

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИАЦИОННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ОБЪЕКТЕ “УКРЫТИЕ”

Е. В. Бабич, С. И. Азаров

Рассмотрены различные варианты структуры источников радиационного газовыделения. В учет приняты основные радионуклиды –  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучатели. Показано, что основной вклад в генерацию газовыделения из органических полимерных материалов вносят  $\beta$ -излучатели  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Приведены сведения о составе и радиационном выходе газов из конкретных полимерных материалов, находящихся в помещениях объекта “Укрытие”.

### Введение

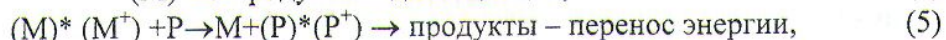
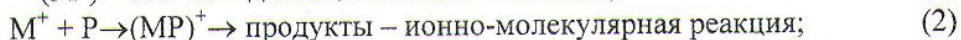
В объект под названием “Укрытие” входит совокупность сооружений, состоящих из поврежденного запроектной аварией 4-го блока Чернобыльской АЭС и вновь возведенных защитных конструкций и ограждений, которые закрывают выброшенные из активной зоны реактора источники радиоактивности. В помещениях объекта дополнительно размещены системы диагностики, пылеподавления, подачи нейтронопоглощающих растворов, энерго- и водоснабжения и другое оборудование, предназначенное для ослабления последствий аварии.

В помещениях объекта “Укрытие” содержится около 200 т ядерного топлива с эффективным обогащением больше 1 % по  $^{235}\text{U}$ , смешанного с другими материалами в различной форме, в виде топливосодержащих материалов (ТСМ) и пыли с общей активностью  $7 \cdot 10^{17}$  Бк [1]. В них также находится около 2000 т органических полимерных материалов (полиэтилен, поливиниловый спирт, поливинилхлорид и др.), в которых при радиационном облучении происходят процессы образования молекул с небольшой массой [2]. Эти продукты различаются по массе, стабильности и радиационной способности. В зависимости от этих параметров они в виде газа или пара будут выделяться из полимерных материалов, претерпевать дальнейшие превращения или реагировать с другими молекулами [3]. Среди выделяющихся продуктов радиолиза полимерных материалов могут оказаться взрывоопасные газы и токсичные вещества, представляющие опасность загорания или взрыва, а также вредные для здоровья персонала.

Настоящая работа представляет собой попытку оценить скорость образования летучих продуктов в результате радиолиза полимерных материалов в условиях, имитирующих их нахождение внутри объекта “Укрытие”.

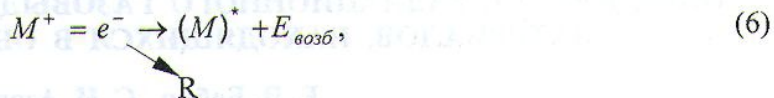
### Анализ механизма образования летучих продуктов при радиолизе полимерных материалов

Для понимания радиационно-химических процессов и радиационного газообразования при ионизации макромолекулы (М) выделим следующие основные реакции [4, 5]:



где  $(\text{M}^+)^*$  – возбужденный ион;  $(\text{M})^*$  – высоковозбужденная молекула; P – примесные молекулы.

Процессы рекомбинации зарядов и распада возбужденных частиц можно представить в виде [6]



где  $E_{\text{возб}}$  – энергия возбуждения для разных молекул в конденсированной фазе (2 - 6 эВ); R – радикал.

В результате протекания реакций (1) – (6) могут непосредственно образовываться летучие продукты. Эти реакции протекают достаточно быстро, за время  $<10^{-8}$  с. Заключительными процессами образования летучих продуктов являются реакции свободных радикалов, продолжающихся в полимерных материалах от  $10^{-9}$  до  $10^2$  с. Выход радикалов и их структура будут определяться строением органического полимера. Свободные радикалы условно можно разделить на стабильные ( $\text{NO}^\cdot, \text{NO}_2^\cdot$  и др.) и нестабильные ( $\text{H}^\cdot, \text{CH}_3^\cdot, \text{C}_2\text{H}_5^\cdot, \text{OH}^\cdot, \text{N}^\cdot$  и др.)

Образование летучих продуктов и выход из полимерных материалов является сложным процессом, зависящим от ряда факторов: химического строения, физического состояния, формы и размеров образца полимера, типа воздействия (ионизирующее излучение, температура), примесей и др.

