

## Zabezpieczenie osłon obudów przepustów przed promieniowaniem radioaktywnym powłokami PVC z dodatkiem ftalocyjanin\*\*

Piotr Maruszewski\*

Przeprowadzono próby odpornościowe powłok PVC zawierających dodatki kompleksów ftalocyjaniny na działanie promieniowania gamma. Użyto związków kompleksowych ftalocyjaniny z miedzią, niklem, magnezem i barem. Stwierdzono, że dodatki te wpływają na poprawę właściwości mechanicznych powłok PVC. Twardość zmniejsza się o 20–33% w stosunku do próbek wzorcowych. Wydłużenie i wytrzymałość na rozerwanie zwiększa się średnio o 25%. Najskuteczniejszym metalem okazał się bar, a następne w kolejności to miedź, nikiel i magnez. Wprowadzanie do powłok PVC powyżej 15% związków kompleksowych ftalocyjaniny wydaje się niecelowe, ponieważ nie obserwuje się w tym przypadku znacząco zwiększonej odporności na promieniowanie gamma.

**Słowa kluczowe:** powłoki PVC, odporność na promieniowanie gamma, związki kompleksowe ftalocyjaniny

## The culvert casings protection against radiation with the PVC-coatings with addition of phtalocyanine

The gamma-radiation resistance of PVC coats with the addition of phtalocyanine complex was proved. Any compounds of phtalocyanine with copper, nickel, magnesium and barium were used. It was shown, that these additions improves any mechanical properties of PVC coatings. The hardness gets lover by 20-33% than in a standard samples. Elongation and tear strength grovs up to 25% immediately. The most effective was barium complex, and the next in order: copper, nickel and magnesium. The addition of more than 15% seems unsuitable, because there's no influence of gamma-radiation sample resistance.

**Key words:** PVC coats, resistance to gamma radiation, phtalocyanine complexes

### 1. Wprowadzenie

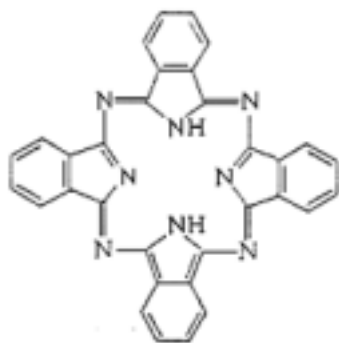
Osłony obudów przepustów w reaktorach jądrowych są elementami konstrukcyjnymi zabezpieczającymi przed promieniowaniem gamma i korozją. Obudowy przepustów zaliczane są do drugiej strefy zagrożenia promieniowaniem, tzn. mniejszym niż urządzenia instalacji obiegu pierwotnego [1]. Dlatego wykonywane są z materiałów tańszych – tj. stali węglowych – i wymagają zabezpieczenia przed promieniowaniem i korozją atmosferyczną oraz oddziaływaniem betonu [2].

\* Politechnika Radomska, Radom

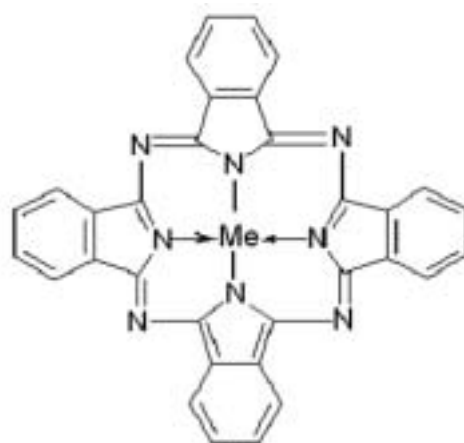
\*\* Referat wygłoszony na IX Konferencji OZ KiTW, 23-24.10.2008, Szczyrk

