УДК 541.15

А.А.ПЕРСИНЕН

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Подробно рассмотрены свойства эпоксиакриловой композиции, механизм радиационного структурирования, особенности протекающих радиационных процессов, возможные области практического применения.

Present paper is devoted to the description of the main properties of epoxy-based compositions, mechanisms of their radiation structurization, peculiarities or radiation processing, and areas of industrial application.

В результате деятельности атомных электростанций, судовых ядерно-энергетических установок образуются радиоактивные отходы (РАО), которые представляют постоянную опасность для жизни и здоровья человека в течение многих лет. В мире накопилось огромное количество радиоактивных отходов, которые невозможно или экономически нецелесообразно перерабатывать полностью.

Поскольку радионуклиды, составляющие РАО, отрицательно воздействуют на живую природу, в большинстве своем не являются химически инертными и легко распространяются в биосфере, разнообразны по химическим формам и агрегатным состояниям, имеют различные уровни активности, то, прежде всего, возникает проблема для последующего хранения и/или захоронения.

Жидкие радиоактивные отходы, в первую очередь, необходимо перевести в твердое состояние, чтобы создать барьер на пути выброса радиоактивности в окружающую среду.

Анализируя существующие методы отверждения радиоактивных отходов [3], мы пришли к выводу, что для этих целей может быть использована разработанная нами эпоксиакриловая композиция (ЭАК). Композиция отверждается под действием ионизирующего излучения самих РАО на воздухе при комнатной температуре.

Эпоксиакриловые композиции приготовляются смешением эпоксидных смол (ЭД-16 или ЭД-20) с акриловой кислотой. При этом происходят следующие превращения:

1. Химическое взаимодействие между α-оксидными циклами эпоксидной смолы и карбоксильными группами акриловой кислоты (АК) с образованием эпоксиакрилата (реакция этирификации). Так, в композиции состава ЭД-16 : АК = 60 : 40 по массе в течение 60 суток 90 % АК расходуется на образование акрилата, что соответствует акрилированию 56 % эпоксидной смолы [2].

2. Физический процесс образования трехмерной сетки, структурированной водородными связями между эпоксидными группами олигомера и карбоксильными группами АК. Это предварительное структурирование и обеспечивает высокое содержание гель-фракции и большой радиационно-химический выход сшивки при последующем радиационном отверждении.

Широк и спектр модификаций ЭАК, которые получены путем введения специальных добавок и наполнителей. Так, вместо диановых смол в композицию могут включаться эпоксидно-новолачные блоксополимеры (ЭНБС), отличающиеся повышенной радиационной стойкостью. Высокие электрические характеристики имеют эпоксидно-акрилатно-стирольные композиции (например, ЭАС-442). При наполнении нитридом бора теплопроводность композиции

увеличивается на порядок. Введение же в композицию трибутилфосфата придает ей негорючесть, низкую летучесть и хорошие антикоррозионные свойства.

Сравнение различных методов отверждения радиоактивных отходов (см. таблицу) показало, что заключение РАО в ЭАК по некоторым параметрам превосходит битумирование: на порядок выше радиационная стойкость, на порядок ниже скорость выщелачивания [1], выше теплопроводность. Кроме того, следует отметить положительное качество ЭАК: негорючесть и способность твердеть при комнатной температуре, что не требует дополнительных энергозатрат при отверждении. Битумы же пожароопасны, требуют нагрева до 200-300 °С для отверждения, что приводит к утечке в окружающую среду летучих радионуклидов.

Сравнительные характеристики различных методов отверждения РАО

Метод отверждения	Выщелачиваемость, г/(см^2·сут)	Предел сжатия, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Поглощенная доза излучения (радиоактивная стойкость), Гр	Активность отверждаемых РАО	Недостатки метода
Цементирование	10^{-3}-10^{-2}	100-200	0,1-0,2	10^5	Низкоактивные	Увеличение объема, эрозия блока, необходимость гидроизоляции
Битумирование	10^{-6}-10^{-4}	-	0,1-0,3	10^7	Среднеактивные	Пожароопасность
Остекловывание	10^{-8}-10^{-7}	500-1500	0,8-1,5	10^9	Высокоактивные	Высокая температура отверждения
Заключение РАО в ЭАК	10^{-7}-10^{-5}	10-30	0,1-1,0	10^8	Среднеактивные	Длительность отверждения

Однако у ЭАК есть на данный момент один существенный недостаток – продолжительность отверждения, для низкоактивных отходов, например, она может составлять дни и даже месяцы. Тем не менее, высокая технологичность процесса, возможность проведения процесса отверждения при комнатной температуре на воздухе позволяет считать этот метод конкурентноспособным.

Для снижения времени отверждения в композицию может быть введен сенсибилизатор. В качестве сенсибилизатора радиационного структурирования для ЭАК был выбран триэтилентетрамин (ТЭТА): $H_2N(CH_2 – – CH_2 – NH)_2CH_2 – CH_2 – NH_2$.

Для определения жизнеспособности ЭАК, содержащей ТЭТА, т.е. времени, по истечении которого композиция отверждается без воздействия ионизирующего излучения, образцы ЭАК с различным содержанием ТЭТА наносились на металлические и бетонные поверхности (имитировался вариант покрытия хранилищ радиоактивных отходов) и выдерживались при комнатной температуре на воздухе. Эксперименты дали следующие результаты:

Содержание ТЭТА в образце, %	20	15	10	5	3
Жизнеспособность, дни	4	7	11	14	30

Полное отверждение наблюдалось при содержании ТЭТА в образце от 15 до 5 %.

В последующих экспериментах определялось содержание гель-фракции (количество композиции, перешедшее в сшитое трехмерное состояние) в зависимости от поглощенной дозы ионизирующего излучения для образцов с различным содержанием ТЭТА.

Облучение образцов проводилось на гамма-установке МРХ-γ-20 гамма-квантами кобальта-60 (средняя энергия 1,25 МэВ) при мощности дозы 0,27 Гр/с. Процент гель-фракции определялся в аппарате Сокслет последовательным кипячением в ацетоне (отмыв от непрореагировавшего эпоксидного олигомера) и воде (для удаления полиакрилатов).

Из полученных результатов следует, что практически полное отверждение (для этого достаточно 75-процентного содержания гель-фракции) наступает при следующих дозах ионизирующего излучения:

Содержание ТЭТА в образце, %	0	1	3	7	10
Доза излучения, кГр	15	1,5	1,0	0,75	0,5

Таким образом, введение небольших количеств ТЭТА (1-3 %) позволяет существенно (в 10-15 раз) снизить дозу полного отверждения эпоксиакриловой композиции, сохраняя при этом ее достаточную жизнеспособность (до 30 суток). Уникальные свойства эпоксиакриловой композиции позволят использовать ее при локализации радиоактивных отходов в отдаленных районах, например, на базах ВМФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Межд. стандарт ISO 6961-82. Испытание образцов отвержденных отходов путем длительного выщелачивания / МАГАТЭ. Вена, 1984. 40 с.

2. *Персинен А.А.* Образование сетчатых полимеров при радиационном воздействии. Деп. в ОНИТЭХИМ № 105-хп 88. 174 с.

3. Ядерная технология: Учеб. пособие / Под общ. ред. И.Д.Морохова. М.: Атомиздат, 1979. 336 с.