). The effect of electron beam irradiation on preparation of sago starch/polyvinyl alcohol foams. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 211, 244-250.
- [5]. Brault, D., D'Aprano, G., & Lacroix, M. (1997). Formation of free-standing sterilized edible films from irradiated caseinates. *J. Agric. Food. Chem.*, 45, 8, 2964-2969.
- [6]. Cieśla, K.A., Nowicki, A., & Buczkowski, M.J. (2010). Preliminary studies of the influence of starch irradiation on physicochemical properties of films prepared using starch and starch-surfactant systems. *Nukleonika*, 55(2), 233-242.
- [7]. Lacroix, M., Khan, R., Senna, M., Sharmin, N., Salmieri, S., & Safrany, A. (2014). Radiation grafting on natural films. *Radiat. Phys. Chem.*, 94, 88-92.
- [8]. Zygoura, P.D., Paleologos, E.K., & Kontominas, M.G. (2011). Changes in the specific migration characteristics of packaging–food simulant combinations caused by ionizing radiation: Effect of food simulant. *Radiat. Phys. Chem.*, 80, 902-910.
- [9]. Suvanmala, P., Hemhivan, K., Kangsumrith, W., & Pongprayoon, T. (2016). Development of natural and synthetic polymers as suitable packaging materials for food products sterilized by radiation processing. In *Report of the 3rd RCM of the CRP on on Application of Radiation Technology in the Development of*

- Advanced Packaging Materials for Food Products, 11-15 July 2016, Vienna, Austria* (Chapter 16, pp. 285-305). IAEA.
- [10]. Loo, S.C.J., Ooi, C.P., & Boey, Y.C.F. (2004). Radiation effects on poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(L-lactide) (PLLA). *Polym. Degrad. Stab.*, 83(2), 259-265.
- [11]. Hwang, I.T., Jung, C.H., Kuk, I.S., Choi, J.H., & Nho, Y.C. (2010). Electron beam-induced crosslinking of poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 268, 3386-3389.
- [12]. Abramowska, A., Cieśla, K.A., Buczkowski, M.J., Nowicki, A., & Głuszewski, W. (2015). The influence of ionizing radiation on the properties of starch-PVA films. *Nukleonika*, 60(3), 669-677.
- [13]. Ibrahim, S.M. (2011). Characterization, mechanical, and thermal properties of gamma irradiated starch films reinforced with mineral clay. *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, 685-692.
- [14]. Choi, J.-H., Jung, C.-H., Kang, D.-W., Hwang, I.-T., & Choi, J.-H. (2012). Preparation and characterization of crosslinked poly(ϵ -caprolactone)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites by electron beam irradiation. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 287, 141-147.
- [15]. Kaur, I., Gupta, N., & Kumari, V. (2011). Swelling, ion uptake and biodegradation studies of PE film modified through radiation induced graft copolymerization. *Radiat. Phys. Chem.*, 80, 947-956.
- [16]. Ghazali, Z., Mohamad, S.F., Shukri, N.A., Othman, N.A.F., & Sharif, J. (2013). Application of radiation technology in the development of advanced packaging materials for food products (IAEA Research Contract No: 17457). In *Report of the first RCM on Application of Radiation Technology in Development of Advanced Packaging Materials for Food Products, 22 to 26 April 2013, Vienna* (pp. 64-80). IAEA.
- [17]. Vasile, C., Stoleru, E., Irimia, A., Zaharescu, T., Dumitru, R.P., Ioanid, G.E., & Munteanu, B.S. (2016). Ionizing radiation and plasma discharge mediating covalent linking of bioactive compounds onto polymeric substrate to obtained stratified composites for food packing. In *Report of the 3rd RCM of the CRP on Application of Radiation Technology in the Development of Advanced Packaging Materials for Food Products, 11-15 July 2016, Vienna, Austria* (Chapter 15, pp. 249-284). IAEA.
- [18]. Benbentaieb, N., Assifaoui, A., Karbowski, Th., Debeaufort, F., & Chambin, O. (2016). Controlled release of tyrosol and ferulic acid encapsulated in chitosan – gelatin films after electron beam irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 118, 81-86.
- [19]. Criado, P., Frascini, C., Salmieri, S., Becher, D., Safrany, A., & Lacroix, M. (2016). Free radical grafting of gallic acid (GA) on cellulose nanocrystals (CNCS) and evaluation of antioxidant reinforced gellan gum films. *Radiat. Phys. Chem.*, 118, 61-69.
- [20]. Oussalah, M., Caillet, S., Salmieri, S., Saucier, L., & Lacroix, M. (2004). Antimicrobial and antioxidant effect of milk protein based film containing essential oils for the preservation of whole beef muscle. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 5598-5605.
- [21]. Kume, T., Nagasawa, N., & Yoshii, F. (2002). Utilization of carbohydrates by radiation processing. *Radiat. Phys. Chem.*, 63, 625-627.

- [22]. Shayanfar, S., Cipriano, P., Talcott, S., Sharma, V.K., & Pilai, S.D. (2016). Investigation of immobilizing anthocyanin and betacyanin on polyethylene plastic film. In *Report of the 3rd RCM of the CRP on on Application of Radiation Technology in the Development of Advanced Packaging Materials for Food Products, 11-15 July 2016, Vienna, Austria* (Chapter 19, pp. 375-393). IAEA.
- [23]. Cieśla, K., Salmieri, S., & Lacroix, M. (2006). Modification of the properties of milk protein films by gamma radiation and polysaccharide addition. *J. Sci. Food Agric.*, *86*, 908-914.
- [24]. Cieśla, K., Salmieri, S., & Lacroix, M. (2006). γ -Irradiation influence on the structure and properties of calcium caseinate–whey protein isolate based films. Part 1. Radiation effect on the structure of proteins gels and films. *J. Agric. Food Chem.*, *54*, 6374-6384.
- [25]. Cieśla, K., Salmieri, S., & Lacroix, M. (2006). γ -Irradiation influence on the structure and properties of calcium caseinate–whey protein isolate based films. Part 2. Influence of polysaccharide addition and radiation treatment on the structure and functional properties of the films. *J. Agric. Food Chem.*, *54*, 8899-8908.
- [26]. Cieśla, K., Watzeels, N., & Rahier, H. (2014). Effect of gamma irradiation on thermophysical properties of plasticized starch and starch surfactant films. *Radiat. Phys. Chem.*, *99*, 18-22.
- [27]. Cieśla, K., & Sartowska, B. (2016). Modification of the microstructure of the films formed by gamma irradiated starch examined by SEM. *Radiat. Phys. Chem.*, *118*, 87-95.
- [28]. Cieśla, K., Abramowska, A., Boguski, J., & Drewnik, J. (2017). The effect of PVA type and radiation treatment on the properties of starch-PVA films. *Radiat. Phys. Chem.*, *141*, 142-148.

SZCZEPIENIE RADIACYJNE POLIMERÓW: NIEOGRANICZONE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ W PRZEMYSŁE I MEDYCYNIE

Marta Walo

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

1. WPROWADZENIE

Metoda szczepienia radiacyjnego jest cennym narzędziem wykorzystywanym do modyfikacji powierzchni polimerów ukierunkowanych na specyficzne zastosowania. Dzięki szerokiej gamie dostępnych monomerów szczepienie radiacyjne daje nieograniczone możliwości zastosowania tej techniki w przemyśle i medycynie. Obecnie prowadzone są intensywne prace w zakresie produkcji membran polimerowych, wytwarzania selektywnych adsorbentów czy projektowania polimerów do zastosowań medycznych i biotechnologicznych [1]. Wśród tych aplikacji kluczową rolę odgrywają membrany wykorzystywane w procesach oczyszczania i rozdzielania.

W procesie radiacyjnego szczepienia do łańcucha głównego polimeru przyłączone zostają cząsteczki monomeru zawierające grupy funkcyjne. Inicjatorem polimeryzacji szczepionej jest promieniowanie jonizujące (promieniowanie gamma lub wiązka wysokoenergetycznych elektronów), które generuje w polimerach centra aktywne (rodniki). Rodniki reagując z monomerem (reakcja łańcuchowa) tworzą warstwę zaszczipionego polimeru. Prowadzenie modyfikacji tą metodą ma na celu nadanie materiałowi nowych właściwości powierzchniowych, jak: hydrofobowość, hydrofilowość, odporność na tarcie, właściwości barierowe [2].

Matrycą poddawaną modyfikacji może być każdy polimer w postaci folii, włókna, filtru, tkaniny, proszku. Najczęściej używanymi w procesie szczepienia czynnikami modyfikującymi są monomery winylowe, takie jak: metakrylan metylu (MMA), 2-hydroksyetylometakrylan (HEMA), metakrylan glicydylu (GMA), akrylamid (AAm), kwas akrylowy (AAc), *N*-winylopirolidon (NVP), *N*-izopropylakrylamid (NIPAAm), styren (ST), sulfonian styrenu (SSS) [1]. Są to związki łatwo dostępne, tanie, dobrze rozpuszczalne w wodzie lub/i rozpuszczalnikach organicznych.

Znane są dwie główne metody polimeryzacji szczepionej: bezpośrednia – szczepienie monomerów winylowych na polimerze lub pośrednia – szcze-

pienie metodą efektu następczego na polimerze poddanym uprzednio napromieniowaniu (tzw. post-efekt) [3].

W metodzie bezpośredniej polimer zanurzony w roztworze monomeru poddawany jest ekspozycji na promieniowanie jonizujące. Szczepienie prowadzi się zwykle w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego. W szczepieniu metodą pośrednią napromieniana jest najpierw matryca polimerowa, w której mogą tworzyć się trwałe rodniki, a dopiero w kolejnym etapie w wyniku kontaktu polimeru z monomerem ma miejsce proces szczepienia. Wybór metody szczepienia radiacyjnego zależy od rodzaju modyfikowanego polimeru, reaktywności monomeru i źródła promieniowania. Technika szczepienia w tzw. post-efekcie jest szczególnie przydatna, gdy dostęp do źródła gamma lub akceleratora elektronów jest ograniczony. W takim przypadku polimer można napromieniować (w powietrzu lub w próżni), a modyfikację przeprowadzić w niemal dowolnym czasie od napromieniowania ze względu na trwałość nadtlenków, szczególnie gdy są one przechowywane w temperaturze 0°C lub niższej.

Na przebieg procesu szczepienia radiacyjnego ma wpływ co najmniej kilka czynników, z których najistotniejsze to: rodzaj użytej matrycy polimerowej, typ monomeru, źródło promieniowania jonizującego, warunki procesu napromieniowania (temperatura, atmosfera reakcji, czas) [1].

Polimery, które mają służyć jako matryce do szczepienia muszą spełniać pewne wymagania. Podstawowym kryterium, od którego zależy pomyślny przebieg tego procesu, jest zdolność polimeru do tworzenia pod wpływem promieniowania jonizującego wystarczająco trwałych rodników, do których przyłączają się monomery. Istotna jest również odporność radiacyjna takiego polimeru na procesy degradacji, na co wpływają: moc dawki, źródło promieniowania i dawka pochłonięta. Co więcej, polimery poddawane modyfikacji radiacyjnej powinny być ze względów użytkowych trwałe i wykazywać dobre parametry mechaniczne. Spośród wielu polimerów, których powierzchnia była modyfikowana za pomocą szczepienia radiacyjnego, bez wątpienia największą grupę stanowią poliolefiny, tj. polipropylen i polietylen, zarówno niskiej, jak i wysokiej gęstości, często w postaci filtrów albo filmów. Jednak ze względu na coraz większe możliwości wykorzystywania szczepienia radiacyjnego do modyfikacji membran w ogniwach paliwowych stanowiących zamienniki Nafionu, do udoskonalania selektywnych adsorbentów, a także do pokrywania podłoży w hodowlach komórkowych, funkcjonalizację powierzchni przeprowadza się niemalże na wszystkich dostępnych polimerach.

