

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

В. К. МИЛИНЧУК

Обнинский институт атомной энергетики

RADIATION CHEMISTRY

V. K. MILINCHUK

A few main investigation directions of radiation chemistry are considered. Special attention is paid to the interaction of radiation with a substance, dosimetry, the formation of the intermediates, radiation resistance of materials and some aspects of radiation-chemical technologies.

Рассмотрены основные направления исследований в радиационной химии. Особое внимание обращено на взаимодействие различных видов ионизирующих излучений с веществом, на дозиметрию, образование промежуточных активных частиц, радиационную стойкость материалов и некоторые аспекты радиационно-химических технологий.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Радиационная химия как новая научная дисциплина возникла после открытия рентгеновских лучей В. Рентгеном в 1895 году и радиоактивности А. Беккерелем в 1896 году, которые первыми наблюдали радиационные эффекты в фотопластинках. Первые работы по радиационной химии были выполнены в 1899–1903 годах супругами М. Кюри и П. Кюри. В последующие годы наибольшее число исследований было посвящено радиолизу воды и водных растворов, что обусловлено интересом к биологическим эффектам радиации. Мощный стимул радиационная химия получила в связи с развитием ядерной энергетики и производством ядерного оружия. Надо было изучить радиационную стойкость ядерного топлива, различных конструкционных материалов, химические превращения теплоносителей и замедлителей в ядерных реакторах, а также вещества на всех этапах ядерного топливного цикла, начиная с производства и заканчивая переработкой отработанного ядерного топлива, хранением и захоронением радиоактивных отходов. К настоящему времени изучены основные стадии взаимодействия различных видов ионизирующих излучений с веществом (физическая, физико-химическая, химическая), природа промежуточных активных продуктов радиолиза, измерены тысячи констант скоростей реакций в газовой, жидкой и твердой фазах неорганических и органических соединений, накоплены огромные количественные данные о продуктах радиолиза, закономерностях изменений эксплуатационных свойств различных металлических и неметаллических материалов, которые обобщены в многочисленных монографиях и справочниках [1–5].

ВИДЫ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИХ С ВЕЩЕСТВОМ

Ионизирующие излучения условно разделяют на фотонное и корпускулярное излучение. Фотонным называют электромагнитные ионизирующие излучения, корпускулярным — излучение, состоящее из электронов, позитронов, нейтронов, α -частиц, различных заряженных тяжелых частиц, осколков деления ядер.

Фотонное излучение состоит из γ -излучения и рентгеновского излучения. Энергии γ -квантов лежат в диапазоне от десятков кэВ ($\sim 10^3$ эВ) до нескольких МэВ ($\sim 10^6$ – 10^7 эВ). Рентгеновское излучение разделяют на мягкое ($E < 50$ кэВ) и жесткое ($E > 50$ кэВ). В последние годы начаты исследования воздействия на вещество синхротронного излучения, которое возникает при движении заряженных частиц с релятивистскими скоростями в магнитном поле синхротрона [6]. Для фотонов в зависимости от энергии возможны три основных процесса взаимодействия с веществом: фотоэлектрический эффект ($E \leq 0,1$ МэВ и для сред с атомным номером Z более 20), комптоновское (некогерентное) рассеяние (для энергий от 0,1 до 5–20 МэВ в зависимости от атомного номера Z вещества) и образование электронно-позитронной пары (начинается с пороговой энергии 1,022 МэВ и увеличивается с ростом энергии фотона). Часть энергии фотонов преобразуется в кинетическую энергию заряженных частиц, а часть — в энергию вторичного γ -излучения. Вклад каждого вида взаимодействия в поглощенную энергию зависит от энергии фотона и атомного номера Z вещества.

