

自动指示薄膜剂量计的制备及性能研究

孟 佳,曹 叶,孙嘉琪,汤晓斌,陈 达

(南京航空航天大学 核科学与工程系,江苏 南京 210016)

摘要:以类丁二炔化合物为有机染色材料,添加适量光引发剂,以聚酯片为基材,成功制备了一种高灵敏度辐射变色薄膜剂量计。经过 5~1 500 Gy 的 γ 射线辐照后,薄膜灵敏层颜色由辐照前的淡粉色变为辐照后的蓝色,且随着辐照剂量的增加,颜色深度逐渐加深;分光光度计测试其吸收光谱,发现其主、次吸收峰分别在 670 nm、613 nm 附近;吸收峰处的吸光度响应与吸收剂量呈良好的线性关系;薄膜配方中添加适当比例的光引发剂,能够提高其响应灵敏度;吸光度响应随敏感层厚度与有机染色材料浓度的增加而增大;室温下避光贮存 100 d,吸收峰处的吸光度响应几乎不变,说明此种变色薄膜的稳定性良好。

关键词:类丁二炔化合物;辐射变色薄膜; γ 辐照;吸光度响应

中图分类号:TL77 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-7512(2014)04-0193-06

doi:10.7538/tws.2014.27.04.0193

Preparation and Performance of Self-indicating Film Dosimeter

MENG Jia, CAO Ye, SUN Jia-qi, TANG Xiao-bin, CHEN Da

(Department of Nuclear Science and Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: A kind of radiochromic film dosimeter with high sensitivity had been developed by using polydiacetylene compounds as organic dye material, using polyester chips as base material and adding an appropriate amount of photoinitiator. The color of the radiochromic film which was irradiated by γ -ray changed from the light pink to blue. The color would be deepened with the increase of radiation dose; The master and second absorption peak located at 670 nm and 613 nm respectively by using spectrophotometer to test the absorption spectra; There was a good linear relationship between absorbance response at the absorption peaks and the absorbed dose; The response sensitivity would be improved by adding an appropriate amount of photoinitiator in the film formulation; The absorption response would increase by the incensement in thickness of the film and the concentration of the organic dye material; The radiochromic films had been preserved for 100 days at room temperature, avoiding from light. The result showed that the absorption response almost remained unchanged and the film's stability was

收稿日期:2014-08-29;修回日期:2014-10-29

基金项目:国防基础科研项目(B2520133007)

作者简介:孟 佳(1991—),女,硕士研究生,从事辐射防护与环境保护研究

good.

Key words: polydiacetylene compound; radiochromic film; γ irradiation; absorption response

辐射变色薄膜(RCF)是自动指示薄膜剂量计的基本组成部分,其主要特点是受辐照后颜色呈明显的梯度变化,可以快速直观的显示所受辐照剂量大小^[1]。19世纪中叶 Niepce 发现了辐射变色反应^[2],此后辐射产生的颜色变化灵敏性和准确性一直是辐射剂量计的研究重点。国内在此领域展开了许多相关工作,并取得了不少研究成果。根据变色物质的辐射化学性质不同,RCF 剂量计的剂量响应范围也不同。唐掌熊^[3]等以含卤共聚物和某染料隐色体制成的变色片对 γ 射线的剂量响应的动态范围为 $10^2 \sim 10^5$ Gy;李华芝^[4]等以尼龙为基材、六羟基乙基副品红氰化物为染料研制辐射变色薄膜剂量计,其 γ 射线剂量响应范围较宽($10^2 \sim 10^5$ Gy);徐雪春^[5]等以高聚物为载体、有机染料及添加剂为变色指示剂体系的辐射变色膜剂量计,其 γ 剂量响应线性范围为 $10 \sim 90$ kGy。上述辐射变色薄膜 γ 射线剂量响应最低阈值均大于 100 Gy,不能满足一些应用中低剂量辐照的要求。近年来,一种基于丁二炔材料的辐射剂量计发展很快,这类剂量计的最主要特点就是剂量下限低,国外已成功开发了相关的剂量计,如 SIRAD 自显色剂量计等^[6],国内对类丁二炔类辐射变色薄膜的 γ 辐照剂量研究局限于低剂量范围^[7-8]。本文制备了一批以类丁二炔化合物为有机染色材料的辐射变色薄膜, γ 射线响应阈值低至 5 Gy,高剂量阈值可达 1.5 kGy,拓宽了其剂量响应范围,从而拓展了其应用范围,使其既可以用作个人剂量计,又可以用于辐射加工水平的剂量测量。本文从剂量学的角度讨论了此种辐照变色薄膜的 γ 辐照特性,验证了其作为高剂量范围内自动指示剂量计的可行性。

