

■ Wojciech Głuszewski,
Adiunkt, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Zastosowania radiolizy polimerów w energetyce

Słowo radioliza (przez analogię do elektrolizy) wprowadziła do nauki Maria Skłodowska-Curie. Termin ten oznacza obecnie ogół procesów chemicznych wywołanych działaniem promieniowania jonizującego na materię. W przypadku radiolizy węglowodorowych tworzyw polimerowych głównym produktem gazowym jest wodór (H_2). W miejscu oderwania atomu wodoru, który w formie cząsteczkowej bezpowrotnie opuszcza materiał powstaje wolny rodnik.

W atmosferze powietrza to chemiczne reaktywne indywiduum jest natchmiast atakowane przez tlen, zapoczątkowując proces postradiacyjnej oksydegradacji. W wielu przypadkach rodniki mogą również rekombinować, tworząc wiązania poprzeczne. Polimer w zależności od stosunku wydajności degradacji do trójwymiarowego sieciowania może w wyniku radiacyjnej obróbki polepszać, bądź obniżać właściwości użytkowe.

Składowiska odpadów promieniotwórczych

Jeżeli w repozytorium odpadów promieniotwórczych składowane są naturalne i sztuczne tworzywa polimerowe, to w wyniku działania emitowanego przez radioizotopy promieniowania jonizującego wydziela się H_2 . Powstaje pytanie: czy w perspektywie wieloletniego działania składowiska zjawisko to może mieć

znaczenie z punktu widzenia zagrożenia wybuchem? Instytut Chemii i Techniki Jądrowej brał udział w badaniach prowadzonych pod tym kątem na zlecenie Los Alamos National Laboratory. Prace miały związek z eksploatacją WIPP (Waste Isolation Pilot Plant), pilotażowego geologicznego zakładu składowania odpadów promieniotwórczych, znajdujące-

unieszkodliwiania na powierzchni zajmuje obszar 16 mil kwadratowych (41,5 km²). Rozpoczął on działalność w 1999 r. i przyczynił się w pierwszej kolejności do likwidacji 22 tymczasowych przechodniów promieniotwórczych odpadów z okresu zimnej wojny.

Do analizy chemicznej zastosowano specjalnie przygotowany dla tych celów

” Wydajność wydzielania wodoru jest również cenną informacją z punktu widzenia radiacyjnej modyfikacji polimerów

go się około 26 mil (42 km) na wschód od miejscowości Carlsbad w Nowym Meksyku. Szacuje się, że mogłyby one bezpiecznie pozostawać w składowisku nawet przez 10 000 lat. Okres zbierania odpadów przewidziano wstępnie na 35 lat. Głębokie na 655 m podziemne repozytorium zbudowane zostało w soli kamiennnej w latach 80. ub. w. Cały zakład

chromatograf gazowy Shimadzu 2014, z kolumną pakowaną i detektorem cieploprzewodnościowym. Gazem nośnym był argon. W celu symulacji dużych dawek promieniowania (okres składowania do 10 000 lat), próbki organicznych materiałów napromieniowywano wiązką prostą lub przemiętą elektronów przyspieszanych w akceleratorze elek-



Fot. 1. Próbkę soli z podziemnego składowiska odpadów promieniotwórczych w Carlsbadzie. Ich wiek szacowano na 225 mln lat. Skoro sól nie została w tym czasie wymyta, to można przyjąć z dużym prawdopodobieństwem, że repozytorium nie będzie przez najbliższe kilkadziesiąt tysięcy lat narażone na działanie wody

tronów o energii 10 MeV i mocy 10 kW. Wydajności radiolitycznie wydzielanego wodoru (GH_2) oznaczano w $\mu\text{mol/J}$. Inaczej mówiąc, w liczbie cząsteczek H_2 na jeden dżul (J) pochłoniętej energii promieniowania. Aby ocenić faktyczne zagrożenie związane z emisją produktów gazowych powstających w wyniku działania promieniowania jonizującego, należałoby znać dokładną zawartość radioizotopów w każdym opakowaniu, temperaturę w pojemniku, masę i rodzaj składowanych związków chemicznych. Uniwersalne podanie chemoradiacyjnych wydajności pozwala na szacunkowe wyliczenia uwzględniające jeszcze czas i skalę przedsięwzięcia. Z doświadczeń chemii radiacyjnej polimerów można rekomendować stosowanie raczej związków aromatycznych, których wydajności radiolizy są o dwa rzędy mniejsze w porównaniu ze związkami alifatycznymi, np. polietylenem.

