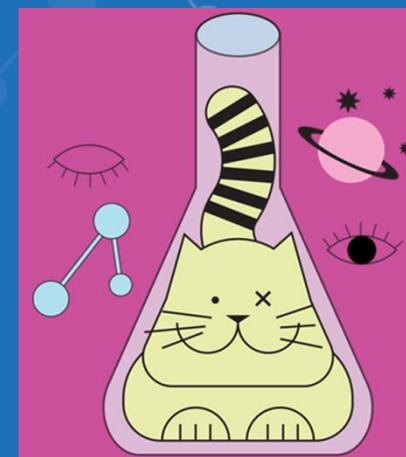




Современная радиационная химия: проблемы, достижения и перспективы

А.С. Смолянский
ведущий научный сотрудник
лаборатория функциональных
нанокомпозитов, отдел кинетики
и катализа ФИЦ ХФ РАН



ВОПРОСЫ, РАССМАТРИВАЕМЫЕ В ЛЕКЦИИ

- **синтез полимерных материалов методом радиационной полимеризации;**
- **радиационная модификация полимеров и неметаллических материалов (керамики, стеклопластики, композитные материалы и т.д.);**
- **радиационные испытания неметаллических материалов и прогнозирование радиационной стойкости при эксплуатации в полях ионизирующих излучений;**
- **применение ионизирующих излучений в нанотехнологиях для синтеза новых классов наноматериалов.**

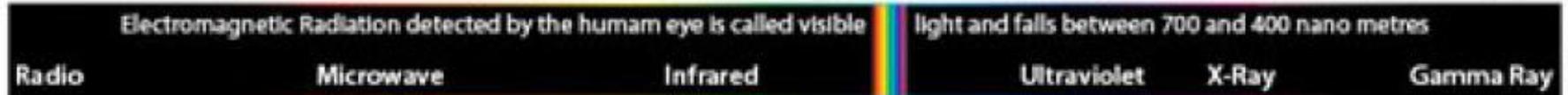
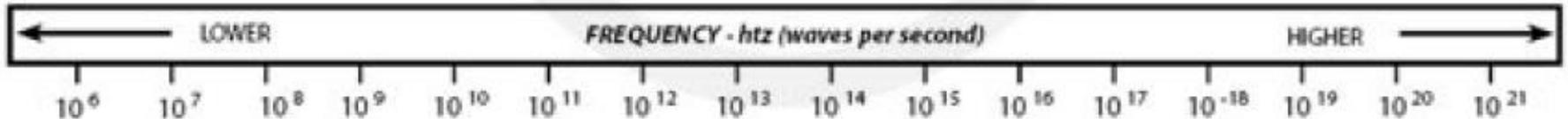
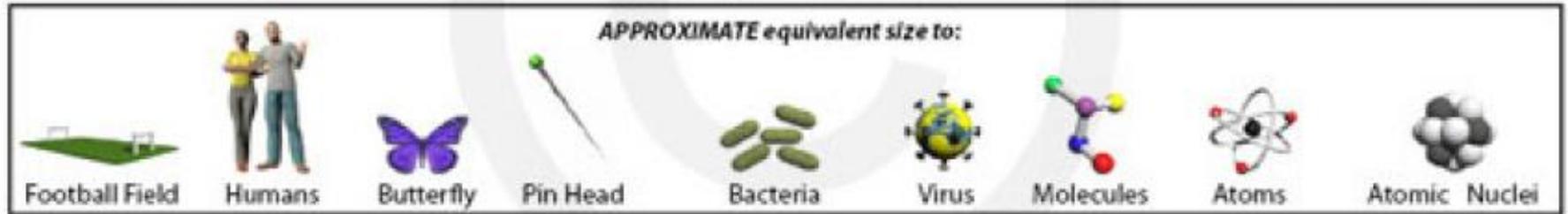
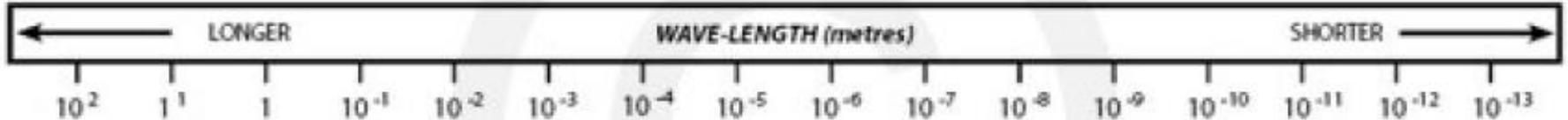
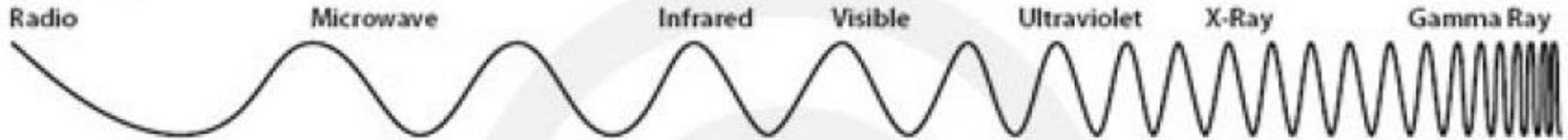
ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

- знакомство с основами физики и химии полимеров, основными механизмами (радикальный, ионный) и условиями синтеза полимерных материалов методом радиационной полимеризации (эмульсионная полимеризация, влияние добавок различной природы и т.д.);
- знакомство с закономерностями первичных процессов и механизмов радиационного повреждения полимерных и неметаллических материалов;
- знакомство с научными основами процессов радиационной модификации полимерных и неметаллических материалов (деструкция, сшивание, окисление, прививка и т.д.);
- знакомство с методологическими основами системы менеджмента качества радиационных испытаний на основе стандарта ГОСТ Р ИСО серии 9000, основными закономерностями изменения деформационно-прочностных, электрофизических, теплофизических, оптических свойств, газовыделения неметаллических материалов при воздействии ионизирующих излучений

THE ELECTRO MAGNETIC SPECTRUM

1 metre = 100cm 1 cm = 10mm 1 millimetre = 1000 microns 1 micron = 1000 nanometres (nm) - one nanometer is one billionth of a metre
 $10^{-5} = 0.00001$ $10^5 = 100,000$

WAVE (type)



1895 г. Рентгеновские лучи



Первый рентгеновский снимок в истории человечества

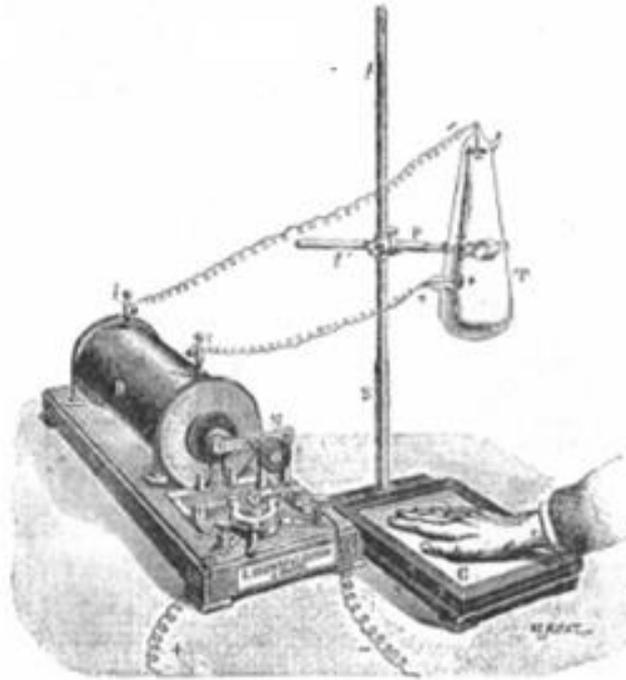


Fig. 106.—Fotografia de los huesos de la mano.



Длина волны рентгеновского излучения $3 \cdot 10^{-9} - 10^{-10}$ м.
Длина волны видимого излучения $4 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}$ м.



Нобелевская премия по физике

1901 г. В. Рентген

За открытие лучей, названных его именем

**Катодные
лучи**

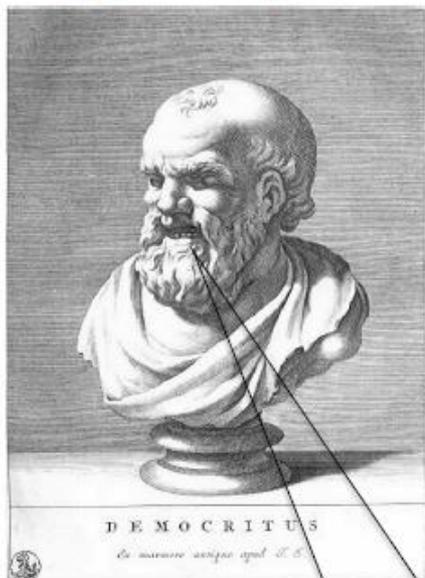
ВИДЫ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ



- Жесткий УФ
- Альфа-
- Бета-
- Гамма-
- Рентген
- Нейтроны
- Ионы...

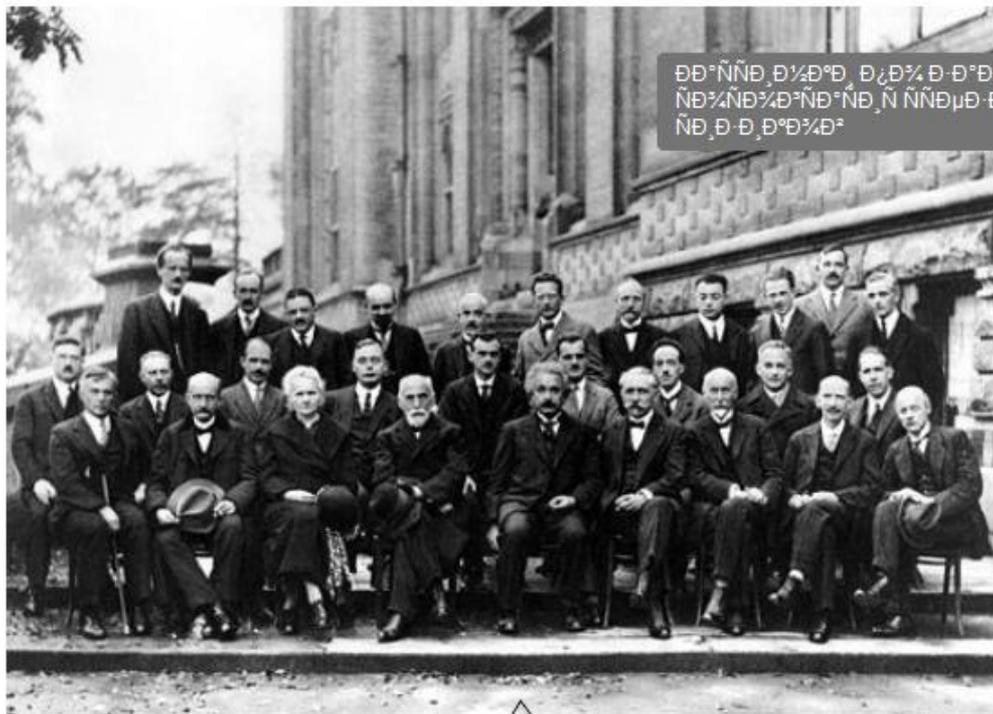
АТОМ

4 век до н.э
Демокрит



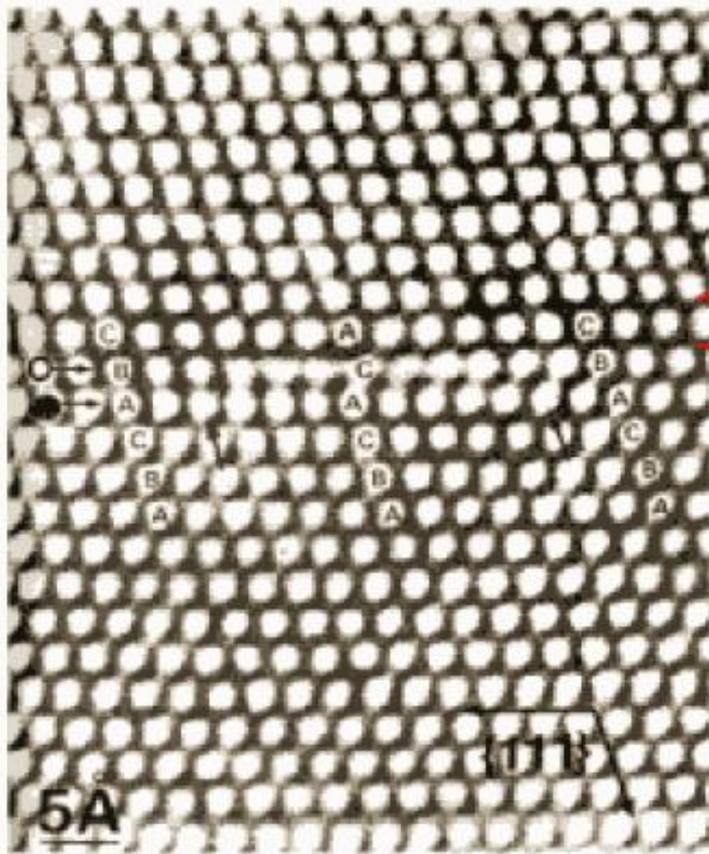
Атом (ἄτομος)
неделимый,
неразрезаемый

конец 19 века-начало 20 века



Серьезно?

