

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.К. Милинчук

Обнинский институт атомной энергетики, г. Обнинск



Рассмотрено современное состояние проблемы радиационной стойкости органических материалов. Проведен анализ некоторых аспектов радиационной стойкости в зависимости от поглощенной дозы и температуры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко используются различные технические устройства, например, ядерные энергетические установки, ускорители заряженных частиц, которые являются мощными источниками различного вида ионизирующих излучений (α - лучей, нейтронов, осколков деления ядер и т.д.). Выведенные на космические орбиты спутники подвергаются воздействию галактических и солнечных космических лучей, высокоэнергетических электронов и протонов внутреннего и внешнего радиационных поясов Земли. В составе материалов, которые применяются в такого рода устройствах, используются различные органические материалы, прежде всего полимерные. На поверхности Земли источниками радиации являются радионуклиды естественного и антропогенного происхождения. Растворы органических веществ, ионообменные смолы и др. широко используются на разных стадиях технологий ядерного топливного цикла, особенно на радиохимических производствах по переработке отработанного ядерного топлива. Таким образом, при эксплуатации такого рода ядерных радиохимических объектов органические материалы подвергаются воздействию разнообразных видов ионизирующих излучений. При взаимодействии с материалами излучения индуцируют различные процессы, которые являются предметом исследования радиационной химии [1]. В результате протекания радиационных процессов органические материалы претерпевают как обратимые, так и необратимые изменения первоначальных свойств. Поэтому при использовании материалов в радиационных полях надо иметь достоверную информацию об их способности противостоять деградирующему воздействию ионизирующих излучений. Это свойство органических материалов принято определять специальным показателем "радиационная стойкость", который принято вводить в обязательный перечень свойств органических материалов, предназначенных для применения в радиационных полях.

Есть и другая сторона этой проблемы. Развитие ряда современных технологий, например, микроэлектроники, микролитографии, получения высокоселективных мембран, опирается на применение ускорителей электронов, тяжелых ионов, рентгеновского и синхротронного излучений и др. источников излучений. С экономической точки зрения важно производить радиационными методами полезную продукцию, затрачивая при этом как можно меньше энергии ионизирующих излучений. В этом случае для характеристики радиационных свойств материалов принято использовать другой термин - "радиационная чувствительность".

К настоящему времени накоплен большой объем данных о радиационной стойкости низкомолекулярных соединений и полимерных материалов, который мы обобщили в справочниках [2,3] и монографии [4]. В этой статье мы ограничимся только кратким рассмотрением некоторых закономерностей, характеризующих изменения свойств органических материалов в зависимости от таких определяющих факторов радиационного воздействия как поглощенная доза D и мощность поглощенной дозы P .

ДОЗОВЫЕ НАГРУЗКИ И ПОРОГОВЫЕ ДОЗЫ

В качестве энергетической характеристики радиационного воздействия на материалы, независимо от вида ионизирующих излучений, принята величина поглощенной дозы излучения D , представляющая собой поглощенную энергию, отнесенную к единице массы вещества. В системе СИ единицей дозы является грей (Гр) (внесистемные единицы рад, эВ/г, которые соотносятся как $1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад} = 6,2 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г}$), а единицей мощности поглощенной дозы является Гр/с.

Коротко охарактеризуем радиационные нагрузки, которым подвергаются органические материалы в различных условиях эксплуатации. Так годовая доза от естественных радионуклидов составляет 0,3 - 0,8 МГр (основной вклад в дозу вносит радиоактивный калий - 40). Суммарная годовая поглощенная доза на поверхности космических аппаратов от галактических космических излучений, солнечных космических лучей, электронов и протонов внутренних и внешних радиационных поясов составляет величину $\sim 10^{11}$ Гр. Использование защитных покрытий на многие порядки снижает поглощенную дозу от электронов с энергией 0,05 - 1,5 МэВ и протонов с энергией 0,1 - 10 МэВ. В оборудовании АЭС, термоядерных реакторов и ускорителей заряженных частиц полимерные материалы используются в качестве изоляционных и защитных материалов проводов и кабелей, а резины - в качестве уплотнителей. Суммарная доза, поглощаемая этими материалами под оболочкой ядерного реактора АЭС за 40-летний срок службы, составляет 0,05-0,35 МГр. Требования по радиационной стойкости к кабельным изделиям для АЭС составляют дозу 0,5 МГр. Органические материалы входят также в состав электроизолирующих материалов для сверхпроводящих обмоток, электрических развязок элементов первой стенки, изоляционных развязок силовых конструкций, бланкета и т.п. термоядерных установок. Эти материалы подвергаются облучению в дозе 10^{10} Гр, которую считают предельной для проектируемых термоядерных установок. Значительными по размерам источниками излучений являются хранилища отработанного ядерного топлива. Мощность дозы в них составляет 1 - 100 Гр/с, т.е. за год поглощенные дозы достигают 10^7 - 10^9 Гр.

