

A KOZMIKUS SUGÁRZÁS HATÁSA A POLIMEREK TERMIKUS TULAJDONSÁGAIRA

THE INFLUENCE OF COSMIC RADIATION ON THE THERMAL PROPERTIES OF DIFFERENT POLYMERS

Bója Dávid ^{1*}, Ádámné Dr. Major Andrea ¹

¹ Anyagtechnológia Tanszék, GAMF Műszaki és Informatikai Kar, Neumann János Egyetem, Magyarország

Kulcsszavak:

Kozmikus sugárzás
Polimerek
Termikus tulajdonságok
Degradáció
Fröccsöntés

Keywords:

Cosmic radiation
Polymers
Thermal properties
Degradation
Injection molding

Cikktörténet:

Beérkezett: 2017. szeptember 18
Átdolgozva: 2017. október 10.
Elfogadva: 2017. november 6.

Összefoglalás

A kutatás során a kozmikus sugárzás hatását vizsgáltuk különböző polimereken. Polipropilén, poliamid 6.6 és polikarbonát alapanyagból fröccsöntési eljárással készült próbatesteket eltérő repülési magasságú repülőgépeken elkülönítve szállítottunk. Termikus tulajdonságaikat vizsgáltuk DSC és TGA eljárásokkal. Az eredmények alapján feltételezhetően változások következtek be egyes polimerek termikus tulajdonságaiban a sugárzás hatására.

Abstract

During our research, we investigated the influence of cosmic radiation on the thermal properties of different polymers. Polypropylene, polyamide 6.6 and polycarbonate were used as raw materials. Test pieces were injection molded. The test pieces were "flying" at different heights (on Earth, at 5500 m, at 12000 m). Thermal properties were investigated by DSC and TGA methods. We found that cosmic relay influences change in the thermal properties of polypropylene, polyamide 6.6 and polycarbonate.

1. Bevezetés

A magasrepülésű szállítógépek, legyenek azok kereskedelmi vagy személyszállító gépek, nagyenergiájú részecskék folyamatos bombázása alatt állnak. Ezek a részecskék az úgynevezett kozmikus sugárzásból származnak. Minél magasabba emelkedünk, annál nagyobb a sugárzás dózis. A kísérlet során háromféle az általános felhasználást tekintve elterjedt műszaki műanyagot vizsgáltunk. A Poliamid 6.6-ot, Polipropilént és a Polikarbonátot. A fő kérdés az volt, hogy az adott sugárzás dózis elszívése után miként viselkednek ezek az anyagok, hogyan változnak a termikus tulajdonságaik, történnek-e degradációs folyamatok és ezek mennyire befolyásolják felhasználhatóságukat és élettartamukat. Szabványos próbatesteket készítettünk fröccsöntési eljárással, melyek később két típusú repülőgépre kerültek elhelyezésre. A repülésből visszatért mintákat termoanalitikus vizsgálatoknak vetettük alá.

2. A kozmikus sugárzás

A kozmikus sugárzás egy viszonylag széles skálájú, úrból érkező sugárzási forma. Különböző nagyenergiájú részecskék tömkelege ütközik folyamatosan a bolygó légkörében található atomokkal, ezáltal újabb részecskékre bomolva tovább haladnak a felszín irányába.

* Kapcsolattartó szerző. Tel.: +36 70 659 89 44
E-mail cím: dvidbo@gmail.com

Néhány fő típus: galaktikus kozmikus sugárzás, rendellenes kozmikus sugárzás, naptevékenységből származó részecskék.

Galaktikus kozmikus sugárzás a naprendszeren kívülről érkező típus. Ezek származási helyei lehetnek szupernóvák, nóvakitörések, fekete lyukak. A nagy távolságok miatt a lehető „leggyengébb” sugárzási forma. Legnagyobb tömegben protonok alkotják.

A rendellenes kozmikus sugárzás már a naprendszeren belülről érkezik. A naptevékenység során kialakuló napszél hatására bizonyos atomok elektronjaikat elveszthetik, amelyeket a gázfelhő tovább szállít a nap mágneses terének külső területei felé. Egy ponton elkezd lassulni a napszél, az elektronok azonban továbbra is azonos sebességgel haladnak, majd ütköznek a lelassult napszéllel, ahol elegendő energiát vesznek fel ahhoz, hogy megszökjenek a napszélből. Az így felgyorsított elektronok szabadon haladnak át a naprendszeren és ütköznek bele bármibe. Földi berendezések szempontjából ezek kis energiával rendelkeznek ahhoz, hogy komolyabb gondot jelentenének. Főleg az űreszközök elektronikáiban okozhat károkat.

