

К-959

24/4-72

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

1368/2-72

P14 - 6315



А.М.Кучер, Ю.Э.Пенионжкевич, Н.Г.Флеров

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
И ВЫХОДА ФТОРА-18 ИЗ ТЕФЛОНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕЙТРОНОВ
И ГАММА-КВАНТОВ

ЛИТЕРАТУРА ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

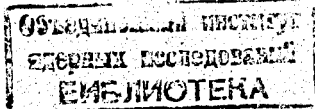
1972

P14 - 6315

А.М.Кучер, Ю.Э.Пенионжкевич, Н.Г.Флеров

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
И ВЫХОДА ФТОРА-18 ИЗ ТЕФЛОНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕЙТРОНОВ
И ГАММА-КВАНТОВ

Направлено в АЭ



В последние годы большое внимание уделяется работам по изучению действий ионизирующих излучений на различные материалы. Повышенный интерес к подобного рода исследованиям объясняется бурным развитием многих отраслей современной техники (космической, реакторной и т.п.), связанных с действием радиационных потоков большой плотности. В настоящее время имеется целый ряд фундаментальных работ, посвященных изучению изменения физических свойств материалов под действием различных видов ионизирующих излучений. Большой интерес представляет исследование радиационного воздействия на различные полимерные материалы, в частности, на фторопласт, который занимает важное место среди других материалов, используемых в современной технике. Широкое использование фторопласта объясняется его значительной химической инертностью и высокой, по отношению к другим полимерным материалам, теплостойкостью (тепловая деструкция тефлона наблюдается лишь при температуре $> 250^{\circ}$). Однако, как показано в работах /1,2,3/, фторопласт не обладает достаточной радиационной стойкостью. Воздействие на фторопласт даже сравнительно небольших доз ядерных излучений приводит к резкому изменению его физико-механических свойств и выделению таких сильнокодирующих агентов как F и HF .

Низкая радиационная стойкость фторопластов по сравнению с другими полимерами (например, полиэтиленом) объясняется их структурными особенностями, в частности, большим углом связей во фторопластах в главной цепи между углеродными или водородными атомами ^{14/}, а также различием в энергиях связи C-F, F-F, и C-H, H-H. Однако до настоящего времени ни одна из многих теорий, предложенных для объяснения механизма реакций, наблюдаемых в облученных полимерах, не в состоянии объяснить все явления, сопровождающие радиационное воздействие. В связи с этим большое значение имеют эксперименты, дающие количественные результаты о действии излучений на полимеры. Такая информация важна как для ряда практических целей, так и для проверки некоторых теоретических представлений. Выделение корродирующих агентов из фторопластов исследовалось в работах ^{12,5/} с использованием химико-аналитических методов определения выхода образующихся при облучении продуктов. Однако подобная методика обладает недостаточной чувствительностью для определения выходов малых количеств данных продуктов, что является весьма существенным при изучении закономерностей образования и выхода различных элементов из материалов под действием радиационных полей небольшой плотности. В настоящей работе изучался вопрос образования и диффузии фтора из тефлона под действием небольших потоков ионизирующего излучения (нейтроны, γ -кванты) ($\approx 10^{10} \frac{\text{част.}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$). Определение образования и выхода свободного фтора осуществлялось методами активационного анализа.

Методика эксперимента

Облучение быстрыми нейтронами (с энергией 14 Мэв) производилось на нейтронном генераторе Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Интенсивность потока нейтронов составляла $10^9 \frac{\text{нейтр}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$. Время облу-

чения образцов было ≈ 1 часа. Облучаемые образцы представляли собой диски диаметром 14 мм, которые в количестве 80–100 штук помещались в специальный дюралюминиевый цилиндр, надеваемый на нейтронопровод, в непосредственной близости от источника нейтронов. В качестве источника нейтронов использовалась тритиевая мишень диаметром 14 мм. Размер тритиевой мишени определял размер облучаемых образцов. Схема эксперимента по облучению образцов на нейтронном генераторе представлена на рис. 1.

