



SYMPOZJUM „TECHNIKI RADIACYJNE w PRZETWÓRSTWIE TWORZYW SZTUCZNYCH”

**Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa**



Warszawa 8 – 9 czerwca 2017 r.

Organizator:

**Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa**

Komitety naukowy:

Prof. dr hab. Andrzej Chmielewski
Dr hab. Grażyna Przybytniak, prof. nadzw.
Dr inż. Zbigniew Zimek

Komitety organizacyjny:

Dr inż. Ewa Maria Kornacka
Dr inż. Wojciech Głuszewski
Dr inż. Andrzej Nowicki
Mgr inż. Magdalena Rzepna

Adres do korespondencji:

Dr inż. Ewa Maria Kornacka.
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
tel.: +22 504 13 21
e-mail: e.kornacka@ichtj.waw.pl

Tematyka Sympozjum:

Źródła promieniowania jonizującego:

- ✚ Akceleratory elektronów, źródła gamma wraz z prezentacją źródeł promieniowania jonizującego oraz pilotowej instalacji do sieciowania radiacyjnego kabli i przewodów elektrycznych

Medycyna

- ✚ Wykorzystanie procesów radiacyjnych w polimerach stosowanych w medycynie,
- ✚ Szczepienie radiacyjne
- ✚ Hydrożele
- ✚ Sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych wykonanych z polimerów (dla zainteresowanych zwiedzanie Stacji Sterylizacji)

Sieciowanie radiacyjne:

- ✚ Radiacyjne sieciowanie kabli i przewodów elektrycznych
- ✚ Wytwarzanie pianek poliolefinowych
- ✚ Otrzymywanie rur i taśm termokurczliwych
- ✚ Radiacyjne sieciowanie rur przeznaczonych do transportu gorącej wody
- ✚ Materiały opakowaniowe
- ✚ Radiacyjne sieciowanie zbiorników do transportu i przechowywania substancji żrących/trujących

Przemysł motoryzacyjny

- ✚ Zastosowanie technik radiacyjnych do wulkanizacji opon i uszczelek
- ✚ Modyfikacja materiałów kompozytowych stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym

Degradacja radiacyjna

- ✚ Wykorzystanie degradacji radiacyjnej w recyklingu.

Nowe kierunki zastosowań technik radiacyjnych

- ✚ Nanokompozyty grafenu i jego pochodnych
- ✚ Modyfikacja radiacyjna polimerów naturalnych: opakowania

Podsumowanie

- ✚ Aktualne możliwości stosowania obróbki radiacyjnej w Polsce i jej perspektywy
- ✚ Aspekty ekonomiczne stosowania technik radiacyjnych

PROGRAM SYMPOZJUM

Czwartek 8.06.2017 r.

9:00 - 9:20 Rejestracja uczestników

9:20 - 9:30 Otwarcie Sympozjum TRPTS

9:30 - 10:00 Dr inż. Zbigniew Zimek, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Akseleratory elektronów w technologiach radiacyjnych.*

10:00 - 10:30 Dr inż. Wojciech Głuszewski, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Oddziaływanie promieniowania jonizującego na materię.*

10:30 - 11:00 Dr hab. Grażyna Przybytniak, prof. nadzw., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Zastosowania akseleratorów elektronów w przetwórstwie polimerów.*

11:00 - 11:30 Przerwa

11:30 - 12:00 Dr hab. Grażyna Przybytniak, prof. nadzw., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Poprawa właściwości materiałów izolacyjnych w kablach i przewodach elektrycznych.*

12:00 - 12:30 Dr hab. Grażyna Przybytniak, prof. nadzw., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Otrzymywanie rur i taśm termokurczliwych.*

12:30 - 13:00 Dr inż. Wojciech Głuszewski, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Zastosowanie technik radiacyjnych do wulkanizacji opon i modyfikacji elastomerów. Radiacyjne sieciowanie poliolefin w produkcji pianek.*

13:00 - 14:00 Obiad

14:00 - 15:00 Dr inż. Zbigniew Zimek, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Prezentacja akseleratorów oraz instalacji do sieciowania przewodów i kabli (źródeł promieniowania gamma) – zwiedzanie IChTJ.*

15:00 - 15:30 Prof. dr hab. Andrzej G. Chmielewski, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Techniki radiacyjne w nanotechnologiach.*

Piątek 9.06.2017 r.

9:00 - 9:30 Dr hab. inż. Krystyna Cieśla, prof. nadzw., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Zastosowanie promieniowania jonizującego w opakowalnictwie. Nowoczesne materiały opakowaniowe specjalnego przeznaczenia i higienizacja opakowanych produktów.*

9:30 - 10:00 Dr inż. Ewa Maria Kornacka, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Zastosowanie technik radiacyjnych w medycynie – hydrożele, implanty.*

10:00 - 10:30 Dr inż. Ewa Maria Kornacka, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Szczepienie radiacyjne polimerów: nieograniczone możliwości zastosowań w przemyśle i medycynie*

10:30 - 11:00 Dr inż. Andrzej Rafalski, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych wykonanych z tworzyw sztucznych.*

11:00 - 11:30 Przerwa

11:30 - 12:00 Dr inż. Andrzej Nowicki, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Metody badań tworzyw sztucznych poddanych modyfikacji radiacyjnej. Zmiany właściwości mechanicznych i termicznych.*

12:00 - 12:30 Dr inż. Andrzej Nowicki, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Utwardzanie kompozytów polimerowych za pomocą promieniowania jonizującego. Tworzywa samonaprawialne.*

11:40 - 12:00 Dr inż. Zbigniew Zimek, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, *Aktualne możliwości stosowania obróbki radiacyjnej w Polsce i jej perspektywy.*
Aspekty ekonomiczne wykorzystania technik radiacyjnych.

13:00 - 14:00 Obiad

14:00 - 14:30 Oferta badawcza Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych IChTJ.
Dyskusja - korzyści wynikające ze stosowania technik radiacyjnych.

Zakończenie Sympozjum - Podsumowanie

STRESZCZENIA WYKŁADÓW

AKCELERATORY ELEKTRONÓW W TECHNOLOGIACH RADIACYJNYCH

Zbigniew Zimek

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
z.zimek@ichtj.waw.pl*

1. Wykorzystanie akceleratorów w technice radiacyjnej

Przyjmuje się, że do chwili obecnej zbudowano ok. 30 000 akceleratorów różnego typu przeznaczonych do zastosowań w nauce, medycynie i przemyśle. Z tej liczby blisko 3000 urządzeń znalazło zastosowanie w technice radiacyjnej, która wykorzystuje wiązkę elektronów jako narzędzie do inicjowania pożądanych reakcji chemicznych, modyfikacji materiałów a także wykorzystuje biobójcze działanie promieniowania jonizującego. Stosunkowo najczęściej stosuje się akceleratory elektronów do obróbki radiacyjnej materiałów polimerowych oraz sterylizacji radiacyjnej (Tabela 1).

Tabela 1. Przemysłowe wykorzystanie akceleratorów elektronów w technice radiacyjnej

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

Ponadto opracowano wiele innych technologii takich jak modyfikacja przyrządów półprzewodnikowych, zmiany w zabarwieniu szkła i kamieniach półszlachetnych czy wiele technologii odnoszących się do modyfikacji powierzchniowej obejmującej takie procesy jak

utwardzanie powłok lakierniczych, szczepienie radiacyjne czy wykorzystanie obróbki radiacyjnej w procesie drukowania. Ogromne możliwości upowszechnienia wykorzystania technologii radiacyjnych odnoszą się do wykorzystania radiacyjnej obróbki produktów żywnościowych oraz zastosowania na szeroką skalę 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 50-tych ubiegłego wieku. Od tego czasu nastąpił znaczący rozwój technologii akceleratorowej. Obecnie trwają prace nad budową akceleratorów o mocy wiązki sięgającej MW (zastosowanie do ochrony środowiska) czy też budowa zwartych urządzeń charakteryzujących się niską energią i dużą mocą wiązki przeznaczonej do obróbki powierzchniowej. Jednocześnie kontynuowane są prace mające na celu podniesienie sprawności elektrycznej akceleratorów, obniżenie ich ceny oraz podniesienie niezawodności. Wymienione działania mają w założeniach podnieść efektywność ekonomiczną procesów radiacyjnych.

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. Daje to możliwość traktowania tych akceleratorów z uwagi na warunki eksploatacji zarówno pod względem formalnym (ochrona radiobiologiczna) jak każde inne urządzenie produkcyjne.

Zdecydowanie mniej urządzeń tego typu zbudowano na wyższe energie. Stosowanie zbyt wysokich napięć przyspieszających elektrony (np. 5 MV) wymaga konstrukcji urządzeń o znacznych wymiarach, co przekłada się na konieczność zwiększenia objętości i gabarytów akceleratora a tym samym 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 instalowane są akceleratory i wyprowadzana jest wiązka elektronów. W ostatnim okresie dynamicznie rozwijają się konstrukcje akceleratorów na bardzo niskie energie poczynając od 80 keV. Przykładem takich rozwiązań są akceleratory produkowane przez szwajcarską firmę e-beam Technologies.

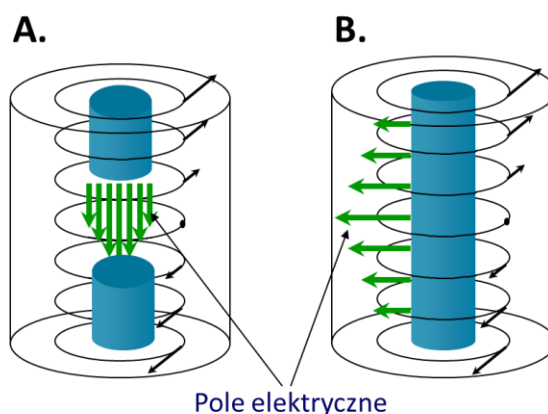
Wyższe energie oraz wysokie moce wiązki są niezbędne w urządzeniach stosowanych w instalacjach działających na rzecz ochrony środowiska. Akcelerator ELV 12 produkcji rosyjskiej, wykorzystano w instalacji przeznaczonej do oczyszczania ścieków przemysłowych o wydajności 10 000 m³ na dobę. Energia elektronów w akceleratorze ELV 12 wynosi 1 MeV a moc wiązki 400 kW. Dla wyprowadzenia pełnej mocy wiązki

wykorzystano trzy niezależne urządzenia wyjściowe. W obudowie ciśnieniowej akceleratora umieszczono obok działła elektronowego i sekcji przyspieszającej transformator WN z sekcjonowanym uzwojeniem wtórnym wyposażonym w układ prostowniczy.

Obok urządzeń stacjonarnych niekiedy w charakterze instalacji pilotowych wykorzystuje się akceleratory transformatorowe umieszczone w przewoźnych kontenerach. Z uwagi konieczność stosowania osłon przed promieniowaniem jonizującym energia elektronów w takich urządzeniach nie przekracza 0,7 MeV a moc wiązki 20 kW. W ostatnim okresie instalacje takie wykorzystywano w pracach nad oczyszczaniem ścieków, usuwaniem zanieczyszczeń z fazy gazowej oraz dezynsekcji ziarna. Pomyślna ocena techniczna i ekonomiczna tych procesów może w istotny sposób przyczynić się do upowszechniania 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 wielokrotnie. Łatwo zauważyć, że większa liczba rezonatorów lub wielokrotne przejście przez strefę przyspieszania stosuje się dla zwiększenia energii elektronów. Na Rys. 1 przedstawiono schematycznie konfigurację rezonatorów pracujących w układzie jedno (A) i wieloprzelotowym (B).



Rys. 1. Konstrukcja rezonatora przyspieszającego wiązkę elektronów: A – z jednym przejściem wiązki przez strefę przyspieszania (akceleratory typu ILU); B – z wieloma przejściami przez strefę przyspieszania (akceleratory typu Rhodotron)

Tabela 2. Akceleratory rezonansowe typu ILU produkcji rosyjskiej

Typ akceleratora	ILU-6	ILU-8*	ILU-10	ILU-12**	ILU-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 70-tych ubiegłego wieku. W Tabeli 2 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 urządzenia tego typu. Akceleratory typu IŁU z uwagi na ich prostą konstrukcję, sprawność elektryczną na poziomie 25-32 %, oraz 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 przyspieszenia przez pojedynczy rezonator w celu zwiększenia energii elektronów została opracowana we Francji, została rozwinięta i z sukcesem wdrożona przez firmę IBA z Belgii w połowie lat 80-tych ubiegłego wieku. Wielokrotne przyspieszanie wiązki elektronów zapewnia system elektromagnesów zainstalowanych po obwodzie rezonatora, zawracających wiązkę do kolejnego przejścia przez strefę gdzie występuje pole elektryczne. W chwili obecnej wchodzi do praktycznego użytku druga generacja tych akceleratorów. Charakteryzuje się ona zwiększoną sprawnością elektryczną przy niższej mocy średniej wiązki oraz większą elastycznością w eksploatacji m.in. poprzez 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 pozwalająca na sukcesywną rozbudowę akceleratora w celu zwiększenia mocy średniej wiązki.

Źródłem energii fali elektromagnetycznej w akceleratorach typu Rhodotron jest tetroda mocy pracująca na częstotliwości 107 MHz. W części górnej rezonatora montowane są elementy układu generacyjnego. Warto zaznaczyć, że akcelerator typu Rhodotron TT1000 jest w stanie przyspieszać elektrony do energii 5 i 7 MeV z maksymalnym prądem wiązki rzędu 100 mA. Akcelerator tego typu uruchomiono po raz pierwszy w warunkach pracy ciągłej z prądem wiązki 93 mA, przy energii przyspieszonych elektronów 7 MeV w lutym 2003r.

Tabela 3. Podstawowe parametry akceleratorów typu Rhodotron drugiej generacji

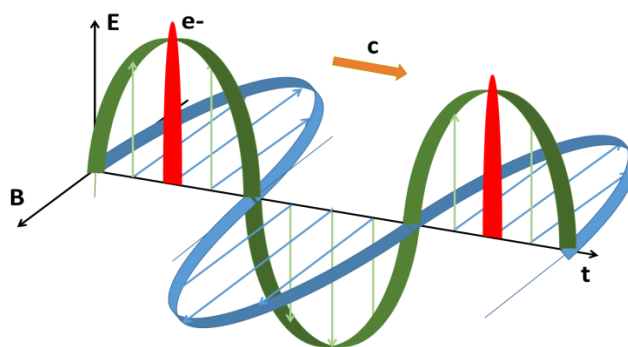
Typ akceleratora	TT100	TT200	TT300	TT1000
Energia elektronów	10 MeV	10 MeV	10 MeV	7 MeV
Moc wiązki (nom.)	40 kW	100 kW	245 kW	560 kW
Zakres zmian mocy wiązki	-	35-100 kW	50-245 kW	100-560 kW
Prąd wiązki (nom.)	4 mA	10 mA	35 mA	80 mA

W Tabeli 3 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 energii elektronów 7 MeV, wyposażonego w konwerter wiązki elektronów - promieniowanie hamowania. Urządzenie tego typu stanowi ekwiwalent źródła gamma o aktywności 4.4 MCi

gamma ^{60}Co . Konstrukcja urządzeń technologicznych zapewnia możliwość wykorzystania do bieżącej produkcji wymiennie instalacją akceleratorową lub instalację wyposażoną w źródła gamma. Jednocześnie należy zaznaczyć, że eksploatacja instalacji akceleratorowej pracującej w reżymie emisji promieniowania hamowania jest tańsza od analogicznej pod względem wydajności instalacji gamma. Decydują o tym porównanie 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 w trakcie 8000 h/rok wynosi 124,000 m³ dla produktu o gęstości 0,15 g/cm³ i dawce 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, efekty emisji ozonu wywołujące utlenianie produktu oraz uzyskano znacznie lepsze warunki do prowadzenia procesu sieciowania radiacyjnego.

4. Akceleratory liniowe

Liniowe akceleratory elektronów wykorzystujące w procesie przyspieszania energię mikrofalową są najczęściej stosowane w procesie sterylizacji radiacyjnej. Technologia wykorzystująca energię mikrofalową umożliwia uzyskiwanie wysokich energii przyspieszonych elektronów. Ponad 6000 akceleratorów tego typu zbudowano dla potrzeb medycyny nuklearnej. Na Rys. 2 przedstawiono zasadę przyspieszania elektronów przy wykorzystaniu składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej poruszającej się synchronicznie wraz z zgęstkami elektronów w sekcji przyspieszającej zbudowanej w postaci falowodu z przesłonami. Podobne efekty można uzyskać przy wykorzystaniu fali stojącej i poruszającej się wiązce elektronu przy wykorzystaniu nieco odmiennej konstrukcji sekcji przyspieszającej.



Rys. 2. Zasada przyspieszania elektronów składową elektryczną fali elektromagnetycznej poruszających się synchronicznie w liniowym akceleratorze z falą bieżącą.

W akceleratorach liniowych w procesie przyspieszania wykorzystuje się składową elektryczną fali elektromagnetycznej z zakresu mikrofal. Sekcja przyspieszająca składa się z wielu niewielkich koncentrycznych rezonatorów. Najpowszechniej akceleratory tego typu budowane są w zakresie częstotliwości 3000-1300 MHz. Akceleratory przeznaczone do terapii medycznej charakteryzują się niewielkim zakresem mocy wiązki. W instalacjach przeznaczonych do obróbki radiacyjnej stosuje się odpowiednio większą moc wiązki

(10 do 50 kW), co jest przydatnie zarówno dla modyfikacji materiałów oraz w procesie sterylizacji radiacyjnej. Niska sprawność energetyczna (do 15 %) oraz wysoka cena tych urządzeń ogranicza zastosowania przemysłowe w zakresie radiacyjnej modyfikacji polimerów. Do najbardziej znanych producentów takich urządzeń należą firmy z Francji, USA, Rosji a ostatnio z Chin.

5. 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. W niedalekiej przyszłości możliwy transfer technologii z obszaru akceleratorów badawczych stosowanych w fizyce wysokich energii pozwalający na konstrukcję innowacyjnych urządzeń poszerzających znacząco ofertę i zakres możliwości technicznych i cenowych. Należy zaznaczyć, że podstawowe kryteria decydujące o przydatności danej konstrukcji akceleratora w technice radiacyjnej obok energii elektronów i mocy średniej wiązki są: cena, sprawność elektryczna, gabaryty.

