

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

LAURYNAS GILYS

EFEKTYVIA JONIZUOJANČIOSIOS  
SPINDULIUOTĖS SUGERTIMI  
PASIŽYMINČIŲ BEŠVINIŲ RADIACINĖS  
SAUGOS ELEMENTŲ KŪRIMAS IR TYRIMAI

Daktaro disertacija  
Gamtos mokslai, Fizika (N 002)

2023, Kaunas

Disertacija rengta 2017–2022 metais Kauno technologijos universiteto Matematikos ir gamtos mokslų fakultete, Fizikos katedroje.

Doktorantūros teisė Kauno technologijos universitetui suteikta kartu su Pietų Danijos universitetu.

**Mokslinė vadovė:**

prof. dr. Diana ADLIENĖ (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002).

**Mokslinis konsultantas:**

doc. dr. Egidijus GRIŠKONIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005).

Redagavo: anglų kalbos redaktorius dr. Armandas Rumšas (leidykla „Technologija“), lietuvių kalbos redaktorė Rozita Znamenskaitė (leidykla „Technologija“).

**Fizikos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:**

prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002) – **pirmininkas**;

dr. Gunta KIZANE (Latvijos universitetas, Latvija, gamtos mokslai, fizika, N 002);

prof. dr. Liutauras MARCINAUSKAS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002);

vyr. m. d., dr. Šarūnas MEŠKINIS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002)

vyresn. m. d., dr. Rita PLUKIENĖ (Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Disertacija bus ginama viešame fizikos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2023 m. gruodžio 5 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, LT-44249, Kaunas, Lietuva.

Tel. (+370) 608 28 527; el. paštas [doktorantura@ktu.lt](mailto:doktorantura@ktu.lt)

Disertacija išsiųsta 2023 m. lapkričio 3 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu>, Kauno technologijos universiteto (Gedimino g. 50, LT-44239, Kaunas, Lietuva) ir Pietų Danijos universiteto (Campusvej 55, Odense M, DK-5230, Danija) bibliotekose.

KAUNAS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

LAURYNAS GILYS

DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF  
LEAD-FREE RADIATION PROTECTION  
ELEMENTS PROVIDING EFFECTIVE  
ABSORPTION OF IONISING RADIATION

Doctoral dissertation  
Natural Sciences, Physics N 002

2023, Kaunas

This doctoral dissertation was prepared at Kaunas University of Technology, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Department of Physics during the period of 2017–2022.

The doctoral right has been granted to Kaunas University of Technology together with the University of Southern Denmark.

**Scientific Supervisor:**

Prof. Dr. Diana ADLIENĖ (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

**Scientific Advisor:**

Assoc. Prof. Dr. Egidijus GRIŠKONIS (Kaunas University of Technology, Technological sciences, Chemical Engineering, T 005).

Edited by: English language editor Dr. Armandas Rumšas (Publishing House *Technologija*), Lithuanian language editor Rozita Znamenskaitė (Publishing House *Technologija*).

**Dissertation Defense Board of Physics Science Field:**

Prof. Dr. Hab. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Physics, N 002) – **chairperson**;

Dr. Gunta KIZANE (University of Latvia, Latvia, Natural Sciences, Physics, N 002);

Prof. Dr. Liutauras MARCINAUSKAS (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Physics, N 002);

Chief Researcher Dr. Šarūnas MEŠKINIS (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Physics, N 002);

Senior Researcher Dr. Rita PLUKIENĖ (State research institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

The public defense of the dissertation will be held at 10 a. m. on 5 of December, 2023 at the public meeting of Dissertation Defense Board of Physics Science Field in the Rectorate Hall at Kaunas University of Technology.

Address: K. Donelaičio 73-402, LT-44249 Kaunas, Lithuania.

Phone: (+370) 608 28 527; e-mail [doktorantura@ktu.lt](mailto:doktorantura@ktu.lt)

The doctoral dissertation was sent out on 3 of November, 2023.

The doctoral dissertation is available on the internet <http://ktu.edu> and at the libraries of Kaunas University of Technology (Gedimino 50, LT-44239 Kaunas, Lithuania) and University of Southern Denmark (Campusvej 55, Odense M, DK-5230, Denmark).

## TRUMPINIAI

Bq	bekerelis, radioaktyvumo vienetas
EK	Europos Komisija
FTIR	Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija
HPGe	didelio grynumo germanis
HVL	pusės vertės sluoksnis
ISO	Tarptautinė standartizacijos organizacija
KERMA	vienetinėje medžiagos masėje išlaisvinta kinetinė energija (angl. <i>kinetic energy released per unit mass</i> )
MFP	vidutinis laisvasis kelias
mmPb	švino ekvivalentas
NaI (TI)	taliu praturtintas natrio jodidas
NIST	Nacionalinis standartų ir technologijų institutas
$N_e$	efektyvus elektronų skaičius
PDMS	polidimetilsiloksanas
PMMA	polimetilmetakrilatas
RPE	spinduliuotės sugerties efektyvumas
SGS	zolio–gelio sintezė
TVL	dešimtosios vertės sluoksnis
UNSI	universalusis silikonas
$Z$	atominis skaičius
$\langle Z \rangle$	vidutinis atominis skaičius
$Z_{\text{eff}}$	efektyvus atominis skaičius
$Z_{\text{eq}}$	ekvivalentinis atominis skaičius
wt%	masės dalis procentais
XRD	rentgeno spindulių difrakcija
$\mu$	ilginis silpimo koeficientas
$\mu/\rho$	masinis silpimo koeficientas
$\sigma_{t, \text{el}}$	elektronų sąveikos skerspjūvis
$\sigma_{t, a}$	suminis atominis skerspjūvis
$\gamma$	gama spinduliuotė

## TURINYS

TRUMPINIAI.....	5
ĮVADAS.....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	13
1.1. Švino naudojimas apsaugoms nuo rentgeno spinduliuotės.....	14
1.2. Polimerinės medžiagos.....	15
1.2.1. Silikoniniai polimerai.....	15
1.2.2. Kiti polimerai.....	16
1.3. Jonizuojančiosios spinduliuotės poveikis polimerams.....	17
1.4. Polimerinių kompozitų gamybos būdai.....	19
1.4.1. <i>In situ</i> polimerizacija.....	19
1.4.2. Lydymo interkaliacija.....	20
1.4.3. Zolio–gelio procesas.....	21
1.4.4. Ultragarsinė kavitacija.....	21
1.4.5. Tiesioginis polimero ir dalelių maišymas.....	22
1.4.6. Mechaninis malimas.....	22
1.5. Polimerinių kompozitų pritaikymas apsaugai nuo rentgeno spinduliuotės.....	23
2. TEORINĖ DALIS.....	32
2.1. Fotonų spinduliuotės sąveikos su medžiaga ypatumai.....	32
2.1.1. Siaurapluoštės fotonų sąveikos su medžiaga geometrija.....	34
2.1.2. Plataus pluošto fotonų spinduliuotės sąveikos su medžiaga geometrija ...	36
2.2. Rentgeno spinduliuotės silpimas polimeriniuose kompozituose.....	37
2.3. Kaupimo faktoriaus skaičiavimas rentgeno fotonams sąveikaujant su polimeriniais kompozitais.....	38
2.4. Fotonų sugerties procesai daugiasluoksniėje polimerinėje struktūroje.....	39
2.5. Apsaugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės efektyvumas.....	41
3. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI.....	42
3.1. Radiacinės saugos elementų konstrukcijoms skirtos medžiagos.....	42
3.1.1. Skystosios fazės apsauginiai elementai.....	42
3.1.2. Vienasluoksniai polimeriniai kompozitai.....	44
3.1.2.1. Polimeriniai kompozitai su volframo užpildais.....	44
3.1.2.2. Polimeriniai kompozitai su tantalo užpildais.....	44

3.1.3.	Vienasluoksniai ir daugiasluoksniai molialinės koncentracijos bandiniai	45
3.2.	Bandinių rentgenoabsorbinių savybių tyrimas .....	48
3.3.	Mechaninių savybių tyrimas .....	49
3.4.	Dirbtinio prakaito testas .....	51
3.5.	Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopinė bandinių analizė .....	51
3.6.	Sąveikos procesų modeliavimas naudojant NIST XCOM duomenų bazę	52
3.7.	Bandinių optinių charakteristikų matavimai .....	53
4.	REZULTATAI .....	53
4.1.	Skystosios fazės apsauginiai elementai.....	53
4.2.	Polimeriniai kompozitai su tantalio ir volframo užpildais .....	58
4.2.1.	Polimerinių kompozitų užpildų rentgenoabsorbicinės savybės .....	58
4.2.2.	Polimerinio kompozito molekulinės sudėties analizė .....	60
4.2.3.	Polimerinių kompozitų rentgenoabsorbinių savybių tyrimas.....	62
4.2.4.	Polimerinių kompozitų lygiavertiškumo 0,25 mmPb tyrimas .....	67
4.3.	Daugiasluoksnių polimerinių kompozitų radiacinės saugos savybių tyrimas.....	70
4.3.1.	Plonasluoksnių polimerinių kompozitų – daugiasluoksnės struktūros elementų – parinkimas, formavimas ir charakterizavimas.....	70
4.3.2.	Daugiakomponenčių polimerinių kompozitų rentgenoabsorbinių savybių tyrimas .....	78
4.3.3.	Eiliškumo įtaka rentgeno fotonų sugerties efektyvumui.....	87
4.4.	Daugiasluoksnių kompozitų mechaninės savybės .....	89
4.5.	Dirbtinio prakaito testo rezultatai.....	93
4.6.	Daugiasluoksnių kompozito privalumai individualiosios apsaugos priemonių gamybai .....	94
	IŠVADOS.....	95
	SUMMARY .....	97
	LITERATURE REVIEW .....	100
5.	EXPERIMENTAL PART.....	100
6.	RESULTS AND DISCUSSION .....	101
6.1.	Liquid Phase Protection Elements .....	101
6.2.	Polymer Composites with Tantalum and Tungsten Fillers .....	105
6.2.1.	X-ray absorption properties of polymer composite fillers .....	105

6.2.2.	Molecular composition analysis of polymer composite.....	106
6.2.3.	Investigation of the X-ray absorption properties of polymer composites	108
6.2.4.	Investigation of polymer composites' lead equivalency to 0.25 mm/Pb	111
6.3.	Investigation of the Radioprotective Properties of Multilayer Polymer Composites.....	112
6.3.1.	Selection, formation and characterization of thin-layer polymer composites – elements of a multilayer structure .....	112
6.3.2.	Investigation of X-ray absorption properties of multicomponent polymer composites.....	115
6.3.3.	Effect of the layer sequence on the absorption efficiency of X-ray photons.....	121
6.4.	Mechanical Properties of Multilayer Composites .....	122
6.5.	Artificial Sweat Test .....	123
6.6.	Advantages of Multilayered Composite for the Manufacturing of Personal Protective Equipment .....	124
	CONCLUSIONS .....	125
	LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	127
	GYVENIMO APRAŠYMAS .....	138
	MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .....	139
	PADĖKA .....	141



## IVADAS

Sparčiai augantis jonizuojančiosios spinduliuotės panaudojimas pramonėje ir medicinoje yra siejamas su naujais iššūkiais darbuotojų ir pacientų apsaugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės srityje. Dėl žalingo jonizuojančiosios spinduliuotės poveikio biologiniams objektams adekvačiomis spinduliuotės sugerties savybėmis pasižyminčius apsauginius elementus naudoti privaloma. Dažniausiai tokių elementų sudėtyje yra gamtoje plačiai paplitusio ir santykinai pigaus švino (Pb); tai „sunkus“ cheminis elementas, pasižymintis dideliu tankiu ( $11,3 \text{ g/cm}^3$ ) ir efektyvia spinduliuotės sugertimi medicininės diagnostikos energijų intervale (40–140 keV). Nepaisant efektyvios jonizuojančiosios spinduliuotės sugerties, švinas turi nemažai trūkumų. Iš švino pagaminti apsauginiai elementai yra sunkūs, mažai elastingi, pasižymi dideliu toksiškumu, kuris gali sukelti centrinės nervų sistemos, smegenų, inkstų, širdies bei kraujagyslių sistemos ir imuninės sistemos pažeidimus. Švino perdirbimo procesas yra brangus, nes tenka skirti papildomas asignacijas darbuotojų apsaugai ar procesų automatizavimui. Ryšium su tuo, švino pakeitimas alternatyviomis netoksiškomis ar mažiau toksiškomis medžiagomis apsauginių elementų konstrukcijose laikytinas perspektyviu sprendimu.

Vienas iš perspektyvių būdų – naudoti kompozicines medžiagas, sukurtas įterpiant metalų ar jų junginių į polimerinę matricą taip, kad kompozito ekranavimo savybės būtų optimalios. Pavyzdžiui, į polimerinę matricą įterpus volframo arba bismuto, taip pat jų junginių, gaunamas radioapsauginiu požiūriu perspektyvus kompozitas, pasižymintis efektyvia rentgeno spindulių sugertimi medicininės diagnostikos energijų intervale.