Предполагалось, что скорость образования летучих продуктов зависит от типа излучения ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) (через начальные радиационно-химические выходы), формы (пленка, порошок, цилиндр) и размера образца, состава полимерного материала (степень кристалличности, молекулярный вес, сорбция и газопроницаемость, особенно от наличия в ней примесей).

В работе  $\alpha$ -источники рассматривались как поверхностные облучатели при полном поглощении энергии в слое полимера, равном пробегу  $\alpha$ -частиц. В случае  $\beta$ -излучателя принималось, что в полимере поглощается энергия, пропорциональная электронной (или массовой в первом приближении) доли, и имело место полное поглощение энергии  $\beta$ -излучения, а для  $\gamma$ -излучений поглощение зависело от толщины полимерного образца.

Скорость радиационного выделения летучих продуктов при радиоллизе полимеров определяли следующим образом [7]:

$$\begin{cases} \frac{d[W]}{dt} = G_w I_\Sigma - K[W][R] \\ \frac{d[R]}{dt} = K[R][W], \end{cases} \quad (7)$$

где W – количество выделившихся летучих продуктов;  $G_w$  – радиационно-химический выход газов;  $I_\Sigma$  – суммарная мощность поглощенной дозы в полимере; K – константа скорости реакции.

Решая уравнение (7) относительно W(t), получим

$$[W(t)] = \frac{G_w I_\Sigma}{K[R]} \{1 - \exp(-K[R]) \cdot t\}. \quad (8)$$

При условии наступления стационарного режима “облучение - газовыделение” получим

$$[W(t \rightarrow \infty)] = \frac{G_w I_\Sigma}{K[R]}. \quad (9)$$

Мощность поглощенной дозы в полимере от  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучения рассчитывалась по формуле

$$I_{\beta} = 1,85 \cdot 10^{16} \cdot E_{\gamma,\beta} \cdot Q_{\gamma,\beta} \cdot f(\Pi), \quad (10)$$

где  $E_{\gamma,\beta}$  – средняя энергия  $\gamma$ - квантов или  $\beta$ -частиц;  $Q_{\gamma,\beta}$  – удельная активность ядерного топлива по данному излучению;  $f(\Pi)$  – доля энергии  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучения, поглощаемая полимером.

В табл. 1 приведены удельные активности ядерного топлива.

Таблица 1. Характеристики ядерного топлива

Излучатель	Удельная активность ядерного топлива, Ки/г UO <sub>2</sub>	Удельная активность TCM, Ки/г	Средняя энергия излучателей, МэВ
<sup>137</sup> Cs	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,662
<sup>90</sup> Sr	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	1,408
<sup>241</sup> Pu	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,021

Расчеты выхода летучих продуктов радиолитза проводили для полимерных материалов в виде пленки толщиной 1 мм, цилиндра ( $25 \times 100 \text{ мм}^2$ ) и порошка с размером частиц от 1 до 200 мкм (максимум распределения при 2 - 5 мкм), т.е. учитывались реальные геометрии и состав облучаемых полимерных материалов, находящихся в помещениях объекта “Укрытие”.

В табл. 2 представлены результаты расчета количества выделившихся летучих продуктов из пленочных полимерных материалов в зависимости от дозы излучения.

Таблица 2. Значение количества выделившихся летучих продуктов из пленочных полимерных материалов в зависимости от дозы излучения, см<sup>3</sup>/г

Поглощенная доза, Р	Полимерный материал													
	Полиэтилен				Поливиниловый спирт				Поливинилхлорид					
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	HCl
100	0,094	0,021	0,07	0,03	0,015	0,016	0,008	0,005	0,4	0,5	1,0	0,35	0,12	1,3
1000	0,032	0,018	0,06	0,025	0,014	0,009	0,007	0,005	0,2	0,3	0,4	0,25	0,08	1,0
10000	0,025	0,015	0,05	0,022	0,012	0,008	0,006	0,004	0,1	0,2	0,3	0,15	0,06	0,9
100000	0,022	0,014	0,045	0,019	0,011	0,007	0,006	0,003	0,08	0,1	0,2	0,14	0,04	0,5

В табл. 3 представлены результаты расчета количества выделившихся летучих продуктов из полимерных материалов в виде цилиндра в зависимости от дозы излучения.

