

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российская академия архитектуры и строительных наук

А.Н. БОРМОТОВ, А.П. ПРОШИН, Ю.М. БАЖЕНОВ,
А.М. ДАНИЛОВ, Ю.А. СОКОЛОВА

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИАЦИИ



ПАЛЕОТИП

Москва
2006

УДК 691.175.643'42'5:628.588.75

ББК 38.36 + 31.4 н

Б82

Рецензенты:

В.Д. Черкасов, д-р техн. наук, профессор (член-корр. РААСН, проректор по научной работе Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева);

О.А. Голованов, д-р физ.-мат. наук, профессор (зав. каф. высшей математики и инженерной графики Пензенского артиллерийско-инженерного института)

Бормотов, А.Н.

Б82 Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации : монография / А.Н. Бормотов, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, А.М. Данилов, Ю.А. Соколова. – М. : Издательство «Палеотип», 2006. – 272 с.

ISBN 5-94727-161-3

В книге предлагается новый подход к разработке полимерных композиционных материалов со специальными свойствами на основе изучения кинетических процессов формирования структуры и основных физико-механических характеристик материала, а также оценка точности их математического моделирования с одновременным экспериментально-теоретическим установлением связей между параметрами структуры и кинетическими процессами.

Реализация данного подхода осуществляется при разработке *композиционных строительных материалов для защиты от радиации*.

Полученные радиационно-защитные и коррозионно-стойкие полимерные композиционные материалы характеризуются высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств, что позволяет рекомендовать их для капсулирования радиоактивных и высокотоксичных отходов, а также изготовления изделий и конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по стойкости в агрессивных средах, непроницаемости и т.д.

Для научных работников, аспирантов, студентов старших курсов строительных вузов и специалистов в области строительного материаловедения.

УДК 691.175.643'42'5:628.588.75

ББК 38.36 + 31.4 н

ISBN 5-94727- 161-3

© Колл. авторов, 2006

© Издательство «Палеотип», 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА	8
1.1. Физические основы защитных свойств строительных материалов. Природа воздействия ионизирующих излучений на материалы и требования к материалам защиты	8
1.2. Полимерные материалы для защиты от радиации и их применение в строительстве.....	20
1.3. Роль наполнителей и заполнителей в процессах структурообразования	39
1.4. Физико-механические свойства	47
1.5. Стойкость полимерных материалов к действию агрессивных сред и радиации.....	56
2. СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ЗАДАЧА УПРАВЛЕНИЯ	65
2.1. Постановка задачи оптимального синтеза материалов	65
2.2. Иерархические структуры радиационно-защитного композита и критериев его качества	71
2.3. Принцип Парето в управлении качеством материала	75
2.4. Теоретические аспекты планирования эксперимента	77
2.5. Алгоритм синтеза композиционных материалов с регулируемой структурой и свойствами	81
3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ	84
3.1. Исследование вязкости ненаполненной эпоксидной смолы	84
3.2. Влияние модифицирующих добавок на реологические показатели эпоксидных смесей	93
3.3. Влияние модифицирующих добавок на смачивание наполнителя	97
3.4. Адгезия смолы в жидком состоянии к наполнителю	102
3.5. Определение пластично-вязких свойств наполненных и модифицированных полимерных композитов	107
3.5.1. Реологические свойства эпоксидных композитов повышенной плотности	107
3.5.2. Реологические свойства резорциновых композитов повышенной плотности	111

4. ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ	121
4.1. Оптимизация полимерной матрицы	123
4.2. Подбор оптимального гранулометрического состава смеси заполнителей	126
4.3. Оптимизация структуры литевых материалов	130
4.4. Оптимизация структуры прессованных материалов	136
5. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	143
5.1. Тепловыделение	143
5.2. Усадка	156
5.3. Внутренние напряжения	165
5.4. Деформативные свойства	171
5.5. Кинетика набора прочности	178
5.6. Адгезия полимерных мастик к различным подложкам	189
5.7. Истираемость и сопротивление удару	195
5.8. Влияние различных факторов на плотность и структуру полимерных композитов. Плотность композитов и их защитные свойства	198
6. СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	213
6.1. Водостойкость	213
6.2. Стойкость в агрессивных средах	227
6.3. Стойкость к ионизирующим излучениям	236
6. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	245
7.1. Рекомендации по приготовлению особо тяжёлых эпоксидных композитов	245
7.2. Промышленное внедрение защитных эпоксидных материалов	249
7.3. Технико-экономическое обоснование	250
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	257

*Памяти друга, коллеги, учителя
Прошина Анатолия Петровича
посвящается*

*Не принимай суждений ни о чём,
когда проверить их нельзя умом.*

*Ты должен мысль от лишнего беречь:
при полировке тает лучший меч
Абу-ль-Аля аль-Маари*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с ухудшением общей экологической обстановки на планете, в последнее время резко увеличилось пагубное воздействие на человечество космических излучений и излучений техногенного характера. Энергетический кризис делает атомную энергию основным источником энергетических ресурсов человечества. Однако атомная промышленность, являясь поставщиком важнейшего альтернативного вида энергии, уже не может успешно функционировать и развиваться без проведения крупномасштабных исследований по безопасной эксплуатации объектов ядерной энергетики. Традиционные ограждающие конструкции и их материалы, предназначенные для защиты внутренней среды обитания от неблагоприятных климатических и агрессивных воздействий, не могут обеспечить ее защиту от проникающего излучения. Аварии на объектах атомной промышленности, накопленные арсеналы атомного оружия, резкое ухудшение экологической обстановки на планете, вследствие пагубного воздействия человека на биосферу, поставили под угрозу жизнь человечества. Причём, так как ликвидация последствий всех катаклизмов невозможна, ибо они вечны, следует говорить о приспособлении человечества к изменившимся условиям жизни. Поэтому создание эффективных и долговечных защитных материалов в настоящее время является одной из главных задач, стоящих перед мировым сообществом.

При создании новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) и выборе их компонентов следует ориентироваться на отходы промышленного производства, подлежащие захоронению и требующие боль-

ших затрат на утилизацию. Это в полной мере относится к ПКМ с повышенными защитными свойствами от гамма-излучений, в которых в качестве наполнителей возможно эффективное применение отходов тяжелых металлов и других материалов с высокой плотностью.

Вместе с тем имеющийся дефицит компонентов ПКМ, нехватка технологического оборудования для их широкомасштабного внедрения в строительстве, а также недостатки технологических и эксплуатационных свойств, требующие дальнейшего изучения, сдерживают развитие новых прогрессивных материалов. Поэтому представляется актуальными исследования формирования комплекса свойств, направленные на разработку конкретных составов ПКМ и их технологий.

В книге предлагается новый подход к разработке материалов со специальными свойствами и структурой на основе изучения кинетических процессов формирования основных физико-механических характеристик, структуры материала с оценкой точности их математического моделирования с одновременным экспериментально-теоретическим установлением связей между параметрами структуры и кинетических процессов.

При синтезе материалов используются системный подход и принципы системного анализа. Вводится *иерархия критериев* эффективности системы (материала), на верхнем (первом) уровне которой находятся следующие основные критерии: полезность системы (выходные характеристики материала, важность, актуальность, перспективность, область применения (критерии второго уровня)); качество функционирования (помехозащищенность, точность, надежность, чувствительность, качество управления); организация системы (совершенство структуры, сложность и т.д.); эволюционная эффективность (осуществимость, ресурсы, возможности модификаций и др. характеристики развития); экономическая эффективность (стоимость, затраты и т.д.).

При применении каждого критерия в конкретной задаче, возникающей на каком-либо этапе разработки, указываются количественные показатели, характеризующие его в рассматриваемой ситуации, единицы и способы измерения (расчетные, экспериментальные или экспертные оценки).

В соответствии с введенной иерархией критериев и выделенными комплексами решаемых задач строится *иерархия систем с оценками её элементов*, которая и служит основой перспективного планирования всего комплекса разработок. При синтезе указанных систем, связанных с выбором рецептуры, технологии и законов управления качеством, используется *итеративный способ оптимизации параметров* из условия максимума целевой функции.

Методика управления выходными характеристиками материала определяется с учетом сложности моделей систем и трудности установления влияния рецептурно-технологических параметров на характеристики материалов, например, на основе изучения кинетических процессов формиро-

вания физико-механических характеристик материала. Определяются перекрестные связи между свойствами материала. На их основе *уточняются структурные и математические модели* систем и подсистем с последующей идентификацией параметров из условий получения экстремумов *функционалов качества*.

Для оптимизации параметров используются градиентные методы, в том числе методы планирования эксперимента (как машинного, так и реального).

Реализация приводимого подхода осуществляется при разработке эпоксидных материалов специального назначения (для защиты от радиации, агрессивного воздействия окружающей среды и т.д.).

Книга не претендует на полноту изложения. В ней рассматриваются лишь некоторые вопросы исследования зависимостей при решении прикладных задач материаловедения.

При написании книги авторы исходили из потребностей строительной отрасли, доступности изложения, но без ущерба для математической строгости.

Книга ориентирована на студентов старших курсов, аспирантов строительных вузов и факультетов, научных работников и специалистов, работающих в области материаловедения.

Авторы выражают искреннюю признательность ряду специалистов, научных работников и аспирантов, принимавших участие в написании отдельных разделов.

Идея издания книги принадлежит члену-корреспонденту РААСН, д.т.н, профессору А.П. Прошину, трагически погибшему летом 2005 года.

А.П. Прошин был известным ученым в области композиционных материалов, труды которого были опубликованы в Германии, США, Болгарии, Румынии, Китае, Турции, Таиланде, Египте, Израиле и др. Он поддерживал плодотворные научные и производственные связи с ведущими учеными России, Германии, Болгарии, Кипра, Ирана, Малайзии, Польши, Израиля, США, Великобритании и др.

Под его научным руководством подготовлено 50 кандидатов наук и 5 докторов наук, составляющих основу одной из ведущих научных школ в мире в области создания новых композиционных материалов специального назначения.

Анатолий Петрович Прошин особенно отличался чутким и внимательным отношением к людям, независимо от занимаемой ими должности и звания.

Память об Анатолии Петровиче – талантливом руководителе, известном ученом, замечательном человеке, прекрасном семьянине – навсегда останется в его трудах, делах многочисленных учеников и в сердцах всех людей, знавших его.

*Наука – это систематическое расширение
области человеческого незнания.
Роберт Гутовский*

*Ученый – это не тот, кто дает правильные ответы,
а тот, кто ставит правильные вопросы.
Клод Леви-Стросс*

1. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

1.1. Физические основы защитных свойств строительных материалов. Природа воздействия ионизирующих излучений на материалы и требования к материалам защиты

Наибольшее влияние на свойства строительных материалов оказывают продолжительность и интенсивность воздействия ионизирующего излучения, определяющие величину поглощенной материалом дозы радиации, а также температура эксплуатации. Необходимо отметить, что эти факторы тесно взаимосвязаны, так как одним из следствий взаимодействия ионизирующего излучения с веществом является разогрев материала. При повышенных температуре и дозе радиации применяют металлические материалы, из которых изготавливают ответственные детали, узлы и агрегаты атомных реакторов. Для изготовления биологической защиты, испытывающей менее значительные по интенсивности воздействия радиации, используют композиционные строительные материалы. В оборудовании и для изготовления защитных покрытий ограждающих конструкций внутренних помещений атомных электростанций, рентгеновских кабинетов, лабораторий дефектоскопии широко используют полимерные материалы.