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 w przyszłości będzie wykorzystanie akceleratorów do ochrony środowiska (oczyszczenie wody, ścieków, gazów odlotowych),
- Dostępność różnorodnych akceleratorów elektronów w szerokim zakresie energii (80 keV – 10 MeV) stwarza pomyślne perspektywy wzrostu przemysłowych zastosowań,

Konieczne są nieustanne wysiłki dla popularyzacji przydatności technologii radiacyjnych, a wdrażanie tych technologii może być ważnym czynnikiem innowacyjnym. **W obecnych warunkach współpraca z przemysłem staje się niezbędnym warunkiem inicjowania i rozwijania badań aplikacyjnych niezbędnych przy opracowaniu nowych technologii radiacyjnych.**

ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA MATERIE

Wojciech Gluszewski

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
w.gluszewski@ichtj.waw.pl*

Wprowadzenie

W wykładzie omówiono podstawowe kwestie z zakresu oddziaływania z materią trzech rodzajów promieniowań jonizujących stosowanych obecnie na skalę przemysłową do obróbki radiacyjnej materiałów: *wiązki elektronów, promieniowania γ oraz promieniowania hamowania*. Zwrócono uwagę na różnicę między napromieniowaniem a promieniotwórczością. Wykazano, że promieniowania jonizujące wytwarzane w przemysłowych instalacjach radiacyjnych fizycznie nie są w stanie wywołać reakcji fotojądrowych. Innymi słowy napromieniowany materiał nie staje się radioaktywny.

Promieniowaniem jonizującym określa się wszystkie rodzaje promieniowania, które wywołują oderwanie przynajmniej jednego elektronu od atomu, cząsteczki lub struktury krystalicznej. Promieniowanie jonizujące bezpośrednio to obiekty posiadające ładunek elektryczny (elektrony, protony, jony). Promieniowania jonizujące składające się z obiektów bez ładunku elektrycznego (γ , X, neutrony) jonizują materię w sposób pośredni. W praktyce przemysłowej i medycznej źródłami promieniowania gamma są najczęściej urządzenia z radioaktywnymi izotopami kobaltu i cezu. Dla formalności należy wyjaśnić, że ^{60}Co jest β promieniotwórczy. Praktyczne znaczenie ma natomiast promieniowanie elektromagnetyczne (γ) emitowane przez nietrwały produkt jego rozpadu, wzbudzone jądra $^{60}\text{Ni}^*$. Sporadycznie stosuje się również ^{137}Cs , który występuje w równowadze promieniotwórczej ze swoim produktem rozpadu, $^{137}\text{Ba}^*$. Emitują one promieniowania beta o energii 0,512 MeV i gamma o energii 0,662 MeV. Ograniczenia w wykorzystaniu ^{137}Cs wynikają z łatwej rozpuszczalności soli tego pierwiastka, co stwarza potencjalne zagrożenie w przypadku zawilgocenia instalacji albo dostania się związków cezu w niepowołane ręce.

1 elektronowolt, eV, jest to energia kinetyczna, jaką uzyskuje elektron przyspieszony w polu elektromagnetycznym o różnicy potencjałów jednego wolta, V.

Podstawową jednostką miar w chemii radiacyjnej jest grej (Gy). Definiuje się go jako jednostkę dawki pochłoniętej, tj. absorpcji energii jednego dżula (J) w 1 kilogramie napromieniowanej materii.

Oddziaływanie wiązki elektronów z materiałem

W obróbce radiacyjnej wykorzystuje się wysokoenergetyczne elektrony o energii nie większej niż 10 MeV i mocy wiązki od kilku do najczęściej kilkudziesięciu kW. Choć produkowane są również urządzenia o mocy kilkuset kW. Stopień jonizacji elektronami wyraża się ilościowo poprzez tzw. **straty jonizacyjne**: $-dE/dx$. Odpowiada to część energii kinetycznej elektronu, wydatkowanej na procesy jonizacji i wzbudzenia atomów danego ośrodka materialnego. Zależy on od liczby porządkowej Z , atomów ośrodka, początkowej energii elektronów, oraz od liczby elektronów orbitalnych w 1 cm^3 napromieniowanego materiału.

Straty radiacyjne elektronu to część energii elektronu tracona w wyniku kulombowskiego hamowania ładunkami jąder atomowych ośrodka materialnego. W przypadku wody, miękkiej tkanki biologicznej oraz polimerów organicznych, (z których są wykonywane np. wyroby medyczne jednorazowego użytku) i energii elektronów równej 10 MeV straty radiacyjne są o rząd wielkości mniejsze w porównaniu do strat jonizacyjnych.

W celu porównania różnych oddziaływań wprowadzono w fizyce jednostkę przekroju czynnego, δ , który to termin jest miarą prawdopodobieństwa zaistnienia danego oddziaływania. Jednostką przekroju czynnego jest barn, b , o wymiarze 10^{-24} cm^2 . Wyniki obliczeń masowej zdolności hamowania elektronów dla wody (Z efektywne ~ 7), uzyskane na podstawie wzoru Bethe'go, dla szerokiego zakresu energii od 10 eV do 10 MeV charakteryzują się maksymalną wartością przy energii 146 eV, natomiast w przedziale od 1 do 10 MeV zmiany są pomijalne. Zestawienie zależności masowej zdolności hamowania z zasięgiem elektronów ilustruje fakt, że przy tysiącrotnym zwiększeniu energii elektronów absorbowanych w wodzie lub materiale równoważnym wodzie następuje wzrost zasięgu aż 10 tysięcy razy większy, natomiast zdolność hamowania obniża się tylko dziesięciokrotnie.

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materiałem

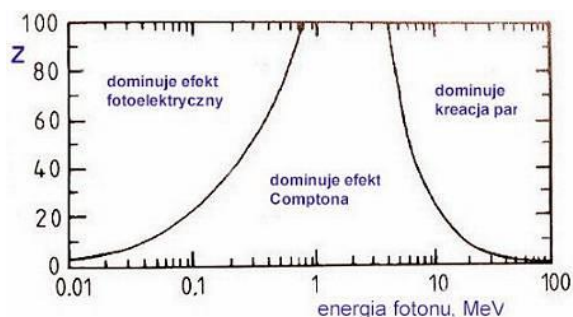
Oddziaływanie z materiałem promieniowania elektromagnetycznego, tzn. γ (np. ze źródeł z ^{60}Co) lub rentgenowskiego (hamowania) (X) przebiega inaczej niż dla wysokoenergetycznych elektronów.

Najważniejsze są trzy zjawiska:

- Efekt fotoelektryczny, w którym niskoenergetyczny foton zostaje zaabsorbowany w atomie, a jego energia zostaje wyemitowana w postaci fotoelektronu. Powstaje para zjonizowany atom i fotoelektron. Wszelkiego typu fotokomórki działają na tej zasadzie.
- Odrzut lub rozproszenie Comptona, dla którego energia fotonu przewyższa znacznie energię elektronów orbitalnych. W rezultacie foton traci część energii na emisję elektronu komptonowskiego, a rozproszony foton zmienia pierwotny kąt padania na dany atom. Poglądowo można powiedzieć, że foton i elektron zachowują się podobnie do zderzenia bil (jest to tzw. model „kul bilardowych”). Szczegółowy opis zjawiska jest bardzo skomplikowany. Zjawisko Comptona dominuje w szerokim zakresie energii fotonów. W przypadku promieniowania γ (źródło z ^{60}Co) zjawisko

Comptona przy średniej energii fotonu równej 1,25 MeV nie zależy w od liczby atomowej, Z , ośrodka materialnego.

- Jeżeli energia fotonu przekracza poziom 1,022 MeV, to wtedy ma miejsce tworzenie par: elektron – pozyton, które to naładowane elektrycznie cząstki ulegają anihilacji z emisją dwu nowych fotonów o energiach 0,511 MeV.



Reakcje fotojądrowe

Teoretycznie przy bardzo wysokiej energii promieniowania elektronowego możliwe jest wzbudzenie radionuklidów w napromieniowywanym materiale. Odpowiedzialne są za to reakcje fotojądrowe zachodzące z udziałem promieniowania elektromagnetycznego powstającego w efekcie hamowania elektronów. Ograniczenie w instalacjach przemysłowych energii elektronów do 10 MeV eliminuje to niewielkie zresztą ze względu na małą wydajność konwersji elektronów na promieniowanie hamowania i krótki czas życia radionuklidów zagrożenie.

Reakcja fotojądrowa	Próg energetyczny MeV	Okres półrozpadu minuty
$^{65}\text{Cu} (\gamma, n) ^{64}\text{Cu}$	10,2	720
$^{63}\text{Cu} (\gamma, n) ^{62}\text{Cu}$	10,9	10
$^{64}\text{Zn} (\gamma, n) ^{63}\text{Zn}$	13,8	9
$^{16}\text{O} (\gamma, n) ^{15}\text{O}$	16,3	2,1
$^{12}\text{C} (\gamma, n) ^{11}\text{C}$	18,7	21

Statystyczny charakter radiolizy

Punktem wyjścia w chemii radiacyjnej jest zrozumienie niehomogeniczności oddziaływania promieniowania jonizującego z materią. Elektrony przyspieszone w akceleratorze lub promieniowanie elektromagnetyczne dużej energii, wnikając do materiału, wywołują wtórną kaskadę elektronów, których pierwsze generacje powodują pojedyncze jonizacje w stosunkowo dużej odległości, nazywane „gniazdami jednojonizacyjnymi”. W miarę jak elektrony ulegają energetycznej degradacji odległości między jonizacjami zaczynają się zmniejszać. W efekcie elektrony kończące bieg powodują tak duże nagromadzenie gniazd jonizacji, że stwarza to nową sytuację z punktu widzenia

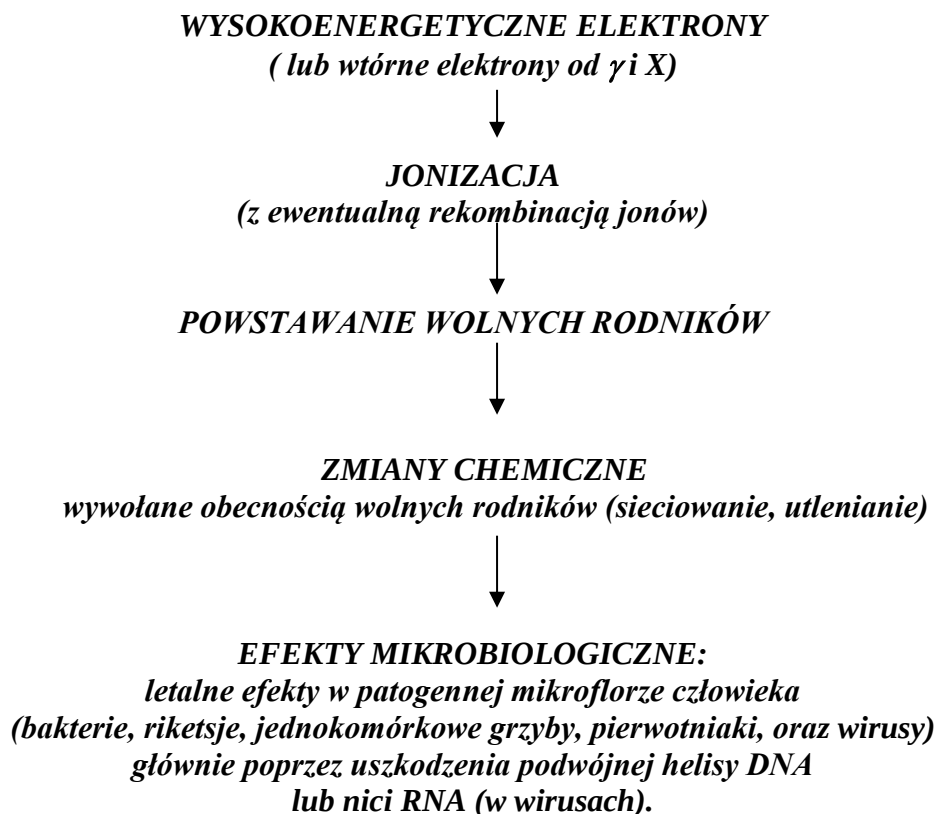
zachodzących w materiale procesów chemicznych. Zjawisko odkładania energii przez elektrony o dużym LET (linear energy transfer) opisywane jest za pomocą „gniazda wielojonizacyjnego”. W napromieniowanej próbce uzyskujemy widmo uszkodzeń radiacyjnych o różnej wielkości odłożonej energii. Stąd różnorodność procesów chemicznych mogących przebiegać w następstwie zjawisk pierwotnych jest bardzo duża. W polimerach należy brać pod uwagę tworzenie się obok gniazd jednojonizacyjnych również powstawanie gniazd wielojonizacyjnych. W pewnym przybliżeniu można założyć, że około 20% energii zostanie odłożona w ten właśnie sposób. Produkty gniazd wielojonizacyjnych i jednojonizacyjnych różnią się w sposób zasadniczy. W pierwszym przypadku dochodzi do przerwania łańcucha i powstania produktów małowielkościowych, w drugim do oderwania najczęściej wodoru, po ewentualnym przemieszczeniu pierwotnego efektu (dziury lub stanu wzbudzonego).

Skoro zjawiska radiacyjne mają charakter statystyczny to krzywe inaktywacji można, opisać korzystając z rachunku prawdopodobieństwa. Liczba gniazd jonizacyjnych, o różnej ilości energii jest wprost proporcjonalna do dawki pochłoniętego promieniowania. W objętości obrabianego radiacyjnie materiału znajdują się miejsca, w których ilość energii wystarcza do spowodowania śmierci bakterii. Prawdopodobieństwo takiego zjawiska P_1 obliczamy, jako stosunek sumy objętości gniazd jonizacyjnych o odpowiednio dużej energii do całkowitej objętości zawierającej bakterie. Jednocześnie w komórce patogenu znajdują się miejsca czułe na promieniowanie jonizujące, których uszkodzenie prowadzi do efektu letalnego. Stosunek objętości takich wrażliwych organów do całkowitej objętości bakterii jest prawdopodobieństwem P_2 , które zawiera w sobie parametr indywidualny związany z opornością danego szczepu komórek. Aby spowodować śmierć bakterii, muszą zajść obydwie zjawiska, tzn. określona ilość energii musi się znaleźć w odpowiednim miejscu bakterii. Prawdopodobieństwo efektu letalnego jest, więc iloczynem P_1 i P_2 i zależy od dawki promieniowania D oraz indywidualnych cech organizmu opisanych stałą k . Po prostych przeliczeniach otrzymuje się zależność przeżywalności bakterii od dawki promieniowania, czyli krzywą inaktywacji opisaną wzorem logarytmicznym:

$$N = N_0 e^{(-kD)}$$

w którym N to liczba bakterii, które przeżyły obróbkę radiacyjną materiału w stosunku do początkowej ich liczby oznaczonej jako N_0 .

Promieniowanie jonizujące działając na materię wywołuje cały szereg zjawisk fizycznych, chemicznych i biologicznych. Dobierając odpowiednio warunki obróbki radiacyjnej możemy je wykorzystać w procesach technologicznych w wielu dziedzinach przemysłu, ochrony zdrowia i środowiska, rolnictwa i nauki. Szczególnym przypadkiem jest radiacyjna modyfikacja polimerów.



Podsumowanie

- Oddziaływanie wysokoenergetycznych elektronów akceleratorowych oraz fotonów gamma i rentgenowskich są bardzo skomplikowanymi zjawiskami.
- Najważniejszymi skutkami oddziaływania wysokoenergetycznych elektronów z materią są straty jonizacyjne, które dominują ilościowo, oraz straty radiacyjne mające znaczenie drugorzędne przy optymalnej energii początkowej – równej 10 MeV i niskim Z na poziomie około 7.
- W przypadku wysokoenergetycznych fotonów promieniowań gamma i hamowania dominuje ilościowo efekt Comptona a za zjawiska chemiczne odpowiedzialne są, podobnie jak przy wiaźce elektronów wtórnie wybite elektrony.
- Efektywność procesów radiacyjnych zależy istotnie od gęstości elektronowej napromieniowanego materiału, wielkości zastosowanej dawki promieniowania i od ewentualnej zawartości wody, która w wyniku indukowanej promieniowania radiolizy generuje produkty aktywne chemicznie.

Literatura

- M. Curie: *Sur l'étude des courbes de probabilité relatives à la location des radon X sur les bacteria*. « Compte rendu » 1929, 198, s. 102.
- W. Głuszewski, Z.P. Zagórski, Q.K. Tran, L. Cortella: *Maria Skłodowska Curie - the precursor of radiation sterilization methods*. „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2011, 400, s. 1577 -1582.
- Z.P. Zagórski: *Sterylizacja Radiacyjna z elementami chemii radiacyjnej i badań radiacyjnych*. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2007, s. 272.
- W. Głuszewski: *Napromieniowany czy promieniotwórczy?* „Postępy Techniki Jądrowej” 2013, Z.2, s. 22 - 24.
- W. Głuszewski, *Czy napromieniowane polimery mogą być radioaktywne? - Maria Skłodowska - Curie prekursorką radiacyjnej modyfikacji tworzyw sztucznych*, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, 2017, 3, 72-76

ZASTOSOWANIA AKCELERATORÓW ELEKTRONÓW W PRZETWÓRSTWIE POLIMERÓW

Grażyna Przybytniak

Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
g.przybytniak@ichtj.waw.pl

Modyfikacja polimerów promieniowaniem jonizującym jest od ponad 50 lat najbardziej intensywnie rozwijanym kierunkiem badań chemii radiacyjnej ciała stałego. Jest to dziedzina niezwykle interesująca poznawczo, a zarazem mająca duże znaczenie praktyczne. Obecnie często stosuje się obróbkę radiacyjną w celu inicjowania pożądanych zmian właściwości wielu rodzajów polimerów. Wiedza o procesach zachodzących w napromieniowanych polimerach jest również istotna z punktu widzenia sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych jednorazowego użytku, z których większość wykonana jest z tworzyw sztucznych.

Tak jak w przypadku innych związków organicznych, w polimerach procesy pierwotne mają charakter jonowy (jonizacja) albo rodnikowy (homogeniczne pękanie wiązań kowalencyjnych).

Należy podkreślić, że chociaż pierwsze etapy oddziaływania promieniowania jonizującego mogą zachodzić wg odmiennych mechanizmów, w zależności od charakteru makrocząsteczek, to makroskopowe zmiany właściwości polimerów są wyłącznie wynikiem różnorodnych procesów rodnikowych. Analizując zmiany chemiczne w polimerach zwykle rozpatruje się dwa etapy. W pierwszej fazie reakcje przebiegają bezpośrednio podczas napromieniania, w drugiej po jego ustaniu, w wyniku procesów następnych (tzw. postefekt).

Charakterystyka zmian inicjowanych radiacyjnie w polimerach

Procesy chemiczne w polimerach poddanych działaniu promieniowania jonizującego mogą prowadzić do wielu równolegle występujących efektów, w tym:

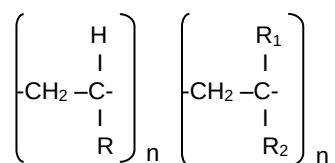
- sieciowania,
- degradacji łańcuchów głównych makrocząsteczek,
- zmiany liczby i charakteru wiązań podwójnych,
- emisji niskocząsteczkowych produktów gazowych,
- utleniania polimeru.

Odporność radiacyjna polimerów zależy od wielu czynników, lecz w głównej mierze o ich stabilności decyduje struktura chemiczna. W przybliżeniu zwykle dzieli się je na trzy grupy o różnej odporności [1], Tab. 1.