Электронное излучение разделяют на излучение β -частиц, то есть на электроны с энергией от 0,02 до 2,3 МэВ, возникающие при распаде радиоактивных ядер, и ускоренные электроны, которые создаются ускорителями электронов (энергии от кэВ до сотен МэВ). α -Частицы (ядра атомов гелия) с энергией ~ 5 МэВ образуются при распаде некоторых радионуклидов. Такие заряженные частицы, как протоны, дейтроны, гелионы, многозарядные тяжелые ионы, например углерода, благородных газов, некоторых металлов, получают с помощью ионных ускорителей. Наиболее интенсивные потоки нейтронов получают при делении ядер урана и плутония в ядерном реакторе, а также с помощью нейтронных генераторов. Нейтроны деления имеют широкий спектр энергий с максимальным числом нейтронов с энергией 1–2 МэВ. Основной механизм взаимодействия заряженных частиц с веществом — взаимодействие с электронами (процессы ионизации и возбуждения) и кулоновским полем ядер и электронов (радиационные потери). Главными процессами взаимодействия нейтронов с веществом является взаимодействие с ядрами — неупругое и упругое рассеяние и захват нейтронов ядрами. В водородсодержащих средах в результате рассеяния нейтронов на ядрах атомов водорода образуются протоны отдачи, которые и производят ионизацию и возбуждение молекул среды. Путь ионизирующей частицы или фотона в веществе называют треком, который состоит из шпор (содержит несколько ионизованных или возбужденных частиц; затрачивается энергия 6–100 эВ), так называемых блобов (100–500 эВ), содержащих несколько слившихся шпор, и коротких треков

(500–5000 эВ), содержащих десятки и сотни слившихся шпор. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом характеризуется также величиной линейной передачи энергии (ЛПЭ), которая определяет полную потерю энергии заряженной частицы в заданной окрестности ее трека на единицу длины трека при столкновении. Так, для воды значения ЛПЭ составляют для гамма-излучения кобальта-60 $\sim 0,2$ кэВ/мкм, α -частиц полония ~ 90 кэВ/мкм, осколков деления урана-235 $\sim 6 \cdot 10^3$ кэВ/мкм.

ТРИ СТАДИИ РАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Последовательность процессов в веществе, развивающихся после поглощения энергии излучений, условно принято делить на физическую, физико-химическую и химическую стадии. Физическая стадия происходит за время 10^{-16} – 10^{-15} с и включает процессы поглощения, перераспределения и деградации поглощенной энергии. В результате ионизации и возбуждения молекул образуются ионы (M^+), возбужденные ионы (M^{+*}), электроны, возбужденные состояния молекул (M^*), сверхвозбужденные состояния молекул (M^{**}) с энергией, превышающей первый потенциал ионизации молекул, а также плазмоны, представляющие собой коллективное сверхвозбужденное состояние ансамбля молекул. Молекулярная система находится в энергетически неравновесном состоянии с негомогенным распределением активных частиц. Общий радиационный выход первичных заряженных и возбужденных частиц составляет 7–10 частиц/100 эВ. На физико-химической стадии за время 10^{-13} – 10^{-10} с протекают реакции заряженных и возбужденных частиц, процессы передачи энергии и молекулярная система переходит в состояние теплового равновесия. На химической стадии в шпорах, блобах и коротких треках протекают реакции образовавшихся ионов, электронов, свободных радикалов друг с другом и с молекулами среды. В жидкой фазе за время порядка 10^{-7} с происходит выравнивание концентраций продуктов радиолитического разложения по объему. В твердых матрицах сложно разделять негомогенные процессы, протекающие в треках, и гомогенные в объеме. Поэтому радиационно-химические выходы позволяют делать лишь общую оценку эффективности процесса радиолитического разложения. Именно такие количественные данные содержатся в справочниках.

ДОЗИМЕТРИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Единицей СИ энергии ионизирующего излучения является Джоуль (Дж). В радиационной химии в качестве

единицы энергии ионизирующего излучения принимается электрон-вольт (эВ):

$$1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Для характеристики энергии ионизирующих излучений применяют килоэлектрон-вольт (кэВ, 10^3 эВ) и мегаэлектрон-вольт (МэВ, 10^6 эВ).

Количество радиационно-химических превращений в любой системе находится в прямой зависимости от величины энергии ионизирующего излучения, поглощенного системой. В радиационной химии часто используют термин “радиолиз”, понимая под ним любое химическое превращение вещества. Количественной характеристикой радиолиза является радиационно-химический выход (G), который равен числу молекул, активных частиц, образующихся или расходуемых при поглощении энергии ионизирующего излучения в количестве 100 эВ. Другой часто используемый термин – “поглощенная доза” $D = dE/dm$, где dE – энергия, переданная веществу в элементарном объеме; dm – масса этого объема. Единицей СИ измерения поглощенной дозы ионизирующего излучения является Грей (Гр). До недавнего времени наиболее распространенной единицей измерения дозы был рад. Соотношение между Гр, рад и эВ/г следующее: $1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад} = 6,24 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г}$. Единицей СИ измерения мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения является Гр/с.