СТРОЕНИЕ АТОМА



Ядро

Протоны + нейтроны



Я позитивен

Заряд +1



Мне всё равно

Заряд 0

Атомы золота. Увеличение в
сто миллионов раз.

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Заряд ядра = число протонов = порядковый номер
«Химический алфавит»:

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	1	H							He						
2	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne						
3	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
4	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				
5	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd				
6	6	Cs	Ba	La ^A	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt				
7	7	Fr	Ra	Ac ^{**}	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds				
ЧИСЛОВЫЕ ОКСИДЫ		E ₂ O	EO	E ₂ O ₃	EO ₂	E ₂ O ₅	EO ₂	EO ₇	EO ₄						
ПЕРВЫЕ СООБРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					EH ₄	H ₃ E	HE								
ЛАНТАНОИДЫ [*]		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
АКТИНОИДЫ ^{**}		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

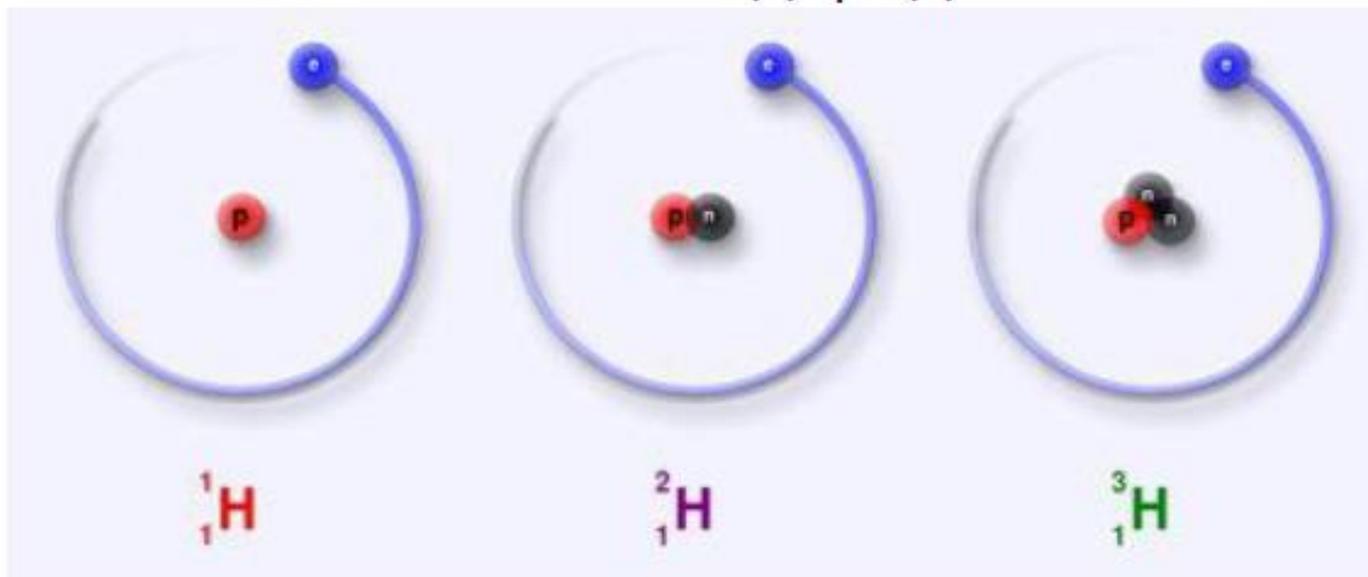


Атомная масса:
Протоны+нейтроны

ИЗОТОПЫ

Одинаковый заряд ядра, но разные атомные массы

Изотопы водорода:

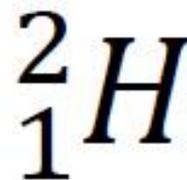


Протий

Дейтерий

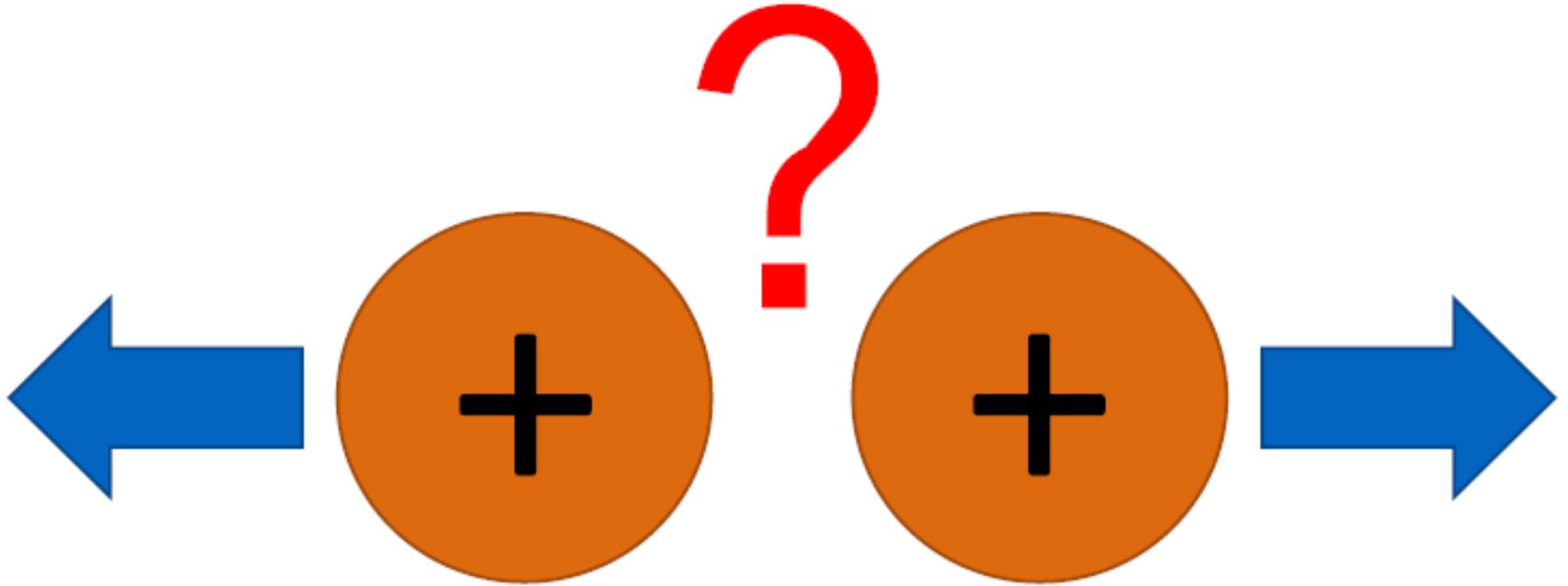
Тритий

Массовое число
Зарядовое число



СТРУКТУРА ЯДРА

Только положительные заряды в ядре?



Ядерные силы – очень сильные

ЯДЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Не всегда, если мы говорим о ядерных взаимодействиях.

Масса ядра всегда меньше, чем сумма масс составляющих его нуклонов, т.е. протонов и нейтронов

$$E = \Delta mc^2$$

Пример: атом ^{16}O .

Масса 8 протонов: $8 \times 1,00727 \text{ а.е.м.} = 8,05816 \text{ а.е.м.}$

Масса 8 нейтронов $8 \times 1,00866 \text{ а.е.м.} = 8,06928 \text{ а.е.м.}$

Масса 8 электронов $8 \times 0,00055 \text{ а.е.м.} = 0,00440 \text{ а.е.м.}$

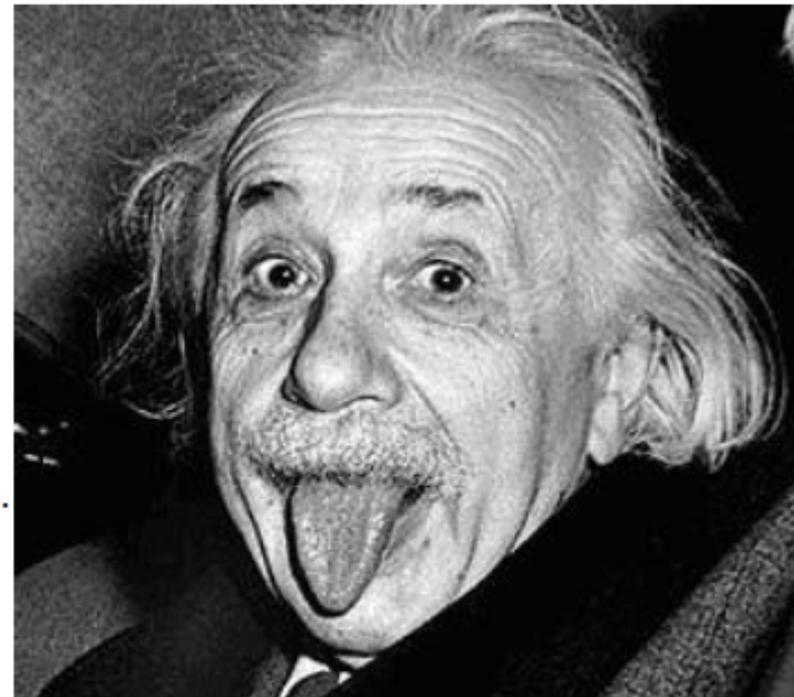
Итого – $16,13184 \text{ а.е.м.}$

Масса атома ^{16}O (экспериментально определенная величина) – $15,99492 \text{ а.е.м.}$

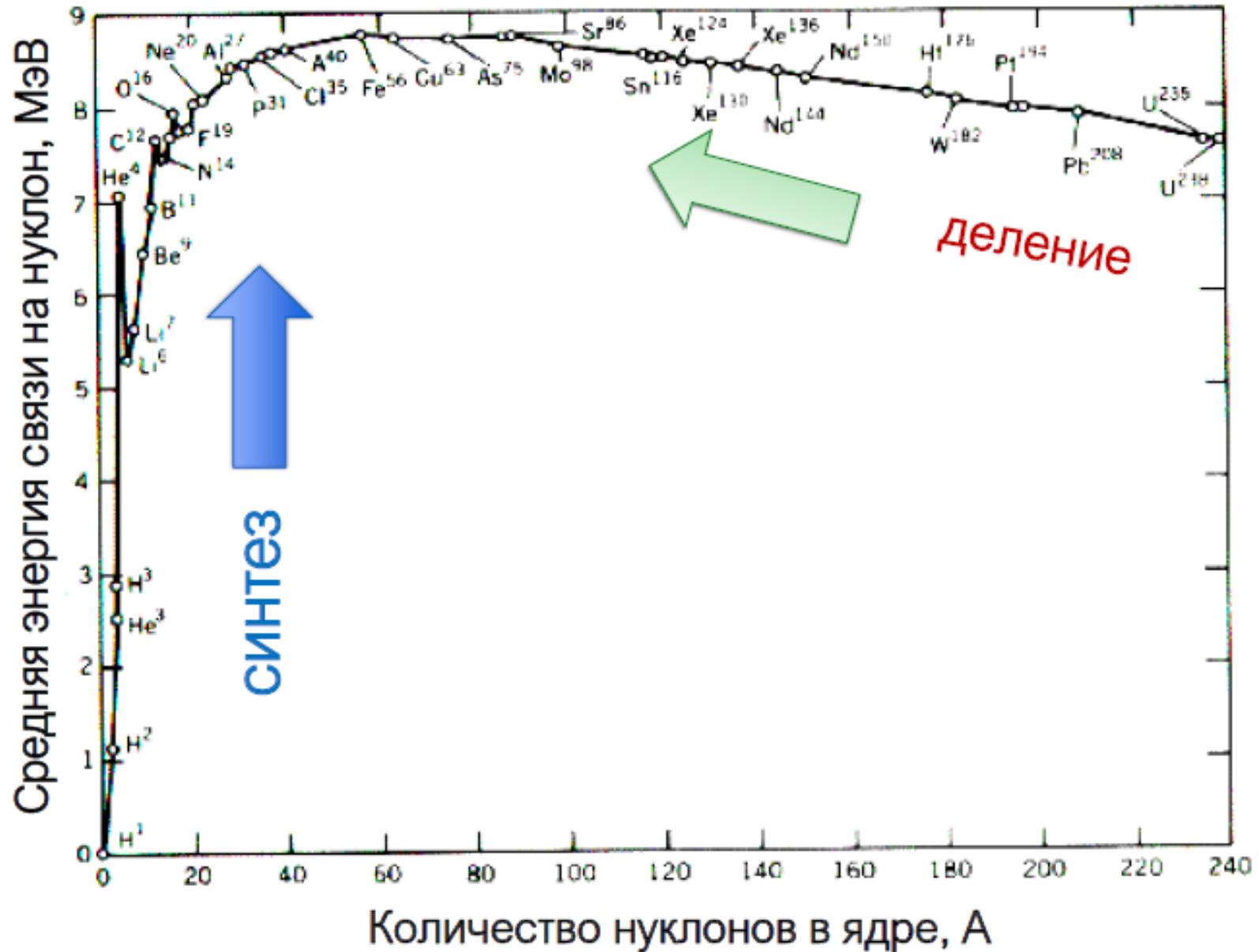
Дефект массы = $16,13184 - 15,99492 = 0,13692$
(а.е.м.)