При ядерных реакциях образуются различные частицы: нейтроны, электроны, протоны, альфа-частицы, осколки деления, гамма-кванты и мезоны. Проникающая способность всех этих частиц не одинакова. Так как электроны, протоны, альфа-частицы и осколки деления имеют электрический заряд, они быстро тормозятся в сравнительно тонких слоях вещества. Пробег наиболее проникающей из перечисленных частиц – электрона с энергией 5-6 МэВ, например, в алюминии, равен приблизительно 1 см. Основную опасность представляют нейтральные частицы – нейтроны и гамма-кванты [1].

Нейтроны – это электрически нейтральные частицы с массой $1,675 \cdot 10^{-24}$ г. Поток нейтронов, проходя через вещество, взаимодействует, в основном, только с ядрами атомов. Столкновение нейтрона с ядром может приводить к одному из следующих процессов: упругое рассеяние, неупругое рассеяние, расщепление с вылетом заряженных частиц, деление ядер, радиационный захват. Защита от нейтронного потока с инженерной точки зрения представляет значительные затруднения. Если для ослабления γ -лучей существует определенный закон, выражающийся в том, что с увеличением плотности и атомного номера вещества увеличивается и линейный коэффициент поглощения, то для ослабления нейтронного потока такой зависимости не существует. Замедление и поглощение нейтронов различных энергий включает в себя несколько отдельных процессов.

Быстрые нейтроны плохо поглощаются ядрами, поэтому их замедляют до тепловых, а тепловые поглощаются за счет реакций $n \leftrightarrow \gamma$, $n \leftrightarrow p$, $n \leftrightarrow \alpha$ [2].

Замедление быстрых нейтронов высоких энергий до средних энергий интенсивно производится элементами, обладающими способностью неупругого рассеяния нейтронов. К их числу относятся, например, барий и железо. Замедление нейтронов средних энергий до малых энергий интенсивнее осуществляется легкими элементами. Хорошим замедлителем является вода, и в частности, содержащийся в ней водород. Водород не только замедляет, но и захватывает медленные нейтроны. Поэтому наличие водорода в материале, предназначенном для защитного сооружения, является весьма желательным. К числу эффективных элементов для захвата и поглощения медленных нейтронов относятся также бор, литий и кадмий.

Ионизирующими излучениями являются потоки частиц и электромагнитных квантов, при прохождении которых через вещество происходит взаимодействие со слагающими его атомами. В общем виде ионизирующие излучения делятся на фотонные и корпускулярные [1].

Фотонные (электромагнитные) излучения представляют собой гамма- и рентгеновские лучи с энергией фотона:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239,8}{\lambda}, \quad (1.1)$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с – постоянная Планка;

ν – частота волны, Гц;

$c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с – скорость света;

λ – длина волны фотона, нм;

E – энергия фотона, эВ.

Корпускулярными излучениями называются потоки заряженных частиц: быстрые электроны, протоны, ионы, нейтроны, альфа- и бета-частицы.

При поглощении радиоактивного излучения энергия частиц или фотонов передается атомам и молекулам вещества и превращается частично в

теплоту, а частично затрачивается на возбуждение, а главным образом – на ионизацию вещества. В связи с этим все виды излучения объединяются под общим названием **ионизирующего излучения**.

Защита от α - и β -частиц, вследствие их малого пробега в воздухе, не представляет затруднений. Наибольшую опасность представляют потоки гамма- и нейтронных излучений, поэтому защитные сооружения строятся, главным образом, из расчета поглощения или ослабления именно этих излучений [2].

Гамма-излучение происходит при радиоактивном распаде ядер. Оно является коротковолновым электромагнитным излучением с длиной волны менее 10^{-10} м и энергией излучения обычно от 10 КэВ до 5 МэВ. Чем меньше длина волны, тем выше проникающая способность фотонов. Наибольшей проникающей способностью среди электромагнитных излучений обладают космические лучи, затем γ -лучи и рентгеновские лучи [5, 122, 123].

При распаде элементарных частиц возникают гамма-кванты с энергией 70 МэВ. При прохождении быстрых электронов через вещество и при торможении их в кулоновском поле ядер могут появиться фотоны с энергией до нескольких десятков ГэВ [2].

Промышленные источники создают излучение с энергией γ -квантов от 0,02 до нескольких десятков МэВ. При контакте γ -квантов с веществом могут происходить следующие виды взаимодействия: когерентное рассеяние, фотораспад ядер, флуоресценция и др. Указанные взаимодействия приводят к ослаблению рентгеновского и γ -излучения. Однако главными процессами, способствующими ослаблению и снижению энергии γ -квантов, являются фотоэффект, эффект Комптона и эффект образования пар.

При соударении с электроном атома вещества фотон может передать свою энергию электрону и выбить его из электронной оболочки. При этом если энергия фотона больше энергии, необходимой для удаления электрона из оболочки, избыточную энергию фотон передает электрону в виде кинетической энергии. Такой процесс называется эффектом фотоэлектрического поглощения (*фотоэффектом*). Кинетическая энергия выбитого фотоэлектрона $\frac{1}{2}mV^2$ будет равна [5, 122, 123]:

$$\frac{1}{2}mV^2 = h\nu - \varphi, \quad (1.2)$$

где φ – энергия, необходимая для удаления электрона из атома.

Вероятность фотоэлектрического поглощения зависит от энергии излучения и рода вещества, взаимодействующего с ним. Величина, характеризующая изменение интенсивности γ -лучей в результате фотоэлектрического поглощения при прохождении слоя вещества толщиной в

1 см, называется *линейным коэффициентом поглощения* от фотоэффекта $\mu_{\text{ф}}$. При энергиях γ -лучей более 0,14 МэВ коэффициент $\mu_{\text{ф}}$ монотонно убывает. С увеличением атомного номера вещества Z коэффициент $\mu_{\text{ф}}$ возрастает. Поэтому в материалах с большими удельными и объемными весами происходит более сильное ослабление интенсивности излучения за счет фотоэлектрического поглощения [123].

При взаимодействии фотонов с электронами атомов облучаемого вещества может произойти рассеяние фотонов, или *эффект Комптона*. Если фотон с энергией E взаимодействует с электроном, то в зависимости от энергии связи электрона с ядром образуется фотон с энергией E' , отклоненный на угол Θ^0 от первоначального направления, и электрон отдачи. При этом $E > E'$ и длина волны рассеянного фотона будет больше первоначальной на величину

$$\Delta\lambda = 2 \frac{h}{m_0 c} \sin \frac{\Theta}{2}, \quad (1.3)$$

где m_0 – масса покоя электрона.

Общая величина потерянной энергии при рассеянии зависит от количества электронов в атомах. Поэтому, чем больше атомный номер вещества, тем больше эффект рассеяния. Для обычных строительных материалов эффект Комптона имеет значение при энергии излучения до 4 МэВ. При больших энергиях излучений для всех элементов комптоновское рассеяние не имеет большого значения. Величина, характеризующая ослабление излучения вследствие комптоновского рассеяния при прохождении слоя вещества толщиной 1 см, называется *линейным коэффициентом ослабления от комптоновского рассеяния* $\mu_{\text{нк}}$.

Фотоны большой энергии, проходя вблизи ядра, могут превратиться в пару электрон-позитрон. Такой процесс называется *эффектом образования пар*. Фотон исчезает, превращаясь в пару частиц, и сообщает им кинетическую энергию, баланс которой можно записать в виде уравнения [118]: $h\nu \rightarrow e^+ - e^- + \text{кинетическая энергия}$.

Минимальная энергия, при которой возможен процесс образования пар, равна 1,02 МэВ. Вся избыточная энергия идет на сообщение электрону и позитрону кинетической энергии. Время существования электрона и позитрона очень невелико (10^{-8} с), в дальнейшем позитрон соединяется с электроном, образуя два фотона меньших энергий.

Процесс образования пар как процесс поглощения γ -лучей наиболее интенсивно протекает в тяжелых элементах, например в свинце, и почти не происходит в материалах из легких элементов. Так, фотон с энергией 3 МэВ в процессе образования пар в алюминии теряет всего лишь несколько процентов энергии, в то время как в свинце на этот процесс теряется около 50 % энергии. Величина, характеризующая ослабление γ -излучение вследствие образования пар при прохождении слоя вещества

толщиной 1 см, называется *линейным коэффициентом ослабления от эффекта образования пар* μ_n . Коэффициент μ_n растет с увеличением энергии излучения, он пропорционален квадрату атомного номера Z^2 поглотителя [123].

С увеличением энергии фотона вероятность рассеивания и поглощения γ -лучей в пределах одного атома понижается, а вероятность образования пар увеличивается [122].

Отсюда следует, что основными видами взаимодействия гамма-квантов с веществом являются **поглощение** и **рассеяние**. Защитные свойства материалов от радиоактивного излучения оцениваются по тому, насколько интенсивно они поглощают, ослабляют или рассеивают излучение, образующееся при ядерных реакциях. В результате рассеяния гамма-квантов происходит снижение их энергии и изменение первоначального направления движения. При поглощении гамма-квант перестает существовать. Другим видом взаимодействия внешнего излучения с атомами вещества может быть возбуждение этих атомов и испускание ими вторичного ионизирующего излучения [2].

Вероятность того или иного взаимодействия зависит от сечения взаимодействия, которое называется микроскопическим сечением взаимодействия σ , см². Вероятность взаимодействия в единице объема определяется макроскопическим сечением Σ , которое называют *линейным коэффициентом излучения* μ , м⁻¹.

Макроскопическое сечение взаимодействия (*линейный коэффициент поглощения*) определяют по формуле

$$\Sigma\rho = \frac{\gamma}{A} \cdot N_a \cdot \sigma, \quad (1.4)$$

где ρ – ядерная плотность, см⁻³;

σ – микроскопическое сечение взаимодействия, см²;

γ – плотность атомов, кг/м³;

$N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро;

A – атомная масса элемента.

Вероятность взаимодействия излучения в единице объема и его ослабление пропорционально связаны с сечением и ядерной плотностью [2].

Отсюда следует зависимость защитных свойств материала от его химического состава и средней плотности, получение которых достигается применением соответствующего сырья и технологических способов изготовления.

Степень эффективности защиты от ионизирующих излучений зависит также и от энергии излучений. Так, при энергии излучения менее 0,5 МэВ и выше 5 МэВ наиболее эффективна защита из материалов с большими атомными номерами. При энергиях 0,5–5 МэВ защитные свойства ма-

териала зависят от его средней плотности. Следовательно, размеры защиты будут тем меньше, чем выше средняя плотность и порядковые номера элементов, из которых состоит материал защиты [3].

Тяжелые материалы более эффективно поглощают ионизирующее излучение и обеспечивают лучшую по сравнению с легкими материалами защиту. Следовательно, размеры конструкции защиты будут тем меньше, чем выше средняя плотность и порядковые номера элементов, из которых состоит материал защиты [3]. Одновременно в материалах защиты от γ -излучений желательно использовать минимальное количество элементов, образующих долгоживущие нуклиды: кобальт, марганец, медь, мышьяк, натрий, никель, сурьма, хром, цинк и др. [4, 124].

