

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

EUGENIUSZ HAŁASA

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-595 Rzeszów

## Radioliza nieutwardzonych i utwardzonych dianowych żywic epoksydowych

### RADIOLYSIS OF CURED AND UNCURED BISPHENOL A—EPOXY RESINS

**Summary** — A review with 28 references covering the resistance of cured and uncured bisphenol A—epoxy resins to ionizing radiation and the irradiation-effected changes in the physicochemical properties of the uncured resins in relation to molecular weight. Medium-*M* (900—1600, Table 2) resins irradiated with doses of 2 MJ/kg become infusible; low-*M* (500) resins require higher doses; higher-*M* (2000) resins do not crosslink even at 20 MJ/kg and their softening point remains unaffected. With the epoxy and the hydroxyl groups present in the resin in practically equal proportions, crosslinking proceeds easily. Low-*M* epoxies with a considerable excess of epoxy over hydroxyl groups, were crosslinked when irradiated with doses of 3 MJ/kg; the epoxy groups were isomerized and underwent destruction (eqns. 1—9). The resistance of epoxy materials to radiolysis is substantially related to the nature of curing agents and curing conditions. Anhydride- or aromatic amine-cured resins are most resistant to irradiation (1—10 MJ/kg); aliphatic amine-cured resins are least resistant (0.01—0.1 MJ/kg). Resistance to irradiation is directly related to thermal resistance. Dibutyl phthalate and other phthalate type diluents do not suppress the resistance of resins to irradiation. The dielectric properties of the electroinsulating laminates based on precondensed epoxy and novolak resins and glass fibers, remain unaffected upon absorption of 0.1 to 1 MJ/kg. Protective epoxy coatings made of compositions involving solvents or no solvents, resist doses of up to 0.1 MJ/kg. Solventless coatings exhibit good sorptive-desorptive properties toward radio-elements (cesium, strontium, plutonium, uranium).

**Key words:** bisphenol A—epoxy resins, effect of ionizing radiation, crosslinking, mechanical and dielectric properties, sorption and desorption of radioactive elements, applications.

Tworzywa wielkocząsteczkowe w różnym stopniu są podatne na działanie promieniowania jonizującego. Podatność ta zależy od ich budowy chemicznej i warunków napromieniowania (temperatury, rodzaju ota-

czającej atmosfery, pochłoniętej dawki). Spośród polimerów handlowych, niektóre materiały epoksydowe, tj. usieciowane (utwardzone) dianowe żywice epoksydowe, są ok. 100 razy bardziej odporne na radiolizę niż

PA, PTFE, PE, PP, PVC, PMMA i inne [1–5]. W zależności od rodzaju użytego utwardzacza oraz napełniacza (bor, kadm, beryl, grafit) i warunków utwardzania, materiały epoksydowe można z dobrym skutkiem wykorzystywać w warunkach dawek 1–10 MJ/kg<sup>\*)</sup> [6], podczas gdy dawka śmiertelna dla organizmów żywych wynosi ok. 600 radów [7], czyli 6 J/kg.

W skład promieniowania jonizującego mogą wchodzić cząstki naładowane (np. elektrony, protony, cząstki  $\alpha$ ) i nienaładowane (np. neutrony, fotony promieniowania  $\gamma$ ) [8, 9].

Energia pochłoniętego przez materiał np. kwantu promieniowania  $\gamma$  zostaje zużyta na oderwanie elektronu macierzystego i nadanie mu odpowiedniej energii kinetycznej. Uwolnienie elektronu wytwarza jedno niewypełnione wiązanie. Takie puste wiązanie zapoczątkowuje jonizację materiału i jego niszczenie.

Energia promieniowania  $\gamma$  lub szybkich elektronów wynosi 3,3–20 eV i wystarczy do rozerwania wiązań C-C, C-H, C-Cl, C-O, a także innych, których energia mieści się w zakresie 3,5–5,5 eV [10]. Efektem takiego promieniowania jest więc rozkład chemiczny polimeru z wydzielaniem produktów gazowych oraz erozja jego powierzchni. W przypadku materiałów epoksydowych, produktami gazowymi są głównie wodór, metan i etan.

Istnieje kilka sposobów zwiększania odporności polimerów na promieniowanie jonizujące. Jednym z nich jest sieciowanie, które zostało z dobrym skutkiem zastosowane do poprawy odporności na radiolizę wielu polimerów, w tym żywic epoksydowych. W wyniku usieciowania występuje efekt klatkowy i ograniczenie procesu rozrywania wiązań międzycząsteczkowych. Oprócz tego znacznie zmniejsza się ruchliwość wolnych końców cząsteczek w sieci przestrzennej, co utrudnia przebieg reakcji rodnikowych, a tym samym wpływa na zwiększenie odporności na promieniowanie [11].

Największy wpływ na poprawę odporności materiałów polimerowych na radiolizę mają wbudowane w łańcuch makrocząsteczki pierścienie aromatyczne. Pierścienie te, dzięki swojej strukturze rezonansowej, tj. delokalizacji elektronów  $\pi$  i hybrydyzacji wszystkich możliwych struktur, są zdolne do pochłaniania i rozpraszania energii promieniowania jonizującego. Elektrony  $\pi$ , wzbudzone lub oddalone przez jonizację, mogą ponownie znaleźć się na swojej orbicie zanim jądro zdąży przejść w nowy stan równowagi [11]. Są one więc swoistą pułapką przekazywanej energii [10]. Pochłaniają energię promieniowania na zasadzie tzw. efektu gąbki, tj. bez udziału reakcji chemicznych — „odsysają” elektrony tak jak gąbka pochłania wodę [6].

Elektrony  $\pi$  oddziałują również na najbliższe swoje otoczenie w cząsteczce. Na przykład, pierścienie aromatyczne dianu skutecznie ekranują atomy wodoru grupy  $-C(CH_3)_2-$  przed działaniem promieniowania. Wykazano [12], że gazowe produkty rozkładu podda-

nych radiolizie żywic epoksydowych otrzymanych z dianu deuterowanego zawierają nie więcej niż 5% deuteru w stosunku do wodoru. Fakt ten świadczy o odporności dianowych fragmentów żywicy i dowodzi, iż źródłem wodoru podczas destrukcji są grupy metylenowe  $-CH_2-$  pochodzące z fragmentów alkilowych.