Энергия связи $^{16}\text{O} = 0,13692 \text{ а.е.м.} \times 931,5 \text{ МэВ/а.е.м.}$
 $= 127,5 \text{ МэВ.}$

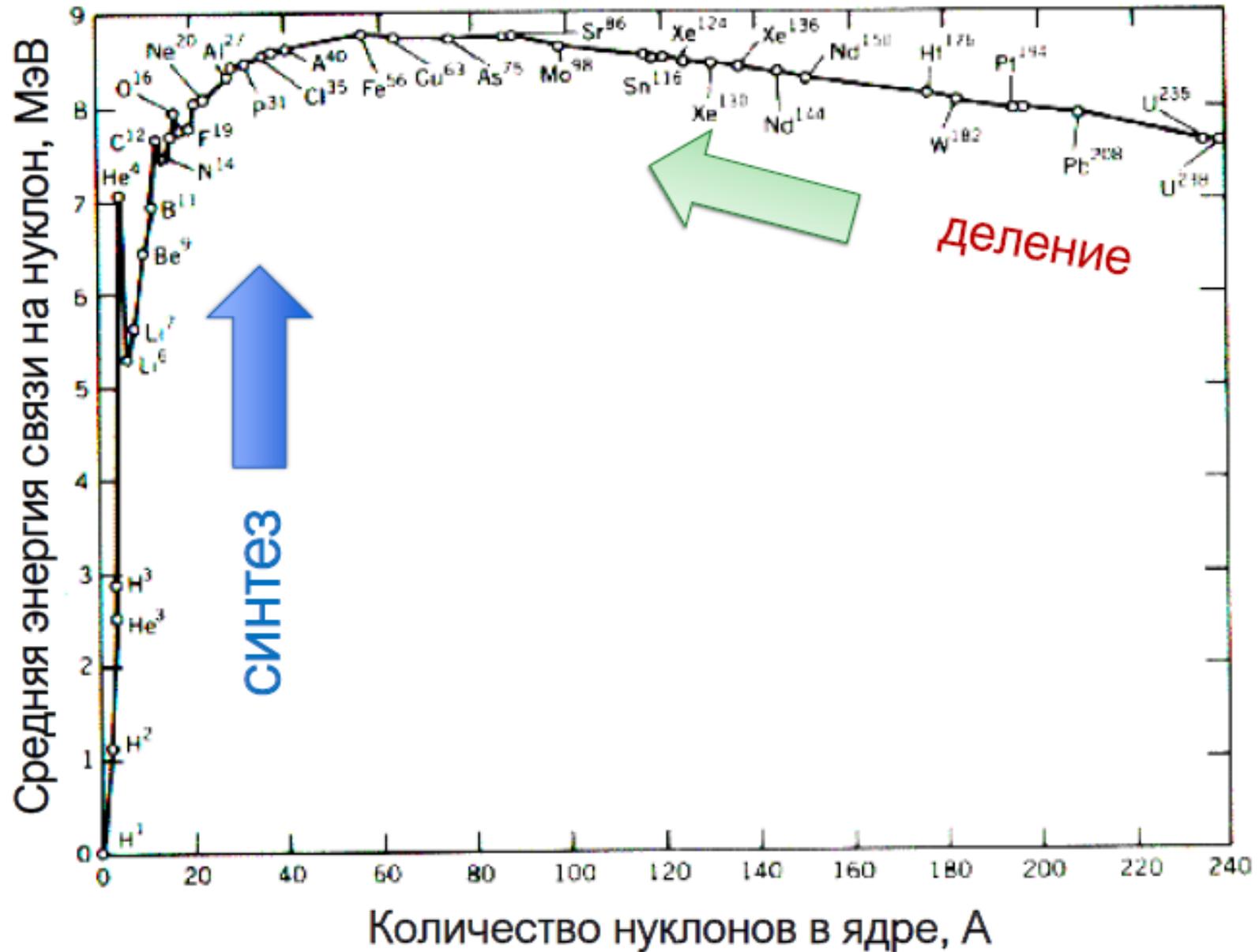
В пересчете на один нуклон $127,5 \text{ МэВ}/16 = \underline{7,97 \text{ МэВ.}}$



СВЯЗЬ В ЯДРЕ - СИЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



СВЯЗЬ В ЯДРЕ - СИЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ЯДЕР УРАНА

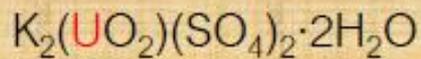
Анри Беккерель



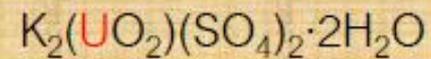
Изображение фотопластинки



Фотопластинка



Фотопластинка



ОТКРЫТИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ



M. Curie

Мария Склодовская-Кюри



Пьер Кюри

В 1898 году Пьер Кюри и Мария Склодовская-Кюри открыли два новых химических элемента (Po и Ra).

Мария Кюри назвала свойство определенных атомов испускать лучи радиоактивностью, а уран, торий и другие подобные элементы – радиоактивными

«Если существование нового металла подтвердится, мы предполагаем назвать его полонием, имея в виду происхождение одного из нас»

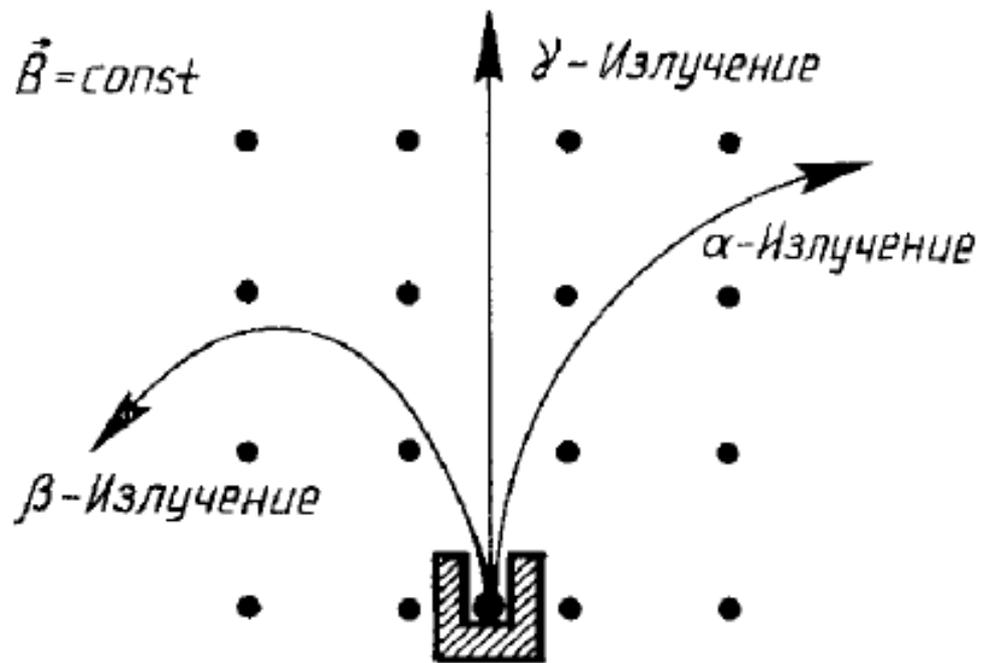
И лампа не горит.
И врут календари.
И если ты с женой полоний с радием открыл,
Ты Пьер Кюри

РАДИОАКТИВНЫЙ РАСПАД

Спонтанное изменение состава и строения ядра

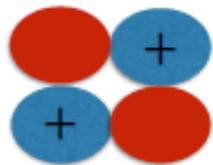
Для химика: превращение одного химического элемента в другой

- Альфа-распад
- Бета-распад
- Гамма-распад



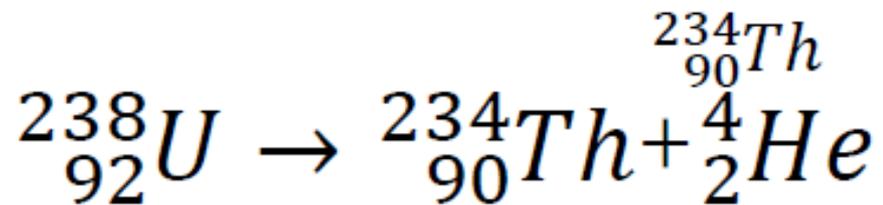
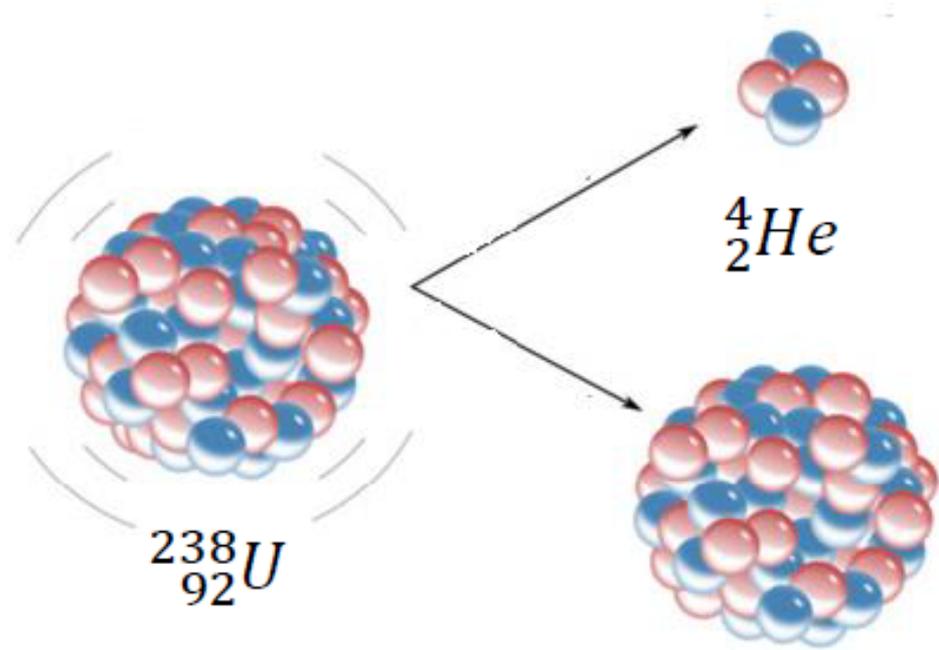
АЛЬФА-РАСПАД

Альфа-частица:



2 протона
2 нейтрона

Ядро гелия ${}^4_2\text{He}$, α



2	90	Th	2	91	Ra	2	92	U
10			10			10		
18			18			18		
32			32			32		
18			18			18		
8			8			8		
2			2			2		
		ТОРИЙ			ПРОТАКТИНИЙ			УРАН

