

№10

Наукові праці

Видається з грудня 2001 року

Науково-методичний журнал



Серія
«Техногенна безпека»

Випуск 175, 2012
Том 187

Постановою Президії ВАК України від 10.03.2010 року
№ 1-05/2 цей журнал включено до переліку № 112 наукових фахових видань
з технічних наук, у яких можуть публікуватися результати
дисертаційних робіт на здобуття наукових
ступенів доктора і кандидата наук.

(Бюлетень ВАК України. – 2010. – № 4)

ТЕОРИИ И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ РЕНТГЕНОЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК

В работе представлены исследования, позволившие на основе полидисперсных систем с УДЧ в виде пленок увеличить рентгенозащиту изделия и уменьшить вес материала.

Ключевые слова: ультрадисперсные частицы, рентген, пленка, смеси.

В роботі подані дослідження, що дозволили на основі полідисперсних систем з УДЧ у вигляді плівок збільшити рентгенозахист виробу і зменшити вагу матеріалу.

Ключові слова: ультрадисперсні частки, рентген, плівка, суміші.

Studies, which allowed to improve X-ray protection of the product and to decrease the weight of the material on the basis of polydisperse systems with ultrafine particle films, are presented in this work.

Key words: ultrafine particles, X-ray, film, mixtures.

Классический до недавнего времени и самый распространенный до сегодняшнего дня материал для изготовления рентгенозащитной медицинской одежды представляет собой полимерную матрицу, в объеме которой размещается в виде порошка металлический свинец. В качестве матрицы с середины прошлого века чаще всего используется поливинилхлорид (ПВХ). Частицы свинца могут быть дополнительно покрыты тонким слоем полимера (инкапсулированы) для улучшения экологических свойств готового материала.

За примерно сто лет эволюции материалов для рентгенозащитной одежды в разных странах были получены сотни патентов на различные сочетания матриц и отличных от свинца наполнителей, иногда весьма экзотических. Однако по настоящему массовым продуктом остался все же вышеописанный «классический» материал в силу его непревзойденных преимуществ по критерию эффективность – стоимость.

С середины 90-х годов прошлого века в Европе и США наметилась тенденция к отказу от свинецсодержащих материалов вообще и в медицине в частности. Следствием этого стало появление ряда бессвинцовых материалов для медицинских средств рентгенозащиты. В реально представленных на рынке материалах в качестве рентгенопоглощающего наполнителя используются в основном редкоземельные элементы и вольфрам, реже – олово, висмут и некоторые другие элементы Периодической таблицы. Для матрицы чаще всего по-прежнему применяется ПВХ.

В настоящее время для создания веществ радиационной защиты (в стоматологических и нейрохирургических кабинетах) применяют полидисперсные

системы, в состав которых входят ультрадисперсные частицы (УДЧ) размером менее 1 мкм [1-2]. Наличие таких частиц обеспечивает аномальное поглощение рентгеновского и γ -излучений, что уже используется в изготовлении контейнеров для хранения радиоактивных изотопов и средств коллективной и индивидуальной защиты. Однако применение УДЧ сталкивается с трудностями, связанными с их высокой физико-химической активностью и образованием с другими компонентами соединений, что приводит к их неравномерному распределению в объеме. Это снижает степень поглощения излучения по сравнению с ожидаемыми результатами.

Проведенные исследования позволили устранить эти недостатки путем введения в полидисперсные смеси порошков инертного к ним растворителя. Оптимальное соотношение масс полидисперсной смеси и растворителя способствует физико-химической активации, результатом которой является лавинообразное возникновение разуплотненных структурных ансамблей сольватов и кристаллосольватов. Кроме того, растворитель в этом процессе способствует образованию в среде новых УДЧ. Полученное вещество, являющееся продуктом самоорганизации соотношения масс порошковой смеси и растворителя, позволяет управлять процессом образования защитных структур и прогнозировать их эффективное деформационное и прочностное поведение. В результате уменьшается толщина и масса материала при той же степени защиты.

Таким образом, полученное вещество обладает определенным комплексом свойств, которые могут различным образом зависеть от характеристик

выбранных массовых соотношений компонентов порошковой смеси и растворителя.