Żywice epoksydowe, ze względu na dużą zawartość atomów wodoru w cząsteczce ( $4,2 \cdot 10^{25}/\text{kg}$ ), są zdolne do rozpraszania energii neutronów [6], dlatego poleca się je do stosowania na ochrony pewnych elementów przed promieniowaniem.

Jedna z hipotez zakłada, że pierścienie aromatyczne uczestniczą w przenoszeniu energii (ang. *transfer mechanism*) [11, 12]. Możliwość przenoszenia oznacza, że w wyniku pierwotnej reakcji jonizacji w jednej cząsteczce mogą następować zmiany w sąsiadujących z nią cząsteczkach.

Skutki działania promieniowania jonizującego na materiały epoksydowe (i nie tylko na nie) można znacznie ograniczyć dzięki niewielkiemu dodatkowi specjalnych napełniaczy nieorganicznych i organicznych (boru, selenu, berylu, antracenu, fenantrenu, difenylu) [6, 13]. Mimo, że ilość energii bezpośrednio pochłoniętej przez te dodatki jest stosunkowo mała, ich obecność w żywicy może w znacznym stopniu zmienić jej odporność na promieniowanie. Zatem, dodając te substancje można skutecznie i w szerokim zakresie regulować charakterystyki jądrowe materiałów epoksydowych.

Charakterystykę jądrową można także poprawić, zmniejszając do minimum zawartość chloru związanego w żywicy. Związki chloru ze względu na duże powinowactwo atomu chloru do elektronów nasilają procesy destrukcji.

Te i inne właściwości dianowych żywic epoksydowych sprawiają, że rośnie ich zużycie w budownictwie przemysłowym i atomowym; w 1994 r. wynosiło ono 61% globalnej ich produkcji (725 tys. ton) [14].

## ŻYWICE NIEUTWARDZONE

Zmiany charakterystyki fizykochemicznej nieutwardzonych dianowych żywic epoksydowych następujące pod wpływem promieniowania jonizującego oceniano metodami IR, NMR, DSC i spektroskopii masowej [2, 3, 15]. Podstawowym sposobem badania tych zmian są rutynowe oznaczenia lepkości, grup epoksydowych i temperatury topnienia [16]. Obiektem badań były ciekłe i stałe żywice o ciężarze cząsteczkowym  $M = 350$ –3500, a nawet większym. Do napromieniowania używano źródła kobaltowego  $^{60}\text{Co}$ , stosując dawki 0,01–20 MJ/kg w temp. 20–100°C [6].

Żywice o takich ciężarach cząsteczkowych charakteryzują się zmienną zawartością grup epoksydowych i hydroksylowych, a więc wykazują różną odporność na działanie promieniowania jonizującego.

Stosunek molowy grup epoksydowych do hydroksy-

\*) 1 rad = 1 gray = 0,01 J/kg.

T a b e l a 1. Zależność zawartości grup epoksydowych i hydroksylowych od ciężaru cząsteczkowego żywicy

T a b l e 1. The contents of epoxide and hydroxy groups in relation to resin's molecular weight

Ciężar cząsteczkowy	340	400	500	1000	1600	2000
Zawartość grup (mol/100 g żywicy): epoksydowych	0,588	0,500	0,400	0,200	0,130	0,100
hydroksylowych	0	0,051	0,110	0,230	0,270	0,300

lowych,  $n$ , można obliczyć korzystając z następującego równania (por. tabela 1):

$$M = 340 + 284 n \quad (1)$$

Podczas napromieniowania żywicy epoksydowej o  $M = 500$  w źródle kobaltowym dawką 4 MJ/kg następuje zmniejszenie zawartości grup epoksydowych o 23–25% w stosunku do stanu początkowego [6]. Takie zmniejszenie nie zależy, praktycznie biorąc, od warunków napromieniowania (ciśnienie atmosferyczne lub zmniejszone). Największe zmiany właściwości pod wpływem promieniowania jonizującego występują w przypadku żywic o  $M = 1000$ –1600. Stwierdzono, że już dawka promieniowania 2 MJ/kg powoduje przekształcanie takich żywic w produkty nietopliwe, natomiast aby przeprowadzić w ten stan żywice o  $M = 500$  potrzebna jest dawka większa od 11 MJ/kg [17], a żywice o  $M = 2000$  nie wykazują żadnych oznak sieciowania wywołanych napromieniowaniem dawką 20 MJ/kg [17] (tabela 2).

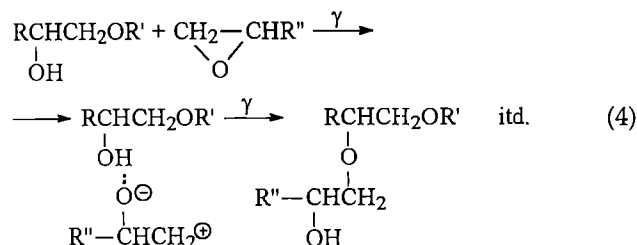
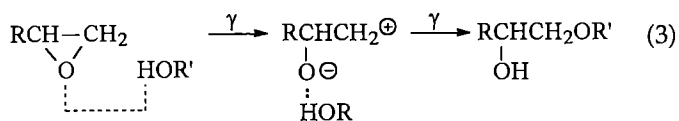
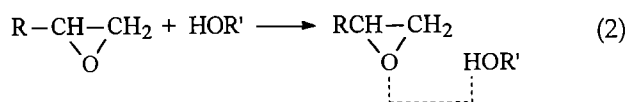
T a b e l a 2. Wpływ dawki promieniowania  $\gamma$  na temperaturę topnienia żywic epoksydowych o różnym ciężarze cząsteczkowym ( $M$ ) [17]

T a b l e 2. The effect of  $\gamma$ -ray dose on the melting point of epoxy resins of varying molecular weights [17]

M	Temp. topnienia (°C) po oddziaływaniu promieniowania $\gamma$ w dawce (MJ/kg):						
	0	0,5	1	2	5	8	20
1000	65–67	120–128	380–385	495 rozkłada się	495 rozkłada się z wydzielaniem produktów gazowych		
1600	76–78	78–80		75–77 <sup>1)</sup>		77–82	84–88
2000	81–84		75–79		68–70		79–83

<sup>1)</sup> Dawka promieniowania = 3 MJ/kg.

