

POLIMEROWE KOMPOZYTY

Czy można zastąpić ołów w ochronie radiologicznej?

POLYMER COMPOSITES

Is it possible to replace lead in radiological protection?

Maria Rajkiewicz, Wojciech Głuszewski

W związku z Programem Polskiej Energetyki Jądrowej (PPEJ) krajowe firmy z branży przetwórstwa tworzyw sztucznych wykazują zainteresowanie polimerowymi kompozytami barierowymi dla promieniowań jonizujących. Temat nie jest nowy. Na świecie jest obecnie wiele komercyjnych rozwiązań tego typu. Przykładowo do Polskiego Towarzystwa Nukleonicznego (PTN) wstąpił pod koniec tego roku dyrektor inżynierskiej firmy z Berlina (ASM), która oferuje tworzywa polimerowe dla energetyki jądrowej i medycyny nuklearnej. Również polskie instytuty badawcze mają duże doświadczenie w zakresie radiacyjnej modyfikacji tworzyw polimerowych, oraz liczące się na świecie przemysłowe instalacje radiacyjne. Krajowy przemysł może liczyć na naukową pomoc przy wdrażaniu nowych rodzajów osłon przed promieniowaniem. Temat ma również aspekt ekologiczny, związany z możliwością ograniczenia zużycia ołowiu. Jako zamienniki proponuje się obecnie: bizmut, wolfram, żelazo oraz baryt (siarczan baru).

In connection with the Polish Nuclear Energy Programme (PPEJ) national companies from the plastics processing industry are showing interest in polymer composites barrier for ionizing radiation. The subject is not new. At sunrise is at present a number of commercial solutions of this type. For example, the Polish Nuclear Society (PTN) ascended the end of this year, the director of engineering companies from Berlin (ASM), which provides polymer materials for nuclear energy and nuclear medicine. Polish research institutes also have extensive experience in the field of radiation modification of polymers and developments of global industrial installations radiation. National industry can count on scientific assistance in the implementation of new types of radiation shields. Subject is also the environmental aspect associated with the ability to reduce the amount of lead. As alternatives are now proposed: bismuth, tungsten, iron and barite (barium sulfate).

Słowa kluczowe: ochrona radiologiczna, kompozyty polimerowe, ołów, bizmut

Key words: radiation protection, polymer composites, lead, bismuth

Ołów

Tradycyjnie w ochronie przed fotonowym promieniowaniem jonizującym (gamma, rentgenowskim, hamowania) stosuje się ołów. Dzięki dużej gęstości elektronowej idealnie nadaje się on na materiały osłonowe. Warto wyjaśnić, że w oddziaływaniu wysoko energetycznego promieniowania elektromagnetycznego z materią podstawową rolę odgrywają trzy zjawiska: fotoelektryczne, efekt Comptona i tworzenia par (elektron i pozyton). Skuteczność rozpraszania promieniowania we wszystkich wymienionych zjawiskach rośnie z liczbą atomową napromieniowywanych pierwiastków. Inaczej mówiąc im cięższy pierwiastek tym skuteczniej chroni przed promieniowaniem jonizującym (z wyjątkiem neutronów). Wynikiem oddziaływania jonizującego promieniowania elektromagnetycznego są wtórne wiązki elektronów.