За счет наличия в порошковой смеси не более 5% ультрадисперсной среды происходит ее физико-химическая активация растворителем, что позволяет пропустить процесс самопроизвольного распределения частиц по размерам с образованием структурных ансамблей. Растворитель в этом процессе способствует также самообразованию в среде дополнительных УДЧ, способных играть роль зародышей новых структурных образований.

Когда УДЧ самоорганизуются в растворителе, получается вязкоупругая среда, характеризуемая упругой компонентой, являющейся мерой жесткости, и вязкой компонентой, являющейся мерой текучести системы, образующей ансамбли кристаллосольватов. Вязкоупругая составляющая типична для поведения тела, подобного твердому, а вязкая составляющая типична для поведения аналога растворителя.

Две или несколько сред взаимно проникают одна в другую и совершают относительно друг друга некоторые движения, в частности упругие колебания, поэтому их можно организовать таким образом, что среды могут гасить, или формировать упругие пульсы, то есть можно управлять этим процессом.

Для сокращения периода взаимодействия используется дисперсная система, включающая не более 1,5% ультрадисперсной среды со средним размером частиц меньше 10^{-6} м, которая является «заправкой» для получения кристаллосольватов. Для сужения функции распределения частиц режим кристаллизации критическим соотношением масс частиц и растворителя можно процесс приблизить к режиму идеального вытеснения. Для этого используют физическую активацию ультрадисперсной среды путем «перетирания» растворителя и порошковой смеси. При этом происходит физико-химический процесс самоорганизации структурных ансамблей и их разуплотнение в остатке растворителя и смеси.

Для составления дисперсной смеси используют порошки базальта, гипса, силикатов и горные породы.

Дисперсная смесь включает ультрадисперсные частицы средним размером 0,1 мкм, с удельной поверхностью от 0,3 м²/г до 2000 м²/г и в количестве приблизительно до 1,5% от объемной массы смеси. Для доказательства приводим сравнительную оценку рентгенозащитных материалов на основе свинца, вольфрама, олова и многоэлементных смесей с УДЧ (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная оценка коэффициента ослабления рентгеновского излучения

Напряжение на рентгеновской трубке, КВ	Коэффициент ослабления материалами в смеси с массовой толщиной 0,567 г/см ²					
	Свинец	Вольфрам	Олово	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
30	$1,67 \cdot 10^{10}$	$3,37 \cdot 10^9$	$2,93 \cdot 10^9$	$2,24 \cdot 10^9$	$5,46 \cdot 10^8$	$9,05 \cdot 10^8$
40	$4,33 \cdot 10^9$	$3,36 \cdot 10^8$	942	$5,64 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^8$	$1,21 \cdot 10^8$
60	388	829	569	542	211	913
80	40,7	25,4	89,4	171	162	156
100	17,8	18,3	28,4	84,2	66,1	67,2
120	14,6	15,6	16,9	48,3	35,4	42,8

Примечания:

1. Спектры рентгеновского излучения для напряжений на трубке 30 и 40 КВ приняты с учетом дополнительных фильтров 0,3 мм Al и 0,5 мм Al_K для напряжений 60, 80, 100 и 120 КВ – без дополнительной фильтрации.

2. Коэффициент ослабления рассчитан для мощности дозы. При его расчете учитывались прострельные и рассеянные кванты; не учитывались флуоресценция и выход электронов. Поэтому его численные значения для напряжений 30 и 40 КВ характеризуют только сравнительный порядок величин и не могут рассматриваться как значения, подтверждаемые экспериментом.

Почти вся медицинская рентгенодиагностика проводится при напряжениях на трубке 25 ... 125 КВ. Большая часть исследований осуществляется в более широком диапазоне 60 ... 100 КВ (в стоматологии – 25 ... 40 КВ). Основным механизмом ослабления рентгеновского излучения в этом диапазоне энергии квантов является – фотоэффект.