Таблица 3. Значение количества выделившихся летучих продуктов из полимерных материалов в виде цилиндра в зависимости от дозы излучения, см<sup>3</sup>/г

Поглощенная доза, Р	Полимерный материал									
	Полиэтилен				Поливинилхлорид					
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	HCl	
100	0,15	0,01	0,2	0,005	0,25	0,35	0,7	0,19	1,00	
1000	0,05	0,008	0,09	0,003	0,12	0,3	0,5	0,18	0,63	
10000	0,04	0,007	0,04	0,002	0,08	0,29	0,3	0,17	0,45	
100000	0,03	0,006	0,02	0,001	0,06	0,27	0,1	0,16	0,41	

В табл. 4 представлены результаты расчета количества выделившихся летучих продуктов из полимерных материалов в виде порошка в зависимости от дозы излучения.

Таблица 4. Значение количества выделившихся летучих продуктов из полимерных материалов в виде порошка в зависимости от дозы излучения, см<sup>3</sup>/г

Поглощенная доза, Р	Полимерный материал				
	Поливиниловый спирт			Полистирол	
	H <sub>2</sub>	СО	СО <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>
100	0,05	0,039	0,015	0,008	0,002
1000	0,03	0,025	0,008	0,004	0,0018
10000	0,02	0,023	0,006	0,002	0,0016
100000	0,018	0,019	0,004	0,001	0,0011

Из данных, приведенных в табл. 2 и 4, видно, что при облучении поливинилового спирта в виде порошка выход летучих продуктов больше по сравнению с пленочным.

Наибольшее количество вредных для организма человека летучих продуктов выделяются из поливинилхлорида, концентрация которых превышает предельно допустимые содержания в рабочей зоне. Следует отметить, что характер и совокупный выход продуктов, образовавшихся в результате внутримолекулярных превращений, не зависят от вида излучения, а пропорциональны поглощенной энергии. Причем выход легких продуктов, например H<sub>2</sub>, заметно уменьшается при больших дозах излучения (>10000 Р), а тяжелых – при меньших. Количество выделившегося газа зависит от газопроницаемости полимерных материалов. Коэффициенты диффузии и проницаемости связаны с размерами диффундирующих молекул, кристалличностью полимера и температурой при облучении. Выход тяжелых продуктов будет затруднен в силу низкого коэффициента диффузии. После прогрева полимера при температуре больше 100 С из него удаляются все летучие продукты.

На рис.1 представлены полученные экспериментально зависимости количества газовых продуктов радиолиза пленочного полиэтилена (ПЭ) и поливинилхлорида (ПВХ) от температуры.

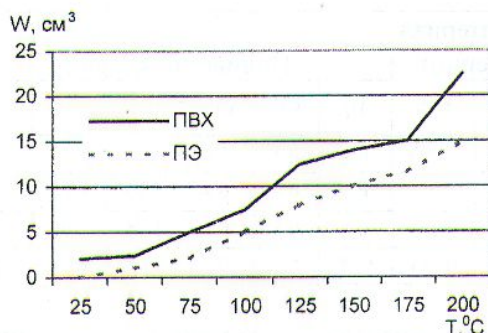


Рис. 1. Зависимость количества продуктов радиолиза пленочных ПЭ и ПВХ от температуры.



Рис. 2. Зависимость количества газовых продуктов радиолиза порошкообразного ПС от температуры.

Из кривых зависимости количества продуктов деструкции (W) от температуры облучения для ПЭ и ПВХ, снятых при одной и той же дозе (30 Мрад), видны два подъема, соответствующие росту выхода газообразных продуктов. Увеличение выхода газов наблюдается в области температур стеклования и плавления. Для ПЭ температура, при которой наблюдается существенный рост выхода газов, составляет (130 - 150) °С, для ПВХ – (160 - 170) °С. На рис. 2 представлены полученные экспериментально данные влияния температуры на выход различных газов из пленочного ПВХ полистирола (ПС) в виде порошка.

Исследование пожаротехнических характеристик до и после облучения полимерных материалов показали, что скорость выгорания, распространения пламени по поверхности и температуры самовозгорания и загорания под воздействием огня изменились (табл. 5).

Таблица 5. Пожаротехнические характеристики пленочных полимеров до и после облучения

Параметр	Полимерный материал					
	ПЭ		ПВХ		ПС	
	До облучения	После облучения, 150 Мрад	До облучения	После облучения, 150 Мрад	До облучения	После облучения, 90 Мрад
Скорость выгорания, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$10,2 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-3}$
Линейная скорость выгорания, мм/мин	0,4	0,5	0,6	0,8	1,2	1,5
Температура самовозгорания, °С	350	320	320	320	500	490
Температура загорания под воздействием огня, °С	300	290	275	260	390	375

В табл. 6 представлены расчетные данные о суммарном количестве выделившихся летучих продуктов в результате радиационного облучения различных органических полимеров, находящихся в помещениях объекта “Укрытие”.