Расчет защиты для ослабления и поглощения нейтронного излучения производится, в основном, по тому же принципу, что и при защите от γ -излучения [3]. Ослабление узкого пучка нейтронов материалом выражается уравнением

$$N = N_0 \cdot e^{-\eta x}, \quad (1.5)$$

где N_0 – доза нейтронного излучения, полученная в данной точке при отсутствии защитного экрана;

N – доза нейтронного излучения, полученная в данной точке после прохождения через защитный экран толщиной x , см;

η – макроскопическое поперечное сечение захвата, см^{-1} .

Эмпирические коэффициенты макроскопического поперечного сечения захвата по данным [4] равны: для воды – $0,1 \text{ см}^{-1}$; для бетона – $0,09 \text{ см}^{-1}$; для железобетона – $0,16 \text{ см}^{-1}$.

Защитные свойства материалов характеризуются *линейным коэффициентом ослабления* пучка γ -квантов. Интенсивность пучка γ -квантов при прохождении через вещество меняется по закону [5]

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1.6)$$

где I_0 – интенсивность падающего на образец пучка γ -лучей, $\text{МэВ}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$;

x – толщина образца, см;

μ – линейный коэффициент ослабления, $1/\text{см}$;

I – интенсивность пучка после прохождения через образец, $\text{МэВ}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$;

e – основание натурального логарифма.

Коэффициент ослабления μ представляет собой толщину образца материала, ослабляющую интенсивность потока γ -лучей в e раз, и является суммой трех слагаемых: коэффициента фотоэлектрического ослабления $\mu_{\text{ф}}$, коэффициента комптоновского ослабления $\mu_{\text{нк}}$ и коэффициента парного ослабления μ_n :

$$\mu = \mu_{\text{ф}} + \mu_{\text{нк}} + \mu_n. \quad (1.7)$$

Линейный коэффициент ослабления зависит от плотности вещества и порядковых номеров элементов, из которых состоит вещество. Например, в случае фотоэффекта линейный коэффициент ослабления выражается следующим соотношением [5]:

$$\mu_{\phi} = 0,0089 \cdot \rho \frac{Z^{4,1}}{A} \cdot \lambda^h, \quad (1.8)$$

где ρ – плотность вещества поглотителя;

Z и A – порядковый номер и атомная масса элемента;

λ – длина волны γ -кванта;

h – эмпирический коэффициент.

Таким образом, чем выше плотность поглотителя и больше порядковый номер элементов, из которых состоит поглотитель, тем выше будут его защитные свойства [3–6].

В тех случаях, когда толщина защиты по условиям технологии не ограничена, оптимальным вариантом оказываются защиты из местного материала. При этом низкие защитные свойства материалов компенсируются габаритами защитных сооружений [4].

Ослабление и поглощение нейтронного потока материалами основано на совершенно ином, по сравнению с ослаблением и поглощением γ -лучей, принципе. Замедление и поглощение нейтронов различных энергий включает в себя несколько отдельных процессов.

Захват нейтронов ядрами поглотителя в большинстве случаев сопровождается γ -излучением, которое в свою очередь должно быть поглощено или значительно ослаблено материалом защитного экрана [5, 123].

Для захвата медленных нейтронов желательно вводить в материал бор или его соединения. К числу эффективных элементов для поглощения медленных нейтронов можно отнести также литий и кадмий [5, 122].

Для возведения защитных экранов могут использоваться практически все природные материалы: горные породы, пески, глины, грунты, вода, а также традиционные строительные материалы: металлы, бетоны, строительные растворы, керамика, силикаты и др. Химический состав и параметры ослабления некоторых материалов приведены в табл. 1.1.

Для изготовления радиационно-защитных экранов применяют также свинец, уран, торий, висмут, вольфрам и другие элементы. Вследствие высокой плотности из свинца, урана и тория изготавливают конструкции, имеющие определенные ограничения по геометрическим размерам и массе: контейнеры для транспортировки радиоактивных материалов, коллиматоры и другие конструкционные элементы.

Таблица 1.1

Химический состав и коэффициенты ослабления гамма-излучений некоторых материалов [2, 5]

№ п/п	Наименование материалов	Сред. плотность, кг/м ³	Содержание химических элементов, кг/м ³											Коэффициенты ослабления γ -излучений с энергией 3 МэВ, см ⁻¹								
			H	O	B	C	Na	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe		Pb							
1.	Свинец	11340	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11340	-	-	-	0,460	
2.	Сталь	7800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,280
3.	Тяжелый бетон	2350	8	1275	-	-	-	-	-	-	-	110	774	137	-	-	-	-	-	-	-	0,080
4.	Гранит	2500	8	1240	-	-	-	-	-	-	33	127	783	139	13	146	-	-	-	-	-	0,091
5.	Мрамор	2500	4	1232	-	301	-	-	-	30	-	-	-	946	-	-	-	-	-	-	-	0,091
6.	Известняк	2400	-	1175	-	253	-	-	-	14	11	22	909	3	10	-	-	-	-	-	-	0,087
7.	Глина	1800	10	940	-	2	-	-	-	14	273	431	117	1	12	-	-	-	-	-	-	0,066
8.	Суглинок	1900	9	1022	-	3	-	-	-	17	296	416	121	2	14	-	-	-	-	-	-	0,069
9.	Песок	1738	-	860	-	8	-	-	-	14	105	595	42	-	44	-	-	-	-	-	-	0,063
10.	Керамический кирпич	1800	-	960	-	3	-	-	-	4	248	538	29	-	18	-	-	-	-	-	-	0,066
11.	Силикатный кирпич	1850	4	973	-	-	-	-	-	-	-	792	81	-	-	-	-	-	-	-	-	0,067
12.	Вода	1000	111	889	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,460

Важным достоинством свинца является также отсутствие высокоэнергетических источников наведенной радиации, возникающих при облучении. Однако свинцовая защита обладает низкой эффективностью поглощения быстрых нейтронов. Так, длина релаксации быстрых нейтронов с энергией 3 МэВ в свинце составляет 9,4 см [5]. Кроме того, свинец обладает высокой ползучестью при высоких температурах, поэтому свинцовые конструкции фиксируют стальными листами.

Высокоэффективные радиационно-защитные композиции получают при оптимальном сочетании свойств металлов и неметаллических материалов (табл. 1.2).

Наряду с металлами, бетонами и другими композиционными материалами хорошими защитными свойствами обладают различные стекла.

Стекло относится к аморфным или некристаллическим материалам, которые получены охлаждением из расплава. Основным компонентом большинства обычных стекол является оксид кремния SiO_2 , хотя в составе многих специальных стекол основой служат другие оксиды. Стекла, как и кристаллические материалы, изменяют свои физические и механические свойства при облучении. Наиболее изученный результат влияния облучения на стекла – изменение их оптических свойств.

В качестве прозрачного защитного материала наибольшее применение получили стекла, содержащие свинец. Установлено, что бомбардировка свинцового стекла электронами с энергией 2 МэВ до дозы 2,5 МГр не оказывает заметного влияния на его химическую стойкость. При таком облучении наблюдаются весьма незначительные изменения плотности стекла и его сопротивления изгибу [17].

В ряде случаев изменение оптических и физико-технических свойств стекол при облучении имеет обратный знак: для кварца наблюдается снижение плотности и расширение, для кварцевого стекла – увеличение плотности и усадка. Прочность, модуль упругости и теплопроводность кварцевого стекла изменяются незначительно. Поскольку химический состав стекол может значительно различаться (боросиликатные, свинцовые, натриевые и др.), изменения свойств, вызываемые облучением, у них не одинаковы, по характеру изменений картина та же.

В целом, изменения физических свойств стекол от действия радиации, как правило, меньше, чем керамических материалов [19], что позволяет их рекомендовать к широкому применению в качестве материалов для защиты от радиации.

Таблица 1.2

Оптимальные комбинации защитных материалов [125]

Комбинация материалов	$v, \%$	Плотность, кг/м^3	$N_n, 10^{-22} \text{см}^{-3}$	Длина релаксации мощности дозы, см				
				L_b	L_p	L_T	L_γ	L
Fe + полиэтилен (парафин)	66	5500	2,8	6,6	6,6	2,0	6,6	6,6
Co + H ₂ O	60	5700	2,7	6,8	6,8	2,0	5,1	6,8
Pd + H ₂ O	60	7700	2,7	6,9	6,9	2,0	3,7	6,9
Fe + H ₂ O	61	5100	2,6	7,0	7,0	2,0	6,8	7,0
Pb + полиэтилен	21	3100	6,3	8,7	2,9	4,0	8,7	8,7
Тяжелый бетон	100	3800	1,2	9,0	6,0	2,0	9,0	9,0
Pb + H ₂ O	71	8400	1,9	9,6	9,6	4,0	3,4	9,6
Обычный бетон	100	2300	1,2	12,0	6,0	3,0	17,0	17,0
H ₂ O	100	1000	6,7	10,0	2,6	2,8	39,0	39,0

Примечания: v – объемная доля тяжелой компоненты; L_b, L_p, L_T, L_γ – длина релаксации для быстрых, промежуточных, тепловых нейтронов и γ -излучения, соответственно; L – длина релаксации для смешанного гамма-нейтронного излучения.

Однако следует отметить, что опубликованные данные по радиационной стойкости композитов, в которых в качестве заполнителя использовано оптическое стекло, носят отрывочный характер. Это затрудняет их применение без получения дополнительных сведений. В таких условиях большое значение имеют систематизация и анализ экспериментальных данных по радиационным исследованиям материалов на основе оптических стекол. В последнее время появилось несколько работ, в которых предлагалось использовать отходы производства оптического стекла в качестве эффективного заполнителя защитных материалов. В качестве вяжущего применялась эпоксидная смола, сера, битум, портландцемент, глиноземистый цемент и др. [21, 22, 104, 126].

В Пензенской области в результате многолетней работы стекольного завода накопилось значительное количество отходов производства оптического стекла с содержанием оксида свинца до 71 %. До настоящего време-

ни отходы практически не использовались, хотя их количество и состав позволяют говорить о возможном промышленном применении. Следует отметить, что Пензенская область относится к числу областей, пострадавших от взрыва на Чернобыльской АЭС, и в ней возводятся достаточное количество сооружений, требующих специальных строительных материалов, ослабляющих излучения.

Из всего вышеизложенного следует, что материалы, применяемые для устройства защиты от ионизирующих излучений, должны обеспечивать [2, 5, 6]:

1) максимально возможную плотность; это свойство обеспечивает максимальное ослабление первичного и вторичного γ -излучения и замедление быстрых нейтронов;

2) минимальное образование и минимальную энергию вторичных излучений; в частности, минимальный выход γ -излучений с минимальной энергией, возникающей при захвате фотонов;

3) высокую радиационную и термическую стойкость;

4) низкую наведенную радиоактивность в защите, т.е. минимальное накопление долгоживущих радионуклидов в материале защиты при воздействии излучений; это требование особенно важно для доступа к остановленной ядерной установке при ремонтных работах;

5) механическую прочность, прежде всего на сжатие, так как конструкция защиты от излучений в большинстве случаев является одновременно и несущей конструкцией;

6) относительно низкий модуль упругости, способствующий уменьшению напряжений на растяжение в результате нагрева внутренних слоев защиты;

7) минимальное тепловое расширение, обеспечивающее монолитность конструкции и сокращающее напряжения;

8) минимальную усадку при монтаже и эксплуатации защиты для предотвращения образования трещин;

9) жаростойкость и огнестойкость, водонепроницаемость и газонепроницаемость, коррозионную стойкость;

10) технологичность (простоту монтажа и демонтажа) и невысокую стоимость.

