

类丁二炔凝胶复合材料的辐射变色性能研究

王 潇¹, 敖银勇^{1,2}, 赵 岩¹, 孙 鹏³, 黄 玮^{1,*}

(1. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 北京大学 北京分子科学国家实验室, 北京 100871;

3. 四川大学 原子核科学技术研究所, 四川 成都 610064)

摘要:以丙烯酰胺凝胶为载体、类丁二炔(10,12-二十五碳二炔酸)囊泡为显色物质,合成了一种新型辐射变色复合材料,并对其性能进行了系统研究。辐照后复合材料由无色透明变为蓝色,主吸收峰出现在660 nm附近,其吸光度与吸收剂量具有线性关系。辐照前后类丁二炔囊泡的拉曼光谱分析发现,随着吸收剂量的增加,类丁二炔的拉曼位移在 $2\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的共轭三键振动吸收峰逐渐减弱并消失, $2\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的三键-双键共轭吸收峰增强且向低波数区域移动,表明类丁二炔囊泡单体在辐照过程中发生了聚合反应。剂量率、分次辐照和扩散效应等因素对类丁二炔凝胶复合材料的影响研究结果显示:在 $2\sim 40\text{ Gy/min}$ 的范围内,剂量响应随剂量率的变化较小;分次辐照与单次辐照的结果一致;类丁二炔囊泡在丙烯酰胺凝胶中无明显扩散效应。综上,该复合材料有望用于三维空间的剂量测定,剂量测量范围为 $100\sim 2\,000\text{ Gy}$ 。

关键词:类丁二炔;辐射变色;丙烯酰胺凝胶;复合材料;三维空间

中图分类号:O644;TL13

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2016)06-0983-07

doi:10.7538/yzk.2016.50.06.0983

Study on Radiochromic Property of Diacetylene Gel Composite

WANG Xiao¹, AO Yin-yong^{1,2}, ZHAO Yan¹, SUN Peng³, HUANG Wei^{1,*}

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry,

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;

3. Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A new type of radiochromic gel composite, which was composed of acrylamide gels as carrier and diacetylene (10, 12-pentacosadiynoic acid) vesicles as chromogenic agent, was prepared, and its radiochromic properties were studied. The color of the gel composites changed from colorless to blue after irradiation. The main absorption peak at around 660 nm appears in the UV-Vis spectroscopy, and its absorbance has a linear relationship with the absorbed dose. For comparison purpose, the diacetylene vesicles were irradiated and analyzed by Raman spectroscopy. The results show that the peak at

收稿日期:2015-05-04;修回日期:2015-08-16

基金项目:中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2013B0301035);国家自然科学基金资助项目(81301934)

作者简介:王 潇(1990—),男,河北邯郸人,硕士研究生,核燃料循环与材料专业

* 通信作者:黄 玮, E-mail: huangwei839@126.com

2 200 cm^{-1} in Raman shift corresponding to $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ vibration gradually attenuates and disappears, and the peak at near 2 100 cm^{-1} corresponding to $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$ vibrations moves to a lower wavenumber with the increasing absorbed dose. These results indicate that the diacetylene vesicles are polymerized gradually during irradiation. The dose-rate effect, the fractionated-irradiation effect and the diffusion-effect of the diacetylene gel composites were studied additionally. The dose rate shows negligible influence on dose response in the range of 2-40 Gy/min. The dose response with the fractionated irradiation up to a certain dose is consistent with a single continuous irradiation. There is no obvious diffusion effect in diacetylene vesicles embedded in acrylamide gels. Based on the results above, the diacetylene gel composites are promising to be used in measuring the three-dimensional space dose, and the range of dosage measuring is about 100-2 000 Gy.