Minėti kompozitai gali būti pritaikyti konstruojant individualiosios apsaugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės elementus. Šiuo atveju didelė reikšmė tenka medžiagos masei, elastingoms savybėms ir gebėjimui efektyviai slopinti jonizuojančiąją spinduliuotę. Įterpus į polimerinę matricą užpildo, kurio sudėtyje yra didelio atominio skaičiaus cheminių elementų, galima suformuoti lanksčią, už Pb lengvesnę medžiagą, pasižyminčią efektyvia rentgeno spinduliuotės sugertimi, ir ši medžiaga gali būti naudojama gaminant apsauginių elementų konstrukcijas.

Platus kompozicinių užpildų ir polimerų pasirinkimas leidžia suformuoti mechaniškai stabilius, bet kartu ir lanksčius apsauginius elementus, keisti kompozito cheminę sudėtį bei fizikines polimerinių kompozitų savybes, taikant lengvai kontroliuojamus gamybos būdus. Polietilenas, epoksidinės medžiagos, kaučiukas, polidimetilsiloksanas ir daugelis kitų polimerų yra plačiai naudojami kaip matricos gaminant apsaugai nuo jonizuojančiosios spinduliuotės skirtus polimerinius kompozitus, į kuriuos įterpiamos didelio atominio skaičiaus medžiagos, pvz., tantalas ( $Z = 73$ ), volframas ( $Z = 74$ ), bismutas ( $Z = 83$ ), skirtus apsaugai nuo jonizuojančiosios spinduliuotės.

Daugiasluoksnės polimerinių kompozitų struktūros yra pranašesnės, lyginant su įprastais vienasluoksniais polimeriniais kompozitais, nes varijuojant polimerinių sluoksnių su skirtingų cheminių elementų užpildais (skirtingos rentgeno spindulių sugerties smailių energijos) eiliškumą apsauginėje konstrukcijoje, galima pasiekti didesnę sinerginį rentgeno spindulių sugerties efektyvumą. Be to, daugiasluoksnės

bešvinės struktūros yra ekonomiškesnės ir tenkina „žaliosios“ ekonomikos reikalavimus.

Radioapsauginės konstrukcijos yra skirtos aplinkos, įrangos ir individo apsaugai nuo jonizuojančiosios spinduliuotės poveikio. Reikalavimai, keliami jų konstrukcijai ir fizikinėms bei cheminėms savybėms, priklauso nuo taikymo srities. Viena iš taikymo sričių – radioapsauginiai elementai diagnostinėje medicinoje, ten šie elementai naudojami apsauginių ekranų ir skydų konstrukcijoms, taip pat gaminant asmenines apsaugos priemones.

## **Darbo tikslas ir uždaviniai**

Disertacijos tikslas – sukurti ir įvertinti klinikinėje praktikoje bešvinius polimerinius kompozitus, pasižyminčius efektyvia rentgeno spinduliuotės sugertimi medicininės diagnostikos energijų (40–141 keV) intervale, įskaitant ir „aklają“ zoną, būdingą švino junginiams, kurie galėtų būti naudojami įvairiarūšėse radiacinę saugą užtikrinančių priemonių konstrukcijose.

## **Darbo tikslui pasiekti suformuluoti uždaviniai**

1. Parinkti medžiagas, skirtas bešvinių polimerinių kompozitų, praturtintų metalų ar jų junginių užpildais bei pasižyminčių efektyvia rentgeno spindulių sugertimi medicininės diagnostikos energijų intervale (40–141 keV), sukūrimui, ir ištirti jų rentgenoabsorbcines savybes, įskaitant spinduliuotės silpimo koeficientus bei lygiavertiškumą švinui.

2. Sukurti polimerinių kompozitų formavimo molialinės užpildo koncentracijos pagrindu metodiką ir įvertinti suformuotų įvairių koncentracijų kompozitų rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumą bei spinduliuotės poveikį šių kompozitų molekulinei struktūrai, mechaninėms bei cheminėms savybėms.

3. Remiantis spinduliuotės sąveikos su medžiaga modeliais, sukurti daugiasluoksnių rentgenoapsauginių kompozitų formavimo metodiką, atsižvelgiant į skirtingo  $Z_{\text{eff}}$  sluoksnių eiliškumą daugiasluoksnyje apsauginėje struktūroje; suformuoti šias daugiasluoksnes struktūras ir įvertinti rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumą bei kitas apsaugoms nuo jonizuojančiosios spinduliuotės būdingas savybes naujose struktūrose.

## **Ginamieji disertacijos teiginiai**

1. Didesnės nei 40 % koncentracijos sotijsi silicio volframo rūgšties ir natrio volframato vandens tirpalai efektyviai sugeria rentgeno spinduliuotę Pb sugerties „aklojoje“ zonoje (69,5–88 keV), tenkina minimalius 0,5 mmPb lygiavertiškumo švinui reikalavimus, keliamus optiškai skaidriems radioapsauginiams elementams (optinis pralaidumas, išmatuotas esant 550 nm bangos ilgiui,  $\geq 70\%$ ), ir gali būti pritaikomi kaip skystosios fazės bešvinių rentgeno apsauginių ekranų, naudojamų medicininių diagnostinių energijų intervale 40–141 keV, užpildai.

2. Pagal užpildo koncentraciją, fotonų srauto energiją ir bandinio storį vieniasluoksniai bešviniai silikoniniai polimeriniai kompozitai su tantalo užpildais

tenkina lygiavertiškumo švinui sąlygą  $\geq 0,25$  mmPb, taikomą radioapsauginiams skydams ar širmoms, naudojamoms atliekant rentgeno diagnostikos procedūras.

3. Fotonų sugerties polimeriniame kompozite su metalo ar metalo junginio užpildu teorinių ir eksperimentinių procesų analizė leidžia įvertinti polimerinio kompozito kaupimo faktorių, susijusį su fotonų sklaida vienasluoksnių ir daugiasluoksnių kompozitų struktūrose, kurio neįvertina teoriniai modeliai.

4. Dėl medicininės diagnostikos energijų intervale vyraujančių fotonų sąveikos procesų (fotoelektrinis efektas ir Komptono sklaida) ypatumų, varijuojant kompozitų sluoksnių su skirtingo atominio skaičiaus užpildais (Sn, Ce, W, Bi) eiliškumą daugiasluoksnės struktūros modelyje, rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumą medicininį diagnostinių energijų intervale galima padidinti iki 20 %.

### **Darbo mokslinis naujumas ir aktualumas**

1. Sukurti bešviniai polimeriniai kompozitai yra mažiau toksiška alternatyva švinuotiems radiacinės saugos produktams.

2. Derinant skirtingo tankio bei atominio skaičiaus užpildo medžiagas ir sluoksnių eiliškumą daugiasluoksnėje struktūroje, rentgeno spinduliuotė sugerama efektyviau nei vienasluoksnėje struktūroje, atsiranda galimybė veiksmingai slopinti įvairių tipų spinduliuotę.

3. Dėl sąlygiškai nesudėtingo gamybos proceso, lyginant su tradicinėmis ekranavimo medžiagomis, daugiasluoksnės kompozicinės medžiagos yra lengvai pagaminamos ir joms nereikia didelių energijos sąnaudų.

### **Autoriaus indėlis**

Autorius savarankiškai parinko medžiagas, pagamino polimerinius bandinius, atliko bandinių apšvitą rentgeno spinduliais Lietuvos sveikatos mokslų universiteto ligoninėje Kauno klinikose, vykdė susijusius eksperimentinius matavimus ir modeliavimo darbus. Dirbtinio prakaito testas buvo atliktas bendradarbiaujant su doc. dr. Egidijumi Griškoniū KTU Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje. Mechaninių savybių tyrimai atlikti bendradarbiaujant su prof. dr. Pauliumi Griškevičiumi KTU Mechanikos inžinerijos katedroje. Disertacijos autorius atliko teorinių ir eksperimentinių duomenų analizę. Rezultatus autorius interpretavo aptardamas su darbo vadove prof. dr. Diana Adliene. Publikacijos disertacijos tema parengtos bendradarbiaujant visiems bendraautoriams.

### **Disertacijos darbo rezultatų aprobavimas**

Daktaro disertacijos medžiaga paskelbta trijuose straipsniuose žurnaluose, įtrauktuose į *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bases. Darbo rezultatai buvo pristatyti 5 tarptautinėse konferencijose.

## **Disertācijas darba struktūra ir apimtis**

Disertāciju sudaro ievads, literatūras apžvalga, teorinē dalis, metodinē dalis, eksperimentinū tyrimū rezultatai bei jū aptarimas, išvados, naudotū literatūros šaltinū sārāšas ir mokslinū publikacijū disertācijas tema sārāšas. Disertāciju sudaro 142 puslapiā, kuriuose pateiktas 86 paveikslēlis ir 17 lenteliū. Literatūros sārāšā sudaro 159 šaltiniai.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

Jonizuojančioji spinduliuotė yra plačiai taikoma daugelyje medicinos ir pramonės sričių, pradedant kosmoso tyrimais, branduoline energetika ir baigiant gydymu, tiek spindulinės terapijos, tiek branduolinės medicinos ar spindulinės diagnostikos srityse [1–5]. Nepaisant jonizuojančiosios spinduliuotės teikiamų privalumų, didelės energijos (10–100 MeV) spinduliuotės poveikis medžiagoms, aplinkai ar individui yra žalingas. Spindulinė apšvita radiobiologiniu požiūriu yra ypač kenksminga gyviems organizmams, nes spinduliuotė pasižymi dideliu skvarbumu ir sąveikaudama su biologine terpe pagal perduotą energijos kiekį (dozę) gali sukelti ląstelių mutacijas ar net ląstelių žūtį. Taip pat atsiranda spinduliuotės indukuoto onkologinio susirgimo rizika. Antra vertus, spindulinės terapijos srityje didelės energijos spinduliuote yra gydomi onkologiniai susirgimai [6]. Dėl išvardintų priežasčių prevencija ir radiacinė sauga nuo netikslinės / atsitiktinės spindulinės apšvitos yra labai svarbi. Spinduliuotės poveikis individui priklauso nuo kelių svarbių veiksnių: apšvitos trukmės, atstumo iki spinduliuotės šaltinio, veiklos pobūdžio bei radiacinės saugos priemonių ir įrangos efektyvumo. Sumažinus apšvitos trukmę ir padidinus atstumą tarp šaltinio bei individo, individo gaunama dozė žymiai sumažėja [5]. Būtina pabrėžti, kad skirtingų rūšių spinduliuotės poveikis priklauso nuo spinduliuotės ypatumų.

Siekiant apsaugoti personalą, dirbantį su jonizuojančiosios spinduliuotės šaltiniais, yra privalomos tinkamos radiacinės saugos priemonės ir įrenginiai: ekranai, skydai, širmos, individualiosios apsaugos priemonės, tokios kaip speciali apranga, akiniai, pirštinės [7]. Taigi, pagrindinis apsaugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės poveikio tikslas siejamas su palankių bei mažiau žalingų darbo sąlygų užtikrinimu ir dirbančiųjų apšvitos optimizavimu [6, 8].

Tinkama radiacinės saugos priemonė yra ta, kuri gali sugerti ar atspindėti didžiąją dalį į objektą pataikančių fotonų, tačiau pagal priemonės panaudojimo pobūdį reikšminga ne tik efektyvi spinduliuotės sugertis medžiagoje, iš kurių suformuota apsauginė konstrukcija, bet ir medžiagų toksiškumas (medžiagos turi būti mažai toksiškos, lengvai perdirbamos), individualių apsaugos priemonių ergonomiškumas (apsauginiai rūbai turi būti galimai lengvi) ir kaina. Kadangi radiacinės saugos konstrukcijos privalo užtikrinti spinduliuotės ekranavimą rekomenduojamu lygiu [9–12], baziniai reikalavimai apsauginės konstrukcijos medžiagai yra susiję su: 1) spinduliuotės intensyvumu ir energijos pasiskirstymu taikinyje; 2) spinduliuotės silpimo medžiagoje savybėmis; 3) spinduliuotės dozės galia; 4) maksimalia leistina spinduliuotės sąlygota šiluma.

Išvardyti kriterijai sukelia daug iššūkių, kuriant medžiagas, skirtas spinduliuotės ekranavimui. Parenkant šias medžiagas, svarbu įvertinti galimus spinduliuotės sąveikos procesus ir mechanizmus jose.