Многие из этих требований в значительной мере взаимно противоречивы. Поэтому при выборе строительного материала для сооружения защиты от излучений должны быть тщательно взвешены все технико-экономические преимущества и недостатки различных материалов. Предпочтение должно быть отдано материалам, обладающим решающими свойствами для данной конструкции и условий строительства.

В радиационной защите наибольшее распространение по сравнению с другими строительными материалами получили бетон и железобетон на минеральной основе, поскольку применение различного рода добавок и

заполнителей позволяет повысить физико-механические свойства, оказывающие решающее воздействие на эффект ослабления излучения. Однако полимерные композиционные материалы обладают рядом уникальных свойств, которые делают их незаменимыми для подземных захоронений и консервации радиоактивных отходов; для локализации радиоактивного загрязнения в случае радиационных аварий; для создания биологической защиты на радиационно-опасных объектах и связывания потенциально опасных отходов (выработанные урановые рудники и их отвалы). В данной работе это будет показано на примере создания экологически чистых радиационно-защитных композиционных материалов (РЗКМ) на основе полимерных вяжущих с регулируемыми параметрами структуры и свойств.

1.2. Полимерные материалы для защиты от радиации и их применение в строительстве

Полимерные материалы нашли широкое применение в различных отраслях техники, где на них воздействуют радиоактивные излучения.

Их применяют в качестве конструкционных материалов: клеев, мастик, химически, радиационно- и газостойких покрытий и облицовок, в качестве уплотнителей и для изоляции оборудования в радиохимических лабораториях и реакторных установках АЭС и т.д. [7–9]. Полимеры используются также для упрочнения, повышения непроницаемости и стойкости строительных материалов в различных агрессивных средах. Общая доля полимерных материалов, применяемых в строительстве, невелика по сравнению с объемами производства строительных материалов на минеральной основе, что объясняется относительно высокой стоимостью полимеров. Однако ряд уникальных свойств, которыми обладают такие материалы, создают предпосылки для проведения исследований, направленных на создание новых композиционных материалов, поиск оптимальных областей их применения и усовершенствование технологии, рецептуры и свойств традиционных строительных материалов.

Способность материалов после радиационного облучения до определенного уровня (пороговой дозы) сохранять свои свойства называется **радиационной стойкостью**. Радиационная стойкость является главным критерием, определяющим возможность применения материалов защиты в условиях воздействия ионизирующего излучения.

Наиболее часто радиационную стойкость материалов оценивают по изменению в процессе облучения их физико-механических характеристик: прочности при сжатии, растяжении и ударе, эластичности, твердости и др. [3, 128].

Среди материалов, широко используемых для работы в условиях воздействия ионизирующих излучений, полимеры относятся к материалам с низкой радиационной стойкостью (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Относительная радиационная стойкость полимерных материалов [127]

Материал	Пороговая доза, МГр		
	I	II	III
1	2	3	4
Полиэтилен	–	0,1	0,9
Полипропилен	–	–	0,1
Сополимер этилена с пропиленом	–	0,1	0,5
Сополимер изобутилена с изопреном	–	0,1	0,8
Полибутадиен	< 0,1	0,2	0,6
Сополимер бутадиена со стиролом	< 0,2	0,2	0,7

Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	< 0,1	0,2	0,9
Сополимер бутадиена с винилпиридином	< 0,1	0,2	1,0
Натуральный каучук	< 0,1	0,2	1,0
Полистирол	< 0,4	0,5	8,0
Поли- α -метилстирол	< 0,1	0,2	0,6
Поливиниловый спирт	< 0,1	0,2	0,5
Поливинилбутираль	< 0,3	0,4	1,0
Поливинилацетат	< 0,2	0,3	1,2
Поливинилформаль	< 0,2	0,3	1,0
Полиэтилкрилат	< 0,1	0,2	1,0
Полиметилметакрилат	–	0,1	1,0
Полиформальдегид	–	–	0,1
Полиэтилентерефталат	< 0,5	> 0,5	–
Фенолформальдегидная смола	< 0,2	> 0,2	–
Мочевиноформальдегидная смола	< 0,2	0,5	1,0
Аниноформальдегидная смола	< 0,25	0,25	–
Меламиноформальдегидная смола	< 0,2	0,2	4,0
Казеиноформальдегидная смола	< 0,2	0,2	2,0
Политетрафторэтилен	–	–	0,1
Полихлортрифторэтилен	< 0,1	0,2	0,8
Поливинилхлорид	< 0,2	0,2	2,0
Поливинилденхлорид	< 0,2	0,2	0,8
Полихлоропрен	–	0,1	0,8
Полихлорметилоксициклобутан	–	0,1	0,2
Хлорсульфополиэтилен	< 0,1	0,2	1,0
Поликапроамид	< 0,1	0,2	3,0
Полиуретаны	< 0,1	0,8	2,0
Полиалкиленсульфид	< 0,1	0,2	3,0
Полидиметилсилоксан	–	0,1	0,7
Полиметилфенилсилоксан	–	0,1	0,9
Целлюлоза	–	0,1	0,6
Ацетат целлюлозы	< 0,1	0,2	0,5
Нитрат целлюлозы	–	0,1	0,6
Пропионат целлюлозы	< 0,1	0,2	0,7
Этилцеллюлоза	–	0,1	0,7
Эпоксидные смолы	< 0,1	0,6	2,0
Новолачные эпоксины	< 0,1	1,0	3,0

Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4
Поли- <i>N</i> -винилкарбозол	< 0,1	0,7	–
Полисульфон	–	0,1	0,9
Полиимид	>0,5	0,5	–

Примечание. Радиационные повреждения: I – незначительные; II – заметные; III – значительные.

Наиболее ранние исследования в области действия излучения высокой энергии на полимеры, относящиеся к 1930 г., выполнены в связи с выяснением возможности вулканизации каучука этим способом. Девидсон и Гейб в 1948 г. исследовали изменения в натуральном и синтетическом каучуках, подвергнутых действию смешанного (нейтроны и γ -кванты) излучения ядерного реактора. С этого времени бурное строительство ядерных реакторов все более разнообразных типов выдвинуло необходимость получить данные, на основании которых можно предсказать допустимую длительность использования в зоне действия ядерных излучений того или иного материала. Возникновение этой задачи повлекло за собой всестороннее изучение изменений вследствие радиолиза эксплуатационных свойств пластиков и эластомеров [7].

В результате облучения происходит изменение строения полимеров. Часть изменений наблюдается лишь в процессе облучения и носит обратимый характер. Эти изменения в первую очередь сводятся к появлению наведенной электропроводности, которая постепенно исчезает после прекращения облучения. Необратимые процессы связаны, главным образом, с изменениями в облучаемой системе и сводятся, в основном, к следующим эффектам [3]: сшиванию – образованию поперечных связей между молекулами; деструкции – разрывам главной цепи полимерной молекулы; газовыделению; образованию внутримолекулярных связей; окислению; полимеризации и т.п.

Все эти изменения отражаются на внешнем виде полимера, его физическом состоянии и механических свойствах. К внешним изменениям относятся изменение цвета, набухание, образование пузырей и вздутий.

При продолжительном облучении полимеров, в которых преобладают процессы сшивания, образуются трехмерные сетчатые молекулы, обладающие высокой прочностью и стабильностью. Процесс деструкции приводит к противоположным результатам.

При облучении происходит изменение размеров полимеров. Увеличение плотности материала сопровождается усадкой, образованием газа, ведет к набуханию полимеров и уменьшению плотности. Материалы, склонные к газовыделению, изменяют свойства при меньших дозах облучения.

При облучении в полимерах одновременно протекают процессы полимеризации и деструкции. На структурные показатели и механические свойства полимеров эти процессы оказывают доминирующее влияние: облучение приводит как к образованию дополнительных связей, сопровождающихся изменением физического состояния, повышением показателей механических свойств, так и к деструкции полимера, что приводит к выделению различных продуктов и изменению размеров макромолекул. В стационарных условиях (при равенстве скоростей полимеризации и деструкции) скорость радиационной полимеризации равна [127]:

$$V = k_p k_o^{-\frac{1}{2}} [M] (G \cdot \dot{D})^{\frac{1}{2}}, \quad (1.9)$$

где k_p – константа скорости роста; k_o – константа скорости обрыва цепи; $[M]$ – концентрация мономера; G – радиационный выход активных частиц; \dot{D} – мощность дозы.

Существует эмпирическое правило, согласно которому полимеры, имеющие два заместителя у атома углерода ($-\text{CH}_2-\text{CHRR}-$), относятся к деструктирующему типу, а один ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}-$) – к полимеризующемуся (табл. 1.4). Однако это правило нарушается при радиолизе полимеров в присутствии кислорода.

Таблица 1.4

Влияние химического строения на процессы полимеризации и деструкции [127]

Преимущественно сшивающиеся полимеры	Преимущественно деструктирующие полимеры
1	2
Полиэтилен	–
Полипропилен	Полиизобутелен
Поливинилхлорид	Поливинилиденхлорид
Хлорированный полителен	Полимонохлортрифторэтилен
Хлорсульфонируемый полиэтилен	Политетрафторэтилен
Полиакрилонитрил	Поли- α -метакрилонитрил
Полиакриловая кислота	Полиметакриловая кислота
Полиакрилаты	Полиметакрилаты
Полиакриламид	Полиметакриламид
Поливинилпирролидон	–
Поливинилалкильные эфиры	–
Поливинилметилкетоны	–
Полистирол	–
Сульфонируемый полистирол	Поли- α -метилстирол
Природный каучук	–

Продолжение табл. 1.4

1	2
Полисилоксаны	–
Полиамиды	Полиэтилентерефталат
Полиоксиэтилен	Целлюлозные пластмассы
Полиэфирсы	–

Механические свойства полимерных материалов, находящихся под нагрузкой, характеризуются скоростью ползучести υ и долговечностью τ [127]. При облучении ионизирующими излучениями скорость ползучести существенно возрастает и, соответственно, уменьшается долговечность:

$$\upsilon = a \cdot \dot{D}^{\Delta} e^{(\alpha\sigma + \beta T)}, \quad (1.10)$$

где a , α и β – коэффициенты, зависящие от природы полимера;

Δ – коэффициент, зависящий от температуры;

σ – механическое напряжение;

T – температура;

\dot{D} – мощность дозы.

Из формулы (1.10) видно, что кроме химического строения на радиационную стойкость значительное влияние оказывают мощность дозы, температура и химический состав окружающей среды. В частности, кислород усиливает радиационный эффект, особенно при низких мощностях облучения (рис. 1.1).