1 实验方法

1.1 辐射变色薄膜的制备

辐射变色薄膜配方中的主要原料及作用列于表 1。

常温、常湿条件下,将有机染色材料及一定

比例的光引发剂加入无水乙醇中使其完全溶解,添加适量的聚乙烯醇缩丁醛在磁力搅拌器中充分搅拌至均匀透明的辐射敏感变色溶液,用甩胶工艺将其均匀涂覆在带有凹槽的基材上,然后置于恒温干燥箱中进行干燥处理(温度 40°C)约 15 min,待干燥完成后将另一片与凹槽大小一样的聚酯片压进凹槽中,赶走间隙的空气,使其完全贴合并均匀成膜。在进行辐照前,制成所需要的大小,实验前后避光保存。研制的辐射变色薄膜的制膜要求较高,实验过程中应精确掌握好各种主要原料的添加量,并控制好薄膜的厚度以及环境的温度、湿度等条件。由以上步骤制备得到的淡粉红色透明固体薄膜剂量片模型 600 如图 1 所示。薄膜成品的敏感层厚度为 $(60 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 。

表 1 辐射变色薄膜配方中主要原料
Table 1 The main raw materials
in radiochromic film formulation

主要原料	作用
10,12-二十五烷二炔羧酸(类丁二炔化合物)	有机染色材料
聚乙烯醇缩丁醛(PVB,航空级)	胶黏剂
1-羟基环己基苯基甲酮	光引发剂
无水乙醇(分析纯,质量分数大于 99.7%)	有机溶剂
聚酯片	基材

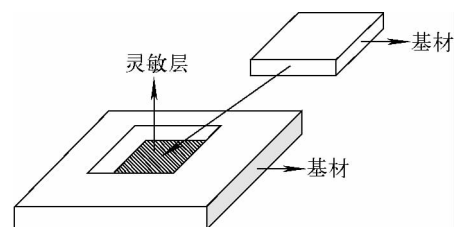


图 1 辐射变色薄膜剂量片模型 600

Fig. 1 The model of radiochromic film dose tablet 600

1.2 辐照实验

性能测试实验在南京航空航天大学材料与科学技术学院辐照中心进行,所用放射源为 ^{60}Co 源,辐射剂量率为 0.2 Gy/s ,采用硫酸亚铁

剂量计进行吸收剂量率标定。所有实验的环境均保证在常温、常湿且避光的条件下进行,分别设置了不同辐照剂量、添加不同比例光引发剂、不同灵敏层厚度、不同染料浓度及稳定性测试辐照实验。

1.3 吸收光谱测试

用日本岛津 UV-2500PC 型紫外-可见分光光度计测试被辐照薄膜的吸收光谱,波长范围 550~750 nm,狭缝宽 5 nm,采样间隔 0.5 nm。所有样品测试均在辐照结束 24 h 以后进行,且测试时避光。