A legerősebb sugárzás forrása maga a Nap, tevékenysége során rengeteg részecske szabadul fel. Több formában történhet ez a sugárzási forma, főleg napkitörések, a napszél illetve a korona felnyílása nagy mennyiségben juttatja ki. A napszél főként protonból áll, mechanizmusa a nap felső atmoszférájából megszökő plazma és részecskék halmaza, amely a tér minden irányába képes kiszabadulni. A napkitörések alkalmával azonban már jóval nagyobb mennyiségű plazma és egyéb nagyobb energiájú részecske hagyja el a csillagot. Egy napkitörés során az instabil mágneses térrel rendelkező napfolt mágneses mezője lecsökken egy kritikus szint alá, aminek következtében robbanásszerűen hagyja el az anyag és energia a csillagot. Ez felléphet korona kidobódás, proturbencia és fler formájában. Az ilyen esemény főként protonokból áll, azonban infravörös, ultraviola, lágy röntgen-sugárzásból, valamint látható fény tartományból is.

3. A kísérlet

Három a hétköznapi eszközökhöz és a repülőgépek egyéb berendezéseire alkalmazott polimer típusból fröccsöntési eljárással szabványos próbatesteket gyártottunk. Egy földi csomag került elhelyezésre, amellyel össze tudtuk vetni az eredményeket. Két csomag próbatestet később két repülőgépre helyeztük, egy An-26-osra (1. ábra) és egy Boeing 737-re (2. ábra). A két gép külön repülési magasságon közlekedik, az An-26-os átlagosan 5500 méteren, míg a Boeing 737-es 12000 méteren. Fontos megjegyezni, hogy a próbatestek külön lettek elhelyezve, a két gépen azonos időben tartózkodtak. Itt a repülési időhöz és a magassághoz mérten bizonyos sugárzási dózis érte a darabokat. Az 5500 méteren utazó darabokat megközelítőleg $2,97 \mu\text{Sv}$, míg a 12000 méteren utazó darabokat $51,8 \mu\text{Sv}$.

A visszaérkező próbatesteken differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) és termogravimetria (TGA) vizsgálatokat hajtottunk végre.

A DSC vizsgálati módszer programja:

- lépés: Fűtés ($v=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $T=300^\circ\text{C}$)
 - lépés: Hűtés ($v=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $T=30^\circ\text{C}$)
 - lépés: Második felfűtés ($v=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $T=300^\circ\text{C}$)
 - lépés: Hűtés ($v=30^\circ\text{C}/\text{min}$, $T=30^\circ\text{C}$)
- A minták tömege 5 mg volt.

A TGA vizsgálati módszer:

A minták tömege 10 mg volt. A fűtési program egy felfűtést (800°C -ra $30^\circ\text{C}/\text{min}$ sebességgel) tartalmazott.