Tab. 1. Odporność radiacyjna wybranych polimerów

Bardzo duża	Duża	Miała
Polistyren Polietylen Poliamidy Poliestry Poliuretany Polisulfony Poliimidy	Polichlorek winylu Polioctan winylu Polichlorek winylidenu Kopolimer akrylonitrylu ze styrenem Poliwęglany Poliestry Wulkanizaty kauczukowe Żywice fenolowe Żywice epoksydowe Silikony	Polipropylen Fluoropolimery Celuloza i jej estry Poliacetale Pochodne akrylowe

Przyjmuje się, że jeśli każdy atom węgla łańcucha głównego jest związany co najmniej z jednym atomem wodoru, to polimer może ulegać sieciowaniu. Natomiast polimery zawierające atomy węgla podstawione czterema podstawnikami tylko degradują.

**Schemat 1**

Sieciowanie radiacyjne [2-4]

Tworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy łańcuchami polimeru prowadzi do powstania sieci powiązanych makrocząsteczek. Sieciowanie radiacyjne jest procesem wykazującym wiele korzyści w stosunku do tradycyjnej metody chemicznej – nie wymaga wysokich temperatur, gdyż zwykle przebiega w temperaturze otoczenia, i dlatego stopień krystaliczności materiału nie ulega zmniejszeniu. Ponadto sieciowanie radiacyjne zachodzi bez użycia inicjatorów chemicznych, co ma istotne znaczenie w przypadku materiałów polimerowych używanych w medycynie, albo w charakterze izolatorów.

Polietylen (PE) jest najczęściej sieciowanym radiacyjnie polimerem. Jego ekspozycji na promieniowanie jonizujące towarzyszy wiele różnorodnych efektów, takich jak:

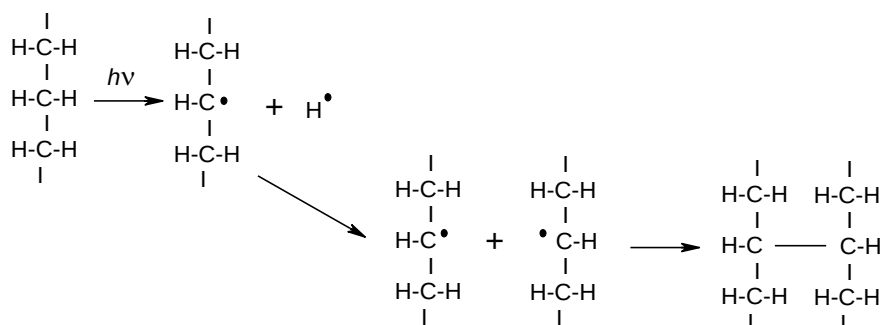
- wydzielanie wodoru,
- tworzenie trójwymiarowej sieci prowadzącej do wzrostu masy cząsteczkowej,
- wzrost nienasycenia,
- niewielka zmiana stopnia krystaliczności po pochłonięciu dużych dawek promieniowania,
- utlenianie (zmiana barwy).

Na proces sieciowania radiacyjnego wpływają następujące czynniki charakteryzujące polietylen:

- polidispersyjność,
- łańcuchy boczne i nienasycenie (odpowiednio, powstawanie rodników trzeciorzędowych i związków typu allilowego),
- morfologia.

PE ma postać semikrystaliczną: składa się z obszarów amorficznych oraz krystalicznych. Stwierdzono, że sieciowanie następuje wyłącznie w fazie amorficznej lub na granicy obu faz, gdyż odległości pomiędzy łańcuchami w sieci krystalicznej są zbyt duże, aby efektywnie tworzyć wiązania kowalencyjne C-C [5].

Wszelkie zmiany makroskopowe obserwowane w napromieniowanym polietylenie inicjowane są procesami rodnikowymi. Prekursorami sieciowania są rodniki alkilowe. W uproszczeniu proces przedstawia schemat 2.



Schemat 2

Sieciowanie powstaje w wyniku utworzenia wiązania kowalencyjnego pomiędzy dwiema makrocząsteczkami wskutek rekombinacji rodników. Tego typu zjawisko możliwe jest wtedy, gdy dwa rodniki alkilowe drugorzędowe powstające w wyniku oderwania atomu wodoru ($-\text{CH}_2\cdot\text{CHCH}_2-$) znajdują się w niewielkiej od siebie odległości.

Sieciowanie radiacyjne ma wpływ na właściwości mechaniczne, termiczne, reologiczne i in. Obserwuje się:

- wzrost wytrzymałości przy zerwaniu i modułu Younga, wzrost odporność na: rozpuszczalniki, w których zwykle się rozpuszczają, agresywne chemikalia, tłuszcze, oleje, żrące substancje nieorganiczne,
- wzrost stabilność wymiarów, maleje zdolność do odkształceń pod wpływem ogrzewania (odporność cieplna), rośnie oporność na łuk elektryczny, wzrasta odporność na płomień,
- nie topią się, lecz mięknią, jak polimery termoutwardzalne.

Jednak w obecności tlenu rodniki ulegają utlenieniu. Tego rodzaju procesy rodnikowe są konkurencyjne w stosunku do sieciowania.

Podsumowując, działanie promieniowania jonizującego na PE i inne polimery semikrystaliczne należy stwierdzić, że chociaż promieniowanie jonizujące generuje rodniki w obu fazach, amorficznej i krystalicznej, sieciowanie zachodzi tylko w fazie amorficznej. Również utlenianie zachodzi wyłącznie w fazie bezpostaciowej, a rodniki fazy krystalicznej aby ulec utlenieniu, muszą dyfundować do powierzchni międzyfazowej.

Degradacja radiacyjna

Proces jest inicjowany rodnikami generowanymi za pomocą promieniowania jonizującego i prowadzi do pęknięcia łańcucha głównego polimeru. W jego wyniku następuje:

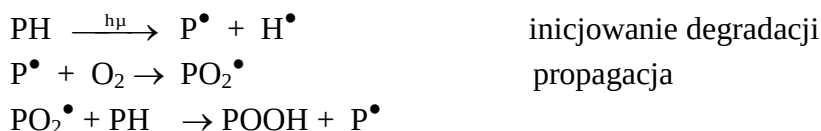
- zmniejszenie masy cząsteczkowej makrocząsteczki,
- zmniejszenie lepkości w stanie stopionym,
- uwolnienie produktów gazowych,
- pojawienie się polarnych grup funkcyjnych,
- zmętnienie i żółknięcie materiału,
- pogorszenie właściwości mechanicznych.

Charakterystycznym przykładem polimeru ulegającego degradacji radiacyjnej jest polipropylen (PP).

Na odporność radiacyjną PP mają wpływ następujące czynniki strukturalne:

- izotaktyczność/syndiotaktyczność/ataktaktyczność,
- krystaliczność (proporcja pomiędzy fazą amorficzną a krystaliczną),
- wielkość kryształitów (powierzchnia międzyfazowa),
- liczba defektów w sieci krystalicznej,
- masy cząsteczkowe i ich dystrybucja.

Wszystkie generowane w PP rodniki alkilowe łatwo ulegają utlenianiu. Po przyłączeniu cząsteczki tlenu tworzy się rodnik nadtlenkowy, który jest prekursorem degradacji oksydacyjnej. W jej wyniku tworzą się trwałe grupy funkcyjne zawierające tlen. Ogólnie przebieg degradacji oksydacyjnej polimerów można przedstawić za pomocą sekwencji następujących równań:



Generowane radiacyjnie procesy degradacji przebiegają wg mechanizmów rodnikowych podobnych do tych inicjowanych fotolitycznie czy termicznie. Procesy rodnikowe można podzielić na kilka następujących po sobie etapów: inicjowanie, propagacja, rozgałęzianie i terminacja. Ponieważ mechanizm degradacji w ograniczonym stopniu zależy od rodzaju powodujących ją czynników, zapobieganie tym procesom prowadzi się w podobny sposób, niezależnie od przewidywanych zagrożeń. Stosuje się zwykle przeciwutleniacze pierwotne hamujące etap propagacji i przeciwutleniacze wtórne zapobiegające dekompozycji polimeru przez grupy wodoronadtlenkowe. Z uwagi na łatwość degradacji, również w warunkach przetwórstwa tworzyw sztucznych, w tym w PP, stosowane są stabilizatory i antyutleniacze.

Dzięki przeciwutleniaczom degradacja inicjowana zarówno radiacyjnie, jak i w wyniku działania innych czynników, jest znacznie ograniczana, a produkty wykonane z takich materiałów mogą być poddawane modyfikacji radiacyjnej.

W technologiach radiacyjnych wykorzystujących sieciowanie należy również brać pod uwagę równoległe zachodzące procesy degradacji i utleniania. Udział tych konkurencyjnych, niepożądanych zjawisk zależy głównie od rodzaju polimeru, dodatków małych cząsteczkowych oraz sposobu prowadzenia procesu napromieniania.

Technologie radiacyjne w krajach wysokorozwiniętych są stosowane obecnie w wielu dziedzinach gospodarki związanych z przetwórstwem polimerów, takich jak:

- wytwarzanie rur i taśm termokurczliwych,
- sieciowanie/sterylizacja polietylenu stosowanego w chirurgii implantacyjnej,
- produkcja hydrożeli,
- wytwarzanie pianek polietylenowych,
- barierowe folie opakowaniowe,
- utwardzanie powierzchni,
- sieciowanie przewodów i kabli elektrycznych,
- i in.

Chemia radiacyjna wnosi istotny wkład w badania nad zaawansowanymi materiałami polimerowymi i hybrydowymi. Tworzenie metodami radiacyjnymi nanocząsteczkowych struktur metalicznych (np. srebra) stanowiących wypełniacze kompozytów polimerowych jest technologią znaną od wielu lat. Ciągłe jednak trwają badania morfologii struktur składających się z rdzenia metalicznego i polimerowej otoczki typu „core-shell” i ich trwałości termodynamicznej. Duże zainteresowanie badaczy koncentruje się obecnie na wspomaganiem promieniowaniem jonizującym utwardzaniu żywic epoksydowych i ich kompozytów. Techniki radiacyjne mogą przyczynić się do opracowania samonaprawialnych tworzyw stosowanych w aeronautyce.

Należy oczekiwać, że prowadzone prace będą ukierunkowane na poszukiwanie związków między procesami indukowanymi radiacyjnie, mikrostrukturą polimerów, a właściwościami makroskopowymi materiałów. W związku z tym, że ekspozycja na promieniowanie jonizujące stanowi atrakcyjną alternatywę dla technik konwencjonalnych, zagadnienia badawcze podejmowane w przyszłości determinowane będą w dużym stopniu przez względy praktyczne, w tym stosowanie tworzyw sztucznych i ich kompozytów w coraz to nowych dziedzinach. Jednak w przeciwieństwie do początków chemii radiacyjnej, kiedy to wyniki badań wdrażano w wielotonażowej produkcji wyrobów wykonanych z tworzyw sztucznych, obecnie proponowane rozwiązania dotyczą w głównej mierze wysokoprzetworzonych, innowacyjnych, wysokiej jakości produktów, lecz wytwarzanych w mniejszej skali.

Literatura:

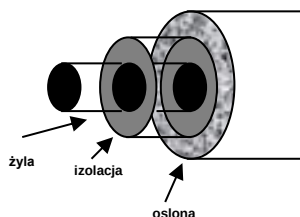
- [1] Norma ISO 11137, aneks A.
- [2] Radiation Processing of Polymers. (ed.: Sindh A. i Silverman J.) Hanser Publishers, Munich, 1992.
- [3] Irradiation of Polymers. (ed.: Clough R.L. i Shalaby S.W.) American Chemical Society, Washington, 1996.
- [4] Chapiro A., Radiation Chemistry of Polymeric Systems, J. Wiley & Sons, New York, 1962.

POPRAWA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW IZOLACYJNYCH W KABLACH I PRZEWODACH ELEKTRYCZNYCH

Grażyna Przybytniak, Andrzej Nowicki

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
g.przybytniak@ichtj.waw.pl
a.nowicki@ichtj.waw.pl*

Na powłoki i izolacje kabli niskich i średnich napięć powszechnie stosowany był w przeszłości polichlorek winylu (PVC plastyfikowany, polwinit). Od lat 80-tych, polwinit jest stopniowo zastępowany przez polietylen (PE) i jego blendy, gumą etylenowo propylenową (EPR), poli(fluorkiem winylu) (PVF), poli(etylen-co-octanem winylu) (EVA), terpolimerem (etylenowo-propylenowo-dienowy) (EPDM), polietylenem chlorosulfonowanym (CSPE), polifluorkiem winylidenu (PVDF) czy kopolimerem (etylen-co-tetrafluoroetyleny) (ETFE). W porównaniu z polichlorkiem winylu, często stosowany polietylen posiada znacznie mniejszą przepuszczalność wody (10-krotnie), lepsze własności fizyczne (większą twardość, wyższą temperaturę pracy, oraz mniejszy ciężar właściwy. Polietylen w 2,5% domieszkowany sadzą jest w dużym stopniu odporny na szkodliwy wpływ ekspozycji na promieniowanie UV-Vis przez okres ok. 40 lat, charakteryzuje się bardzo dobrymi własnościami elektrycznymi – niską stałą dielektryczną, w niewielkim stopniu zależną od częstotliwości, małą stratnością dielektryczną i wysoką rezystywnością. Jednak nie wszystkie właściwości polietylenu i innych podobnych tworzyw odpowiadają wysokim wymaganiom stawianym obecnie przewodom elektrycznym. Polietylen jest łatwopalny, topi się i kapie w trakcie palenia, a w związku z tym rozprzestrzenia płomień. Wykazuje również zbyt niską maksymalną temperaturę pracy w zastosowaniach, gdzie wymagana jest bardzo wysoka jakość izolacji i zachowanie szczególnych warunków bezpieczeństwa. Charakterystykę polietylenu poprawia jego usieciowanie polegające na wytworzeniu poprzecznych wiązań między łańcuchami polimeru metodą chemiczną albo fizyczną (radiacyjną). Wyroby z polietylenu sieciowanego mają własności elektryczne równie dobre jak polietylen naturalny, wykazując równocześnie większą odporność na temperaturę, wyższą odporność na tlen, ozon, promieniowanie UV oraz większą odporność chemiczną na działanie kwasów, zasad i rozpuszczalników organicznych, w tym smarów i olejów. Wyroby te nie wykazują tendencji do pęknięcia pod wpływem naprężeń i środowisk ciekłych. Nowa generacja kabli z izolacją wykonaną z usieciowanego polimeru jest produktem przyjaznym dla środowiska, nie zawiera w swoim składzie chlorowców ani plastyfikatorów, a zatem nie stwarza takiego zagrożenia dla środowiska, jak produkcja PVC.



Rys. 1. Schemat kabla jednożyłowego

Sieciowanie radiacyjne kabli po raz pierwszy zastosowała pod koniec lat 50-tych ubiegłego wieku firma Raytherm Wire and Cable. Stopniowo proces wykorzystywano w stosunku do PE, PVC, EPR, PVF, EVA. Sieciowanie radiacyjne jest korzystniejszym procesem modyfikacji izolacji od sposobu chemicznego z użyciem nadtlenu. W porównaniu z metodą chemiczną proces jest szybszy, wymaga mniej przestrzeni, zużywa mniej energii, jest łatwiejszy do kontroli i daje produkt lepszej jakości. Ponadto technologia radiacyjna nie wymaga inicjatorów chemicznych ani dodatkowego etapu ogrzewania i umożliwia stosowanie cieńszych warstw izolacji. Metoda radiacyjnego sieciowania izolacji kabli stosowana jest w wielu krajach zaawansowanych technologicznie, natomiast w Polsce nie pracuje w sposób ciągły żadna linia produkcyjna tego typu.

Obserwowano następujące korzyści wynikające z sieciowania: wzrost odporność na działanie wysokich temperatur i przeciążeń przewodów, wzrost odporność na płomień, na ścieranie, chemikalia itd. Usieciowane kable są stosowane m.in. w przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym, wojskowości, elektronice, itp.

W celu uzyskania optymalnego stopnia usieciowania w kontaktach z producentami należy wyeliminować te materiały, które zawierają stosunkowo dużą zawartość stabilizatorów i antyutleniaczy, tj. środków inhibitujących procesy rodnikowe, a tym samym sieciowanie. Zawartość frakcji żelowej, która pośrednio wskazuje na stopień usieciowania tworzywa, jest oznaczana metodą ekstrakcji we wrzącym ksylenie wg normy PN-EN-579 w aparacie Soxhlet'a. Sucha pozostałość oznaczana jest grawimetrycznie.

W przypadku materiałów zawierających napelniacze (np. sadzę), ich zawartość jest oznaczana przed napromieniowaniem, gdyż wspólnie z frakcją żelową będą one pozostawać po ekstrakcji we frakcji nierozpuszczalnej. Zawartość sadzy może być również oznaczana metodą analizy termogravimetrycznej.

Zwykle efekt znacznej stabilności termicznej uzyskuje się gdy stopień usieciowania tworzywa osiąga 60-80%. Wzrost temperatury podczas radiacyjnej obróbki prowadzić może do poprawy wydajności sieciowania polimerów, gdyż ogrzanie sprzyja zwiększeniu ruchliwości generowanych rodników. Z drugiej jednak strony, ze względu na obecność w przewodzie metalu, ogrzewanie izolacji przylegającej do żyły jest zwykle intensywne, co prowadzić może do topienia wewnętrznej warstwy tworzywa. Ze względu na znaczne różnice gęstości metalowych żył i organicznych powłok izolacyjnych, ilość zaabsorbowanej energii, a więc i efekty radiacyjne w strefach powłok znajdujących się w cieniu metalowych przewodów, jest ograniczona. Jednocześnie w strefach bocznych, po obu stronach żyły, obserwuje się zwiększone pochłanianie energii w wyniku oddziaływania elektronów wtórnych, rozpraszanych na żyłę o wysokiej gęstości elektronowej. Wpływ efektów

rozproszenia jest tym większy, im wyższa jest gęstość elektronowa materiału żyły. Dlatego dla kabli o określonym przekroju żył wykonanych z aluminium należy oczekiwać relatywnie mniejszego rozrzutu dawek niż dla kabli o żyłach miedzianych, zgodnie ze stosunkiem gęstości elektronowych (w przybliżeniu stosunkiem ciężarów właściwych) obu metali. Omawiane zjawiska towarzyszące napromieniowaniu obiektów niejednorodnych zmuszają do poszukiwania rozwiązań, w których rozrzut dawek pochłoniętych w materiale izolacji byłby jak najmniejszy. Takiego efektu nie gwarantuje jednostronne napromieniowanie, a czasami również stosunkowo prosta obróbka obustronna, przy której maksymalna dopuszczalna grubość warstwy izolacyjnej jest dwukrotnie większa.