### 2. Podstawy teoretyczne doboru powłok ochronnych odpornych na działanie promieniowania gamma

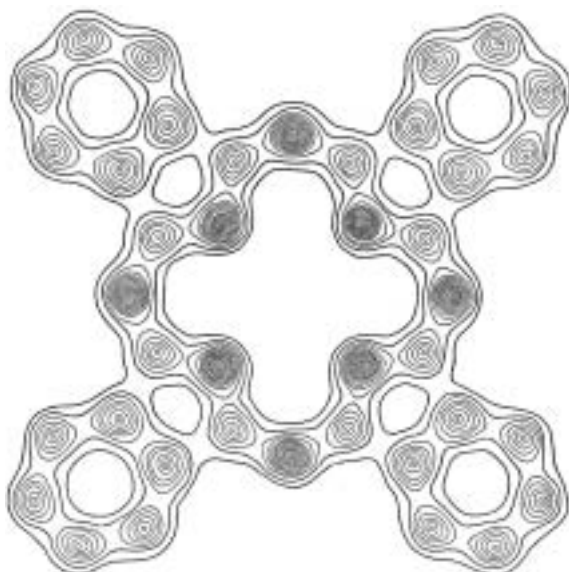
Największą odpornością na promieniowanie gamma charakteryzują się nieorganiczne związki metali przejściowych oraz aromatyczne związki organiczne, szczególnie te o skondensowanych pierścieniach [3]. Dobierając odpowiednie napełniacze, pigmenty, zmiekczacze i inne środki pomocnicze, dodawane do



Wzór 1. Ftalocyjanina (tetrabenzotetraazaporfiryna)



Wzór 2. Kompleks ftalocyjaniny z metalami (Cu, Ni, Ba, Mg) [3, 4]



Rys. 1. Rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce ftalocyjaniny. Linie łączą miejsca o jednakowej gęstości elektronowej; zgęszczenia linii oznaczają miejsca o zwiększonej gęstości elektronowej

Fig. 1. The electron density distribution in phtalocyanine molecule. The lines links places about equal electron concentration. The condensed lines mark high electron concentration

powłok z PVC, można znacznie zwiększyć ich odporność. Biorąc pod uwagę odporność związków aromatycznych na promieniowanie gamma zwrócono uwagę na ftalocyjaninę, której strukturę cząsteczki ilustruje wzór (1).

Cząsteczki ftalocyjaniny są płaskie, a liczba elektronów  $\pi$  w układzie sprzężonym wynosi 42.

Rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce ftalocyjaniny, otrzymany w wyniku analizy rentgenowskiej pokazano na rys. 1. Ta wyjątkowa, aromatyczna struktura elektronowa – 42 elektrony  $\pi$  (dla porównania benzen ma tylko 6 elektronów  $\pi$ ), nadaje cząsteczce ftalocyjaniny dużą podatność na absorpcję promieniowania radiacyjnego [4].

Ftalocyjanina tworzy z metalami przejściowymi związki wewnątrzkompleksowe. Strukturę takich związków przedstawia wzór (2).

Obecność atomów metali przejściowych lub też innych zwiększa podatność na absorpcję promieniowania,

ze względu na niewypełnione podpowłoki elektronowe i możliwość przejść elektronów na niezapełnione orbitale.

## 3. Przeprowadzone badania

Do badań użyto ftalocyjaniny z następującymi metalami: Cu, Ni, Mg i Ba (tworzącymi związki wewnątrzkompleksowe).

Przygotowano pasty PVC z dodatkiem wyżej wymienionych ftalocyjanin w ilości 5%, 10% i 15% każdej. Następnie poddawano je żelowaniu w temperaturze 130 – 140°C. Uformowane w ten sposób błony poddawano naświetlaniu w bombie kobaltowej  $^{60}\text{Co}$ , aplikując odpowiednie dawki promieniowania.

Po napromieniowaniu dokonywano pomiarów zmian właściwości mechanicznych w stosunku do próbek wzorcowych (tzn. nienapromieniowanych). Zmiany właściwości, tj. twardość, wydłużenie i wytrzymałość na rozerwanie odnoszono w stosunku do rodzaju związków ftalocyjaniny oraz ich ilości dodanej do PVC.