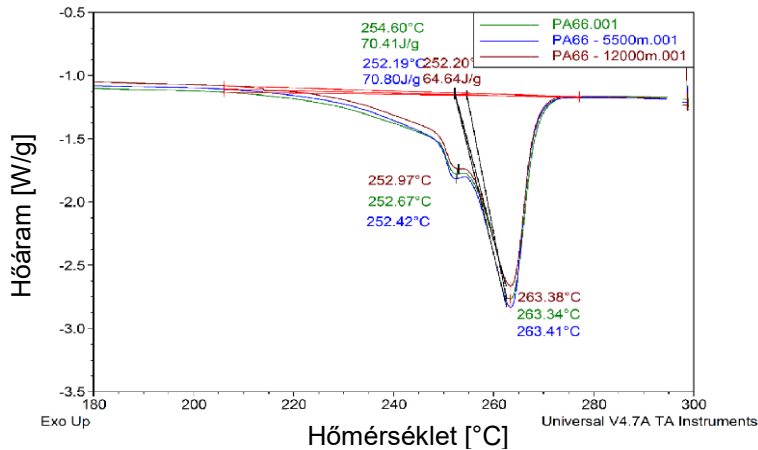
1. ábra An-26



2. ábra Boeing 737

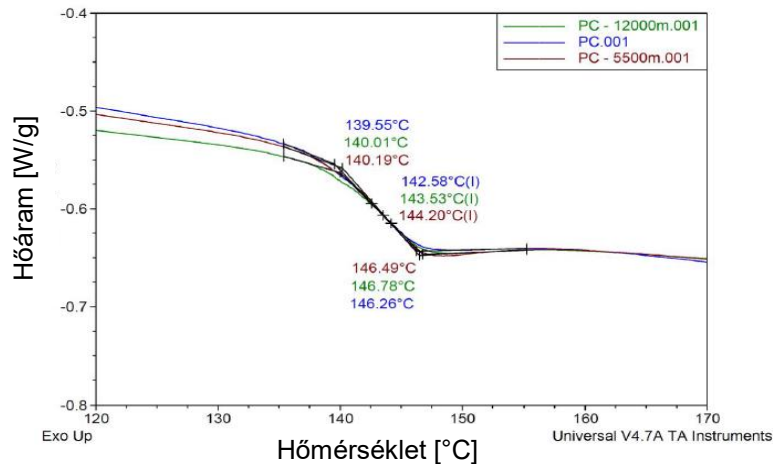
4. Eredmények

A DSC vizsgálatok eredményei a 3-5. terjedő ábrákon láthatók. Tisztán kivehető a különböző magasságokon jelentkező, ámbar kis mértékű görbeeltolódás. Rendkívül kicsi ez a változás, de a kutatás fő célja az volt, hogy első körben feltérképezzük a lehetséges következményeket. Ezek a görbe eltolódások feltételezhetően már egy degradációs folyamat eredményei, ami hatással lehetett az átmeneti hőmérsékletekre. A földi minták eredményeihez képest szinte hasonló maradt a kevesebb sugárzást elszenvedett 5500 méteres próbatestek adatai, míg a 12000 méteren utazó darabok kristályolvadási entalpiája 6 J/g-al alacsonyabb értékkel rendelkezett. Ettől függetlenül a kristályolvadási hőmérsékleti pont szinte megegyező volt. A poliamid 6.6 minták DSC görbéi a 3. ábrán láthatók.



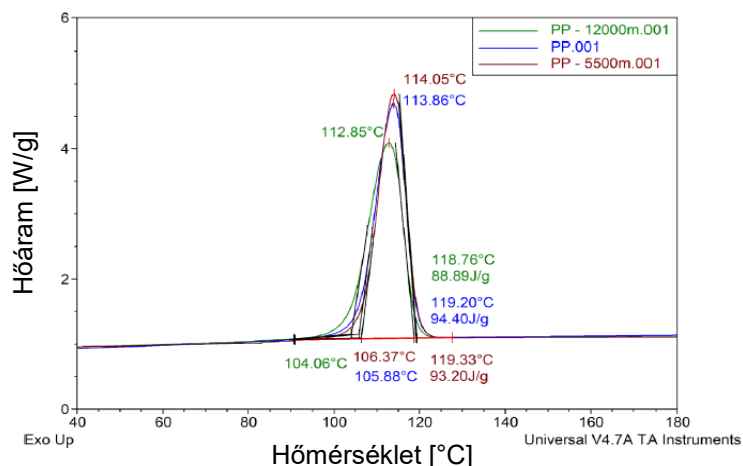
3. ábra Poliamid 6.6 DSC görbéi

A 4. ábrán láthatók a polikarbonát minták üvegesedési hőmérsékletei. Az eredmények itt közel azonosak maradtak, azonban kis mértékben eltolódtak. Mindössze 1°C hőmérsékleti különbséggel eredményeik meglehetősen vegyesek, hiszen a legnagyobb üvegesedési hőmérsékleti átmenettel az 5500 méteres minták rendelkeztek 144°C-al, amit a 12000 méteres próbatestek követtek 143°C-al, míg a földi minták 142°C-on lépték át. Ebből az vonható le, hogy a polikarbonát köszönhetően kémiai felépítésének, sokkal stabilabbak maradnak a termikus tulajdonságai. Ilyen kis mértékű eltérés az élettartamát semmilyenképpen nem befolyásolja.