1.4 实验原理

类丁二炔化合物单体具有碳碳三键与碳碳单键相互交替的链状结构,在制备成膜时为淡粉色透明固体,当单体接受辐照能量后,发生了固相辐射聚合及交联反应,生成具有共轭结构的聚合物(双键和三键共轭),使得其在可见光区 670 nm 处产生了特征吸收,薄膜呈现出对应的蓝色。聚合物数量的增多表现为剂量计颜色的加深。实验原理图如图 2 所示。

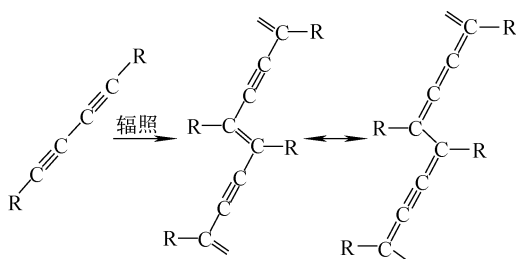


图 2 类丁二炔化合物变色原理图
Fig. 2 The color-changed schematic of polydiacetylene compounds

2 结果与讨论

2.1 样品辐照颜色对比

图 3、图 4 分别为样品经过 5~30 Gy、500~1 500 Gy 辐照后的实物图。可见此种辐射变色薄膜经 γ 射线辐照后颜色由淡粉红色透明状态渐变为蓝色,且随着辐照剂量的增加,颜色深度递增至深蓝色,辐照剂量达到 1.5 kGy 时变为蓝黑色,几乎达到了肉眼可辨剂量阈值。这是由于样品中光变色物质的产额随着辐照剂量的增加而增大。据样品颜色的变化与所受辐照剂量的梯度依赖关系可制成类似图 2、图 3 的标准剂量

对比卡片,做好辐照标识后,在薄膜配方不变的条件下,通过对比受辐照样品的颜色与标准剂量比卡上的颜色,可以直观地判断出样品是否经过辐照和其所受剂量的大致范围。

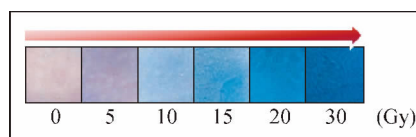


图 3 样品受低剂量辐照后灵敏层颜色梯度变化
Fig. 3 The color gradients of sample sensitive layer by low-dose irradiation

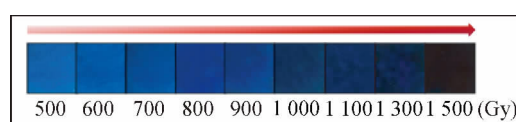


图 4 样品受高剂量辐照后灵敏层颜色梯度变化
Fig. 4 The color gradients of sample sensitive layer by high-dose irradiation

2.2 剂量响应

为了研究变色薄膜的剂量响应,制备了一批薄膜配方相同(变色溶液中染料浓度为 0.2 g/mL,类丁二炔化合物与光引发剂质量比为 1:4),厚度为 $(60 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 的样品,在剂量率相同(0.2 Gy/s)的条件下,分别对其进行 600、700、800、900、1 000 Gy 剂量的 γ 射线辐照,辐照结束 24 h 后测试其吸收光谱。如图 5 所示,在可见光区其最强吸收峰均在 670 nm 附近,次吸收峰均在 613 nm 附近,且不同剂量辐照下吸收峰位只有微小的偏移。同

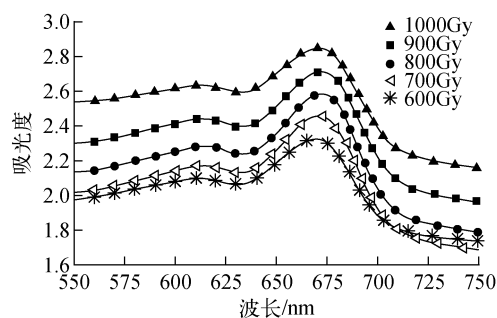


图 5 不同剂量辐照后样品的吸收光谱
Fig. 5 The irradiated absorption spectra of samples by different doses