Z powodu niskich wartości ciepła właściwego w metalach, w przeciwieństwie do polimerów, zachodzą intensywne efekty termiczne, tab. 1 i 2

Tab. 1. Ciepło właściwe metali i wzrost ich temperatury dla dawki pochłoniętej 1 kGy

Metal	Al	Fe	Cu	Ag	Pb	Zn
Ciepło właściwe J/g °C	0,90	0,44	0,38	0,24	0,13	0,23
Wzrost temperatury deg/kGy	1,11	2,27	2,63	4,26	7,81	4,41

Tab. 2. Ciepło właściwe polimerów i wzrost ich temperatury dla dawki pochłoniętej 1 kGy

Polimer	Ciepło właściwe J/g °C	Wzrost temperatury deg/kGy
Nylon 6	1,67	0,60
Poliwęglan (maks.)	1,26	0,79
Poliwęglan (min)	1,17	0,85
Polietylen	2,30	0,43
Polimetakrylan metylu	2,09	0,48
Polipropylen	1,92	0,52
Polistyren	1,34	0,75
Politetrafluoroetylen	1,05	0,95
Polichlorek winylu	1,34	0,75

Na procesy zachodzące na powierzchni międzyfazowej miedź-polimer mogą mieć wpływ następujące czynniki: emisja wodoru z polimeru, efekt termiczny (powierzchnia izolacji ulega ogrzaniu na skutek konwersji energii radiacyjnej w ciepłą zachodzącą w żyłę), zmiany korozyjne. Ze wstępnych badań wynika, że powyższe negatywne zjawiska można ograniczyć, a nawet wyeliminować ograniczając efekty cieplne w żyłach miedzianych poprzez sterowanie parametrami wiązki elektronów lub przez intensywne chłodzenie, jeśli pierwsze rozwiązanie nie daje zadowalających efektów.

Parametry pracy akceleratora w istotnym stopniu decydują o ostatecznym efekcie sieciowania. Jednak nawet strumień wysokoenergetycznych elektronów o energii bliskiej 10 MeV nie zapewnia zadowalających rezultatów dla wielożyłowych kabli bądź przewodów zawierających żyły o większych średnicach. Każdy taki przypadek musi być analizowany, a rozwiązaniem może być np. sieciowanie składników bardziej złożonych układów.

Zestaw urządzeń do prowadzenia procesu ciągłego sieciowania radiacyjnego oprócz akceleratora elektronów, powinien składać się z następujących głównych podzespołów:

- układ sterowniczy,
- stanowisko zdawcze,
- kompensatory,
- przewijarka,
- stanowisko odbiorcze,
- układ bezpieczeństwa,
- automatycznie sprzężone sterowanie akceleratora i urządzenia do przewijania,
- ewentualnie, układ chłodzenia skorelowany z mocą akceleratora, szybkością przewijania przewodów, liczbą nawojów na bębnie itp.

Kabel elektryczny odwijany jest z bębna zdawczego w urządzeniu zapewniającym odpowiednią szybkość przesuwu materiału. Kompensacja przewijania przeciwdziała chwilowym nierównomiernościom szybkości odwijania (nawijania) kabla i zapewnia stałą wartość średnią i chwilową jego naciągu. Pod oknem akceleratora kable mogą być przewijane wielokrotnie za pośrednictwem dwóch żłobkowanych bębnow, co zapewnia dwustronne napromieniowanie. Chłodzenie izolacji może być prowadzone przez natrysk wody w postaci kurtyny, bądź też poprzez chłodzenie wodą bębnow przewijających. Po opuszczeniu bunkra akceleratora kabel jest nawijany na bęben odbiorczy, również za pośrednictwem kompensatora przewijania. Urządzenie wyposażone powinny być w układ sterująco-kontrolny spełniający kilka funkcji:

- zasilanie w energię wszystkich urządzeń,
- regulowanie szybkości obrotowej i synchronizowanie zespołu odwijania, zespołu przewijania pod wiązką akceleratora oraz zespołu nawijania na szpulę odbiorczą,
- utrzymywanie stałej szybkości przewijania kabla,
- zabezpieczanie urządzeń przed awarią w nieprzewidzianych sytuacjach, np. zablokowania się kabla w instalacji,
- synchronizacja przesuwu kabla ze sterowaniem mocą wiązki z akceleratora w celu zapewnienia równomiernej mocy dawki na jednostkę długości kabla podczas całego procesu technologicznego oraz zapewnienie powtarzalności i odtwarzalności warunków napromieniowania wiązką elektronów.

OTRZYMYWANIE RUR I TAŚM TERMOKURCZLIWYCH

Grażyna Przybytniak

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
g.przybytniak@ichtj.waw.pl*

W drugiej połowie ubiegłego stulecia zostało wdrożonych na świecie wiele technologii radiacyjnych, w tym produkcja taśm i rur termokurczliwych, sieciowanych radiacyjnie rur do ciepłej wody, izolacji kabli i przewodów elektroenergetycznych, kauczków przeznaczonych do wyrobu opon, utwardzanie powłok itp. Niektóre problemy dotyczące tej tematyki pozostały jednak nierozwiązane, jednak możliwości potencjalnych zastosowań modyfikacji tworzyw wynikających z działania promieniowania jonizującego ciągle się powiększają.

Pomimo niewątpliwych zalet wynikających ze stosowania technik radiacyjnych w przetwórstwie tworzyw sztucznych, Polska w tej dziedzinie sytuuje się dopiero wśród krajów rozwijających się. Jedyne polskie przedsiębiorstwo posiadające akceleratory elektronów i wykorzystujące z powodzeniem techniki radiacyjne, produkuje rurki termokurczliwe stosowane do izolacji, identyfikacji oraz konfekcjonowania krótkich odcinków przewodów i ich wiązek, a także obkurczalne końcówki ochronne do kabli oraz termokurczliwe osłony i mufy. W przeszłości IChTJ wdrożył produkcję rur i taśm termokurczliwych, w tym pokrytych klejem własnej produkcji.

Ekspozycja na promieniowanie jonizujące wykazuje wiele zalet w porównaniu z sieciowaniem innymi metodami:

- Polimer nie zawiera inicjatorów.
- Obróbka radiacyjna nie wymaga ogrzewania materiału w celu zainicjowania procesu sieciowania. Dlatego struktura polimeru nie ulega pogorszeniu, w przeciwieństwie do metod chemicznych, których zastosowanie prowadzi do zmniejszenia zawartości fazy krystalicznej.
- Sieciowanie radiacyjne polega na tworzeniu bezpośrednich wiązań pomiędzy atomami węgla, bez udziału innych grup chemicznych osłabiających efekt końcowy procesu.

Tworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy łańcuchami polimeru prowadzi do powstania sieci powiązanych makrocząsteczek. Efekt pamięci kształtu opierający się na zmianach entropii polimerów, a wykorzystywany w wyrobach termokurczliwych, polega na tym, że w materiale (np. w sieciowanym w temperaturze pokojowej polietylenie) tworzy się sieć przestrzenna wiązań pomiędzy atomami węgla. Jeżeli materiał zawierający taką sieć zostanie w odpowiednio podwyższonej temperaturze odkształcony pod wpływem przyłożonej siły, to w sieci powstaną naprężenia. Wprowadzone naprężenia są „zamrażane” w materiale poprzez szybkie schłodzenie. Jeżeli odkształcony w wyżej wymieniony sposób materiał ogrzejemy do temperatury (około 120°C), w której nieusieciowany polietylen uległby stopieniu, to usieciowany polimer przejdzie w stan wysokoelastyczny (analogiczny

do gumy), w którym siły ”zamrożone” w wyniku naprężeń sieci będą przywracały materiałowi jego poprzedni kształt i wymiar. Sieciowanie nieodwracalnie utrzymuje wyrób w stanie rozciągniętym w temperaturze pokojowej. Zatem, jeśli zmodyfikowany wyrób (np. rurka) ogrzewany jest na sztywnym elemencie, to kurcząc się przyjmuje on jego kształt.

Pamięć kształtu usieciowanych polimerów termoplastycznych wykorzystana została w wyrobach termokurczliwych, które obecnie znajdują zastosowanie w energetyce, elektronice, telekomunikacji, branży motoryzacyjnej oraz, w coraz większym zakresie, w ciepłownictwie i gazownictwie, a zwłaszcza:

- do izolacji kabli i połączeń kablowych,
- w zabezpieczeniach przed uszkodzeniami mechanicznymi i korozją
- w oznakowaniu elementów i poprawie wyglądu estetycznego
- przy połączeniach elementów konstrukcyjnych, rur preizolowanych, itp.

Na prace B+R poprzedzające wdrożenie radiacyjnej metody wytwarzania produktów wykazujących „pamięć kształtu” składają się działania w zakresie:

- badań materiałowych,
- prac nad konstrukcją/adaptacją akceleratorów dedykowanych wybranym zastosowaniom na skalę przemysłową,
- opracowania optymalnych urządzeń przeznaczonych do transportu danego asortymentu towarów pod wiązką elektronów,
- opracowania urządzeń do rozdmuchu/orientacji.

Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że przy doborze surowca (w większości przypadków polietylenu – PE) należy brać pod uwagę następujące kryteria:

- PE powinien charakteryzować się raczej małą gęstością. W takim bowiem przypadku należy oczekiwać zwiększonej zawartości fazy amorficznej (wykazującej mniejszą gęstości niż uporządkowana faza krystaliczna) odpowiedzialnej w głównej mierze za proces sieciowania radiacyjnego. Z drugiej strony PE o małej gęstości wykazuje gorsze właściwości mechaniczne. Dlatego w doborze surowca należy wyważyć proporcje pomiędzy obiema tendencjami.

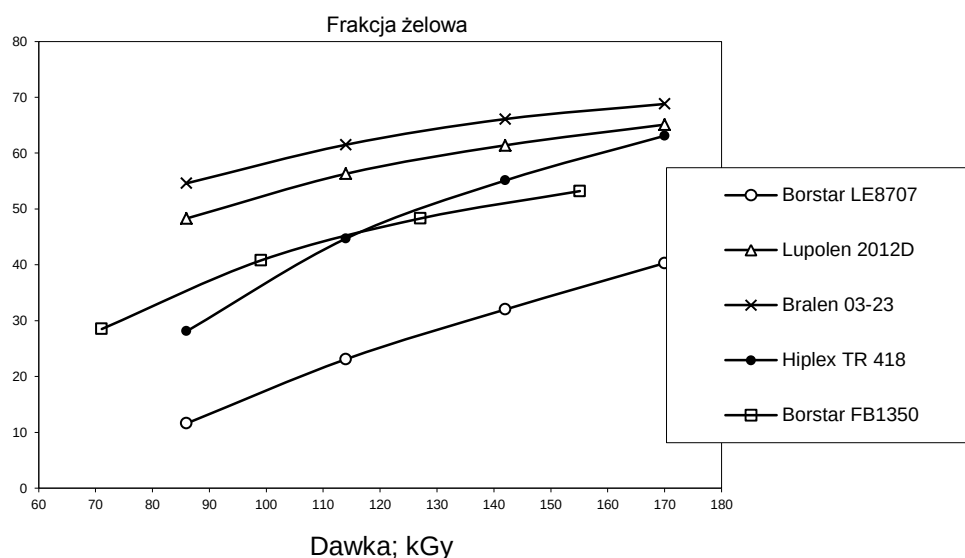
- Każdy z dostępnych na rynku PE zawiera stabilizatory i antyutleniacze. Ich obecność jest konieczna z uwagi na wymagania dotyczące przetwórstwa, starzenie się materiałów oraz postępującą degradację termiczną i fotochemiczną. Jednak tego typu dodatki, zwykle nie ujawniane przez producenta, zwiększają w różnym stopniu odporność radiacyjną polietylenów, co z kolei zmniejsza efektywność sieciowania radiacyjnego.
- Mały wskaźnik płynięcia PE utrudnia jego przetwórstwo (szczególnie na etapie wytłaczania).
- W wielu przypadkach ze względów technologicznych preferowane są PE zawierające sadzę, która zapobiega ujemnym skutkom wynikającym z działania UV-Vis na produkowane taśmy i rury termokurczliwe. Domieszkowanie sadzy i jej homogeniczna dystrybucja w materiale stanowi dodatkowy etap w procesie wytwarzania taśm i rur, który może zostać wyeliminowany poprzez stosowanie surowca w postaci domieszkowanego węglem polietylenu.

Stopień usieciowania polietylenu szacuje się za pomocą oznaczania frakcji żelowej, którą definiuje się jako procentowy udział nierozpuszczonej we wrzącym ksylenie wysuszonej pozostałości, w stosunku do wyjściowej masy próbki.

Na rys. 1 przedstawiono zależność frakcji żelowej od dawki pochłoniętej dla kilku komercyjnie dostępnych polietylenów. Okazuje się, że dla danej dawki zawartość frakcji żelowej może różnić się nawet trzykrotnie, w zależności od rodzaju surowca. Zwykle dobiera się taki polietylen, który osiąga zawartość frakcji żelowej w zakresie 50-60% dla dawek mniejszych niż 150 kGy.

Obecnie stosowane mogą być dwie metody napromieniowania rur:

- na szpulach, zakładając maksymalne wykorzystanie zasięgu użytecznego wiązki. Szerokość szpuli należy zoptymalizować w zależności od gęstości materiału oraz gęstości wypełnienia szpuli.
 - kilkukrotne przewijanie rur pod wiązką elektronów w trybie ciągłym.
- Przyjęty sposób postępowania nie ma znaczenia technologicznego, lecz ekonomiczne.



Rys. 1. Wpływ dawki pochłoniętej na zawartość frakcji żelowej dla wybranych polietylenów.

Napromieniowanie zwykle prowadzi się w akceleratorze o energii elektronów mieszczącej się w zakresie 0,5-3,0 MeV i mocy wiązki 20-100 kW. Taśmy (w niektórych przypadkach również rury) przewijane są pod wiązką elektronów wielokrotnie w celu optymalnego wykorzystania dostarczanej energii. Ważnym problemem jest opracowanie takiej metody transportu, która pozwoli na uzyskanie homogenicznego rozkładu dawki, a tym samym jednorodnie usieciowanego wyrobu.

Kolejnym etapem wytwarzania wyrobów termokurczliwych jest średnicowy rozdmuch rur (albo wzdluzna orientacja w przypadku taśm). W tym celu konieczne jest ogrzanie wyrobów do temperatur powyżej temperatury topnienia, a następnie ich rozciągnięcie i szybkie schłodzenie. Ten etap procesu przeprowadza się z specjalnie do tego

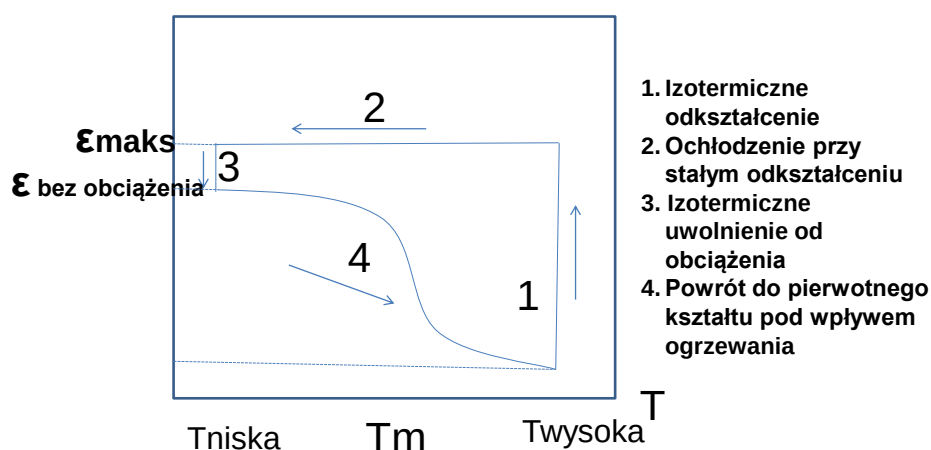
celu zaprojektowanych urządzeniach. Ogrzana rurka zwiększa swoją średnicę (zwykle ok. dwukrotnie) w wyniku działania sprężonego powietrza przepływającego w jej wnętrzu, a następnie jej temperatura jest obniżana poprzez zanurzenie w wodzie w specjalnie do tego celu zaprojektowanym systemie chłodzącym

Natomiast taśmy po ogrzaniu ulegają orientacji (rozciągnięciu) na obracających się, ogrzewanych rolkach. W procesie ważne jest skorelowanie grubości materiału, szybkości jego przesuwu, temperatury, do której jest on ogrzewany i szybkości chłodzenia.

Zwykle zaleca się, aby przy obkurczaniu tego typu wyrobów wykorzystywać 20-80% potencjalnego skurczu optymalnie wykorzystując siłę przylegania do podłoża.

Cykl „pamięci kształtu” odkształcenie – temperatura, Rys.2, składa się z czterech etapów:

- rozciąganie w wysokiej T (stała temperatura powyżej T_m),
- zamrożenie kształtu przy stałym naprężeniu poprzez obniżenie temperatury poniżej T_m ,
- uwolnienie od obciążenia w temperaturze poniżej T_m ,
- ogrzewanie i powrót do pierwotnego kształtu.



Rys. 2. Cykl „pamięci kształtu” odkształcenie – temperatura

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

Wojciech Gluszewski

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
w.gluszewski@ichtj.waw.pl*

Wprowadzenie

Wysokoenergetyczne promieniowanie pochłonięte przez materiał polimerowy powoduje przypadkowe wybite elektronów z powłok atomów. Zjawisko to ma charakter statystyczny tzn. jonizacji ulegają przypadkowo wszystkie składniki materiału w sposób proporcjonalny do ich udziału masowego, a ściślej mówiąc wkładu elektronowego. Pierwotnym efektem działania promieniowania jonizującego jest pojawienie się wtórnych elektronów (e^-) i dziur (Pi^+). Mogą one następnie rekombinować z utworzeniem wzbudzonej cząsteczki polimeru (P^*) lub też ulec stabilizacji w pułapkach fizycznych bądź chemicznych. Charakter procesów następnych zależy w sposób zasadniczy od budowy matrycy polimerowej. Wzbudzenie cząsteczek poliolefin prowadzi do oderwania atomu wodoru i powstania wolnego rodnika ($P\cdot$). W wyniku rekombinacji dwóch rodników może powstać wiązanie porzeczne. W radiolizie wielu polimerów proces sieciowania z punktu widzenia końcowych właściwości tworzywa dominuje nad zjawiskiem degradacji. W takim przypadku można zastosować obróbkę radiacyjną do korzystnej modyfikacji tworzywa polimerowego.

Prowadzone od wielu lat badania nad wykorzystaniem promieniowania jonizującego do modyfikacji tworzyw polimerowych owocują kolejnymi przemysłowymi aplikacjami. Zdarza się, że procesy radiacyjne, których ogólne mechanizmy zostały już wcześniej opisane znajdują nieoczekiwane nowe zastosowania w związku z postępem w dziedzinie chemii polimerów. Podstawową wiedzę, jaką zdobyto badając relatywnie proste polimery można na ogół wykorzystać do modyfikacji nowych tworzyw sztucznych. Stosunkowo duży koszt instalacji radiacyjnych zmusza do poszukiwania nisz technologicznych, w których korzyści uzyskane za pomocą promieniowania trudno zastąpić tradycyjną chemią. Uznaje się, że procesy, w których technika radiacyjna jest unikatowa lub wyraźnie góruje nad alternatywnymi sposobami. Można powiedzieć, że chemia radiacyjna stała się synonimem dobrej jakości i to w podwójnym znaczeniu. Po pierwsze obróbce radiacyjnej zwykle opłaca się poddawać wyroby drogie (delikatesowe). Po drugie wiadomo, że jeżeli stosuje się promieniowanie jonizujące to na ogół nie ma metody tańszej lub bardziej wydajnej.