Key words: diacetylene; radiochromic; acrylamide gel; composite; three-dimensional space

在辐射加工过程、核电机组和一些特殊的狭小异形环境的科学实验中需进行三维空间的剂量测定,这就要求剂量计具有三维、灵敏和可塑的特性。传统的剂量计包括电离室剂量计、硫酸亚铁剂量计和热释光剂量计等,均属于一维剂量计^[1-4]。之后出现的辐射变色薄膜剂量计能给出二维剂量分布信息^[5-6]。凝胶剂量计最早可追溯到1950年Day等^[7]的凝胶中电离辐射引起的化学变化一文,文中提出将此变化应用在三维空间的剂量监测。1984年,Gore等^[8-10]提出,利用硫酸亚铁溶液与凝胶相结合制备硫酸亚铁凝胶剂量计(Fricke凝胶剂量计),该剂量计可提供三维剂量信息分布。其缺点在于Fricke凝胶剂量计中亚铁离子易扩散,给剂量的测定带来较大误差。之后出现了一系列聚合物凝胶剂量计,如N,N-双丙烯酰胺与明胶剂量计(BANG^[11])和聚丙烯酰胺凝胶剂量计(PAG^[12])等,但其样品制备和剂量测定过程受氧气的影响十分明显。2001年Fong等^[13]提出了可在空气中制备和存储的聚合物凝胶剂量计,即甲基丙烯酸甲酯(MAGIC)凝胶剂量计(在凝胶中加入了除氧剂),也是目前新型聚丙烯酰胺凝胶剂量计(PAGAT^[14])广泛采用的方法,但辐射后效应较为严重^[15]。由于剂量监测的时效性要求较高,且聚合物凝胶剂量计往往需利用容器作为承载体,增大了剂量计的体积,降低了其空间适用性。因此,现有的凝胶剂量计还无法同时满足精度高、时效性强和

空间适用性等综合要求。将扩散速率低、辐射后效应小的变色材料与凝胶载体结合有望改善聚合物凝胶剂量计时效性差和体积大等缺点。

类丁二炔是指含有丁二炔(DA)这种交替三键结构的化合物及相应的衍生物。在适当的条件下,它可发生聚合反应生成聚丁二炔(PDA),其颜色会随之发生变化^[16-18]。Kim等^[19]研究了不同温度下聚丁二炔薄膜的显色特性,结果显示,随着温度的升高变色薄膜由蓝色向红色转变。刘强等^[20]以类丁二炔为显色剂制备了具有灵敏度高、电子剂量响应好等特点的辐射变色薄膜剂量计。孙鹏等^[21]在此基础上对该薄膜剂量计进行了 γ 射线辐射效应研究。以上研究表明,类丁二炔可作为一种稳定可靠的辐射显色材料。常见的类丁二炔包括10,12-二十五碳二炔酸、10,12-二十三碳二炔酸等。它们均不溶于水,但因一端为具有亲水性的羧基官能团,另一端为疏水性的长碳链,可在水中依靠氢键自组装形成均匀透明的囊泡结构。目前,国内外对类丁二炔的囊泡进行了很多研究^[16-17,22-24],已可制备出粒径均一、稳定性好、易于储存的类丁二炔囊泡。

本文以类丁二炔囊泡作为显色剂,将其固化于丙烯酰胺凝胶之中,制备辐射变色复合材料,以期制备出新型辐射变色凝胶剂量计。采用⁶⁰Co- γ 辐射源对其进行辐照实验,系统研究剂量率、分次辐照和扩散效应等对该复合材料的影响。

1 实验

1.1 试剂

10,12-二十五碳二炔酸(质量分数大于97%),日本 TCI 公司生产。乙酸乙酯(AR),广东华大化学试剂研发中心生产。丙烯酰胺(质量分数大于99%)、N,N-二甲基丙烯酰胺(质量分数大于98%,稳定剂为对羟基苯甲醚)和过硫酸铵(质量分数大于98%)均为北京百灵威科技有限公司生产。以上试剂在使用前均未经进一步处理。去离子水采用英国 ELGA 公司的 Purelab flex 的纯水仪制备。

1.2 类丁二炔囊泡的制备

取 7.5 mg 10,12-二十五碳二炔酸,溶于 20 mL 乙酸乙酯中,通过 0.45 μm 的针孔过滤器(魔速科学仪器有限公司)过滤去除杂质后转移到圆底烧瓶中,利用 RE601 旋转蒸发仪(日本 Yamato)蒸发去除溶剂。向烧瓶中加入 25 mL 去离子水,利用 M575DAE 超声清洗仪(美国 CREST)于 60~70 ℃ 下超声 1 h,静置至室温后于 4 ℃ 左右冷藏 10 h,自组装形成浓度约为 0.8 mmol/L 的囊泡。