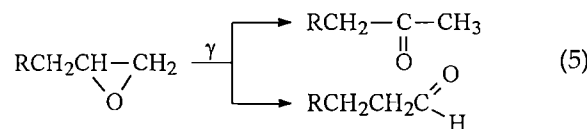
Proces sieciowania przebiega z maksymalną wydajnością w przypadku żywic zawierających prawie równomolowe ilości grup epoksydowych i hydroksylowych, tj. w żywicach, w których prawdopodobieństwo tworzenia się wiązań wodorowych między grupami epoksydowymi a hydroksylowymi jest największe; proces ten jest ułatwiony dzięki otwarciu pierścienia epoksydowego [16, 17].



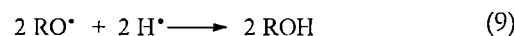
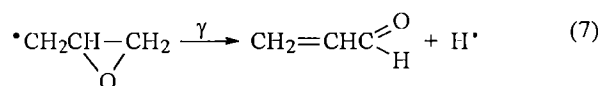
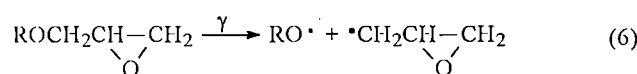
Mechanizm sieciowania pod wpływem promieniowania jonizującego przedstawiają równania (2)–(4).

Małocząsteczkowe żywice epoksydowe zawierające znaczny nadmiar grup epoksydowych w stosunku do grup hydroksylowych pod wpływem promieniowania ulegają jednocześnie powyższemu procesowi sieciowania oraz izomeryzacji grup epoksydowych do grup ketonowych lub aldehydowych i destrukcji począwszy od najmniejszych dawek do dawek 3 MJ/kg [17]. Dwa ostatnie procesy można zilustrować następującymi równaniami:

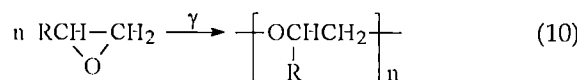
— izomeryzacja



— destrukcja



Pod wpływem promieniowania  $\gamma$  możliwa jest również polimeryzacja grup epoksydowych:



O przebiegu tej reakcji może świadczyć wzrost lepkości i ciężaru cząsteczkowego żywicy z 400 do 500 już w warunkach dawek do 4,26 kJ/kg [6].

Z przedstawionych wcześniej danych wynika, że największą zdolność do sieciowania pod wpływem promieniowania jonizującego mają żywice o średnim cięż-

Tabela 3. Wpływ dawki promieniowania  $\gamma$  na właściwości mechaniczne żywic epoksydowych ( $M = 500$ ) utwardzonych bezwodnikami [6]  
 Table 3. The effect of  $\gamma$ -ray dose on the mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins ( $M = 500$ ) [6]

Rodzaj bezwodnika	Dawka promieniowania MJ/kg	Wytrzymałość na zginanie		Moduł sprężystości przy zginaniu		Udarność	
		MPa	$K^1$	MPa	$K^1$	kJ/m <sup>2</sup>	$K^1$
Bezwodnik ftalowy	0	133,0	1,00	2970	1,00	9,0	1,00
	0,8	132,0	0,99	2980	1,00	10,8	1,20
	2,0	149,0	1,12	3730	1,26	14,0	1,56
	4,0	149,0	1,12	3740	1,26	12,6	1,40
	7,5	134,5	1,01	3570	1,20	10,5	1,17
	10,5	146,0	1,10	3900	1,31	12,8	1,40
Bezwodnik maleinowy	0	133,0	1,00	2990	1,00	15,9	1,00
	0,8	100,0	0,75	3050	1,02	11,8	0,74
	2,0	109,0	0,82	3170	1,06	10,5	0,66
	4,0	104,0	0,79	3320	1,11	15,8	1,00
	7,5	97,0	0,73	3300	1,11	14,5	0,91
	10,5	109,0	0,82	3970	1,33	8,9	0,56

<sup>1</sup>  $K$  — współczynnik odporności radiacyjnej, tj. stosunek wartości parametru materiału po napromieniowaniu do jego parametru przed napromieniowaniem ( $P/P_0$ ).

żarze cząsteczkowym ( $M = 900$ — $1100$ ). Ponadto, największą odporność właściwości fizykochemicznych na działanie promieniowania wykazują żywice o  $M$  przekraczającym 1600. Można to przypisać dużej zawartości w ich składzie fragmentów dianowych. Występujące w tych fragmentach pierścienie aromatyczne ekranują czwartorzędowy atom węgla mostka  $-C(CH_3)_2-$ , a wiązanie eterowe  $-C_6H_4-O-$  nie blokuje antyradiacyjnego działania pierścieni aromatycznych, zaś krótkie wewnętrzne alifatyczne odcinki  $-CH_2CH(OH)CH_2-$  są skutecznie usztywniane przez grupy dianu.

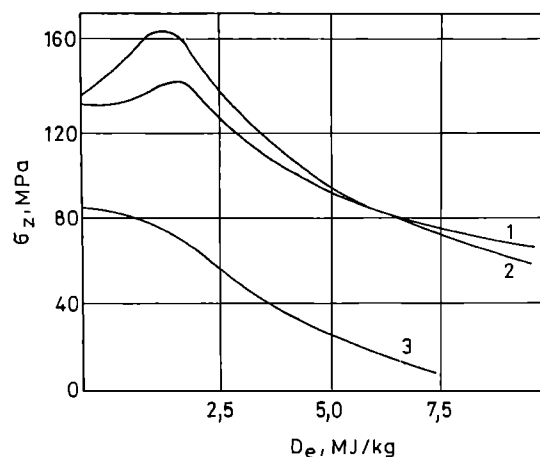
Stwierdzono także, że żywice zawierające końcowe grupy ketonowe lub aldehydowe — pochodzące z izomeryzacji grup epoksydowych — nie ulegają usiecianiu pod wpływem promieniowania.