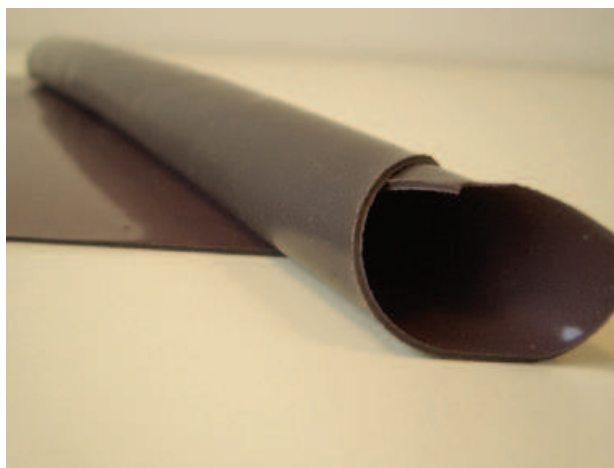
Metale ciężkie to pierwiastki o gęstości większej od $4,5 \text{ g/cm}^3$. Z chemicznego punktu widzenia mają tendencję do oddawania elektronów w reakcjach chemicznych i tworzenia kationów. Do metali ciężkich zaliczamy m.in.: Cu, Co, Cr, Cd, Fe, Zn, Pb, Sn, Hg, Mn, Ni, Mo, V, W oraz niemetal Se. Niektóre z nich są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów (np. mikroelementy: Cu, Zn, Ni, Cr), inne mają nieznaną rolę fizjologiczną (np. Cd, Hg, Pb, As). Metale ciężkie tej drugiej grupy są traktowane jako całkowicie zbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów, wręcz zaburzające procesy życiowe. Są więc uważane za zanieczyszczenia ekosystemu.

Na liście toksycznych metali ciężkich znalazł się również ołów. Komisja Toksykologii środowiskowej PAN umieściła go na szóstym miejscu zagrożeń środowiskowych. Do najważniejszych należą zanieczyszczenia będące wynikiem działalności człowie-

ka – źródła antropogeniczne oraz naturalne. Problem w mniejszym stopniu dotyczy formy metalicznej ołowiu. Główne zagrożenie stanowią jego rozpuszczalne w wodzie związki chemiczne. Ołów znany jest od blisko 4500 lat. Grecy pozyskiwali go na dużą skalę już 550 lat p.n. e. Jednak dopiero Rzymianie zaczęli wykorzystywać ten metal na skalę przemysłową. Historycy dowodzą, że ołów przyczynił się do upadku Cesarstwa Rzymskiego. W tym czasie bardzo ceniono go, jako materiał na kielichy do wina. Uważano, że trunek w ołowianych pucharach lepiej smakuje. Dostyc szybko wyjaśniono tą zagadkę. Kwas octowy, który występuje w winie rozpuszcza ołów. Octan ołowiu (II) jest słodki (tzw. cukier nieorganiczny). Rzymianie odkryli te właściwości i jako pierwsi zaczęli produkować rodzaj słodzika i afrodyzjaku. Używali go ponoć dbając o linie Neron i Kaligula. Niestety stosowanie tego „suplementu diety” prowadziło po pewnym czasie do uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego. „Ołowiany cukier” jest śmiertelny w ilości około 50 mg. W mniejszych ilościach prowadzi między innymi do uszkodzenia mózgu. Tak, więc elita społeczeństwa rzymskiego, arystokracja, którą stać było na kosztowną ołowianą zastawę nieświadomie w dłuższej perspektywie czasu obniżała potencjał intelektualny. Na szczęście nie dotyczyło to pospólstwa. Należy jednak podkreślić, że mimo intensywnych współczesnych badań niektóre aspekty wpływu ołowiu na funkcjonowanie układu nerwowego pozostają niewyjaśnione. Niedostatecznie poznane są dokładne mechanizmy molekularne i biochemiczne bezpośredniego działania tego metalu i jego związków na centralny układ nerwowy.

Ogólnie uważa się jednak, że opisywane skutki ekspozycji na ołów powinny skłaniać do dalszej redukcji zawodowego i środowiskowego narażenia na ten metal, a istniejące rozbieżności do kontynuowania badań w tej dziedzinie.

Tak więc ołów zyskał zły public relations (PR) i jest obecnie tępiony dla zasady. Aby ocenić narażenie środowiskowe człowieka na Pb oraz ewentualne szkodliwe następstwa ekspozycji, wprowadzono pomiar stężenia ołowiu we krwi (Pb-B). Uzyskane wtedy dane w formie zależności typu dawka–efekt za główne źródła narażenia środowiskowego na Pb dla człowieka wykazują: farby, woda pitna, gleba i kurz, powietrze oraz żywność. Nie ma na tej liście fartuchów stosowanych w radiografii czy popularnych cegieł ołowianych. Jednak sama ekspozycja środowiskowa na Pb niesie ze sobą potencjalne zagrożenia dla zdrowia. Dlatego też uważa się obecnie, że należy dążyć do jak największego ograniczenia emisji Pb do środowiska naturalnego. Można to osiągnąć poprzez rozwój nowych technologii, w których wykorzystanie Pb byłoby maksymalnie zredukowane.