取 3 mL 囊泡溶液于比色皿中,利用 ZEN 3600 激光粒度仪(英国 Malvern)测定囊泡尺寸。测试结果表明,自组装形成的类丁二炔囊泡粒径主要在 60~80 nm 左右(图 1)。

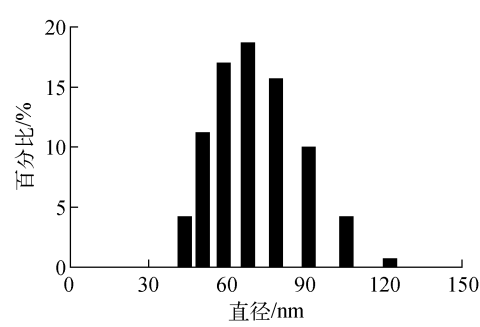


图 1 类丁二炔囊泡粒径分布
Fig. 1 Particle size distribution of diacetylene vesicle

1.3 类丁二炔凝胶复合材料的制备

取 20 mL 类丁二炔囊泡液,加入 6 g 丙烯酰胺,再加入 0.4 g N,N-二甲基丙烯酰胺以及 0.05 g 过硫酸铵,溶解后倒入比色皿中,在 55~60 ℃ 水浴中交联形成凝胶体系,即类丁二炔凝胶复合材料。

1.4 辐照实验

剂量学性能:将类丁二炔凝胶复合材料送入⁶⁰Co-γ 辐照室(中国工程物理研究院核物理与化学研究所)中分别进行不同剂量、剂量率等条件的辐照。

扩散效应:为避免高剂量率 γ 辐照源的准直性较差带来的误差影响,将样品送入电子加速器辐照室(四川大学原子核科学技术研究所)中进行辐照,以带孔的铝板作为准直装置,电子束能量为 1.0 MeV,电子束注量率约为 $3.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,辐照时间为 30 s。

1.5 分析测试

紫外分析:用 Lambda 950 紫外-可见分光光度计(美国 Perkin Elmer)分析样品,以最大吸光度作为剂量响应值。

拉曼光谱分析:将经辐照后不同吸收剂量的囊泡干燥处理,通过 Raman 950 拉曼光谱仪(美国 Nicolet)测定其拉曼光谱。扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 剂量响应特征

类丁二炔凝胶复合材料的辐射变色结果示于图 2。经 γ 辐照后,类丁二炔凝胶复合材料的颜色由无色透明变为蓝色,并随吸收剂量的增加而加深(图 2a)。未辐照的样品为无色透明状,吸收剂量达 150 Gy 时呈浅蓝色,500 Gy 后颜色明显加深。由图 2b 可见,样品辐照后在可见光区 500~800 nm 范围内出现两个吸收峰,主吸收峰在 660 nm 附近^[22-26],该峰的吸光度随剂量的增加而增大。从图 2c 可见,在 50~2 000 Gy 剂量范围内,吸光度与吸收剂量具有良好的线性关系, $R^2=0.9989$,因此可通过吸光度来定量反映受辐照样品的吸收剂量。

采用拉曼光谱分析类丁二炔囊泡粉末样品,研究类丁二炔凝胶复合材料经辐照后的结构变化,结果示于图 3。图 3 中,2 254 cm^{-1} 处炔键 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ 吸收峰的强度随着剂量的增加而降低,而 2 100 cm^{-1} 处炔键 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 的信号则明显加强,且向低波数方向移动。这是由于辐照过程中产生了离域的 π 键,π 键的增大使得分子伸缩振动减弱,炔键的吸收峰向低波数移动。此外,1 450 cm^{-1} 处的双键^[25]