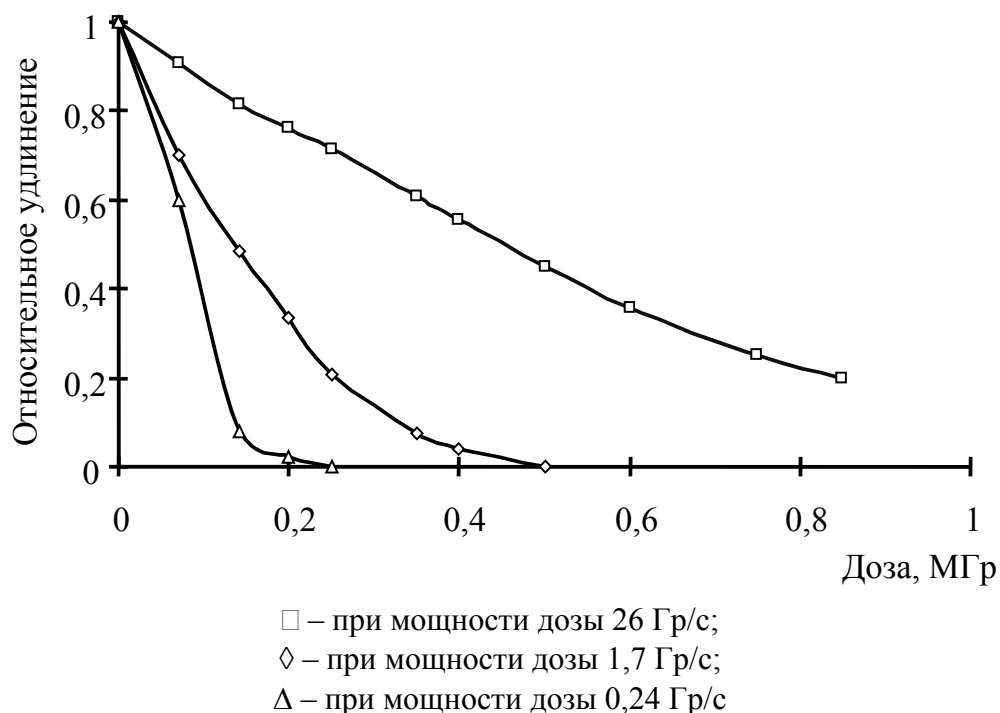


Рис. 1.1. Зависимость относительного удлинения полиэтилена от мощности дозы [127]

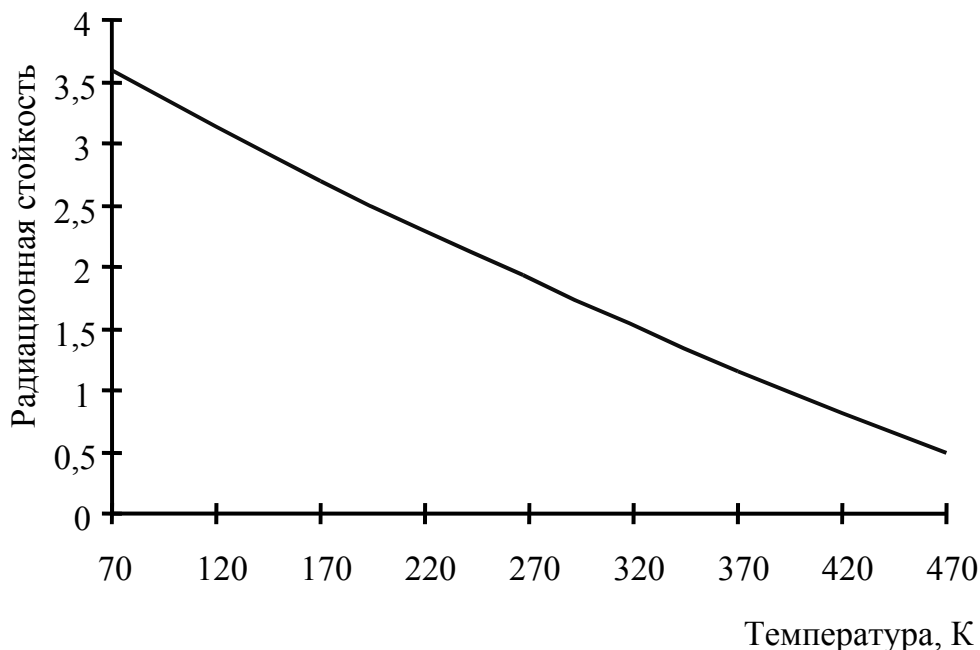


Рис. 1.2. Зависимость радиационной стойкости синтетических полимеров от температуры [127]

Как видно из рис. 1.1, степень деградации полимера при одинаковой дозе возрастает по мере снижения мощности дозы, и при значении 0,24 Гр/с она примерно в 10 раз больше, чем при значении 26 Гр/с. Это объясняется увеличением вклада радиационно-окислительной деструкции полимера при более низкой мощности дозы.

Радиационная долговечность и скорость ползучести зависят от температуры. Однако зависимости $\nu = f(T)$ и $\tau = f(T)$ менее значимые (рис. 1.2), чем в статических условиях без облучения.

Уменьшение долговечности полимерных материалов в радиационных полях объясняется ускорением процесса разрыва химических связей макромолекул, которое подтверждается данными по фотодеструкции.

Результаты воздействия излучения зависят также от строения полимерной цепи. Материалы, содержащие в главной цепи чередующиеся четвертичные атомы углерода или атомы галоида, проявляют тенденцию к деструкции. Такие полимеры (поливинилхлорид, фторопласт, хлорсульфинированный полиэтилен и др.) в процессе деструкции образуют свободные галоиды и их соединения с водородом и кислородом [129, 130]. Наличие ненасыщенности способствует интенсивному протеканию радиационно-окислительных процессов. Полимеры, содержащие по крайней мере один атом водорода у углерода, примыкающего к метиленовой группе ($-\text{CH}_2-$), проявляют тенденцию к сшиванию. Полимеры с высоким содержанием ароматических колец обладают большей радиационной стойкостью, с высоким содержанием алифатической

костью, с высоким содержанием алифатической структуры – меньшей стойкостью.

Облучение может привести и к желательному изменению свойств. Например, увеличение предела прочности на разрыв и повышение температуры плавления, обусловленные протеканием процесса сшивания молекул, являются положительными изменениями. Во многих случаях знак и величина изменения свойств зависят от дозы облучения [131].

У эластомеров по мере увеличения дозы облучения предел прочности на разрыв снижается почти до нуля, а затем начинает резко увеличиваться. При этом упругие свойства эластомеров приближаются к свойствам стекла. Другие полимеры при облучении размягчаются и становятся липкими (тиокол) или, в конце концов, рассыпаются в порошок (фторопласты) [130].

Жесткие сильно сшитые, то есть термореактивные, полимеры более устойчивы к воздействию радиации, чем эластичные термопласты [132].

На радиационную стойкость эпоксидных полимеров оказывает влияние тип отверждающего агента. Применение алифатических аминных отвердителей позволяет получить материалы, радиационная стойкость которых не превышает обычно 10^7 рад. Более высокой радиационной стойкостью обладают материалы, отверждаемые ароматическими аминами [7, 8, 129, 131].

На процессы радиолитического разложения полимерных материалов существенное влияние оказывает присутствие пластификатора. Например, продукты радиолитического разложения пластификатора могут оказаться худшими растворителями для пленкообразующей основы, чем исходное вещество. Образование таких продуктов ведет к выпадению молекул полимера из раствора пластификатора, при этом возрастает жесткость структуры. Определяющим в оценке степени влияния пластификатора на радиационную стойкость материала является радиационная стойкость самого пластификатора [129].

Для повышения стойкости полимеров к действию ионизирующих излучений применяют специальные вещества – антирады или сцинтилляторы, поглощающие энергию излучения. В качестве антирадов применяют, в частности, нафтилендиамин и другие диамины [133].

Ряд соединений оказывает действие, подобное действию антиоксидантов: будучи добавлены к полимеру в небольшом количестве, они существенно повышают его стойкость к воздействию радиации [134]. Известны, однако, и вещества (так называемые радиосенсибилизаторы), при введении которых в полимер скорость радиационной деструкции возрастает; одним из таких веществ для фенольных полимеров является целлюлоза.

Радиационная стойкость полимерных материалов зависит от их химического строения. Большей стойкостью обладают полимеры с двойными связями и ароматическими циклами, по сравнению с полимерами с насыщенными связями. Это объясняется эффектом рассеяния энергий на струк-

турных элементах макромолекул. Особенно это явление характерно для полимеров с ароматическими группами, обладающими большим набором энергетических уровней, в результате чего ионизирующие излучения сосредотачиваются по связям. Кроме того, в таких макромолекулах за счет наличия свободных электронов имеет место перераспределение энергии. Более низкой радиационной стойкостью обладают полимеры со связями C–F, C–Si, C–O [10, 11].

Классификация полимерных материалов по радиационной стойкости приведена в табл.1.5.

Таблица 1.5

Классификация полимеров по радиационной стойкости [6]

Наименование полимеров	Допустимый поток нейтронов, нейтрон/см ²	Допустимая экспозиционная доза γ -излучения, Гр
1. Полимеры с очень низкой радиационной стойкостью		
Политетрафторэтилен	10^{13}	$10^3 - 10^4$
Полиметилметакрилат	10^{14}	10^4
Бутилкаучук	–	10^4
2. Полимеры с низкой радиационной стойкостью		
Поливинилхлорид	10^{14}	$5 \cdot 10^5 - 10^6$
Ацетат целлюлозы	$10^{14} - 10^{15}$	$5 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^5$
Фенолформальдегидные смолы	$7 \cdot 10^{14}$	10^5
Полиамиды	$4 \cdot 10^{14}$	$10^5 - 5 \cdot 10^5$
Бутадиенстирольный каучук	10^{15}	10^{14}
Бутадиеннитрильный каучук	10^{15}	$5 \cdot 10^4$
3. Полимеры со средней радиационной стойкостью		
Полиэтилен	10^{17}	10^6
Полиэтилентерефталат	$10^{17} - 10^{18}$	$10^6 - 2 \cdot 10^6$
Эпоксидные смолы	10^{17}	$5 \cdot 10^6$
4. Полимеры с высокой радиационной стойкостью		
Полистирол	$10^{18} - 10^{19}$	$5 \cdot 10^7$

Высокой радиационной стойкостью (табл.1.5) обладает полиэтилен $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Этот полимер, обладая невысокой плотностью ($\rho_0 = 910-960 \text{ кг/м}^3$), содержит водорода на 18 % больше, чем вода.

Так, если на 1 см^3 воды приходится $6,7 \cdot 10^{22}$ атомов водорода, то в полиэтилене – $(7,8-8,0) \cdot 10^{22}$. Благодаря этому свойству из полиэтилена устраивают эффективную защиту от нейтронных излучений [2, 6].

Наиболее радиационно-стойкими являются полимерные материалы, содержащие ароматические группы в главной цепи, – полиимиды, полиарилэфиркетоны, полиамидазопирролы. Установлено, что радиационная стойкость ароматических полимеров существенно зависит от химического строения ароматического фрагмента (рис. 1.3).