В радиационной химии, дозиметрии и радиационной технологии диапазон исследуемых и применяемых на практике поглощенных доз весьма широк (10^{-6} – 10^{12} Гр). С регистрацией сравнительно малых доз (10^{-6} – 10 Гр) приходится иметь дело специалистам, которые занимаются вопросами индивидуальной дозиметрии, радиационной безопасности и защиты. Измерение указанных доз осуществляется с помощью различных физических и химических методов: ионизационный, колориметрический, химический, люминесцентный, сцинтилляционный, твердотельный, трековый. Наиболее часто дозиметрию проводят химическими методами, которые основаны на определении химических и физико-химических изменений, происходящих в веществе при облучении. Для измерений доз в диапазоне 4–400 Гр широко используют ферросульфатную дозиметрическую систему (дозиметр Фрикке). Мерой поглощенной дозы служит концентрация соли трехвалентного железа, в которую при облучении водного раствора переходит соль двухвалентного железа. Применяются также цериевый, бихроматный, хлорбензолный, щавелевокислотный, глюкозный и другие дозиметры на основе жидкостей. Широко применяют дозиметры на основе полимерных материалов, которые разделяются на пленочные дозиметры на основе прозрачных пластмасс (диапазон $5 \cdot 10^2$ – 10^7 Гр), на основе окрашенных

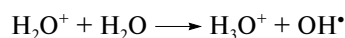
пластмасс (10^3 – 10^5 Гр), радиохромные пленочные дозиметры (10^2 – 10^6 Гр), цветные визуальные индикаторы дозы (10^3 – $3 \cdot 10^4$ Гр). В последнее время для дозиметрии в широком диапазоне доз (10 – 10^5 Гр) используется образование свободных радикалов в аланине, которые измеряются методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [7].

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ АКТИВНЫЕ ЧАСТИЦЫ

При поглощении ионизирующих излучений в молекулярной системе в результате ионизации и возбуждения образуются ионы, электроны, свободные радикалы и другие промежуточные активные частицы, которые характеризуются высокой реакционной способностью, малым временем жизни и большими константами скорости реакций.

Образование возбужденных состояний молекул (синглетных и триплетных) может происходить при непосредственном возбуждении молекул излучением (первичное возбуждение) $M \rightarrow M^*$, при нейтрализации ионов $M^+ + e \rightarrow M^*$, при передаче энергии от возбужденных молекул матрицы молекулам добавки $M^* + A \rightarrow M + A^*$. В отдельных молекулярных системах могут возникать более сложные возбужденные состояния: эксимеры, эксиплексы, экситоны, плазмоны. Возможно появление высоковозбужденных и сверхвысоковозбужденных состояний (с энергией 10–50 эВ).

На процессы ионизации расходуется более половины поглощенной энергии излучений. В процессе ионизации образуются положительные ионы и электроны $M \rightarrow M^+ + e$. Ион M^+ обычно называют материнским положительным ионом. Первичные ионы часто распадаются на фрагменты. В конденсированной фазе вследствие высокой концентрации молекул с процессами диссоциации ионов успешно конкурируют ион-молекулярные реакции, то есть взаимодействие положительных ионов с нейтральными молекулами, например в воде:



Образующиеся при ионизации электроны расходуют свою энергию в процессах ионизации, возбуждения и становятся термализованными. В конденсированной фазе из-за большой частоты столкновений с молекулами электрон не всегда успевает уйти из сферы действия кулоновского поля иона M^+ и может образовать связанную пару. Пары ионов, ставших независимыми друг от друга, называются свободными. В жидкостях, малореакционноспособных относительно электронов, например в воде, углеводородах, электроны после замедления захватываются матрицей и образуются сольватированные (в водных растворах гидратированные) электроны e_s .

В твердых органических телах это захваченные электроны. Сольватированные электроны быстро взаимодействуют со многими молекулами, причем их реакционная способность зависит от природы растворителей. Константы скорости реакций электронов с различными соединениями можно найти в справочниках [5].