Таблица 6. Суммарное значение количества выделяющегося газа в результате радиационного облучения различных органических полимеров, находящихся в помещениях объекта “Укрытие”, м<sup>3</sup>/год

Источник газовыделения	Состав выделившегося газа				
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	Углеводороды
Изоляция кабеля	1,65	1,22	1,92	1,43	1,19
Пластиковые покрытия полов	0,34	1,47	2,33	2,75	0,51
Сухой остаток пылеподавляющего состава	0,12	0,05	0,22	—	0,03
Лакокрасочные материалы	0,08	0,03	—	—	—
Материалы кровли крыши	0,21	0,14	0,2	—	0,01

Из табл. 6 следует, что скорость образования взрывоопасных газов в результате радиолитического разложения полимерных материалов под действием излучения не превышает 2 м<sup>3</sup>/год и для обеспечения в помещении вместимостью 100 м<sup>3</sup> концентрации водорода ниже 0,4 % (по объему) достаточна кратность обмена газовой фазы 10<sup>-3</sup> ч<sup>-1</sup>.

В продуктах радиационного газовыделения наблюдаются токсичные вещества и агрессивные газы, которые могут влиять на здоровье персонала ЧАЭС и на рабочие параметры близлежащих деталей и приборов.

### Заключение

Предложенный в данной работе подход к оценке радиационного газовыделения из полимерных материалов находится в начальной стадии исследований. Не рассмотрены полностью вопросы влияния облучаемого объема, условия поглощения суммарной энергии от различных источников излучения, а также окружающей среды на радиационно-химический выход летучих продуктов. Необходимо провести эксперименты по глубокому анализу вредных продуктов радиолитического разложения полимеров и определению пожаротехнических характеристик горючих материалов, находящихся в помещениях объекта “Укрытие”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анализ* текущей безопасности объекта “Укрытие” и оценка развития аварийных ситуаций: (Отчет) / МНТЦ “Укрытие” НАН Украины. Арх. № 3601. – Чернобыль, 1996. – 272 с.
2. *Azarov S.I., Tokarevsky V.V.* Fire alarm, examining the Chornobyl Sarcophagus // Nucl. Emg. Int. – 1995. - Vol. 40. – P. 38 - 39.
3. *Пицаев А.К.* Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – М.: Наука, 1987. – 448 с.
4. *Радиационная химия полимеров.* – М.: Наука, 1966. – 408 с.
5. *Основы радиационной стойкости органических материалов* / Под ред. В.К. Милинчука. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.
6. *Романов М.Ф., Ларин В.А.* Радиационное окисление органических веществ. – М.: Атомиздат, 1972. – 160 с.
7. *Исаков Л.И.* Радиационное газовыделение полимерных материалов // Науч.-техн. реф. сб. Сер. “Радиационная стойкость органических материалов”. – М.: НИИТЕХИМ, 1979. – 44 с.

**ВИЗНАЧЕННЯ РАДІАЦІЙНОГО ГАЗОВИДІЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИМИ МАТЕРІАЛАМИ,  
ЩО ЗНАХОДЯТЬСЯ В ОБ'ЄКТІ “УКРИТТЯ”**

**О. В. Бабич, С. І. Азаров**

Розглянуто різні варіанти структури джерел радіаційного газовиділення. У розрахунок узяті основні радіонукліди -  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\gamma$ -випромінювачі. Показано, що основний внесок до генерації газовиділення органічними полімерними матеріалами вносять  $\beta$ -випромінювачі  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{137}\text{Cs}$ . Наведено дані про склад та радіаційний вихід газів з конкретних полімерних матеріалів, що знаходяться в приміщеннях об'єкта “Укриття”.

**GAS ELIMINATING DETERMINATION BY POLYMER MATERIALS  
LOCATED IN THE “UKRYTTIA” UNIT**

**O. V. Babich, S. I. Azarov**

The authors analyzed different variants of radioactive gas eliminating sources structure. Major radionuclides:  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -radiation were considered. It is shown that the main contribution to gas elimination generation by organic polymers is made by beta-radiators:  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$ . The paper provides data of structure and radioactive gas release from specific polymers in the “Ukryttia” unit.