Mimo że techniki radiacyjne mają nadal charakter niszowy, to znalazły one zastosowania w kilku ważnych dziedzinach. Najbardziej popularnymi są procesy radiacyjnego sieciowania stosowane w produkcji kabli i przewodów elektrycznych, wytwarzaniu pianek poliolefinowych, otrzymywaniu rur i taśm termokurczliwych, sieciowaniu rur przeznaczonych do transportu gorącej wody, sterylizacji i modyfikacji materiałów opakowaniowych, modyfikacji zbiorników do transportu i przechowywania substancji żrących/trujących, konserwacji obiektów o znaczeniu historycznym.

Elastomery

Nasycony charakter niektórych polimerów sprawia, że do ich sieciowania należy stosować niekonwencjonalne substancje sieciujące, najczęściej nadtlenki organiczne w obecności koagentów. Ciekawą alternatywą jest wykorzystanie do tworzenia wiązań poprzecznych makrorodników powstających w wyniku działania promieniowania jonizującego. Najczęściej dla tych celów wykorzystuje się wiązki elektronów przyspieszane w akceleratorach. Proces sieciowania można prowadzić w dowolnej temperaturze. Najczęściej jest to temperatura otoczenia, ale możliwe jest sieciowanie w temperaturach ujemnych. Proces tworzenia wiązań poprzecznych łatwo kontrolować wielkością dawki pochłoniętej promieniowania.

W przemyśle motoryzacyjnym radiacyjnie modyfikuje się polimery stosowane w produkcji opon i uszczelek oraz materiałów kompozytowych. Upowszechnienie się technologii akceleratorowych pozwoliło realnie myśleć o wykorzystaniu wiązki elektronów w przemyśle gumowym. Przykładowo technologie radiacyjnego sieciowania elastomerów w produkcji opon samochodowych są unikatowym rozwiązaniem dużej skali z umiarkowanymi dawkami pochłoniętymi promieniowania. Unikatowość oznacza w tym przypadku, że kontrolowanego podsieciowania gumy w temperaturze pokojowej przed właściwą wulkanizacją nie uzyskamy żadną inną metodą. Jak się szacuje większość opon produkowanych w Japonii i duża część w USA jest wstępnie sieciowana za pomocą wiązek elektronów. Dzięki temu można precyzyjniej mocować metalowe elementy radialnych opon. W konsekwencji otrzymuje się wyroby o lepszej jakości i mniejszej masie. Tą metodą radiacyjnej modyfikacji stosują między innymi zakłady Bridgestone działające w Polsce. Szczególny technologii są pilnie strzeżone tak, więc w celu zdobycia wiarygodnych informacji należy prowadzić własne badania.

Przykładowo wspólnie z Instytutem Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddziałem Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie prowadziliśmy prace w zakresie modyfikacji elastomerów poliolefinowych (POEs) typu etylen/okten lub etylen/buten o nazwie handlowej Engage. Są one połączeniem materiałów polimerowych z elastomerami. Pozwalają na produkcję lżejszych, cieńszych olefiny termoplastyczne (TPO) o zwiększonej sztywności, wytrzymałości na uderzenia, lepszym dopasowaniu i wykończeniu oraz zmniejszonym czasie cyklu w stosunku do wiodących obecnie tworzyw polimerowych. W szczególności porównano różne procesy sieciowania: chemiczne (nadtlenkami), radiacyjne (wiązka elektronów, promieniowanie gamma), chemiczno/radiacyjne i radiacyjno/chemiczne. Generalnie najlepsze rezultaty otrzymano dla wariantu termicznej wulkanizacji z zastosowaniem nadtlenków z wcześniejszym radiacyjnym podsieciowaniem. Obiecujące wyniki uzyskano również dla procesu radiacyjnego sieciowania (KGK und PV, 2015).

Engage 8200, Napromienianie i wulkanizacja			
	Dawka		
	0 kGy	10 kGy	20 kGy
Tensile Strength (MPa)	8,1	11,7	11,6
Elongation at break %	690	746	751
Modulus 100% (MPa)	2	2,2	2,2
Modulus 200% (MPa)	2,7	2,8	2,7

Modulus 300% (MPa)	3,1	3,2	3,2
Hardness Shore A (°ShA)	69	68	68

Engage 8200, Radiacyjne sieciowanie					
	A	Dawka			
	0 kGy	50 kGy	100 kGy	200 kGy	300 kGy
Tensile Strength (MPa)	6,7	9,7	9,5	8,4	6,2
Elongation at break %	901	869	828	696	509
Modulus 100% (MPa)	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2
Modulus 200% (MPa)	2,7	2,7	2,7	2,8	2,8
Modulus 300% (MPa)	3,0	3,0	3,0	3,2	3,4
Hardness Shore A (°ShA)	71	69	68	67	67

Pianki

Pianki chemicznie sieciowane z uwagi na swoje znakomite właściwości termoizolacyjne, niską gęstość i przewodnictwo cieplne, wysoką dźwiękochłonność, odporność chemiczną itp. używa się w wielu gałęziach przemysłu. Innym obszarami zastosowań są opakowania (np. futerały ochronne na: zapalniczki, zegarki, pióra, domowe urządzenia elektryczne) i wyroby unoszące się na wodzie (zabawki, kamizelki ratunkowe itd.). W turystyce i sporcie wykorzystywane są przy wytwarzaniu materacy gimnastycznych, plecaków, a także osłon na różne części ciała. Są bardzo często elementem izolacji akustycznej w budownictwie i motoryzacji. Polietylenowe pianki chemicznie sieciowane wytwarzane są w czteroetapowym procesie. Pierwszy obejmuje uzyskanie mieszaniny (w postaci granulatu): polimeru, środka sieciującego, chemicznego środka porującego, dodatków wspomagających proces sieciowania, środków ograniczających palność itp. W przypadku pianek otrzymywanych z wykorzystaniem radiacyjnego sieciowania, mieszanina wyjściowa, z której otrzymywany jest granulak składa się z: polimeru, chemicznego środka porującego, środka wspomagającego sieciowanie, tj. tlenku cynku, stearynianu cynku, stearynianu wapnia, a także innych dodatków. Etap ten przeprowadza się w wytłaczarkach lub mieszalnikach w odpowiednich warunkach temperaturowych (powyżej temperatury topnienia polimeru, ale poniżej temperatury rozkładu środka porującego). W drugim etapie z otrzymanego granulatu wytwarza się produkt pośredni np. folię. Otrzymany w ten sposób materiał poddawany jest procesowi sieciowania. Następnie usieciowane tworzywo poruje się powyżej temperatury rozkładu środka porującego w procesie ciśnieniowym, bezciśnieniowym lub próżniowo. Proces sieciowania można przeprowadzić chemicznie np. za pomocą nadtlenków lub radiacyjnie (pierwotne fizyczne zjawiska oddziaływania promieniowania jonizującego z materią prowadzą do wtórnych chemicznych procesów tworzenia wiązań poprzecznych z udziałem wolnych rodników). Na skalę przemysłową do radiacyjnej modyfikacji tworzyw polimerowych stosuje się obecnie: promieniowanie gamma (γ), wiązki elektronów (EB - electron beam) oraz jeszcze na małą skalę promieniowanie hamowania (rentgenowskie, X). Ten ostatni rodzaj obróbki radiacyjnej jest rzadziej stosowany ze względu na relatywnie najwyższy koszt. Ogólne porównanie metod chemicznego i radiacyjnego sieciowania PE w produkcji pianek przedstawiono w tabeli.

Szybkość produkcji	Duża	Mała
Urządzenie (linia produkcyjna)	Raczej proste	Proste
Koszt	Zmniejsza się wraz z wielkością produkcji	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

Podsumowanie

Unikatowe cechy obróbki radiacyjnej wynikają ze stosunkowo prostego, wydajnego i łatwego w kontroli sposobu tworzenia wolnych rodników. Najważniejsze jej zastosowania to: polimeryzacja monomerów niemożliwa innymi metodami i to w dowolnym stanie skupienia (ciecz, gaz, ciało stałe), prowadzenie polimeryzacji w dowolnej temperaturze (najczęściej otoczenia), otrzymywanie czystych polimerów bez dodatków np. katalizatorów lub innych domieszek, możliwość polimeryzacji w trudnych technologicznie warunkach (np. wewnątrz części maszyn), sieciowanie tworzywa po jego uformowaniu, modyfikacja powierzchni poprzez naszczepianie, łączenie sterylizacji radiacyjnej z korzystną modyfikacją klejów samoprzylepnych itd.

Literatura:

- 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 (15)
- W. Głuszewski, Radiacyjne sieciowanie polimerów na przykładzie elastomeru ENGAGE 8200, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, 2015, 1, 32 – 34
- Aneta Raszkowska-Kaczor, Wojciech Głuszewski, Andrzej Stasiek, Zastosowanie radiacyjnego sieciowania w produkcji polietylenowych pianek, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, 5, 2016, 47-48
- Wojciech Głuszewski, Maria Rajkiewicz, Grażyna Przybytniak, Jacek Boguski, Tworzywa polimerowe w atomistyce, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, 1, 2016, 28-29

ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W OPAKOWALNICTWIE. NOWOCZESNE MATERIAŁY OPAKOWANIOWE SPECJALNEGO PRZEZNACZENIA I HIGIENIZACJA OPAKOWANYCH PRODUKTÓW.

Krystyna Cieśla

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
k.ciesla@ichtj.waw.pl*

Opakowanie stanowi częstokroć integralną część handlowego produktu. Podstawowym zadaniem opakowania jest ochrona właściwości oferowanego wyrobu, przy jednoczesnym zachowaniu pełnego bezpieczeństwa dla konsumenta, odpowiednich walorach estetycznych, a w obecnym handlu również możliwość umieszczenia i odczytu kodu kreskowego. Właściwości te powinny być zachowane również po zapakowaniu towaru, i ewentualnej dalszej obróbce technologicznej. Opakowanie stosuje się w postaci pudeł, pojemników, butelek, folii, tacek, gąbek, pianek (np. wypełniających pojemniki), itp. Tradycyjnymi materiałami polimerowymi są polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS) poli(etylen-co-octan winylu) (EVA), poli(tereftalan etylenu) (PET), itp.

Rosnąca masa odpadów materiałów polimerowych stanowi istotny czynnik powodujący zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Dlatego też w ciągu dwóch ostatnich dekad obserwuje się wzmożone zainteresowanie zastępowaniem tradycyjnych materiałów polimerowych otrzymywanych na bazie poliolefin przez materiały biodegradowalne. Do wytwarzania takich materiałów wykorzystuje się surowce ze źródeł odnawialnych ale też surowce petrochemiczne. Biodegradacja polimerów naturalnych może następować w ciągu kilku lat, podczas gdy biodegradacja klasycznych polimerów wymaga kilkuset lat.

Rynek współczesny oferuje szereg handlowych biodegradowalnych materiałów opakowaniowych. Najczęściej wykorzystywane są materiały plastyczne wytwarzane na bazie polilaktydu (PLA, PLLA) i skrobi termoplastycznej. W skład wielu handlowych materiałów opartych na mieszaninach polimerów (blendach) wchodzi skrobia, alkohol poli(winyłowy), alifatyczno-aromatyczne ko-poliestry, poli(hydroxybutyl), poli(ϵ -kaprolakton), poli(kwas hydroksyl-masłowy), poli(kwas hydroxywalerianowy), poli(kwas asparaginowy) czy chitozan, jak też kazeiniany sodowy i wapniowy. Ponadto, zainteresowaniem cieszą się laminaty, złożone z różnych polimerów, jak też wielowarstwowe materiały łączące polimery z innymi materiałami. Można dzięki temu osiągnąć odpowiednią zgrzewalność folii laminowanych, w przypadkach gdy poszczególne warstwy nie mają odpowiednich właściwości. Ponadto, ponieważ zapakowany produkt styka się jedynie z warstwą wewnętrzną, umożliwia to ograniczenie dyfuzji produktów niskocząsteczkowych z innych 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 między innymi przez

Komisję Europejską. Materiały wytwarzane na bazie polimerów naturalnych i biodegradowalnych mają jednak często gorsze właściwości mechaniczne i barierowe w porównaniu do klasycznych polimerów. W celu poprawienia tych właściwości stosowane są różne strategie, takie jak modyfikacja składników (sieciowanie, degradacja, otrzymywanie pochodnych (np. estrów lub eterów polisacharydów), szczepienie rozmaitych monomerów itp), stosowanie mieszanek kilku polimerów, wprowadzanie cząstek i nanocząstek mineralnych (tlenki metali, krzemionka, zeolity, nanosrebro) oraz włókien i nanowłókien (nanorurek węglowych, grafenu, nanopolisacharydów (nanocelulozy)), lub metalizowanie powierzchni.

Wiele z powyżej wymienionych materiałów, zarówno dostępnych komercyjnie jak też opracowanych w licznych laboratoriach światowych, jest przedstawiana jako oferta dla produktów żywnościowych. W przypadku opakowań przeznaczonych dla żywności, jak też dla farmaceutyków, szczególnie istotne jest bezpieczeństwo materiału opakowania dla przechowywanego produktu. Opakowanie powinno chronić żywność przed zanieczyszczeniem (mikrobiologicznym, toksykologicznym, chemicznym, itp.) jak też zapobiegać migracji wilgoci i gazów. Podstawową kwestią jest jego neutralność, czyli nieprzechodzenie jego składników (poza składnikami aktywnymi) do zapakowanego wyrobu. W związku z rosnącymi wymaganiami odnośnie wielofunkcjonalności 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.

Wysiłki zmierzające do ochrony środowiska naturalnego ukierunkowane są również na zastępowaniu procesów wykorzystujących toksyczne chemikalia przez bardziej przyjazne dla środowiska “zielone” technologie. Zastosowanie promieniowania jonizującego do modyfikacji zarówno poliolefin jak też biodegradowalnych polimerów syntetycznych oraz naturalnych polimerów wywodzących się ze źródeł odnawialnych okazało się perspektywiczną możliwością otrzymywania i modyfikacji materiałów opakowaniowych. Metody te mogą zastąpić metody chemiczne bądź enzymatyczne. Wynika to z faktu, że możliwe jest zainicjowanie procesów degradacji, sieciowania bądź szczepienia metodą radiacyjną. Sieciowanie radiacyjne polisacharydów czy białek nie wymaga wprowadzenia drogich lub szkodliwych czynników sieciujących. Można przy tym modyfikować zarówno “objętościowe” właściwości polimerów jak też, w przypadku folii opakowaniowych, ich właściwości powierzchniowe. 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 czasem do nadania powierzchni lepszej zwilżalności. Można również modyfikować zdolność do biodegradacji.

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

Innym przykładem jest znaczna poprawa właściwości folii biodegradowalnych uzyskana dzięki szczepieniu na ich powierzchni HEMA (metakrylanu 2- hydroxyetylu) czy silanu. Wprowadzenie do kompozytów nanocelulozy, na powierzchni której zaszczepiono TPMPTMA (trójmetakrylan trimetylo propanolu) również skutkowało poprawą właściwości folii. Zastosowanie promieniowania jonizującego, ułatwiało również kompatibilizację powierzchni polimer-nanocząstka, dzięki tworzeniu odpowiednich wiązań. Warto jednocześnie wspomnieć, że preparatykę nanocząstek metali, jak też nanocząstek polisacharydowych czy białkowych można realizować na drodze radiacyjnej

Przeprowadzono uwieńczone powodzeniem próby otrzymywania 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, a również serwatek, słomy, trocin, odpadów mięsnych, rybnych, itp.).

Rozwój metod radiacyjnych higienizacji żywności i farmaceutyków, jak też sterylizacji wyrobów medycznych, wytworzył potrzebę przetestowania materiałów opakowaniowych pod kątem bezpieczeństwa dla zapakowanej żywności i leków, jak też trwałości poszczególnych komponentów opakowania po sterylizacji. Wytypowano na tej podstawie szereg materiałów polimerowych, które mogą być stosowane dla napromieniowanej żywności. Zalecać można w tym celu polietylen i jednoosiowo wyciągany polipropylen. Jednak również inne materiały, w tym polimery biodegradowalne, charakteryzuje odpowiednio wysoka odporność radiacyjna.

Specyficzną formą opakowań żywności są powłoki, biodegradowalnymi i jadalne, którymi można pokrywać żywność i przedłużać jej czas półkowy, dzięki zahamowaniu migracji gazów i cieczy, jak też dzięki wprowadzeniu do nich cząstek bioaktywnych. Poza napromieniowaniem żywności zapakowanej w tradycyjne pakiety, w niektórych krajach proponuje się nowe technologie higienizacji produktów powlekanych takimi polimerami.

Najnowszym, szybko obecnie rozwijającym się kierunkiem w opakownictwie 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. Składniki takie można wprowadzać na drodze fizycznej immobilizacji w trakcie syntezy; można je również szczepić na powierzchni opakowania (folii). Procesy takie można inicjować radiacyjnie. Należy przy tym pamiętać, że możliwość zaszczepienia zależy od rodzajów grup funkcyjnych obecnych zarówno w cząsteczce antyutleniacza jak też w makrocząsteczkach matrycy polimerowej. Napromieniowanie takich materiałów umożliwia również modyfikację charakterystyki uwalniania składnika aktywnego z opakowania.

Przytaczane są informacje o zaszczepieniu z zastosowaniem metod radiacyjnych czynników aktywnych biologicznie: mikrobójczych, takich jak sorbinian potasowy i kwasy organiczne (sorbowy, propionowy, octowy, mlekowy, benzoesowy) i innych na handlowych polietylenach stosowanych w przemyśle spożywczym. Przeprowadzono również uwieńczone powodzeniem próby szczepienia substancji wykazujących działanie antyoksydacyjne (np. kwasów galusowego, ferulowego, tokoferolu, kwasu askorbinowego, olejków eterycznych) na polietylenach jak też na foliach otrzymywanych na bazie szeregu polimerów naturalnych i biodegradowalnych. Zaszczepienie na polietylenie antocyjanin i betacyjanin umożliwia otrzymanie opakowań aktywnych i inteligentnych, monitorujących utlenianie

zapakowanych produktów. Stwierdzono też, że napromieniowanie zwiększa efektywność szczepienia kwasu galusowego wprowadzonego w skład nanokompozytu biopolimerowego w trakcie syntezy.

Reasumując, należy zaznaczyć, że zastosowanie techniki radiacyjnej może być wykorzystywane do poprawy właściwości i funkcjonalności opakowań wytwarzanych na bazie polimerów syntetycznych (poliolefin i polimerów biodegradowalnych) oraz polimerów naturalnych. Dotyczy to między innymi materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością i farmaceutykami, jak również materiałów opakowaniowych dla produktów przeznaczonych do higienizacji radiacyjnej. Można również modyfikować biodegradowalność opakowań. Dzięki wykorzystaniu technik radiacyjnych perspektywiczne wydaje się zagospodarowanie dla celów opakowalnictwa produktów ubocznych i odpadowych przemysłów rolnych i spożywczych.