О способности органических материалов сохранять в определенных пределах свои свойства качественно судят по величине пороговых или предельных доз, при которых материал становится непригодным для применения в конкретных условиях эксплуатации. В первом приближении об относительной стойкости полимерного материала можно судить на основе сопоставления пороговых доз, качественно характеризующих степень радиационной деградации при поглощении дозы как незначительную (степень сохранения свойств от исходного значения до 80%), заметную (до 50%) и значительную (до 10%). Пороговые дозы определяются тем, какой показатель материала выбран в качестве лимитирующего радиационную стойкость, а также заданными предельными значениями показателей. Так, например, если в качестве пороговой выбрать дозу, при которой предел прочности при разрыве полимера уменьшается до 50% исходного значения, то наиболее используемые полимеры можно расположить в ряд радиационной стойкости от 0,01 до 100 МГр (табл.1). Пороговые дозы для одного и того же материала при использовании его в разных эксплуатационных условиях с различным целевым назначением могут существенно отличаться.

Таблица 1

Пороговые дозы уменьшения в два раза прочности при разрыве полимеров (облучение при 300 К на воздухе)

| Полимер | Доза, МГр |
|---|-----------|
| Политетрафторэтилен $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2\sim$ | 0.01 |
| Полиметилметакрилат $\sim\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\sim$ | 0.3 |
| Поликапролактан $\sim\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\sim$ | 0.6 |
| Полиэтилен $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\sim$ | 1 |
| Поливинилхлорид $\sim\text{CH}_2\text{CHCl}\sim$ | 1.5 |
| Полистрол $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\sim$ | 5 |
| Эпоксидные смолы и композиционные на их основе | 10-30 |
| Полиимиды | 100 |

ДОЗОВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе облучения и в пострadiaционный период в органических материалах протекают разнообразные химические реакции, в которых участвуют различные промежуточные активные частицы, такие как свободные радикалы, электроны, ионы, возбужденные молекулы и др., а также продукты радиолиза. В результате протекания большого разнообразия радиационно-индуцированных реакций (деструкция, сшивание, окисление, изомеризация, образование низкомолекулярных соединений, химически ненасыщенных связей и т.п.) существенно изменяются химическое строение и физическая структура, а также макросвойства материала.

Степень изменения первоначальных свойств материала обусловлена прежде всего величиной поглощенной дозы. Коротко проанализируем дозовые зависимости свойств органических материалов. В диапазоне относительно низких доз, которые для органических материалов простираются до $\sim 10^5$ Гр, степень необратимых изменений свойств, как правило, незначительна. В то же время для проведения такого практически важного технологического процесса как радиационная стерилизация пищевых продуктов и лекарственных средств достаточно доз в интервале от 0,2 до 40 кГр. У сцинтилляционных детекторов на основе полистирола и его производных выход радиолюминесценции (основной показатель их радиационной стойкости) снижается в 2 раза уже при дозе 10 кГр. Низкая радиационная стойкость политетрафторэтилена (тефлона), особенно при облучении на воздухе, является следствием протекания окислительных процессов, приводящих к деструкции макромолекул.

При более высоких дозах радиационные превращения веществ и накопление продуктов радиолиза зависят линейно от величины поглощенной дозы в весьма широком диапазоне доз. В этой области доз в наибольшей степени проявляется влияние электронного и химического строения органических молекул, рецептурных и вводимых для защиты материалов от воздействия ионизирующих излучений антирадных добавок на радиационную стойкость. Именно в этом интервале доз принято определять радиационно-химические выходы продуктов радиолиза

$$G = dN/dD,$$

которые измеряют в единицах продукта N , отнесенного к 100 эВ поглощенной энергии (молекул или частиц/100 эВ). Величина радиационных выходов продуктов позволяет ориентировочно оценивать радиационную стойкость материала. К настоящему времени накоплен большой массив данных о радиационных выходах продуктов в различных веществах и материалах, которые в обобщенном виде представлены в табл. 2. Видно,