Szczepienie radiacyjne można prowadzić w atmosferze gazu obojętnego, w próżni, a także w obecności powietrza. Zastosowanie atmosfery beztlenowej zapobiega reakcjom rodników alkilowych z tlenem i powstawaniu rodników nadtlenkowych, które w reakcjach następczych konwertują w trwałe produkty utlenienia. Taki stan rzeczy wpływa na obniżenie populacji rodników zaangażowanych w proces szczepienia. Ponadto obecność tlenu może prowadzić do degradacji oksydacyjnej napromieniowanej matrycy polimerowej, co pogarsza

jej właściwości użytkowe. Niekiedy napromieniowanie celowo prowadzi się w obecności tlenu, a do inicjowania szczepienia wykorzystuje się produkty rozkładu termicznego tworzących się w takich warunkach wodoronadtlenków.

Podczas ekspozycji układu na promieniowanie jonizujące centra aktywne mogą tworzyć się w polimerze, monomerze, a także w rozpuszczalniku. To powoduje, że oprócz oczekiwanego kopolimeru szczepionego mają miejsce również reakcje ograniczające efektywność procesu, tj. homopolimeryzacja, sieciowanie czy degradacja polimeru. Homopolimeryzacja zachodzi podczas napromieniowywania polimeru w obecności monomeru. Istotną zaletą szczepienia metodą w tzw. post-efekcie jest zwykle wyeliminowanie tej niepożądanego reakcji. Ograniczenie reakcji homopolimeryzacji możliwe jest poprzez dodanie do układu, który ma zostać poddany napromieniowaniu, niewielkiej ilości inhibitora (zwykle rzędu kilku milimoli). Standardowo do tego celu używa się nieorganicznych soli metali, np. chlorku miedzi(II), chlorku żelaza(II), siarczanu miedzi(II), siarczanu żelazawo-amonowego (sól Mohra) [3].

Szczepienie radiacyjne można prowadzić zarówno przy wykorzystaniu promieniowania gamma (^{60}Co , ^{137}Cs), jak i wiązki wysokoenergetycznych elektronów. Szczepienie metodą bezpośrednią wykonuje się zwykle w źródle gamma, w przeciwieństwie do metody pośredniej, gdzie preferowane jest promieniowanie elektronowe [3, 4]. Podstawową różnicą obu typów źródeł promieniowania jest moc dawki, czyli dawka która dostarczana jest w określonej jednostce czasu. W przypadku źródeł izotopowych moc dawki jest niewielka – rzędu kGy/h, natomiast dla wiązki elektronów jest wysoka – rzędu kGy/s. W konsekwencji czas napromieniowania w źródle izotopowym jest o wiele dłuższy (godziny) niż przy zastosowaniu wysokoenergetycznej wiązki elektronów (sekundy). Czynniki te istotnie wpływają na wydajność szczepienia. Im wyższa dawka, tym większa liczba rodników generowana jest w materiale, co ma bezpośredni wpływ na wzrost wydajności polimeryzacji szczepionej. Natomiast moc dawki wpływa na stężenie i czas życia rodników, ich utlenianie i czas, po którym następuje zakończenie procesu wydłużania szczepionego łańcucha.

Na wydajność szczepienia radiacyjnego ma wpływ reaktywność użytego monomeru (reaktywność monomeru zależy od stopnia jego polarności, energii wiązań, sterycznej budowy itp.), stężenie użytego monomeru oraz rodzaj rozpuszczalnika. Od stężenia monomeru zależy nie tylko kinetyka procesu, lecz także dyfuzja reagenta do powierzchni polimeru, co wpływa na szybkość i wydajność szczepienia [3].

W zależności od zastosowania kopolimeru szczepionego wydajność szczepienia może wahać się od kilku do kilkudziesięciu procent. Na przykład do zastosowań biomedycznych wystarczy cienka warstwa zaszczepionego polimeru, dlatego wydajność szczepienia jest rzędu kilku procent, w przeciwieństwie do materiałów stosowanych w przemyśle (membrany czy adsorbenty metali), gdzie wydajność szczepienia powinna być rzędu kilkudziesięciu lub

nawet kilkaset procent, aby produkty otrzymane techniką szczepienia radiacyjnego spełniały swoją funkcję.

Modyfikacja powierzchni za pomocą indukowanego radiacyjnie szczepienia ma kilka zasadniczych zalet, z których najważniejsze to [1, 5, 6]:

- Możliwość kontroli wydajności procesu szczepienia poprzez dobór odpowiedniego źródła promieniowania: gamma lub strumienia wysokoenergetycznych elektronów, a także warunków reakcji, tj. temperatury, czasu, atmosfery reakcji czy metody szczepienia.
- Polimer po szczepieniu nie zawiera inicjatorów chemicznych, co ma szczególne znaczenie w przypadku projektowania polimerów przeznaczonych do zastosowań biomedycznych.
- W przeciwieństwie do metod chemicznych obróbka radiacyjna nie wymaga ogrzewania materiału w celu zainicjowania procesu, dlatego struktura polimeru nie ulega pogorszeniu.

Technika szczepienia radiacyjnego znalazła praktyczne zastosowanie w przemyśle i medycynie. Prace badawcze prowadzone są pod kątem produkcji membran polimerowych, wytwarzania selektywnych adsorbentów czy projektowania polimerów do zastosowań medycznych i biotechnologicznych. Szczególne osiągnięcia w tej dziedzinie mają Japończycy, którzy z powodzeniem wprowadzili na swój rynek kilka produktów szczepionych radiacyjnie.

2. MEMBRANY SZCZEPIONE

Od dawna prowadzone są intensywne badania nad membranami, które mogą być stosowane w bateriach alkalicznych lub ogniwach paliwowych. Jednym z pierwszych osiągnięć w tym zakresie było wytworzenie przez japońskich naukowców (1985 r.) alkalicznych baterii guzikowych, w których separator akumulatorów stanowił polietylen (PE) z zaszczipionym poli(kwasem akrylowym) (PAAc) [7]. W bateriach litowych separatory zwykle wykonane są z poliolefin, gdyż polimery te posiadają bardzo dobre właściwości chemiczne i elektrochemiczne. Mikrooporowate separatory poliolefinowe charakteryzują się niskim powinowactwem do polarnych elektrolitów ciekłych i dobrymi właściwościami termicznymi. Niektóre komercyjne separatory poliolefinowe mają podstawową wadę, a mianowicie mogą kurczyć się w wysokich temperaturach, doprowadzając do bezpośredniego kontaktu pomiędzy elektrodami dodatnią i ujemną. Aby baterie litowe pracowały bezpiecznie, separator polimerowy musi być trwały i nie powinien kurczyć się w podwyższonych temperaturach. Modyfikacja tych materiałów za pomocą szczepienia radiacyjnego pozwoliła rozwiązać ten problem.

Podobne badania przeprowadzili badacze koreańscy, szczepiąc na polietylenie metakrylan metylu (MMA) metodą radiacyjną i uzyskując produkt o znacznie lepszych właściwościach elektrochemicznych niż materiał wyjściowy [8].

Dużo prac poświęconych jest membranom do ogniw paliwowych mogącym stanowić alternatywę dla stosowanych obecnie membran komercyjnych, takich jak: Nafion (firmy DuPont), Aciplex (firmy Asahi Kasei) czy Permion® (firmy RAI Co.). Istotne osiągnięcia w tym zakresie mają naukowcy z Paul Scherrer Institut w Szwajcarii, którzy na poli(tetrafluoroetylenie) (PTFE) zaszczepili pochodną sulfonowanego styrenu, wprowadzając grupę kwasową nadającą PTFE pożądaną przewodność jonową [9]. Włączenie metakrylonitrylu jako komonomeru poprawiło natomiast właściwości barierowe dla gazu w membranie. Szczepienie na PTFE prowadzono przy użyciu wiązki wysokoenergetycznych elektronów. Tak otrzymana membrana wykazała większą trwałość niż najlepsze dostępne na rynku odpowiedniki, a koszty produkcji membrany były niższe o 50-80%. Membrana z PTFE może być stosowana w wodorowych ogniwach paliwowych lub elektrolizerach do produkcji wodoru z wody.

3. SELEKTYWNE ADSORBENTY METALI

Technika radiacyjna znalazła zastosowanie w produkcji selektywnych adsorbentów metali ciężkich, w tym radioizotopów. Intensywne badania w tym zakresie pozwoliły na opracowanie szeregu adsorbentów selektywnych względem uranu, skandu, cezu i innych metali radioaktywnych i ziem rzadkich. Jednym z ważniejszych osiągnięć w zakresie produkcji adsorbentów metali ciężkich mają japońscy naukowcy z Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, którzy, wykorzystując metodę szczepienia radiacyjnego w tzw. post-efekcie, opracowali adsorbenty do odzysku uranu stosowanego do produkcji paliwa jądrowego. W tym celu zainstalowano u wybrzeży Japonii platformy wyposażone w adsorbenty uranu. Po 30 dniach ich pracy wydajność adsorpcji uranu wynosiła 0,5 g U/kg adsorbentu. Następnie platformę zastąpiono adsorbentami w formie splecionych włókien, co umożliwiło zwiększenie wydajności odzysku uranu do ok. 1,5 g U/ kg adsorbentu [10].

Innym przykładem wykorzystania techniki szczepienia radiacyjnego są adsorbenty radioizotopów z wody pitnej. W związku z przedostaniem się do środowiska niebezpiecznych substancji po katastrofie w elektrowni jądrowej w Fukushima w marcu 2011 r. konieczne było pilne opracowanie adsorbentów jonów cezu (^{137}Cs – czas połowicznego rozkładu ok. 30 lat). Naukowcy z Chiba University w trzy miesiące od wypadku przygotowali procedurę wytwarzania metodą szczepienia radiacyjnego włókien adsorbencyjnych na bazie Nylonu 6. Wyniki tych badań wykorzystaly firmy KJK Co. i SUN-ESU Industry Co., produkując w masowej skali selektywne adsorbenty tych jonów [11].

Inne przykłady adsorbentów otrzymanych techniką radiacyjną to: adsorbenty skandu znajdującego się w gorących źródłach, adsorbenty arsenu czy adsorbenty metali wykorzystywane do otrzymywania ultra czystej wody [2, 11].

4. POLIMERY SZCZEPIONE STOSOWANE W MEDYCYNIE I BIOTECHNOLOGII

Z racji różnego przeznaczenia klinicznego polimerów do zastosowań biomedycznych ich powierzchnię modyfikuje się m.in. w celu: polepszenia biokompatybilności z krwią, poprawienia/uniemożliwienia adhezji i wzrostu komórek, kontroli adsorpcji białek, nadania właściwości antybakteryjnych, poprawy odporności na zużycie, polepszenia właściwości transportowych [12].

Modyfikacja powierzchni stosowana jest często w biomateriałach przewidzianych do kontaktu z krwią, gdyż wykazano, że szczepienie niektórych monomerów, np. kwasu metakrylowego, znacznie poprawia atrombogenność polimerów, takich jak: silikony [13], poli(chlorek winylu) [14] czy poliolefiny [15]. Na biomateriałach polimerowych zmodyfikowanych radiacyjnie wiąże się również heparynę [15] i antybiotyki [16] w celu przeciwdziałania infekcjom bakteryjnym. A zatem nanoszenie na powierzchnię polimeru kilku warstw, w tym substancji bioaktywnej mającej bezpośredni kontakt z tkanką, jest metodą wyjątkowo dogodną, a ostatnio coraz szerzej stosowaną, do uzyskania pożądaných właściwości nośnika, implantu lub w celu kontrolowanego uwalniania leków.

Metoda szczepienia radiacyjnego indukowanego wiązką wysokoenergetycznych elektronów została wykorzystana do otrzymania termoczułych podłoży do regeneracji tkanek. Pionierskie badania w tym zakresie prowadził prof. T. Okano z Japonii, który wykorzystał metodę szczepienia radiacyjnego do pokrycia szalek polistyrenowych warstwą poli(*N*-izopropylodakrylamidu) (PNIPAAm) [17]. Poli(*N*-izopropylodakrylamid) jest polimerem termoczułym, zbudowanym z hydrofilowych jednostek amidowych i hydrofobowych jednostek izopropylowych, zmieniającym właściwości hydrofilowe/hydrofobowe w zależności od temperatury. Dla polimeru tego wyznaczono LCST – dolną krytyczną temperaturę rozpuszczania. Dla PNIPAAm rozpuszczonego w wodzie LCST wynosi ok. 32°C [18]. W temperaturze 37°C komórki naniesione na zmodyfikowane za pomocą szczepienia radiacyjnego szalki namnażają się i wzrastają. W celu oddzielenia komórek naczynka umieszczano w temperaturze poniżej 32°C. W tych warunkach szczepiona powierzchnia zmieniała właściwości hydrofobowe na hydrofilowe, ułatwiając oddzielenie komórek od podłoża bez ich uszkodzenia. Produkt pod nazwą handlową *Nunc® UpCell™ Surface cell culture dish* od kilku lat jest komercyjnie produkowany i sprzedawany przez firmę Thermo Fisher Scientific.