ZASTOSOWANIE TECHNIK RADIACYJNYCH W MEDYCYNIE – HYDROŻELE, IMPLANTY

Ewa Maria Kornacka

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
e.kornacka@ichtj.waw.pl*

Na przestrzeni ostatnich lat znacznie wzrosło zainteresowanie metodami radiacyjnego modyfikowania materiałów polimerowych. Nieustannie rozwijająca się technika konstrukcji i budowy akceleratorów o zróżnicowanych energiach wiązki elektronów, rozszerza możliwości wdrożenia coraz większej ilości zastosowań m.in. w przemyśle tworzyw sztucznych. Akceleratory, w wyniku poprawy ekonomicznej opłacalności instalacji, a także ich bezpieczeństwa, są w coraz większym stopniu wykorzystywane bezpośrednio w liniach technologicznych w miejscu produkcji bądź dodatkowej obróbki materiałów jak choćby w modyfikacji polimerów, półprzewodników, dezynsekcji ziarna, obróbki produktów żywnościowych, usuwaniu zanieczyszczeń z fazy gazowej i wodnej, higienizacji osadów ściekowych, produkcji hydrożeli i rusztowań tkankowych.

Ważnym obszarem zainteresowań technik radiacyjnych obok modyfikacji polimerów, w wyniku której efektem końcowym są nowoczesne materiały do zastosowań medycznych jest sterylizacja radiacyjna wyrobów bądź preparatów stosowanych w medycynie.

Podstawowym celem modyfikowania radiacyjnego jest sieciowanie materiału polimerowego powodujące korzystne zmiany właściwości mechanicznych, cieplnych i chemicznych. Polega ono na połączeniu łańcuchów polimeru za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych, które nie ulegają zerwaniu bez zniszczenia całej makrocząsteczki.

Polimery (makrocząsteczki) to związki chemiczne o długich łańcuchach zbudowane z dużej ilości powtarzających się grup atomów (merów lub segmentów) połączonych ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi. Z uwagi na ich pochodzenie rozróżnia się polimery syntetyczne (np. polietylen), naturalne (np. kolagen) lub kompozyty polimerowe. Polimery syntetyczne można dalej podzielić na biodegradowalne i trwałe. W przypadku degradowalnych łańcuch polimeru ulega przerwaniu *in vivo* poprzez hydrolizę bądź enzymatyczną degradację. W rezultacie otrzymuje się związki zawierające odpowiednio kwas mlekowy lub glikolowy. Modyfikowaniu radiacyjnemu poddawane są na ogół materiały polimerowe charakteryzujące się wydajnością sieciowania znacznie większą od wydajności degradacji. Zauważono, że zmiany natury chemicznej zachodzące w napromieniowanych polimerach zależą od ich budowy. Grupa związków posiadających przy atomach węgla łańcucha głównego przynajmniej 1 atom wodoru ulega sieciowaniu, podczas gdy polimery zawierające duże podstawniki w tym miejscu, ulegają w tych samych warunkach procesowi degradacji. Rozbudowana struktura stanowi przeszkodę przestrzenną utrudniającą sieciowanie i wywołuje naprężenia w łańcuchu głównym, w wyniku czego następuje osłabienie wiązania C-C w łańcuchu głównym.

Kluczowym warunkiem przydatności polimeru do zastosowań medycznych jest jego biokompatybilność z żywą tkanką oraz jego degradacja w określonym czasie. Tworzywa stosowane w medycynie muszą odznaczać się nietrombogenicznością i apyrogennością. Zakres stosowania biopolimerów jest szeroki, od przenoszenia leków bezpośrednio do chorego narządu, implantów, protez, do specjalnych rusztowań dla wzrostu komórek po chirurgiczne nici i kleje.

SZCZEPIENIE RADIACYJNE POLIMERÓW: NIEOGRANICZONE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ W PRZEMYSŁE I MEDYCYNIE

Ewa Maria Kornacka

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
e.kornacka@ichtj.waw.pl*

Materiały polimerowe, dostępne jako różnorodne kompozycje, są stosunkowo łatwe do przetworzenia w celu osiągnięcia pożądaney formy jak i konfiguracji powierzchni. Właściwości gotowych produktów przy zastosowaniu techniki radiacyjnej można funkcjonalizować w pożądanym kierunku poprzez przemiany fizyczne, chemiczne lub biochemiczne. Ze względu na możliwość stosowania do ich otrzymania różnych metod, metody radiacyjne wykazują wiele korzystnych cech.

Promieniowanie jonizujące, w postaci strumienia przyspieszonych elektronów (akceleratory) lub fal elektromagnetycznych (typowe źródła to izotopy kobaltu ^{60}Co i cezu ^{137}Cs), wykazuje zdolność do inicjowania w napromieniowanych materiałach reakcji chemicznych bez konieczności wprowadzania do modyfikowanego układu specjalnych, wysoce reaktywnych substancji czy też stosowania energii cieplnej. Głównym walorem materiałów polimerowych jest możliwość kształtowania ich właściwości w zależności od sposobu polimeryzacji lub modyfikacji tworzywa. Pierwotne produkty radiolizy ulegają reakcjom prowadzącym do utworzenia wtórnych cząstek wzbudzonych oraz do wytworzenia innych produktów wtórnych, jak rodniki i stabilne cząsteczki. Reakcje wtórne zmieniają zatem strukturę chemiczną napromieniowanego polimeru. Powstające rodniki mogą ulegać reakcjom ogólnie znanym z kinetyki polimeryzacji rodnikowej, mianowicie: rekombinacji, dysproporcjonowaniu i wymiany. W zależności od właściwości polimeru, jego budowy chemicznej i struktury zachodzą nieodwracalne procesy polimeryzacji, kopolimeryzacji, sieciowania, degradacji, zwiększenie stopnia nienasylenia wskutek tworzenia się wiązań podwójnych, utlenianie – przechwytywanie centrów aktywnych polimeru przez tlen do utworzenia tlenków lub wodoronadtlenków oraz szczepienia. Odpowiedni dobór warunków procesu modyfikacji radiacyjnej powoduje ściśle określony skutek. Modyfikacja w nieodpowiednich warunkach może natomiast spowodować degradację polimeru i znaczne pogorszenie właściwości, zwłaszcza wytrzymałości mechanicznej oraz odporności chemicznej.

Separacja radioizotopów o długim okresie połowicznego zaniku, a w szczególności niebezpiecznych dla ludzi i środowiska α i β -emiterów jest istotna z punktu widzenia oczekiwanego rozwoju energetyki jądrowej.

Dzięki radiacyjnie zainicjowanemu procesowi matrycę polimerową można pokryć warstwą substancji o charakterystyce odmiennej niż materiał wyjściowy. Szczepienie odpowiednio dobranych grup funkcyjnych może prowadzić do wzrostu powinowactwa w stosunku do niektórych substancji i do ich selektywnej sorpcji. Dlatego proces szczepienia

może być wykorzystywany w wielu różnorodnych zastosowaniach, w tym do produkcji wysokoselektywnych adsorbentów.

Proces szczepienia można przeprowadzić metodą bezpośrednią, w którym matryca pozostaje podczas napromieniania w bezpośrednim kontakcie ze szczepionym monomerem. Implementacja wybranych monomerów np. winylowych na rozwiniętej powierzchni matrycy prowadzi do kumulacji wielu grup funkcyjnych zdolnych do wychwytu wybranych jonów.

Mechanizm procesów wolnorodnikowych bada się za pomocą spektroskopii EPR, przemiany termiczne metodą DSC, dostępność grup funkcyjnych na powierzchni adsorbenta metodą FTIR, a właściwości powierzchni metodą dynamicznego kąta zwilżania metodą Wilhelmgiego. Analiza indywiduów paramagnetycznych przeprowadzona metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego pozwala na oszacowanie podatności wybranych polimerów do tworzenia rodników, a więc pośrednio do tworzenia wiązań z cząsteczką monomeru. Jest to informacja istotna, gdyż wydajność szczepienia może być funkcją stężenia zawartych w matrycy polimerowej rodników inicjowanych promieniowaniem jonizującym.

Szczepienie inicjowane promieniowaniem gamma wymaga optymalizacji warunków prowadzenia procesu (dawki promieniowania, temperatury, atmosfery, stężenia monomerów, czynnika hamującego reakcję homopolimeryzacji, itp.).

Wydajność szczepienia można zwiększyć poprzez zastosowanie w układzie dwóch monomerów wykazujących efekt synergiczny tj. wydajność reakcji przekracza wydajność uzyskaną dla poszczególnych składników.

STERYLIZACJA RADIACYJNA WYROBÓW MEDYCZNYCH WYKONANYCH Z TWORZYW SZTUCZNYCH

Andrzej Rafalski

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
a.rafalski@ichtj.waw.pl*

Krótką historia sterylizacji radiacyjnej

Sterylizacja jest definiowana jako całkowite zniszczenie lub usunięcie wszystkich mikroorganizmów z danego materiału lub produktu. Wiele wyrobów medycznych jak strzykawki, implant, katetery i in. muszą być całkowicie sterylne. Do końca drugiej wojny światowej jedyną metodą sterylizacji (stosowaną w skali przemysłowej) była metoda termiczna. Polegała na utrzymywaniu danego wyrobu, np. strzykawki lub igły, przez określony okres w gotującej się wodzie tuż przed zastosowaniem. Metoda była prosta, tania i skuteczna, były niestety wyjątki: np. wirus żółtaczki był odporny na temperaturę 100°C. Rozwiązaniem okazało się zastosowanie strzykawek jednorazowych. Niestety, konstrukcja strzykawek używanych wtedy była zbyt skomplikowana i dlatego za droga do jednokrotnego użytku (Rys.1.)



Rys. 1. Stara konstrukcja strzykawek.

Wynaleziono nową konstrukcję stosującą polimery, przede wszystkim polietylen i polipropylen. Konstrukcja ta była o wiele tańsza, ale nieodporna na wysoką temperaturę (Rys.2.).



Rys.2. Nowa konstrukcja strzykawki.

Z tego powodu zostały opracowane dwie nowe metody sterylizacji: sterylizacja gazowa i radiacyjna. Chociaż bakteriobójcze zdolności promieniowania jonizującego były obserwowane już w końcu XIX wieku, przemysłowe zastosowanie sterylizacji radiacyjnej rozpoczęło się dopiero w 1957 roku w USA. Technika radiacyjna stosowana jest poza tym w wielu dziedzinach przemysłu, rolnictwa, ochrony środowiska, i nauki.

Skalę wykorzystania akceleratorów elektronów pokazują ilości czynnych akceleratorów na świecie: np. USA - 700, Chiny - 600, Japonia - 400, Europa - 300, Polska - 10 (liczby orientacyjne).

Technika radiacyjna zastosowana jest w Stacji Sterylizacji Radiacyjnej Wyrobów Medycznych i Przeszczepów (SSR) do następujących procesów:

1. Sterylizacja wyrobów medycznych i przeszczepów
2. Dekontaminacja produktów spożywczych i kosmetyków
3. Modyfikacja materiałów:
 - 3.1 Sieciowanie lub degradacja polimerów i elastomerów oraz polimeryzacja monomerów i szczepienie monomerów na polimerach
 - 3.2 Modyfikacja struktur półprzewodnikowych
4. Zmiana koloru bursztynu

Inne możliwe zastosowania to:

5. Higienizacja osadów ściekowych
6. Obróbka powierzchniowa
7. Usuwanie SO_2 i NO_x ze spalin (w elektrowniach, elektrociepłowniach itd.)
8. Wzmocnienie barwy kamieni szlachetnych.

Produkty sterylizowane obecnie w Stacji Sterylizacji Radiacyjnej:

- przeszczepy kostne, biomateriały (np. sztuczne naczynia krwionośne)
- implanty stomatologiczne, osłonki stomatologiczne, opatrunki hydrożelowe
- butelki do kropli do oczu, butelki do długotrwałego odsysania ran, pojemniki do preparatyki krwi, koreczki do venflonów
- katetery, naczynka scyntylicyjne, kuwety do analizatorów
- płytki Petriego, pipetki Pasteura
- wzierniki ginekologiczne, pałeczki do pobierania wymazów
- kombinezony do prac w warunkach aseptycznych
- włókninowe wyroby medyczne (obłożenia pól operacyjnych), osłony na sprzęt operacyjny
- pojemniki na kał, do analizy i transportu moczu, do pobierania moczu od niemowląt

Zalety sterylizacji radiacyjnej:

- duża skuteczność inaktywacji drobnoustrojów w całej masie produktu,
- możliwość sterylizacji w materiałach w opakowaniach jednostkowych i zbiorczych zapobiegających przed wtórnym zanieczyszczeniem,
- krótki czas sterylizacji
- brak toksycznych pozostałości w sterylizowanym materiale
- pokojowa temperatura prowadzenia procesu.

METODY BADAŃ TWORZYW SZTUCZNYCH PODDANYCH MODYFIKACJI RADIACYJNEJ, ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH I TERMICZNYCH

Dr inż. Andrzej Nowicki

Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
a.nowicki@ichtj.waw.pl

Zastosowanie promieniowania jonizującego do modyfikacji tworzyw sztucznych wiąże się z koniecznością użycia odpowiednich badań mających na celu określenie zmian najważniejszych właściwości modyfikowanego tworzywa, jak wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, odporność chemiczna, odporność termiczna, rozpuszczalność, właściwości powierzchniowe i inne, zależnie od zastosowania materiału polimerowego.

Podstawowym testem jest określenie wpływu promieniowania jonizującego na badane tworzywo sztuczne, tzn. określenie, czy pod wpływem promieniowania w tworzywie przeważa proces jego sieciowania, czy też proces degradacji radiacyjnej. W przypadku, gdy tworzywo ulega usieciowaniu, sposobem określenia stopnia usieciowania jest wyznaczenie zawartości frakcji żelowej metodą ekstrakcyjną we wrzącym rozpuszczalniku [1]. Sieciowaniu tworzyw termoplastycznych towarzyszą też zmiany charakterystycznych temperatur przejść fazowych, jak temperatura zeszklenia, wyznaczone metodą DSC [2]. W przypadku tworzyw ulegających pod wpływem promieniowania głównie degradacji (np. polipropylen), stopień degradacji najłatwiej określić przez pomiar masowego wskaźnika szybkości płynięcia [3]. Pomiar ten może być stosowany też w przypadku badań tworzyw o małej, kilkuprocentowej zawartości frakcji usieciowanej, natomiast przy wyższym stopniu usieciowania tworzywa przestają płynąć.

Najważniejszymi badaniami modyfikowanych radiacyjnie tworzyw sztucznych są badania mechaniczne. Pozwalają one określić wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, moduł Younga, granicę plastyczności [4]. Zmiany właściwości mechanicznych, zwłaszcza zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, są jedną z przyczyn stosowania modyfikacji radiacyjnej. Dodatkowych informacji dostarcza przeprowadzenie takich oznaczeń w komorze o regulowanej temperaturze (zwykle powyżej 100°C), jako testu kontroli jakości surowca i/lub gotowego wyrobu, np. izolacji kabla elektrycznego.

Badania zmian właściwości termicznych i chemicznych tworzyw sztucznych pod wpływem promieniowania jonizującego obejmują bardzo szeroką skalę oznaczeń. Do najważniejszych należy zaliczyć:

- badanie odporności na płomień i zjawisk towarzyszących paleniu (dym, gazy toksyczne), minimalną zawartość tlenu podtrzymującą palenie (wskaźnik tlenowy, ang. Oxygen Index) tworzywa [5-7], szczególnie rygorystyczne w przypadku środków komunikacji masowej, jak transport szynowy,
- badanie odporności tworzywa na warunki utleniające. Jest to jeden z nielicznych parametrów, który ulega **pogorszeniu** po usieciowaniu tworzywa sztucznego,

gdyż dodawane do tworzywa antyutleniacze ulegają częściowej degradacji pod wpływem promieniowania jonizującego i wolnorodnikowych procesów następnych [8],

- badania właściwości powierzchniowych przez pomiar kąta zwilżania różnymi rozpuszczalnikami [9],
- zmiany odporności na działanie czynników chemicznych, w szczególności rozpuszczalników, przez pomiar nasiąkliwości i spęcznienia

W prezentacji zostaną przedstawione najbardziej charakterystyczne przykłady zmian pod wpływem promieniowania jonizującego wymienionych właściwości tworzyw sztucznych.