时,主、次吸收峰处的吸光度响应随着辐照剂量的增加而增大。

图 6 是辐射变色薄膜的剂量响应关系,可见吸收峰处的吸光度响应与吸收剂量近似成线性关系,且剂量灵敏度为 $1.37 \times 10^{-3}/\text{Gy}$ 。该辐射变色薄膜体系经 γ 射线辐照后发生了变色化学反应,体系中有有机染料生成新物质的产额与体系的吸收剂量成正比。据此规律,在薄膜配方不变的情况下,只要测出受辐照薄膜吸收峰处吸光度响应值就可以确定其所受的吸收剂量。图 7 是 550 nm~700 nm 范围内吸收光谱下总面积与吸收剂量的线性响应,可见受辐照后剂量片的性能不仅可以利用分光光度计测试,也可以通过其他较简易的设备(如 LED 脉冲灯等)测量透过光强得到,由此可提高检测效率。

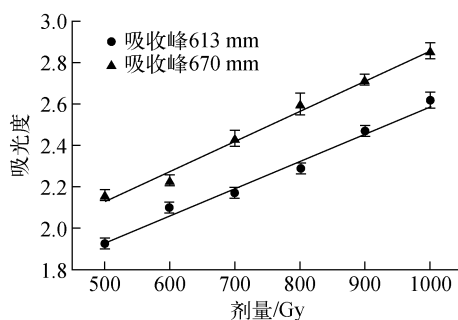


图 6 吸收剂量与吸光度的线性响应关系
Fig. 6 The linear response relationship between absorbed dose and absorbency in the absorption peak

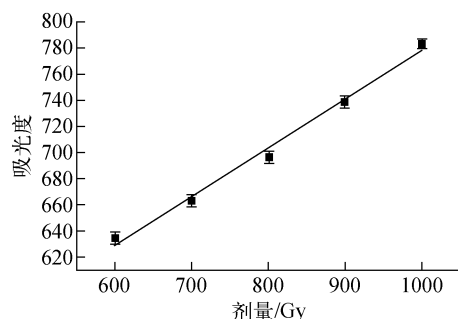


图 7 波长 550 nm~700 nm 范围内吸收剂量与吸收光谱总面积的线性响应
Fig. 7 The linear response relationship between absorbed dose and total area of the absorption spectrum from wavelength 550 nm to 700 nm

2.3 光引发剂对薄膜响应灵敏度的影响

在薄膜配方中添加适量的光引发剂能够提高变色薄膜的响应灵敏度,这是由于光引发剂受辐照后,吸收辐照能量产生了受激发的活性分子,活性分子均裂后产生与类丁二炔化合物发生反应的活泼自由基,使固相辐射聚合反应速率增加,即单位时间内固相辐射聚合反应产额加大,进而提高了辐射变色薄膜的变色特性。

为了验证上述特性并研究薄膜配方中类丁二炔化合物与光引发剂的最佳质量比值,制备了 8 组变色薄膜,配方中有机染料和光引发剂的质量比例不同,均辐照 500 Gy。图 8 为主吸收峰处的吸光度响应趋势,可见掺入光引发剂后 670 nm 处的吸光度响应值明显增加,类丁二炔化合物与光引发剂的质量比在 1/1~1/4 范围内时,主吸收峰吸光度响应值逐渐提高。但随着掺入光引发剂比例的增加,吸光度响应逐渐趋于饱和,达 1:4 后不再提高,确定薄膜配方中类丁二炔化合物与光引发剂的最优质量比例为 1:4。

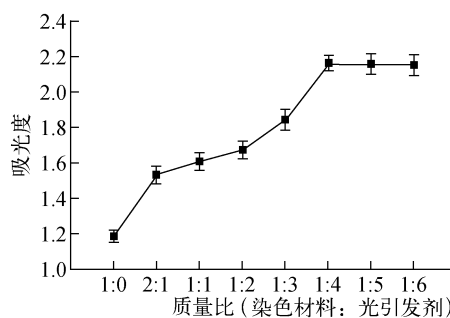


图 8 掺入不同比例光引发剂后主吸收峰处的吸光度响应

Fig. 8 Absorbency response for different proportion photoinitiator in the main absorption peak