Innym przykładem są wprowadzone na rynek japoński w 2002 r. przez firmę EBARA Clean Environment Co. maski antybakteryjne wykonane z włókniny polietylenowej, na której zaszczipiono *N*-winylopirolidon. Tak zmodyfikowany materiał zanurzano w roztworze jodyny, uzyskując jodopowidon (kompleks jodu z poliwinylodpirolidonem), wykazujący właściwości odkażające i dezynfekujące. Ogromne zapotrzebowanie na tego typu maski podczas epidemii świąskiej grypy w 2009 r. skłoniły firmę do zmodernizowania procesu wytwarzania

włókniny. Dzięki temu zwiększono produkcję, uzyskując w ciągu pół roku 130 000 m² materiału stosowanego do produkcji masek antybakteryjnych [19].

LITERATURA

- [1]. Nasef, M.M., & Guven, O. (2012). Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions. *Prog. Polym. Sci.*, 37, 1597-1656.
- [2]. Guven, O. (2016). Established and emerging applications of radiation-induced graft polymerization. In Y. Sun & A.G. Chmielewski (Eds.), *Applications of ionizing radiation in materials processing* (pp. 355-372). Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- [3]. Nasef, M.M., & Hegazy, E.S.A. (2004). Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Prog. Polym. Sci.*, 29(6), 499-561.
- [4]. Gupta, B., Buchi, F.N., & Scherer, G.G. (1994). Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. 1. Influence of synthesis conditions. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 32(10), 1931-1938.
- [5]. Choi, J.H., Jung, C.H., Kim, D.K., & Ganesan, R. (2008). Radiation-induced grafting of inorganic particles onto polymer backbone: A new method to design polymer-based nanocomposite. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 266(1), 203-206.
- [6]. Güven, O., & Sen, M. (1991). Preparation and characterization of poly(N-vinyl 2-pyrrolidone) hydrogels. *Polymer*, 32(13), 2491-2495.
- [7]. Ishigaki, I., Sugo, T., Senoo, K., Machi, S., Okamoto, J., & Okada, T. (1981). Synthesis of ion exchange membrane by radiation grafting of acrylic acid onto polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.*, 18(5-6), 899-905.
- [8]. Gwon, S.J., Choi, J.H., Sohn, J.Y., An, S.J., Ihm, Y.E., & Nho, Y.C. (2008). Radiation grafting of methyl methacrylate onto polyethylene separators for lithium secondary batteries. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 266, 3387-3391.
- [9]. Paul Scherrer Institut. (2013, November). *Fuel cell membrane from the Paul Scherrer Institute better than its commercial counterparts*. Retrieved September 28, 2018 from <https://www.psi.ch/media/fuel-cell-membrane-from-the-paul-scherrer-institute-better-than-its-commercial-counterparts>.
- [10]. Tamada, M. (2009). Technology of uranium recovery from seawater. *J. Jpn. Inst. Energy*, 88, 249-253.
- [11]. Saito, K., Fujiwara, K., & Sugo, T. (2018). Commercial products by radiation-induced graft polymerization. In *Innovative polymeric adsorbents. Radiation-induced graft polymerization* (pp. 169-181). Springer.
- [12]. Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., & Lemons, J.E. (1996). *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. New York: Academic Press.
- [13]. Chapiro, A., Foexmillequant, M., Jendrychowska-Bonamour, A.M., Lerke, Y., Sadurni, P., & Domurado, D. (1980). Polymers with improved short-term hemocompatibility obtained by radiation grafting of n-vinylpyrrolidone onto silicone-rubber. *Radiat. Phys. Chem.*, 15(2-3), 423-427.

-
- [14]. Singh, J., Ray, A.R., Singhal, J.P., & Singh, H. (1990). Radiation-induced graft-copolymerization of methacrylic-acid on to poly(vinyl chloride) films and their thrombogenicity. *Biomaterials*, *11*(7), 473-476.
- [15]. Kwon, O.H., Nho, Y.C., & Chen, J. (2003). Surface modification of polypropylene film by radiation-induced grafting and its blood compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.*, *88*(7), 1726-1736.
- [16]. Abdolahifard, M, Bahrami, S.H., & Malek, R.M.A. (2011). Surface modification of PET fabric by graft copolymerization with acrylic acid and its antibacterial properties. *ISRN Org. Chem.*, *2011*.
- [17]. Yamada, N., Okano, T., Sakai, H., Karikusa, F., Sawasaki, Y., & Sakurai, Y. (1990). Thermo-responsive polymeric systems; control of attachment and detachment of cultured cells. *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, *11*, 571-576.
- [18]. Schild, H.G. (1992). Poly(*N*-isopropylacrylamide) – experiment, theory and application. *Prog. Polym. Sci.*, *17*(2), 163-249.
- [19]. Aoki, S., Fujiwara, K., Sugo, T., & Suzuki, K. (2013). Antimicrobial fabric adsorbed iodine produced by radiation-induced graft polymerization. *Radiat. Phys. Chem.*, *84*, 242-245.

TWORZYWA SAMONAPRAWCZE. UTWARDZANIE KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH Z UŻYCIEM PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO

Jarosław Sadło

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

W ubiegłych dziesięcioleciach polimery stały się podstawowym materiałem do wytwarzania produktów, takich jak: tworzywa sztuczne, gumy, folie, włókna, farby. Ogromne zapotrzebowanie wymusiło prowadzenie prac, których celem było zwiększenie ich niezawodności i maksymalnej żywotności, a także opracowanie nowej klasy materiałów polimerowych, które są w stanie przywrócić funkcjonalność produktu po uszkodzeniu lub zmęczeniu. Jest to szczególnie ważne, gdy materiały znajdują się w niedostępnych miejscach, takich jak: przestrzeń kosmiczna, instalacja jądrowa, sprzęt podwodny itp. Dotychczas wytwarzano takie materiały metodami chemicznymi. W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) podjęto próby wytworzenia żywic epoksydowych o właściwościach samonaprawczych z użyciem promieniowania jonizującego.

Proces naprawczy w przypadku materiałów polimerowych samonaprawczych przebiega trzyetapowo, bardzo podobnie do procesu biologicznego. W przypadku uszkodzenia pierwszą reakcją jest wyzwolenie lub uruchomienie, które następuje prawie natychmiast po uszkodzeniu. Drugą reakcją jest transport materiałów do obszaru, w którym ma miejsce pęknięcie, co również dzieje się bardzo szybko. Trzecią reakcją jest naprawa chemiczna, której przebieg zależy od rodzaju mechanizmu naprawy (polimeryzacja, splątanie, odwracalne sieciowanie). Te samonaprawcze materiały można podzielić na trzy grupy: materiały na bazie kapsulek, materiały naczyniowe i materiały wewnętrzne.

Z perspektywy molekularnej tradycyjne polimery ulegają mechanicznemu uszkodzeniu poprzez rozerwanie wiązań sigma. Podczas gdy nowsze polimery mogą pękać w inny sposób, tradycyjne polimery ulegają zniszczeniu przeważnie przez homolityczne lub heterolityczne rozerwanie wiązań. Do czynników determinujących wydajność uszkodzeń polimeru należą: rodzaj naprężenia, właściwości chemiczne polimeru, rodzaj rozpuszczalnika i jego udział oraz temperatura. Z perspektywy makromolekularnej uszkodzenia wywołane stresem na poziomie molekularnym prowadzą do większych uszkodzeń zwanych mikro-

pęknięciami. Powstaje mikropęk zniszczeń, w którym sąsiadujące łańcuchy polimerowe zostały uszkodzone, co ostatecznie prowadzi do osłabienia włókna jako całości.

Przykładem rozkładu homolitycznego może być zastosowanie jako dodatku rodników np. DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu) czy PMNB (penta-metylnitrosobenzenu). W wyniku rozpadu łańcucha polimerowego powstają dwa rodniki, które mogą rekombinować, aby naprawić uszkodzenie, lub mogą zainicjować inne rozszczepienia homolityczne. Rozszczepienia te mogą z kolei doprowadzić do większego uszkodzenia. W czasie postawiania uszkodzeń heterolitycznych pojawiają się produkty kationowe i anionowe, które mogą rekombinować w celu naprawy uszkodzeń, mogą być zubożone przez rozpuszczalnik lub mogą reagować z pobliskimi łańcuchami polimerów, prowadząc do dalszych uszkodzeń. Niektóre polimery ulegają uszkodzeniu w nietypowy sposób, np. z wytworzeniem wiązań π . W polimerach supramolekularnych, zbudowanych z monomerów oddziałujących niekowalencyjnie (np. wiązania wodorowe czy siły van der Waalsa), naprężenia mechaniczne prowadzą do zerwania wiązań i rozdzielania monomerów, a tym samym do rozkładu polimerów.

Mechanizmy samonaprawy polimerów można podzielić na wewnętrzne i zewnętrzne. W systemie wewnętrznym materiał jest z natury zdolny do przywrócenia swojej integralności. Na ogół wymagany jest impuls zewnętrzny do zainicjowania procesu samonaprawy, np. termiczny, elektryczny, fotostymulacja itp. Można wyróżnić pięć głównych wewnętrznych strategii samonaprawy. Pierwsza oparta jest na reakcjach odwracalnych, a najczęściej stosowana jest jej odmiana na bazie reakcji Dielsa-Aldera (DA) i retro-Dielsa-Aldera (rDA). Druga strategia polega na samoutwardzaniu w matrycach termoutwardzalnych poprzez wprowadzanie topliwych dodatków termoplastycznych. Zastosowanie temperatury pozwala na ponowne rozproszczenie dodatków termoplastycznych w pęknięciach, powodując blokowanie mechaniczne. Polimerowe blokady na bazie dynamicznych wiązań supramolekularnych lub jonomerów stanowią odpowiednio trzecią i czwartą strategię. Oddziaływania supramolekularne i klastry jonometryczne są generalnie odwracalne i działają jak odwracalne wiązania krzyżowe, dzięki czemu mogą zapewnić polimerom zdolność samonaprawy. Ostatnia strategia to alternatywna metoda osiągnięcia samoistnego wyleczenia na drodze dyfuzji cząsteczkowej.

Wśród przykładów polimerów samonaprawczych z udziałem reakcji odwracalnych najbardziej obiecująca ze względu na odwracalność termiczną wydaje się być reakcja Dielsa-Aldera i jej analog retro-Dielsa-Aldera. Ogólnie biorąc, monomer zawierający grupy funkcyjne, takie jak furan lub maleimid, tworzy w sposób specyficzny dwa wiązania węgiel-węgiel i konstruuje polimer w reakcji DA. Ten polimer, po ogrzaniu, rozkłada się do pierwotnych jednostek monomerowych poprzez reakcję rDA, a następnie ulega ponownej polimeryzacji po ochłodzeniu lub w warunkach, które początkowo były stosowane do wytworzenia polimeru. W ciągu ostatnich kilku dekad badano dwa rodzaje

odwracalnych polimerów: (i) polimery, w których grupy boczne, takie jak grupy furanowe lub maleimidowe, sieciują się poprzez kolejne reakcje sprzęgania DA; (ii) polimery, w których wielofunkcyjne monomery łączą się ze sobą w wyniku kolejnych reakcji sprzęgania DA.