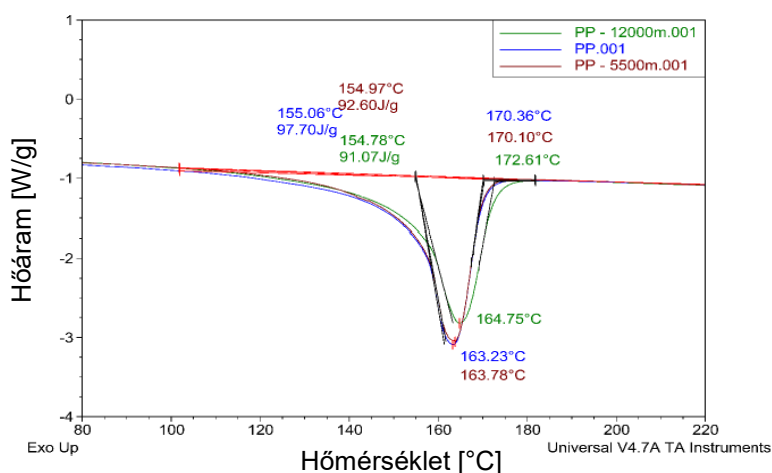
4. ábra Polikarbonát DSC görbéi

Az 5. ábrán a polipropilén hűtési ciklusa látható a különböző magasságok függvényében. A 12000 méteres minták görbéjén csökkenés látható a többihez képest. A földi és az 5500 méteres próbatestek eredményei közel azonosak. A 12000 méteres minták görbéjének eltolódása lehet egy degradációs folyamat hatása. Az entalpiaváltozások csökkenő értéket mutatnak a magasság (egyben sugárdózis) függvényében. A földi mintákhoz hasonlítva, az 5500 méteres próbatestek entalpiája 1,2 J/g-mal, míg a 12000 méteres próbatesteké 6 J/g-mal csökkent.



5. ábra Polipropilén DSC görbéje

A 6. ábrán látható a polipropilén második felfűtési görbéje. A földi és az 5500 méteren tartózkodó minták szinte azonos csúcshőmérséklettel rendelkeznek. A 12000 méteres minták csúcshőmérséklete mindössze 1°C-kal magasabb a másik kettőnél. Az entalpiaváltozások csökkenő értékeket mutatnak a magasságtól függően. A földi mintához képest az 5500 méteres próbatetek 5 J/g-al, míg a 12000 méteres próbatetek entalpiája 6,7 J/g-al csökkentek.



6. ábra Polipropilén második felfűtési DSC görbéje

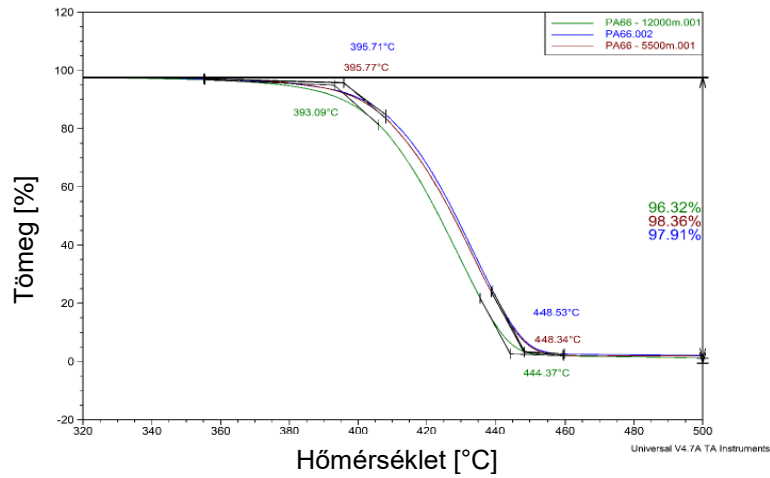
A TGA minták görbéi a 7-9. ábrákon láthatók.