Tabela 1. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 5-proc.dodatkiem ftalocyjaniny miedziowej po napromieniowaniu

Table 1. The change (in %) of the mechanical properties of the PVC coat with the 5% phtalocyanine-copper complex addition after irradiating.

Lp.	Dawka promieniowania [MGy]	Procentowa zmiana		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	30,2	10,3	12,8
3	0,8	26,2	12,1	14,1
4	1,0	25,1	16,4	15,2
5	1,4	24,7	18,2	15,7

Wyniki uzyskanych prób zestawiono w tabelach 1 – 12.

Tabela 2. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 10-proc. dodatkiem ftalocyjaniny miedzowej po napromieniowaniu

Table 2. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with the 10% phtalocyanine-copper complex addition the after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	34,2	14,9	14,0
3	0,8	34,0	18,1	14,9
4	1,0	31,5	20,8	17,1
5	1,4	30,6	22,4	17,8

Tabela 3. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 15-proc. dodatkiem ftalocyjaniny miedzowej po napromieniowaniu

Table 3. The change (%) the mechanical properties of the PVC coat with 15% phtalocyanine-copper complex addition after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	30,2	16,9	15,1
3	0,8	32,1	20,0	16,0
4	1,0	34,0	22,1	17,7
5	1,4	24,8	23,8	18,5

Tabela 4. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 5-proc. dodatkiem ftalocyjaniny niklowej po napromieniowaniu

Table 4. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 5% phtalocyanine-nickel complex addition the nickel after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	27,9	13,2	11,9
3	0,8	24,8	15,0	13,1
4	1,0	22,9	16,1	14,8
5	1,4	22,4	16,8	15,2

Tabela 5. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC 10-proc. dodatkiem ftalocyjaniny niklowej po napromieniowaniu

Table 5. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 10% phtalocyanine-nickel addition the nickel after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	34,2	14,3	12,1
3	0,8	32,9	15,2	13,2
4	1,0	30,8	18,4	15,6
5	1,4	28,1	19,8	16,9

Tabela 6. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 15%-owym dodatkiem ftalocyjaniny niklowej po napromieniowaniu

Table 6. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 15% phtalocyanine-nickel complex addition the nickel after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	34,1	15,8	14,1
3	0,8	33,4	17,3	14,9
4	1,0	30,2	20,1	17,0
5	1,4	30,4	21,2	17,4

Tabela 7. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 5-proc. dodatkiem ftalocyjaniny magnezowej po napromieniowaniu

Table 7. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 5% phtalocyanine-magnesium complex addition after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	24,8	11,0	10,8
3	0,8	22,9	11,8	12,1
4	1,0	19,6	13,1	13,6
5	1,4	18,1	13,7	14,1

Tabela 8. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 10-proc. dodatkiem ftalocyjaniny magnezowej po napromieniowaniu

Table 8. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 10% phtalocyanine-magnesium complex addition after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	32,7	12,3	12,0
3	0,8	29,2	14,4	12,9
4	1,0	26,7	15,2	14,1
5	1,4	25,0	16,2	14,9

Tabela 9. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 15-proc. dodatkiem ftalocyjaniny magnezowej po napromieniowaniu

Table 9. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 15% phtalocyanine-magnesium complex addition after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	33,9	14,9	11,6
3	0,8	32,1	16,1	13,1
4	1,0	29,3	17,0	14,8
5	1,4	28,1	17,4	15,2

Tabela 10. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 5-proc. dodatkiem ftalocyjaniny barowej po napromieniowaniu

Table 10. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 5% phtalocyanine-barium complex addition the bar after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	32,6	16,8	16,6
3	0,8	29,7	18,1	18,0
4	1,0	27,2	19,4	20,1
5	1,4	26,7	20,1	20,7

Tabela 11. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 10-proc. dodatkiem ftalocyjaniny barowej po napromieniowaniu