Sieciowanie kabli i przewodów elektrycznych

Wydajność wydzielania wodoru jest również cenną informacją z punktu widzenia radiacyjnej modyfikacji polimerów. W pewnym przybliżeniu (po pomnożeniu przez dwa) opisuje ona liczbę powstających w wyniku działania promieniowania jonizującego makroradników, które inicjują wtórne procesy sieciowania i degradacji. Jest to istotne zagadnienie np. z punktu widzenia eksploatacji kabli i przewodów elektrycznych w elektrowniach jądrowych. Szacuje się, że w otoczeniu jednego reaktora zainstalowanych jest ok. 1000 km różnego typu kabli. Aktualne wymogi bezpieczeństwa, jak również wysokie koszty operacji, nie pozwalają na ich wymianę w czasie pracy EJ przewidywanej na 40-60 lat. Dlatego przy projektowaniu EJ uwzględnia się czynniki środowiskowe, na jakie narażo-

ne będą przewody elektryczne w czasie tak długiej eksploatacji, jak również przewiduje wszystkie możliwe nagłe niekorzystne zmiany warunków pracy będące skutkiem ewentualnych awarii. Uważa się, że największy udział w degradacji kabli mają czynniki termiczne. Powodują one niekorzystne zmiany strukturalne pogarszające właściwości mechaniczne i izolacyjne. Istotny udział w modyfikacji kabli ma również promieniowanie gamma towarzyszące przemianom jądrowym zachodzącym w reaktorze. Szacuje się, że w trakcie eksploatacji elektrowni jądrowej całkowita dawka pochłonięta przez kabel może sięgać od 30 do ponad 50 kGy.

Paradoksalnie izolacje kabli i przewodów dzięki zjawisku sieciowania mogą w zakresie dawek do 120 kGy podnieść walory użytkowe. Jak już było powiedziane, obróbka radiacyjna powoduje zmniejszenie ilości wodoru w tworzywie polimerowym, co między innymi przekłada

się na: wzrost odporności na działanie wysokich temperatur, przeciążeń przewodów, wzrost odporność na płomień, ścieranie, chemikalia, itd. Sieciowanie zapobiega skutkom zwarcia (izolacja nie ulega stopieniu). Podczas kontaktu z płomieniem nie pali się i nie kapie, a także nie rozprzestrzenia ognia. Izolacja może być cieńsza. Surowcem do prawie wszystkich PEX (polietylen sieciowany) jest LDPE (Low Density Polyethylene).

Rodzaj polimeru	G [$\mu\text{mol}/\text{J}$]
PP pierwotny	0,40
PP izotaktyczny	0,26
PE	0,42
Parafil	0,34
NBR N33	0,12
Therban A3407	0,14
Polystyren	0,008

Tab. 1. Porównanie wydajności radiolitycznej emisji wodoru z przykładowych alifatycznych poliolefin i aromatycznego polistyrenu

Wiązania poprzeczne powodują, że polimer (PE) z termoplastu zmienia się w elastomer. Zaletą technologii radiacyjnych jest możliwość modyfikacji wyrobu już po jego uformowaniu. Sieciowanie nie wymaga stosowania nadtlenu i łatwo je kontrolować wielkością dawki promieniowania. Eksperymentalnie można dobrać optymalny dla końcowych właściwości tworzywa czas przebywania pod wiązką elektronów. Sieciowanie można przeprowadzić również chemicznie, z użyciem np. nadtlenu dikumylu w trakcie wytłaczania. W tym przypadku dodatkowe związki chemiczne wpływają niekorzystnie na własności dielektryczne wyrobu, a ogrzewanie do wysokich temperatur (w celu rozkładu nadtlenu do rodników nadtlenkowych) prowadzi do obniżenia zawartości fazy krystalicznej. Wg normy ASTM F 876-93 stopień usieciowania powinien wynosić pomię-

dzy 65, a 89%. Wyższy może prowadzić do kruchości polimeru i utraty odporności na uderzenie. Przewiduje się, że wyroby wykonane z PEX mogą być używane od 50 do 200 lat. To dobra wiadomość również dla właścicieli np. obiektów zabytkowych. Przykład remontu pałacu Buckingham, którego koszt oszacowano na 2 mld zł pokazuje jak istotne jest zastosowanie dobrej jakości przewodów elektrycznych. Pamiętając lata 40. ub. w. instalację elektryczną pałacu należało wymienić w całości.