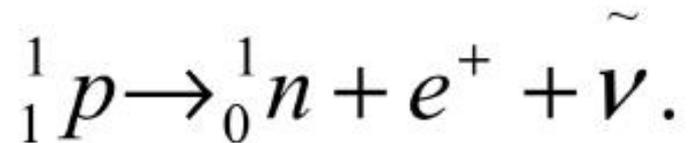
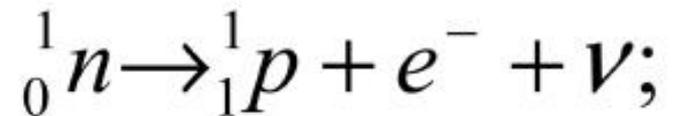
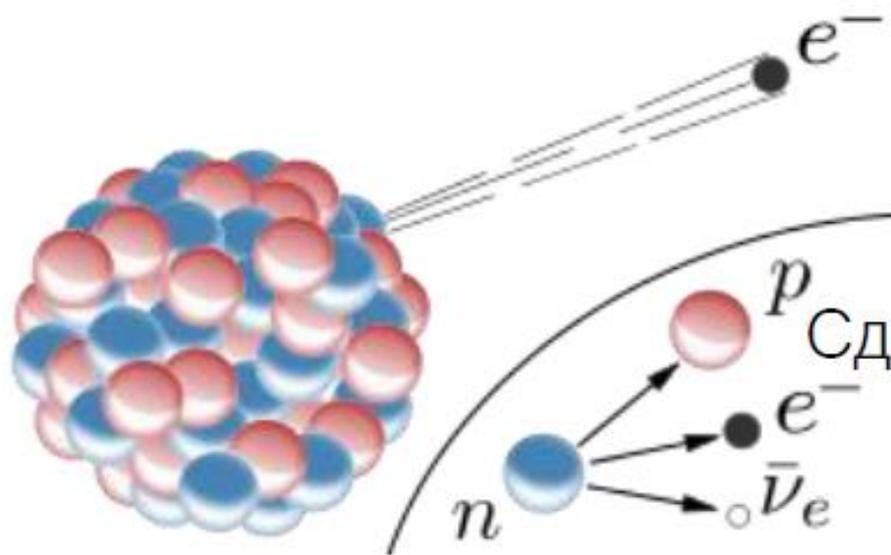
БЕТА-РАСПАД

Не один, а три:

Бета-минус – образование электрона (β^-)

Бета-плюс – образование позитрона (β^+)

K-захват – ядро поглощает ближайший электрон



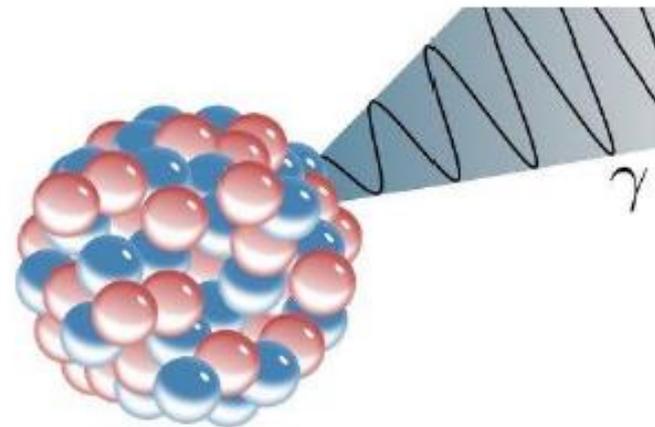
Сдвиг вправо по таблице для β^-

	6	7
C	12,011	N 14,0067
	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$
$\begin{smallmatrix} 4 \\ 2 \end{smallmatrix}$	Углерод 2	Азот



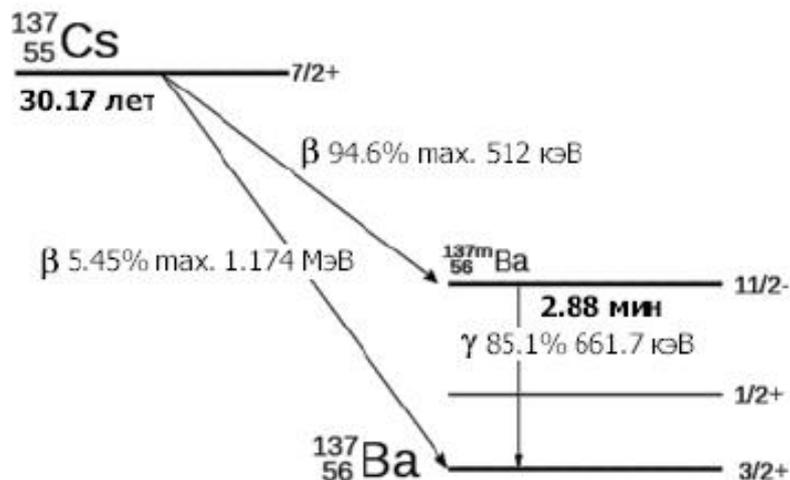
ГАММА-РАСПАД

Гамма-квант:
Высокоэнергетический квант
электромагнитного излучения



$$\frac{E(\gamma)}{E(\text{видимый свет})} = 1\,000 - 1\,000\,000$$

Сопровождает альфа и бета распад!



ДИАГНОСТИКА ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ



ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ДОЗА

Единица измерения радиоактивности
[Беккерель] = Бк = [распад/с]

По сути – это **скорость** (интенсивность) распада – количество распавшихся ядер (в штуках) в единицу времени (секунда).

Единица измерения воздействия радиации на организм
(эквивалентная доза)
[Зиверт] = Зв = [Дж/кг]

По сути – это **энергия**, переданная организму.

Корректно оценивать последствия воздействия радиации на человека именно в Зивертах, а не в Беккерелях.

СКОРОСТЬ РАСПАДА ЯДЕР

Период полураспада – время, через которое распадётся половина вещества



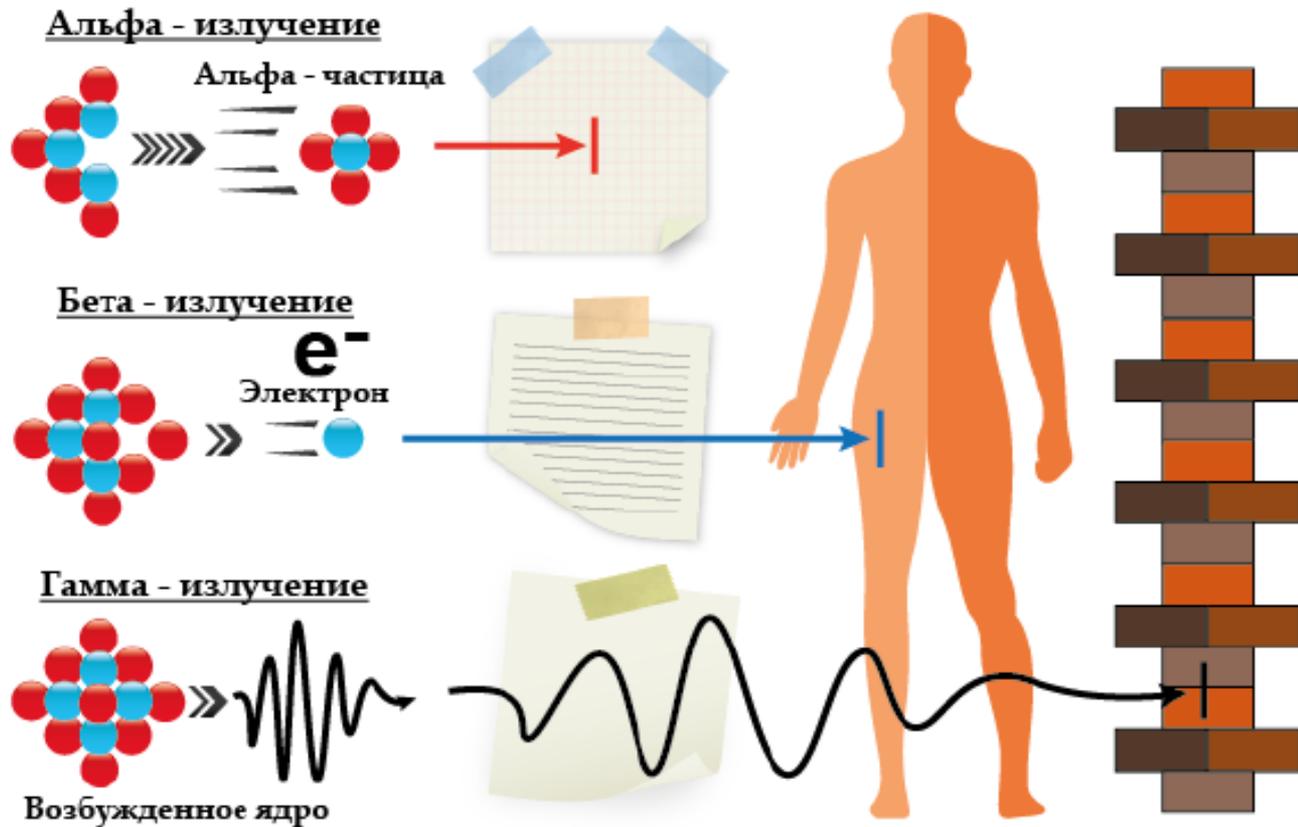
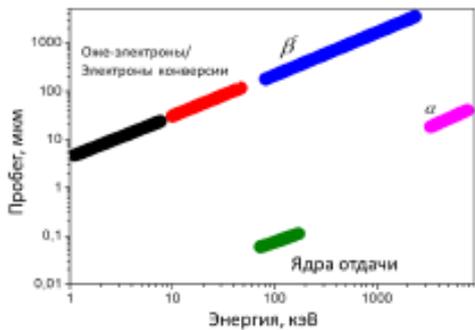
Единица радиоактивности
1 распад/секунда = 1 Беккерель

Радионуклид	Период полураспада
^{232}Th	$14 \cdot 10^9$ лет
^{99}Tc	$2 \cdot 10^5$ лет
^{14}C	5730 лет
^{241}Am	432 лет
^{90}Sr	29 лет
^{18}F	111 минут
^{13}N	10 минут
^{217}Ac	69 наносекунд

Период полураспада не зависит
ни от чего!

Распад нельзя ускорить

ЗАЩИТА ОТ ИЗЛУЧЕНИЙ



Но(!) помним о тормозном излучении от бета-частиц

ИСТОЧНИКИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ



КАЛИЙ-40

Есть везде, где есть «обычный»
калий (39):

- Морская вода
- Продукты питания
- В нас с вами



«А В ПОПУГАЯХ – ДЛИННЕЕ!»



0.1 микрозиверт (мкЗв)/час за счет К-40

0.05 мкЗв/час (полбанана)

Средний фон по Москве – 0.1-0.2 мкЗв/час (1-2 банана)

Средняя доза по планете – 2.4 мЗв/год (24 тыс. бананов)

Доза на высоте – 2-3 мкЗв /час (20-30 бананов)

«Рентген» – 0.1-5 мЗв (1 – 50 тыс. бананов)

Достоверно выявленная связь «доза-эффект» –
100 мЗв (1 000 000 бананов)

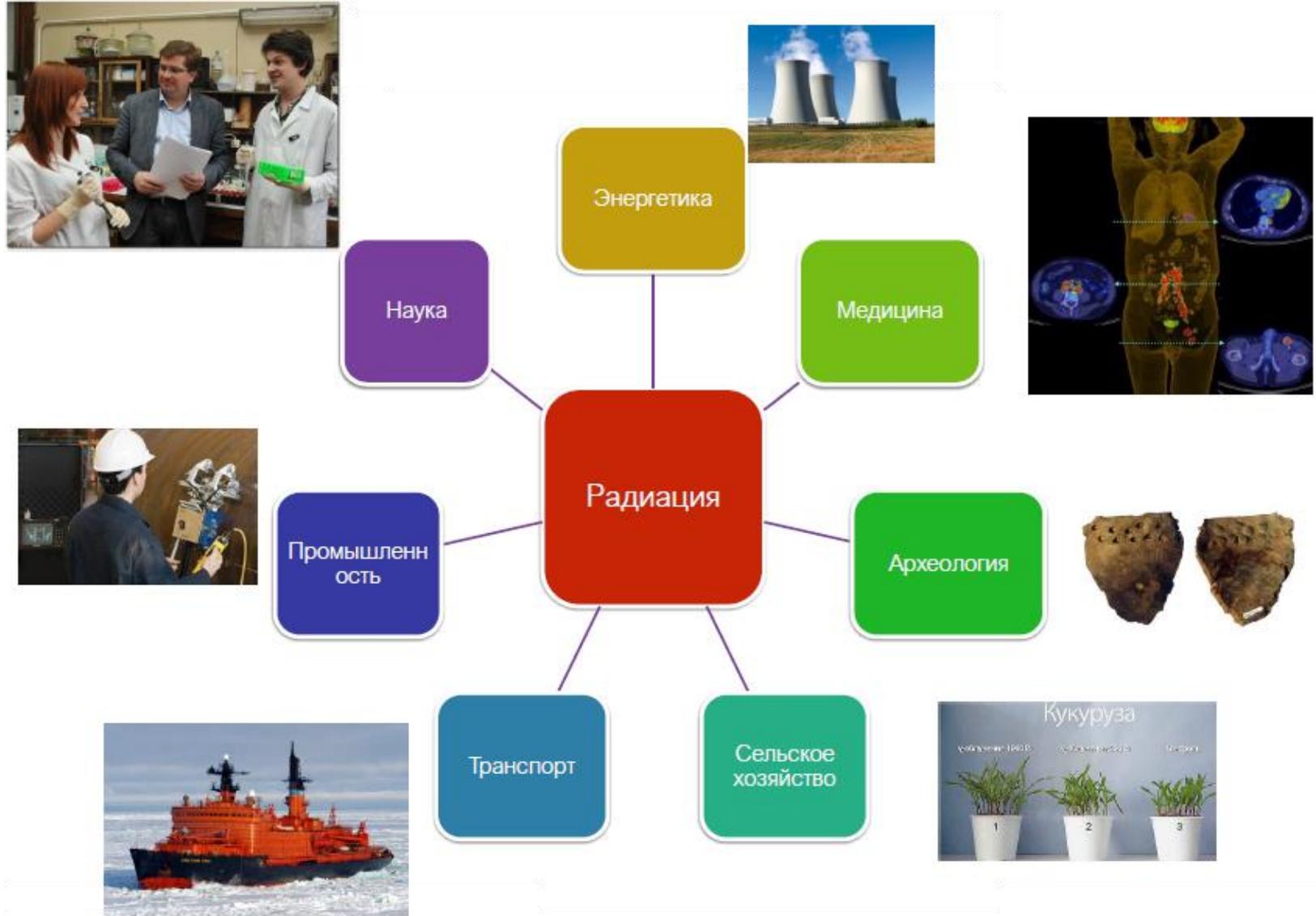


ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ДОЗА, ПОЛУЧАЕМАЯ ЧЕЛОВЕКОМ В ТЕЧЕНИЕ ГОДА, мЗв