Wykaz wymienionych norm:

[1]. [PN-EN 579:2001 - wersja polska](#)

Norma wycofana i zastąpiona przez [PN-EN ISO 10147:2013-06 – wersja angielska](#)

Systemy przewodowe z tworzyw sztucznych -- Rury z polietylenu sieciowanego (PE-X) -- Oznaczanie stopnia usieciowania metodą ekstrakcji rozpuszczalnikiem

[2]. [PN-EN ISO 11357-2:2014-06 - wersja angielska](#)

Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) -- Część 2: Wyznaczanie temperatury zeszklenia i stopnia przejścia w stan szklisty

[3]. [PN-EN ISO 1133:2006 - wersja polska](#)

Norma wycofana i zastąpiona przez [PN-EN ISO 1133-1:2011 - wersja angielska](#)

Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych

[4]. [PN-EN ISO 527-1:2012 - wersja polska](#)

Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 1: Zasady ogólne

[PN-EN ISO 527-2:2012 - wersja polska](#)

Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do różnych technik formowania

[PN-EN ISO 527-3:1998 - wersja polska](#)

Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Warunki badań folii i płyt

[5]. [PN-ISO 4589-1\(2\):1999 - wersja polska](#)

Normy wycofane i zastąpione przez:

[PN-EN ISO 4589-1:2011 - wersja angielska](#)

Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego -- Zasady ogólne

[PN-EN ISO 4589-2:2017-06 - wersja angielska](#)

Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego -- Część 2: Badanie w temperaturze pokojowej

[6]. [PN-K-02511:2000 - wersja polska](#), [PN-K-02508:1999 - wersja polska](#)
Normy wycofane i zastąpione przez [PN-EN 45545-2:2013-07 - wersja angielska](#)
Tabor kolejowy -- Bezpieczeństwo przeciwpożarowe materiałów -- Wymagania

[7]. [PN-K-02501:2000 - wersja polska](#)
Norma wycofana i zastąpiona przez [PN-EN 45545-2:2013-07 - wersja angielska](#)
Tabor kolejowy -- Właściwości dymowe materiałów -- Wymagania i metody badań

[8]. [PN-EN ISO 11357-6:2013-06 - wersja angielska](#)
Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) -- Część 6:
Oznaczanie czasu indukcji utleniania (OIT izotermiczny) oraz temperatury indukcji
utleniania (OIT dynamiczny)

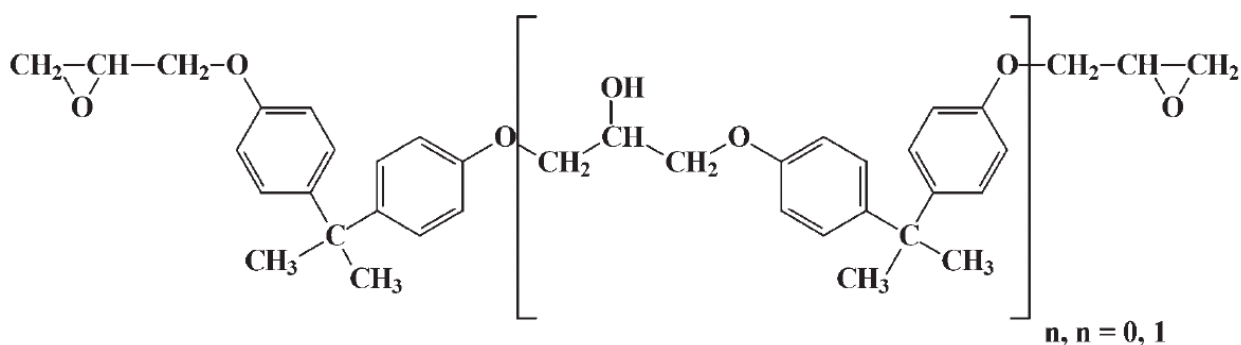
[9]. [PN-EN 828:2000 - wersja polska](#)
Norma wycofana i zastąpiona przez [PN-EN 828:2013-05 - wersja angielska](#)
Kleje -- Oznaczanie zwilżalności poprzez pomiar kąta zwilżania i krytycznego
napięcia powierzchniowego powierzchni ciała stałego

UTWARDZANIE KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH ZA POMOCĄ PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO, TWORZYWA SAMONAPRAWIALNE

Andrzej Nowicki, Krzysztof Mirkowski

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
a.nowicki@ichtj.waw.pl*

W IChTJ prowadzone są badania nad zastosowaniem promieniowania jonizującego do utwardzania (sieciovania) kompozytów żywic epoksydowych z różnymi napelniaaczami, w tym o rozmiarach nanometrycznych. Dane literaturowe wskazują, że zastosowanie promieniowania jonizującego do sieciovania żywic epoksydowych pozwala znacząco poprawić ich właściwości mechaniczne, termiczne oraz odporność chemiczną, w porównaniu do epoksydów sieciovanych reakcją z utwardzaczem wieloaminowym, a także bezwodnikami kwasowymi [1,2,3]. Wynika to z odmiennego mechanizmu sieciovania. Przy sieciovaniu chemicznym typowe bisfenolowe żywice epoksydowe są składnikiem dwufunkcyjnym, natomiast usieciovanie następuje wskutek reakcji z wielofunkcyjną poliaminą, jak np. często stosowana trietylenoczwteroamina (TECZA), która w reakcji addycji do grup epoksydowych może utworzyć nawet 6 wiązań.



Schemat struktury bisfenolowej żywicy epoksydowej o małej lepkości

W przeciwieństwie do powyższych zjawisk, w obecności odpowiednich inicjatorów o budowie soli kompleksowych i pod wpływem promieniowania jonizującego, związki epoksydowe polimeryzują z otwarciem grupy epoksydowej. W takiej reakcji grupa epoksydowa jest dwufunkcyjna, dlatego typowe żywice epoksydowe zawierające 2 grupy epoksydowe są w tej reakcji czterofunkcyjne i tworzą układ usieciovany bez konieczności dodawania dodatkowego składnika wielofunkcyjnego.

Reakcja sieciovania zachodzi według mechanizmu kationowego, jest niewrażliwa na obecność tlenu, natomiast niekorzystnie działa na nią obecność wilgoci. Reakcja inicjowana jest w temperaturze pokojowej, towarzyszy jej znaczący efekt termiczny. Ze względu na bardzo dużą lepkość układu pod koniec reakcji, w celu jej dokończenia i uzyskania maksymalnego stopnia usieciovania, żywice i ich kompozyty dodatkowo wygrzewa się przez okres do kilku godzin.

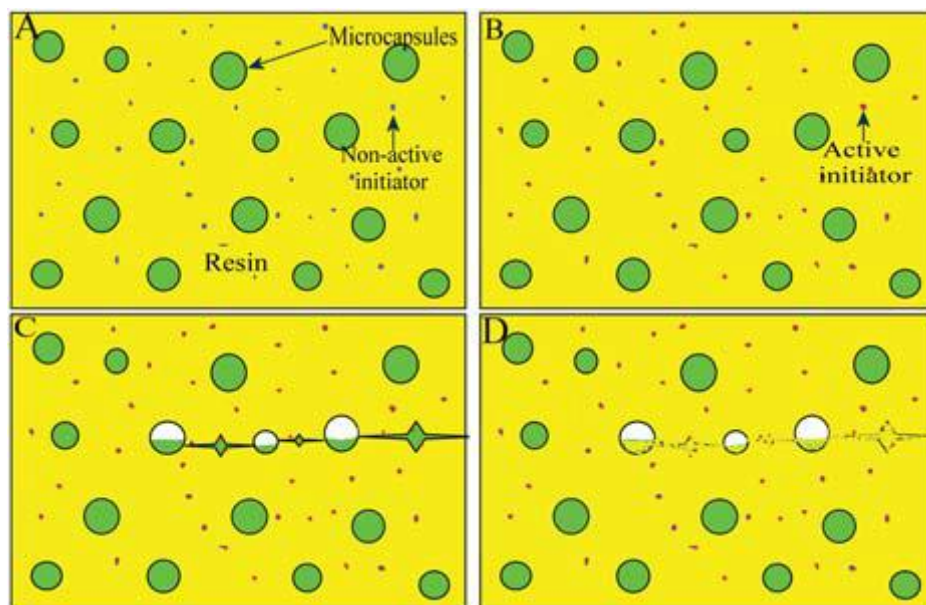
Stosowane są inicjatory o różnej budowie chemicznej, co umożliwia inicjowanie reakcji polimeryzacji promieniowaniem jonizującym o różnej energii (wiązka elektronów, promieniowanie gamma, promieniowanie rentgenowskie), a nawet promieniowaniem UV. Ilość stosowanego inicjatora mieści się typowo w granicach 0,1% wag. do 1% wag. w przypadku utwardzania czystych żywic epoksydowych, natomiast w przypadku utwardzania kompozytów, zwłaszcza zawierających napełniacze nanowęglowe (nanorurki węglowe, grafen), ilość ta jest większa.

Obserwowany w trakcie reakcji efekt termiczny może być wykorzystany jako wskaźnik postępu reakcji, co ma szczególne znaczenie w przypadku stosowania różnych źródeł promieniowania jonizującego oraz napełniaczy o różnej budowie i reaktywności chemicznej.

Opisana metoda sieciowania kompozytów epoksydowych może znaleźć zastosowanie w najnowszych badaniach nad poprawą właściwości tworzyw w warunkach narażenia na degradację mechaniczną, zwłaszcza mikropęknięcia. Dotyczy to koncepcji „samonaprawialnych” materiałów polimerowych [4].

Niektóre metale, ceramika, polimery i ich kompozyty uszkodzone przez oddziaływanie termiczne, mechaniczne, promieniowanie jonizujące, udary balistyczne lub inne, mogą zostać zmodyfikowane w ten sposób, że uzyskują zdolność do samonaprawy, to znaczy do usunięcia uszkodzeń i przywrócenia materiału do jego pierwotnego stanu i właściwości. Taki proces jest szczególnie ważny, gdy materiały te znajdują się w niedostępnym miejscu, np. w przestrzeni kosmicznej, w instalacjach jądrowych, sprężenie podwodnym i podobne [4].

Zasada takiej „samonaprawy” zbliżona jest do mechanizmu zabliźniania ran w przyrodzie i schematycznie przedstawiona na Rys. 1.



Rys. 1. Schemat tworzywa zdolnego do likwidacji niewielkich uszkodzeń. A – w masie tworzywa rozmieszczone są mikrokapsułki z ciekłą żywicą i nieaktywny inicjator, który po usieciowaniu kompozytu (B) zostaje przekształcony w formę aktywną, zdolną do

inicjowania polimeryzacji ciekłej żywicy. Uszkodzenie tworzywa (C) uwalnia ciekłą żywicę, która w kontakcie z inicjatorem polimeryzuje i zasklepia (D) uszkodzone miejsce.

Warto zauważyć, że:

- inicjator nie może reagować z żywicą epoksydową we wnętrzu mikrokapsulek podczas utwardzania kompozytu
- ściany mikrokapsulek powinny być chemicznie obojętne i termicznie odporne,
- żywica zawarta w mikrokapsułkach powinna być zdolna do szybkiej polimeryzacji w kontakcie z inicjatorem rozproszonym w usieciowanej żywicy,
- podczas wytwarzania wyrobów zarówno mikrokapsułki, jak i inicjator, powinny być niewrażliwe na ew. stosowanie podwyższonych temperatur.

W literaturze proponowane są różne rodzaje żywic i inicjatorów w celu uzyskania efektu naprawy uszkodzonego materiału czy wyrobu, w tym katalizatory metaloorganiczne z użyciem platynowców (Ru, Rh), natomiast badany w IChTJ układ reagentów wykorzystuje stosunkowo tanie i łatwo dostępne odczynniki. W przypadku zastosowania w konstrukcjach pracujących w przestrzeni kosmicznej promieniowanie kosmiczne w niej obecne nie jest czynnikiem uszkadzającym, przeciwnie, aktywuje ono inicjator i zwiększa stężenie jego aktywnej formy, a zatem ułatwia i przyspiesza działanie mechanizmu samonaprawy.

Można przypuszczać, że w specyficznych zastosowaniach i warunkach trudnej dostępności dla naprawy czy wymiany tworzywa tego typu będą zyskiwały coraz większe znaczenie.

Literatura:

- [1]. Degrand H. et al: Radiat. Phys. Chem., 68, 5, 885-891 (2003).
- [2]. Alessia S. et al: Radiat. Phys. Chem., 76, 8-9, 1347-1350 (2007).
- [3]. Alessi S. et al: Radiat. Phys. Chem., 76, 8-9, 1308-1311 (2007).
- [4]. White, S.R. et al, (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409 (15 Feb), 794-797.

AKTUALNE MOŻLIWOŚCI STOSOWANIA OBRÓBK RADIACYJNEJ W POLSCE I PERSPEKTYWY ROZWOJU TECHNIKI I TECHNOLOGII RADIACYJNYCH

Zbigniew Zimek

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
z.zimek@ichtj.waw.pl*

1. Wstęp

Akceleratory cząstek naładowanych opracowywano i budowano dla potrzeb fizyki jądrowej od początku lat trzydziestych. Podjęte w późniejszym okresie systematyczne badania biologicznych i chemicznych efektów promieniowania jonizującego umożliwiły w połowie lat pięćdziesiątych wdrożenie technologii radiacyjnych opartych na wykorzystaniu strumienia szybkich elektronów do prowadzenia procesu sterylizacji radiacyjnej i sieciowania materiałów polimerowych. Do chwili obecnej zbudowano blisko 3 000 akceleratorów na całym świecie do prowadzenia prac w zakresie chemii i techniki radiacyjnej. Budowane obecnie akceleratory charakteryzują się parametrami odpowiednimi do potrzeb w danej dziedzinie zastosowań, przy czym energia elektronów zwykle mieści się w przedziale 0,08 do 10 MeV. Dolny zakres energii określa zbyt mała penetracja elektronów oraz duże straty mocy wiązki w urządzeniach wyjściowych wyposażonych w folie metalowe. Górny zakres jest ograniczony przez występowanie zjawiska promieniotwórczości wzbudzonej w materiale poddanym obróbce radiacyjnej.

W zastosowaniach przemysłowych ważnym parametrem jest odpowiednio duża moc średnia wiązki, która zapewnia uzyskanie wymaganej wydajności procesu, minimalizację kosztów i umożliwia budowanie instalacji przystosowanych do warunków produkcyjnych. Mniejsze znaczenie posiada struktura czasowa wiązki elektronów. Współczesne akceleratory przemysłowe mogą przyspieszyć elektrony o mocy wiązki do kilkuset kW, przy czym dominują w chwili obecnej akceleratory z wiązką ciągłą. Obok sterylizacji radiacyjnej i radiacyjnej modyfikacji polimerów istnieje wiele innych radiacyjnych procesów technologicznych takich jak modyfikacja półprzewodników, dezynsekcja ziarna, obróbka produktów żywnościowych, usuwanie zanieczyszczeń z fazy gazowej i wodnej, higienizacja osadów ściekowych.

Do zasadniczych zalet akceleratorów stosowanych w obróbce radiacyjnej zaliczyć należy:

- duża intensywność strumienia elektronów dająca możliwość ograniczenia czasu ekspozycji co zmniejsza efekty degradacji materiałów,
- określony zasięg elektronów pozwalający optymalizować wykorzystanie wiązki elektronów,
- mała strefa napromieniania,
- łatwość zmiany parametrów akceleratora i kontroli procesu,
- możliwość wyłączenia urządzenia z sieci zasilającej.

Ciągły postęp w rozwoju akceleratorów, szczególnie dobrze widoczny w dłuższej skali czasowej, jest stymulowany ogólnym rozwojem technicznym a także przystosowaniem

budowanych urządzeń akceleratorowych do spełnienia wymagań stawianych urządzeniom produkcyjnym zarówno pod względem technicznym jak też ekonomicznym. Warto dodać, że obecny poziom techniczny akceleratorów nie tylko zabezpiecza spełnienie większości wymagań techniki radiacyjnej, ale również przyspiesza rozwój tej dziedziny możliwością zwiększenia skali procesów czy też zmniejszenia kosztów jednostkowych obróbki radiacyjnej.

2. Zastosowania przemysłowe techniki akceleratorowej

Akceleratory elektronów są powszechnie stosowane do prowadzenia przemysłowych procesów radiacyjnych. W rozwoju akceleratorów przemysłowych można rozróżnić szereg etapów takich 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. Charakterystyka podstawowych parametrów akceleratorów w zależności od ich zastosowań.

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	2 - 10	20 - 200
- modyfikacja półprzewodników	5 - 15	5 - 10
- usuwanie SO ₂ i NO _x	0,8 - 1,5	50 - 300

Różnice między poszczególnymi rodzajami akceleratorów można sprowadzić do różnic w wytwarzaniu pola przyspieszającego elektrony. W akceleratorach stosowanych technice radiacyjnej znalazły zastosowanie dwa podstawowe sposoby wytwarzania napięcia przyspieszającego. Są to:

- zasilacze wysokiego napięcia dla akceleratorów o działaniu wprost (akceleratory transformatorowe),
- generatory 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).

3. Urządzenia wyjściowe akceleratorów przemysłowych

Konstrukcja akceleratora zależy od przyjętej zasady działania a także od stosowanych przez każdego z producentów własnych rozwiązań technicznych. We wszystkich urządzeniach proces przyspieszania elektronów odbywa się w próżni, w której umieszczona jest katoda emitująca elektrony a także sekcja przyspieszająca, układ transportu i przemiatania wiązki zakończony folią wyjściową. Stosuje się dwie odmienne konstrukcje katod: punktową o średnicy od kilku do kilkudziesięciu mm i liniową, której długość w niektórych rozwiązaniach osiąga

a nawet przekracza 3 m. Katoda liniowa upraszcza konstrukcję akceleratora i eliminuje potrzebę przemiatania wiązki. Katoda tego typu stosowana jest często w akceleratorach niskoenergetycznych (300 keV). Katoda punktowa bardziej rozpowszechniona, wymaga przemiatania wiązki. Szerokość przemiatania zależy od specyfiki procesu i mieści się zwykle w zakresie 0,6 - 2 m. Obciążenie termiczne folii wyjściowej (najczęściej folia tytanowa o grubości 30 - 50 mm) ogranicza dopuszczalną liniową gęstość prądu wiązki do wartości rzędu 1,5 mA/cm, co wymaga stosowania odpowiednio dużych urządzeń wyjściowych. Dla ograniczenia efektów wynikających z termicznego obciążenia folii wyjściowej, powodowanego stratami energii strumienia elektronów stosuje się przemiatanie typu x-y. Niekiedy dla zwiększenia prądu wiązki stosuje się dwa lub więcej równoległe umieszczonych okien wyjściowych, co w istotny sposób ogranicza liniowe wymiary układu wyjściowego akceleratora. Postęp jaki dokonuje się w zakresie materiałów kompozytowych przeznaczonych na okna wyjściowe może umożliwić w niedalekiej przyszłości wykonanie bardziej zwartych urządzeń o odpowiednio zwiększonej liniowej gęstości prądu wiązki.

Jedną z podstawowych zalet akceleratorów jest możliwość konstruowania urządzeń wyprowadzających wiązkę do atmosfery w oparciu o wymagania procesu technologicznego. Stosunkowo łatwo uzyskać zmianę kierunku wyprowadzenia wiązki oraz nietypową konfigurację pola promieniowania jonizującego. Praktyka pokazała, że pole magnetyczne jest znacznie bardziej efektywne od pola elektrycznego w oddziaływaniu na strumień przyspieszonych elektronów. Umożliwia to osiągnięcie zamierzonych rezultatów stosując tańsze i prostsze rozwiązania techniczne. Niekiedy obok elektromagnesów przemiatających wiązkę stosowane są magnetyczne układy korekcji toru przyspieszonych elektronów, umożliwiające wyprowadzenie wiązki prostopadle do powierzchni folii na całej szerokości przemiatania. Istnieje wiele odmiennych konstrukcji urządzeń wyjściowych w zależności od przyjętego systemu transportu obrabianych materiałów, przy czym najbardziej rozpowszechniony jest układ z liniowym przemiataniem wiązki współpracujący z transporterem.

Unikalnym rozwiązaniem jest wyprowadzenie wiązki elektronów do atmosfery poprzez system słuzы próżniowej bez konieczności stosowania folii wyjściowej. Układy tego typu są wyposażone w kilka niezależnych pomp próżniowych. W akceleratorze zbudowanym w IFJ w Nowosybirsku wyprowadzono przez układ wyjściowy bez folii wiązkę elektronów o mocy średniej 500 kW.

Oddzielnym zagadnieniem jest praktyczne wykorzystanie konwersji wiązki elektronów na promieniowanie hamowania. W ostatnim okresie zbudowano przemysłowe urządzenie tego

typu pracujące z wiązką elektronów o mocy 560 kW i energii 7 MeV, przeznaczone dla potrzeb sterylizacji radiacyjnej. Stosunkowo niska sprawność energetyczna procesu konwersji oraz niekorzystny rozkład przestrzenny promieniowania hamowania zdecydowanie obniża wskaźniki ekonomiczne obróbki radiacyjnej w porównaniu do procesu prowadzonego przy wykorzystaniu wiązki elektronów. Duża przenikalność promieniowania hamowania porównywalna z promieniowaniem ze źródeł kobaltowych może być wykorzystana w procesie obróbki radiacyjnej materiałów o stosunkowo dużej grubości lub zawierających przedmioty metalowe. Przy dalszym obniżaniu ceny akceleratorów oraz podwyższaniu ich sprawności rozwiązanie tego typu może stanowić ekonomicznie uzasadnioną alternatywę w stosunku do źródeł izotopowych.