A poliamid 6.6 TGA görbéje a 7. ábrán látható. A földi mintához mérten a két repült minta TGA görbéje kis mértékű változásokat mutat, ami feltehetően egy degradációs folyamat látható hatása. A 12000 méteres próbatetek rendelkeznek a legkisebb bomlási hőmérséklettel. A kezdőhőmérséklete 2,7 °C-kal, míg a véghőmérséklete 4,2 °C-kal kisebb.

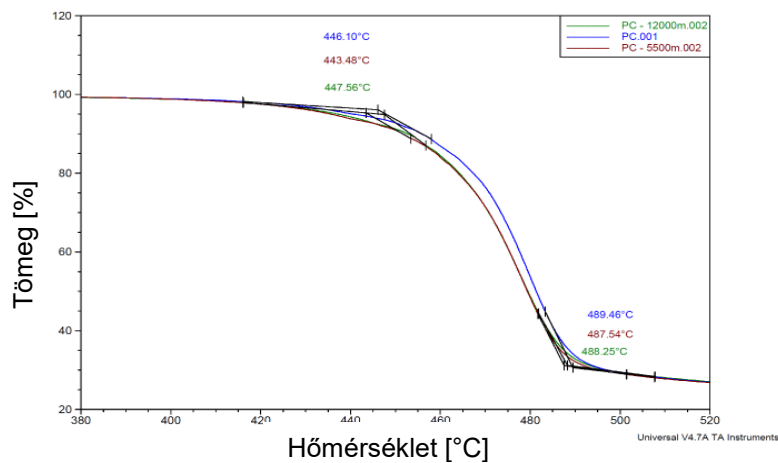
A 8. ábrán a polikarbonát TGA görbéit láthatjuk a különböző magasságok függvényében. A földi mintákéhoz képest a másik két repülési magasságon utazott darabok közel azonos eredményeket mutatnak. Az 5500 méteres és a 12000 méteres próbatetek bomlási hőmérsékleteinek kezdőhőmérsékletei 3°C-kal alacsonyabbak, mint a földi mintáké.

A 9. ábrán a polipropilén TGA bomlási görbéit láthatjuk a különböző repülési magasságok függvényében. Jól kivehető, hogy a 12000 méteres minták egy látványos eltolódással rendelkeznek. Ebből az feltételezhető, hogy a sugárzás indukált degradáció erre az anyagra volt a legkomolyabb hatással. A földi mintákhoz képest az 5500 méteres próbatetek bomlási hőmérsékletének kezdőpontja 4,5°C-al, míg a 12000 méteres próbateteké 55,2°C-al alacsonyabb. Bár az 5500 méteres próbatetek jóval kisebb sugárzásnak lettek kitéve, kivehető,

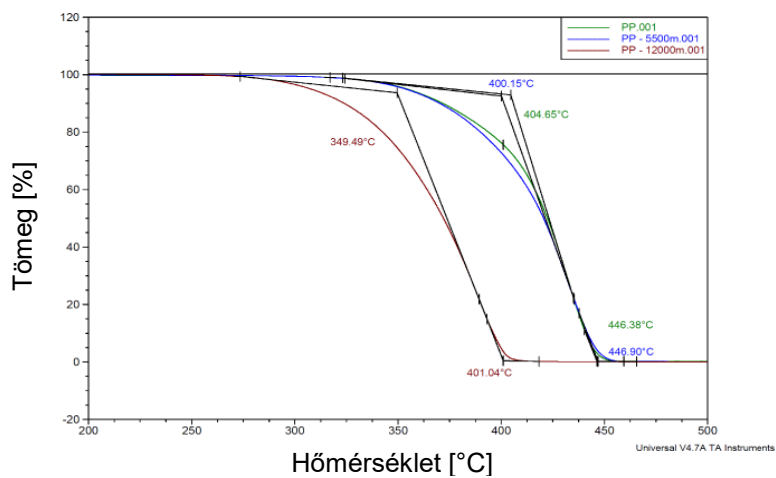
hogy itt is kialakulhatott valamilyen degradációs folyamat. Mindkét repülési magasságon tisztán látni a sugárzás lehetséges hatásait, de a 12000 méteres próbatestek eredményei kimagaslóan nagy mértékű károsodást feltételeznek.