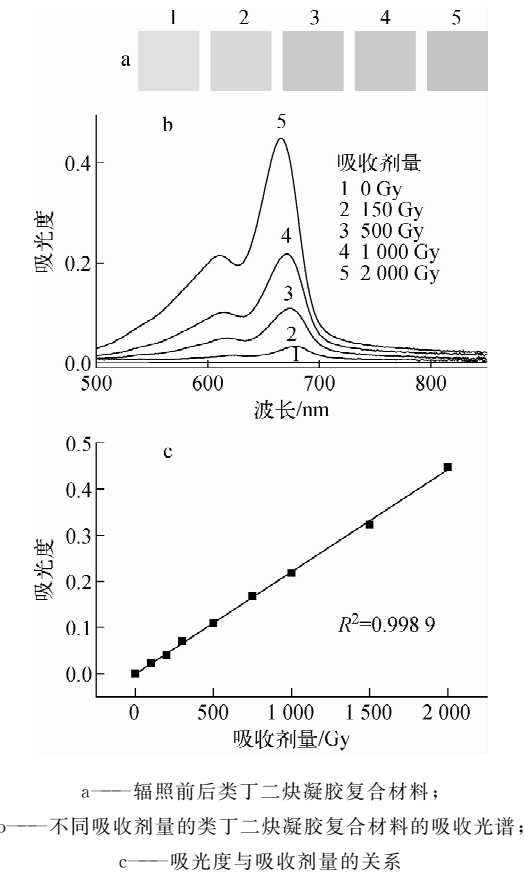


图2 类丁二炔凝胶复合材料的辐射变色结果
Fig.2 Radiochromic result of diacetylene gel composite

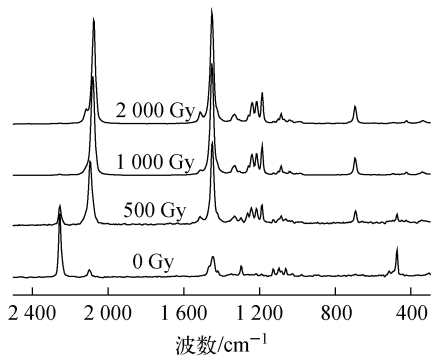


图3 类丁二炔囊泡辐照前后的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectra of diacetylene vesicles before and after irradiation

C=C—C≡C 伸缩振动吸收峰信号的强度也随剂量的增加而明显加强。这表明随着吸收剂量的增加,类丁二炔单体发生了聚合反应,由C≡C—C≡C单体逐渐转变为[C≡C—C=C]_n的大共轭结构。体系聚合度增加并形成大的离

域π键。光子激发共轭体系中的离域π电子产生π-π*跃迁,导致类丁二炔囊泡在可见光区产生强烈的吸收而显示蓝色^[26]。

2.2 类丁二炔凝胶复合材料辐射后效应的研究

类丁二炔凝胶复合材料受γ射线辐照后,产生自由基并引发类丁二炔单体聚合,自由基存在一定寿命,体系存在一定的辐射后效应。因此,本文研究了复合材料辐照后放置时间与吸光度的关系,结果如图4所示。由图4可见,样品辐照后其吸光度会继续增加,增幅约为10%。吸光度增加的拐点出现在3 h左右,之后增速缓慢,20 h后吸光度趋于恒定值。因此,在低精度情况下,样品分析可在辐照结束3 h后进行。精度要求较高时为避开辐射后效应的影响,分析可在20 h后进行。本工作为避免辐射后效应的影响,后续研究均在辐照后24 h进行。

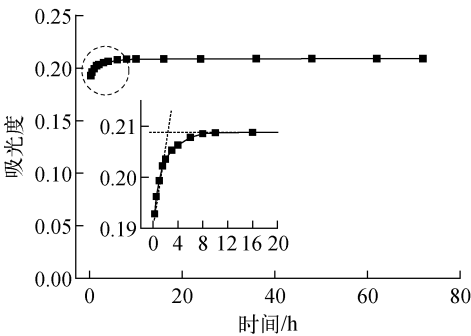


图4 类丁二炔凝胶复合材料辐射后效应
Fig.4 Post-effect of diacetylene gel composite

2.3 剂量率对类丁二炔凝胶复合材料响应的影响

为考察类丁二炔凝胶复合材料在不同辐照环境下的剂量响应特性,将样品分别置于不同剂量率的环境下进行等剂量辐照。图5为类丁二炔凝胶复合材料在吸收剂量分别为500、1 000、2 000 Gy时吸光度与剂量率的关系。从图5可知,在2~40 Gy/min 剂量率范围内,剂量率对样品的吸光度影响很小,不同剂量率下的结果与平均值的最大相对偏差为5.6%。