2.4 薄膜灵敏层厚度对吸光度响应的影响

在薄膜配方不变的条件下,制备了一组变色薄膜,灵敏层厚度分别为 40、53、60、71、98 μm ,均进行了 500 Gy 的 γ 射线辐照,辐照结束后测试其吸收光谱,发现主吸收峰处的吸光度响应随着薄膜厚度的增加而增大,可以拟合成线性关系示于图 9,薄膜厚度灵敏度为 $2.34 \times 10^{-2}/\mu\text{m}$ 。由于灵敏层厚度增加使得辐射化学反应更加深入,固态辐射聚合反应率相

应提高,吸光度随之增强,进而提高了灵敏层对剂量的响应度和灵敏度。基于此,在制备变色薄膜时,在一定范围内调节灵敏层厚度也是调节薄膜灵敏度的有效方法之一。

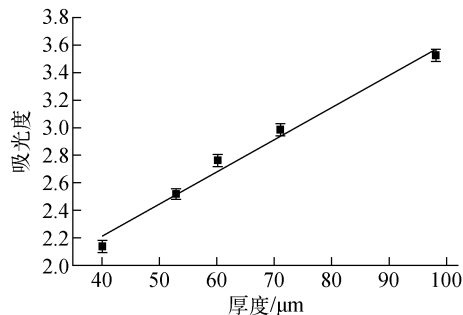


图9 主吸收峰处吸收剂量与薄膜厚度的线性响应关系

Fig. 9 The linear response relationship between absorbed dose and film thickness in the main absorption peak

2.5 染料浓度对薄膜吸光度响应的影响

为研究染料浓度对变色薄膜吸光度响应的影响,制备了5组染料浓度(0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 g/mL)不同的变色薄膜,在保证其他条件不变的情况下,分别对每组变色薄膜进行相同剂量的 γ 射线辐照,辐照后测量样品的吸收光谱。图10为主吸收峰处吸光度与染料浓度的响应关系,可见增加变色薄膜的染料浓度会提高主吸收峰处的吸光度响应。这是由于灵敏溶液中的染料浓度能影响单位时间内的辐射化学产额,进而影响到薄膜的吸收剂量,吸收

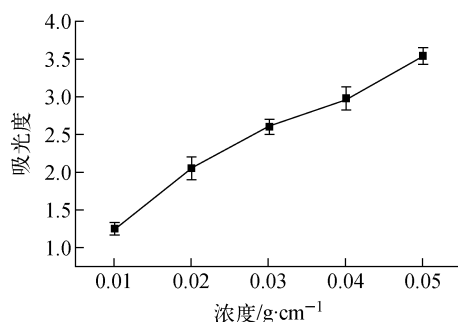


图10 主吸收峰处吸收剂量与染料浓度的响应关系

Fig. 10 The response relationship between absorbed dose and dye concentration in the main absorption peak

峰的吸光度响应随之改变。

2.6 变色薄膜的稳定性分析

变色薄膜的稳定程度是衡量其性能的一个重要指标,与其保质期密切相关。为了研究其稳定性,新制备了一批片状变色薄膜,制备完成后,在避光、常温、常湿的环境下保存。在1~100 d内进行了10次实验,每次取出3片样品,在其他条件均相同时均辐照500 Gy。测试其吸光度响应随贮存时间的变化,结果示于图11。随着贮存天数的增多,吸光度响应几乎不变,相对标准偏差约为0.9%,可见此种变色薄膜的稳定性良好,可以保证较好的准确度。