Dažniausiai apsaugos priemonėms kurti naudojamos medžiagos, turinčios didelį atominį numerį, – tantalas ( $Z = 73$ ), volframas ( $Z = 74$ ) – kurie pasižymi dideliu tankiu (tantalas  $\rho = 16,69 \text{ g/cm}^3$ , volframo  $\rho = 19,35 \text{ g/cm}^3$ ), nes sąveikos tikimybė su šiomis medžiagomis yra didesnė, o kartu didesnis ir medžiagai perduotos / sugertos energijos kiekis [7]. Mažo atominio skaičiaus medžiagos (aliuminis ( $Z = 13$ ), varis

( $Z = 29$ ) taip pat gali būti naudojamos apsaugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės priemonės, tačiau, norint užtikrinti efektyvią spinduliuotės sugertį, jos turi būti žymiai storesnės ir masyvesnės[13, 14]. Apsaugos priemonės dažniausiai naudojami tokie elementai, kaip švinas (Pb), volframas (W), tantalas (Ta), baris (Ba), aliuminis (Al), varis (Cu), geležis (Fe), kurios yra pakankamai veiksmingos[15].

Dėl didelio švino toksiškumo ir sukiamos žalos sveikatai[16] Europos Komisija uždraudė jį naudoti įvairių prietaisų, taip pat ir medicininių, konstrukcijose (EK direktyva 2011/65/EU), todėl suintensyvėjo alternatyvių pakaitinių medžiagų, pasižyminčių lygiavertėmis švinui jonizuojančiosios spinduliuotės sugerties / slopinimo savybėmis, paieška.

Polimerai ir polimeriniai kompozitai pasiteisino kaip perspektyvios hibridinės medžiagos, galinčios pakeisti šviną radiacinės saugos konstrukcijose dėl savo lengvumo, ilgaamžiškumo, elastingumo ir kitų fizikinių bei mechaninių savybių, taip pat atsparumo irimui dėl spinduliuotės poveikio[17–19]. Šiandien yra žinoma daugybė kompozitų, kurie gali būti naudojami radiacinės saugos konstrukcijoms, pavyzdžiui, bismuto oksidu ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) užpildyti polimetilmetakrilato kompozitai; didelio tankio polietileno (HDPE) kompozitai su volframo (W), molibdeno sulfido ( $\text{MoS}_2$ ) ir boro karbido ( $\text{B}_4\text{C}$ ) priedais; mikro- ir nanometrinių matmenų volframo oksido ( $\text{WO}_3$ ) ir polivinilchlorido (EPVC) kompozitai; silikoninio kaučiuko kompozitai, kuriuose yra bismuto; poliesterio kompozitai su cinko užpildu; didelio tankio polietileno kompozitai su cinko oksidu, švino oksidu ir kadmio oksidu[9–12, 20–23]. Į polimerą įterpus mikrodalelių ar nanodalelių užpildą, pagerėja kompozito savybės. Tai ypač akivaizdu nanodalelių užpildo atveju, kai dėl dalelių dispersijos polimerinėje matricoje molekulinė sąveika tarp matricos ir užpildo tampa labiau pastebima. Nanoužpildams būdingas didelis paviršiaus ir tūrio santykis, kuris daro įtaką makromolekulinės būsenos pokyčiams aplink nanodaleles, taip pat didesnis elektronų tankis, lyginant su makroužpildais. Be to, kompozito masė nedidėja drastiškai, o tai svarbu ergonominiu požiūriu. Pridėjus nanoužpildo, pagerėja polimero savybės, pavyzdžiui, padidėja elastingumas ir standumas, atsparumas temperatūrai, sumažėja dujų pralaidumas ir degumas[24, 25].

Dėl būdingų savybių, tokių kaip elastingumas, biosuderinamumas, nedidelė kaina ir lengvumas, atsparumas korozijai, polimerinės medžiagos rekomenduojamos kaip komponentas kuriant medžiagas radiacinės saugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės konstrukcijoms[18, 26, 27]. Organinės medžiagos ir spinduliuotės sąveiką lemia daugybė mechanizmų, pavyzdžiui, oksidacija, dujų susidarymas, polimerizacija ir depolimerizacija[28, 29]. Polimerų radiacinis atsparumas spinduliuotei priklauso nuo deguonies kiekio medžiagoje.

### **1.1. Švino naudojimas apsaugoms nuo rentgeno spinduliuotės**

Švinas yra dažniausiai naudojama medžiaga, skirta apsisaugoti nuo diagnostinių rentgeno spindulių[30]. Jis turi didelį atominį skaičių ( $Z = 82$ ) ir tankį ( $11,29 \text{ g/cm}^3$ ), todėl veiksmingai sugeria rentgeno spindulius[31, 32]. Švinas taip pat yra minkštas metalas, kurį lengva formuoti kuriant apsauginius įtaisus. Labiausiai paplitęs švino mineralas yra švino (II) sulfidas, dar vadinamas galenitu. Išgrynintas švinas yra melsvai baltas blizgus metalas, veikiamas oro jis oksiduojasi iki matinės pilkos

spalvos. Įprastai prieinamą šviną sudaro keturi izotopai: Pb-204, Pb-206, Pb-207 ir Pb-208, kurie stabilūs, tačiau švino sudėtyje yra ir radioaktyviųjų izotopų Pb-210 ir Pb-214 pėdsakų. Pb-208 – dažniausiai naudojamas švino izotopas rentgeno ir gama spindulių apsaugai[33]. Švinas naudojamas įvairiuose ekranavimo įtaisuose, tokiuose kaip švino prijuostės, pirštinės, skydliaukės apykaklės, lyties organų apsaugos, širmos ir ekranai. Šie įtaisai padeda apsaugoti žmones nuo rentgeno spindulių poveikio atliekant medicinines procedūras[34].

Nepaisant puikių rentgeno spinduliuotės sugerties savybių, švinas turi keletą trūkumų, įskaitant toksiškumą, masyvumą ir jautrumą įtrūkimams bei lūžiams. Švinas gali turėti žalingą poveikį žmonių sveikatai, sukeldamas įvairius simptomus, įskaitant neįprastą elgesį, nervų ir raumenų sutrikimus, kognityvinių funkcijų sutrikimus, klausos praradimą, anemiją, reprodukcinės problemas, padidėjusį kraujospūdį ir inkstų pažeidimus[35–37]. Dėl neatsargaus elgesio su švino apsaugomis, jose gali atsirasti įtrūkimų ar lūžių, pro kuriuos jonizuojančioji spinduliuotė gali laisvai praeiti, taip sumažinamas apsaugos veiksmingumas [38].

## **1.2. Polimerinės medžiagos**

### **1.2.1. Silikoniniai polimerai**

Jie labai vertinami dėl savo išskirtinio terminio stabilumo ir atsparumo termooksidacijai[39]. Tai elastomerai, į gumą panašios medžiagos, sudarytos iš silicio, anglies, vandenilio ir deguonies. 1901 m. F. S. Kippingas sugalvojo terminą „silikonas“ junginiams, kurių bendroji formulė  $R_2SiO$ ; čia  $R$  reiškia metilo grupę[40]. Silikonų pagrindą sudaro pasikartojančios grandinė, kuriose pakaitomis išsidėstę silicio ir deguonies atomai, sujungti kovalentinėmis Si–O jungtimis. Prie silicio atomų prijungtos organinės grupės (pvz., metilo arba fenilo) lemia skirtingas savybes ir reaktyvumą. Si–O ryšių gebėjimas santykinai netrukdomai sukurti išilgai ryšio ašies suteikia silikoninėms medžiagoms išskirtinį lankstumą ir elastingumą. Ši savybė leidžia laisvė palengvina polimerų grandinių išdėstymą į įvairias konformacijas, taip suteikdama gautoms medžiagoms platų mechaninių savybių spektrą. Be to, Si–O ryšys pasižymi išskirtiniu šiluminiu stabilumu dėl savo tvirtos kovalentinės struktūros. Dėl šio stabilumo silikoniniai polimerai gali atlaikyti įvairias temperatūras be didesnio suirimo, todėl jie ypač tinkami naudoti aukštatemperatūroje aplinkoje. Be to, Si–O jungtims būdingas atsparumas cheminėms reakcijoms su rūgštimis, bazėmis ir įvairiomis kitomis cheminėmis medžiagomis pabrėžia jų cheminį inertiškumą, kuris yra esminis silikoninių medžiagų naudojimo aspektas, ypač tose srityse, kuriose reikia atsparumo cheminėms medžiagoms [41].

Didelis polisiloksanų laisvasis tūris ir judrumas lemia didelį difuzijos koeficientą ir pralaidumą dujoms bei garams. Silikoninių polimerų pagrindinės grandinės sudėtis lemia jų fizikines ir chemines savybes, tokias kaip stiklėjimo temperatūra, šiluminis stabilumas ir paviršiaus laisvoji energija[42]. Silikoniniai polimerai taip pat vertinami dėl atsparumo elektromagnetinei ir dalelių spinduliuotei, todėl jie tinka sveikatos priežiūros, elektronikos, aviacijos, kosmoso ir įvairioms kitoms pramonės šakoms. Silikoniniai polimerai gali būti tiek kietosios, tiek skystosios fazės, įskaitant silikoninius aliejus, silikonius elastomerus (vulkanizuotus didelėje temperatūroje ir vulkanizuotus kambario temperatūroje) ir silikoninius gelius.

Silikoninės alyvos gali būti nefunkcionalizuotos arba funkcionalizuotos įvairiomis grupėmis, pavyzdžiui, SiH, Si-vinilo, OH ir t. t., ir gali būti paverčiamos elastomerais taikant radikalų chemiją, kondensacinį kietinimą arba hidrosililimą[43].

### 1.2.2. Kiti polimerai

Epoksidinės dervos yra mažos molekulinės masės pirminiai polimerai, turintys daug epoksidinių grupių, kuriose deguonies atomas yra sujungtas su dviem gretimais anglies atomais, sudarančiais 3 narių žiedą. Šios dervos yra termoreaktyvios, pasižymi puikiomis mechaninėmis savybėmis, sukibimu ir atsparumu karščiui, cheminėms medžiagoms bei tirpikliams[44–46]. Jos plačiai naudojamos kaip antikorozinės dangos, dažai, geros kokybės klijai, pramoninių įrankių formoms, modeliams, liejiniam ir detalėms gaminti. Epoksidinės dervos dėl savo elektros izoliacinių savybių taip pat naudojamos kaip konstrukciniai klijai aviacijos ir elektronikos pramonėje. Be to, jos naudingos įvairiose biomedicinos srityse[44, 45].

Poli(metilmetakrilatas) (PMMA) yra polimeras, gaunamas iš monomero metilmetakrilato, žinomas dėl savo optinio skaidrumo ir termoplastinio pobūdžio. PMMA priklauso akrilatų šeimai, yra amorfinis ir pasižymi bespalve išvaizda, taip pat geru terminiu stabilumu, atsparumu įbrėžimams, UV spinduliams ir atmosferos poveikiui[47, 48]. Be to, PMMA yra biologiškai suderinamas, todėl tinka įvairioms biomedicinos reikmėms.

Polidimetilsiloksanas (PDMS) yra silicio pagrindu pagamintas elastomerinis polimeras, hidrofobiškas, pasižymintis terminiu stabilumu, biologiniu suderinamumu, cheminiu stabilumu, dujų pralaidumu, optiniu skaidrumu. Taip pat pasižymi puikiomis mechaninėmis savybėmis ir yra atsparus biologiniam irimui. Dėl šių savybių PDMS plačiai taikomas medicinoje, pavyzdžiui, tvarsliajai, kateterių paviršių padengimui optinėse ir mikroelektromechaninėse sistemose[49, 50].

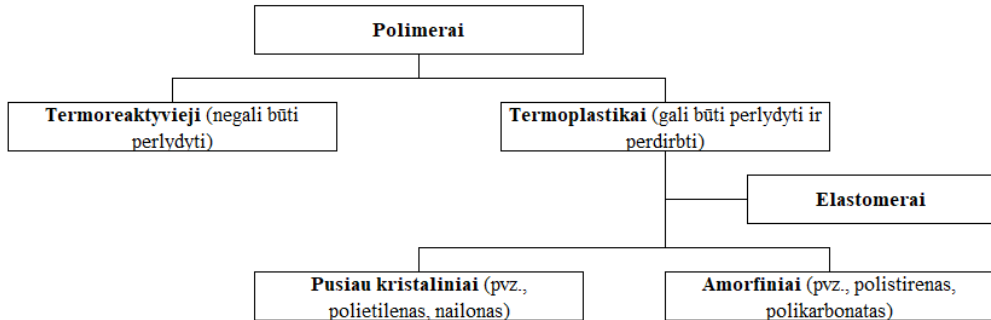
Polivinilo alkoholis (PVA) yra bekvapis, beskonis ir vandenyje tirpus sintetinis polimeras, kurio pagrindą sudaro tik anglies atomai. Jis pasižymi lankstumu ir tvirtumu. PVA kristalizacija vyksta dėl vandenilinių ryšių tarp PVA grandinių. PVA gaunamas polivinilacetato hidrolizės būdu ir yra biologiškai suderinamas bei biologiškai skaidrus[51]. Jis gali būti visiškai arba iš dalies hidrolizuotas, o iš dalies hidrolizuotas PVA naudojamas maistui. PVA taip pat naudoja kai kurie mikroorganizmai kaip anglies ir energijos šaltinį.