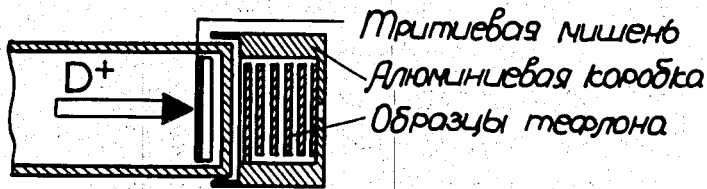


Рис. 1. Схема опыта по облучению тефлоновых образцов нейтронами

Влияние действия γ -квантов на образование и выделение корродирующих агентов из тефлона исследовалось в потоке тормозного излучения линейного ускорителя электронов Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Интенсивность потока γ -квантов составляла $\approx 10^{10} \frac{\text{част}}{\text{см сек}}$. Максимальная энергия γ -квантов была ≈ 20 Мэв. Время облучения образцов – 2 минуты. Облучаемые образцы в количестве 30–40 штук закладывались в алюминиевую кассету, которая помещалась внутри камеры ускорителя в непосредственной близости от медной мишени, в которой образовывалось излучение.

Под действием нейтронов и гамма-квантов на фторопластовый образец происходило образование радиоактивного изотопа F^{18} , являющегося продуктом реакции $F^{19}(n, 2n) F^{18}$ или $F^{19}(\gamma, n) F^{18}$. Поскольку кроме данного изотопа никаких других изотопов, распадающихся с испусканием γ -квантов, в опыте не образовывалось, а сам изотоп F^{18} , имеет удобные для исследования методами гамма-спектрометрии характеристики радиоактивного распада (период полураспада 110 минут, и энергию γ -квантов - 511 кэв), представлялось возможным по этому изотопу определить выход фтора, образующегося во фторопластовых образцах в свободном и связанном состояниях в результате воздействия на них нейтронов и гамма-квантов. С этой целью облученные образцы делились на несколько равных частей по 10-20 штук в каждой в зависимости от их толщины. Одна часть служила для определения количества радиоактивного фтора, образующегося за время облучения. Остальные же образцы помещались в специальные фторопластовые стаканы с притертой пробкой. В стаканы добавлялось $0,5 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$, после чего они, в свою очередь, помещались в медные капсулы с завинчивающейся крышкой (см. рис. 2). Тем самым достигалась необходимая герметизация внутри фторопластовых стаканов. Медная капсула затем нагревалась на масляной бане, температура которой задавалась и поддерживалась постоянной с помощью муфельной печи с автоматическим регулятором температуры, обеспечивающим 5% точность установки температуры в диапазоне от 20 до 250°C . Температура внутри фторопластового стакана измерялась с помощью введенной в него термопары. Термообработка фторопласта происходила при значениях температуры: -50, 100, 150, 200 и 250°C . Время установления заданной температуры колебалось в пределах от 2 до 17 минут в зависимости от температуры. Эта зависимость представлена на рис. 3. Выдержка облученных образцов фторопласта

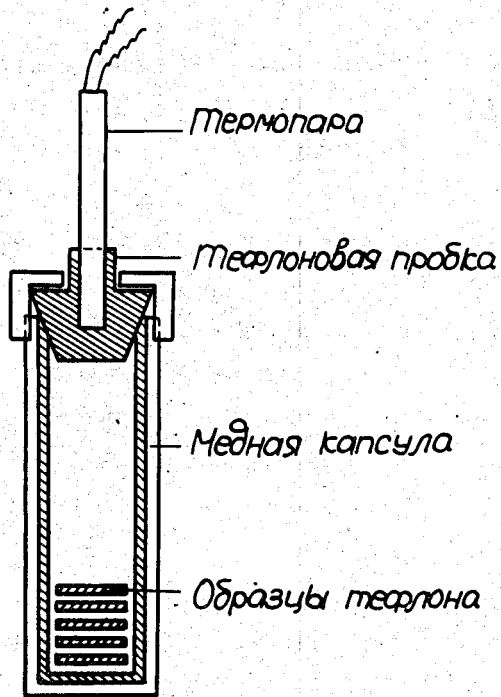


Рис. 2. Эскиз медной капсулы, в которой происходило нагревание образцов тефлона.