W usieciowanych polimerach matryca polimerowa tworzy się poprzez sieciowanie bocznych grup z liniowych tworzyw termoplastycznych. Na przykład Saegusa i in. wykazali odwracalne sieciowanie zmodyfikowanej poli(N-acetylenoiminy) zawierającej maleinowe lub furanokarbonyłowe boczne grupy. Wymieszano dwa komplementarne polimery, aby uzyskać wysoce usieciowany materiał w wyniku reakcji DA jednostek furanu i maleimidu w temperaturze pokojowej, ponieważ usieciowany polimer jest bardziej stabilny termodynamicznie niż poszczególne materiały wyjściowe. Jednakże po ogrzewaniu polimeru do temperatury 80°C przez dwie godziny w rozpuszczalniku polarnym dwa monomery odtworzyły się poprzez reakcję rDA, co wskazuje na rozerwanie polimerów. Było to możliwe, ponieważ energia cieplna dostarczyła wystarczającą ilość energii, aby przekroczyć barierę energetyczną i uzyskać dwa monomery. Chłodzenie dwóch wyjściowych monomerów lub uszkodzonego polimeru do temperatury pokojowej przez 7 dni spowodowało naprawę i przekształcenie w polimer.

Odwracalna reakcja DA/rDA nie ogranicza się do polimerów na bazie furan-maleimid, co wykazali w swojej pracy Schiraldi i in. Pokazali oni odwracalne sieciowanie polimerów zawierających grupę antracenu z maleimidami. Jednak odwracalna reakcja wystąpiła tylko częściowo po podgrzaniu do 250°C ze względu na konkurencyjną reakcję rozkładu.

Polimery na bazie tiolu mają wiązania dwusiarczkowe, które można odwracalnie sieciować poprzez utlenianie i redukcję. Podczas redukcji mostki dwusiarczkowe (SS) w polimerze pękają, co powoduje powstawanie monomerów, jednak w warunkach utleniania tiole (SH) każdego monomeru tworzą wiązanie dwusiarczkowe, sieciując materiały wyjściowe z wytworzeniem polimeru. Chujo i in. wykazali powstawanie odwracalnego usieciowanego polimeru na bazie tiolu z zastosowaniem poli(N-acetylenoetyliny).

W układach zewnętrznych materiały naprawcze oddziela się od otaczającego polimeru, zamykając je w mikrokapsułkach lub sieciach naczyń kapilarnych, które po uszkodzeniu/pęknięciu materiału uwalniają swoją zawartość do przestrzeni pęknięcia, reagując i umożliwiając przywrócenie funkcjonalności materiału. Podczas gdy polimery oparte na kapsułkach naprawiane są tylko w takim stopniu, w jakim uwolnią się z kapsułek czynniki naprawcze, system naczyń kapilarnych może być połączony jednowymiarowo, dwuwymiarowo lub trzywymiarowo i po uszkodzeniu jednej z kapilar sieć może zostać uzupełniona przez zewnętrzne źródło lub inny kanał, który nie został uszkodzony. Zewnętrzne materiały samonaprawcze mogą osiągnąć skuteczność naprawy ponad 100%, nawet gdy uszkodzenia są duże.

Zasadniczo systemy na bazie kapsułek polegają na tym, że środki naprawcze są zamknięte w odpowiednich mikrostrukturach, które rozrywają się w momencie tworzenia się pęknięć, co prowadzi do przywrócenia właściwości materiału. Jeżeli ściany kapsułek są zbyt grube, mogą one nie pęknąć przy uszkodzeniu polimeru, natomiast jeśli są zbyt cienkie, mogą pękać przedwcześnie. Aby proces naprawy zachodził w temperaturze pokojowej i aby reagenty pozostały w stanie monomerycznym w kapsułce, do polimeru dodawany jest katalizator. Katalizator obniża barierę energetyczną reakcji i umożliwia monomerowi polimeryzację bez dodatku ciepła. Kapsułki, często wykonane z wosku, w których umieszczono monomer i katalizator, są ważne dla zachowania separacji, dopóki pęknięcie nie umożliwi reakcji. W układzie kapsułka-katalizator kapsułkowany środek naprawczy jest uwalniany do matrycy polimerowej i wchodzi w reakcję z obecnym już w matrycy katalizatorem. Podczas projektowania tego rodzaju materiałów istnieje wiele wyzwań. Reaktywność katalizatora musi być zachowana nawet po zamknięciu w wosku. Dodatkowo monomer musi wypływać z pękniętej kapsułki z wystarczającą szybkością (mieć wystarczająco małą lepkość), aby pokryć całą szczelinę przed polimeryzacją, gdyż w innym przypadku nie zostanie osiągnięta pełna zdolność naprawcza. Wreszcie katalizator musi szybko rozpuszczać się w monomerze, aby skutecznie reagować i zapobiegać dalszemu zwiększaniu się pęknięcia. Podobne strategie można zastosować w układach kapilar 1D, 2D i 3D.

Taki proces został pokazany dla dicyklopentadienu (DCPD) i katalizatora Grubbsa (benzylideno-bis (tricykloheksylofosfino) dichlororutenu). Zarówno DCPD, jak i katalizator Grubbsa są osadzone w żywicy epoksydowej. Sam monomer jest względnie niereaktywny i polimeryzacja nie zachodzi. Gdy mikro-pęknięcie dosięga kapsułki zawierającej DCPD, jak i katalizatora, monomer jest uwalniany z mikrokapsułki i wchodzi w kontakt z odsłoniętym katalizatorem, na którym monomer ulega metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ang. ring opening metathesis polymerization, ROMP). Obecność katalizatora pozwala na obniżenie bariery energetycznej (energii aktywacji), a reakcja polimeryzacji może przebiegać w temperaturze pokojowej. Tak otrzymany polimer pozwala na uzyskanie materiału kompozytowego o wytrzymałości do 67% jego poprzedniej wartości.

Katalizator Grubbsa jest dobrym wyborem dla tego typu układu, ponieważ jest niewrażliwy na powietrze i wodę, a zatem wystarczająco wytrzymały, aby zachować reaktywność w materiale. Główną wadą jest koszt. Wykazano, że użycie większej ilości katalizatora oznacza wyższy stopień naprawy. Ruten jest dość kosztowny, co sprawia, że jest niepraktyczny w zastosowaniach komercyjnych.

W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej rozwijana jest koncepcja opracowania materiałów o właściwościach samonaprawczych z użyciem promieniowania jonizującego. W przeszłości badane były procesy utwardzania żywic epoksydowych z wykorzystaniem promieniowania. Żyvice po napromienio-

waniu charakteryzowały się wysoką temperaturą przejścia szklistego, porównywalną z żywicami utwardzanymi termicznie wytrzymałością na ścinanie i korzystnymi parametrami mechanicznymi. Zwiększona wytrzymałość i niezwykle długotrwała stabilność sprawiają, że żywice te nadają się do użytku w trudnych i degradujących warunkach przez wiele lat. W celu uzyskania materiału dobrej jakości zwykle stosuje się fotoinicjator o stężeniu poniżej 1%. Ostateczny produkt wykazuje lepsze właściwości niż żywice na bazie utwardzaczy aminowych. Polimeryzacja z wykorzystaniem akceleratora ma pewne ograniczenia z powodu określonej penetracji wiązki elektronów. Gdy jednak zastosuje się promieniowanie gamma lub promieniowanie rentgenowskie nawet masywne produkty mogą być utwardzane. Procesy radiacyjne mogą więc być stosowane w przypadku dużych konstrukcji w przemyśle lotniczym, transporcie lub w przemyśle morskim. Dawka niezbędna do osiągnięcia całkowitego utwardzenia żywic jest około dziesięciokrotnie niższa w przypadku napromieniowania gamma niż w przypadku napromieniowania wiązką elektronów. Ogólnie biorąc, ponieważ utwardzanie obejmuje reakcje łańcuchowe, dawka wymagana dla tego procesu jest zwykle niższa niż w przypadku typowego sieciowania polimeru wskutek rekombinacji rodnikowej. Promieniowanie gamma jest uważane za odpowiednie do utwardzania, jednak ze względu na niską szybkość dawkowania proces ten zajmuje dużo więcej czasu niż obróbka wiązką elektronów.

Napromieniowanie gamma przeprowadzono w komorze Gamma Cell 5000 przy szybkości dawkowania 6 kGy/h. Zastosowano kationowy inicjator IPB do polimeryzacji kilku żywic na bazie bisfenolu. Słabo związane z anionem protony, wytwarzane w sposób ciągły podczas ekspozycji na promieniowanie jonizujące, uczestniczą w inicjacji egzotermicznej reakcji łańcuchowej. Równocześnie z postępem reakcji rośnie faza szklista (witryfikacja), ograniczając szybkość polimeryzacji, co ostatecznie powoduje zakończenie procesu ze względu na problemy z dyfuzją.

W charakterze napelniacza ze zdolnością naprawy mikrouszkodzeń matrycy wytypowano mikrokapsułki z żywicy mocznikowo-formaldehydowej, o średnicy 50-300 μm , zawierające różne rodzaje ciekłych żywic epoksydowych. W celu oszacowania efektów związanych z pochłanianiem energii promieniowania przez ścianki komory i absorpcją przez żywicę przeprowadzono pomiary termiczne dla komory wypełnionej żywicą epoksydową wolną od inicjatora i dla różnych żywic zawierających 1% wag. inicjatora IPB. Diagramy wskazują, że nawet po 6 h temperatura w obciążonej komorze jest niższa niż 45°C, jeśli żywica nie zawiera inicjatora. Na podstawie tych wyników przyjęto, że efekty promieniowania jonizującego w większości przypadków inicjują polimeryzację w obecności inicjatora. Wniosek ten potwierdzono badaniami DSC, które wykazały intensywne utwardzanie termiczne układu powyżej 170°C.

Wykonano prace eksperymentalne i opracowano procedurę wytwarzania mikrokapsulek z żywicy mocznikowo-formaldehydowej napelnionych różny-

mi rodzajami żywic epoksydowych, w tym związkiem modelowym – eterem diglicydowym bisfenolu A (DGEBA). Otrzymanie takich mikrokapsulek udokumentowano zdjęciami SEM. Obecność we wnętrzu zsyntetyzowanych kapsulek żywicy epoksydowej potwierdzono po mechanicznym ich zgnieceniu w moździerz i usieciowaniu ich zawartości przez dodanie utwardzacza typu wieloaminy.

Przeprowadzono wstępne testy wytrzymałości mechanicznej kształtek przy niewielkiej prędkości odkształcania próbek (1 mm/min). Wyniki tych badań nie dają jednak jednoznacznej informacji na temat występowania efektu samonaprawy usieciowanej matrycy w trakcie jej niszczenia podczas testów wytrzymałościowych i ten problem wymaga dalszych prac eksperymentalnych.

Przeprowadzone w IChTJ badania pozwoliły zaproponować samonaprawiający się system usieciowanych żywic epoksydowych. Ciekła żywica epoksydowa jako materiał naprawczy jest wprowadzana w postaci mikrokapsulek do utwardzonej żywicy epoksydowej. Środek naprawczy uwalnia się po uszkodzeniu mikrokapsulek. Polimeryzacja środka naprawczego następuje przez kontakt z wbudowanym katalizatorem, wiążąc powierzchnie pęknięć.

Warunki niezbędne do konstrukcji materiału samonaprawczego są następujące:

- Inicjator nie może reagować z żywicą epoksydową mikrokapsulek podczas utwardzania.
- Ścianki mikrokapsulek powinny być chemicznie obojętne i odporne na ciepło.
- Środek naprawczy z mikrokapsulek powinien być zdolny do polimeryzacji w kontakcie z inicjatorem zdyspergowanym w usieciowanej żywicę.
- Podczas produkcji substraty powinny być niewrażliwe na podwyższone temperatury.

Biorąc pod uwagę te warunki, w przeszłości proponowano układy środków naprawczych do żywic epoksydowych, takie jak dicyklopentadien i katalizator Grubbsa (wysoka cena), lub stosowanie dużego nadmiaru typowych wielofunkcyjnych amin używanych do utwardzania, co prowadziło do pogarszania właściwości żywicy epoksydowej.

Zaproponowana metoda wytwarzania materiału samonaprawczego spełnia wymienione wyżej warunki oraz jest tania i prosta. Inaktywowany IPB nie reaguje z żywicami epoksydowymi, jest stabilny w kontakcie z matrycą do 170°C i po napromieniowaniu reaguje z grupami epoksydowymi w temperaturze pokojowej z wysokim stopniem konwersji. Jako modelowy materiał naprawczy zastosowano DGEBA. Przeprowadzone w IChTJ pierwsze próby uzyskania mikrokapsulek na bazie żywicy mocznikowo-formaldehydowej skutkują stosunkowo dużym rozkładem cząstek.