При радиоллизе почти любой молекулярной системы в качестве промежуточных продуктов возникают свободные радикалы, которые имеют неспаренный электрон (R). Свободные радикалы, имеющие отрицательный заряд, называются анион-радикалами (R⁻), а имеющие положительный заряд – катион-радикалами (R⁺). Предшественниками свободных радикалов являются возбужденные молекулы, ионы, электроны, реакции которых приводят к их образованию. Главные из этих реакций – это распад возбужденной молекулы на свободные радикалы $M \rightarrow M^* \rightarrow R_1 + R_2$, диссоциативное присоединение электрона к нейтральной молекуле $RX + e \rightarrow R + X^-$, ион-молекулярные реакции с участием положительного иона и нейтральной молекулы $RH^+ + R_1H \rightarrow RH_2^+ + R_1$, диссоциация положительного иона с образованием свободного радикала и иона. В конденсированной фазе образованию радикалов могут препятствовать окружающие молекулы среды, которые мешают уходу радикалов из места их рождения. Это так называемый эффект клетки, особенно существенный в твердой фазе. Для выхода радикала (особенно значительных размеров) из клетки необходимо, чтобы вблизи пары радикалов находился микроскопический свободный объем. Доказательства существенного влияния свободного объема, обусловленного тепловыми флуктуациями и дефектами структуры матрицы, были получены, в частности, при изучении радиационно-химических процессов в полимерах в условиях воздействия высоких давлений.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

Главное, на что принято обращать внимание при рассмотрении поведения материалов в радиационных полях, – это на их способность противостоять воздействию излучений и сохранять исходные свойства, что определяют термином “радиационная стойкость”. По своей радиационной стойкости вещества и материалы значительно отличаются. Это обусловлено прежде всего различиями их физико-химических характеристик: элементного состава, фазового состояния, химического и электронного состояния молекул, дефектности структуры. Радиационная стойкость существенно зависит от радиационной обстановки, вида излучений, мощности дозы, температуры окружающей среды, условий эксплуатации. В качестве примера приведены данные о значениях доз, которые значительно изменяют свойства некоторых материалов.

Радиационная стойкость некоторых материалов

Материал	Доза, Гр
Фотографическая пленка	0,01
Биологические организмы	1
Полупроводниковые приборы	10
Оптические материалы	10 ²
Политетрафторэтилен	10 ³
Органические смазки	10 ⁵
Эластомеры	10 ⁵
Полиамиды	10 ⁵
Полиэфиры	10 ⁶
Полиэпоксиды	10 ⁷
Полиимиды	10 ⁸
Керамика	10 ⁹
Нержавеющая сталь	10 ⁹

Приведем несколько примеров радиационной стойкости материалов, наиболее употребляемых в атомной энергетике. Вода и водные растворы широко используются в активной зоне ядерных реакторов, бассейнах-хранилищах отработанного ядерного топлива, при переработке отработанного ядерного топлива. При радиоллизе воды образуются такие продукты, как водород, кислород и перекись водорода. Образование водорода создает проблему предотвращения возможного взрыва смеси водорода и кислорода. В водной среде в условиях действия радиации ускоряются процессы коррозии конструкционных материалов, что может повлиять на ядерную и радиационную безопасность работы атомных электростанций.

В оборудовании атомных электростанций полимерные материалы широко используют в качестве изоляционных и защитных материалов проводов и кабелей, а резины – в качестве уплотнителей. При облучении в полимерах происходят сшивание (образование поперечных межмолекулярных связей), деструкция (разрывы связей в главной цепи и боковых группах), изменение химической ненасыщенности (исчезновение и образование двойных связей различного типа), окисление, газовыделение. При сшивании линейный полимер превращается в пространственный и его молекулярная масса возрастает. При деструкции молекулярная масса полимера уменьшается. Обычно сшивание и деструкция протекают одновременно. Соотношение скоростей этих процессов сильно зависит от химической структуры полимера, его физического строения, условий облучения. Полимеры разделяются на преимущественно сшивающиеся и преимущественно деструктирующие. Радиационно-химические выходы сшивания лежат в интервале 0,02–3, деструкции 0,01–10. Предельные дозы для полимерных электроизоляционных

материалов лежат в широких пределах от 0,02–0,2 (для некоторых фторсодержащих полимеров) до 10 (радиационно-сшитый полиэтилен) и 100 МГр (полиимиды).

Поскольку металлы представляют собой остов из положительных ионов, погруженных в электронный газ, то возбуждение и ионизация, произведенные излучением, не оказывают никакого влияния на свойства металлов. Существенное воздействие на свойства металлов оказывают дефекты, возникающие при упругих соударениях. Облучение нейтронами приводит к увеличению объема металла (радиационное распухание), которое может достигать 10–20%. Проходящее при облучении упрочнение металлов и сплавов приводит к снижению их пластичности и в результате к охрупчиванию.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Современный период характеризуется интенсивным развитием прикладной радиационной химии и физики и становлением радиационно-химических и радиационно-физических технологий, которые имеют некоторые преимущества по сравнению с традиционными технологиями [3]. Например, скорость инициирования радиационно-химического процесса почти не зависит от температуры, поэтому процессы можно проводить при сравнительно низких температурах. Скоростью радиационно-химических процессов легко управлять изменением мощности дозы, а сами процессы можно осуществлять без химических инициаторов и катализаторов.