Фотоэффект идет только на связанных электронах, причем лучше всего на тех, энергия связи которых с атомом чуть меньше энергии приходящего кванта. Для таких энергий квантов у каждого элемента имеются свои пики поглощения. Сечение фотоэффекта увеличивается с ростом Z и падает с ростом энергии кванта. С учетом упомянутых энергий рентгеновских квантов, с точки зрения рентгенозащиты, представляют интерес те элементы Периодической таблицы, энергия связи электронов K – оболочки (для тяжелых элементов также и L – оболочки), которых лежит в указанном диапазоне.

Из сказанного следуют два очевидных практических вывода. Первый – свинец как рентгенопоглощающий элемент для наиболее востребованного диапазона напряжений рентгеновской трубки 60 ... 100 КВ.

Второй – использование в рентгенозащитном наполнителе нескольких элементов может обеспечить заметный выигрыш (либо по коэффициенту ослабления, либо по весу защиты) за счет получения «растянутого» по энергии пика поглощения смеси с моноэлементным наполнителем.

Для иллюстрации этих утверждений в табл. 1 и 3 приведены результаты исследований для нескольких материалов Периодической таблицы и смесей элементов. В табл. 1 получены коэффициенты ослабления для массовой толщины 0,567 г/см² (для металлического свинца толщиной 0,5 мм). В табл. 3 получены массовые толщины тех же веществ, имеющих свинцовый эквивалент 0,5 мм по коэффициенту ослабления. Состав смесей приведен в табл. 2. Расчеты выполнены для спектров излучения рентгеновской трубки, соответствующих напряжениям 30, 40, 60, 80, 100 и 120 КВ.

Таблица 2

Элемент	Смеси с ультрадисперсными частицами в %		
	Содержание элемента в смеси по массе, %		
	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
La	15	40	15

Ce	15	30	15
Sm	10	15	10
Eu	10	5	10
Ho	5	5	-
Lu	5	5	-
W	40	-	30
Bi	-	-	20

Примечание: Смеси специально не окислялись ни элементарному составу, ни по содержанию отдельных компонентов. Принцип подбора элементов - реализовать «кратный» шаг поглощения, возможности избежать химической экзотки и обеспечить приближенно обратную пропорцию между содержанием и стоимостью соответствующего элемента.

Таблица 3

Зависимость массовой толщины смесей к массовой толщине металлического свинца (0,567 г/см²)

Напряжение на рентгеновской трубке, КВ	Массовая толщина г/см ² при толщине 0,05 см					
	Свинец	Вольфрам	Олово	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
30	0.567	0.763	2.241	1.009	1.390	0.900
40	0.567	0.764	1.220	0.988	1.338	0.878
60	0.567	0.764	0.514	0.523	0.630	0.481
80	0.567	0.679	0.441	0.384	0.378	0.384
100	0.567	0.542	0.473	0.341	0.348	0.354
120	0.567	0.536	0.567	0.366	0.391	0.379

Анализ табл. 1 показывает, что оптимизировать характеристики наполнителя следует для напряжения на трубке более 40 КВ, поскольку при низких напряжениях коэффициенты ослабления будут заведомо гораздо более высокими. Либо - отдельно производить материалы (разного состава) для различных диапазонов напряжений на трубке.

Совместный анализ таблиц 1 и 3 показывает, что, варьируя элементным составом рентгенпоглощающего наполнителя с УДЧ, можно, по сравнению со свинцом, обеспечить либо большое (в 3 раза) увеличение коэффициента ослабления при сохранении той же массовой толщины поглотителя, либо значительное до 30-40 % снижение веса защиты при сохранении того же коэффициента ослабления.

Следует отметить, что при оптимизации элементарного состава смесей следует ожидать улучшения этих цифр. Оно, однако, будет «компенсировано»: при переходе к реальной технологии, например, за счет невозможности или дороговизны использования чистых элементов и, соответственно, применения их соединений.

Естественно, за рамками данного рассмотрения остались многочисленные нюансы, не влияющие на суть сравнения, но важные для практической реализации этого подхода. Тем не менее, приведенные количественные оценки дают представление о реально достижимых преимуществах при использовании бессвинцовых рентгенозащитных материалов с УДЧ.