2.4 分次辐照对类丁二炔凝胶复合材料响应性能的影响

在辐照场中,因实际需求而经常频繁升降

辐射源,因此有必要研究多次辐照对类丁二炔凝胶复合材料剂量响应的影响,并与单次辐照进行比较。图 6 为样品多次辐照后吸收剂量达到预定值(1 000 Gy)的吸光度的变化。结果表明,在相同吸收剂量下,样品分 10 次辐照,每次相隔 10 min,样品的吸光度与单次辐照的相对偏差最大,但仅为-3.6%。该结果表明,分次辐照对样品的剂量响应影响很小,因此该复合材料可用于多次分段辐照的场景。

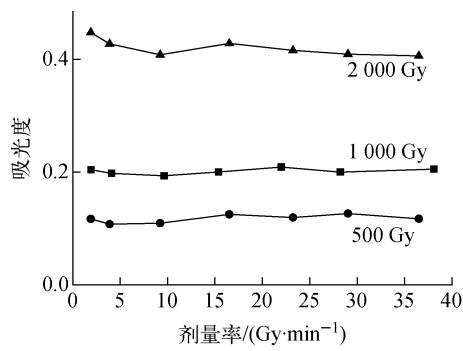


图 5 类丁二炔凝胶复合材料吸光度与剂量率的关系
Fig. 5 Relationship between absorbance of diacetylene gel composite and dose-rate

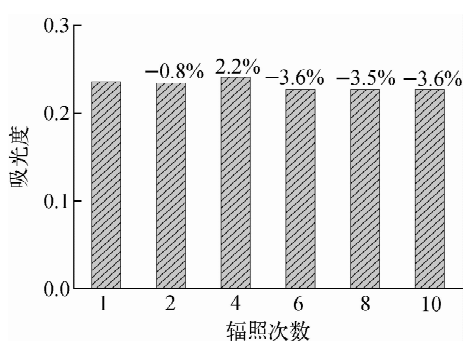


图 6 分次辐照对类丁二炔凝胶复合材料吸光度的影响
Fig. 6 Effect of fractionated-irradiation on absorbance of diacetylene gel composite

2.5 类丁二炔囊泡在凝胶中的扩散效应

类丁二炔囊泡在凝胶体系中可能会发生扩散,这将直接影响其剂量标定的分辨率,因此需对囊泡的扩散效应进行研究。为避免高剂量率 γ 辐照源的准直性较差带来的误差影响,实验中利用电子加速器对类丁二炔凝胶复合材料进行辐照,根据辐照后不同时间样品的变色范围研究其扩散效应,通过二维空间的扩散效应即

可推广至三维情况。类丁二炔凝胶复合材料辐照前后的照片如图 7 所示。辐照前样品为无色透明,经电子束辐照后样品中央出现蓝色圆斑,边界清晰明显。

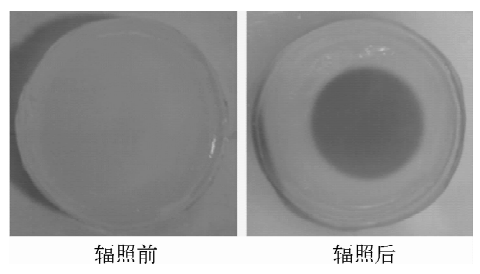


图 7 电子束辐照前后的类丁二炔凝胶复合材料
Fig. 7 Diacetylene gel composite before and after irradiation by electron beam

利用 MATLAB 软件对辐照后不同时间的类丁二炔凝胶复合材料的图片进行灰度处理,结果示于图 8,样品灰度图的灰度与位置的关系示于图 9。从图 8、9 可看出,经电子束辐照后