Polietilenglikolis (PEG) yra hidrofobinis sintetinis polimeras, sudarytas iš etilenglikolio pasikartojančių vienetų. Jis yra skaidrus, bekvapis skystis, tirpstantis vandenyje ir įvairiuose organiniuose tirpikliuose. Dėl jo biologinio suderinamumo ir netoksiškumo jį saugu naudoti žmonėms[52, 53]. PEG gali būti plačiai naudojamas srityse nuo kosmetikos iki vaistų, maisto priedų ir pramoninių procesų[53, 54].

Apibendrinant polimerai pasižymi dideliu patvarumu ir yra tvirti. Be to, jie yra ekonomiškai, nereikalauja daug priežiūros ir yra itin stabilūs plačiame temperatūrų diapazone[55]. Atsižvelgiant į perdirbimą, polimerai skirstomi į termoreaktyviuosius ir termoplastinius (1 pav.). Termoreaktyvieji polimerai negali būti perdirbti dėl polimerą sudarančių jungčių, kurios yra neišardomos. Termoplastikai, kitaip nei termoreaktyvieji polimerai, yra lengvai perdirbami, juos išlydant ir formuojant naujus gaminius. Taip pat termoplastikai, įskaitant elastomeras, gali būti skirstomi į pusiau



kristalinius ir amorfinius polimerus. Tiek termoreaktyvieji, tiek termoplastiniai polimerai turi tam tikrų privalumų ir trūkumų, tačiau termoplastikams teikiama pirmenybė radiacinės saugos reikmėms dėl jų geresnių savybių. Be to, termoplastiniai polimerai yra lengvai perdirbami, todėl juos naudojant galima gaminti ekologiškus gaminius[56–58].

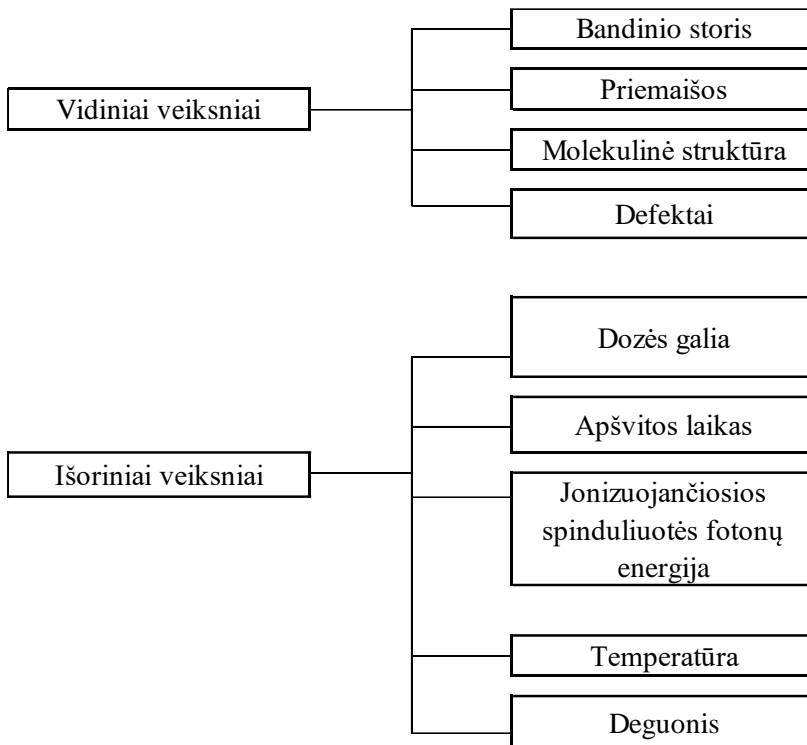


1 pav. Polimerų skirstymas pagal perdirbimą atsižvelgiant į temperatūros poveikį

### 1.3. Jonizuojančiosios spinduliuotės poveikis polimerams

Kai didelės energijos spinduliuotė, pavyzdžiui, rentgeno spinduliai, sąveikauja su polimerais, ji gali sukelti sužadinimą ir jonizaciją. Jonizuotos medžiagos veikia kaip pradiniai cheminiai reagentai, o išspinduliuotas elektronas praranda energiją, kol tampa šilumine energija. Jonizuotų medžiagų arba radikalų anihiliacija gali vykti per rekombinacijos reakcijas, ryšių skilimą, savaiminį skilimą arba jonų ir molekulių reakcijas. Išmestas elektronas gali būti stabilizuotas sąveikaujant su polinėmis grupėmis ir sudaryti ištirpusias medžiagas arba anijoninį radikalą[59].

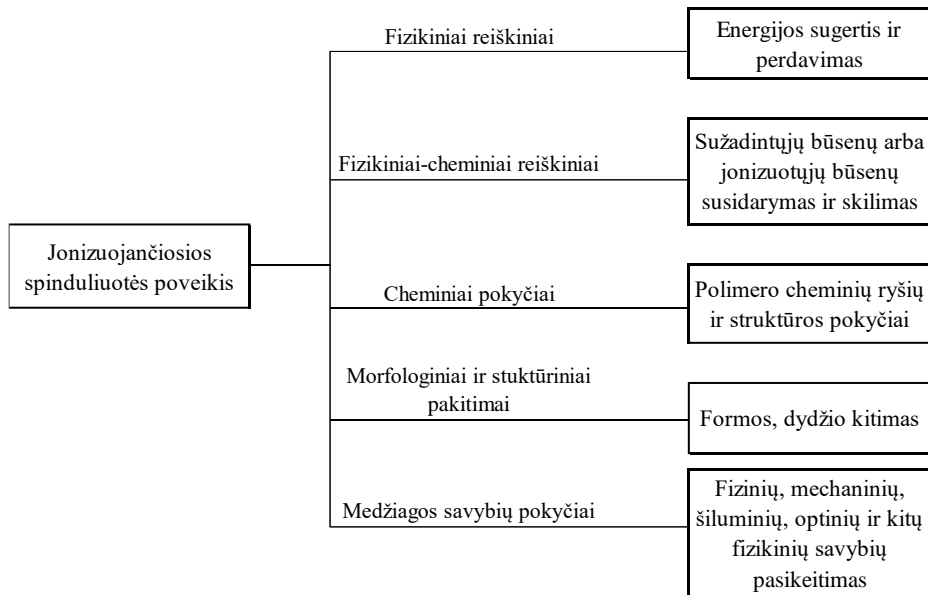
Veikiant polimerą rentgeno spinduliais, polimero sugerta energija sukelia reikšmingų cheminių pokyčių. Spinduliuotė su polimerais sąveikauja dviem būdais: grandinės skilimu, dėl kurio sumažėja atsparumas tempimui bei pailgėjimas, ir polimero susijungimas kovalentiniais ryšiais (angl. *crosslinking*), kuris padidina atsparumą tempimui, bet sumažina pailgėjimą[60]. Šį procesą skatina energijos perteklius polimero viduje ir mažesnės energijos radikalų susidarymas. Rentgeno spindulių sukulto polimero irimo mastui įtakos turi tiek vidiniai, tiek išoriniai veiksniai, pateikti 2 paveiksle[61, 62].



**2 pav.** Išoriniai ir vidiniai veiksniai, skatinantys polimerų irimo procesą

Vidiniams veiksniams priskiriamas bandinio storis, priemaišos molekulinė struktūra ir defektai. Išoriniams veiksniams priskiriama dozės galia, deguonies kiekis aplinkoje, temperatūra, jonizuojančiosios apšvitos laikas ir fotonų energija. Tam tikros molekulinės struktūros, pavyzdžiui, C=C dvigubosios jungtys, labai reaguoja su radikalais ir gali sudaryti antrinius produktus[63]. Laisvieji radikalai taip pat gali įstrigti polimero matricoje ir laikui bėgant reaguoti. Oksidacinės reakcijos siejamos su irimu, nes gali sukelti polimero grandinės skilimą ir pabloginti jo mechanines savybes. Mechaninėms savybėms įtakos gali turėti ir polimero matricoje įstrigę šalutiniai produktai, dėl kurių gali padidėti jos vidiniai įtempiai ir atsirasti įtrūkimų bei deformacijų[61, 62]. Dėl rentgeno spindulių sąveikos su polimerais susidaro jonai ir laisvieji radikalai. Jonai gali dalyvauti keliose reakcijose deprotonavimo būdu, todėl atsiranda daugiau laisvųjų radikalų[64]. Tada laisvieji radikalai gali reaguoti tarpusavyje arba su kitomis polimero molekulėmis ir sukelti įvairius pokyčius, įskaitant susijungimą kovalentiniais ryšiais, grandinės skilimą ir oksidaciją. Deguonies buvimas gali palengvinti susijungimą kovalentiniais ryšiais, kai dozės galia yra didelė, tačiau jis taip pat gali sukelti irimą, kai dozės galia maža. Polimerų sugerta spinduliuotės energija ne visa išsekvojama cheminėms reakcijoms. Didžioji energijos dalis paverčiama šiluma ar inicijuoja molekulinis sužadinimas. Dėl prasto daugumos polimerų šiluminio laidumo, veikiant rentgeno spinduliais, polimero temperatūra gali labai padidėti. Tai gali sukelti daugybę pokyčių, įskaitant stiklėjimą, lydymąsi, molekulinės masės sumažėjimą ir kristališkumo praradimą. Polimerus veikiant jonizuojančiąja spinduliuote, įvyksta seka įvykių, kurie gali turėti didelės

įtakos polimero savybėms. Konkretūs vykstantys pokyčiai priklauso nuo polimero tipo, spinduliuotės dozės ir temperatūros[63].



**3 pav.** Jonizuojančiosios spinduliuotės sukelti veiksniai, sąveikaujant su polimeru

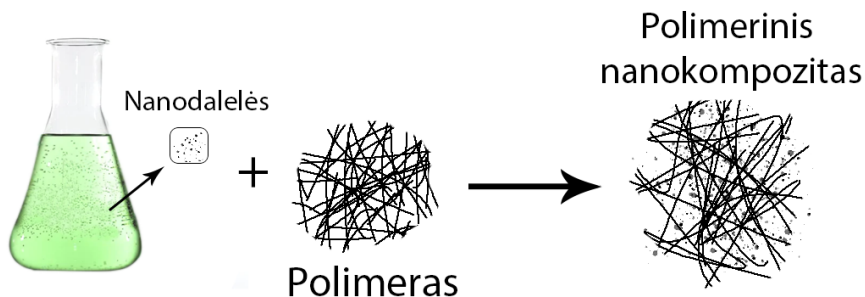
3 paveiksle pateikta įvykių, vykstančių polimerus veikiant jonizuojančiajai spinduliuotei, seka. Kai kurie polimerai, pavyzdžiui, polieterio eterketonas (PEEK)poliamidas, silikoniniai kaučiukai yra labai atsparūs jonizuojančiajai spinduliuotei iki ~500 kGy dozės, o kiti, pavyzdžiui, politetrafluoretilenas (PTFE), yra labai jautrūs (iki ~30 kGy). Polimerų jautrumą spinduliuotei galima apibūdinti dviem svarbiais parametrais:  $G$  vertė ir kritinė dozė.  $G$  vertė apibrėžiama kaip spinduliuotės išėiga 100 eV sugertos spinduliuotės. Polimerai, kurių  $G$  vertė yra maža, laikomi atspariausiais jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui. Kritinė dozė apibrėžiama kaip dozė, kuriai esant spinduliuotės išėiga sumažėja iki  $1/e$  (37 %) pradinės vertės. Polimerai, kurių kritinės dozės yra mažiausios, laikomi jautriausiais spinduliuotei[65]. Atliktame Vadivelio ir kt. tyrime buvo nagrinėjamas rentgeno spinduliuotės poveikis nanomechaninėms silikoninio polimero, kurio sudėtyje yra daugiasienių anglies nanovamzdelių, savybėms. Autoriai aprašė adhezijos jėgos ir adhezijos energijos padidėjimą po rentgeno spinduliuotės 30–70 keV energijos diapazone. Šis padidėjimas buvo siejamas su rentgeno spindulių sukeltais pažeidimais. Autoriai taip pat nustatė, jog po jonizuojančiosios rentgeno spinduliuotės poveikio kompozitų paviršiaus šiurkštumas padidėjo apie 171 % [66].

## 1.4. Polimerinių kompozitų gamybos būdai

### 1.4.1. *In situ* polimerizacija

Yra trys *in situ* sintezės tipai: *in situ* polimerizacija, neorganinių nanodalelių polimerinėje matricoje sintezė *in situ* ir *in situ* interkaliacinė polimerizacija. Taikant

*in situ* polimerizacijos metodus, neorganinės nanodalelės įnešamos į norimos polimerinės matricos skystosios būsenos monomerą, jis kruopščiai išmaišomas, ir tada monomeras su įmaišytais dalelėmis polimerizuojamas, pridendant atitinkamo katalizatoriaus ar iniciatoriaus. Šiuo būdu galima sintetinti termoplastinius ir termoreaktyviusios nanokompozitus (4 pav.).