Table 11. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 10% phtalocyanine-barium addition the bar after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	39,7	22,8	22,1
3	0,8	38,8	24,1	23,9
4	1,0	36,6	25,9	25,1
5	1,4	35,9	26,7	25,6

Tabela 12. Zmiana (%) właściwości mechanicznych powłoki PVC z 15-proc. dodatkiem ftalocyjaniny barowej po napromieniowaniu

Table 12. The change (%) of the mechanical properties of the PVC coat with 5% phtalocyanine-barium complex addition the bar after irradiating

Lp.	Dawka promieniowania MGy	Zmiana, %		
		twardości	wydłużenia	wytrzymałości na rozerwanie
1	wzorcowa			
2	0,5	44,2	25,2	24,3
3	0,8	42,9	27,6	26,1
4	1,0	41,1	29,1	27,2
5	1,4	40,2	29,6	28,0

## 4. Analiza i interpretacja wyników

Dodatek ftalocyjaniny z metalami tworzącymi z nią kompleksy do powłok PVC powoduje poprawę odporności na działanie promieniowania gamma, czego objawem jest polepszenie właściwości mechanicznych.

Ftalocyjanina miedziowa zmniejsza twardość względem próbek wzorcowych (tzn. naświetlanych bez dodatku ftalocyjaniny) średnio o 20 – 30%. W miarę zwiększania dawki promieniowania 0,8 – 1,4 MGy obserwuje się względny spadek twardości o 5 – 15%. Zwiększenie ilości dodawanej ftalocyjaniny miedziowej z 5% do 10% zmniejsza twardość o 5 – 7%. Natomiast dodatek 15% odnosi już mniejszy skutek. Taki sam dodatek ftalocyjaniny miedziowej powoduje względny wzrost wydłużenia i wytrzymałości na rozerwanie próbek w granicach 13 – 19%.

- Ftalocyjanina niklowa zmniejsza twardość względem próbek wzorcowych (tzn. naświetlanych bez dodatku ftalocyjaniny) średnio o 23 – 30%. W miarę wzrostu dawki promieniowania 0,8 – 1,4 MGy obserwuje się względny spadek twardości o 4 – 9%. Zwiększenie ilości dodawanej ftalocyjaniny niklowej z 5% do 10% zmniejsza twardość o 4 – 6%. Natomiast dodatek 15% odnosi już mniejszy skutek. Taki sam dodatek ftalocyjaniny niklowej powoduje względny wzrost wydłużenia i wytrzymałości na rozerwanie próbek w granicach 13 – 17%.
- Ftalocyjanina magnezowa zmniejsza twardość względem próbek wzorcowych (tzn. naświetlanych bez dodatku ftalocyjaniny) średnio o 20 – 28%. W miarę wzrostu promieniowania 0,8 – 1,4 MGy obserwuje się względny spadek twardości o 3 – 5%. Zwiększenie ilości dodawanej ftalocyjaniny magnezowej z 5% do 10% zmniejsza twardość o 3 – 5%. Natomiast dodatek 15% odnosi już mniejszy skutek. Taki sam dodatek ftalocyjaniny magnezowej powoduje względny wzrost wydłużenia i wytrzymałości na rozerwanie próbek w granicach 11 – 17%.
- Ftalocyjanina barowa zmniejsza twardość względem próbek wzorcowych (tzn. naświetlanych bez dodatku ftalocyjaniny) średnio o 25 – 33%. W miarę wzrostu promieniowania 0,8 – 1,4 MGy obserwuje się względny spadek twardości o 6 – 20%. Zwiększenie ilości dodawanej ftalocyjaniny barowej z 5% do 10% zmniejsza twardość o 6 – 9%. Natomiast dodatek 15% odnosi już mniejszy skutek. Taki sam dodatek ftalocyjaniny barowej powoduje względny wzrost wydłużenia i wytrzymałości na rozerwanie próbek w granicach 15 – 23%.
- Wprowadzane metale do ftalocyjaniny nadają powłokom PVC różną odporność na promieniowanie gamma. Największą odporność powoduje bar; twardość zmienia się średnio o 33%, natomiast zwiększenie względnej wytrzymałości na rozerwanie wynosi około 23%. Ftalocyjanina miedziowa zmniejsza twardość powłoki o około 30%, wydłużenie o 15%, a wytrzymałość na rozerwanie o 18%. Ftalocyjanina niklowa – twardość – o 27%, wydłużenie średnie o 7%, wytrzymałość na rozerwanie o 15%. Ftalocyjanina magnezowa – twardość – o 23%, wydłużenie średnie o 6%, wytrzymałość na rozerwanie o 12%.