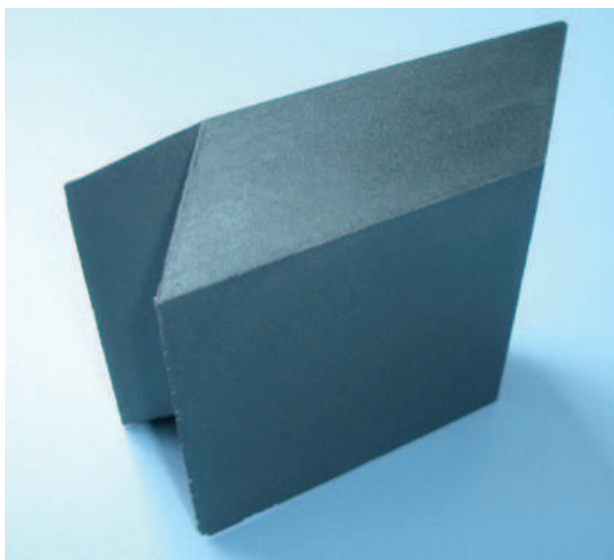


Fot. 1. Tworzywo elastyczne na bazie bizmutu stosowane w medycynie i radiologii do ochrony osobistej (fot. Wojciech Głuszewski)

Photo.1. The elastic material based on bismuth used for personal protection in nuclear medicine and radiology

Bizmut

Najciekawszym potencjalnym zamiennikiem ołowiu wydaje się być bizmut. Jest on metalem ciężkim o wyjątkowo niskiej toksyczności. Znajduje również inne zastosowania. Związki bizmutu stanowiące około połowy produkcji bizmutu stosuje się w produkcji: kosmetyków, pigmentów, farmaceutyków (preparaty zwalczające biegunkę). Niestety bizmut jest znacznie droższy od popularnego ołowiu. W ostatnich pięciu latach jego notowania wahały się od 4,5 do 8 \$/ib. W tym samym czasie ołów można było kupić w cenach od 0,7 do 1,2 \$/ib.



Fot. 2. Cegła wykonana z kompozytu epoksyda-bizmut

Photo. 2. Bricks made of composite epoxy - bismuth

Monolityczne osłony przed promieniowaniem jonizującym

Jednym z możliwych zastosowań kompozytów polimerowych są osłony przed promieniowaniem fotonowym i neutronami. Obecnie do ochrony przed neutronami konieczne jest użycie materiałów zawierających wodór, bor lub kadm oraz pierwiastki ciężkie (najczęściej ołów). Kompozyt polimerowy spełnia wszystkie te warunki dodatkowo zastępuje toksyczny i szkodliwy dla zdrowia ołów. W charakterze drugiej fazy kompozytu wykorzystywane są wspomniane na wstępie: bizmut, wolfram, żelazo i baryt (siarczan baru). Osnową są najczęściej epoksydy, silikony, elastomery itd. Cechą charakterystyczną tego typu materiałów jest możliwość modyfikacji jego właściwości konstrukcyjnych i ochronnych odpowiednio do potrzeb. Mogą one znaleźć zastosowanie między innymi w ośrodkach badań jądrowych, składowiskach odpadów promieniotwórczych, elektrowniach jądrowych, zakładach z cyklem paliwa jądrowego, zakładach medycyny nuklearnej. W tym ostatnim przypadku w salach do zabiegów z użyciem promieniowania rentgenowskiego, w elementach drzwi. Wykonuje się z nich pokrywy ochronne, tynki do wzmocnienia ścian, narzuty ochronne podczas likwidacji obiektów radioaktywnych, osłony strzykawk, pudełka na rękawice, osłony tymczasowe, itd. Przykładowo wiodący producent fartuchów medycznych w Niemczech zużywa rocznie 5000 m² kompozytu bizmut/materiał krzemowy. Ponadto kompozyty z żywicą mogą być produkowane w postaci cegieł, cegieł narożnych, połówek cegieł i cegieł ramowych do okien chroniących przed promieniowaniem w zdalnych manipulatorach i systemach blokad. W ochronie radiologicznej stosuje się również silikon bez dodatku składnika metalicznego. Jest to płynny twardniejący pod wpływem dodatków silikon dwuskładnikowy wulkanizujący w temperaturze pokojowej. Stabilizuje on, pochłania, obudowuje i magazynuje odpady jądrowe. Może być stosowany na miejscu, podczas transportu, magazynowania i końcowej utylizacji. Nakładany podobnie jak farba może być stosowany w przypadku ochrony korozyjnej metalowych walczków zawierających materiały radioaktywne. Nowe tworzywa polimerowe w porównaniu z tradycyjnymi materiałami ochronnymi są: nietoksyczne, elastyczne w zastosowaniu, stabilne cieplnie, podlegają recyklingowi, umożliwiają łatwe odkażanie, są odporne na korozję.