Источник	Среднемировая доза	Типичный диапазон
Космическое излучение	0,38	0,3-1
Гамма-излучение Земли	0,48	0,3-0,6
Ингаляции (^{222}Rn , ^{220}Rn и продукты их распада)	1,3	0,2-10
Внутреннее облучение	0,24	0,2-0,8
Все природные источники	2,4	1-12,4
Медицинское облучение	0,4	0-1,6
Глобальные выпадения	0,005	
Профессиональное облучение	0,0005	
Загрязнение территорий	0,002	
Все искусственные источники	0,4	0-1,6
Всего	2,8	1-14



ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ



Этап 1. Исследования в области радиационной стойкости и создание научно-технических основ РХТ (1900 – 1960 г.г.):

- изучение механизма и закономерностей поведения материалов в мощных радиационных полях и создания новых радиационно-стойких материалов;
- накопление информации о конечных результатах воздействия излучений высокой энергии на различные химические соединения;
- установление влияния химического строения и структуры органических и неорганических материалов на радиационную стойкость и особенности протекающих в таких системах радиационно-химических процессов;
- классификация различных видов материалов по степени чувствительности к воздействию ионизирующих излучений, в том числе:
 - а) металлы и сплавы** – материалы этой группы обладают максимальной стойкостью к воздействию ИИ (радиационная стойкость более 100 МГр);
 - б) керамические и композиционные материалы** – по степени чувствительности к действию ИИ этот класс материалов занимает промежуточное положение между металлами и сплавами и органическими соединениями (радиационная стойкость изменяется от 10 до 100 МГр);
 - в) органические соединения и полимеры** – наименее стойкие материалы (радиационная стойкость изменяется от 10 кГр до 1 МГр).

Этап 2. Разработка, создание и внедрение в промышленность различных радиационно-химических технологий и процессов (1960 г. – по настоящее время), в том числе:

1. Радиационная полимеризация и сополимеризация мономеров и олигомеров на поверхностях. Радиационное отверждение покрытий на металлических и древесных изделиях, получение гранулированных удобрений с полимерным покрытием.

В гомогенных системах – синтез полиакриламида, полиэтилена и др. В гетерогенных системах (например, в древесине, бетоне, туфе) – получение бетонно-полимерных, древесно-полимерных и других изделий, обладающих термической и химической стойкостью, ценными механическими и другими свойствами, позволяющими эффективно использовать их в строительстве.

2. Радиационное сшивание полимеров - например, для получения проводов и кабелей с термостойкой полиэтиленовой изоляцией, термически и химически стойких полиэтиленовых труб и других санитарно-технических изделий, заменяющих металлические изделия в системах горячего водоснабжения и т.д.

3. Радиационная вулканизация эластомеров - например, детали автомобильных шин, силоксановые самослипающиеся термостойкие изоляционные материалы и др.

Этап 2. Разработка, создание и внедрение в промышленность различных радиационно-химических технологий и процессов (1960 г. – по настоящее время), в том числе:

4. **Радиационно-химический синтез** - хлорирование, сульфохлорирование, окисление, сульфоокисление, теломеризация углеводородов и др.

5. **Радиационная деструкция** - например, фторорганических полимеров с целью получения добавок к смазочным веществам, целлюлозы в отходах лесной и деревообрабатывающей промышленности и отходов сельского хозяйства, в частности, для получения кормовых добавок.

6. **Радиационное обеззараживание и очистка природных и сточных вод, твердых отходов и отходящих газов.**

7. **Радиационное модифицирование неорганических материалов (полупроводников, катализаторов и др.).**



ТРИ СТАДИИ РАДИОЛИЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

На первой стадии (физической) энергия первичного излучения перераспределяется между вторично заряженными частицами. Эти частицы при взаимодействии с электронами атомов приводят к возбуждению и ионизации новых молекул веществ.

На второй стадии (физико-химической) химически активные заряженные ионы и незаряженные осколки ядер реагируют между собой и с другими молекулами с большой скоростью. В результате вторичных реакций образуются новые активные частицы (свободные радикалы, ионы).

На третьей стадии (химической) происходят реакции, приводящие к образованию молекул нового вещества (радиационно-химический синтез).

Радиационно-химический процесс характеризуется радиационным выходом G , равным числу превратившихся (или образовавшихся) молекул вещества на 100 эВ поглощенной энергии. Для обычных реакций выход G составляет от 1 до 20 молекул.

В цепных радиационно-химических процессах излучение играет роль инициатора, поэтому радиационный выход достигает большой величины $G = 10^3 — 10^6$ 1/100эВ

Скорость инициирования не зависит от температуры и легко регулируется посредством изменения мощности поглощенной дозы излучения.

Возможность их проведения при более низких давлениях и температурах и при меньшем числе технологических стадий.

Отсутствие химических инициаторов и катализаторов приводит к уменьшению токсичности, взрыво- и пожароопасности и позволяет получать материалы с более высокой степенью чистоты.

1. Большие капитальные затраты.
2. Высокие эксплуатационные расходы.
2. Психологический фактор (радиофобия).
3. Активация целевого продукта.
4. Однородность радиационного поля
5. Выполнение правила "электронного равновесия"

Путём проведения физических, химических и биологических процессов, инициированных воздействием ионизирующих излучений, получать новые материалы, осуществлять модификацию эксплуатационных свойств существующих материалов, решать экологические проблемы и проч.

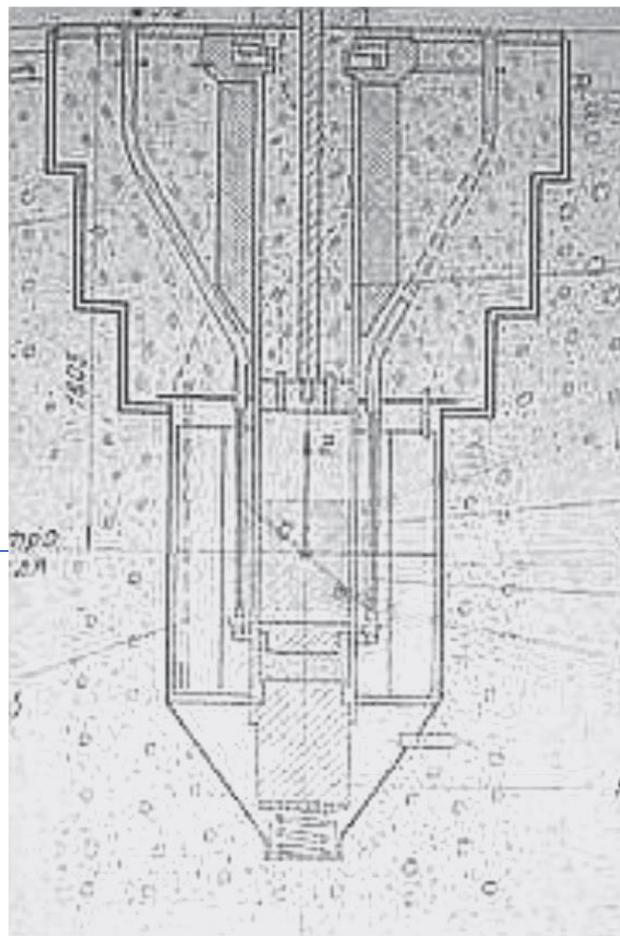
ИСТОЧНИКИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

1. Исследовательские и технологические радиоизотопные установки с использованием гамма-излучения изотопов ^{60}Co и ^{137}Cs .
2. Ядерные реакторы с использованием встроенных в реактор радиационных контуров.
3. Установки с использованием отработанных тепловыделяющих элементов ядерных реакторов (ТВЭЛы).
4. Рентгеновские установки.
5. Электронные ускорители.
6. Ускорители тяжёлых ионов.

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАДИОИЗОТОПНАЯ УСТАНОВКА



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ РАДИОИЗОТОПНАЯ УСТАНОВКА



Неподвижный блок

Каналы облучателя

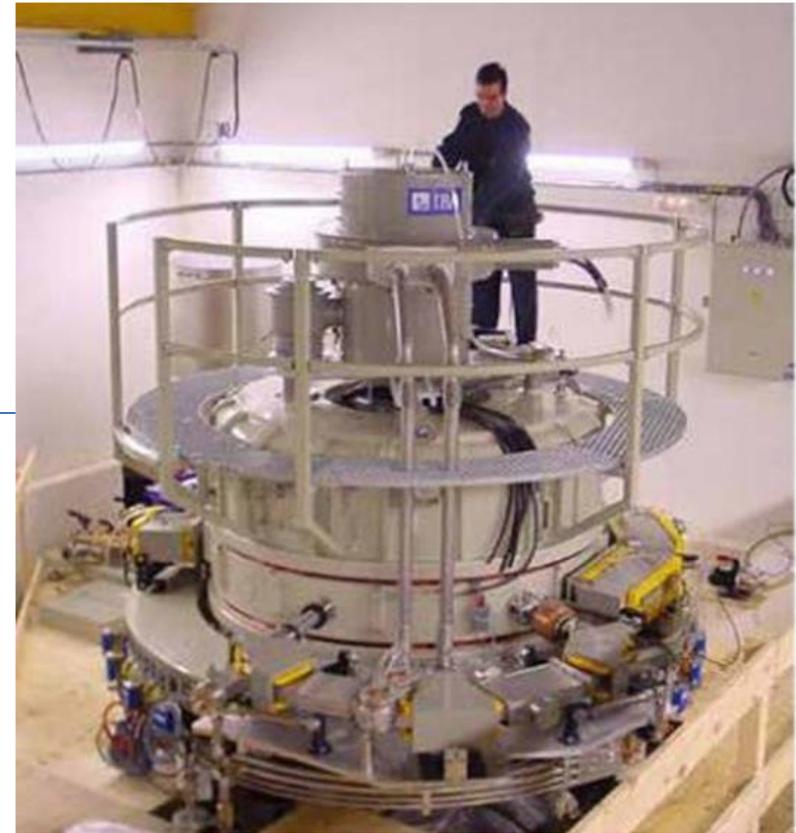
Облучаемый объем

Внешний вид и схема уникальной научной установки «Гамматок»