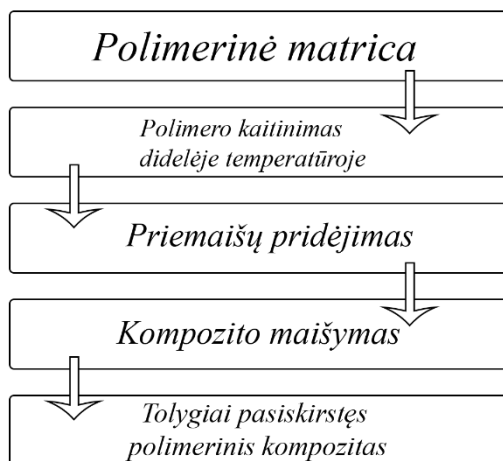
4 pav. *In situ* polimerizacijos procesas

Šio metodo privalumas yra tas, jog polimerui priskiriamos funkcinės grupės stabilizuojasi su susintetintomis nanodalelėmis. Taip galima kontroliuoti dalelių dydį, išvengti nanodalelių aglomeracijos ir išlaikyti gerą erdvinį pasiskirstymą[67].

*In situ* interkaliacinė polimerizacija yra labai efektyvus metodas, kurio procedūra paprasta, pagrįsta užpildo dispersija polimero pirmtake. Ji paprastai naudojama nanokompozitams, kurių pagrindą sudaro termoreaktyvieji polimerai, ruošti[68]. Taikant šį metodą nanopildikliai išbrinksta skystame monomere arba monomero tirpale, todėl tarp interkaliuotų lakštų gali susidaryti polimeras. Polimerizacija gali būti inicijuojama šiluma arba radiacija, tinkamo iniciatoriaus difuzija arba organiniu iniciatoriumi ar katalizatoriumi, fiksuotu katijonų mainų būdu tarp sluoksnių viduje prieš monomero išbrinkimo etapą. *In situ* interkaliacinės polimerizacijos metodas turi keletą privalumų, pavyzdžiui, teoriškai nereikalauja tirpiklių ir sujungia polimerizacijos bei interkaliacijos etapus į vieną, tuo pačiu metu vykstantį procesą[69].

#### 1.4.2. Lydymo interkaliacija

Lydymo interkaliacijos ir karštojo presavimo procesai (dar vadinami lydymo maišymo metodu) yra tipiški standartiniai metodai termoplastinių polimerų nanokompozitams sintetinti. Kaip parodyta 5 paveiksle, jis apima polimerinės matricos kaitinimą didelėje temperatūroje (didesnėje nei jos minkštėjimo temperatūra) statistiškai arba šlyties sąlygomis, nanoužpildo pridėjimą ir galiausiai kompozito sumaišymą, siekiant optimizuoti polimero bei užpildo sąveiką ir pasiekti tolygų pasiskirstymą. Lydymo interkaliacijos metodas turi didelių privalumų, palyginti su *in situ* interkaliacine polimerizacija arba polimero tirpalo interkaliacija. Pavyzdžiui, lydymo interkaliacija yra labai specifinė polimerui, todėl galima gauti naujų hibridų, kurie anksčiau buvo neprieinami. Be to, nesant būtinybės naudoti organinių tirpiklių, lydalo interkaliacija yra aplinkai nekenksmingas ir ekonomiškai palankus metodas pramonės įmonėms atliekų požiūriu[70].



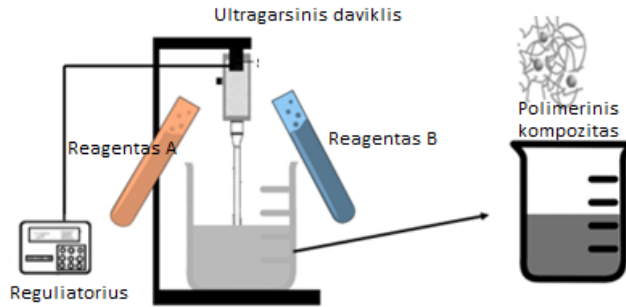
5 pav. Lydymo interkalicijos etapai

### 1.4.3. Zolio–gelio procesas

Zolio–gelio sintezė (SGS) – tai labai reaktyvaus komponento turinčio junginio kietinimo procesas, kai jis kietinamas zoliu–geliu arba tirpalu, o tada kaitinamas ir termiškai apdorojamas. Šis procesas priskiriamas prie netaršių metodų, o pastaruoju metu jis taikomas ne tik organiniams bei neorganiniams kompozitams ruošti, bet ir didelio našumo medžiagoms gaminti žemesnėje temperatūroje bei mažesnėmis sąnaudomis. Zolio–gelio metodas plačiai taikomas dėl galimybės kontroliuoti organinių ir neorganinių komponentų maišymąsi molekulinio lygmeniu[71]. Didžiausias zolio–gelio proceso privalumas yra didelis grynumas, didelis cheminis homogeniškumas ir griežta stochiometrijos kontrolė, susijusi su paprastomis sąlygomis, pavyzdžiui, santykinai nedidele temperatūra ir slėgiu.

### 1.4.4. Ultragarasinė kavitacija

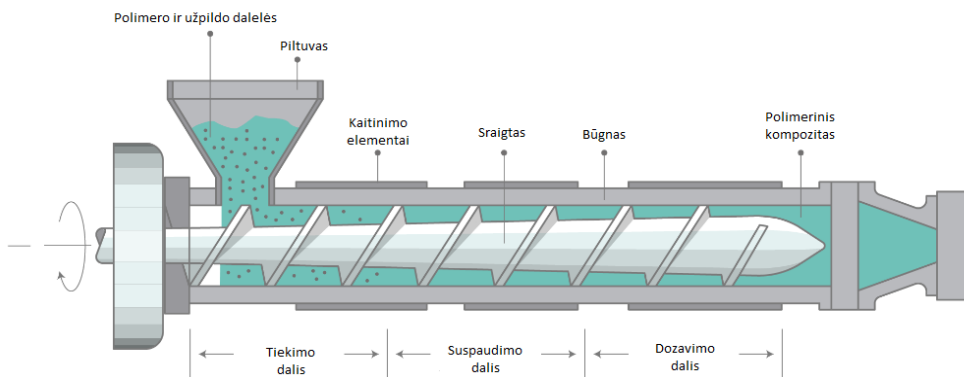
Ultragarasinės kavitacijos metodas laikomas vienu iš perspektyviausių metodų, skirtų sustiprinti cheminių ir (arba) fizikinių procesą. Toliau pateiktame 6 paveiksle apibendrinti ultragarasinės kavitacijos technikos etapai; sumaišius du tirpalus *A* ir *B*, paruošiamas tirpalas, kuriame yra nanopolimerų kompozitas, po to panardinamas sonikatoriaus zondas ir, naudojant impulsų valdiklį, leidžiamas ultragarsas. Garso banga, susidedanti iš nuoseklių suspaudimo (vietinio slėgio padidėjimo) ir retinimo (vietinio slėgio sumažėjimo) ciklų, taikoma skysčiui. Skystis pradeda svyruoti kartu su garso bangomis[72]. Kavitaciją daugiausia lemia ertmių susidarymas, augimas ir suirimas, dėl kurių vienu metu daugelyje reagento vietų susidaro didelis energijos tankis, todėl vietomis atsiranda labai didelis slėgis ir temperatūra, lyginant su bendra aplinkos temperatūra[72, 73].



6 pav. Ultragarsinės kavitacijos veikimo principas[72]

### 1.4.5. Tiesioginis polimero ir dalelių maišymas

Tiesioginis nanodalelių maišymas su polimero lydiniu techniniuose polimerų procesuose, tokiuose kaip ekstruzija, yra klasikinis kompozicinių medžiagų iš termoplastinių polimerų ruošimo metodas. Kaip parodyta 7 paveiksle, lydalą apdorojant ekstruzijos metodu pagrindiniai nanopildikliai su polimero milteliais tiesiogiai sumaišomi sraigtniu ekstruderiu arba maišytuvu, mišinys supresuojamas į granules ir kaitinamas atitinkamos temperatūros aplinkoje[74, 75].

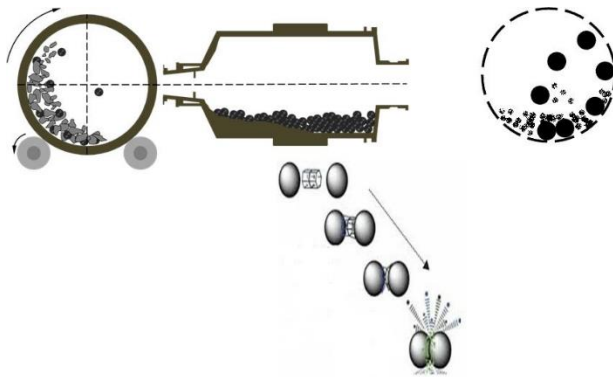


7 pav. Ekstruzijos metodas, kai pagrindinis nanopildiklis tiesiogiai sumaišomas su polimero milteliais sraigtniu ekstruderiu arba maišytuvu[76]

### 1.4.6. Mechaninis malimas

Tai gerai žinomas polimerinių kompozitų sintezės metodas, kuris apima nepertraukiamą maišymą su pakartotine didelio intensyvumo plastine deformacija. Šios deformacijos gali sudaryti atominio mastelio matmenų kompozitus. Taigi, pagrindinis šio metodo tikslas – sumažinti dalelių dydį ir sumaišyti daleles į naujas fazes[77]. Kaip parodyta 8 paveiksle, taikant šį metodą rutulinio malūno indelyje naudojami agato rutuliukai, kuriuose nanodalelės malamos kartu su polimeru, kad susidarytų polimerinis nanokompozitas. Mechaninis malimas – tai kietosios būsenos maišymas, kuris pagerina homogenišką užpildo dispersiją polimero matricoje ir yra geresnis ekologinis bei ekonominis alternatyvus būdas. Jis veikia esant mažai

temperatūrai ir gali būti taikomas beveik bet kokio tipo polimerinei matriciai. Dirbant mažos temperatūros aplinkoje, su bet kokio tipo polimeriais ir be itin svarbių tirpiklių galima paruošti pažangesnes medžiagas[78, 79].



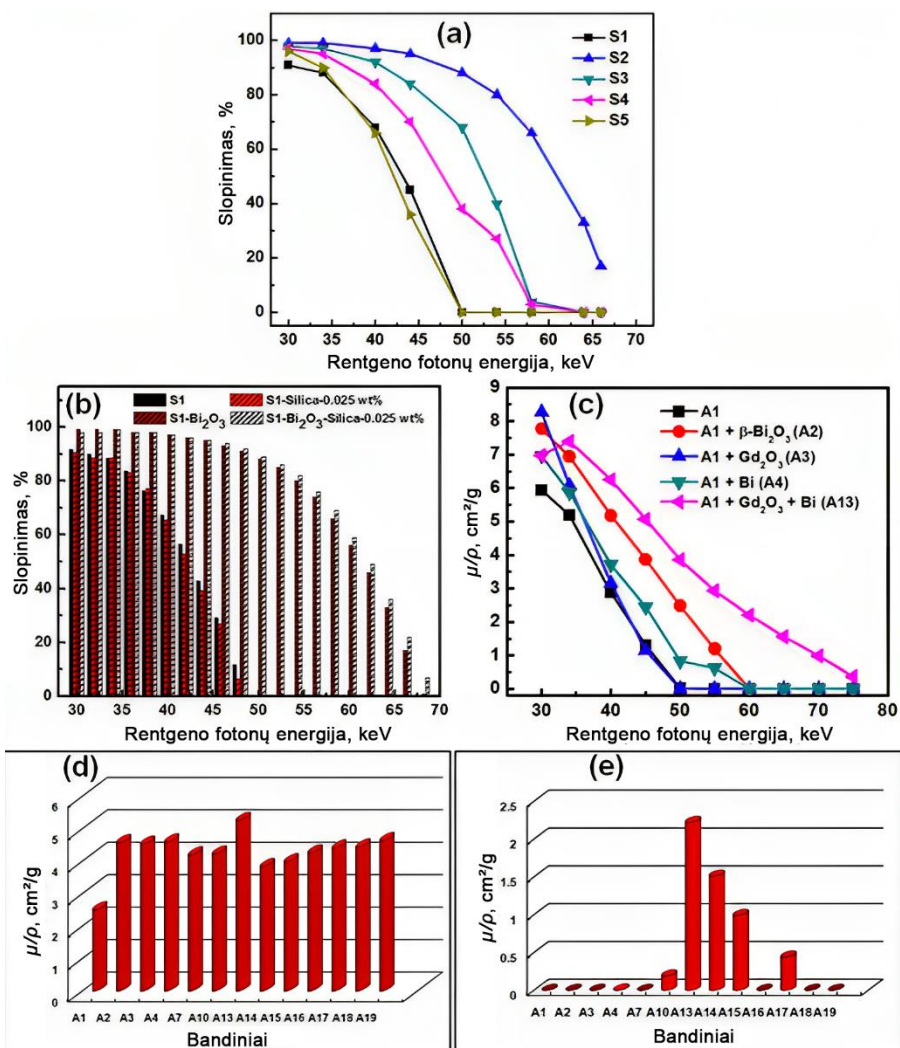
8 pav. Rutulinio malimo būdas, kai naudojami agato rutuliukai[80]