Таблица 2

**Радиационно-химические выходы
продуктов в различных материалах**

| | G, молекул/100 эВ |
|---|-----------------------|
| Металлы | 10^{-6} - 10^{-4} |
| Керамика | 10^{-6} - 10^{-4} |
| Стекла | 10^{-4} - 10^{-1} |
| Вода | 0.02-1.5 |
| Водные растворы органических соединений | 1-15 |
| Ароматические углеводороды, гетероциклы, ненасыщенные полимеры | 0.1-1 |
| Алифатические углеводороды, гетероциклы, насыщенные полимеры | 0.1-10 |
| Кислород- и серосодержащие алифатические соединения | 2-10 |
| Мономеры | 10^2 - 10^6 |
| Растворы хлора в бензоле | 10^6 - 10^8 |

что, во-первых, органические материалы, в целом, обладают значительно меньшей радиационной стойкостью, чем металлические и керамические материалы; во-вторых, радиационная стойкость органических материалов лежит в очень широких пределах.

В настоящее время сформулирован принцип радиационной стабильности органических молекул, в основе которого лежит отношение энергии триплетного уровня молекул E_T к энергии разрываемой связи E_d [4]. Определены три группы стабильности. К первой группе относятся соединения, у которых $E_T > E_d$. Для соединений, принадлежащих к этой группе, например, полиэтилена, алифатических аминов, этанола, характерны высокие значения выходов продуктов радиолитического распада $G > 1$ (низкая стабильность). Во вторую группу входят соединения, у которых $E_T < E_d$ и $G < 1$ (высокая стабильность), например, полиимиды, полистирол и его замещенные, ароматические углеводороды. К третьей группе относятся молекулы, состоящие из ароматического фрагмента и многоатомного алифатического радикала, например, нонилбензол. Для них выходы продуктов $G \leq 1$.

В области больших доз ($>10^7$ Гр) многие материалы в значительной мере утрачивают свои исходные свойства, и при дозах выше предельных их не рекомендуется использовать в радиационных полях. При таких дозах уже продукты радиолитического распада начинают подвергаться воздействию ионизирующих излучений и вступать в новые химические реакции. В результате образуются новые продукты радиолитического распада следующих поколений, т.е. происходит изменение механизма радиолитического распада.

Сложный характер носят зависимости изменений свойств полимерных материалов от величины дозы. Процессы радиационной деструкции и сшивания макромолекул приводят к необратимым изменениям химической и физической структуры полимеров. В результате деструкции происходят разрывы основной полимерной цепи, а также отщепление боковых групп и других фрагментов от макромолекулы. В этом случае средняя молекулярная масса полимера уменьшается. Сшивание происходит через образование химических связей между отдельными макромолекулами или различными частями одной и той же макромолекулы. В этом процессе молекулярная масса увеличивается, и в полимере образуется трехмерная сетка. Как правило, сшивание и разрывы цепей протекают одновременно, но их эффективность зависит от химического строения макромолекул, структуры полимера, методов переработки, химических добавок и т.д.

В качестве примера в табл. 3 приведены данные о радиационной стойкости некоторых каучуков. Показаны изменения их физико-механических свойств при облучении на

Таблица 3

**Влияние ионизирующих излучений
на физико-механические свойства каучуков**

| Каучук | Доза, 10^4 Гр | | |
|----------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------|
| | Не изменяются | Сохраняется удовлетворительно | Утрачивают эластичность |
| Бутиловый | <2 | 2-4 | 4-10 |
| Полисульфидный | <3 | 3-5 | 5-10 |
| Хлорпреновый | <20 | 20-100 | 100-150 |
| Бутадиен-нитрильный | <20 | 20-100 | 100-150 |
| Акрилатный | <11 | 11-100 | 100-160 |
| Натуральный | <50 | 50-130 | 130-900 |
| Уретановый | <70 | 70-300 | 100-1000 |
| Фторсодержащий | <10 | 10-30 | 30-80 |
| Кремний органический | <10 | 10-60 | 60-110 |