Pamięć kształtu

Silne połączenia mostkami sąsiednich łańcuchów polimerowych wykorzystuje się w produkcji tzw. materiałów z pamięcią kształtu. Podgrzanie usieciowanego polietylenu powyżej temperatury topnienia kryształów, zmienia go w miękką, elastyczny materiał, który łatwo rozciągać. Polimer nieusieciowany w tych warunkach staje się ciągliwą płynną masą, która przy wydłużaniu łatwo pęka. W produkcji materiałów z pamięcią kształtu z polietylenu wykonuje się przedmiot o wymiarach, jakie ma przyjąć po obkurczeniu. Potem przedmiot poddaje się napromieniowaniu. Polietylen zostaje usieciowany, a materiał niejako zapamiętuje pożądany kształt. Następnie jest on podgrzewany do odpowiedniej temperatury, rozciągany mechanicznie i w takiej postaci chłodzony. Jeżeli przygotowaną tak np. rurę ponownie podgrzejemy powyżej temperatury topnienia kryształów, to powróci ona do swojego pierwotnego kształtu i zaciśnie się na wybranym elemencie (np. połączeniu przewodów elektrycznych). Modyfikowane radiacyjnie rury i taśmy termokurczliwe tworzą szczelnie przylegającą warstwę o charakterze izolacyjnym, ochronnym, antykorozyjnym i dekoracyjnym. Taśmy termokurczliwe z termoplastycznym klejem

stosuje się do izolacji między innymi rurociągów gazowych.

Produkcja wodoru

Jak było powiedziane, w wyniku działania promieniowania jonizującego na tworzywa sztuczne następuje emisja H_2 i pękanie łańcuchów polimerowych. Gdyby zastosować bardzo duże dawki, to zjawisko radiacyjnej degradacji zaczyna przeważać nad sieciowaniem. Teoretycznie można brać pod uwagę radiacyjny proces przeprowadzenia polimeru z powrotem w związki niskocząsteczkowe. Przy obecnych cenach energii będzie to jednak nieopłacalne ekonomicznie, chociaż bardzo atrakcyjne z punktu widzenia recyklingu tworzyw sztucznych i ochrony środowiska. W przyszłości być może powstaną instalacje, w których za pomocą promieniowania jonizującego będzie można przerabiać odpady polimerowe na paliwo wodorowe i ciekłe węglowodory.

W skrajnym przypadku produktem radiolizy będzie wodor i węgiel. Oczywiście dla polichlorku winylu produktem gazowym jest chlor, a teflonu fluor. Zjawiska radiacyjnej degradacji były analizowane również z punktu widzenia panspermii. Hipoteza ta zakłada, że życie dotarło do Ziemi z kosmosu w postaci prostych organizmów lub form przetrwalnikowych razem z meteorytami, kometami lub planetoidami. Mało prawdopodobne wydaje się jednak, aby w bardzo długim czasie podróży (mld lat) te naturalne polimery nie uległy degradacji w wyniku działania promieniowania kosmicznego.

Na marginesie rozważań na temat radiolizy polimerów warto na koniec zwrócić uwagę na ochronę środowiska, jako tę dziedzinę, w której w przyszłości nastąpi znaczący wzrost liczby zastosowań technologii radiacyjnej (wykorzystanie akceleratorów do oczyszczania wody, ścieków, gazów odłotowych). □

Bibliografia

1. W. Gluszewski, The use of gas chromatography for the determination of radiolytic molecular hydrogen, the detachment of which initiates secondary phenomena in the radiation modification of polymers, *Polimery*, 64, 10, 2019, 44-49.
2. Innowacje dla energii i nie tylko. Zaawansowane materiały polimerowe dla energetyki i innych dziedzin wspomagane technologiami radiacyjnymi. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej i Ministerstwo Energii, Warszawa 2017, 112 stron.