### 1.5. Polimerinių kompozitų pritaikymas apsaugai nuo rentgeno spinduliuotės

Įrodyta, kad polimeriniai kompozitai, kurių sudėtyje yra įvairių nanoužpildų, – perspektyvūs jonizuojančiosios spinduliuotės, ypač diagnostinių rentgeno spindulių, silpninimo kandidatai. Pavyzdžiui, Bijanu ir kt. aprašė polivinilo alkoholio ir polivinilpirolidono kompozito, kurio sudėtyje yra bismuto oksido ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), rentgeno spinduliuotės silpninimo savybes esant 40–140 kV greitinimo įtampai[32]. Kim ir kt. nustatė nanokompozitų, kurių sudėtyje yra poliolefino elastomero bei polietileno-vinilacetato kaip polimerinės matricos ir volframo dulkių kaip nanopildiklio, rentgeno spindulių ekranavimo gebą[81]. Sambhudevan ir kt. ištyrė natūralaus kaučiuko kompozitų, kurių sudėtyje yra gadolinio oksido nanodalelių, modifikuotų metakrilo rūgštimi, rentgeno spindulių ekranavimo savybes[82]. Abdulla ir kt. nustatė, kad akrilo dervos ir bario sulfato kompozitai gali susilpninti gama spindulius[83]. Fujimori ir kt. įrodė, kad anglies nanovamzdeliai (CNT) gali apsaugoti nuo rentgeno spindulių: 25 mm storio audinys, padengtas CNT, susilpnina iki 70 % rentgeno spindulių, kurių energija 50 keV[84]. Thibeault ir kt. tyrė nanokompozitų, kurių sudėtyje yra boro nitrido ir CNT, apsaugines savybes nuo kosminės spinduliuotės, antrinių neutronų ir Saulės energinių dalelių[85]. Ayyildiz ir kt. nustatė, kad kobalto pagrindu pagaminti nanokompozitai veiksmingai apsaugo žandikaulį nuo žalingo dantų rentgeno spindulių poveikio[86]. Nustatyta, kad nanokompozitai, kurių sudėtyje yra 5–70 nm skersmens kobalto nanodalelių, pasižymėjo tiesiniu  $2,51 \text{ cm}^{-1}$  slopinimo koeficientu. Hopper ir kt. įrodė, kad bismuto pagrindu pagaminti apsauginiai drabužiai gali būti naudojami pacientų, kuriems atliekama krūtinės ląstos kompiuterinė tomografija, rentgeno spinduliuotės dozei sumažinti[87]. Savo tyrime autoriai pasiekė, kad krūtinės ląstos kompiuterinės tomografijos metu pacientų krūtų apšvitos dozė sumažėtų 57 %. Panašiai Fricke ir kt. įrodė, kad mažametems pacientams krūtinės ir pilvo kompiuterinės tomografijos metu, naudojant plokščią bismuto krūtų skydą, apšvitos dozė buvo sumažinta, nepakenkiant skenavimo vaizdo kokybei[88]. Jayakumar ir kt. ištyrė polimerinių nanokompozitų, kurių sudėtyje yra

vieno ir kelių užpildų, rentgeno spinduliuotės silpninimo savybes[89–93]. Autoriai kaip polimerinę matricą naudojo  $1,7 \text{ g/cm}^3$  ir  $1,04 \text{ g/cm}^3$  tankio silikoninį polimerą, kuris sukietinamas kambario temperatūroje. Nustatyta, kad didžiausiu rentgeno spindulių slopinimu 30–59 keV energijų diapazone pasižymėjo silikoninis polimeras, kurio sudėtyje buvo 50 % masės  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanodalelių. Autoriai padidėjusį rentgeno spindulių slopinimą nanokompozituose, kurių sudėtyje yra  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanopildiklių, sieja su  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  savybe sudaryti elektronų bei skylių poras ir tuneline struktūra[90, 91]. Taip pat pastebėta, kad nanokompozitas, kurio sudėtyje yra 50 % masės  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanodalelių, pasižymėjo geresniu slopinimu nei nanokompozitai, kurių sudėtyje yra skirtingos gryno bismuto nanodalelių koncentracijos. Autoriai teigia, jog dėl deguonies esančio  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanodalelėse, užpildas tolygiau pasiskirsto silikoninio polimero matricoje nei gryno bismuto nanodalelės, o tai lemia geresnes jonizuojančiosios rentgeno spinduliuotės slopinimo savybes. Nustatyta, kad nanokompozitai, kuriuose yra 50 % masės  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanodalelių, pasižymi 93; 86; 71; 45 ir 10 % rentgeno spinduliuotės slopinimu, kai rentgeno spinduliuotės fotonų energija yra atitinkamai 40; 45; 50; 55 ir 59 keV. Didelės skiriamosios gebos rentgeno nuotraukų analizė patvirtino tolygų nanokompozitų pasiskirstymą matricoje[91].  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanoužpildo pagrindu pagamintų nanokompozitų rentgeno spinduliuotės slopinimo savybės gali būti dar labiau pagerintos pridendant skirtingos koncentracijos, mažo atominio skaičiaus ( $Z$ ) nanoužpildų, pavyzdžiui, grafeno, daugiasienių anglies nanovamzdelių (MWCNT) ir silicio dioksido. Skirtingai nei MWCNT turinčių  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanokompozitų atveju, pastebėtas sinergetinis grafeno ir  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanoužpildų vaidmuo gerinant polimerinių nanokompozitų rentgeno spinduliuotės silpninimo savybes. Panašus rentgeno spinduliuotės silpninimo savybių padidėjimas pastebėtas ir į silikoninį polimerą, kurio sudėtyje yra  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanoužpildo, pridėjus silicio dioksido nanodalelių[89, 93]. Be to, polimeriniai nanokompozitai, kuriems paruošti buvo naudojama skirtingų koncentracijų ir derinių  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ir  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanoužpildai, pasižymi geresnėmis rentgeno spindulių silpninimo savybėmis, kai rentgeno spinduliuotės energija didesnė nei 66 keV[92]. Nustatyta, kad iš tirtų sunkiaisiais metalų junginiais užpildytų polimerinių nanokompozitų didžiausią slopinimą, esant 30–74 keV rentgeno spinduliuotės energijai, turi silikoninio polimero nanokompozitas, kurio sudėtyje yra 50 % masės  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ir 25 % masės Bi nanodalelių. Buvo nurodyta, kad šie nanokompozitai yra veiksmingi klinikinėmis diagnostinių dantų ir plaučių rentgeno tyrimų sąlygomis, kai rentgeno spindulių fotonų energijos, atitinkamai 50 keV ir 125 keV[92]. Autoriai patvirtino vandenilinius ryšius tarp  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanoužpildo ir polimero matricos naudodami Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopiją. Taip pat nustatyta, kad nanokompozitas yra termiškai stabilus iki 384 °C temperatūros, o Jungo modulis išlieka toks pat net ir po rentgeno spinduliuotės (iki 125 keV). Teoriškai apskaičiuotas nanokompozito masės silpnimo koeficientas atitiko eksperimentinius duomenis. Remdamiesi tuo, Jayakumar ir kt. įrodė, kad gadolinio oksido ir bismuto nanoužpildų pagrindu pagamintas silikoninis polimeras yra perspektyvi medžiaga apsaugai nuo rentgeno spinduliuotės, tinkama kurti skydliaukės apykaklėms, lyties organų apsaugai, pirštinėms, prijuostėms ir kt.[92].

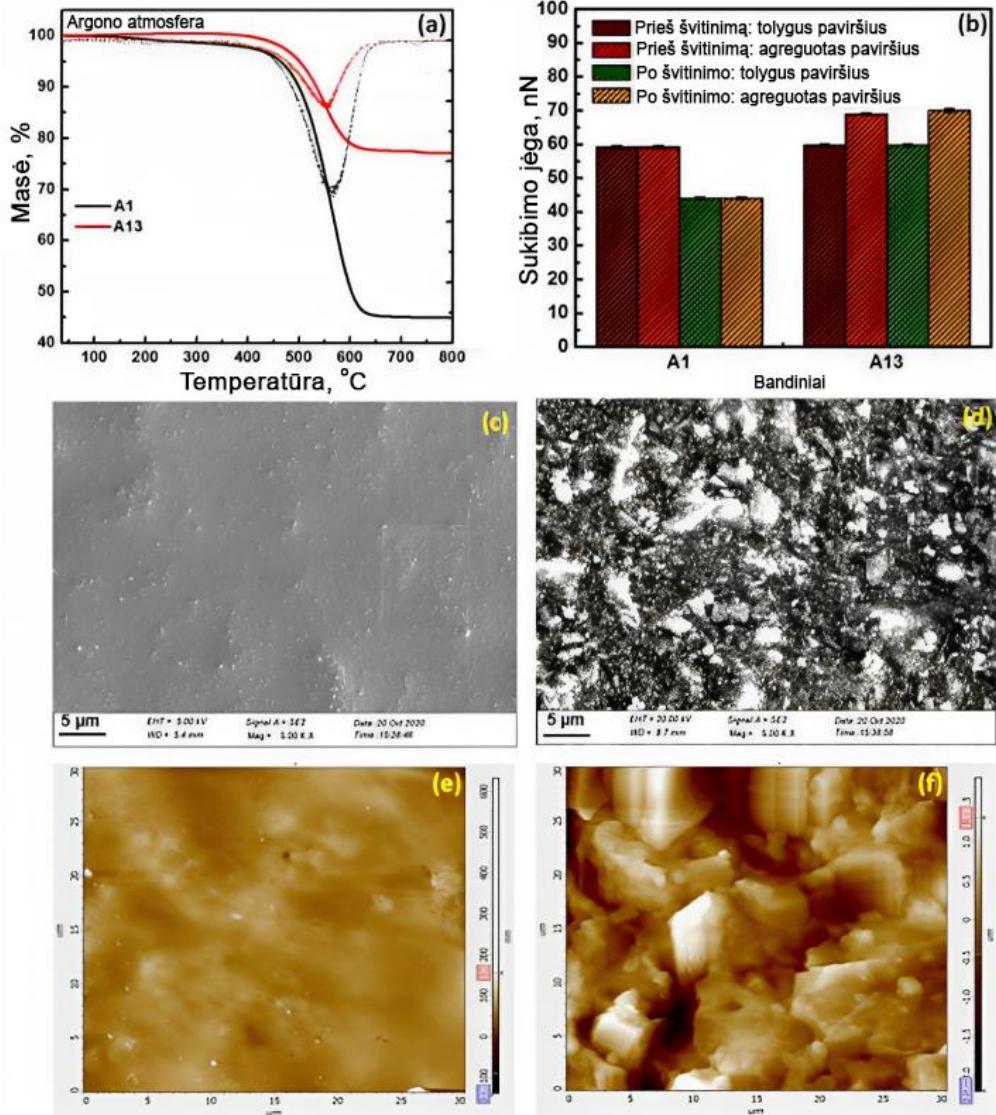




**9 pav.** (a) Polimerinių kompozitų rentgeno spinduliūtės silpninimas esant skirtingoms fotonų energijoms, išreikštas procentais; (b) polimerų, kurių sudėtyje yra  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , silicio dioksido ir  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  kartu su silicio dioksidu nanodalelių, rentgeno spinduliūtės silpninimas, išreikštas procentais; (c) nanokompozitų, kurių sudėtyje yra vieno ir kelių užpildų, masinių silpninimo koeficientų palyginimas; (d–e) kelių užpildų nanokompozitų masinių silpninimo koeficientų kitimas esant 50 keV ir 125 keV rentgeno spinduliūtės fotonų energijai, kai ekspozicijos trukmė 2,5 ms[89–93]

Taip pat Jayakumar ir kt. tirdami silikoninių polimerų nanokompozitus (9 pav.), kuriuose kaip užpildai naudotos  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (bandinys S2),  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (bandinys S3), Bi (bandinys S4) ir  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (bandinys S5) nanodalelės, nustatė, jog S2 bandinys slopina rentgeno spinduliūtę geriau nei kiti bandiniai[90]. Teigiama, kad 0,025 % masės silicio dioksido nanodalelių pridėjimas dar labiau pagerina S2 bandinio rentgeno spindulių silpninimo procentą, nes padeda jam geriau disperguotis polimero matricoje. Autoriai įrodė, kad į bandinį S2 įmaišius 0,025 % masės  $\text{SiO}_2$  slopinimo

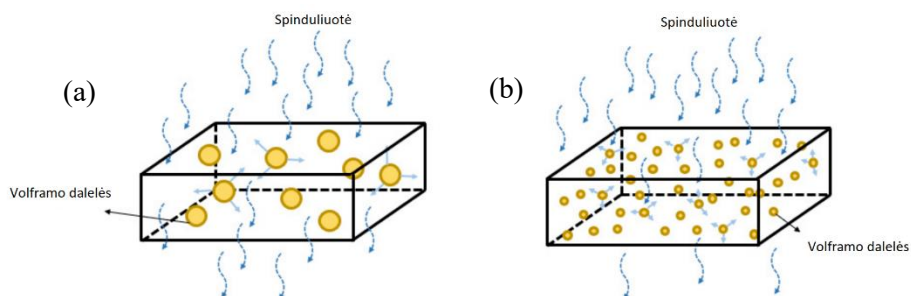
procentas padidėjo nuo 93 % iki 97 %, esant 50 keV rentgeno spindulių fotonų energijai[89].