воздухе при комнатной температуре. По способности сохранять эластичность каучуки отличаются в 10-100 раз. В зависимости от соотношения скоростей радиационного сшивания и деструкции изменяется характер зависимости от дозы таких показателей как прочность на разрыв при растяжении τ , относительное удлинение при разрыве ϵ , твердость H , модуль упругости M и другие параметры, характеризующие механические свойства полимерных материалов. Если скорости сшивания и деструкции соизмеримы, основные механические свойства резин претерпевают незначительные изменения. При облучении резин на основе структурирующих каучуков, например, бутадиенового, падает относительное удлинение, прочность при растяжении, при больших дозах происходит полное охрупчивание резины. В резинах на основе каучуков, в которых преобладает радиационная деструкция, например, на основе натурального каучука, с большой скоростью накапливается относительная остаточная деформация при сжатии, падают прочность и относительное удлинение, в меньшей степени изменяется твердость (рис.1).

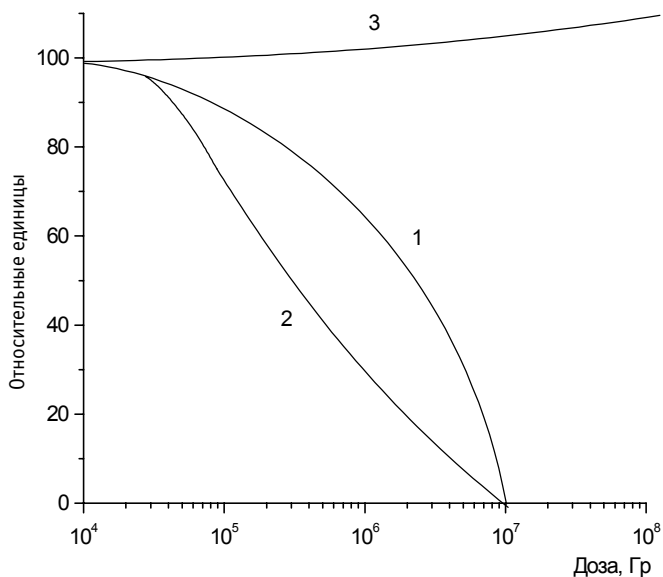


Рис.1. Прочность при растяжении τ (кривая 1), относительное удлинение при разрыве ϵ (кривая 2), твердость H (кривая 3) резины на основе натурального каучука в зависимости от величины поглощенной дозы

МОЩНОСТЬ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ

Как было отмечено выше, радиационная стойкость органических материалов характеризуется, прежде всего, величиной пороговой поглощенной дозы, при которой достигается предельно допустимое изменение свойств материала. Однако эта величина не является универсальной характеристикой материала, т.к. зависит от ряда других параметров, таких как вид ионизирующих излучений, мощность поглощенной дозы P , температура, состав окружающей среды и т.д. Особенно важное значение имеет взаимосвязь между дозой, мощностью дозы и временем радиационного воздействия, с одной стороны, и количественными параметрами обратимых и необратимых изменений конкретных свойств материалов - с другой.

Прежде всего от мощности дозы зависят скорости радиационных процессов, определяющих обратимые изменения свойств материала, т.е. таких, которые происходят в период облучения и быстро исчезают после окончания облучения. Как правило, за такие обратимые изменения ответственны процессы, протекающие с участием электронов, ионов, свободных радикалов, возбужденных молекул, которые являются короткоживущими высоко реакционноспособными частицами. В качестве примера приведем радиационную электрическую проводимость полимерных диэлектриков. При непрерывном облучении объемная радиационная электрическая проводимость зависит от мощности дозы следующим образом:

$$\tau = A \cdot P^{\Delta},$$

где A - константа, зависящая от природы материала; значения Δ лежат в интервале $0.5 < \Delta < 1$. Радиационная проводимость на много порядков превышает электрическую проводимость необлученных образцов. После прекращения облучения электрическая проводимость возвращается к исходной.