AKTUALNE MOŻLIWOŚCI STOSOWANIA OBRÓBKI RADIACYJNEJ W POLSCE I JEJ PERSPEKTYWY

Zbigniew Zimek

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

1. WSTĘP

Akceleratory cząstek elementarnych opracowywano i budowano dla potrzeb badań naukowych od początku lat trzydziestych ubiegłego wieku. W połowie lat pięćdziesiątych wdrożono technologie radiacyjne wykorzystujące strumień szybkich elektronów do prowadzenia procesu sterylizacji radiacyjnej i sieciowania materiałów polimerowych. Zbudowane ponad 3 tysiące akceleratorów dla potrzeb badań i wdrożeń w zakresie techniki radiacyjnej. Obecnie budowane akceleratory charakteryzują się odpowiednią dla danego procesu energią elektronów i mocą wiązki, które zapewniają uzyskanie wymaganej wydajności procesu. Pozwala to zminimalizować koszty i budować instalacje przystosowane do warunków produkcyjnych. Współczesne akceleratory przemysłowe mogą przyspieszyć wiązkę elektronów w zakresie energii 0,15-10 MeV o mocy do kilkuset kilowatów. Dolna granica jest określona zbyt małym zasięgiem przy niskich energiach elektronów. Natomiast wyższe energie są limitowane zjawiskiem promieniotwórczości wzbudzonej.

Do zasadniczych zalet akceleratorów stosowanych do obróbki radiacyjnej materiałów polimerowych zaliczyć należy:

- dużą intensywność strumienia elektronów dającą możliwość ograniczenia czasu ekspozycji, co zmniejsza efekty degradacji materiałów;
- określony zasięg elektronów pozwalający optymalizować wykorzystanie wiązki elektronów;
- małą strefę napromieniowania;
- łatwość zmiany parametrów akceleratora i kontrolę procesu;
- możliwość wyłączenia urządzenia z sieci zasilającej.

Wiele krajów, w tym Polska, jest w stanie budować akceleratory. Ciągły postęp w rozwoju konstrukcji akceleratorów przemysłowych jest powodowany ogólnym rozwojem technicznym, a także koniecznością przystosowania budowanych urządzeń akceleratorowych do wymagań stawianych urządzeniom przemysłowym zarówno pod względem technicznym, jak i ekonomicznym.

Warto dodać, że obecny poziom techniczny akceleratorów nie tylko spełnia większość wymagań techniki radiacyjnej, ale również stymuluje rozwój tej dziedziny, umożliwiając zwiększenie skali procesów czy też zmniejszenie kosztów.

2. STATUS I TENDENCJE ROZWOJOWE TECHNOLOGII RADIACYJNYCH

Strumień przyspieszonych elektronów uformowany w wiązkę o określonej mocy i wymiarach geometrycznych stał się narzędziem do wykonywania prac niedostępnych dla tradycyjnych technologii obróbki materii. Jednym z przykładów przemysłowych zastosowań wiązki elektronów są technologie radiacyjne. Poza technologiami umożliwiającymi otrzymywanie nowych materiałów poprzez zmianę ich własności fizycznych i chemicznych w wyniku oddziaływania wiązką elektronów, duże znaczenie ma proces sterylizacji radiacyjnej. W tym przypadku wykorzystuje się zdolność wiązki elektronów do unieszkodliwiania bakterii i drobnoustrojów chorobotwórczych, co pozwala na sterylizację radiacyjną utensyliów medycznych jednorazowego użytku. Po raz pierwszy zastosowano akcelerator do przemysłowej sterylizacji jeszcze w połowie lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. W późniejszym okresie niezwykle dynamicznie rozwinęła się technologia radiacyjnej modyfikacji polimerów. Oprócz sterylizacji radiacyjnej i radiacyjnej modyfikacji polimerów opanowano m.in. takie radiacyjne procesy technologiczne, jak: modyfikacja półprzewodników, dezynsekcja ziarna, obróbka produktów żywnościowych, usuwanie zanieczyszczeń z fazy gazowej i wodnej, higienizacja osadów ściekowych. Najogólniej technologie te można podzielić na trzy kategorie:

- uznane technologie radiacyjne wdrożone na skalę przemysłową;
- technologie radiacyjne wdrażane w warunkach przemysłowych;
- rozwijane technologie (procesy) radiacyjne.

Uznane technologie radiacyjne

Sterylizacja radiacyjna

Sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych jednorazowego użytku bazuje na zdolności promieniowania jonizującego do zabijania patogennych mikroorganizmów. Mechanizm tego procesu jest związany z nieodwracalnym uszkodzeniem błon komórkowych oraz z zakłócaniem procesu replikacji (m.in. powstaniem niereperowalnych, podwójnych pęknięć nici DNA). Do sterylizacji radiacyjnej po raz pierwszy wykorzystano promieniowanie jonizujące w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy to firma Ethicon zastosowała liniowy akcelerator elektronów (6 MeV, 4 kW) do sterylizacji nici chirurgicznych. Od tego czasu sterylizacja radiacyjna rozwija się bardzo szybko i jest metodą wyjaławiania szerokiego asortymentu produktów medycznych, np. strzykawek i igieł, nici chirurgicznych, materiałów implantacyjnych i tkanek, zestawów anestetycznych i transplantacyjnych, sprzętu do inhalacji i dia-

liz, materiałów opatrunkowych, ubrań chirurgicznych, kosmetyków itp. Obecnie w 46 krajach na świecie pracuje blisko 200 instalacji przeznaczonych do sterylizacji radiacyjnej. Zdecydowana ich większość posiada źródła kobaltowe. Do prowadzenia sterylizacji radiacyjnej wykorzystuje się blisko 60 akceleratorów. Instalacje radiacyjne pokrywają ok. 50% światowego zapotrzebowania na ten rodzaj usług. Zapotrzebowanie to ciągle wzrasta nie tylko z uwagi na rosnące potrzeby w tym zakresie, ale także ze względu na wyraźną tendencję odchodzenia od stosowania tlenku etylenu. Rośnie asortyment wyrobów medycznych jednorazowego użytku sterylizowanych radiacyjnie i coraz powszechniejsze staje się stosowanie technologii radiacyjnej do sterylizacji przeszczepów, farmaceutyków (szczególnie surowców pochodzenia naturalnego, np. ziół, surowców kopalnych), materiałów opakowaniowych i kosmetyków. Polskie normy dopuszczające zanieczyszczenia mikrobiologiczne w kosmetykach są bardzo zbliżone do norm farmakopealnych.

Sieciowanie polimerów

Radiacyjna modyfikacja polimerów polega na wytworzeniu pożądaných zmian w napromieniowanym materiale. Do najbardziej znaczących zmian, jakie może wywołać w polimerze promieniowanie, świadomie wykorzystywanych w technologii radiacyjnej należą: sieciowanie (wytworzenie wiązań poprzecznych w łańcuchach polimerowych), degradacja (rozerwanie wiązań zarówno w łańcuchu głównym polimeru, jak i w łańcuchach bocznych) oraz indukowanie rodników wykorzystywanych w procesach późniejszych przemian. Stosowaniu promieniowania jonizującego towarzyszy: tworzenie się różnych produktów gazowych (H_2 , CH_4 , CO), tworzenie się różnego rodzaju wiązań podwójnych pomiędzy atomami węgla, cyklizacja (tworzenie się wewnętrznych wiązań) oraz utlenianie w obecności powietrza lub tlenu.

Sieciowanie przekształca liniowy polimer w trójwymiarową cząsteczkę. W wyniku tego zwiększa się wyraźnie masa cząsteczkowa, zmniejsza się rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, polepszają się właściwości mechaniczne i własności termiczne, a także pojawia się zjawisko pamięci kształtu. Degradacja powoduje zmniejszenie masy cząsteczkowej, a zmiany właściwości fizycznych polimeru są odwrotne niż w przypadku sieciowania. Proces ten zastosowano praktycznie do teflonu, który po degradacji radiacyjnej jest wykorzystywany do produkcji środków poślizgowych w postaci proszku. Natomiast proszek znalazł zastosowanie jako smar odporny termicznie. Proces radiacyjny pozwolił zagospodarować odpady teflonu. Sieciowanie i degradacja są procesami, które zachodzą jednocześnie. Jednakże, który proces przeważa, zależy od struktury polimeru. W tabeli 1 podano zastosowania radiacyjnej modyfikacji polimerów.

Obecnie ok. 400 akceleratorów jest wykorzystywanych w przemyśle do prowadzenia radiacyjnej modyfikacji polimerów. Do jej podstawowych zalet należą: oszczędność miejsca i energii, łatwość kontroli i sterowania procesem, szeroki zakres polimerów, możliwość obróbki produktów wielowarstwowych.

Tabela 1. Radiacyjna modyfikacja polimerów

Rodzaj technologii	Uwagi
Modyfikacja izolacji przewodów i kabli	sieciowanie izolacji kablowych z PE i PCV do pracy w podwyższonej temperaturze, agresywnym środowisku chemicznym lub gdy wymagane są specjalne właściwości mechaniczne
Wyroby termokurczliwe	rury, taśmy, płyty, złącza
Obróbka granulatów i proszków polimerowych	zmiana właściwości reologicznych (wyższy wskaźnik płynięcia, zmniejszony wskaźnik rozkładu mas, ograniczony skurcz)
Polimery o podwyższonych właściwościach termicznych	rury do ogrzewania podłogowego i dostarczania ciepłej wody do pracy ciągłej w temperaturze 110°C
Wulkanizacja	wstępna obróbka opon samochodowych, rękawiczki, balony, katetery, przerwatywy
Pianki	pianki o zamkniętych porach z polipropylenu dla przemysłu samochodowego ze względu na ich stabilność temperaturową
Materiały kompozytowe	polimeryzacja warstwowych elementów konstrukcyjnych

Obróbka powierzchniowa

Radiacyjna obróbka powierzchniowa jako proces przemysłowy została zastosowana w końcu lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Jednym z bardziej rozpowszechnionych zastosowań tej metody jest utwardzanie pokryć powierzchni drewnianych. Modyfikuje się pokrycia wielowarstwowe, składające się np. z warstwy laminatowej, papieru dekoracyjnego i warstwy lakieru. Warstwa laminatu i lakier są utwardzane w procesie obróbki radiacyjnej jednocześnie. Obróbka powierzchniowa prowadzona w skali masowej stanowi drugie pod względem wielkości przemysłowe zastosowanie techniki radiacyjnej (po sieciowaniu poliolefinowych rur i kabli). Ma ona kilka zalet w stosunku do metod obróbki termochemicznej: mniejsze zużycie energii (obróbce radiacyjnej podlega powierzchnia materiału), kilkakrotnie mniejsze urządzenia do obróbki, krótszy czas trwania obróbki (kilka sekund), proces przebiega w temperaturze pokojowej, mniejsze straty monomerów i rozpuszczalników, większa wytrzymałość na wilgoć, odporność na czynniki chemiczne, zdecydowanie mniejsze zagrożenie ekologiczne.

Jako przykłady zastosowania radiacyjnej obróbki powierzchniowej można wymienić:

- folie antymgielne (specjalne pokrycia z tworzyw na lustra),
- folie antystatyczne (przezroczyste pokrycia o właściwościach antystatycznych przeznaczone na opakowania wyrobów elektrycznych i elektronicznych),
- nośniki magnetyczne (obróbka magnetycznych pokryć na taśmach przeznaczonych do kaset video i dyskietek komputerowych),

- metalizowany papier (nalepki, opakowania papierosów, dekoracyjny papier opakowaniowy),
- metalizowane folie (ochronne pokrycia powierzchni metalizowanych stosowanych jako płachty ochronne, zabezpieczające przed zmianami atmosferycznymi np. przez alpinistów i grotolarzy),
- karty telefoniczne (odporne na zadrapania pokrycia na bazie polichloru winylu),
- palety drewniano-cementowe (pokrycia palet stosowanych w budownictwie),
- palety drewniane (pokrycia na meble i drzwi),
- kafelki gipsowe (pigmentowane pokrycia kafelków przeznaczonych do dekoracji wnętrz budynków),
- materiały drukowane (utwardzanie farb i nadruków lakierowanych na materiałach opakowaniowych).