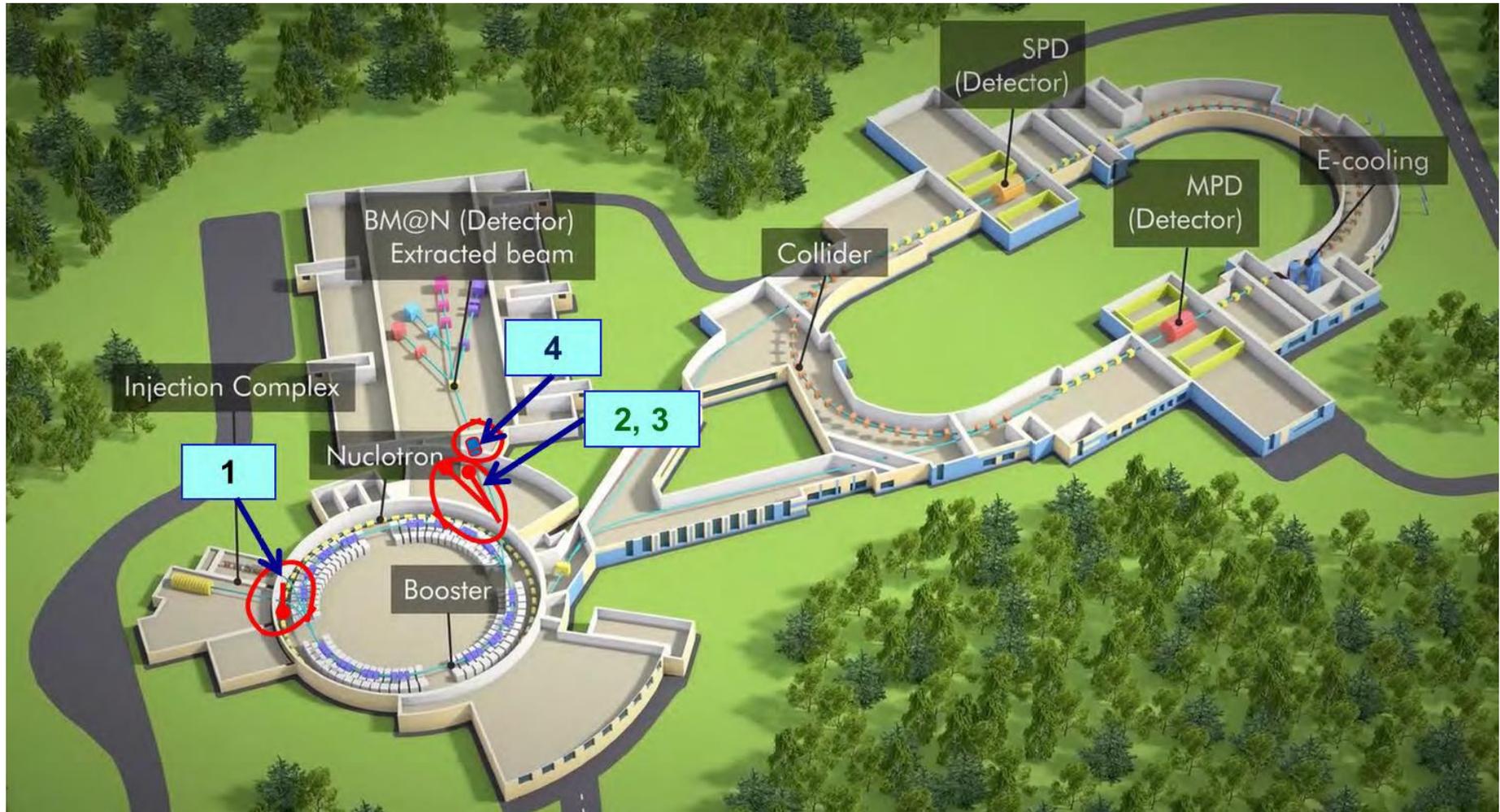
РЕАКТОР ВВР-Ц



УСКОРИТЕЛИ ЭЛЕКТРОНОВ



УСКОРИТЕЛИ ТЯЖЁЛЫХ ИОНОВ



1 – Станция облучения короткопобежными ионами, «техническая»

4 – Станция для исследований в области ядерной энергетики

2, 3 – Станции облучения длиннопобежными ионами «техническая» и «биологическая»

УСКОРИТЕЛИ ТЯЖЁЛЫХ ИОНОВ

НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПЛАНИРУЕМЫЕ К РЕАЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ КОМПЛЕКСА NICA



УСКОРИТЕЛИ ТЯЖЁЛЫХ ИОНОВ

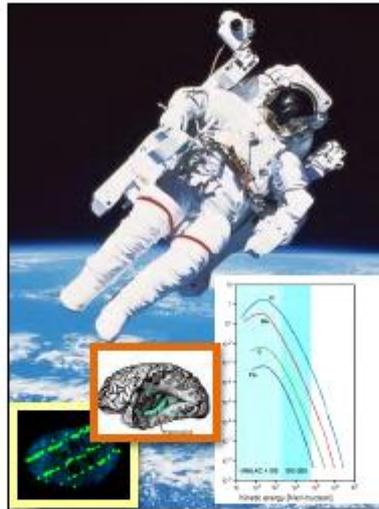
НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПЛАНИРУЕМЫЕ К РЕАЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ КОМПЛЕКСА NICA

Исследования для задач радиационной медицины (радиотерапия и диагностика, радиохирургия и др.)



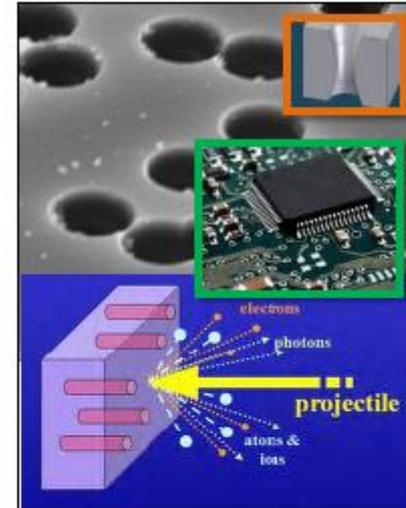
От ^1H до ^{20}Ne
70-400 МэВ/нуклон

Радиационная безопасность в (дальнем) космосе (оценка радиационного риска, биофизика, радиобиология и др.)



От ^1H до ^{56}Fe
100-10000 МэВ/нуклон

Радиационное материаловедение (радиационная стойкость, взаимодействие ионов с веществом, ионно-трековые технологии и др.)



Различные виды ионов с энергиями от десятков до сотен МэВ/нуклон

ТЕСТИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ

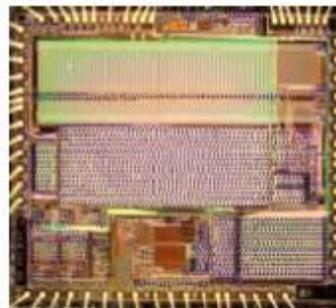


Задачи обеспечения стойкости электронных устройств к воздействию единичных событий с использованием существующих и перспективных средств тестирования

1. Качественные требования для применения микросхем в космической отрасли.
2. Испытания на стойкость к единичным эффектам (SEE) с использованием ускорителей тяжелых ионов.
3. Совместное использование ускорителей тяжелых ионов и лазеров.
4. Новые испытательные стенды на базе ускорительного комплекса NICA.



A. Smolin et al. JSC "SPELS"



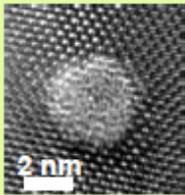
Идентификация чувствительных областей



ШИРОКИЙ КРУГ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Радиационные эффекты

- формирование треков
- изменения, вызванные пучком
- радиационная стойкость
- процессы десорбции
- распыление



Требования

Виды облучения

- разные виды ионов
- разные энергии
- разные условия

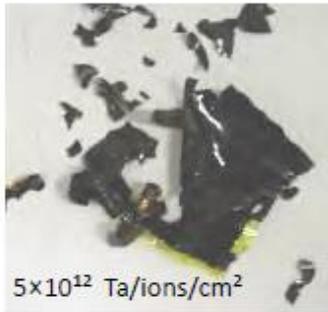
Характеризация

- микроскопия
- спектроскопия
- in-situ / онлайн

УСКОРИТЕЛИ ТЯЖЁЛЫХ ИОНОВ

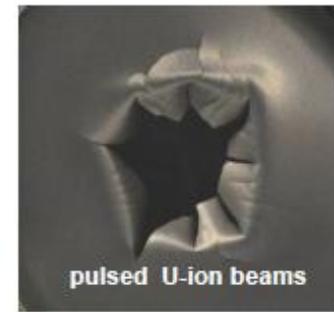
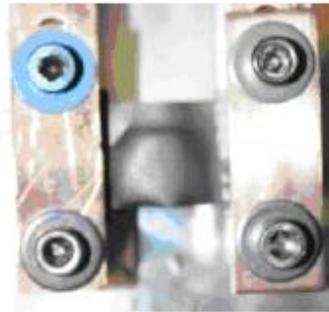
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ РАДИАЦИОННЫХ УСЛОВИЯХ

Предельно допустимые дозы, срок службы и надёжность функциональных материалов



5×10^{12} Ta/ions/cm²

polymer foil

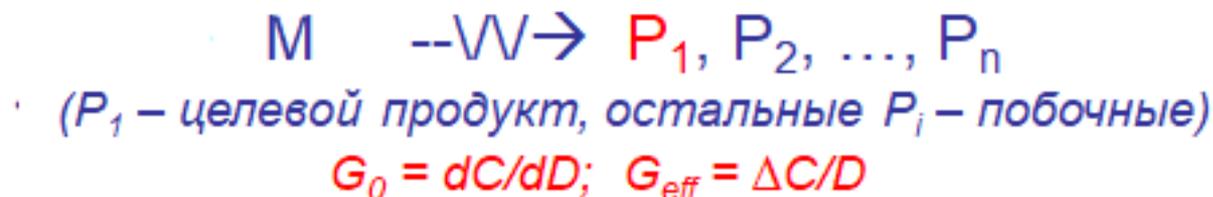


pulsed U-ion beams

carbon-based targets

- материалы в ядерных установках (элементы реакторов, контейнеры для радиоактивных отходов, ...)
- ускорители большой мощности (CERN, FAIR, ESS, ...)
Примеры: коллиматоры, мишени и т. д.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ



Эффективность: большие величины $G(P_1)$

Селективность: $G(P_1) \gg G(P_i)$ ($i \neq 1$) (для полимеров может иметь не химический, а пространственный смысл)

$G = 1 - 10$ молек./100 эВ ($10^{-7} - 10^{-6}$ моль/Дж) – для нецепных реакций;

$G > 10$ (часто $\gg 10$ молек./100 эВ) возможны **только для цепных химических реакций**, инициируемых излучением

При $G = 5$ и $D = 100$ кГр макс. степень конверсии (доля измененных молекул)
Низкомолекулярные соединения ($M \sim 100$) $\sim 0.5\%$

Полимеры ($M \sim 10^5$) $\sim 50\%$ («макромолекулярный эффект» в радиационной чувствительности)

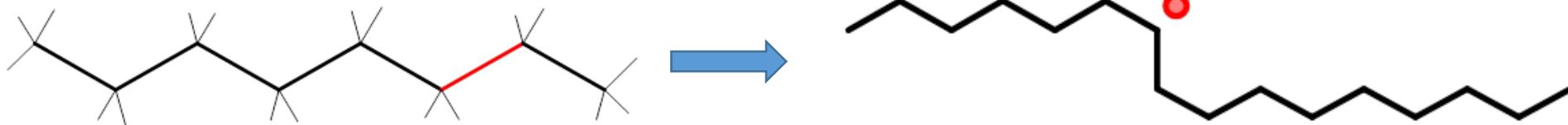
Вывод: наиболее потенциально привлекательны технологии радиационно-химического модифицирования полимеров и технологии, основанные на цепных процессах (напр., полимеризации)

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ

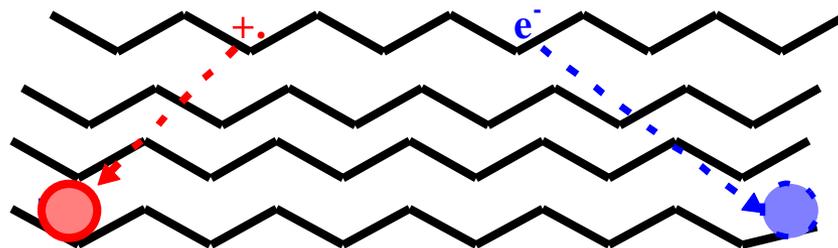
- Возможность образования делокализованных состояний («дырки», возбуждения) с последующей локализацией на структурных и химических дефектах
- Влияние микроструктурной неоднородности на перенос заряда и возбуждения (роль межфазных границ)
- Большая роль пострадиационных процессов; связь кинетики реакций активных частиц с релаксационным спектром
- ***Возможность значительных изменений структуры и свойств при «обычных» величинах G***

СЕЛЕКТИВНОСТЬ И «ДАЛЬНОДЕЙСТВИЕ» ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ

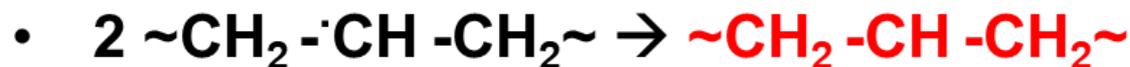
Селективность – это преимущественный разрыв определенных химических связей; локализация первичных радиационно-химических эффектов в определенных микрообластях организованных полимерных систем



Эффекты «дальнодействия»: миграция «дырки», электрона и возбуждения на большие расстояния в полимерных матрицах до реакции (*первичный физический акт и первичный химический акт разделены в пространстве*)

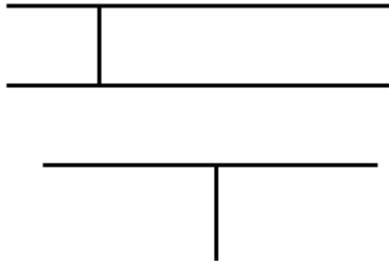


МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ



ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА

Н-сшивание (поперечное)



Деструкция



У-сшивание

(на концевых группах)

Основные методы определения сшивания и деструкции:

Золь-гель- анализ

Определение модуля упругости

Импульсный ЯМР (прямой)

Радиационно-химические выходы сшивания **G(X)** и деструкции **G(S)**

ВЛИЯНИЕ СШИВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Свойство	Сшивание	Деструкция
Растворимость	снижается	увеличивается
Модуль упругости	увеличивается	снижается
Электрофизические характеристики	улучшаются (стабилизируются)	ухудшаются
Теплостойкость	увеличивается	снижается
Газопроницаемость	снижается	увеличивается
Способность к биоразложению	снижается	увеличивается

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Понятие

«радиационная стойкость» имеет строгий смысл только применительно к определенному свойству материала (механика, оптика, газовыделение...)