#### ŻYWICE UTWARDZONE

Odporność materiałów epoksydowych na radiolizę w dużym stopniu zależy od rodzaju utwardzacza i warunków utwardzania. Stosuje się utwardzacze różnego rodzaju; najczęściej są nimi typowe, handlowe gatunki bezwodników i amin. Żywice epoksydowe ( $M = 350$ — $500$ ) utwardzone na gorąco bezwodnikiem ftalowym lub maleinowym cechują się zwiększoną odpornością na promieniowanie jonizujące (tabela 3). Z analizy danych z tabeli 3 i prac [4, 5] wynika, że materiały epoksydowe utwardzone bezwodnikiem ftalowym wytrzymują dawkę promieniowania do 10 MJ/kg (właściwości mechaniczne polepszają się nawet pod wpływem promieniowania), natomiast żywice utwardzone bezwodnikiem maleinowym są znacznie mniej odporne. Jeszcze mniejszą odpornością na radiolizę charakteryzują się żywice usieciane np. bezwodnikiem heksahydroftalowym, dodecylobursztynowym lub metyloendometylenotetrawodoroftalowym (NMA);

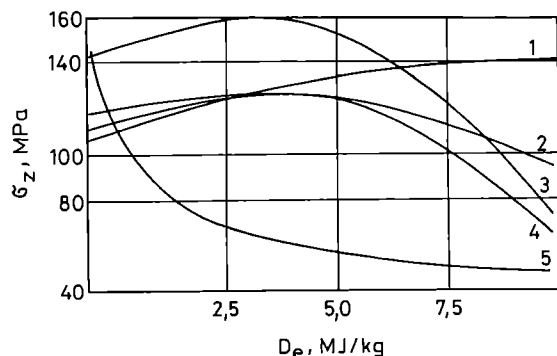
żywice takie są odporne na strumień elektronów tylko do dawki 1,5—2 MJ/kg [6] (rys. 1).

Diaminy aromatyczne jako utwardzacze żywic epoksydowych w istotny sposób wpływają na poprawę odporności na radiolizę tych materiałów. Jak pokazują rys. 2, właściwości wytrzymałościowe tego rodzaju materiałów pod wpływem dawki strumienia elektronów



Rys. 1. Zależność wytrzymałości na zginanie,  $\sigma_z$ , małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej ( $M = 400$ — $500$ ) utwardzonej bezwodnikami niearomatycznymi od dawki strumienia elektronów,  $D_e$ , i rodzaju bezwodnika: 1 — bezwodnik heksahydroftalowy, 2 — metyloendometylenotetrawodoroftalowy, 3 — bezwodnik dodecylobursztynowy [6]

Fig. 1. Bending strength ( $\sigma_z$ ) of a low- $M$  epoxy resin ( $M = 400$ — $500$ ) cured with nonaromatic anhydrides in relation to absorbed electron beam dose ( $D_e$ ) and nature of anhydride: 1 — hexahydrophthalic anhydride, 2 — methylendometylene tetrahydrophthalic anhydride, 3 — dodecylsuccinic anhydride [6]



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na zginanie,  $\sigma_z$ , małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej ( $M = 400\text{--}500$ ) utwardzonej aminami aromatycznymi od pochłoniętej dawki strumienia elektronów,  $D_e$ , i rodzaju aminy: 1 — benzydina, 2 — diaminodifenylometan, 3 — *m*-fenylenodiamina, 4 — *o*-dimetylobenzidyna, 5 — diaminodifenylosulfon [6]

Fig. 2. Bending strength ( $\sigma_z$ ) of a low  $M$  epoxy resin ( $M = 400\text{--}500$ ) cured with aromatic amines in relation to absorbed electron beam dose ( $D_e$ ) and nature of amine: 1 — benzidine, 2 — diaminediphenylmethane, 3 — *m*-phenylenediamine, 4 — *o*-dimethylbenzidine, 5 — diaminediphenyl sulfone [6]

do 7,5 MJ/kg prawie się nie zmieniają. Wyjątek stanowią, wbrew oczekiwaniom, materiały utwardzone za pomocą 4,4'-diaminodifenylosulfonu (krzywa 5). Natomiast właściwości mechaniczne żywicy utwardzonych benzydynam, praktycznie biorąc, nie zmieniają się, nawet w przypadku dawek 10 MJ/kg (krzywa 1).

Można to przypisać koplanarnej i symetrycznej budowie cząsteczki benzydiny, dzięki czemu uzyskuje się gęste upakowanie pierścieni aromatycznych w makrocząsteczce utwardzonej żywicy i tym samym wyjątkowo dużą odporność na radiolizę. Wprowadzenie między pierścienie aromatyczne mostków takich jak grupy metylenowe, wbudowanie do pierścieni diamin grup metylowych albo obecność grup aminowych w położeniu *orto*- lub *meta*-, powoduje zmniejszenie odporności na radiolizę utwardzonych takimi utwardzaczami materiałów epoksydowych.

Utwardzanie bezwodnikami lub aminami aromatycznymi prowadzi się zwykle w podwyższonej temperaturze, a jeżeli względy technologiczne zmuszają do prowadzenia procesu utwardzania w temperaturze pokojowej, to najczęściej stosuje się wówczas alifatyczną polietylenopoliaminę lub poliaminoamid. Materiały epoksydowe utwardzone nimi cechują się jednak mniejszą odpornością na promieniowanie jonizujące — wytrzymują dawki 0,01—0,1 JM/kg w temp. 25°C [3, 18]. W początkowym okresie napromieniowania w przedziale tych dawek ich właściwości fizykomechaniczne polepszają się wskutek całkowitego przereagowania grup epoksydowych. Z analizy widm IR wynika, że ok. 5% grup epoksydowych nie ulega reakcji podczas zwykłego utwardzania [6].

Stwierdzono, że odporność na promieniowanie mate-

riałów utwardzonych aminami alifatycznymi jest jednak wystarczająca; powłoki i lakiery elektroizolacyjne z żywic epoksydowych znalazły więc praktyczne zastosowanie podczas długotrwałego napromieniowania dawką przekraczającą 0,028 MJ/dzień ( $> 10$  MJ/rok) [12]. Tym niemniej przyjmuje się, że materiały epoksydowe utwardzone aminami alifatycznymi są znacznie mniej odporne na promieniowanie niż utwardzone aminami aromatycznymi. Istnieje wzajemna zależność pomiędzy odpornością na promieniowanie a odpornością cieplną materiałów epoksydowych: materiały o zwiększonej odporności cieplnej wykazują jednocześnie zwiększoną odporność na promieniowanie jonizujące i odwrotnie.