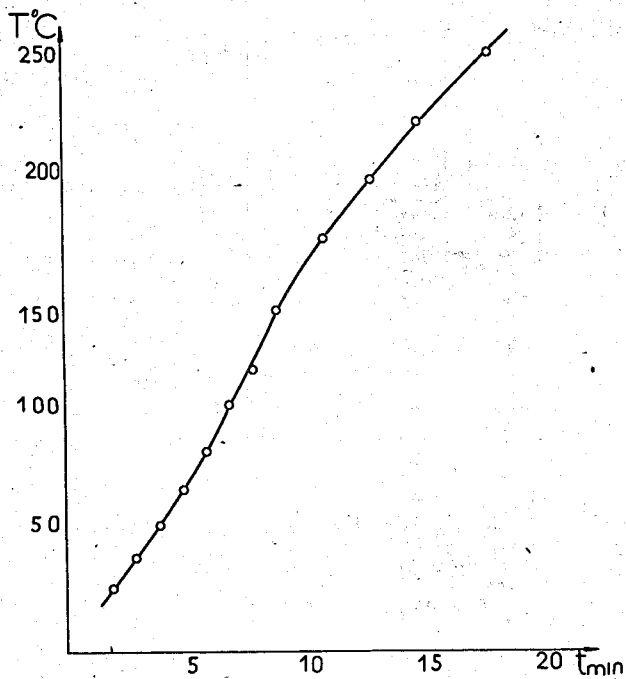


Рис. 3. Зависимость времени установления данной температуры в медной капсуле для разных температур.

в печи при заданной температуре осуществлялась в течение 1 часа. Это время пребывания фторопластовых образцов в водяной бане, как будет показано ниже, оказывается оптимальным для образцов различной толщины, при котором достигается наиболее полный выход образовавшегося в свободном состоянии F^{18} . После выдержки при заданной температуре капсула извлекалась из муфельной печи и охлаждалась до комнатной температуры. После этого из фторопластового стакана извлекалась вода. Для уменьшения потерь фтора, оставшегося в воде на стенках стакана, стенки фторопластового стакана обмывались 1-2 см³ дистиллированной воды. Затем производился обсчет активности, содержащейся в воде, с помощью сцинтилляционного спектрометра. Спектрометр состоял из фотоэлектронного умножителя, сигнал с которого после его усиления катодным повторителем подавался на одноканальный анализатор типа ААДО-1. Пик в энергетическом спектре, соответствующий энергии 511 кэв F^{18} , с помощью дифференциального дискриминатора вырезался из общего спектра и интенсивность его определялась с помощью пересчетного устройства. По отношению интенсивностей счета линии 511 кэв, принадлежащей F^{18} , находящемуся в воде, в которой происходила тепловая обработка фторопласта, к интенсивности счета этой линии, полученной при измерении самого образца, находилось процентное соотношение фтора, вышедшего из образца по отношению к оставшемуся в нем. В связи с тем, что обсчитываемая на сцинтилляционном спектрометре активность F^{18} , содержащегося в воде, не представляла собой точечного источника, была определена средняя эффективность регистрации, на которую поправлялось найденное значение выхода фтора. Стабильность положения гамма-пика, измеренного с помощью одноканального анализатора, была не хуже 1% за 10 часов непрерывной работы и контролировалась в процессе опытов. Эффективность регистрирующей системы составляла 10% для энергии гамма-квантов 511 кэв. Данная методика позволяла определять выход фтора из изучаемых образцов с точностью не хуже 0,5%.

Экспериментальные результаты

В ходе работы были получены данные о выходе F^{18} на разных временных интервалах в зависимости от суммарного времени экспозиции фторопластовых образцов в водяной бане. Эти данные представлены в таблице 1 для двух значений толщин изучаемых образцов. Из анализа этих результатов был сделан вывод о том, что основная часть F^{18} выходит из образцов в течение часа. На основании этого и выбиралось время выдержки образцов в водяной бане. Как видно из той же таблицы, выделение F^{18} из образцов происходит даже через довольно значительное время, прошедшее с момента их облучения. Этот факт может, на наш взгляд, объясняться тем, что структурные изменения в полимере могут продолжаться некоторое время после прекращения облучения, что, очевидно, связано с влиянием остаточных радикалов и действием аккомодированных газов, которые медленно диффундируют к поверхности.