Наибольшие успехи достигнуты в области радиационного модифицирования материалов, особенно полимерных, радиационной полимеризации и прививочной сополимеризации. В промышленном отношении наиболее значимыми оказались процессы радиационного сшивания полимеров, которые приводят к повышению термостойкости, механической прочности и улучшению других свойств полимерных материалов. Радиационно-химическая технология сшивания полимеров является основой промышленных производств электроизоляции кабелей и проводов из полиэтилена и поливинилхлорида, термоусаживающихся пленок, трубок, лент и других изделий главным образом на основе полиэтилена, термостойкой самослипающейся изоляционной ленты с использованием полисилоксанового каучука. Дозы, необходимые для сшивания, например, полиэтиленовой изоляции кабеля и термоусаживающейся пленки составляют 0,1–0,4 МГр.

Широкое распространение получила технология радиационного отверждения полимеризующихся композиций в тонких слоях на различных поверхностях (дерево, металл, бумага) при облучении ускоренными

электронами. Обычно основу композиций составляют смеси непредельных олигоэфиров с виниловыми мономерами или смеси олигоэфиров разного типа. В зависимости от состава композиций и условий облучения дозы, необходимые для их отверждения, находятся в диапазоне от 20 до 200 к Гр.

В микроэлектронике на стадии литографической обработки широко используют электронные пучки и рентгеновское излучение (в последнее время все в большей степени пучки тяжелых ионов и синхротронное излучение). В зависимости от типа используемого полимерного материала ионизирующее излучение или сшивает его, или вызывает деструкцию. Обработка облученного через маску-шаблон полимерного слоя соответствующим растворителем удаляет либо необлученные участки в случае сшивающегося полимера и образуется негативное изображение, либо облученные участки в случае деструктирующего полимера и образуется позитивное изображение [4].

Весьма перспективными материалами являются ядерные трековые фильтры и мембраны, которые получают облучением тонких полимерных пленок ускоренными многозарядными тяжелыми ионами или осколками деления урана в ядерном реакторе с последующим обычно химическим травлением [4]. В результате образуются поры правильной цилиндрической формы с малой дисперсией по размерам. Так, дисперсия пор ядерных фильтров из полиэтилентерефталатной пленки составляет примерно 2% в диапазоне диаметров от 0,05 до 10 мкм. Трековые фильтры и мембраны находят все более широкое практическое применение, например при производстве элементной базы микроэлектроники, где требования к чистоте воздуха и технологических жидкостей высоки, в различных разделительных процессах, в частности лечебного и донорского плазмафереза крови.

К радиационно-химическим технологиям примыкают радиационная стерилизация медицинского инструментария, лекарств и радиационная обработка пищевых продуктов, поскольку их составной частью являются некоторые радиационно-химические процессы. Все большие промышленные перспективы просматриваются у радиационно-химических технологий, направленных на решение экологических проблем, в частности по очистке промышленных сточных вод и выбросных газов.

Следует отметить, что пока продукция радиационно-химических технологий занимает скромное место в общем объеме промышленного производства. Однако в мире темпы роста производства продукции радиационными методами весьма высоки, что дает основание надеяться на успешную конкуренцию радиационно-химических технологий с традиционными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Основные положения: Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 375 с.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 360 с.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры: Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.
4. Милинчук В.К., Клишионт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
5. Милинчук В.К. и др. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 272 с.
6. Михайлин В.В. Синхротронное излучение в исследовании свойств веществ // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 9. С. 100–106.
7. Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н. Электронный парамагнитный резонанс // Там же. 1997. № 9. С. 91–99.

Рецензенты статьи Ал.Ал. Берлин, Г.В. Лисичкин

* * *

Виктор Константинович Милинчук, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей и специальной химии Обнинского института атомной энергетики. Область научных интересов – исследования в области радиационной химии, фоторадиационной химии, радиационной стойкости материалов. Автор и соавтор более 250 статей, семи монографий, справочников и 25 изобретений.