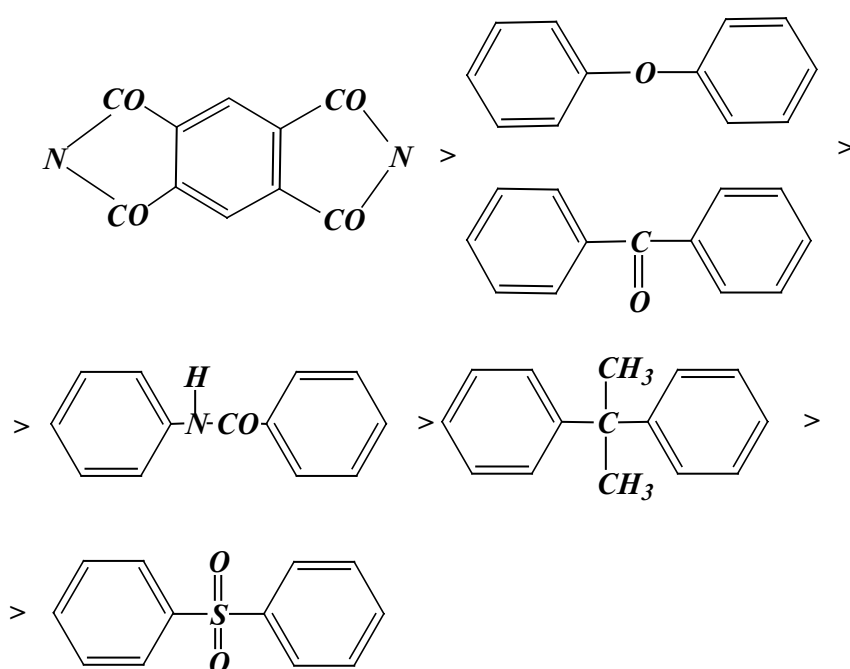


Рис. 1.3. Радиационный ряд ароматических фрагментов [127]

На практике нашли применение такие композиции, как: «полиэтилен + барий», «полиэтилен + свинец», «полиэтилен + железо» и др. Однако при этом следует учитывать, что температурное расширение полиэтилена в 13 раз больше, чем у металлов, и радиационная стойкость его относительно не велика [1].

Для защиты от нейтронов с энергиями до 0,8 МэВ применяются бетоны с добавками водных дисперсий полимеров (ПВА, латексы и др.). При этом за счет введения полимера содержание водорода в бетонах повышается до $10-15 \text{ кг/м}^3$. Для нейтронной защиты с содержанием водорода выше 15 кг/м^3 применяют полимерцементные бетоны на поливинилацетатной эмульсии с добавками полиэтилена до 200 кг/м^3 [12].

Для защиты от радиоактивных излучений все большее применение находят полимерные композиционные материалы, соединяющие положи-

тельные свойства синтетических вяжущих и эффективных заполнителей. Такие материалы обладают высокими физико-механическими показателями: стойкостью к действию агрессивных сред, водо- и газонепроницаемостью, характерными для полимеров, и хорошими защитными свойствами, характерными для заполнителей.

В настоящее время предложено много различных композиций для защиты от ионизирующих излучений. Например, в работе [13] предложен композит для защиты бетонных поверхностей от нейтронных излучений, состоящий из быстротвердеющей смолы, гранул полиэтилена и наполнителя – барита.

В [14] предложены полимерцементные бетоны с полиэтиленовым наполнителем: фурфуrolацетоновые полимербетоны на железо- и борсодержащих заполнителях. Хорошими защитными свойствами, высокой прочностью и коррозионной стойкостью обладают полимерные композиты на полиэфирной смоле и барите [15]. Для защиты от ионизирующих излучений с поглощающей дозой до $5 \cdot 10^5$ Гр предложены составы на основе ФАМ, эпоксидных, фурфуrolацетоновых, поливинилацетатных связующих [16, 17].

Для защиты от гамма-излучений в ядерных лабораториях высоких энергий применяются полимерные композиты, не изменяющие магнитные поля. В качестве связующих для таких материалов применяют, как правило, эпоксидные смолы. А в качестве наполнителей – вольфрам, свинец, бор, железо и др. [18].

В работах [19, 20] предложены эпоксидные композиты, наполненные оптическими стеклами, для проведения ремонтно-восстановительных работ в зонах действия γ -излучений. Эти материалы наряду с высокой водо- и химической стойкостью обладают повышенными значениями коэффициентов ослабления γ -излучений – до $0,26 \text{ см}^{-1}$.

Из табл. 1.5 видно, что наибольшей радиационной стойкостью обладают эпоксидные смолы. Предельная доза для них составляет $5 \cdot 10^6$ Гр, что выше, чем для поливинилхлорида – $5 \cdot 10^5$ - 10^6 Гр, полиэфирной и фенолформальдегидной смол – 10^5 Гр. Пороговые дозы полимерных композиционных материалов в значительной мере зависят от вида и количества связующего, отвердителя, наполнителя и легирующих добавок, а также от технологических приемов их изготовления.

Эпоксидными смолами называют полимерные вещества линейного строения, молекулы которых несут концевые группы со специфичной кислородной связью (эпоксигруппы). Обычными представителями эпоксидных смол являются глицидные эфиры дифенолов, получаемые реакцией дифенилопропана с эпихлоргидрином. В зависимости от молекулярной массы смолы представляют собой вязкие жидкости или твёрдые тела [85].

Наиболее пригодны в качестве полимерных связующих жидкие эпоксидные смолы: ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22 (ГОСТ 10587-84*) и компаунды с

каучуками, фурановыми и другими смолами. Способность эпоксидных смол к превращению в твёрдые неплавкие продукты определяется наличием в структуре эпоксидных и гидроксильных групп (эпоксидное число и гидроксильный эквивалент). Эпоксидные смолы твердеют без выделения побочных продуктов и при небольшом нагреве смолы (с отвердителем) твердеют в течение нескольких часов и даже минут [108].

Соединение линейных эпоксидных молекул в пространственные комплексы по месту эпоксидных групп осуществляется по ионному механизму или с помощью сшивающих реагентов. Гидроксильные группы, в свою очередь, реагируют с жирными кислотами, фенольными и карбамидными смолами и другими продуктами [23].

Каталитическое отверждение эпоксидных смол вызывается третичными аминами, пиперидином, диметиламинометилфенолом, хлористой сурьмой, фтористыми и другими соединениями. Третичные амины более активны с сокатализаторами: водой, гликолями, глицерином. Исключительно активными катализаторами являются трёхфтористый бор и комплексы его с аминами. В результате каталитического отверждения образуется трёхмерная структура с простыми эфирными связями. Катализаторы аминного типа, очевидно, выполняют также функции и сшивающих агентов [108].

Из сшивающих полифункциональных аминов для отверждения используются алифатические (этилендиамин, полиэтиленполиамины), ароматические (м-фенилендиамин, метилендианилин, п-ксилидендиамин и др.). Для холодного отверждения эпоксидных смол в практической технологии полимербетонов преимущественно используют полиэтиленполиамин или гексаметилендиамин (кубовый остаток гексаметилендиамина) [23].

В связи с высокой активностью полиаминов требуется большая точность их дозирования, кроме того, амины токсичны и способны вызывать стойкие раздражения кожи. Поэтому в качестве отвердителей используют также соединения полиаминов, в первую очередь, их аддуктов с акрилонитролом и самими эпоксидными смолами. Аддукты менее токсичны, и так как их дозировка более высока (до 100 % от массы смолы), то точность дозирования может быть понижена. В последнее время широко применяются полиамидные отвердители, получаемые конденсацией дикарбоновых жирных кислот с полиаминами.

Теоретическая потребность в % полиамина P как отвердителя может быть вычислена по формуле [23]:

$$P = \frac{m_1 \cdot n_2}{m_2 \cdot n_1} \cdot 100, \quad (1.11)$$

где m_1, m_2 – молекулярная масса полиамина и эпоксидной смолы;

n_1, n_2 – число активных атомов водорода в молекуле полиамина и эпоксидных групп в молекуле смолы.

К числу отвердителей эпоксидов, сшивающих их молекулы, относится также жидкий полисульфидный каучук – тиокол. При необходимости получения прочного и твёрдого полимера тиокол применяют в комбинации с более активными отвердителями – полиаминами [24]. Потребное содержание ПЭПА составляет 10-15 % к смоле по массе. Ориентировочная дозировка других отвердителей составляет (в % к смоле по массе): BF_3 – аминокомплекс 1-4; третичные амины 4-6; алифатические полиамины 6-12; ароматические полиамины 6-20; аддукты аминов 20-50; полиамиды 40-80; ангидриды органических кислот 45-120; полисульфиды 20-80 [23].

Для ускорения отверждения в эпоксидную композицию с полиэтиленполиамином добавляют окись алкилдиметиламина [25]. Разработаны составы эпоксидных полимербетонов и мастик, отверждаемых в условиях 100 %-ной влажности и под водой. В таких составах используется аминифенольный отвердитель АФ-2 и аминсланцевый АСФ-10 (ТУ 383099-76). Отвердитель АСФ-10 экономичен и обеспечивает равнозначные показатели прочности и адгезии полимербетона при водном твердении. Предложены поверхностно-активные добавки в эпоксидные составы, ускоряющие твердение и обеспечивающие получение высокопрочного полимербетона в ранние сроки. В качестве таких добавок используются 0,12-0,32 % вторичных алкилсульфатов и алкилбензолсульфоната натрия к смоле по массе [25].

Отверждение эпоксидных смол обеспечивается также жидкими полиамидами, получаемыми конденсацией дикарбоновых кислот с полиамидами. Сшивающее действие полиамидов, как и аминов, обеспечивается наличием аминогрупп в молекулярной цепи. Олигоамиды Л-18, Л-20, ПО-300, П-200 вводятся в смесь в количестве 40 % и более к смоле по массе. Углубление и ускорение сополимеризации может быть достигнуто нагревом композиции до 80 °С. При обычной температуре реакция протекает путём присоединения по первичным аминогруппам (каталитическая полимеризация не играет особой роли) [23].

При повышенных температурах эпоксидные смолы отверждаются ангидридами кислот: фталевым, малеиновым, пиромилитовым с образованием сложноэфирных связей в структуре полимера. Твердение смолы ускоряется, и свойства конечных продуктов улучшаются при введении в смесь, наряду с ангидридами, третичных аминов. Для отверждения при повышенных до 50-70 °С температурах пригоден триэтаноламин [108].

Взаимодействие эпоксидных смол с фенольными и карбамидными смолами протекает по месту гидроксильных групп последних при повышенной температуре. Так, отверждение эпоксидно-новолачных композиций при температуре 180 °С завершается за 10 ч с образованием прочного и твёрдого полимера. В качестве отвердителей эпоксидных смол применя-

ются также кремнийорганические эфиры, многоатомные фенолы, спирты, анабазин и многие другие вещества [23 – 26, 85].

Полнота отверждения эпоксидных смол зависит от многих факторов: вида и содержания отвердителя, вязкости смолы, условий твердения, причём определяющее влияние оказывает температура. Отвердители с симметричным расположением реакционноспособных групп обеспечивают более глубокую полимеризацию. Отрицательное влияние на полимеризационный процесс при отверждении полиэтиленполиамином оказывает присутствие воды в реакционной смеси. Получаемый при этом полимер приобретает мутно-белую окраску и характеризуется низкой прочностью [23, 26]. Увеличение количества отвердителя ускоряет реакцию и при прочих равных условиях повышает полноту полимеризации. Однако применение внешнего нагрева позволяет получать полимеры с равной глубиной отверждения и при сниженных дозировках отвердителя [108].

Эпоксидные полимеры характеризуются высокой прочностью и стойкостью, однако излишняя хрупкость их нередко препятствует использованию и пластификация становится обязательной. Пластификация интенсифицирует релаксационные процессы и тем самым уменьшает внутренние напряжения в высоконаполненных системах, какими являются полимерные композиционные материалы (ПКМ).