**10 pav.** (a) Gryno silikono bandinio A1 ir A13 bandinio svorio netekimo kreivės argono atmosferoje; (b) A1 ir A13 nanokompozitų tolygių ir agreguotų paviršių sukibimo jėgos kitimas prieš ir po rentgeno spinduliuotės švitinimo; (c) A13 nanokompozito SEM vaizdai; (d) A13 nanokompozito AFM vaizdai[90]

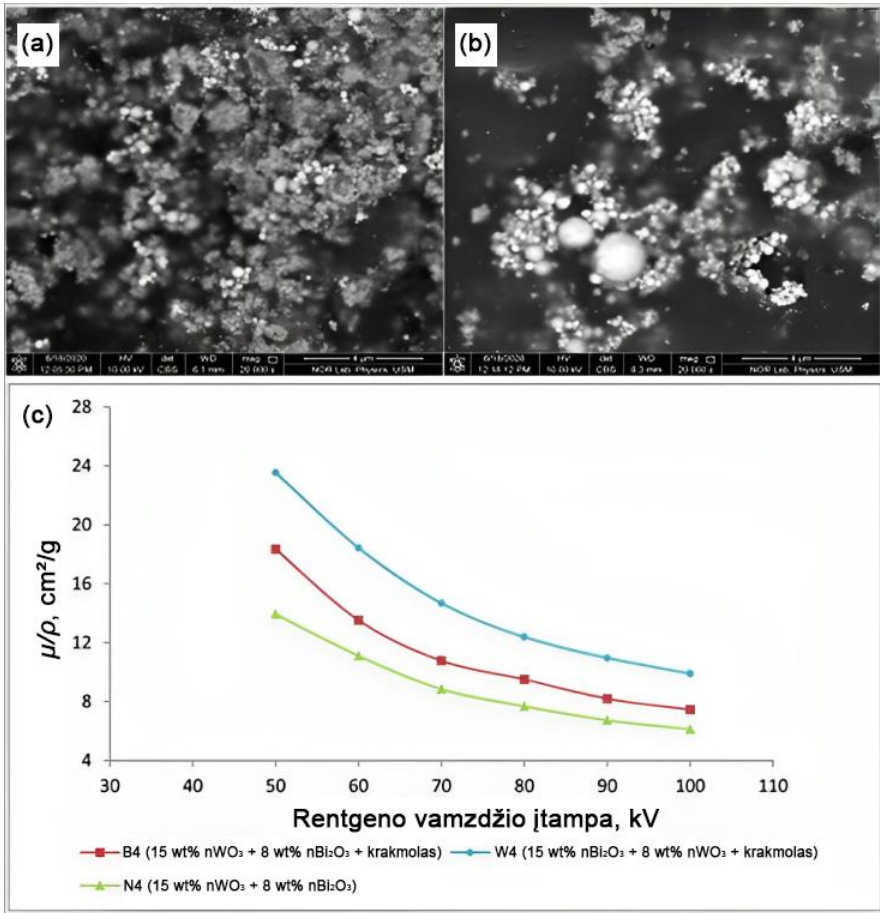
Autoriai taip pat ištyrė gryno polimero (A1) ir polimerinio nanokompozito (A13), kurio sudėtyje yra  $Gd_2O_3$  bei Bi nanodalelių, šiluminį stabilumą 30–800 °C temperatūroje, ir nustatė, jog bandiniai prarado atitinkamai 55 % ir 23 % masės (10 pav.). Be to, nustatyta, kad po rentgeno spindulių poveikio sumažėja gryno polimero sukibimo jėga, o nanokompozitų sukibimo jėga po rentgeno spindulių

poveikio išlieka nepakitusi ir svyruoja ~60 nN. Tai rodo, kad polimeriniai nanokompozitai yra atsparesni rentgeno spindulių žalai nei grynas polimeras. Polimerinių nanokompozitų SEM ir AFM vaizdai patvirtina, kad nanokompozituose nėra porėtumo, o nanoužpildas yra tinkamai disperguotas ir kad nanoužpildai tolygiai pasiskirstę polimerinėje matricoje[92]. Nambiar ir kt. aptarė polimerinių nanokompozitų taikymą diagnostinei rentgeno spindulių apsaugai. Autoriai aprašė polidimetilsiloksano (PDMS) ir bismuto oksido nanokompozito rentgeno spindulių silpninimo savybes nuo visų išsklaidytų rentgeno spindulių, generuojamų esant 60 kV rentgeno vamzdžio įtampai[94, 95]. Kim išsamiai išnagrinėjo dalelių dydžio ir susitelkimo efektų poveikį ekranuojančiųjų medžiagų radiacinės saugos efektyvumui. Autorius taip pat ištyrė polietileno tereftalato (PET) plėvelės, kurios sudėtyje yra bario sulfato nanodalelių, rentgeno spinduliuotės silpninimo savybes[96, 97]. Azmanas ir kt. tyrė įvairių nanokompozitų rentgeno spindulių slopinimo savybes. Pavyzdžiui, autoriai tyrė dalelių dydžio, nanoužpildų koncentracijos ir rentgeno vamzdžio įtampos įtaką volframo oksido ir epoksidinių kompozitų rentgeno spindulių silpninimo savybėms (11 pav.). Atliktų tyrimų metu nustatyta, jog mažinant dalelių dydį pasiekama geresnė rentgeno spindulių sugertis. Mažesnės dalelės tolygiau pasiskirsto epoksidinėje matricoje, taip padidindamos rentgeno spindulių sąveikos su volframo dalelėmis tikimybę. Autoriai taip pat palygino epoksidinių nanokompozitų, kurių sudėtyje yra Pb, Bi ir W nanodalelių, diagnostines rentgeno spindulių ekranavimo savybes[98, 99].



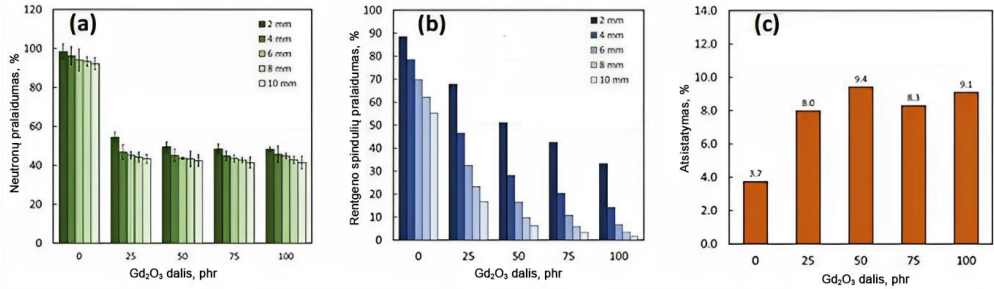
**11 pav.** Schemos, vaizduojančios jonizuojančiosios spinduliuotės sąveiką su medžiagoje esančiomis užpildo dalelėmis pagal dalelių dydį ir išsidėstymą polimerinėje matricoje: (a) – didies dalelių dydis sąlygoja mažą spinduliuotės sąveiką su medžiaga; (b) - mažesnis dalelių dydis sąlygoja didesnę spinduliuotės sąveikos su medžiaga tikimybę[96, 97]

Nurul ir kt. tyrinėjo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dalelių dydžio poveikį PVA- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanokompozitams ir  $\text{WO}_3$ /PVA nanoplūšto paklotams, apsaugantiems nuo rentgeno spinduliuotės. Autoriai teigė, kad mažėjant  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dalelių dydžiui didėjo nanokompozitų slopinimo savybė[100]. Oliveris ir kt. atliko empirinį matricos kompozito, sudaryto iš  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ir krakmolo, esančio PVA, rentgeno spinduliuotės silpninimo savybių tyrimą. Autoriai nurodė, kad krakmolo pridėjimas pagerino užpildo dispersiją ir rentgeno spinduliuotės silpnėjimą nanokompozituose (12 pav.)[101].



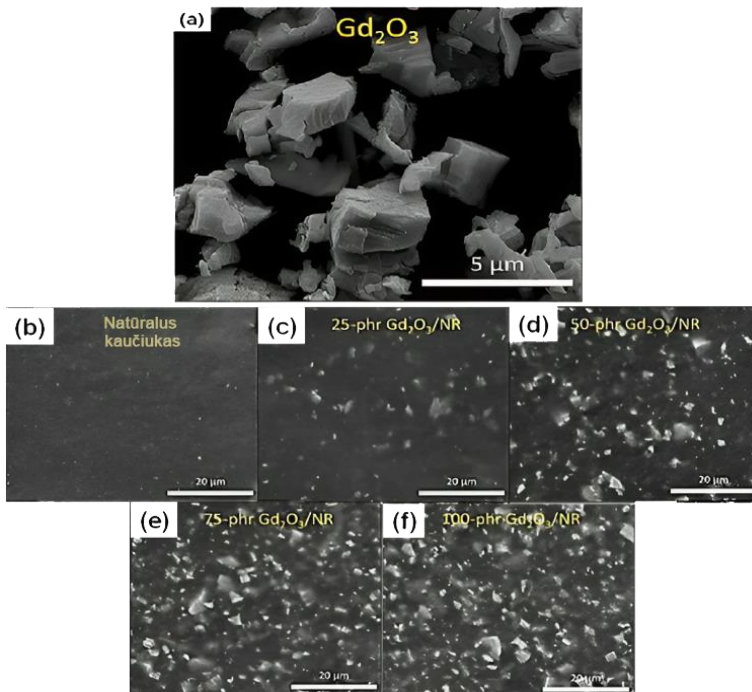
**12 pav.** (a) ir (b) Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos su lauko emisijos elektronų šaltiniu (FESEM) vaizdai: (a) PVA kompozito su 15 % masės n-WO<sub>3</sub> ir 8 % masės n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, į kurio sudėtį pridėta 3 % krakmolo; (b) PVA kompozito su 15 % masės n-WO<sub>3</sub> ir 8 % masės n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> be krakmolo; (c) bandinių masinio silpimo koeficiento priklausomybė nuo rentgeno vamzdžio įtampos, su 3 % masės krakmolo ir be jo[101]

SEM vaizdai patvirtina tolygų WO<sub>3</sub> ir Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pasiskirstymą esant krakmolui. Be to, buvo nustatyta, kad 3 % masės krakmolo priedas pagerina nanokompozitų silpninimo savybes[101]. Poltaptim ir kt. aprašė natūralaus kaučiuko kompozito su skirtingu Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> užpildo kiekiu (0; 25; 50; 75 ir 100 phr) slopinimo savybes nuo rentgeno spindulių bei neutronų ir savaiminio atstatymo po mechaninio poveikio savybes (13 pav.)[102].