Po przekroczeniu dawki progowej tworzywa epoksydowe ulegają daleko idącej destrukcji, której produktami są przede wszystkim wodór, metan i etan. Tworzenie się gazów podczas rozkładu materiałów utwardzonych aminami aromatycznymi jest 3—10-krotnie mniejsze niż materiałów utwardzonych aminami alifatycznymi (tabela 4).

T a b e l a 4. Wpływ rodzaju utwardzacza na ilość wydzielających się gazów podczas radiolizy dianowych żywicy epoksydowych [6]

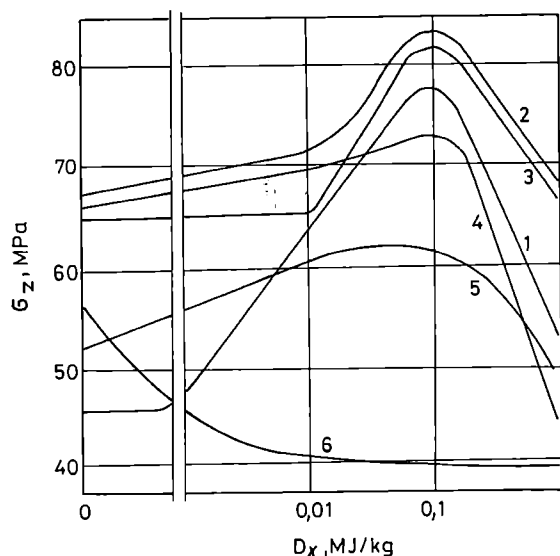
T a b l e 4. The effect of hardener type on the amount of gases released on radiolysis of bisphenol A epoxy resins [6]

Ciężar cząsteczkowy, $M$	Rodzaj utwardzacza	Dawka promieniowania MJ/kg	Ilość gazów $10^{-16}$ mola/J	
			ogółem	$H_2$
Dianowa żywica $M = 340$	pierwszorzędowe aminy alifatyczne	4,5	3,25	2,94
	drugorzędowe aminy alifatyczne	6,6	1,38	1,13
	aminy aromatyczne	5,2	0,62	0,62
	aminy aromatyczne	6,6	0,57	0,56
$M = 900$	pierwszorzędowe aminy alifatyczne	4,7	2,88	2,32
	drugorzędowe aminy alifatyczne	4,2	2,82	2,06
	aminy aromatyczne	4,2	0,26	0,26

#### WPLYW ROZCIEŃCZALNIKÓW

Małowcząsteczkowe żywice epoksydowe to ciecze o dużej lepkości w temperaturze pokojowej. Dla ułatwienia przetwórstwa rozcieńcza się je dodatkiem tzw. nieaktywnych rozcieńczalników; są nimi trudno lotne ciecze organiczne, pozostające po utwardzeniu w materiałach epoksydowych.

Zbadano wpływ kilku rozcieńczalników (np. ftalanu dimetylowego, ftalanu dibutyloвого, sebacynianu dioktylowego, fosforanu trikrezylowego) na radiolizę

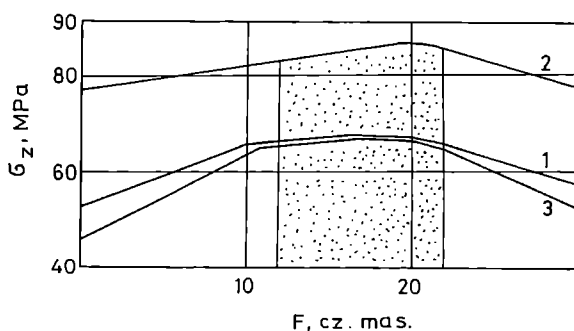


Rys. 3. Zależność wytrzymałości na zginanie,  $\sigma_z$ , żywicy epoksydowej ( $M = 400$ ) utwardzonej polietylenopoliainą od pochłoniętej dawki promieniowania  $\gamma$ ,  $D_\gamma$ , i rodzaju rozcieńczalnika (10 cz. mas. na 100 cz. mas. żywicy): 1 — żywica bez rozcieńczalnika, 2 — ftalan dimetylowy, 3 — ftalan dibutyloowy, 4 — ftalan dioktylowy, 5 — sebacyanian dioktylowy, 6 — fosforan trikrezylowy [6]

Fig. 3. Bending strength ( $\sigma_z$ ) of a low- $M$  epoxy resin ( $M = 400$ – $500$ ) cured with polyethylene-polyamine in relation to absorbed  $\gamma$ -ray dose ( $D_\gamma$ ) and nature of diluent (10 wt. parts per 100 resin weight parts): 1 — resin with no diluent, 2 — dimethyl phthalate, 3 — dibutyl phthalate, 4 — dioctyl phthalate, 5 — dioctyl sebacate, 6 — tricresyl phosphate [6]

materiałów epoksydowych utwardzonych polietylenopoliainą (rys. 3) [6].

Tak więc dodatek ftalanu dimetylowego, ftalanu dibutyloowego lub ftalanu dioktylowego (krzywe 2, 3 i 4)



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na zginanie,  $\sigma_z$ , utwardzonej polietylenopoliainą żywicy epoksydowej o  $M = 100$  od ilości ftalanu dibutyloowego,  $F$ , i pochłoniętej dawki promieniowania  $\gamma$ : 1 — brak promieniowania, 2 — 0,1 MJ/kg, 3 — 1 MJ/kg

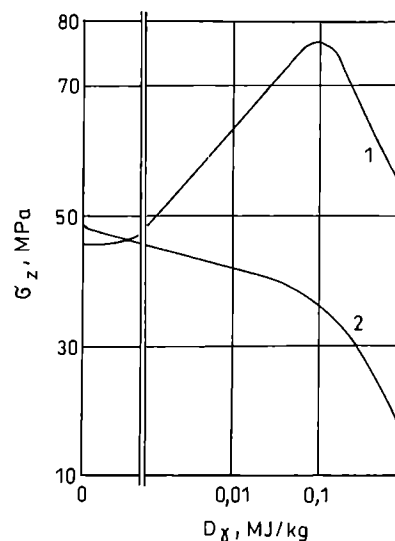
Fig. 4. Bending strength ( $\sigma_z$ ) of a low- $M$  epoxy resin ( $M = 100$ ) cured with polyethylene-polyamine in relation to the quantity ( $F$ ) of dibutyl phthalate added and absorbed  $\gamma$ -ray dose ( $D_\gamma$ ): 1 — no irradiation, 2 — 0.1 MJ/kg, 3 — 1 MJ/kg

zwiększa wytrzymałość na zginanie po napromienowaniu dawką 0,01 MJ/kg w porównaniu z żywicą bez rozcieńczalnika (krzywa 1). Wytrzymałość ta osiąga wartość maksymalną w przypadku dawki 0,1 MJ/kg; po przekroczeniu tej dawki wytrzymałość gwałtownie maleje.