Самый распространённый способ пластификации эпоксидных смол – добавление насыщенных полиэфиров: диметилфталата, дибутилфталата, трикрезилфосфата и др. в количестве 15-20 % от массы смолы [26]. Как известно, подобные пластификаторы, проникая между молекулами, изменяют силы взаимодействия между ними, не образуя химических связей с полимером. Прочность на растяжение и деформативность твёрдых композиций при оптимальном количестве пластификаторов повышаются. Но уже 30 %-ная добавка дибутилфталата способна понизить разрывную прочность отверждённой смолы на 25 %, а прочность на сжатие прогрессивно убывает с увеличением содержания пластификатора. Пластифицирующее действие эфиров проявляется также в снижении температуры стеклования и теплостойкости полимера, причём более высокой теплостойкостью обладают составы с трикрезилфосфатом. Введение дибутилфталата в 1,5-2 раза увеличивает жизнеспособность смеси. Эффект пластификации эфирами постепенно убывает во времени. Тем не менее, дибутилфталат широко применяется в качестве пластификатора, что объясняется его доступностью и способностью разжижать вязкие эпоксидные смолы [108].

Лучшие результаты получаются при внутренней (структурной) пластификации, когда пластифицирующие вещества химически связываются с олигомерами. Такими пластификаторами являются каучуки, полиамиды, полиэфиркрилаты и другие вещества, выполняющие, в известной мере, функции отвердителей [26]. Пластификация смол эластомерами проявляется в прививке молекул каучуков эпоксидным звеньям и образовании при

этом поперечных мостиков, более гибких, чем связи полиаминов и других отвердителей. Взаимодействие тиокола идёт по месту активных атомов водорода меркаптановых групп. Образование сополимера эпоксидной смолы и, например, каучука СКН-26 в присутствии аминов протекает с выделением сложных эфиров с последующей пространственной сшивкой в результате раскрытия эпоксидных групп. Введение тиокола повышает сопротивление полимера удару в 5 раз, предельную растяжимость в 5-10 раз. Эпоксидно-тиоколовые составы сохраняют эластические свойства и при низких температурах [21, 23].

Комплексный эффект модификации эпоксидных смол достигается введением полисилоксановых и уретановых каучуков. Добавка силоксановых олигомеров – 10 % к смоле по массе – многократно снижает водопоглощение твёрдых полимеров, повышает их адгезионные свойства и теплостойкость. Введение олигоуретанов в два раза повышает показатель удельной ударной вязкости [27].

Высоким пластифицирующим действием обладают полиамидные олигомеры, применяемые как отвердители. Эпоксидно-полиамидные полимеры при оптимальной дозировке обладают в 1,5 раза повышенной прочностью на растяжение и в 3-4 раза повышенным сопротивлением ударным нагрузкам [108]. В качестве модификаторов эпоксидных смол используются также полиэфирмалеинатные смолы ПН-3, МГФ-9 и др. Введение полиэфиров пластифицирует и одновременно понижает вязкость композиции [29].

Структурная пластификация достигается совмещением (в соотношении 3:2) эпоксидных смол с форильными соединениями, с эпоксидными же смолами более высокой молекулярной массы – в результате разреженной сшивки при меньшем числе эпоксидных групп. Пластифицирующее действие в разной степени оказывают виниловые эфиры нафтеновых кислот, каменноугольные смолы, окситерпеновый растворитель, антраценовое масло, скипидар и другие разжижители и модификаторы [28].

Наиболее просто разжижение эпоксидных смол достигается введением растворителей, не только многократно снижающих вязкость, но и в 2-4 раза повышающих жизнеспособность смеси. Твердение маловязких систем происходит с большей полнотой. Прочность при изгибе полимера неуклонно увеличивается при добавлении до 20 % растворителей (толуола, ацетона, дихлорэтана) по массе, однако их прочность при сжатии при этом также неуклонно снижается. Использование летучих растворителей не является лучшим решением проблемы понижения вязкости эпоксидных смол [108]. Испарение растворителей приводит к образованию пор и капилляров в связующем и, следовательно, к нарушению плотности полимерного композита.

Хорошие результаты достигаются введением глицидиловых эфиров в количестве 20-30 % от массы смолы, отличающихся малой вязкостью и

способностью химически связываться с эпоксидными компонентами. Весьма эффективны смолы ДЭГ-1 и ТЭГ-1. Используются также м-крезол, виниловые мономеры, специальные полиамиды, карбамидные, фуриловые и фенолформальдегидные смолы [29].

Возможна модификация эпоксидных смол кубовыми остатками ректификации сырого бензола, получаемыми на коксохимических заводах. Кубовые остатки представляют собой смесь высокомолекулярных соединений индена, стирола, тиофена и других растворителей бензольного ряда. Показано, что кубовые остатки химически не взаимодействуют с эпоксидной смолой, но такое взаимодействие возникает между кубовыми остатками и полиэтиленполиамином. Оптимальная по прочности добавка кубовых остатков составляет около 30 % к смоле по массе, при этом прочность полимера повышается на 25 %. Одновременно снижается усадка и повышается химическое сопротивление композиций [57].

Исследования влияния поверхностно-активных веществ на свойства эпоксидных композиций показали, что катионоактивные и неионогенные ПАВ существенно пластифицируют эпоксидные связующие и замедляют их отверждение [30–34]. Анионоактивные ПАВ как пластификаторы менее эффективны, но резко ускоряют отверждение эпоксидных составов. Применение ПАВ обеспечивает повышение водостойкости ПКМ. Для ускорения отверждения полимерраствора, улучшения прочностных свойств и увеличения глубины полимеризации эпоксидных композитов применяют бензолсульфохлорамид натрия тригидрат, диспергатор НФ, смесь иммерсионного масла с синдамидом, полиглицерины, бензосульфонат антипирина, хлорпарафины и лауриловую кислоту [21, 23, 24, 27–29, 108].

Для увеличения сроков отверждения, эффекта пластификации, водостойкости и снижения усадки применяют смесь полиэтиленгликолевых эфиров жирных кислот, бензолсульфонаты полиэтиленгликолевых эфиров алкилфенолов, олеиновую кислоту, смесь полиэтиленгликолевых эфиров монодиалкифенолов, полиметилфенилсилоксан [21, 23, 85, 104, 108].

В отличие от фенольных, фурановых и других конденсационных смол эпоксидные смолы твердеют без выделения побочных продуктов, что облегчает изготовление изделий и повышает их качество.

Отличительными качествами эпоксидных смол в сравнении с другими смолами, применяемыми для ПКМ, являются высокая ударная прочность и стойкость к истиранию, повышенная прочность при изгибе, низкая деформативность, хорошая химическая стойкость и водостойкость, прекрасная клеящая способность [85].

В Чехословакии производятся литьевые эпоксидные смолы (эпокси-2000, эпокси-2100, эпокси-2200 и др.), отверждаемые при нагреве и имеющие повышенную теплостойкость, а также эпоксидные клеи (эпокси-1200). Клей эпокси-1200 применяют при изготовлении ПКМ. Отверждение смол

производится аминами, полиамидами, тиоколами и полиэфирами [85, 95, 108].

В Германии и США в качестве пластификаторов, повышающих водостойкость эпоксидных композиций, применяют низкомолекулярные полиамиды – версамиды, вводимые в зависимости от содержания активных аминогрупп в количестве 30-100 % от массы смолы [64, 69, 108].

В Бельгии применяют коммерческие эпоксидные смолы, отверждаемые без подогрева полиамидами, вводимыми в количестве до 50 % от массы смолы. Находят применение в качестве отвердителей амины, а также амины с жидким полисульфидом [31, 32].

В Румынии применяют эпоксидные смолы – динокс 040 А, а также динокс 040 А, модифицированный меламинам. В первом случае в качестве отвердителя применяется смесь дибутилфталата и диэтиламина, во втором – этиленмеламин, вводимый в количестве 5-8 % [33].

Ввиду высоких физико-механических, защитных и прочих свойств эпоксидных композитов области их применения практически не ограничены. В настоящее время эпоксидные композиты широко применяются в ирригационном строительстве; для устройства различного вида защит в виде стяжек, полимеррастворов, замазок и т.д. от действия агрессивной среды; в виде штучных материалов для отделки внутренних и наружных поверхностей гражданских и промышленных зданий; в виде полимербетонов для устройства различных элементов, работающих в особо неблагоприятных условиях (см. ниже), а также для ремонта и восстановления конструктивных элементов и т.д.

Введение в полимер различных дисперсных фаз (наполнителей) изменяет радиационную стойкость композиций. Влияние наполнителя зависит от его вида. Например, наполнение резин техническим углеродом приводит к повышению радиационной стойкости, а введение белой сажи (аэросила) – к ее снижению [127, 135]. Защитное действие наполнителей связывают с простым разбавлением полимера либо с их участием в радиационно-химических процессах. Для повышения защитных свойств технический углерод модифицируют хлором, фенолом, антраценом или фенантроном в целях увеличения на его поверхности химических групп, замедляющих процессы радиационной деградации.

Добавление наполнителей, обладающих повышенной плотностью (свинцовые наполнители, барит, железосодержащие пигменты, TiO_2 и другие), способствует протеканию деструкционных процессов в материалах. Это, вероятно, связано с нарушением прочности контакта на границе раздела фаз вследствие более эффективного поглощения указанными наполнителями энергии излучения, что приводит к изменению физико-механических свойств наполнителя и, следовательно, композиционного материала. Наполнение полимеров волокнистыми наполнителями способствует более значительному повышению радиационной стойкости компо-

зитов. Например, модуль упругости композиций на основе эпоксидных или полиимидных смол, армированных стеклянными, углеродными или органическими волокнами, остается без изменения до поглощенных доз, равных 150 МГр. Модуль сдвига и прочность при растяжении начинают снижаться у стеклопластиков при поглощенной дозе 20 МГр, а у углепластиков – при 50–100 МГр. Это объясняется снижением способности матрицы передавать сдвиговые напряжения на границе раздела фаз [127].

Положительные результаты получены также при наполнении эпоксидных (ЭД-16 и ЭД-20), резорцинформальдегидных и полистирольных матриц высокоплотным отходом стекольной промышленности, содержащим до 71 % оксида свинца [21, 104, 119, 136–139]. Например, в работе [21] показано, что воздействие гамма-лучей до поглощенной дозы 4,8 МГр менее опасно для эпоксидных радиационно-защитных материалов по сравнению с дозой 2,5 МГр (табл. 1.6).

Таблица 1.6

Радиационная стойкость особо тяжелых эпоксидных композитов [21]

№ п/п	Вид легирующей добавки	Концентрация добавки, %	Коэффициент радиационной стойкости при поглощенной дозе, МГр	
			2,5	4,8
1.	Без добавки	–	0,91	1,02
2.	PbO	5	0,96	1,11
3.	BaSO ₄	10	0,95	1,06

Аналогичные результаты получены при исследовании радиационной стойкости композиционных материалов и на основе других полимерных материалов, наполненных высокоплотным отходом.