W przemyśle drukarskim obróbka radiacyjna znalazła zastosowanie do utwardzania farb i lakierów w technikach offsetowych. Na początku 1991 r. w 42 przypadkach procesy walcowo-offsetowe były zintegrowane z akceleratorami elektronów, z tego w 34 przypadkach z akceleratorami typu Electrocurtain. Akceleratory te pracują w zakresie energii 0,15-0,17 MeV, a ich wydajność wynosi 10,0-12,5 MGy m/min. W ostatnich latach pojawiła się konkurencja w postaci metod opartych na silnych źródłach UV.

Szczególną odmianą obróbki powierzchniowej jest szczepienie radiacyjne stosowane do modyfikacji właściwości powierzchniowych materiałów polimerowych. Proces ten został wdrożony w umiarkowanym stopniu na skalę przemysłową do wytwarzania materiałów biokompatybilnych, membran jonowymiennych oraz separatorów stosowanych w bateriach.

Radiacyjna modyfikacja struktury materiałów

Wprowadzone w sposób kontrolowany defekty sieci, pułapki, zjonizowane zanieczyszczenia zmieniają w sposób istotny właściwości obrabianego radiacyjnie materiału. Dotyczy to przede wszystkim takich technologii radiacyjnych, jak: modyfikacja materiałów półprzewodnikowych, barwienie szkła, obróbka kamieni jubilerskich w celu nadania pożądanego zabarwienia, utwardzanie narzędzi.

Technologie radiacyjne wdrażane w warunkach przemysłowych

Radiacyjna obróbka żywności

Obróbka radiacyjna produktów żywnościowych jest stosowana w celu:

- dezynsekcji,
- opóźnienia dojrzewania i starzenia się owoców i warzyw,
- hamowania kiełkowania,
- przedłużenia okresu trwałości łatwo psujących się produktów spożywczych,
- higienizacji przypraw.

Usuwanie zanieczyszczeń gazowych

„Kwaśne deszcze” spowodowane przez zanieczyszczenie powietrza tlenkami azotu (NO_x) i dwutlenkiem siarki (SO_2), które dostają się do atmosfery

z elektrociepłowni węglowych i fabryk, stanowią w wielu krajach poważny problem. Radiacyjne oczyszczanie gazów odlotowych zawierających dwutlenek siarki i tlenki azotu pozwala jednocześnie usunąć oba czynniki zanieczyszczające. W latach 1974-1977 proces oczyszczania gazów badano w stacji pilotowej zbudowanej przez Ebara Co., w której jako źródło promieniowania wykorzystywano akcelerator elektronów typu transformatorowego (0,75 MeV, 45 kW), wyprodukowany przez Nissin-High Voltage Co. W pierwszej wersji eksperymentów SO_2 i NO_x usuwano w postaci kwasów siarkowego i azotowego lub nitrozylosiarkowego. W drugiej wersji dodawano amoniak, otrzymując w efekcie proszkowe produkty $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, które mogą być stosowane jako nawozy. W Polsce zbudowano instalację pilotową usuwania NO_x i SO_2 za pomocą wiązki elektronów w elektrociepłowni Kawęczyn w Warszawie (moc wiązki – 100 kW, energia elektronów – 0,7 MeV, przepływ spalin – do 20 000 Nm^3/h) oraz instalację przemysłową w elektrociepłowni Pomorzany w Szczecinie (moc wiązki – 1200 kW, energia elektronów – 0,8 MeV, przepływ spalin – 270 000 Nm^3/h).

Biomateriały

Biomateriałami określa się wszystkie rodzaje materiałów i wyrobów przeznaczonych do funkcjonowania w kontakcie z żywą tkanką i/lub płynami ustrojowymi. Mogą to być materiały i urządzenia stosowane zewnętrznie bądź wszczepiane do organizmu. Zakres stosowania biomateriałów wciąż się rozszerza i obecnie obejmuje: instrumenty inwazyjne (np. cewniki), implantowane aparaty, zewnętrzne urządzenia z przepływem krwi pacjenta, implantowane elementy struktury organizmu (stawy biodrowe, kolanowe, zęby), implantowane części organów (zastawki serca, soczewki wewnątrzgałkowe) i substytuty tkanek miękkich (naczynia krwionośne, ścięgna, skóra).

Metoda radiacyjna jest wykorzystywana do otrzymywania tworzyw wszechpialnych. Z punktu widzenia biogodności materiału podstawową zaletą modyfikacji tworzyw sztucznych metodą radiacyjną jest możliwość uniknięcia stosowania inicjatorów chemicznych polimeryzacji lub sieciowania. Zastosowanie techniki radiacyjnej pozwala na wieloparametryczne wpływanie na strukturę produktu, dzięki połączeniu wpływu dawki promieniowania i wpływu substancji, w środowisku której prowadzona jest reakcja. Przez właściwy dobór tych dwóch elementów uzyskuje się wpływ zarówno na mikrostrukturę, np. stopień krystaliczności, jak i na strukturę fizyczną, np. porowatość tworzywa.

Istotna jest także możliwość zastosowania techniki radiacyjnej w technologii szczipienia tworzyw sztucznych. Wykorzystuje się to do modyfikacji powierzchni przeznaczonych do kontaktu z tkankami biorcy. Ma to szczególne znaczenie w produkcji sztucznych naczyń krwionośnych, gdzie warunkiem funkcjonalności naczynia jest uniknięcie krzepnięcia krwi na powierzchni zastosowanego tworzywa. Prowadzenie procesu radiacyjnego w bardzo niskich temperaturach (< 100°C) pozwala łączyć implant z substancjami czynnymi, jak np. enzymy, które mogą podlegać inaktywacji w podwyższonej temperaturze.

Spośród wielu materiałów stosowanych w kontakcie z żywym ustrojem coraz szersze zastosowanie znajdują hydrożele. Wykazują one na ogół dobrą biogodność w kontakcie z krwią i płynami ustrojowymi oraz żywymi tkankami. Stąd są stosowane w formie soczewek kontaktowych, opatrunków poparzeniowych, membran do hemodializy itp. Wytwarzanie hydrożeli przez radiacyjne sieciowanie polimerów rozpuszczonych w wodzie jest procesem ekologicznie przyjaznym, łatwo wykonalnym w skali przemysłowej.

Rozwijane technologie radiacyjne

Higienizacja osadów ścieków komunalnych

W wielu miejscach na świecie szybki rozwój rolnictwa i przemysłu wraz ze znacznym wzrostem populacji spowodował, że powstał problem oczyszczania ścieków miejskich i przemysłowych. Pierwszym etapem oczyszczania osadów ścieków komunalnych jest ustanie się ścieku, tzn. oddzielenie osadu od wody (5-8% części nierozpuszczalnych, 92-95% H₂O). Osad może być użyty jako nawóz, ale wcześniej musi być przeprowadzona jego higienizacja, ponieważ zawiera on duże ilości bakterii, wirusów i pasożytów. Wykazano, że dawka 2-3 kGy zabija więcej niż 99,9% bakterii zawartych w osadzie ściekowym i powoduje niemal całkowicie zniszczenie robaków. Dawki tego rzędu stosowano w stacji komercyjnej wybudowanej koło Monachium i nieco wyższe (4 kGy) – w stacji pilotowej zlokalizowanej koło Bostonu. Wyższe dawki (do 10 kGy) są wymagane do inaktywacji bardziej odpornych radiacyjnie organizmów, odpowiedzialnych za choroby przenoszone drogą pokarmową.

Wykorzystanie obróbki radiacyjnej w procesie wiskozowym

Wiskoza jest celulozą przekształconą we włókna. Wiskozę można otrzymać z pulpy celulozowej. Zasadniczym problemem przy produkcji wiskozy jest obniżenie stopnia polimeryzacji pulpy celulozowej. Obróbka radiacyjna wpływa na strukturę krystaliczną celulozy, co powoduje wzrost aktywacji celulozy i prowadzi do redukcji stosowania rozpuszczalników i innych chemikaliów. Korzyści wynikające ze zwiększenia aktywacji celulozy poprzez wstępne napromieniowanie wiązką elektronową pulpy są następujące:

- obniżenie zużycia CS₂ o 20% lub więcej na tonę otrzymanej wiskozy,
- obniżenie zużycia NaOH i H₂SO₄ o ok. 5%,
- obniżenie emisji CS₂ o 12% i H₂S o ok. 3%,
- obniżenie zużycia energii o ok. 10%.

Istotnym i bardzo korzystnym efektem obróbki radiacyjnej jest wydatne zmniejszenie zagrożenia ekologicznego związanego z produkcją wiskozy.

Przetwarzanie materiałów pochodzenia roślinnego

Produkcja glukozy z odpadów zawierających celulozę polega na wytworzeniu pulpy, napromieniowaniu jej dawką ok. 10 kGy i poddaniu krótkiemu procesowi kwaśnej hydrolizy w wysokiej temperaturze. Wydajność otrzymania glukozy tą metodą wynosi ok. 50% i jest ok. 10% wyższa od wydajności metody, w której nie stosuje się promieniowania. W wielu krajach prowadzone są zaawansowane badania nad konwersją materiałów odpadowych

pochodzenia roślinnego na cukier i alkohol przy wykorzystaniu metody radiacyjnej.

Radiacyjna modyfikacja biomateriałów

Technologia ta obejmuje materiały biokompatybilne (polimery do kontaktu z krwią i do zastosowania jako przeszczepy) oraz materiały biofunkcyjne (nośniki leków, materiały inteligentne). Do wytwarzania biomateriałów stosuje się sieciowanie, szczepienie powierzchniowe i sterylizację radiacyjną. Zastosowanie techniki radiacyjnej i technologii hydrożeli pozwala przedłużyć okres działania materiałów czynnych biologicznie (np. systemy hydrożelowe uwalniające leki w specyficznych miejscach organizmu, przeznaczone do leczenia chorób nowotworowych) i w efekcie osiągnąć korzyści medyczne, a w przypadku wykorzystania tej techniki i technologii w warunkach przemysłowych – również ekonomiczne.

3. KRAJOWE POTRZEBY W ZAKRESIE WYKORZYSTANIA AKCELERATORÓW PRZEMYSŁOWYCH

Praktyczne działania w zakresie chemii i techniki radiacyjnej z wykorzystaniem akceleratorów rozpoczęto w kraju z chwilą oddania do eksploatacji w Instytucie Badań Jądrowych (IBJ, obecnie Instytut Chemii i Techniki Jądrowej – IChTJ) pierwszego akceleratora elektronów o energii 5-13 MeV i mocy wiązki 9 kW. Po raz pierwszy przyspieszono strumień elektronów w tym akceleratorze 17 stycznia 1971 r. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej jest obecnie jedną z wiodących na świecie jednostek naukowych w zakresie technologii radiacyjnych. Aktualnie dysponuje znaczącą bazą aparaturową (5 akceleratorów elektronów). Posiada stacje pilotowe: radiacyjnej obróbki polimerów, radiacyjnego utrwalania żywności, radiacyjnej sterylizacji sprzętu medycznego jednorazowego użytku i przeszczepów oraz instalację laboratoryjną do badań w zakresie radiacyjnego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z gazów spalinowych. Można przyjąć, że w Polsce zainstalowano co najmniej 24 akceleratory elektronów stosowane w badaniach w zakresie techniki radiacyjnej oraz pracujących w przemyśle, gdzie wiązka elektronów jest wykorzystywana w procesie obróbki radiacyjnej.

Efektom prac nad radiacyjną modyfikacją polimerów było opracowanie unikatowej metody orientacji rur termokurczliwych, a także zbudowanie szeregu urządzeń wchodzących w skład linii technologicznej do otrzymywania rur termokurczliwych. W 1984 r. technologię wytwarzania rur termokurczliwych wdrożono na skalę przemysłową w Zakładach Urządzeń Technologicznych w Człuchowie, gdzie obecnie pracują dwa akceleratory elektronów. W IChTJ opracowano również technologię otrzymywania taśm termokurczliwych. Aktualnie w pilotowej stacji radiacyjnej obróbki polimerów IChTJ trwają

prace nad wdrożeniem na skalę przemysłową technologii radiacyjnej modyfikacji kabli i przewodów elektrycznych.