Zjawisko ochronne w chemii radiacyjnej

Efektami ochronnymi nazwano zjawiska obniżenia wydajności radiolizy związków alifatycznych przez związki aromatyczne. Ze względów praktycznych potencjalne domieszki

ochronne dodawane są do polimerów w postaci komponentów. Mimo, że nie ma bezpośredniego połączenia między łańcuchem a stabilizatorem energia promieniowania pochłonięta przez polimer przenosi się do związku ochraniającego, który rozprasza energię sam nie ulegając rozkładowi. W tym przypadku dosyć nieoczekiwanie wspólny obszar znalazły chemia radiacyjna i fotochemia. Należy jednak zawsze pamiętać, że mechanizm oddziaływania obu rodzajów promieniowania jest zupełnie różny. Światło wybiera określone związki i grupy chemiczne, selektywnie oddziałując z grupami chromoforowymi. Promieniowanie jonizujące natomiast działa na wszystkie składniki materiału w sposób proporcjonalny do ich udziałów elektronowych. Inaczej mówiąc powszechnie stosowane w przetwórstwie polimerów fotostabilizatory i antyutleniające są niewidoczne dla promieniowania jonizującego.

Jeżeli zjawiska ochronne w chemii radiacyjnej polimerów zdefiniujemy ogólnie, jako procesy mające zapobiegać ich degradacji (pogarszaniu własności mechanicznych) to należy brać pod uwagę kilka możliwych sposobów realizacji tego celu. Można zapobiegać powstawaniu makroradników poprzez wychwytywanie pierwotnych produktów jonizacji - dziur i elektronów. Dzięki transportowi energii i ładunku po łańcuchu polimeru wystarczają stosunkowo niewielkie ilości domieszki, aby zjawisko ochronne mogło zachodzić. Jest to podstawowy mechanizm, który zapobiega zmianom chemicznym w polimerze. Dodatki aromatyczne tworzą stosunkowo trwałe rodnikokationy i rodnikoaniony. Rekombinacja tych jonów daje w efekcie cząsteczkę wzbudzoną, która traci energię w wyniku procesów fotofizycznych na drodze promienistej lub bezpromienistej.

Można również efekt ochronny tłumaczyć przekazywaniem energii od cząsteczki wzbudzonej do domieszki. Wymagałoby to jednak dowodów doświadczalnych potwierdzających powstawanie w wyniku napromienienia elementów wzbudzonej matrycy. Dotychczasowe badania w oparciu o radiolizę impulsową i DRS nie udowodniły tej hipotezy. Koncepcja takiego mechanizmu przenoszenia i rozpraszania energii jest bardzo interesująca i mogłaby być tłumaczona zdolnością pierścienia benzenowego do rozpraszania energii.

Dodatki ochronne mogą również, reagować z powstałymi w reakcjach pierwotnych wolnymi rodnikami, współzawodnicząc z procesami sieciowania i utleniania. Należy jednak dodać, że sieciowanie struktury materiału polimerowego często jest korzystne z punktu widzenia własności mechanicznych. W konkretnym przypadku polipropylenu działanie ochronne mogłoby polegać właśnie na doprowadzeniu do tworzenia wiązań poprzecznych.