От мощности дозы существенно зависят необратимые изменения свойств материалов, обусловленные взаимодействием с реагентами из окружающей среды, в частности, диффузией кислорода воздуха. Для реальных изделий из органических материалов скорость радиационного окисления, как правило, зависит от размеров и формы изделия. Диффузионный режим окисления приводит к образованию в материале неоднородной структуры, состоящей из наружного окисленного слоя d и внутреннего слоя c

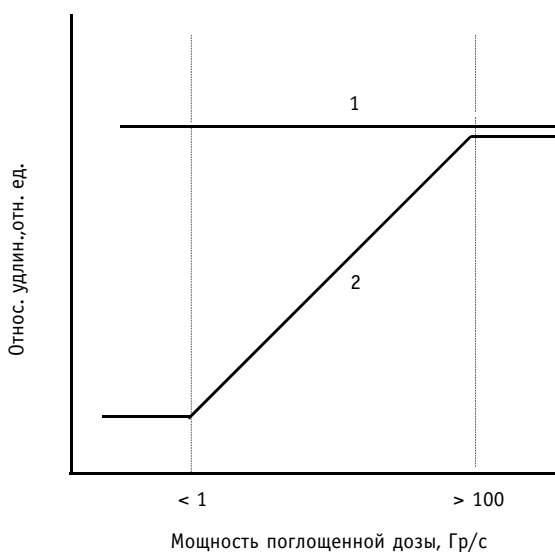


Рис.2. Влияние мощности поглощенной дозы на дозу половинного изменения относительного удлинения полимеров, облученных в отсутствие кислорода (1) и на воздухе (2).

отличающимися друг от друга свойствами. Так в случае полиолефинов толщина окислительного слоя при больших мощностях дозы оценивается как $d \sim P^{0.5}$. В обобщенном виде зависимость радиационной стойкости (на примере измерения относительного удлинения при растяжении полимеров от мощности дозы) представлена на рис. 2. При облучении в вакууме или в инертной атмосфере степень радиационной деградации полимеров зависит только от дозы и не зависит от мощности дозы (кривая 1). При облучении на воздухе радиационные изменения механических свойств сложным образом зависят от мощности дозы (кривая 2). При $P > 100$ Гр/с радиационные процессы протекают в условиях, приближенных к условиям вакуума, и практически не зависят от мощности дозы. Также почти не зависит от мощности дозы радиационная деградация механических свойств полимеров при значениях мощности дозы ниже 1 Гр/с. Это означает, что при $P < 1$ Гр/с радиационно-окислительным превращениям подвергается весь объем полимера, а потеря прочности происходит в результате разрывов полимерной цепи. В промежуточной области радиационные изменения зависят от мощности дозы. Так в случае полиэтилена внешний слой претерпевает преимущественно окислительную деструкцию, что приводит к ухудшению его физико-механических свойств. В неокисленной области (внутренний слой) будет идти сшивание. Таким образом, радиационная стойкость полимеров в зависимости от дозы, мощности дозы и размеров образцов носит весьма сложный характер.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ

При облучении температура может по-разному влиять на изменения свойств материалов в процессе облучения и в пост-радиационный период. Поглощенная энергия ионизирующих излучений расходуется на необратимые химические изменения материала и излучательные процессы, но большая ее часть переходит в тепло, что приводит к повышению температуры материала (радиационный разогрев). При облучении в условиях, приближенных к условиям адиабатического режима, температура материалов может повышаться на несколько десятков и даже сотен градусов. Так, например, нагрев материала при облучении импульсным низкоэнергетическим рентгеновским излучением определяется длительностью импульса и теплопроводностью материала. При низкой теплопроводности материала вся поглощенная энергия излучения выделяется в виде тепла только в тонком слое, который может расплавиться и испариться.

Образование большей части стабильных продуктов при радиоллизе органических жидкостей, природных и синтетических полимеров, композиционных материалов и др. существенным образом зависит от температуры, при которой проводится облучение. Как правило, радиационная стойкость материалов выше, если облучение проводить при более низких температурах, например, для некоторых материалов при понижении температуры от 470 до 77 К в 5 - 10 раз. Для целого ряда органических материалов процесс радиационной деградации в зависимости от температуры принято делить на радиационную, радиационно-термическую, термическую области. Соответственно по мере повышения температуры радиационная стойкость материалов непрерывно понижается. Температура, при которой проводится облучение, также существенно влияет на образование пространственной сетки при сшивании полимеров, на кристалличность и аморфность полимеров, снижает молекулярную массу, изменяет молекулярно-массовое распределение полимеров и т.д., что проявляется в изменениях механических, электрофизических, теплофизических и других свойств полимерных материалов [4].