7. ábra Poliamid 6.6 TGA görbéi



8. ábra Polikarbonát TGA görbéi



9. ábra Polipropilén TGA görbéi

5. Összefoglalás

A sugárzás hatása a polimerek esetében széles skálán mozog. Akár új kémiai kötések is kialakulhatnak a sugárzás hatására, ami visszafordíthatatlan eseményekhez vezethet. Ezek lehetnek megjelenésbeli, kémiai, fizikai, mechanikai és termikus tulajdonságok el és megváltozása.

Egy polimer sugárzással szembeni ellenállósága nagyban függ a kémiai felépítésétől, azaz a kötési típusától, azok erősségétől. A legjobb példa erre a polikarbonát és a polipropilén esete, melyeket ebben a kísérletben használtunk is. Míg a polipropilén alifás szerkezettel rendelkezik ezáltal sokkal sérülékenyebb a sugárzás károsító hatására, addig a polikarbonát kötéseiben található aromás gyűrűk nagy energiaelnyelő képességgel rendelkeznek, ezáltal sokkal stabilabb a sugárzás hatásaival szemben.

A kísérlet során arra következtettünk, hogy degradáció már ilyen rövid expozíció hatására is elkezdődhetett. Ez a sugárzás indukálta degradáció minden vizsgált polimer típusban megfigyelhető. A DSC vizsgálatból származó adatok alapján csak kis mértékű átmeneti hőmérsékleti hőmérsékletváltozások figyelhetők meg. A termikus tulajdonságait a legjobban a polikarbonát tartotta meg, amit a poliamid 6.6 követett stabilitás szempontjából, míg a polipropilén csak kis mértékű változáson esett át. A TGA vizsgálat már sokkal érdekesebb eredményeket mutatott. A polipropilén vizsgálati eredményeiből arra következtethetünk, hogy a legjobban ez az anyag degradálódott (nehezebben viselte el a sugárzás károsító hatását), 55 °C-kal eltolódtak a bomlási hőmérsékletei a földi mintáéhoz képest. A poliamid 6.6 esetében a változások igencsak kis mértékűek voltak, de már kivehető volt egy degradációs esemény. A polikarbonát itt szintén közel legstabilabb maradt. Az eredményekből feltételezhetjük, hogy már ilyen rövid idejű repülés alatt is elég dózis érheti egyes polimereket ahhoz, hogy elkezdődjön egy átalakulási esemény. Természetesen arra is választ kaptunk, hogy az ilyen anyagokból készült termékek még további használatra alkalmasak, nem következett be visszafordíthatatlan károsodás. Azonban minél hosszabb távon lesznek kitéve a sugárzásnak, annál nagyobb az esélye, hogy csökken az a termék élettartama, károsodás léphet fel.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a kutatás támogatásáért, amely az EFOP-3.6.1-16-2016-00006 „A kutatási potenciál fejlesztése és bővítése a Neumann János Egyetemen” pályázat keretében valósult meg. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával, a Széchenyi 2020 program keretében valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] 1. Epstein, L. M.: Radiation Degradation of Polymethylene and Polypropylene. Rept. P5992-2, Westinghouse Electric Co., 1959.
- [2] 2. Sears, W. C., Parkinson, W. W.: Post-Irradiation Oxidation in Rubber and Plastics. J. Polymer Science, vol 21, no. 98, 1956, p. 325.
- [3] 3. Bopp, C. D.; Sisman, O.: Radiation Stability of Plastics and Elastomers. Rept. ORNL-1373, Oak Ridge National Lab., 1952.
- [4] 4. Sisman, O.; Bopp, C. D.: Radiation Stability of Irradiated Polymers. Rept. ORNL-928, Oak Ridge National Lab., 1951.
- [5] 5. Humboldt Universität zu Berlin- Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I Institut für Physik: Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry
- [6] 6. Derrick Dean: Thermal Gravimetric Analysis, University of Alabama at Birmingham
- [7] 7. Bruce, M B; Davis, M V: Radiation effects on organic materials in nuclear plants, Georgia Inst. of Tech., Atlanta (USA). Nuclear Engineering Dept., 1981.
- [8] 8. H. Sulman, W. S. Ginell: Nuclear and space radiation effects on materials, 1970.
- [9] 9. MSZ EN ISO 179-1
- [10] 10. MSZ EN ISO 527-1:1999
- [11] 11. MSZ ISO 2039-1 DIN 53456