Примерный список дан в порядке снижения чувствительности (увеличения «стойкости») сверху вниз

«Чувствительные»	«Стойкие»
Полиизобутилен	Полиамиды
Политетрафторэтилен	Полиэтилакрилат
Полиоксиметилен	Полиэфируретан
Полиметилметакрилат	Полиэтилентерефталат
Полипропилен	Полистирол
Целлюлоза	
Полиэтилен	
Полидиметилсилоксан	
Полиэтиленоксид	
Поливинилхлорид	
Поликарбонат	

РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ. ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

- **Преимущества:**
- Универсальность (возможность модифицирования широкого круга полимеров различной химической структуры)
- Чистота продукта и экологическая чистота процесса («безреагентные» технологии – нет необходимости использовать инициаторы, сшиватели и пр.) **(особенно важно для медицины)**
- Твердофазные технологии при обычной температуре (нет необходимости использовать растворители и высокие температуры)
- Нанометровое разрешение **(литография)**
- **Проблемы:**
- Высокая стоимость оборудования **(частичное решение: новые экономичные и компактные ускорители)**
- Требования к квалификации персонала (риски)
- Ограничения по массе (толщине) облучаемого материала **(частичное решение: новые ускорители высоких энергий)**

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ. ВАРИАНТЫ

1. Объемное модифицирование :

радиационное сшивание макромолекул

- типичные дозы 20 – 250 кГр
- формирование сетчатых структур (возможна реализация в растворе – *гидрогели*)
- увеличение прочности, термостойкости, формостабильности, электрических характеристик
- снижение растворимости

радиационная деструкция макромолекул

- дозы 50 – 1000 кГр
- снижение прочности, увеличение растворимости (возможность вторичной переработки)

2. Поверхностное модифицирование: окисление и прививочная полимеризация

- дозы 2 – 20 кГр
- повышение адгезионных характеристик, увеличение гидрофильности, биосовместимость

3. Модифицирование смесей полимеров и композитов («межфазное сшивание»)

ПРИМЕРЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ. ЧАСТЬ I

1. Радиационное модифицирование кабельной изоляции

Цель: улучшение электрофизических свойств и теплостойкости

Материалы: полиэтилен, ПВХ

Физико-химические основы: поперечное сшивание макромолекул

Реализация: ускорители электронов средних энергий (0.5 – 2 мэВ)

2. Получение термоусаживающихся материалов (пленка, ленты, трубки)

Цель: получение термоусаживающихся материалов для различных применений

(упаковка продуктов и изделий, изоляция соединений, защита трубопроводов и др.)

Материалы: полиэтилен, некоторые сополимеры

Физико-химические основы: «эффект памяти» (радиационное сшивание → нагрев до плавления кристаллитов → двухосная ориентация → охлаждение в напряженном состоянии)

Реализация: ускорители электронов различных энергий (0.3 – 5 мэВ)

ПРИМЕРЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ. ЧАСТЬ II

3. Получение радиационно-сшитого пенополиэтилена

Цель: получение материала с хорошими теплоизоляционными и влагозащитными свойствами

Материал: полиэтилен

Физико-химические основы: поперечное сшивание макромолекул с целью увеличения вязкости расплава (важно при порообразовании)

Реализация: ускорители электронов средних энергий (0.5 – 2 мэВ)

4. Радиационная вулканизация эластомеров

Цель: бессернистая или малосернистая вулканизация каучуков

Материалы: каучуки различных типов (диеновые, силоксановые, сополимерные)

Физико-химические основы: поперечное сшивание (возможны комбинированные «терморadiационные» варианты)

Реализация: ускорители электронов различных энергий (0.5 – 10 мэВ), изотопные источники

(в Японии до 90% шин вулканизуется радиационным путем)

ПРИМЕРЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ. ЧАСТЬ II

5. Радиационная прививочная полимеризация

Цель: повышение адгезии, получение разделительных мембран, сорбентов и др.

Материалы: полиолефины, полиэтилентерефталат + мономеры (акриловая кислота, акриламид, винилпирролидон)

Физико-химические основы: прививочная полимеризация в двух вариантах (под пучком и в **пострадиационном режиме**)

Реализация: ускорители электронов низких и средних энергий (0.2 – 1 мэВ)

6. Получение композиционных материалов (дерево - полимер, бетон – полимер)

Цель: получение высокопрочных и износостойких материалов (паркет, ламинат), влагонепроницаемых материалов и др.

Материалы: матрица (неорганика, дерево) + мономеры, матрица + полиэтилен

Физико-химические основы: радиационная полимеризация, радиационное сшивание

Реализация: ускорители высоких энергий (2 – 10 мэВ), изотопные источники

ПРИМЕРЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ. ЧАСТЬ III

5. Радиационная прививочная полимеризация

Цель: повышение адгезии, получение разделительных мембран, сорбентов и др.

Материалы: полиолефины, полиэтилентерефталат + мономеры (акриловая кислота, акриламид, винилпирролидон)

Физико-химические основы: прививочная полимеризация в двух вариантах (под пучком и в **пострадиационном режиме**)

Реализация: ускорители электронов низких и средних энергий (0.2 – 1 мэВ)

6. Получение композиционных материалов (дерево - полимер, бетон – полимер)

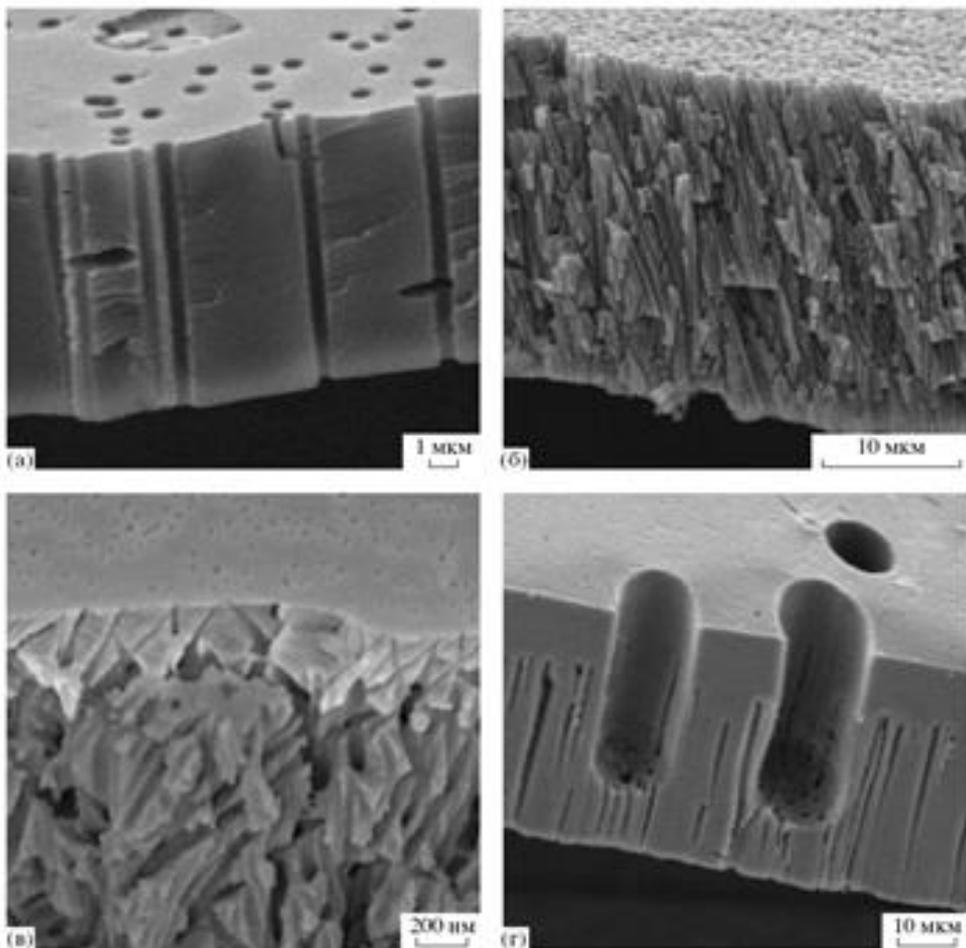
Цель: получение высокопрочных и износостойких материалов (паркет, ламинат), влагонепроницаемых материалов и др.

Материалы: матрица (неорганика, дерево) + мономеры, матрица + полиэтилен

Физико-химические основы: радиационная полимеризация, радиационное сшивание

Реализация: ускорители высоких энергий (2 – 10 мэВ), изотопные источники

ИОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ (ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН)



- Трековые мембраны различной структуры, (СЭМ-изображения)
 - (а)– мембрана с цилиндрическими параллельными каналами
 - (б) - микрофильтрационная ($d \sim 200$ нм)
 - (в) –асимметричная ультрафильтрационная
 - (г) – «колодцы» с пористым дном

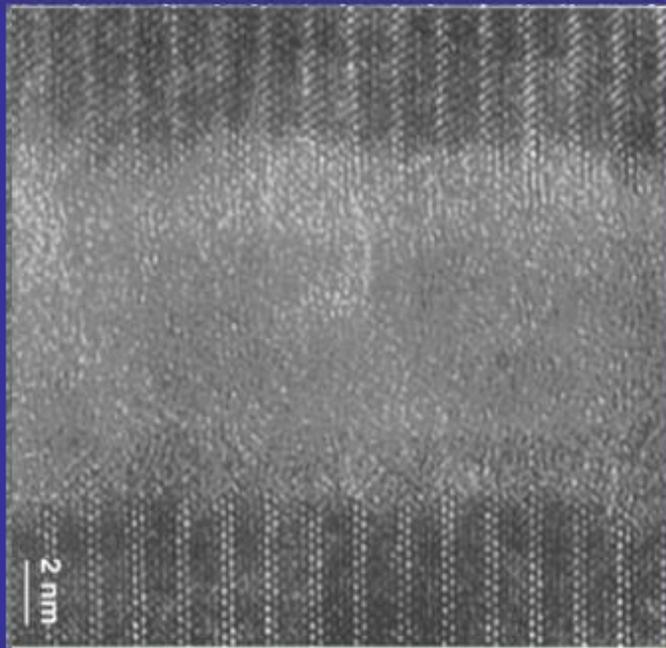
[данные группы П.Ю. Апеля:
P.Yu. Apel et al., *Nucl. Instr. Meth Phys. Res. B*, 2003, **209**,329; *ibid*, 2003, **208**, 11]

возможность получения пор различной формы с $d = 10$ нм – 10 мкм
управление : 1) физические параметры (ЛПЭ, интенсивность); 2) режим травления; 3) химическая и фотохимическая обработка перед травлением

ЛАТЕНТНЫЕ ТРЕКИ ЧАСТИЦ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕКА ИОНА

high-Tc superconductor



ion projectile of 1 GeV

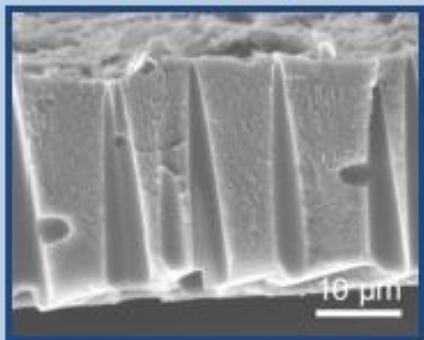
10% velocity of light



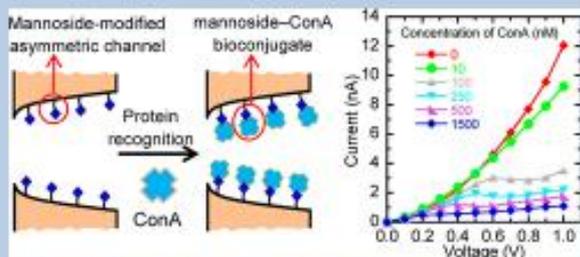
track length $\sim 100 \mu\text{m}$

ИОННО-ТРЕКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Нанопоры



Biomolecular recognition and gating of synthetic ion channels

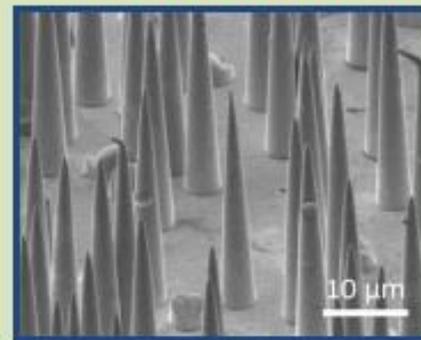


Ali, Nasir, Ramirez, Cervera, Mafe et al *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117 (35), 18234

Применение в качестве мембран, фильтров, модельных систем для биологических каналов, биосенсоров, ...