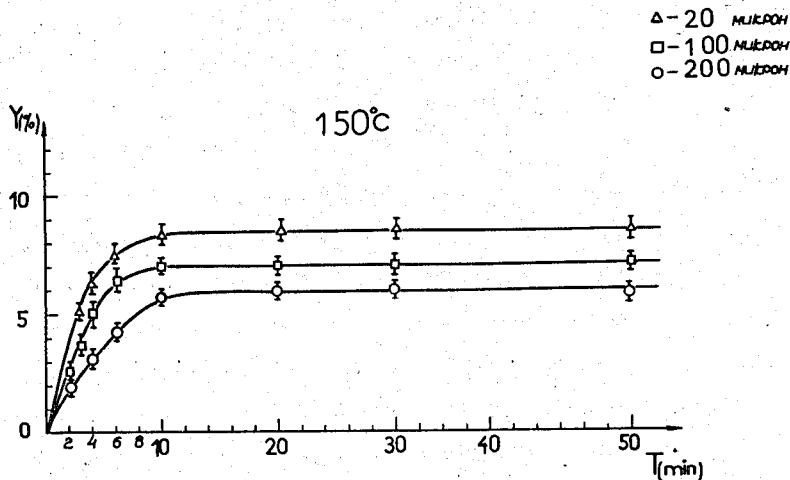


Рис. 4. Зависимость выхода фтора-18 из фторопластовых образцов от времени их экспозиции в водяной бане.

На рис. 4 представлены зависимости выхода F^{18} из фторопластовых образцов толщиной 20, 100, 200 мкм от времени их экспозиции в водяной бане с температурой 150°. Видно, что по истечении 8 минут после начала нагревания образца выходит почти все количество свободного фтора, образовавшегося в результате облучения.

С помощью описанной выше методики были исследованы также зависимости выхода F^{18} от температуры водяной бани и толщины образцов, подвергшихся облучению.

На рис. 5 показана зависимость выхода F^{18} , образующегося при облучении тефлона нейтронами от температуры водяной бани, для разных толщин исследуемых тефлоновых образцов. Из рисунка видно, что с увеличением температуры выход фтора увеличивается и при температуре = 250°, при которой уже происходит разрушение тефлона, достигается насыщение, причем эти зависимости для разных толщин имеют одинаковый вид и незначительно отличаются друг от друга по абсолютной величине. Это может свидетельствовать о том, что процесс захвата диффундирующего фтора молекулой на имеющееся вакантное место, образовавшееся в результате ее деструкции, в данном случае является несущественным. Такая же зависимость выхода F^{18} от температуры, полученная при облучении образцов двух толщин γ - квантами, представлена на рис. 6. Ход полученных зависимостей, как это видно из рисунка, такой же, как и при облучении нейтронами, хотя абсолютное значение выхода F^{18} в случае γ - квантов несколько ниже, чем при облучении нейтронами, что, вероятно, можно связать с большим значением энергии отдачи, сообщаемой ядру при облучении нейтронами.

Полученные результаты показывают перспективность разработанной нами методики для определения с высокой точностью выхода как фтора, так и других газообразных продуктов, (например, Cl^{35} (период полураспада 37 мин, $E_{\gamma} = 1600$ и 2170 кэв)), образующихся в полимерах

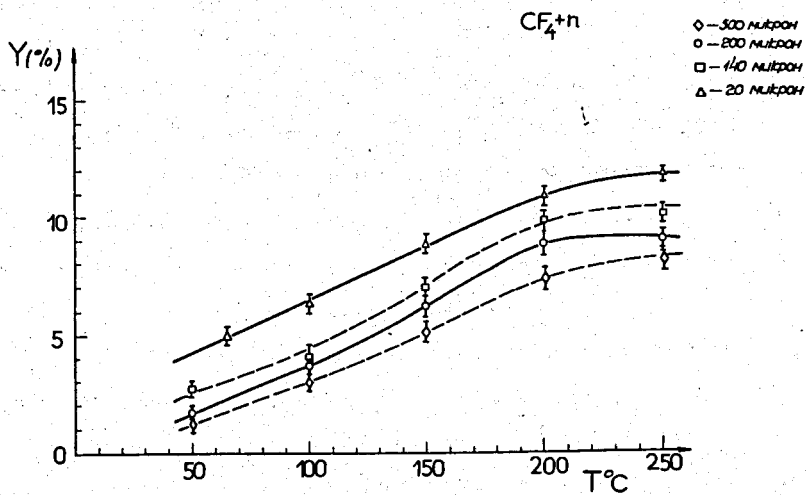


Рис. 5. Зависимость выхода фтора-18 из образцов тефлона, облученных нейтронами, от температуры водяной бани и толщины тефлона.