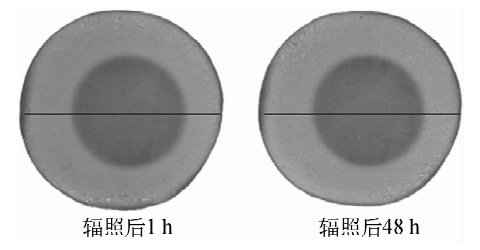


图 8 电子束辐照后类丁二炔凝胶复合材料的灰度
Fig. 8 Gray level of diacetylene gel composite irradiated by electron beam

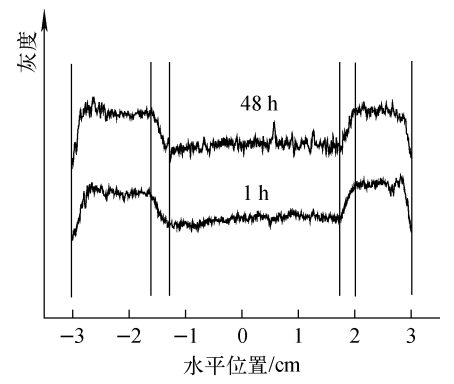


图 9 类丁二炔凝胶复合材料灰度分布
Fig. 9 Gray level-axis distribution of diacetylene gel composite irradiated by electron beam

的凝胶样品中心区域深灰色范围灰度基本无变化,说明辐照后 48 h 时的显色区域与辐照后 1 h 时的相比无变化。可见,类丁二炔囊泡扩散程度低,囊泡被有效地固定在凝胶体系当中,表明该类丁二炔凝胶复合材料能记录三维空间的剂量分布信息。

3 结论

本文合成了一种新型辐射变色的类丁二炔凝胶复合材料,并对其性能进行了研究。结果表明,在一定吸收剂量范围内该复合材料的吸光度与吸收剂量具有良好的线性关系。辐照过程中类丁二炔单体发生了聚合反应,形成了三键-双键的共轭体系。该类丁二炔凝胶复合材料辐照后效应较小,体系辐照后 3 h 吸光度增加缓慢,20 h 后趋于恒定。在 2~40 Gy/min 范围内,不同剂量率下的吸光度与平均值的最大相对偏差为 5.6%,可见剂量率对复合材料的吸光度影响很小。分次辐照与单次辐照的结果最大相对偏差为-3.6%,表明该复合材料适用于非连续辐照的环境。类丁二炔囊泡在丙烯酸酰胺凝胶中无明显扩散效应。综上,这种类丁二炔凝胶复合材料有望用于三维空间剂量的测定。

参考文献:

- [1] 阿蒂克斯罗奇. 辐射剂量学[M]. 施学明, 陈常茂, 于耀明, 等译. 北京: 原子能出版社, 1981.
- [2] SEPHTON J P, SHARPE P H G, CHU R D H. The use of ionisation chambers for dose rate measurements at industrial irradiation plants[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63(3): 789-792.
- [3] FRICKE H, HART E J. Chemical dosimetry[J]. *Radiation Dosimetry*, 1966(2): 167-239.
- [4] NAKAJIMA T, MURAYAMA Y, MATSUZAWA T, et al. Development of a new highly sensitive LiF thermoluminescence dosimeter and its applications[J]. *Nuclear Instruments and Methods*, 1978, 157(1): 155-162.
- [5] TAMURA N, TANAKA R, MITOMO S, et al. Properties of cellulose triacetate dose meter[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1981, 18(5): 947-956.
- [6] NIROOMAND-RAD A, BLACKWELL C R, COURSEY B M, et al. Radiochromic film dosimetry: Recommendations of AAPM radiation therapy committee task group 55[J]. *Medical Physics*, 1998, 25(11): 2 093-2 115.
- [7] DAY M J, STEIN G. Chemical effects of ionizing radiation in some gels[J]. *Nature*, 1950, 166: 146-147.
- [8] GORE J C, KANG Y S. Measurement of radiation dose distributions by nuclear magnetic resonance (NMR) imaging[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 1984, 29(10): 1 189-1 196.
- [9] SCHULZ R J, MARYANSKI M J, IBBOTT G S, et al. Assessment of the accuracy of stereotactic radiosurgery using Fricke-infused gels and MRI[J]. *Medical Physics*, 1993, 20(6): 1 731-1 734.
- [10] BALDOCK C, HARRIS P J, PIERCY A R, et al. Experimental determination of the diffusion coefficient in two-dimensions in ferrous sulphate gels using the finite element method[J]. *Australian Physics & Engineering Sciences in Medicine*, 2001, 24(1): 19-30.
- [11] MARYANSKI M J, SCHULZ R J, IBBOTT G S, et al. Magnetic resonance imaging of radiation dose distributions using a polymer-gel dosimeter[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 1994, 39(9): 1 437-1 445.
- [12] BALDOCK C, BURFORD R P, BILLINGHAM N, et al. Experimental procedure for the manufacture and calibration of polyacrylamide gel (PAG) for magnetic resonance imaging (MRI) radiation dosimetry[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 1998, 43(3): 695-703.
- [13] FONG P M, KEIL D C, DOES M D, et al. Polymer gels for magnetic resonance imaging of radiation dose distributions at normal room atmosphere[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2001, 46(12): 3 105-3 113.
- [14] VENNING A J, BRINDHA S, HILL B, et al. Preliminary study of a normoxic PAG gel dosimeter with tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride as an anti-oxidant[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2004, 3(1): 155-158.
- [15] BALDOCK C, de DEENE Y, DORAN S, et al. Polymer gel dosimetry[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2010, 55(5): R1-R63.

- [16] LU S, JIA C, DUAN X, et al. Polydiacetylene vesicles for hydrogen peroxide detection[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 443: 488-491.
- [17] CHANAKUL A, TRAIPHOL N, FAISADCHA K, et al. Dual colorimetric response of polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites to low and high pH[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 418: 43-51.
- [18] OKADA S, PENG S, SPEVAK W, et al. Color and chromism of polydiacetylene vesicles[J]. Accounts of Chemical Research, 1998, 31(5): 229-239.
- [19] KIM J M, LEE Y B, CHAE S K, et al. Patterned color and fluorescent images with polydiacetylene supramolecules embedded in poly (vinyl alcohol) films[J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(16): 2 103-2 109.
- [20] 刘强,蒋波,何捷,等. 高感度辐射变色薄膜电子剂量计[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(12): 2 072-2 076.
LIU Qiang, JIANG Bo, HE Jie, et al. A new highly sensitive radiochromic film electronic dosimeter [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(12): 2 072-2 076(in Chinese).
- [21] 孙鹏,蒋波,何捷,等. 灵敏辐射变色薄膜 γ 射线辐照研究[J]. 核技术, 2009, 32(4): 273-276.
SUN Peng, JIANG Bo, HE Jie, et al. Gamma ray radiation study on sensitive radiochromic films[J]. Nuclear Techniques, 2009, 32(4): 273-276(in Chinese).
- [22] GUO C X, BOULLANGER P, LIU T, et al. Size effect of polydiacetylene vesicles functionalized with glycolipids on their colorimetric detection ability[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(40): 18 765-18 771.
- [23] KEW S J, HALL E A H. pH response of carboxy-terminated colorimetric polydiacetylene vesicles[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(7): 2 231-2 238.
- [24] MA Z, REN J. Fabrication of stable polydiacetylene vesicles with 2, 4-akyl-diacetylenic acid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 303(3): 179-183.
- [25] SETO K, HOSOI Y, FURUKAWA Y. Raman spectra of Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films of polydiacetylene prepared from 10, 12-pentacosadiynoic acid[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 444(4): 328-332.
- [26] CHAROENTHAI N, PATTANATORNCHAI T, WACHARASINDHU S, et al. Roles of head group architecture and side chain length on colorimetric response of polydiacetylene vesicles to temperature, ethanol and pH[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 360(2): 565-573.