Od połowy 1975 r. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej jest zaangażowany w radiacyjną sterylizację wyrobów medycznych jednorazowego użytku w asortymencie obejmującym obecnie kilkadziesiąt różnych wyrobów, takich jak: odzież chirurgiczna, cewniki, pojemniki bakteriologiczne, zakraplacze do oczu a także przeszczepy biostatyczne (kości, skóra) na potrzeby banku tkanek. W 1993 r. uruchomiono w IChTJ Stację Sterylizacji Radiacyjnej wyposażoną w akcelerator Elektronika (10 MeV, 15 kW mocy wiązki) i urządzenia transportowe, umożliwiające sterylizację do 50 mln. szt. wyrobów medycznych rocznie.

W 1991 r. uruchomiono pilotową stację usuwania SO_2 i NO_x z gazów powstających w procesie spalania węgla. W stacji zainstalowano dwa akceleratory o energii 0,7 MeV i mocy wiązki 100 kW. Instytut był zaangażowany we wdrożenie tej technologii radiacyjnej w Elektrociepłowni Pomorzany, gdzie uruchomiono instalację przemysłową, w której zainstalowano cztery akceleratory o energii elektronów 0,8 MeV i mocy wiązki 300 kW każdy.

Tabela 2. Akceleratory elektronów zainstalowane w kraju i przeznaczone do zastosowań na skalę masową w zakresie techniki radiacyjnej

Typ akceleratora	Miejsce i rok uruchomienia	Energia i moc wiązki	Uwagi
LAE 13/9 liniowy UHF	IChTJ, Warszawa, 1971	5-13 MeV, 9 kW	badania podstawowe i aplikacyjne, obróbka radiacyjna
IŁU 6 rezonansowy	ZUT Człuchów, 1984	0,5-2 MeV, 20 kW	produkcja rur termokurczliwych
IŁU 6 rezonansowy	IChTJ, Warszawa, 1988	0,5-2 MeV, 20 kW	instalacja pilotowa obróbki radiacyjnej
PILOT liniowy UHF	IChTJ, Warszawa, 1990	10 MeV, 1 kW	obróbka radiacyjna żywności
ELW 3A transformatorowy	EC Kawęczyn, Warszawa, 1991	0,5-0,7 MeV, 2 x 50 kW	dwa akceleratory, radiacyjne usuwanie zanieczyszczeń
ELEKTRONIKA liniowy UHF	IChTJ, Warszawa, 1992	10 MeV, 15 kW	sterylizacja radiacyjna
ELEKTRONIKA liniowy UHF	IChTJ, Warszawa, 1992	10 MeV, 10 kW	obróbka żywności
NHV transformatorowy	EC Pomorzany, Szczecin, 2002	0,8 MeV, 4 x 300 kW	cztery akceleratory, radiacyjne usuwanie zanieczyszczeń
IŁU 10 rezonansowy	RADPOL S.A., Człuchów, 2009	5 MeV, 50 kW	radiacyjna obróbka wyrobów termokurczliwych

W IChTJ pracuje pilotowa stacja radiacyjnej obróbki żywności wyposażona w liniowy akcelerator elektronów Elektronika o energii 10 MeV i mocy

wiązki 10 kW. W tabeli 2 wymieniono akceleratory elektronów zainstalowane w kraju i przeznaczone do zastosowań w zakresie techniki radiacyjnej na masową skalę.

4. PODSUMOWANIE

W związku z rozpowszechnieniem technologii radiacyjnych na świecie i znaczącym postępem w rozwoju technologii akceleratorowych wzrasta liczba zastosowań i wdrożeń przemysłowych procesów radiacyjnych. Istotnym czynnikiem tego wzrostu jest relatywny spadek cen akceleratorów, szczególnie widoczny dla urządzeń dużej mocy, które są wykorzystywane na potrzeby ochrony środowiska. Korzyści techniczne i ekonomiczne spowodowały, że technologie radiacyjne na trwałe wprowadzono do praktyki przemysłowej. Na przykład sterylizacja radiacyjna, mimo że od jej wprowadzenia na skalę przemysłową upłynęło ponad 60 lat, nie straciła nic ze swoich zalet. Powszechne wprowadzenie techniki akceleratorowej umożliwia znaczne zwiększenie produkcji przy zmniejszonych kosztach.

Tabela 3. Technologie radiacyjne przewidziane do wdrożeń przemysłowych

Proces radiacyjny	Energia elektronów	Moc wiązki	Użytkownik	Uwagi
Sterylizacja radiacyjna	10 MeV	20-50 kW	przemysł	*
Modyfikacja polimerów	0,3 MeV	50-100 kW	przemysł	**
Zastosowania w ochronie środowiska	0,8-2 MeV	100-400 kW	oczyszczalnia ścieków	*

* Znaczne możliwości wdrożeń w stosunkowo krótkim okresie czasu

** Najbardziej prawdopodobne wdrożenia

Podobne tendencje (na odpowiednio mniejszą skalę) obserwuje się również w Polsce. W tabeli 3 przedstawiono najbardziej prawdopodobne wdrożenia przemysłowe w kraju. Przedstawiona lista przewidywanych wdrożeń przemysłowych w zakresie techniki radiacyjnej nie wyklucza pojawienia się innych, przynoszących znaczne korzyści techniczne i ekonomiczne technologii. Sprzyja temu obecnie otwarty model gospodarczy i znaczenie rachunku ekonomicznego w ocenie wyników działań o charakterze produkcyjnym. Do takich właśnie technologii można zaliczyć radiacyjną obróbkę celulozy. W najbliższym okresie większe szanse wdrożenia w Polsce mają technologie, których przydatność została już potwierdzona w innych krajach.

ASPEKTY EKONOMICZNE WYKORZYSTYWANIA TECHNIK RADIACYJNYCH

Zbigniew Zimek

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

1. WYKORZYSTANIE AKCELERATORÓW W TECHNICIE RADIACYJNEJ

Przyjmuje się, że do chwili obecnej zbudowano ok. 46 000 różnego typu akceleratorów przeznaczonych do zastosowań w nauce, medycynie i przemyśle. Z tej liczby ok. 3000 urządzeń znalazło zastosowanie w technice radiacyjnej, która wykorzystuje wiązkę elektronów jako narzędzie do inicjowania pożądanych reakcji chemicznych czy modyfikacji materiałów, a także wykorzystuje biobójcze działanie promieniowania jonizującego. Stosunkowo często stosuje się akceleratory elektronów do obróbki radiacyjnej materiałów polimerowych oraz sterylizacji radiacyjnej. Ponadto opracowano wiele innych technologii, takich jak modyfikacja przyrządów półprzewodnikowych, zmiana zabarwienia szkła i kamieni półszlachetnych czy modyfikacja powierzchniowa. Ta ostatnia obejmuje takie procesy, jak utwardzanie powłok lakierniczych, szczepienie czy obróbkę radiacyjną w procesie drukowania (tabela 1). Ogromne możliwości upowszechnienia ma radiacyjna obróbka produktów żywnościowych czy zastosowanie wiązki elektronów w procesach związanych z ochroną środowiska (uzdatnianie osadów ściekowych, usuwanie zanieczyszczeń z gazów odlotowych).

Praktyczne wykorzystanie akceleratorów w technologii radiacyjnej datuje się od połowy lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Od tego czasu nastąpił znaczący rozwój technologii akceleratorowej. Obecnie trwają prace nad budową akceleratorów o mocy wiązki sięgającej megawatów (zastosowanie do ochrony środowiska) oraz budową zwartych urządzeń charakteryzujących się niską energią i dużą mocą wiązki (zastosowanie do obróbki powierzchniowej). Jednocześnie kontynuowane są prace, których celem jest podniesienie sprawności elektrycznej akceleratorów, obniżenie ich ceny oraz podniesienie niezawodności. Działania te mają w założeniach podnieść efektywność ekonomiczną procesów radiacyjnych.

Tabela 1. Przemysłowe wykorzystanie akceleratorów elektronów w technice radiacyjnej

Proces	Zakres stosowania
Modyfikacja polimerów	kable i przewody elektryczne, wyroby termokurczliwe, wytwarzanie opon samochodowych, pianki polimerowe, sztuczna skóra, folie do powlekania i pakowania
Sterylizacja/dezynsekcja	sterylizacja wyrobów medycznych, higienizacja przypraw, dezynsekcja ziarna
Ochrona środowiska	oczyszczanie gazów odlotowych, oczyszczanie wody, ścieków i osadów
Inne	obróbka powierzchniowa, półprzewodniki, kompozyty ceramiczne

Jednym z dwóch podstawowych parametrów akceleratorów elektronów wykorzystywanych w technice radiacyjnej jest energia elektronów, która określa ich zasięg w obrabianym materiale, a tym samym wymiary geometryczne produktu. W pewnym uproszczeniu można przyjąć, że zasięg jest określony wzorem:

$$\text{zasięg [g/cm}^2\text{]} = 0,37 (\text{energia elektronów [MeV]} - 0,2)$$

przy jednostronnym napromieniowaniu i założeniu równości dawki na powierzchni produktu i jego spodzie. Zasięg elektronów, a więc energia elektronów, jednoznacznie określa gabaryty produktu przy założonej jego gęstości.

Drugim z podstawowych parametrów jest moc średnia wiązki elektronów, która wyznacza wydajność procesu przy założonym poziomie dawki. Wydajność procesu określa zależność:

$$\text{wydajność [kg/h]} = 3600 (\text{moc wiązki [kW]})(\text{współczynnik wykorzystania wiązki}) / (\text{dawka [kGy]})$$

Tabela 2. Graniczne osiągi dla akceleratorów elektronów stosowanych w procesach radiacyjnych

Parametr	Typ akceleratora		
	bezpośredni DC	UHF 100-200 MHz	liniowy 1,3-9,3 GHz
Prąd średni wiązki	< 2 A	< 100 mA	< 30 mA
Energia elektronów	0.05-5 MeV	0.3-10 MeV	2-10 MeV
Moc wiązki	~500 kW	700 kW	150 kW
Sprawność elektryczna	60-80%	20-50%	10-20%

Oba wymienione wyżej parametry muszą być uwzględniane przy wyborze typu i możliwości technicznych akceleratora elektronów przeznaczonego do realizacji konkretnej technologii radiacyjnej, ponieważ jedynie optymalizacja doboru energii i mocy wiązki pozwoli na osiągnięcie korzystnych wskaźników

ekonomicznych. Oczywiście lista kryteriów jest znacznie dłuższa, gdyż cena urządzenia wpływa na poziom kosztów inwestycyjnych, a zużycie energii elektrycznej – na poziom kosztów eksploatacyjnych. Wymiary akceleratora mają istotny wpływ na wielkość i zagospodarowanie budynku, zaś niezawodność akceleratora, określająca jego dostępność do wykonywania zadań produkcyjnych, na efekty ekonomiczne. W tabeli 2 przedstawiono graniczne osiągi dla urządzeń wykorzystywanych obecnie w procesach radiacyjnych.

2. ASPEKTY EKONOMICZNE

Wyroby modyfikowane radiacyjnie muszą spełniać wszystkie kryteria przydatności zgodnie z oczekiwaniami rynku, a jednocześnie technologie radiacyjne muszą wykazać się lepszymi wskaźnikami techniczno-ekonomicznymi w porównaniu do technologii konwencjonalnych. Stąd konieczność optymalizacji decyzji inwestycyjnych, głównie z uwagi na wysokość kosztów związanych z zakupem akceleratora. Mimo że zbudowano wiele odmiennych konstrukcji akceleratorowych o szerokiej gamie możliwości technicznych, to jedynie kilka z tych urządzeń pozwala z powodzeniem wdrożyć określoną technologię radiacyjną, zapewniając optymalne dopasowanie możliwości technicznych akceleratora do wymagań stawianych przez obróbkę radiacyjną danego wyrobu. Optymalizacja decyzji inwestycyjnych przy wdrażaniu techniki radiacyjnej obejmuje:

- zagadnienia finansowe (koszty inwestycyjne, eksploatacyjne, kapitałowe),
- zagadnienia techniczne (energia elektronów, moc wiązki, niezawodność, zużycie energii elektrycznej),
- zagadnienia organizacyjne (liczba zmian, prace pomocnicze, serwisowanie),
- zagadnienia technologiczne (charakterystyka produktu, wykorzystanie wiązki elektronów),
- ocenę maksymalną akceptowalnej dawki / kosztu usługi.