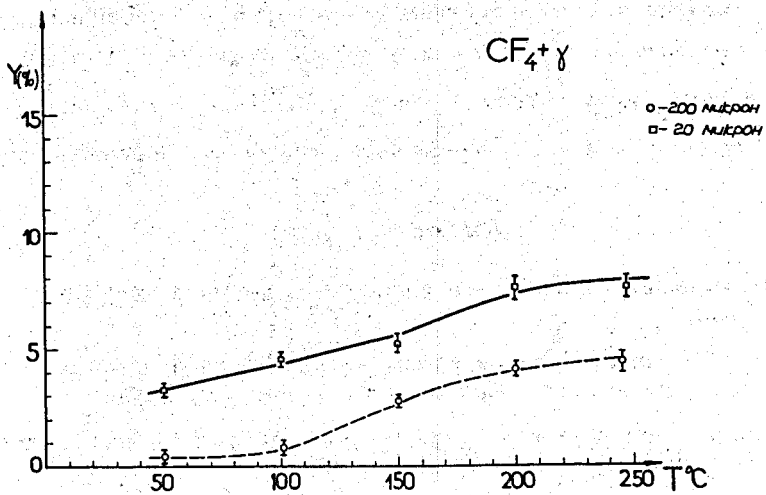


Рис. 6. Зависимость выхода фтора-18 из образцов тефлона, облученных гамма-квантов, от температуры водяной бани и толщины тефлона.

под действием ядерных излучений. На основании полученных зависимостей выхода F^{18} можно делать различные экстраполяции для определения выхода корродирующих продуктов из тефлона в полях ионизирующих излучений. Из экспериментальных данных этой работы можно сделать также и некоторые выводы о механизме реакций, протекающих в полимере при ядерном излучении, однако, этот вопрос требует более подробного исследования с использованием описанной выше методики.

В заключение авторы выражают признательность Г.Н. Флерову за постоянное внимание к работе, а также И.И. Звара и Л.С. Пблаку за ценные советы и замечания в процессе выполнения данной работы.

Литература

1. В.В. Тихомиров. "Полимерные покрытия в атомной технике", Атомиздат, 1965.
2. Ф. Бовей. "Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры", М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959.
3. А. Чарлзби. "Ядерные излучения и полимеры". Перевод с английского. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
4. "Радиационная химия полимеров". Труды симпозиума по радиационной химии полимеров (Москва, ноябрь 1969 г.), Изд-во "Наука", М., 1966.
5. Л.Т. Бугаенко и др. Химические действия ионизирующих излучений. М., ВИНТИ АН СССР, 1958.

Рукопись поступила в издательский отдел
6 марта 1972 года.

Таблица I. Выход фтора-18 на разных временных интервалах в зависимости от суммарного времени экспозиции фторопластовых образцов в водной бане для двух толщин исследованных образцов.

Температура бани 100°C, толщина тефлона 0,2мм Температура бани 150°C, толщина тефлона 0,2мм

| Время выдержки в бане (часов) | Число предш. "бань" | Интенсивность счета линии 511 кэв в воде | Интенсивность счета линии 511 кэв в тефлоне | Относит. выход в % | Время выдержки в бане (часов) | Число предш. "бань" | Интенсивность счета линии 511 кэв в воде | Интенсивность счета линии 511 кэв в тефлоне | Относит. выход фтор-18 в % |
|-------------------------------|---------------------|--|---|--------------------|-------------------------------|---------------------|--|---|----------------------------|
| § I | 0 | 1970 | 78100 | 3,70 | I | 0 | 3160 | 77500 | 6,2 |
| 4 | I | 117 | 54000 | 0,32 | 4 | I | 520 | 55000 | 1,4 |
| 6 | 2 | 118 | 37000 | 0,47 | 6 | 2 | 133 | 38500 | 0,51 |
| 8 | 4 | 51 | 25500 | 0,30 | 8 | 3 | 73 | 27000 | 0,4 |

Температура 100°C, толщина тефлона 0,5мм

Температура бани 150°C, толщина тефлона 0,5мм

| | | | | | | | | | |
|---|---|------|-------|------|---|---|------|-------|------|
| I | 0 | 1430 | 70000 | 3,0 | I | 0 | 2970 | 84000 | 5,2 |
| 2 | I | 200 | 48000 | 0,6 | 2 | I | 435 | 58000 | 1,1 |
| 6 | 2 | 98 | 34400 | 0,42 | 6 | 2 | 110 | 40500 | 0,4 |
| 8 | 3 | 59 | 24000 | 0,36 | 8 | 3 | 68 | 28400 | 0,35 |