Это позволяет выполнить защиту, используя пленки с различными объемными размерами и минимальными значениями УДЧ в смеси, например, выполнение тонкой стенки в виде многослойной оболочки, навитой на полосы материала, усиленной дисперсным наполнителем, позволяет получить многослойную монолитную стенку корпуса. Количество слоев составляет толщину стенки, обеспечивающую заданную кратность ослабления радиационного излучения в диапазоне энергий от 30 до 663 КэВ. За счет увеличения количества тонких слоев появляется возможность развития поверхности теплообмена и увеличения площади контакта слоев.

Примером получения тонкопленочного материала могут служить прозрачность пленки с заданной кратностью поглощения радиационного излучения и сохранения светопропускания.

Поставленная задача решается путем, когда в радиационно-защитный тонкопленочный материал, содержащий эластичный материал, армированный порошкообразным наполнителем, подготовленный для смешивания с растворителем, соответственно полезной модели, в качестве эластичного материала используется растворитель, а как наполнитель используется порошковая смесь диоксида церкония и неолита, которая включает не больше 1,5 % ультрадисперсных частиц металла с характерным средним размером меньше 10⁻⁶ м, при этом масса растворителя и масса полученной смеси, необходимой для образования пленки, поглощающей излучение заданной кратности при сохранении плотности пропускания видимого светового излучения, находится 1,0 : 2,1 при следующем соотношении компонентов масс %:

порошковая смесь целюлита	613,1-13,3
порошок ZrO ₂	19,05-19,1
растворитель	остальное

Соотношение масс растворителя и порошковой смеси отвечает дифракционному максимуму поглощения излучения (прыжок), определенному на структурно-статистической модели, полученной для критической массы растворителя при добавлении массы порошковой смеси, которая обеспечивает поглощение заданной кратности излучения при сохранении пропускания видимого светового излучения в пределах 550-600 нм.

В радиационно-защитном тонкослойном материале используется растворитель, который хорошо смачивает смесь, но не реагирует с ее компонентами, такими как вода, спирт, глицерин, бесцветный нитролак, стиральные порошки.

Радиационно-защитный тонкослойный материал наносится в виде тонкого слоя.

Запатентован состав, при нанесении которого (до 20 микрон) как на стекло, так и на защитные светопрозрачные или тонированные пленки создается так называемая тонкая «полидисперсная решетка», не

взаимодействующая с внешними экофакторами и реагентами. В результате без потери света в пределах (меньше 5 %) достигается увеличение радиационно-защитных свойств более чем на 50 %.

Следующими примерами уникальных свойств копленочных материалов могут служить пожаро-защитные и радиационно-стойкие краски.

Таким образом, проведенные исследования позволили обеспечить равномерное распределение УДЧ в объеме полидисперсной смеси, образование новых УДЧ и гарантировать высокие стабильные защитные свойства материалов, в которые вносятся разработанные составы, свойства которых не изменяются в технологическом процессе получения радиационно-защитных изделий.

ЛІТЕРАТУРА

Явление аномального ослабления рентгеновского излучения ультрадисперсными средами / [Ткаченко В. И., Юпенков В. А., Крижун Ю. А. и др.] // Сб. «Научные открытия ученых Украины». – Киев, 2004. – С. 58

Явление аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами / [Иванов В. А., Конюхов С. Н., Ткаченко В. И. и др.] // Сб. «Научные открытия ученых Украины». – Киев, 2004. – С. 64-65.

Рецензенти: **Солодянникова О. І.**, д. мед. н., професор,
Томілін Ю. А., д. б. н., професор.

Ткаченко В. І.,

Хворостенко М. І., Иванов В. А., 2012

Дата надходження статті до редколегії: 27.04.2012 р.

ТКАЧЕНКО Володимир Іванович – головний спеціаліст НЦАОМУ, м. Дніпропетровськ, Україна.

Коло наукових інтересів: експериментальна фізика, системи взаємодій, радіаційний захист.

ХВОРОСТЕНКО М. І. – д. мед. н., проф. Дніпропетровська державна медична академія, Дніпропетровськ, Україна.

Коло наукових інтересів: радіаційна медицина, медична радіологія, променева терапія.

ІВАНОВ В. А. – аспірант, Дніпропетровська державна медична академія, м. Дніпропетровськ, Україна.

Коло наукових інтересів: медична радіологія.