Można także stosować dodatki, które będą neutralizować destrukcyjne działania innych czynników, głównie tlenu atmosferycznego. Ograniczenie zjawiska utleniania PP uruchamia wspomniany już korzystny z punktu widzenia własności polimeru mechanizm sieciowania. Zastosowanie związków, które reagowałyby z powstającymi produktami utleniania polipropylenu, np. nadtlenkami lub rodnikami hydroksylowymi mogłoby również ograniczać proces destrukcji materiału polimerowego.

Zdobyta dotychczas wiedza na temat radiolizy tworzyw polimerowych pozwala projektować materiały kompozytowe narażone na promieniowanie jonizujące odpowiednio do potrzeb.

Inne zastosowania polimerowych kompozytów

Na koniec pragnę zwrócić uwagę na ciekawe zastosowanie radiacyjnej modyfikacji polimerów. Prowadzone są obecnie badania nad nowego typu kompozytowymi materiałami elastomerowymi służącymi do produkcji wyrobów chroniących przed działaniem promieniowania mikrofalowego. Materiały te będą oparte o nową generację związków zawierających składniki ferromagnetyczne, które wykazują bardzo dobre własności tłumienia dla promieniowania elektromagnetycznego w szerokim zakresie częstotliwości. Istniejące na rynku absorbery, w celu otrzymania wysokich wartości skuteczności ekranowania, są zaprojektowane z użyciem osnów metalowych, co powoduje, że materiały te charakteryzują się niedopuszczalnie wysokim współczynnikiem odbicia. W celu uzyskania materiałów o niskim współczynniku odbicia i wysokim współczynniku pochłaniania energii promieniowania planuje się przeprowadzenie badań konstytutywnych parametrów miękkich materiałów magnetycznych (ferrytowych). Znane dotychczas materiały magnetyczne, w tym ferryty w zakresie mikrofalowym tracą swoje wysokie wartości przenikalności magnetycznej. Z tego powodu w zakresie częstotliwości powyżej 100 MHz materiały te nie znalazły zastosowania jako absorbery. Myśli się o kompozytach elastomerowych z zastosowaniem miękkich materiałów magnetycznych na bazie szkła metalicznego. Przewiduje się, że otrzymany końcowy materiał elastomerowy będzie mógł być kształtowany pod względem geometrii, elastyczności i współczynników odbicia i absorpcji w zależności od przyszłych zastosowań. Kompozyty elastomerowe tego rodzaju mogą być dodatkowo modyfikowane poprzez radiacyjne sieciowanie.

Warto zwrócić uwagę, że obecnie zachodzi konieczność opracowania skutecznych absorberów przeznaczonych do różnych zastosowań, jak na przykład do zabezpieczeń urzą-

dzeń elektronicznych w ramach kompatybilności elektromagnetycznej, do ochrony ludzi przed szkodliwym działaniem promieniowania, czy wreszcie do walki z terrorystycznym atakiem z użyciem ekstremalnie wysokomocowych impulsów elektromagnetycznych.

*prof. dr hab. Maria Rajkiewicz,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
dr inż. Wojciech Głuszewski,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa*

Literatura

1. W. Głuszewski, Z.P. Zagórski, M. Rajkiewicz; Protective Effects in Radiation Modification of Elastomers, *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 105, 53-56
2. W. Głuszewski, Z.P. Zagórski, M. Rajkiewicz; The Comparison of Radiation and a Peroxide Crosslinking of Elastomers. *KGK und PV*, 2015, 11/12, 46-49
3. W. Głuszewski, Z. P. Zagórski, Z. Zimek, M. Rajkiewicz, Odporność radiacyjna tworzyw polimerowych, *Tworzywa sztuczne w przemyśle*, 2, 2014, 50-51
4. W. Głuszewski, G. Przybytniak, Radiacyjna modyfikacja kompozytów polimerowych, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 2015, 2, 38 -40
5. R. Mroczyński, M. Szymańska, W. Głuszewski, Reactive magnetron sputtered hafnium oxide layers for nonvolatile semiconductor memory devices, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2015, 1-5