Źródła ograniczenia efektywności inwestycji akceleratorowej to: niepełne wykorzystanie wiązki elektronów; wybór między tym co można w danej sytuacji organizacyjnej a tym co jest aktualnie możliwe; ograniczone zasoby finansowe; brak możliwości spełnienia wymogów zapewnienia jakości; ograniczona elastyczność instalacji z uwagi na przyjętą technologię; ograniczona elastyczność instalacji z uwagi na warunki eksploatacji. Ograniczenia wynikające z wyboru akceleratora odnoszą się do podejmowanych decyzji określających: wydajność przy pracy na jedną zmianę vs. wydajność przy zwiększonej liczbie zmian, elastyczność vs. efektywność, koszty inwestycyjne vs. koszty eksploatacyjne, optymalizacja kosztów vs. optymalizacja parametrów technicznych, koszty przewidywane vs. koszty rzeczywiste.

W tabeli 3 przedstawiono podstawowe elementy składające się na koszt jednej godziny pracy akceleratora z wiązką elektronów. Jak łatwo zauważyć,

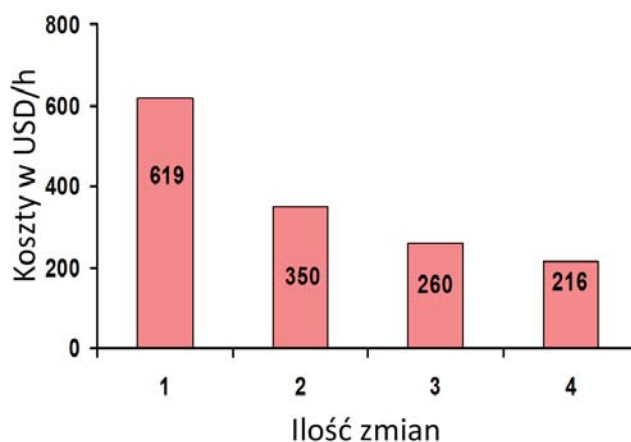
jego względny wzrost powodują koszty stałe. Jak to wygląda w praktyce pokazano na rys. 1, wykonanym na podstawie danych z fabryki wytwarzającej kable.

Tabela 3. Elementy składowe kosztu jednej godziny pracy akceleratora z wiązką elektronów

Rodzaj kosztów	Udział kosztów [%]	
	1000 h	2000 h
Budynek z wyposażeniem	34,0	26,6
Praca	18,2	28,6
Administracja	18,2	14,3
Akcelerator	16,9	13,2
Naprawy	7,6	11,9
Transporter	2,4	2,0
Energia elektryczna	1,5	2,4
Instalacja i uruchomienie	1,2	1,0

Analiza kosztów instalacji radiacyjnej obejmuje koszty kapitałowe (inwestycyjne) oraz koszty eksploatacyjne. W skład kosztów kapitałowych wchodzi:

- koszty bezpośrednie (przygotowanie stanowiska, np. prace rozbiórkowe, konstrukcja budynku, ściany osłonowe, fundamenty, instalacje i urządzenia elektryczne, np. transformator, instalacje rurowe, sanitarne, sprzężone powietrze, wyposażenie i armatura budynku, wyposażenie technologiczne),
- koszty pośrednie (zarządzanie projektem, prace projektowe, pozwolenia i obowiązkowe testy, instalacja, uruchomienie i walidacja, rezerwa).



Rys. 1. Zależność kosztu pracy akceleratora z wiązką elektronów od liczby zmian eksploatacyjnych

Do kosztów eksploatacyjnych zaliczane są:

- koszty zmienne (robocizna – obsługa, nadzór, elektryczność, woda, sprężone powietrze, materiały, części zamienne, nieplanowany serwis, koszty składowania i przetwarzania odpadów);
- koszty stałe (koszty administracyjne z narzutami, ubezpieczenie, amortyzacja, kredyt, wymagane opłaty licencyjne, planowany serwis, wymagane testy i pomiary kalibracyjne, opłaty gruntowe, podatki).

Koszt zakupu akceleratora jest zależny przede wszystkim od rodzaju konstrukcji, mocy wiązki, a także od polityki cenowej producenta. Szacunkowe koszty 1 W mocy wiązki w akceleratorach o odmiennej konstrukcji są następujące:

- akceleratory transformatorowe (niskie i średnie energie elektronów): 3-30 \$/W,
- akceleratory rezonansowe (średnie i wysokie energie elektronów): 20-50 \$/W,
- akceleratory liniowe w.c.z. (średnie i wysokie energie elektronów): 50-150 \$/W.

Szacunkowe koszty kapitałowe dla instalacji radiacyjnej w stosunku do ceny zakupu akceleratora elektronów są następujące:

- osłony biologiczne i wentylacja: 15%,
- budynek z armaturą: 30%,
- wyposażenie technologiczne: 20%,
- system kontroli procesu: 5%,
- projekt techniczny i zezwolenia: 10%,
- instalacja i walidacja: 10-20%,
- amortyzacja (10 lat): 10%,
- koszt prac serwisowych (stałe/zmienne): 3-5%.

Można przyjąć, że między kosztem zakupu akceleratora (K_z) a kosztem inwestycyjnym instalacji radiacyjnej (K_i) zachodzi poniższa zależność:

$$K_i \approx 2,2 K_z$$

Istotnym parametrem ekonomicznym wpływającym na wielkość stałych kosztów eksploatacyjnych jest roczny koszt amortyzacji określony wzorem:

$$K_a = K_i \{i / [1 - (1 + i)^{-n}]\}$$

Tabela 4. Czynniki wpływające na okres zwrotu kosztów inwestycyjnych instalacji radiacyjnej wyposażonej w akcelerator elektronów

Scenariusz	Opis	Okres zwrotu w latach
Zakładany	zgodnie z planem	5
Niska cena usługi	-20%	8
Dłuższy czas pracy	4800 h/rok	4
Krótszy czas pracy	3200 h/rok	7
Niska wydajność	-20%	6
Wyższe koszty inwestycyjne	+10%	6
Opóźnione uruchomienie	3 miesiące	6

gdzie: K_i – koszt inwestycyjny, i – oprocentowanie kapitału [%], n – okres przydatności instalacji [lata].

Jeśli przyjmiemy, że oprocentowanie kapitału jest na poziomie 8%, a okres przydatności instalacji wynosi 15 lat, to rata amortyzacji w skali roku wyniesie 11,7% kosztów inwestycyjnych. Przyjmując analogicznie wartości 8% i 5 lat, to rata amortyzacji wzrośnie do 25%. Pełna amortyzacja poniesionych kosztów inwestycyjnych zależy od szeregu czynników przedstawionych w tabeli 4. Istotny wpływ na okres zwrotu kosztów inwestycyjnych instalacji radiacyjnej wyposażonej w akcelerator elektronów mają: terminowość ukończenia inwestycji, niska cena usługi, dłuższy lub krótszy czas pracy z wiązką w stosunku do zakładanego w projekcie, mniejsza od zakładanej wydajność procesu.

Tabela 5. Ekonomiczne parametry instalacji sterylizacji radiacyjnej

Koszty inwestycyjne [k\$]		
Akcelerator	700	
Transporter	100	
Budynek z wyposażeniem	1400	
Instalacja i uruchomienie	50	
Łącznie	2250	
Koszty eksploatacyjne zależne od łącznego czasu pracy z wiązką elektronów [k\$]		
Czas pracy	1000 h	2000 h
Obsługa pożyczki	180	180
Administracja	60	60
Praca	60	120
Naprawy i części zamienne	25	50
Energia elektryczna	5	10
Łącznie	330	420
Koszty eksploatacji zależne od łącznego czasu pracy z wiązką elektronów		
Czas pracy	1000 h	2000 h
Wydajność (objętość)	4800 m ³	9600 m ³
Wydajność (opakowanie 0,05 m ³)*	96 unit/h	96 unit/h
Koszt jednej godziny	330 \$	210 \$
Koszt jednostkowy	3,44 \$	2,19 \$

* Wymiary opakowania zbiorczego: 48 x 56 x 20 cm

W tabeli 5 przedstawiono zestawienie ekonomicznych parametrów instalacji sterylizacji radiacyjnej pozwalające na określenie rzeczywistych kosztów jednostkowych obróbki radiacyjnej.

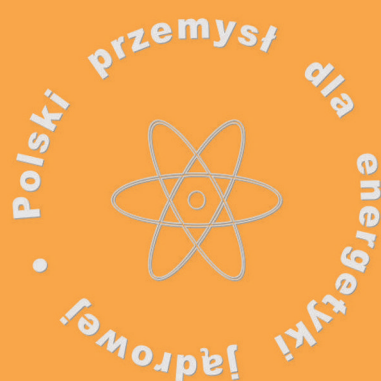
3. PODSUMOWANIE

Rozwój technologii akceleratorów stosowanych w technice radiacyjnej jest dobrze widoczny w dłuższej skali czasowej. Obecnie szczególnie intensywnie kontynuowane są prace mające na celu podniesienie sprawności elektrycznej akceleratorów, obniżenie ich ceny oraz podniesienie niezawodności. Zapewne w niedalekiej przyszłości możliwy będzie transfer technologii z obszaru akceleratorów badawczych stosowanych w fizyce wysokich energii, co pozwoli na konstrukcję innowacyjnych urządzeń, a tym samym poszerzenie oferty oraz zakresu możliwości technicznych i cenowych. Należy zaznaczyć, że oprócz energii elektronów i mocy średniej wiązki podstawowymi kryteriami decydującymi o przydatności danej konstrukcji akceleratora w technice radiacyjnej są: cena, sprawność elektryczna, gabaryty.

Koszty inwestycyjne, koszty eksploatacyjne i niezawodność instalacji mają pierwszoplanowe znaczenie dla działań, których celem jest wypracowanie zysku. Nie akcelerator jako urządzenie, ale optymalne parametry wiązki elektronów przystosowane do charakterystyki produktu warunkują sukces przy wdrażaniu określonej technologii radiacyjnej. Innymi słowy, instalacja radiacyjna musi spełniać wymagania stawiane przez daną technologię. Inwestorzy są zainteresowani obniżką kosztów, dlatego nowe technologie zwiększające dochody z inwestycji są zawsze poszukiwane. Jednak nowe technologie przed upowszechnieniem muszą być sprawdzone w warunkach przemysłowych i szeroko akceptowane. W związku z tym praktyczne wprowadzenie nowych technologii akceleratorowych wymaga wielu lat i rozeznania rynku. Oceniając dotychczasowy rozwój techniki radiacyjnej, należy zauważyć, że:

- Parametry wiązki elektronów stosowane w akceleratorach przemysłowych pozwalają na prowadzenie procesu obróbki radiacyjnej dla większości aktualnie modyfikowanych radiacyjnie produktów.
- Ochrona środowiska jest dziedziną, w której w przyszłości nastąpi znaczący wzrost liczby zastosowań technologii radiacyjnej (wykorzystanie akceleratorów do oczyszczania wody, ścieków, gazów odlotowych).
- Dostępność różnorodnych akceleratorów elektronów w szerokim zakresie energii (40 keV-10 MeV) pozwoli na wzrost liczby przemysłowych zastosowań.

Konieczne jest prowadzenie nieustannych wysiłków dla zwiększenia zrozumienia przydatności technologii radiacyjnych, której wdrażanie może być ważnym czynnikiem rozwoju przemysłu. W obecnych warunkach współpraca z przemysłem staje się warunkiem inicjowania i rozwijania badań aplikacyjnych niezbędnych przy opracowaniu nowych technologii radiacyjnych.



ISBN 978-83-946412-1-4