Для характеристики радиационной стойкости необходимо учитывать также пострadiационные изменения их свойств при изменении температуры как в сторону повышения, так и в сторону понижения относительно температуры облучения. Радиационные изменения оптических свойств, а также электрической проводимости в зависимости от

температуры могут иметь обратимый или необратимый характер. Если облучение проводить при низких или умеренных температурах, то во многих органических материалах в значительных концентрациях накапливаются заряженные частицы (электрон-катионные пары, анион- и катион- радикалы, избыточные электроны), комплексы с переносом заряда, свободные радикалы и другие интермедиаты. После прекращения облучения при повышении температуры происходит термическое освобождение зарядов в результате растормаживания определенных видов молекулярных движений. В частности, это обуславливает появление так называемого термостимулированного тока, который может значительно превышать исходный радиационный ток, а также радиотермолюминесценции. Такой типичный представитель радиационно- деструктирующих полимеров как полиметилметакрилат после облучения при охлаждении претерпевает взрывное разрушение.

При прогнозировании срока службы полимерных материалов обычно используют принцип температурно-временной суперпозиции, который устанавливает эквивалентность воздействия температуры и продолжительности воздействия.

Принцип суперпозиции время- температура- мощность дозы применяется для прогнозирования радиационной стойкости полимерных материалов. Он позволяет экстраполировать результаты, полученные при высокой мощности дозы, на условия эксплуатации при низкой мощности дозы, что имеет важное значение при проведении ускоренных испытаний материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На радиационную стойкость органических материалов существенное влияние могут оказывать такие физические воздействия, по отношению к которым в обычных условиях, без облучения, материалы не чувствительны. Это обусловлено тем, что после поглощения ионизирующих излучений материалы становятся восприимчивыми к энергетически более слабым воздействиям. Так образующиеся при радиолизе промежуточные активные частицы могут поглощать электромагнитные излучения в более длинноволновой области спектра, в которой исходный материал прозрачен. В результате поглощения излучений в видимой и УФ-области спектра в материале могут протекать новые фотоиндуцированные реакции, которые могут привести к существенному снижению радиационной стойкости материала [5]. И для этих условий применения уже следует говорить о фоторадиационной стойкости материалов. Весьма значительное влияние на радиационные процессы в органических материалах и изменения их свойств могут оказывать высокие давления [6]. Для таких условий применения материал должен характеризоваться с точки зрения радиационно-барической стойкости. В общем, комплексное воздействие радиации и различных физических и химических факторов приводит к весьма значительному снижению радиационной стойкости органических материалов, что обязательно следует учитывать при прогнозировании работоспособности органических материалов в реальных условиях эксплуатации.

Литература

1. Лукаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. - М.: Наука, 1987. - 448 с.
2. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник/Под ред. В.К. Милинчука и В.И.Тупикова. - М.: Энергоиздат, 1986. - 260 с.
3. Organic Radiation Chemistry Handbook/Milinchuk V.K. and Tupikov V.I. - Eds.Ellis Horwood Chemister, 1989. - P. 385.
4. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. - М.: Энергоиздат, 1994. - 256 с.

5. *Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К.* Полимерные материалы в условиях комбинированного воздействия ионизирующих излучений и других физических факторов // Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1990. - Т. 35. - № 5. - С. 618-625.

6. *Milinchuk V.K., Kovarskiy A.L.* Radiation Chemistry of Polymers under High Pressure. Ch.5 In: High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers. GRC Press.Inc., 1994.

Поступила в редакцию 9.11.2001

УДК 621.039.53:547

Radiation resistance of organic compounds \ V.K. Milinchuk; Editorial board of Journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy, Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2001. – 9 pages, 3 tables, 2 illustrations. – References, 6 titles

The current state of the studies of radiation resistance of organic compounds is considered. Several aspects of radiation resistance vs the absorbed dose, the dose rate and temperature are described.

УДК 539.1:57.089

Perspectives and Features of Nuclear Reactor Neutron Radiation Using for Biomedical Research \ S.E. Ulianenko; Editorial board of Journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy, Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2001. – 7 pages, 1 illustration. – References, 21 titles

It is shown the brief analysis of a current status of new priority medical technology – the use of neutron beams at nuclear reactors in teletherapy of malignant tumours. Development and clinical implementation of the new schemes of neutron, gamma-neutron and neutron-capture treatments for radioresistant forms of malignant tumours on the basis of physical, dosimetric and radiobiological studies with nuclear reactors neutron beams. The large clinical material confirming efficiency of neutron therapy was received. A perspective way of development of neutron therapy at nuclear reactors is the combined action on a neutron teletherapy and neutron-capture of therapy.