Optymalna ilość ftalanu dibutyloowego w kompozycji to 12–22 cz. mas. na 100 cz. mas. żywicy (rys. 4) [6].

Dodatek fosforanu trikrezylowego (10/100) powoduje wyraźne zmniejszenie odporności na promieniowanie żywic utwardzonych polietylenopoliainą. Już pod wpływem dawki promieniowania  $\gamma$  0,01 MJ/kg żywice te tracą 28% wartości wytrzymałości na zginanie w stosunku do materiału wyjściowego. Właściwość ta wraz z dalszym zwiększaniem dawki stabilizuje się i zmienia w niewielkim stopniu, aż do dawki 1 MJ/kg (rys. 3, krzywa 6).

Najmniej odporne na radiolizę okazały się materiały epoksydowe z dodatkiem styrenu (10/100) jako rozcieńczalnika (rys. 5).



Rys. 5. Wpływ styrenu i pochłoniętej dawki promieniowania,  $D_\gamma$ , na wytrzymałość na zginanie,  $\sigma_z$ , utwardzonej polietylenopoliainą żywicy epoksydowej o  $M = 400$ : 1 — żywica bez styrenu, 2 — żywica zawierająca 10 cz. mas. styrenu na 100 cz. mas. żywicy [6]

Fig. 5. Bending strength ( $\sigma_z$ ) of a low- $M$  epoxy resin ( $M = 400$ ) cured with polyethylene-polyamine in relation to styrene added and absorbed  $\gamma$ -ray dose ( $D_\gamma$ ): 1 — no styrene, 2 — resin containing 10 weight parts of styrene per 100 weight parts of resin [6]

#### EPOKSYDOWE LAMINATY ELEKTROIZOLACYJNE

Laminaty szklano-epoksydowe są lekkie, wytrzymałe mechanicznie, odporne na chemikalia, a ponadto charakteryzują się właściwościami elektroizolacyjnymi. Otrzymuje się je w wyniku preimpregnacji tkaniny szklanej lub tkaniny z włókna syntetycznego bądź papieru poliamidowego ("Nomex") roztworem żywicy z

utwardzaczem, najczęściej dicyjanodiamidem. Uzyskane w taki sposób preimpregnaty, tzw. prepregi, suszy się i utwardza, prasując na gorąco. Otrzymuje się materiały w postaci płyt niefoliowanych lub foliowanych miedzią.

Grupa laminatów szklano-epoksydowych stanowi jeden z najbogatszych asortymentów wśród materiałów elektroizolacyjnych [19]. Ich właściwości dielektryczne i elektroizolacyjne oraz mechaniczne w dużym stopniu zależą od rodzaju włókna, utwardzaczy (aminowych lub nieaminowych) i sposobu produkcji.

Materiały otrzymane na podstawie włókna szklanego zawierającego bor są nieodporne na działanie strumienia neutronów [6]. Pod wpływem dawki szybkich neutronów w zakresie  $(0,9-1,8) \cdot 10^{22}$  n/m<sup>2</sup> ulegają powolnemu rozwarstwieniu, wskutek zmniejszenia adhezji między spoiwem a włóknem, co zwiększa ich wodochłonność. Natomiast dawka  $3,1 \cdot 10^{22}$  n/m<sup>2</sup> powoduje już intensywną destrukcję żywicy i włókna [20].

Laminaty elektroizolacyjne (EN) wytwarzane przez przemysł, oparte na prekondensowanym spoiwie z żywicy epoksydowej i nowolakowej oraz włóknie szklanym, cechują się dużą odpornością na promieniowanie jonizujące. Pod wpływem dawek promieniowania  $\gamma$  w zakresie od 0,1 do 1 MJ/kg ich właściwości dielektryczne, praktycznie biorąc, nie ulegają zmianie (tabela 5) [6].

T a b e l a 5. Zmiany właściwości dielektrycznych laminatu elektroizolacyjnego pod wpływem promieniowania  $\gamma$  [6]

T a b l e 5. The effect of  $\gamma$ -ray dose on the dielectric properties of an electroinsulating laminate

Właściwości	Częstotliwość Hz	Dawka promieniowania gamma MJ/kg						
		0	0,01	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0
Stała dielektryczna, $\epsilon$	50	5,31	5,29	5,29	5,25	5,25	5,22	5,23
	1000	5,49	5,34	5,36	5,43	5,37	5,46	5,39
Współczynnik stratności, $\text{tg } \delta \cdot 10^3$	50	5,50	5,50	5,30	5,25	5,25	5,22	5,23
	1000	4,70	5,50	5,36	5,43	5,37	5,45	5,34

Laminaty elektroizolacyjne wykazują również dosyć dużą odporność na działanie strumienia elektronów; pod wpływem dawki  $1,9 \cdot 10^{17}$  cząstek/m<sup>2</sup> rezystywność skrośna laminatu EN zmienia się z  $6,2 \cdot 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$  na  $1,6 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$  [6].

Zmiany właściwości dielektrycznych laminatu EN pod wpływem promieniowania są więc na tyle małe, iż może on służyć do wytwarzania elementów elektroizolacyjnych znajdujących się w polu działania promieniowania jonizującego.

Właściwości mechaniczne EN w przypadku dawek przekraczających 0,5 MJ/kg zmieniają się znacznie bardziej niż właściwości elektryczne. Na przykład zmniejszenie naprężenia zrywającego tego materiału pod wpływem dawki 1 MJ/kg wynosi aż 64%. W przypadku napromieniowania strumieniem elektronów

właściwość ta zmienia się w mniejszym stopniu. Wytrzymałość na zginanie w warunkach oddziaływania dawki 1 MJ/kg nieznacznie wzrasta zarówno w odniesieniu do promieniowania  $\gamma$ , jak i strumienia elektronów [6].