Zjawisko zwiększania odporności powłok PVC tłumaczyć można tym, że ftalocyjanina jest bardzo podatna na absorpcję promieniowania gamma. Wynika to z aromatycznej struktury ftalocyjaniny, którą przedstawia rys. 1. Jak widzimy, występuje tu delokalizacja elektronów w całej cząsteczce. Struktura cząsteczki jest płaska, a liczba elektronów  $\pi$  w układzie sprzężonym wynosi 42. Z tego 38 elektronów pochodzi od 19 wiązań

podwójnych, a pozostałe 4 pochodzą od dwóch grup iminowych ( $=NH$ ) atomów azotu. Promieniowanie gamma oddziałując z taką strukturą elektronową zostaje pochłonięte, a przekazana energia przekształca się w energię wewnętrzną cząsteczki [5]. Wzbudzona w ten sposób cząsteczka może pozostać w takim stanie lub wyemitować energię w postaci ciepła.

Wprowadzanie metali przejściowych, takich jak miedź i nikiel, wzmacnia zdolność pochłaniania promieniowania [6]. Wynika to z niezapełnionych elektronami podpowłok, dzięki czemu pochłonięta energia zostaje zamieniana na wypełnienie niezapełnionych podpowłok.

Z kolei wprowadzone metale, tj. magnez i bar również zwiększają zdolność pochłaniania promieniowania gamma, z tym, że zdolność ta zależy od promienia atomowego wprowadzonego pierwiastka. Im większy jest promień atomu i masa atomowa wprowadzonego pierwiastka, tym większa jest zdolność pochłaniania promieniowania. Uzyskane wyniki potwierdzają tę zależność.

## 5. Wnioski

1. Dodatek ftalocyjaniny z metalami tworzącymi wewnątrzcząsteczkowe kompleksy (Cu, Ni, Mg, Ba) do powłok PVC poprawia ich odporność na promieniowanie gamma.
2. Zwiększenie dodatku związków ftalocyjaniny z 5% do 15% powoduje wzrost odporności na promieniowanie gamma, czego objawem jest poprawa właściwości mechanicznych.
3. Wzrost odporności radiacyjnej nie jest proporcjonalny do wzrostu ilości dodawanych kompleksów ftalocyjaniny i wskazuje, że dodatek powyżej 15% wydaje się niecelowy.
4. Najbardziej aktywną okazała się ftalocyjanina barowa, następnie miedziowa, niklowa, a najmniej magnezowa.

## Literatura

1. Maruszewski P., *Zabezpieczenie obudów przepustów reaktorów jądrowych przed promieniowaniem i korozją*, Inżynieria Powierzchni, nr 3, 2005
2. Ackermann B., *Eksploracja elektrowni jądrowych*, WNT, Warszawa 1987
3. Ciborowski S., *Chemia radiacyjna związków organicznych*, PWN, Warszawa 1974
4. Mąkosza M., *Synteza organiczna*, PWN, Warszawa 1982
5. Kroh, J., Mayer J., *Procesy elektronowe w chemii radiacyjnej*, Łódź: ŁTN, 1994
6. Mayer J., *Chemia radiacyjna. Promieniowanie jonizujące, reakcje chemiczne, badanie, metody. Symulacja, stosowanie*. PWN, Warszawa 1999