Электроосаждение

Нановолокна



Metals: Au, Ag, Pt, Co, Ni, Cu...

Semimetals: Bi, Sb

Semiconductors: Bi_2Te_3 , Cu_2O , ZnO

Применение в электронике, плазмонике, сенсорике, термоэлектрике, расщеплении воды ...

ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

- Ультрафильтрационная очистка плазмы крови (плазмаферез)

Другие биомедицинские приложения

Культивация клеток

Изучение клеточной активности

Очистка деионизированной воды для микроэлектроники

Ультрафильтрация напитков

Аналитические приложения

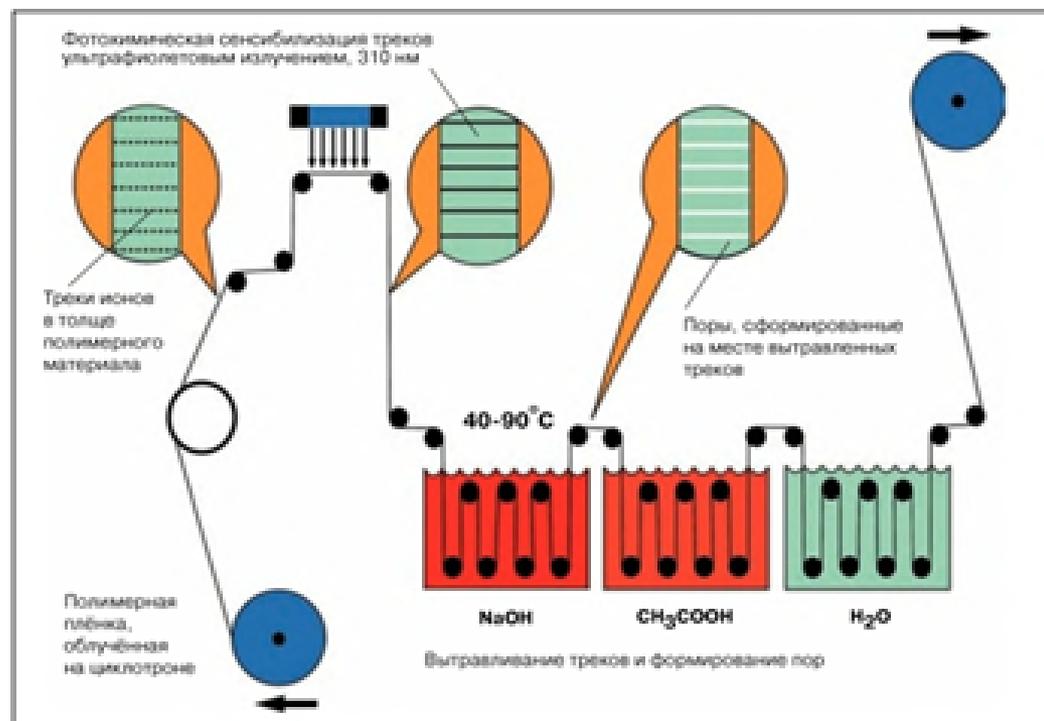
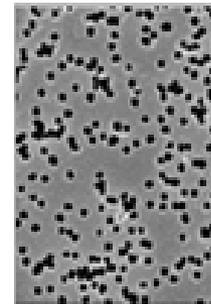


Схема технологической установки для получения трековых мембран для плазмафереза (ожидаемая производительность – до 1 млн м² мембранной пленки в год)

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

- **Трековые мембраны – «заготовки»:**
 - шаблоны для нанопроводов (электроосаждение металлов, каталитическое осаждение)
 - прекурсоры функциональных мембран (полимеризация функциональных мономеров в нанопорах)
 - получение smart materials, («сенсорные» полимерные гели в порах трековых мембран)

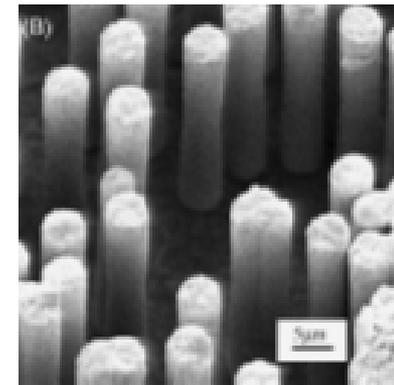
Diameter: 200 nm
Height: 12 μm



Ion Track Membrane



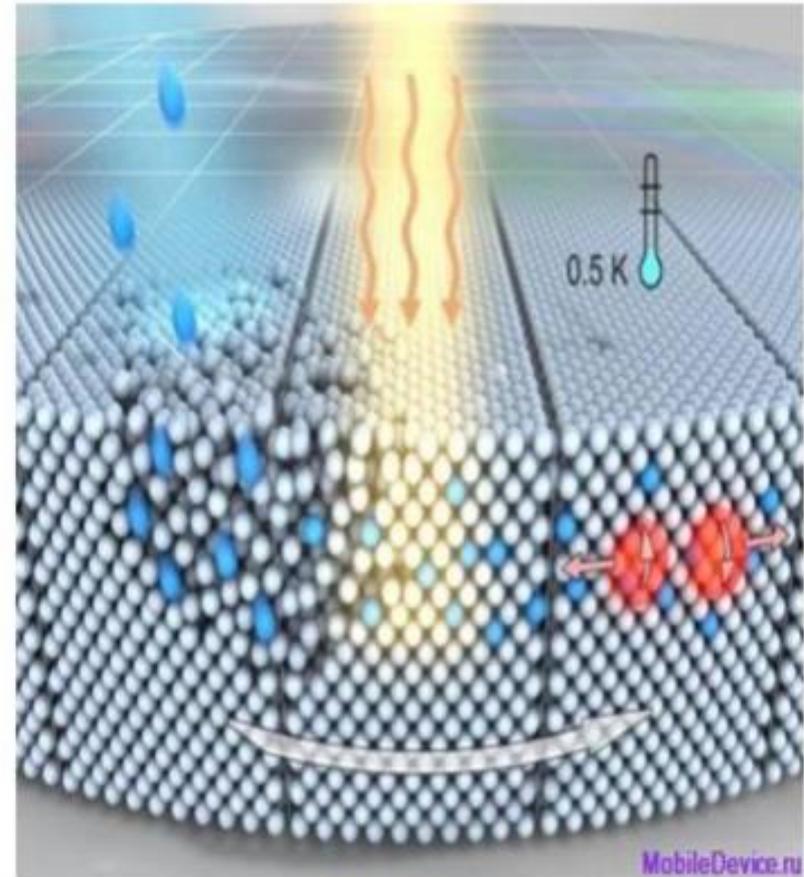
Copper Wires



Медные нано- (вверху) и микро-(внизу) проволоки, сформированные в каналах трековых мембран (A.G. Chmielewski et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, 265, 339; P.Yu. Apel et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2003, 208, 11)

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ И ЯДЕРНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ

- Ионная имплантация — введение атомов примесей в поверхностный слой пластины, бомбардировкой его поверхности пучком ионов с высокой энергией (10—2000 КэВ).
- Нейтронно-трансмутационное легирование - легирующие примеси не вводятся в полупроводник, а образуются из атомов исходного вещества в результате ядерных реакций, вызванных облучением исходного вещества нейтронами
- Термодиффузия
 1. Осаждение легирующего материала
 2. Термообработка
 3. Удаление легирующего материала



MobileDevice.ru

ЯДЕРНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ

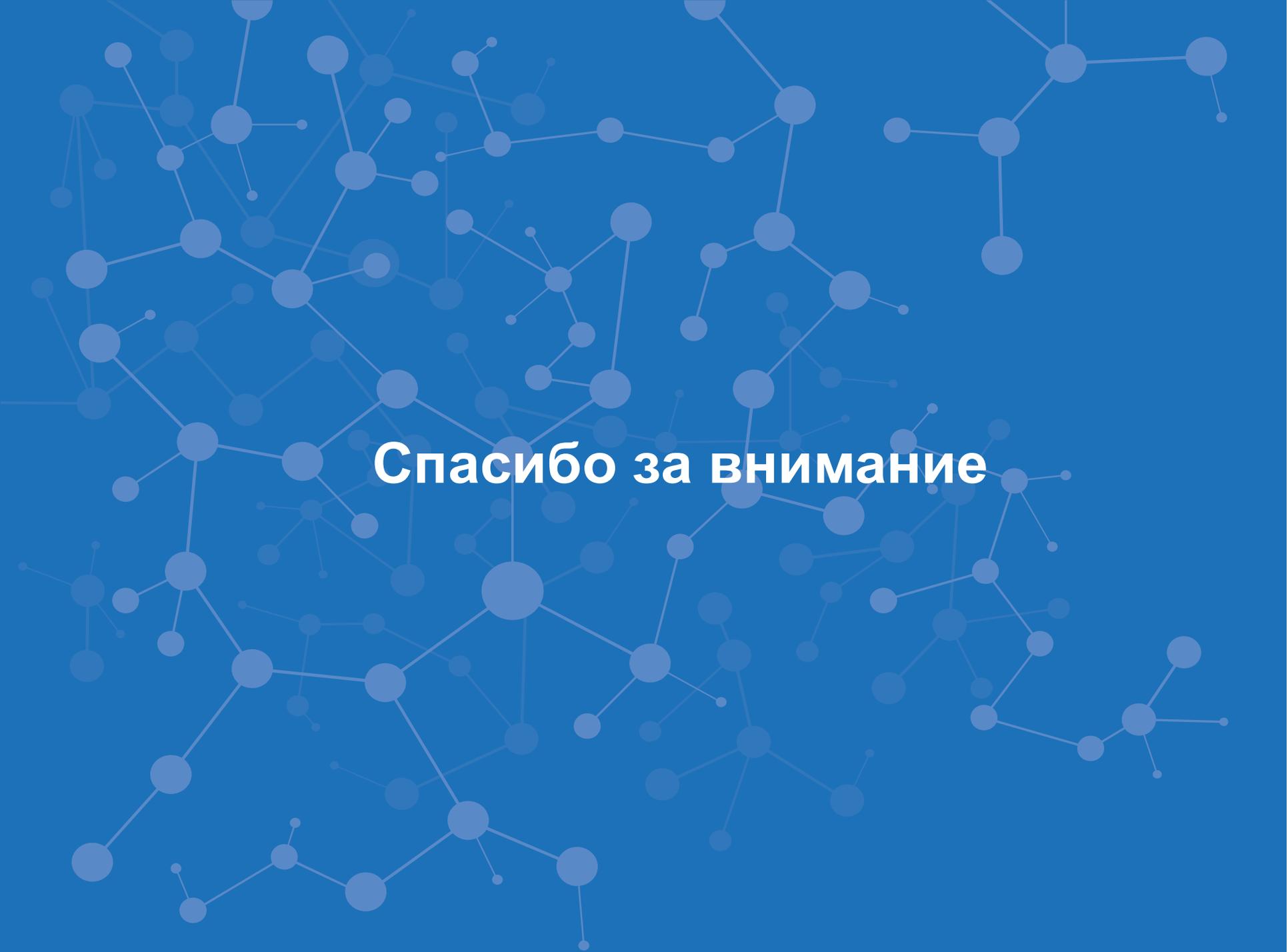


Resistivity (Ωcm)	Dopant conc. (10^{13} atoms/ cm^3)	Ppba Phosphorus	Neutron dose (10^{16} cm^{-2})
30	14.5	2.9	86
100	4.3	0.85	24
200	2.1	0.42	10
300	1.4	0.28	7
500	0.85	0.17	4
1000	0.45	0.086	2

Table 1: Phosphorus doping concentrations and corresponding neutron doses required to introduce the phosphorous in the typical resistivity range of NTD silicon.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Радиацию придумал и создал человек	Да	Нет
Радиация – это всегда плохо	Да	Нет
Человек не может чувствовать радиацию	Да	Нет
Радиоактивные вещества светятся	Да	Нет
От радиации можно защититься свинцом	Да	Нет
Можно разделить атом?	Да	Нет
Изотопы можно определить титрованием	Да	Нет
Ядро атома содержит только протоны?	Да	Нет
Масса ядра всегда постоянна?	Да	Нет
Атом, который содержит в своём ядре 100 нуклонов, может вступить в реакцию деления	Да	Нет
Альфа-частица – это ядро атома гелия	Да	Нет



Спасибо за внимание