## POWŁOKI Z ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

Materiały powłokowe z żywicy epoksydowych otrzymuje się bądź z wielko-, bądź też z małocząsteczkowych żywic. Pierwsze są podstawowym składnikiem lakierniczych ochronnych powłok rozpuszczalnikowych, drugie — ochronnych powłok bezrozpuszczalnikowych.

Kompozycje bezrozpuszczalnikowe na podstawie żywicy o  $M = 400-500$  z rozcieńczalnikami aktywnymi lub nieaktywnymi utwardza się w temperaturze pokojowej lub niższej za pomocą poliamin alifatycznych albo poliaminoamidów. Otrzymywane z nich powłoki po jednorazowym naniesieniu są znacznie grubsze niż powłoki lakiernicze i stanowią dobre zabezpieczenie przed korozją. Chętnie są one stosowane w przemyśle budowlanym, zwłaszcza zaś atomowym, gdzie obok korozji chemicznej występuje korozja radiacyjna.

Ochronne powłoki epoksydowe z kompozycji bezrozpuszczalnikowych i rozpuszczalnikowych dobrze wytrzymują promieniowanie jonizujące do dawki 0,1 MJ/kg (10 Mr) [21-23] i pozwalają na utrzymywanie właściwych warunków radiologicznych w pomieszczeniach, w których przebywa personel techniczny.

Na stopień właściwości ochronnych i antyradiacyjnych powyższych powłok znaczny wpływ wywierają warunki napromieniowania i liczne czynniki technologiczne (przygotowanie powierzchni, jej rodzaj, metody nanoszenia, sposób utwardzania).

Spośród różnego rodzaju powłok epoksydowych, powłoki bezrozpuszczalnikowe cechują się dobrymi właściwościami sorpcyjno-desorpcyjnymi radioaktywnych substancji: gazowych, ciekłych i pylistych. Badając te właściwości powłok z różnych typów żywic stwierdzono, że powłoki z żywicy epoksydowych charakteryzują się najlepszymi właściwościami sorpcyjno-desorpcyjnymi w stosunku do substancji radioaktywnych, tj. dobrze sorbują te zanieczyszczenia, które następnie łatwo ulegają desorpcji z ich powierzchni w trakcie odmywania roztworami alkaliów lub kwasów nieorganicznych.

Bardzo dobre właściwości sorpcyjno-desorpcyjne wykazują też powłoki z żywicy małocząsteczkowych z rozcieńczalnikami: sebacynianem dioktylowym (10/100) lub ftalanem dioktylowym (20/100) utwardzone polietylenopoliaminą [6]. Z powłok tych lepiej odmywa się (i gorzej sorbuje) cez oraz pluton. Mają one w stosunku do cezu lepsze charakterystyki sorpcyjno-desorpcyjne niż stal nierdzewna oraz aluminium i mogą zastępować te metale [6].

## ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW EPOKSYDOWYCH

Cenne technologiczne i eksploatacyjne właściwości materiałów epoksydowych, a zwłaszcza ich gładkie, twarde, chemicznie odporne powierzchnie, spełniają wymagania techniki jądrowej, raketowej, radioelektronicznej i chemii radiacyjnej. Mianowicie, w przemyśle atomowym dużą wagę przywiązuje się do jakości i stanu powierzchni ścian, konstrukcji stalowych oraz innych elementów budowlanych (betonu, kamieni, ceramiki, drewna itp.), powierzchnie te są bowiem poddawane częściej dezaktywacji, tj. obróbce roztworami zasad lub kwasów, jak również organicznych rozpuszczalników w celu spełnienia wymagań higieny radiologicznej [6].

Dobrym przykładem jest naniesienie powłok ochronnych z żywic epoksydowych na stalowe i granitowe płyty budowlane w przemyśle atomowym. Wyniki eksploatacyjne potwierdziły, że po kilkukrotnej dezaktywacji powłoki takie zachowują dobre właściwości sorpcyjno-desorpcyjne oraz charakterystykę wytrzymałościową [6].

Najlepiej do tego celu nadają się epoksydowe kompozycje bezrozpuszczalnikowe, zawierające jako rozcieńczalnik sebacynian dioktylowy, utwardzane w temperaturze pokojowej lub niższej. Inny przykład to masy zalewowe, szpachlówki, zaprawy, kity epoksydowe stosowane do uszczelniania płyt betonowych i szklanych oraz bloków używanych do budowy ścian w pomieszczeniach oraz budowlach służących celom radiacyjno-chemicznym oraz jądrowym.

Powłoki epoksydowe z dodatkiem ciętego włókna szklanego stosuje się często do uszczelniania ścian i sklepień w skalnych wyrobiskach, w których są montowane instalacje atomowe [6]. Zabezpieczają one przed przedostawaniem się wód gruntowych, a także przed ucieczką radioaktywnych gazów i par do środowiska naturalnego. Powłoki grubości 2–3 mm wytrzymują ciśnienie wód gruntowych dochodzące do 0,6 MPa.

Laminaty epoksydowe z powodzeniem stosuje się do budowy synchrotronów przyspieszających protony do szybkości zbliżonej do szybkości światła, a także do konstrukcji specjalnych iniektorów i urządzeń wymiany ciepła, np. chłodnic do ITER (*International Thermonuclear Expl. Reactor*) [6, 20, 24–28].

Aniony na podstawie związków epoksydowych otrzymane w wyniku kondensacji epichlorohydryny i polietylenopoliaminy charakteryzują się obecnością grup iminowych ( $=NH$ ,  $\equiv N$ ) i czwartorzędowych grup amoniowych ( $-N^+R_3$ ). Jonity te w postaci perełek 0,25–1,5 mm służą do sorpcji kationów uranu z roztworów węglanu sodu, a nawet z pulp [6].