4. Krajowe instalacje radiacyjne wyposażone w akceleratory elektronów

Uruchomienie pierwszej instalacji radiacyjnej wyposażonej w akcelerator elektronów miało miejsce w 1971 r. Przez wiele lat akcelerator LAE 13/9 zainstalowany w Instytucie Badań Jądrowych na Żeraniu (obecnie Instytut Chemii i Techniki Jądrowej) był jedynym dostępnym w kraju źródłem promieniowania jonizującego, umożliwiającym obok badań naukowych prowadzenie obróbki radiacyjnej w skali masowej przy wykorzystaniu wiązki elektronów. Dopiero w kolejnej dekadzie uruchomiono akceleratory typu ILU 6 w Zakładzie Urządzeń Technologicznych (obecnie Radpol) w Czulchowie oraz ELU 6 w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej w Łodzi.

Dalszy rozwój bazy akceleratorowej to w pierwszym rzędzie instalacje budowane w IChTJ. Kolejno powstają: instalacja badawcza wyposażona w akcelerator elektrostatyczny AS 2000 (1987), instalacja pilotowa do prowadzenia obróbki radiacyjnej polimerów, wyposażona w akcelerator ILU 6 (1988), instalacja pilotowa radiacyjnej obróbki gazów spalinowych wyposażona w dwa akceleratory typu ELW 3A (1991), stacja sterylizacji radiacyjnej wyposażona w akcelerator ELEKTRONIKA (1993), instalacja pilotowa przeznaczona do obróbki radiacyjnej żywności wyposażona w akceleratory PILOT (1990) i ELEKTRONIKA (1993), instalacja badawcza wyposażona w akcelerator LAE 10 (2000). W chwili obecnej akceleratory LAE 13/9, ELV 3a oraz PILOT zostały wycofane z eksploatacji.

Tabela 2. Podstawowe parametry akceleratorów zainstalowanych w IChTJ

Facility		Type of accelerator							
Parameteres	Units	LAE 13/9	AS- 2000	ILU 6M2	Pilot	ELV 3Ax2	Elektr. 10/10x2	LAE 10	LAE 10/15
Electron energy	MeV	5-13	0,1-2	0,7-2,5	10	0,5-0,7	10	10	10
Pulse current	A	1	D.C.	0,5		-	0,5	2	0,2
Beam power	kW	9	0,2	20	1	50	10	0,2	10
Pulse duration	μs	0,5-5,5	-	400		-	4,5	0,01	20
Repetition rate	Hz	150	-	60		-	400	50	300
Frequency	GHz	1,818	-	0,12		DC	1,863	1,818	2,856
Power line	kW	150	10	100		70	120	55	120
Year of installation		1971	1987	1988	1991	1991	1993	2002	2016

W Tabeli 2 zestawiono podstawowe parametry akceleratorów zainstalowanych i uruchomionych w IChTJ, dla realizowania szerokiego programu badań podstawowych i aplikacyjnych oraz prowadzenia obróbki radiacyjnej (głównie sterylizacji radiacyjnej) w skali masowej.

Tabela 3. Akceleratory elektronów przeznaczone dla chemii i techniki radiacyjnej zainstalowane w kraju.

Typ akceleratora	Miejsce i rok uruchomienia	Energia i moc wiązki	Uwagi
LAE 13/9 Linak	ICHTJ, Warszawa, 1971	5-13 MeV 9 kW	R&D
IŁU 6 HF	ZUT, RADPOL Człuchów, 1983	0,5-2 MeV 20 kW	Wyroby termokurczliwe
ELU 6 Linak	MITR, Łódź, 1984	4-7 MeV 5 kW	R&D
AS 2000 Elektrostatycz.	ICHTJ, Warszawa, 1987	0,1-2 MeV 0,2 kW	R&D
IŁU 6 HF	ICHTJ, Warszawa, 1988	0,5 - 2 MeV 20 kW	Instalacja pilotowa; R&D
EAK 400/100 Transformat.	IPJ, Świerk, 1988	0,2-0,4 MeV 40 kW	R&D
PILOT Linak	ICHTJ, Warszawa, 1990	10 MeV 1 kW	Instalacja pilotowa, R&D
ELW 3A Transformat.	EC Kawęczyn, Warszawa, 1991	0,5-0,7 MeV 50 kW	Instalacja pilotowa, R&D
Elektronika Linak	ICHTJ, Warszawa 1993	10 MeV 15 kW	Sterylizacja radiacyjna
Elektronika Linak	ICHTJ, Warszawa 1993	10 MeV 10 kW	Higienizacja żywności
LAE 10 Linak	ICHTJ, Warszawa, 2001	10 MeV	R&D
NHV Transformat.	EC Pomorzany Szczecin, 2002	0,7 MeV 4 x 262.5 kW	Usuwanie zanieczyszczeń
IŁU 10 HF	RADPOL, Człuchów, 2009	5 MeV 50 kW	Wyroby termokurczliwe

W odróżnieniu od akceleratora LAE 13/9, który z założenia był akceleratorem uniwersalnym, kolejne instalacje miały w założeniach określone, bardziej wyspecjalizowane przeznaczenie. Wymienione wyżej akceleratory poza AS 2000 zbudowanym przez firmę High Voltage Engineering Corporation, akceleratorem LAE 10 zbudowanym w IChTJ

oraz akceleratorem typu PILOT zbudowanym w Instytucie Problemów Jądrowych, są produkcji rosyjskiej.

Akcelerator ELEKTRONIKA 10/10 pracujący w Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych IChTJ wykorzystywany jest intensywnie do prowadzenia obróbki radiacyjnej na skalę masową. Podstawowe parametry tej instalacji radiacyjnej są następujące:

- Prędkość przesuwu transportera przy dawce 28 kGy – 35 cm/min;
- Wydajność procesu – 32 pojemniki/h (76 %);
- Przygotowanie akceleratora do pracy (pompowanie próżni, trenowanie działa, strojenie): 0,6 h;
- Pomiary dozymetryczne: 0,8 h;
- Praca z wiązką elektronów: 6,2 h;
- Wyłączanie akceleratora: 0,4 h;
- Łączny czas pracy na jednej zmianie: 8 h

W Tabeli 3 wymieniono wszystkie instalacje radiacyjne zbudowane w kraju, wyposażone w krajowe i zagraniczne akceleratory elektronów. Warto zaznaczyć, że nie wszystkie akceleratory zainstalowane w Polsce zostały tu wymienione. Dotyczy to w pierwszym rzędzie urządzeń z osłoną lokalną nie wymagających zgłoszenia. Aktualnie pracują trzy takie urządzenia dla potrzeb nadruków i obróbki powierzchniowej. Trzy inne do podobnych zastosowań są w fazie przygotowawczej. Dwa urządzenia przeznaczono do modyfikacji folii polimerowych. Dwa akceleratory zainstalowano w zakładzie produkującym opony samochodowe.

5. Podsumowanie

Ciągły postęp w rozwoju konstrukcji akceleratorów jest stymulowany ogólnym rozwojem technicznym a także przystosowaniem budowanych urządzeń akceleratorowych do spełnienia wymagań stawianych urządzeniom badawczym i przemysłowym zarówno pod względem technicznym jak też ekonomicznym. Obecny poziom techniczny akceleratorów nie tylko zabezpiecza spełnienie większości wymagań techniki radiacyjnej, ale również przyspiesza rozwój tej dziedziny możliwością zwiększenia skali procesów czy też zmniejszenia kosztów.

Sprawność akceleratorów przemysłowych to jeden z ważnych elementów wpływających na wydajność i efekty ekonomiczne instalacji radiacyjnej, równie ważny jak stopień wykorzystania wiązki elektronów czy też wielkość zużycia energii elektrycznej przez urządzenia pomocnicze. Warto jednak zaznaczyć, że konstrukcja dowolnego akceleratora stanowi kompromis między ceną, sprawnością i rozmiarami urządzenia. Nowe konstrukcje i technologie akceleratorowe oferują niekiedy istotne zmniejszenie gabarytów urządzeń ale także zwiększają ryzyko obniżenia niezawodności urządzenia.

Według aktualnych szacunków w USA zainstalowano łącznie blisko 900 akceleratorów, w Japonii ok. 500, a w Chinach pracuje obecnie blisko 400 akceleratorowych instalacji radiacyjnych. USA, Rosja, Francja, Kanada, Chiny to kraje gdzie znajdują się główni producenci akceleratorów dla zastosowań przemysłowych. Szereg innych krajów w tym Polska posiada warunki do podjęcia budowy takich urządzeń. Ocenia się, że tempo wzrostu w skali światowej nowych instalacji radiacyjnych wynosi 75 akceleratorów w ciągu jednego roku a rynek instalacji akceleratorowych osiąga poziom rzędu 130 M\$/rok i rośnie w tempie <5 %/rok. Cena jednostkowa akceleratora w zależności od parametrów akceleratora, jego

konstrukcji i producenta zawiera się w przedziale 0,2-8 M\$. Dalszy rozwój bazy wytwórczej oraz potwierdzona przydatności akceleratorów jako przemysłowych źródeł promieniowania jonizującego może doprowadzić w przyszłości do zastąpienia źródeł izotopowych akceleratorami.

ASPEKTY EKONOMICZNE WYKORZYSTANIA TECHNIK RADIACYJNYCH

Zbigniew Zimek

*Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
z.zimek@ichtj.waw.pl*

1. Możliwości technologiczne obróbki radiacyjnej

Jednym z dwóch podstawowych parametrów akceleratorów elektronów wykorzystywanych w technice radiacyjnej jest energia elektronów określająca ich zasięg, a tym samym głębokość zmian zachodzących w obrabianym materiale w trakcie obróbki radiacyjnej. W pewnym uproszczeniu można przyjąć, że zasięg elektronów przy jednostronnym napromieniowaniu i założeniu równości dawki na powierzchni produktu i jego spodzie jest określony wzorem:

$$\text{Zasięg [g/cm}^2\text{]} = 0,37 (\text{energia elektronów [MeV]} - 0,2) \quad (1)$$

Zasięg elektronów, a więc energia elektronów jednoznacznie określa gabaryty produktu przy jego określonej gęstości.

Drugi z podstawowych parametrów to moc średnia wiązki elektronów, która wyznacza wydajność procesu obróbki radiacyjnej przy założonym poziomie dawki. Wydajność procesu określa zależność:

$$\text{Wydajność [kg/h]} = 3600 (\text{moc wiązki [kW]})(\text{współczynnik wykorzystania wiązki})/(\text{dawka [kGy]}) \quad (2)$$

Warto zauważyć, że współczynnik wykorzystania wiązki zależy od wielu czynników. Podstawowe zagadnienia ograniczające wykorzystanie wiązki elektronów obejmuje zależność:

$$\eta = \eta_p \eta_o \eta_z \eta_g \eta_s \quad (3)$$

gdzie:

η_p = 0,6 – 1,0 (straty w powietrzu)

η_o = 0,8 – 1,0 (straty w oknie wyjściowym akceleratora)

η_z = 0,7 – 0,8 (straty wynikające z niewykorzystania zasięgu elektronów)

η_g = 0,8 – 0,9 (straty wynikające z geometrii wiązki)

η_s = 0,8 – 0,9 (straty w upakowaniu materiału w pojemnikach)

Zależnie od konstrukcji danej instalacji, parametrów akceleratora oraz obiektu obróbki radiacyjnej współczynnik wykorzystania wiązki przyjmuje wartość w zakresie $\eta = 0,2 - 0,7$.

Innymi czynnikami ograniczającymi wydajności instalacji są:

- Czas włączania, strojenia i wyłączania akceleratora;
- Czas przeznaczony na prace konserwacyjne;
- Czas usuwania awarii;
- Wykonywane pomiary dozymetryczne;
- Wielkość partii;

Praktyczna wydajność instalacji jest 20-40% mniejsza od wydajności określonej na podstawie nominalnych parametrów akceleratora.

Energia elektronów i moc średnia wiązki powinny być uwzględnione przy wyborze typu i możliwości technicznych akceleratora elektronów przeznaczonego do realizacji konkretnej technologii radiacyjnej, gdyż jedynie optymalizacja doboru energii elektronów i mocy wiązki umożliwi osiągnięcie optymalnych wskaźników ekonomicznych. Lista kryteriów wpływających na efekty ekonomiczne jest znacznie dłuższa, gdyż dla przykładu wielkość ceny urządzeń wpływa na poziom kosztów inwestycyjnych, a zużycie energii elektrycznej przekłada się na koszty eksploatacyjne.

Tabela 1. *Graniczne osiągi dla akceleratorów elektronów stosowanych w procesach radiacyjnych*

Typ akceleratora Parametr	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 %

Wymiary akceleratora mają istotny wpływ na wielkość i zagospodarowanie budynku, a niezawodność akceleratora określa jego dostępność do wykonywania zadań produkcyjnych a tym samym efekty ekonomiczne. W Tabeli 1 przedstawiono graniczne osiągi techniki akceleratorowej odniesione do urządzeń obecnie wykorzystywanych w procesach radiacyjnych.

2. Aspekty ekonomiczne obróbki radiacyjnej

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 konwencjonalnych

technologii aktualnie istniejących. 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 może zapewnić sukces przy wdrożeniu określonej technologii radiacyjnej, zapewniając optymalne dopasowanie możliwości technicznych akceleratora z wymaganiami stawianymi przez obróbkę radiacyjną danego wyrobu. Optymalizacja decyzji inwestycyjnych przy wdrażaniu techniki radiacyjnej obejmują następujące zagadnienia:

- Finansowe (koszty inwestycyjne, eksploatacyjne, kapitałowe ...),
- Techniczne (energia elektronów, moc wiązki, niezawodność, zużycie energii elektrycznej ...),
- Organizacyjne (ilość zmian, prace pomocnicze, serwisowanie ...),
- Technologiczne (charakterystyka produktu, wykorzystanie wiązki elektronów, ...),
- Ocena maksymalnej akceptowalnej dawki/kosztu usługi.

Źródła ograniczenia efektywności inwestycji akceleratorowej to: niepełne wykorzystanie wiązki elektronów, wybór między 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 odnoszą się do podejmowanych decyzji określających wydajność vs ilość zmian, elastyczność vs efektywność, koszty inwestycyjne vs koszty eksploatacyjne, optymalizacja kosztów vs optymalizacja parametrów technicznych, koszty przewidywane a koszty rzeczywiste.

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

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

Do kosztów eksploatacyjnych zaliczane są:

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

Koszt zakupu akceleratora zależy w pierwszym rzędzie od rodzaju konstrukcji, mocy wiązki a także polityki cenowej producenta. Można przyjąć, że szacunkowe koszty 1 W mocy wiązki w akceleratorach o odmiennej konstrukcji są następujące:

- Akceleratory transformatorowe 3 – 30 \$/W
(niskie i średnie energie elektronów)
- Akceleratory rezonansowe 20 – 50 \$/W
(średnie i wysokie energie elektronów)
- Akceleratory liniowe w.cz. 50 – 150 \$/W
(średnie i wysokie energie elektronów)

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

- Oslony 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 w przybliżeniu przyjąć, że zależność między kosztem zakupu akceleratora K_z a kosztem inwestycyjnym instalacji radiacyjnej K_i jest określony zależnością:

$$K_i \approx (2,2-2,5) K_z \quad (4)$$

Parametrem ekonomicznym wpływającym na wielkość stałych kosztów eksploatacyjnych jest roczny koszt amortyzacji określony zależnością:

$$K_a = K_i \{i / [1 - (1 + i)^{-n}]\} \quad (5)$$

gdzie:

K_i – koszt inwestycyjny,

i – oprocentowanie kapitału [%],

n – okres przydatności instalacji [lata].

Jeśli przyjmiemy wielkość oprocentowania kapitału jest na poziomie $i = 8 \%$, to przyjmując okres przydatności instalacji rzędu $n = 15$ lat wielkość raty amortyzacji w skali roku wyniesie $11,7 \%$ kosztów inwestycyjnych. Przyjmując analogicznie wartości $i = 8 \%$ oraz $n = 5$ lat rata amortyzacji wzrośnie do 25% . Pełna amortyzacja poniesionych kosztów inwestycyjnych zależy od szeregu czynników przedstawionych w Tabeli 2. Istotny wpływ na okres zwrotu kosztów inwestycyjnych instalacji radiacyjnej wyposażonej w akcelerator elektronów mają terminowość ukończenia inwestycji, zaniżona cena

świadczonej usługi, większy lub mniejszy czas pracy z wiązką w stosunku do wielkości zakładanej w projekcie, mniejsza od zakładanej wydajność procesu.

Tabela 2. 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
Zwiększony czas pracy	4800 h/rok	4
Zmniejszony czas pracy	3200 h/rok	7
Niska wydajność	-20 %	6
Wyższy koszt inwestycyjny	+10 %	6
Opóźnione uruchomienie	3 miesiące	6

3. Podsumowanie

Podstawowe kryteria decydujące o przydatności danej konstrukcji akceleratora w technice radiacyjnej obok energii elektronów i mocy średniej wiązki są: cena, sprawność elektryczna, gabaryty. Koszty inwestycyjne, koszty eksploatacyjne oraz niezawodność instalacji mają pierwszoplanowe znaczenie dla działań zorientowanych na wypracowanie zysku. Należy podkreślić, że to nie akcelerator jako urządzenie ale optymalne parametry wiązki elektronów przystosowane do charakterystyki produktu warunkują sukces ekonomiczny przy wdrażaniu określonej technologii radiacyjnej. Innymi słowy instalacja radiacyjna musi spełniać wymagania stawiane przez daną technologię.

Inwestorzy są zainteresowani w obniżce kosztów, dlatego nowe technologie zwiększające dochody z inwestycji są zawsze poszukiwane. Jednak zarówno nowe technologie jak i nowe konstrukcje akceleratorów 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 w przyszłości będzie wykorzystanie akceleratorów do ochrony środowiska (oczyszczenie wody, ścieków, gazów odlotowych),
- Dostępność różnorodnych akceleratorów elektronów w szerokim zakresie energii (40 keV – 10 MeV) daje pomyślne perspektywy wzrostu przemysłowych zastosowań.

Istotne kwestie do rozstrzygnięcia podczas przygotowania do prac inwestycyjnych to określenie czy wdrażana technologia:

- wnosi istotny element nowości,
- zwiększy szybkość i jakość procesu,
- zwiększy wydajność instalacji,
- umożliwi obniżkę kosztów obsługi,
- zapewni zwrot kosztów,
- zapewni zwrot kosztów w przyszłości,
- czy istnieją dostateczne moce przerobowe,
- czy istnieje rynek na dany produkt,
- czy nowy produkt (innowacja) zapewni przewagę nad konkurencją.

Konieczne są nieustanne wysiłki prowadzące do zwiększenia zrozumienia przydatności technologii radiacyjnych, co może być ważnym czynnikiem wzrostu wdrożeń na skalę przemysłową.

W obecnych warunkach współpraca z przemysłem staje się niezbędnym warunkiem inicjowania i rozwijania badań aplikacyjnych niezbędnych przy opracowaniu nowych technologii radiacyjnych.