Введение модифицирующих добавок также оказывает влияние на радиационную стойкость полимерных материалов. Модифицирование полимеров пластификаторами (рубакс, парафин, канифоль и другие) оказывает влияние на скорости сшивания и деструкции, накопление остаточных напряжений, деформацию и другое. Так, малые добавки КО-916К, КО-919Т, КО-922, ГЖ 136-41 способствуют повышению структурной устойчивости эпоксидных композиционных материалов к воздействию радиации [21].

Химические соединения, используемые для вулканизации каучуков (сера, меркаптаны, фенолформальдегидные смолы), влияют на радиационную стойкость резин, являясь антирадами, образуют промежуточные продукты неполного превращения, которые могут участвовать в радиационно-химических процессах, а также создавать в резинах поперечные связи [127].

Как уже отмечалось, относительная радиационная стойкость пластмасс обуславливается преимущественно стойкостью наполнителя. Как показано в работах [140, 141], введение наполнителей в лаки на основе фуранового, фенольного и полиэфирного связующего, а также в асфальтовую пленкообразующую основу повышает верхний предел их применимости в условиях воздействия γ -излучения примерно на один порядок. Однако установлено, что целый ряд пигментов и наполнителей на основе таких металлов, как свинец, железо, титан, барий, ртуть, могут способствовать деградации материала. Исследования поверхности образцов покрытий под электронным микроскопом с 1600-кратным увеличением показали, что свинцовые пигменты, и особенно свинцовые белила, двуокись титана, окисные железные пигменты, тяжелый шпат или бланфикс, в наибольшей степени снижают радиационную стойкость покрытий [129].

Известны композиции из полиэфирной смолы и барита, имеющие высокую прочность, стойкость к коррозии и хорошие защитные свойства [142]; на основе ФАМ, фурфуролацетоновых, поливинилацетатных и эпоксидных связующих [143-146]; композиты на эпоксидной смоле с наполнителями из бора, железа, свинца для использования в ядерных лабораториях [129]; эпоксидные композиты с наполнителем из оптического стекла, обладающие повышенными значениями коэффициента ослабления γ -излучений (до $0,26 \text{ см}^{-1}$) [147]; радиационностойкие пленочные материалы на основе жидкого стекла [148]; стеклокерамические материалы для защиты от радиации [22].

Известна высокая эффективность защиты полов эпоксидными покрытиями. Для полов используются, как правило, составы на основе низкомолекулярных эпоксидных смол холодного отверждения. Они могут модифицироваться другими смолами, например, полиамидными. Для улучшения прочности и защитных свойств в покрытия вводятся различные наполнители: песок, барит, слюда, алюминиевая пудра и др.

В отечественной практике для защиты швов на стыках стеклянных блоков, используемых в качестве материалов для полов и стен, применяется эпоксидная шпаклевка ЭП-1-10-59, лак Э-4001, лак на основе смолы ЭД-20 и другие материалы [129].

Американские фирмы для биологической защиты реакторов используют нитроцеллюлозные или полиакрилатные покрытия, содержащие не менее $0,1 \text{ г}$ бора на 1 см^2 площади защиты. Для отдельных элементов защиты применяются борсодержащие покрытия, представляющие сложную систему. Она состоит из слоя грунтовочного фенольного лака, по которому наносится слой композиции, состоящей из карбида бора в растворе полистирола в толуоле. Сверху это покрытие оклеивается дополнительно слоем стеклоткани. Фенольные покрытия широко используются для окраски металлических частей (из стали, алюминия и латуни) внутрикамерного лабораторного оборудования [149].

В [150] рекомендованы составы монолитных покрытий полов АЭС на основе эпоксидно-анилиновой смолы марки ЭА, отличающиеся повышенной радиационной стойкостью. На атомной электростанции в Борселе (Голландия) [151] выполнены радиационностойкие и легко дезактивируемые эпоксидные покрытия стен на площади 50 тыс. м². Имеющаяся на станции железобетонная емкость для дезактивации инструмента и другого оборудования защищена покрытием, состоящим из эпоксидного грунта: три слоя на эпоксидной основе и три слоя винилового покрытия.

Шведский исследовательский институт цемента и бетона [152] для защиты железобетонных сооружений атомной энергетики рекомендует применять две системы армированных покрытий. Первая включает эластичный слой, полимерный слой, армированный стеклотканью, и покровный слой. Вторая система включает только армированный и покровный слои. Лучшей трещиностойкостью обладает система, включающая грунт – хлоропрен с растворителем; эластичный слой – хлоропрен с растворителем; покровный слой – на эпоксидной эмали.

Имеются разработки конструкций полимерных облицовок АЭС [153, 154]. Эпоксидные покрытия находят широкое применение для герметизации стен и сводов подземных сооружений, например при размещении ядерных установок в скальных выработках [155]. Среди клеящих полимеров наибольшей стойкостью к радиации обладают фенолформальдегидные и фурановые смолы, наполненные асбестом, а также полиэфирные и полистирол [156].

Таким образом, наибольшее распространение среди органических связующих для производства материалов для защиты от радиации получили эпоксидные смолы. Однако данные полимеры очень дорогостоящи, следовательно, весьма дорогими являются и защитные материалы на их основе. Кроме того, большинство известных полимерных материалов не обладают достаточной радиационной стойкостью и высокими защитными свойствами от воздействия ионизирующих излучений. Следует также отметить недостаток эффективных составов, предназначенных для проведения ремонтных и отделочных работ.

На объектах атомной промышленности полимерные материалы целесообразно применять в качестве электроизоляционных материалов проводов и кабелей, а также в качестве уплотнителей. Общая радиационная нагрузка на такие материалы за весь период эксплуатации объекта не должна превышать 0,05–0,35 МГр [127], что не приводит к значительному разрушению материала. Высоконаполненные полимерные материалы могут применяться для облицовки ограждающих конструкций. Такие материалы обладают достаточно высокой радиационной стойкостью и удовлетворительными защитными свойствами.

1.3. Роль наполнителей и заполнителей в процессах структурообразования

Основными компонентами полимербетонов (около 80 % по объёму) являются наполнители и заполнители, цель введения которых в смолы заключается в придании композитам прочности, деформативности и долговечности, требуемых условиями эксплуатации материала в конструкции.

Свойства наполненного полимерного материала обуславливаются, в первую очередь, видом наполнителя, его дисперсностью, степенью наполнения, характером поверхности наполнителя, природой взаимодействия на границе полимер-наполнитель.

Наполнители представляют собой тонкомолотые (с удельной поверхностью 500 см²/г и выше) порошки минералов, горных пород и искусственных материалов. Заполнители – крупные гранулы (с размером до 50 мм и более) тех же горных пород в виде песка, щебня и гравия, а также специально изготавливаемые керамические и иные зерна правильной и неправильной формы и различной плотности.

Заполнители должны соответствовать назначению и условиям эксплуатации изделий из полимербетона и выбираться с учётом этих требований. Так, заполнители должны обладать необходимой прочностью при получении конструктивных полимербетонов. Для полимербетонов специального назначения – теплоизоляционных, токопроводящих, радиационно-стойких – критерий прочности не является первостепенным.

В качестве наполнителей и заполнителей в ПКМ используют природные минералы, горные породы: кварц, каолин, андезит, мел, базальт, диабаз и другие, а также искусственные материалы: аэросил, кокс, графит, отходы различных производств. Форма частиц наполнителей очень разнообразна: сферическая, чешуйчатая, в виде дисков, чаще всего неправильная. Она зависит от природы наполнителя, способа его диспергирования и заметно влияет на свойства ПКМ [34]. Более предпочтительны волокнистые наполнители и менее – с формой частиц, близкой к шарообразной.

В работах [35, 36] дана достаточно полная классификация наполнителей ПКМ. Они классифицируются по происхождению: естественные и искусственные; свойствам по отношению к различным факторам, например, агрессивным средам: кислотостойкие, щелочестойкие, универсальные; размерам частиц: грубодисперсные, тонкодисперсные; влиянию на свойства композитов: активные и инертные и т.д. Необходимо отметить, что принятое деление наполнителей является достаточно условным, поскольку, например, активный наполнитель, улучшая прочностные характеристики, может отрицательно влиять на другие свойства ПКМ.

Для изготовления радиационно-защитных бетонов применяют природные и искусственные материалы: барит (содержание BaSO₄ ≥ 94 %, плотность ρ = 4200-4500 кг/м³), магнетит (FeO·Fe₂O₃, ρ = 4650-4800 кг/м³),

гематит (Fe_2O_3 , $\rho = 5260 \text{ кг/м}^3$), лимонит ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\rho = 4140 - 4280 \text{ кг/м}^3$), ильменит (FeTiO_3 , $\rho = 4600-4800 \text{ кг/м}^3$), частицы чугуна, извлеченные из шлака (диаметром 5-14 мм, $\rho = 7200 \text{ кг/м}^3$), чугунную (диаметром 0,3-8 мм, $\rho = 7600 \text{ кг/м}^3$) или свинцовую дробь (диаметром 0,1-8 мм, $\rho = 11300 \text{ кг/м}^3$), электротермические фосфорные шлаки (отходы, возникающие при получении фосфора, $\rho = 5800-6200 \text{ кг/м}^3$), ферросилиций (частицы диаметром 0,12 мм, $\rho = 6300 \text{ кг/м}^3$), специальные железистые гранулы ($\rho = 6800-7500 \text{ кг/м}^3$), железистый песок ($\rho = 7500 \text{ кг/м}^3$) и другие. В качестве борсодержащих заполнителей, применяемых для бетонов, эффективно ослабляющих нейтронное излучение, рекомендуется использовать борокальцит, B_4S , фритт на основе смеси $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$; в качестве заполнителей, содержащих кристаллизационную воду, – лимонит, гидрогенит, серпентинит, брусит [2, 157].

Наполнение полимеров приводит к упрочнению композитов. В теории, разработанной П.А. Ребиндером, упрочняющий эффект наполнителя связывается с его ориентирующим действием и переходом полимера в состояние тонких пленок на поверхности частиц наполнителя. ПКМ можно рассматривать, при этом, как слоистую систему, составленную из чередующихся слоев наполнителя и ориентированных адсорбированных слоев полимера. Экспериментальные данные подтверждают эту модель: прочность композитов повышается с ростом величины активной поверхности наполнителя до определенного максимума, соответствующего предельно ориентированному бимолекулярному слою связующего. Поскольку связующее в композите обеспечивает одновременность работы под нагрузкой всех частиц наполнителя, склеивая их, то в усилении полимеров большую роль играют процессы адгезии на границе раздела фаз полимер-наполнитель [37]. Однако характер взаимодействия полимера с наполнителем в композитах очень сложен и до конца не выяснен.

В последнее время исследования структурообразования композитов позволили по-новому взглянуть на эффект усиления наполнителем полимера. Представления об оптимальной структуре, как среде с равномерно распределенным дисперсным наполнителем, покрытым ориентированными пленками, не в полной мере объясняют упрочнение композитов, тем более что практически равномерного распределения частиц наполнителя достичь невозможно. Установлено, что композиционный строительный материал представляется полиструктурным, составленным из многих структур, переходящих и проникающих одна в другую по принципу "структура в структуре". Для решения инженерных задач достаточно рассматривать структуру композиционных материалов на двух уровнях: микроструктуры, присущей связующим, и макроструктуры, характерной для композита в целом [37, 38]. Свойства микроструктуры определяются процессами, протекающими в контактной зоне жидкой и твердой фаз, то есть