## PODSUMOWANIE

Następujące pod wpływem promieniowania jonizującego zmiany fizykochemicznych właściwości nie-

utwardzonych żywic epoksydowych zależą od ich ciężaru cząsteczkowego. Największe zmiany obserwuje się w odniesieniu do żywic o średnim ciężarze cząsteczkowym  $M = 900$ – $1600$ . Już w warunkach dawek promieniowania  $2$  MJ/kg przekształcają się one w produkty nietopliwe, natomiast aby przeprowadzić w ten stan żywice o  $M = 500$  potrzebna jest o wiele większa dawka. Żywice o  $M = 2000$  nie wykazują oznak sieciowania nawet w przypadku dawek  $20$  MJ/kg; ich temperatura mięknięcia w tych warunkach prawie nie zmienia się. Sieciowanie jest ułatwione wówczas, gdy żywice zawierają zbliżone do równomolowych ilości grup epoksydowych i hydroksylowych. Małocząsteczkowe żywice epoksydowe ze znacznym nadmiarem grup epoksydowych w stosunku do grup hydroksylowych pod wpływem promieniowania jonizującego (dawki do  $3$  MJ/kg) ulegają równocześnie sieciowaniu, izomeryzacji grup epoksydowych i destrukcji.

Odporność na radiolizę materiałów epoksydowych w dużym stopniu zależy od rodzaju utwardzacza i warunków utwardzania. Największą odpornością na promieniowanie ( $1$ – $10$  MJ/kg) charakteryzują się żywice utwardzone bezwodnikami lub aminami aromatycznymi, a najmniejszą ( $0,01$ – $0,1$  MJ/kg) — utwardzone aminami alifatycznymi. Istnieje wzajemna zależność pomiędzy odpornością cieplną a odpornością na promieniowanie materiałów epoksydowych: ze zwiększeniem odporności cieplnej rośnie ich odporność na promieniowanie i odwrotnie. Dodatek ftalanu dibutyloвого i innych rozcieńczalników typu ftalanów nie pogarsza odporności na promieniowanie.

Właściwości dielektryczne laminatów elektroizolacyjnych na podstawie prekondensowanego spoiwa z żywicy epoksydowej i nowolakowej oraz włókna szklanego pod wpływem dawek promieniowania  $\gamma$  w przedziale  $0,1$ – $1$  MJ/kg, praktycznie biorąc, nie ulegają zmianie. Ochronne powłoki epoksydowe z kompozycji bezrozpuszczalnikowych i rozpuszczalnikowych dobrze wytrzymują promieniowanie do dawki  $0,1$  MJ/kg. Ponadto, powłoki bezrozpuszczalnikowe cechują się dobrymi właściwościami sorpcyjno-desorpcyjnymi w stosunku do substancji radioaktywnych (cez, stront, pluton, uran).

## LITERATURA

1. Praca zbiorowa: "The Radiation Chemistry of Macromolecules" (red. Dole M.), Academic Press, Nowy Jork 1972.
2. Khimichenko I. I., Uberg G. P., Prichodko G. P. i in.: *Ukr. Khim. Zhur.* 1964, **31**, 1164.
3. Bakaeva V. P., Egorova Z. S., Karpov V. L.: *Doklady AN ZSSR, Khimiya* 1966, **170**, nr 4, 868.
4. Birkina N. A., Neverov A. N.: *Mekhanika polimerov* 1967, nr 3, 476.
5. Birkina N. A., Neverov A. N.: *Mekhanika polimerov* 1967, nr 5, 840.



6. Knyazev V. K.: "Epoksidnye konstrukcionnye materialy", wyd. Mashinostroene, Moskwa 1997.
7. Siemiński M.: "Fizyka zagrożeń środowiska", PWN, Warszawa 1994.
8. PN-75/J-01003/01.
9. PN-73/J-02003/04.
10. Włodek R.: "Mechanizmy działania wyładowań niezupełnych w dielektrykach", PWN, Warszawa 1992.
11. Machalis F. A.: "Radiacionnaya fizika i khimiya polimerov", Atomizdat, Moskwa 1972.
12. Voskonianc V. I., Deev I. S.: *Plast. Massy* 1970, nr 8, 50.
13. Wünderlich K.: *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* 1974, **12**, 201.
14. Führmann U.: *Kunststoffe* 1995, **85**, 1630.
15. Ivanova E. I., Kabakchi A. P.: *Ukr. Khim. Zhur.* 1966, **32**, nr 4, 366.
16. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: "Żywice epoksydowe", WNT, Warszawa 1986.
17. Sindyakin P. V., Karpov V. L., Egorov B. N.: *Vysokomol. Soed., A* 1971, 2195.
18. Sorokin M. K., Lyalushko K. A.: *Lakokrasoch. Mater. i Ikh Primen.* 1965, nr 2, 1.
19. Budrewicz A., Podgórska M.: *Polimery* 1993, **38**, 188.
20. Mequeser A.: *J. Nucl. Mater.* 1996, **228**, 168; *wg C. A.* 1996, **124**, 272858.
21. Sindyakin P. V., Egorov B. N., Karpov V. L.: *Lakokrasoch. Mater. i Ikh Primen.* 1969, nr 2, 50.
22. Knyazev V. K., Novikov V. S., Izotov G. T.: *Lakokrasoch. Mater. i Ikh Primen.* 1970, nr 1, 42.
23. Tikhomirov V. B.: *Lakokrasoch. Mater. i Ikh Primen.* 1963, nr 6, 51.
24. Fabian P. E.: *Criogenic* 1995, 35; *wg C. A.* 1996, **124**, 17016.
25. Furner I. C.: *Nuclear Energy* 1960, **14**, nr 149, 476.
26. Stucki F. F.: *Advans. Electron Circuit Packaging* 1965, nr 5, 278.
27. Beine H.: *Plaste Kautsch.* 1966, **13**, 277.
28. Golden J. H., Hazell E. A.: *J. Polym. Sci., Part A* 1963, nr 5, 1671.

Otrzymano 17 XI 1998 r.

---

### W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Blokowe ciekłokrystaliczne kopolimery eterowo-estrowe
- Płomieniowe modyfikowanie warstwy wierzchniej wytworów tworzywowych
- Wpływ konstrukcji przewężki wtryskowej na wybrane właściwości wyprasek z polietylenu
- Renesans tworzyw sztucznych wzmocnionych włóknami naturalnymi
- Kinetyka reakcji kwasu metakrylowego z dianową żywicą epoksydową
- Kauczuki o ulepszonej trwałości termicznej i odporności na działanie mikroorganizmów (*wersja angielska*)
- Optymalizacja operacji wydzielania poliwęglanu (PC) z roztworu w procesie wytwarzania PC metodą polikondensacji na granicy faz