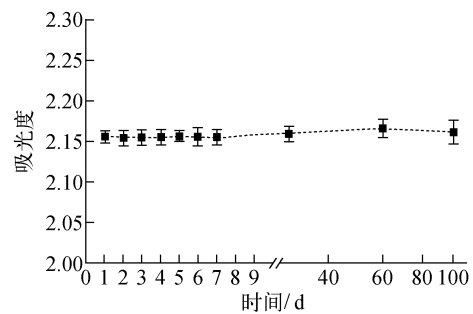


图11 贮存100 d内样品辐照后主吸收峰处吸光度响应比较

Fig. 11 Comparison of absorbance response in the main absorption peak at different time in 100 days

3 结论

本文以类丁二炔化合物为有机染色材料,成功制备了一种自动指示薄膜剂量计。此薄膜剂量计最低剂量阈值为5 Gy,高剂量阈值可达1.5 kGy,受 γ 射线辐照后颜色发生明显变化,且随着辐照剂量的增加,颜色越深。颜色的深浅程度与样品吸收剂量有良好的对应关系,据此可直接用作辐照标识;利用分光光度计测量其吸收光谱,主吸收峰在670 nm附近,次吸收峰在613 nm附近,吸收峰处的吸光度与吸收剂量存在线性响应关系。因此,只要测量出受辐照后剂量片吸收峰处的吸光度,就可以得到其所受吸收剂量大小;薄膜配方中掺入适当比例的光引发剂能改善变色薄膜的灵敏度,有机染色材料与光引发剂的最佳质量比为1:4;在一定范围内,调节薄膜敏感层厚度与有机染色

材料的浓度也是调节薄膜灵敏度的手段;在常温、常湿、避光的条件下,此辐射变色薄膜剂量计的稳定性良好(相对标准偏差低于 1%),可长期贮存。

综上所述,本工作制得的辐射变色薄膜剂量计可通过颜色变化即时判断辐照剂量,无需额外的读数装置,能量下限低且辐射响应范围较宽,即可用作应急条件下或者特殊场所个人预警剂量计使用,又可以用在放射医学或者辐射加工等场所,且成本低廉,稳定性良好,适合批量生产。

参考文献:

- [1] 徐雪春. 辐射变色薄膜研究[D]. 四川大学, 2006.
- [2] Butson M J, Yu P K N, Cheung T, et al. Radiochromic film for medical radiation dosimeter[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, 41(3): 61-120.
- [3] 唐掌雄,胡江潮,王艳乔,等. 辐射变色薄膜剂量计[J]. *核技术*, 1985, 1(017): 56-57.
Tang Zhangxiong, Hu Jiangchao, Wang Yanqiao, et al. A radiochromic dyed plastics film dosimeter for radiation processing[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 1985, 1(017): 56-57 (in Chinese).
- [4] 李华芝,肖振红,林敏,等. 辐射变色薄膜剂量计的研制[J]. *原子能科学技术*, 2008, 42(3): 253-257.
Li Huazhi, Xiao Zhenhong, Lin Min, et al. Development of radiochromic film dosimeter[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2008, 42(3): 253-257 (in Chinese).
- [5] 徐雪春,林理彬,蒋波,等. 一种新型辐射变色膜的 γ 射线辐照研究[J]. *强激光与粒子束*, 2005, 17(2): 291-294.
Xu Xuechun, Lin Libin, Jiang Bo, et al. Study on the γ -ray irradiation effect on a new radiochromic film[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, 17(2): 291-294 (in Chinese).
- [6] Riel G K, Winters P, Patel G, et al. Self-indicating radiation alert dosimeter (SIRAD)[J]. *Radiation protection dosimetry*, 2006, 120(1-4): 259-262
- [7] 刘强,郑丹,蒋波,等. 新型辐射变色薄膜剂量计研究[C]//第十届全国固体核径迹学术会议论文集. [s. n.], 2009.
- [8] 郭英杰,蒋波,何捷,等. 聚丁二烯变色剂量功能性研究[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第3分册). [s. n.], 2010.