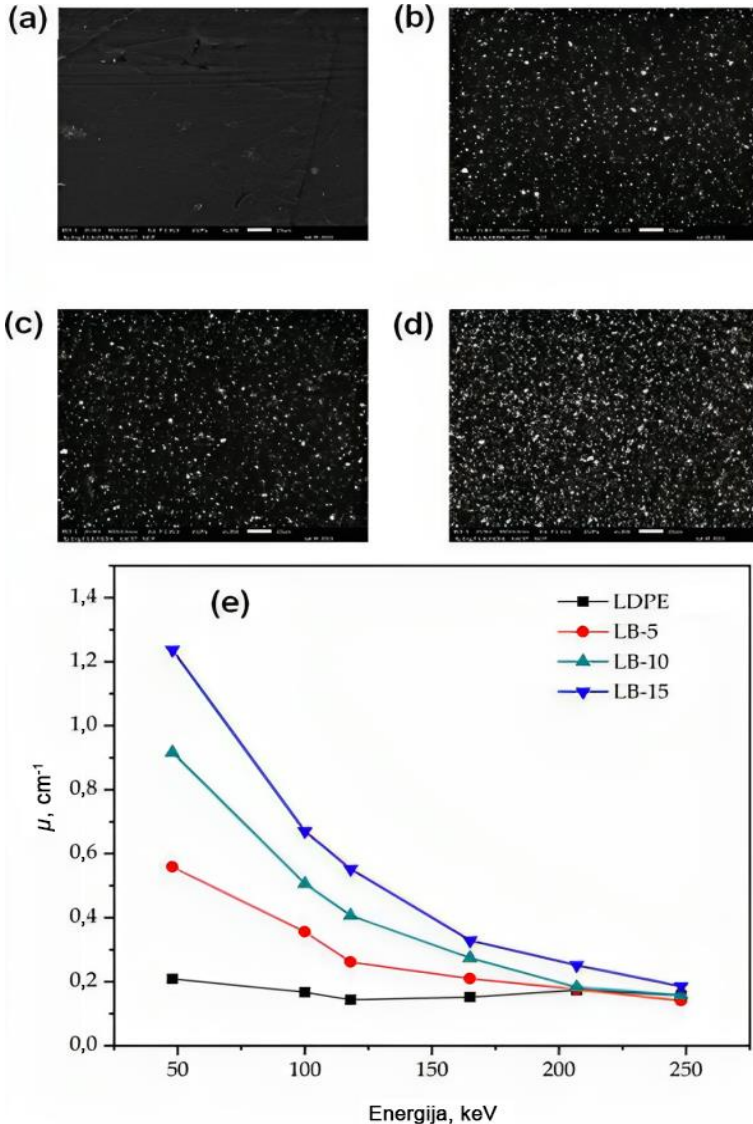
**13 pav.** (a) ir (b) Neutronų ir rentgeno spindulių pralaidumo kitimas pagal  $Gd_2O_3$  koncentraciją; (c) nanokompozito atsistatymas po įtempimo, išreikštas procentais[102]

Nustatyta, jog didėjant  $Gd_2O_3$  kiekiui bandiniuose, mažėjo kompozitų tamprumo ir stiprumo ribos, o kietumas didėjo. Tai daugiausia lėmė prasidėjusi dalelių aglomeracija esant dideliame užpildo kiekiui ir prastas natūralaus kaučiuko matricos bei užpildo paviršiaus suderinamumas. Sukurti natūralaus kaučiuko kompozitai taip pat pasižymėjo savaiminiu atsikūrimu įtrūkusių paviršių srityje dėl grįžtamojo joninio viršmolekulinės struktūros tinklo. Kompozitų savaiminio atsikūrimo stipris ir atsistatymo vertės procentais buvo atitinkamai 0,30–0,4 MPa ir 3,7–9,4 % [102]. Taip pat 14 paveiksle pateikiami gadolinio oksido miltelių ir natūralaus kaučiuko bandinių su skirtingais kiekiais  $Gd_2O_3$  užpildo SEM vaizdai. Vertindami SEM vaizdus, autoriai pabrėžia gana tolygų užpildo pasiskirstymą per visą kompozito tūrį.



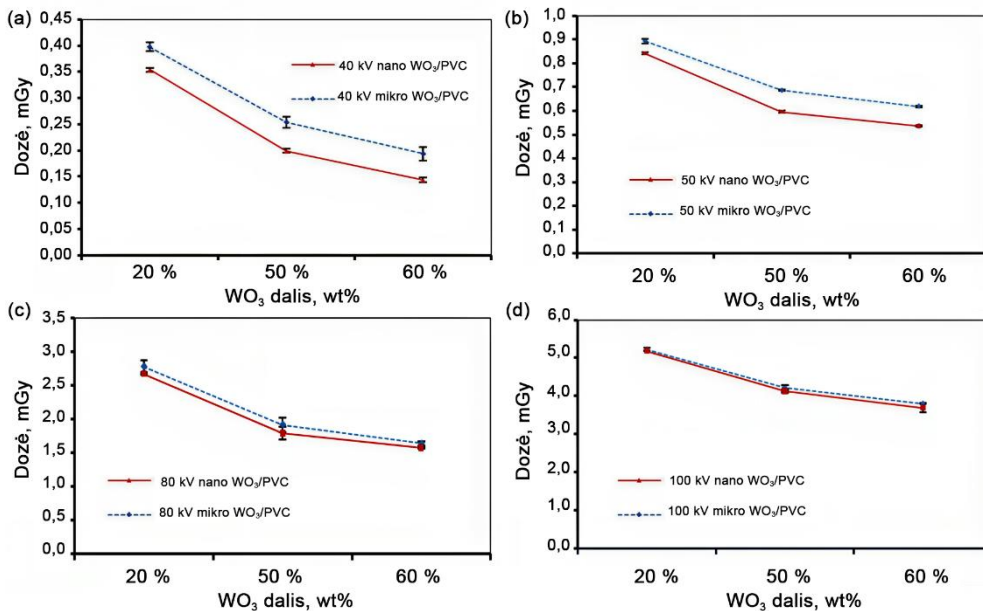
**14 pav.** SEM vaizdai: (a)  $Gd_2O_3$  dalelių, kurių vidutinis dydis  $\sim 3,4 \mu m$ ; (b–f) natūralaus kaučiuko kompozitas, kurio sudėtyje yra  $Gd_2O_3$ , atitinkamai 0; 25; 50; 75 ir 100 phr [102]

Saad ir kt. sukūrė ir ištyrė bešvinius polimerinius kompozitus, susidedančius iš LPDE polimero, į kurio matricą įterpta skirtingos koncentracijos (5 %, 10 % ir 15 %)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  užpildų, rentgeno spindulių silpninimo savybes (15 pav.). Didinant  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  užpildo kiekį polimere padidėjo tankis, šiek tiek padidėjo tempimo stipris / modulis ir gerokai padidėjo jonizuojančiosios spinduliuotės silpninimas. Nustatyta, jog LDPE +  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (15 %) polimerinis kompozitas buvo veiksmingiausias, esant 47,9 keV spinduliuotės energijai, jonizuojančiosios spinduliuotės sugertis siekė 80 % [103].



**15 pav.** Pateikti mažo tankio polietileno (LDPE) nanokompozitų, gryno LDPE ir LDPE su skirtingomis  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  įkrovomis SEM vaizdai. Iš SEM vaizdų matyti tolygus nanodalelių pasiskirstymas LDPE. Autoriai teigia, kad išmatuotas ir apskaičiuotas silpnimo koeficientas beveik sutampa, paklaida – 7,4 % [103]

Afshar ir kt. ištyrė didelio tankio polietileno kompozitus, prisotintus volframo (W), molibdeno disulfido ( $\text{MoS}_2$ ) ir boro karbido ( $\text{B}_4\text{C}$ ), ir nustatė, kad lankstus didelio tankio polietileno kompozitas, kurio sudėtyje yra 45 % masės volframo kompozito lakštas, užtikrina panašias rentgeno spindulių sugerties savybes kaip ir nelankstus švino lakštas, tačiau buvo daug lengvesnis[11]. Aghaz ir kt. į polivinilchlorido matricą pridėjo mikro- ir nanometrinių volframo oksido ( $\text{WO}_3$ ) miltelių ir ištyrė jų apsaugines savybes nuo mažos energijos rentgeno spindulių (16 pav.). Taip pat nustatyta, jog nanostruktūriniai volframo oksido ir polivinilchlorido kompozitai pasižymėjo didesniu jonizuojančiosios spinduliuotės slopinimu, palyginti su mikrodalelėmis užpildytais bandiniais[21].



**16 pav.** Dozė, išmatuota po 1,1 mm storio mikro- ir nanodalelėmis užpildytais bandiniais esant skirtingoms energijoms [21]

Abbasova ir kt. ištyrė dantų gydymui naudojamų kompozicinių medžiagų jonizuojančiosios spinduliuotės silpninimo savybes. Nustatyta, kad didžiausias tirtų medžiagų (cirkonio kompozito, Ba/Al/Si kompozito ir akrilo kompozito) jonizuojančiosios spinduliuotės slopinimas 1 mm storio bandiniams, esant 122 keV fotonų energijai, atitinkamai 21 %, 10 % ir 2 %[104]. Chai ir kt. nustatė, jog volframo/bismuto oksido/metilvinilasilikono kaučiuko ( $\text{W/Bi}_2\text{O}_3/\text{VMQ}$ ) kompozitai, lyginant su  $\text{Pb/VMQ}$  bandiniu, pasižymėjo geresnėmis rentgeno spindulių ekranavimo savybėmis 48–185 keV energijų diapazone[105]. Itin didelės molekulinės masės polietilenas su boro karbido ( $\text{B}_4\text{C}$ ) ir volframo (W) nanomilteliais buvo pagamintas kietosios būsenos maišymo ir terminio presavimo būdu, o apsaugos nuo gama spinduliuotės savybės didėjo didėjant volframo kiekiui kompozite[106]. Buvo paruošti polimeriniai kompozitai su skirtingomis aliuminio oksido procentinėmis dalimis ( $x = 0; 10; 20; 30; 40$  ir 50 masės procentų), o 40 masės

procentų aliuminio oksido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kompozitai pasižymėjo didžiausiomis spinduliuotės slopinimo vertėmis[107]. Bismuto nanodalelės su celiuliozės nanopluoštais ir polidimetilsiloksano polimeru gali efektyviai ekranuoti rentgeno spinduliuotę esant mažesniai masės santykiui polimerinėje matricioje[108]. Iširtas naujas polivinilo alkoholio ir volframo oksido ( $\text{WO}_3$ ) kompozitas, sudarytas iš 10  $\mu\text{m}$  ir 30 nm skersmens dalelių volframo oksido ( $\text{WO}_3$ ) su 50 % masės koncentracija, skirtas gama spinduliams ekranuoti[109]. Pridėjus skirtingą procentinę volframo karbido dalį (50 %, 60 % ir 70 %) ir atlikus bandymus su gama spinduliuote ( $^{137}\text{Cs}$  ir  $^{131}\text{I}$  bei  $^{241}\text{Am}$ ), geriausias ekranavimo efektyvumas nuo gama spinduliuotės nustatytas kompozito, kurio sudėtyje buvo 70 % volframo karbido [110]. Grafito ir epoksido kompozitas pasižymėjo didžiausiu gama spinduliuotės slopinimo efektyvumu tarp epoksido-grafito, epoksido-švino bei epoksido-boro kompozitų[111]. Nustatyta proporcinga priklausomybė tarp fotonų silpninimo koeficientų ir barito koncentracijos, kai apsaugai nuo jonizuojančiosios spinduliuotės buvo ruošiami baritu ir boro karbidu legiruoti polimeriniai kompozitai[112].

Medžiagos radiacinės saugos savybės priklauso nuo jos medžiagos charakteristikų, taip pat nuo spinduliuotės kilmės, rūšies, energijos ir poveikio laiko, antrinės spinduliuotės ir medžiagos storio. Tyrimai išryškino aibę trūkumų, kurie riboja švino, įprastai naudojamo apsauginių medžiagų gamybai, panaudojimą. Taigi, akivaizdu, kad reikia skubiai ieškoti naujų medžiagų radiacinės saugos įrangai gaminti. Dėl savo puikių savybių polimerinės medžiagos yra perspektyvios kandidatės apsaugai tiek nuo neutronų, tiek nuo rentgeno ar gama spindulių. Šiuo atžvilgiu mokslininkai siūlo panaudoti polimerus ir jų kompozitus, suformuotus įterpiant birias mikro- ar nanomedžiagas.

Šiame darbe pristatomi naujos sudėties polimeriniai kompozitai su metalų, charakterizuojamų rentgeno sugerties smailėmis diagnostinių energijų (40–141 keV) intervale, užpildais, pasižymintys efektyvia rentgeno spindulių sugertimi, ir jų formavimo metodai.

Pagal cheminę sudėtį, užpildo koncentraciją ir bandinių struktūrą buvo sukurtos trijų skirtingų rūšių bešvinės cheminės kompozicijos, tenkinančios ekvivalentiškumo švinui sąlygas, remiantis ASTM F2547-18[113], DIN 6857-1[114], ir IEC 61331-1: 2014[115] standartais: 1) skystosios fazės optiškai skaidrūs užpildai, skirti radioapsauginiams ekranams; 2) vienasluoksniai, sąlygiškai stori ir sunkūs polimeriniai kompozitai, tinkami apsauginių skydų ar širmų konstrukcijai; 3) daugiasluoksnių polimerinių kompozitų struktūros su skirtingų medžiagų užpildu kiekviename sluoksnyje, skirtos individualiosios radiacinės saugos priemonių (pvz., apsauginės prijuostės) gamybai.

## 2. TEORINĖ DALIS

### 2.1. Fotonų spinduliuotės sąveikos su medžiaga ypatumai

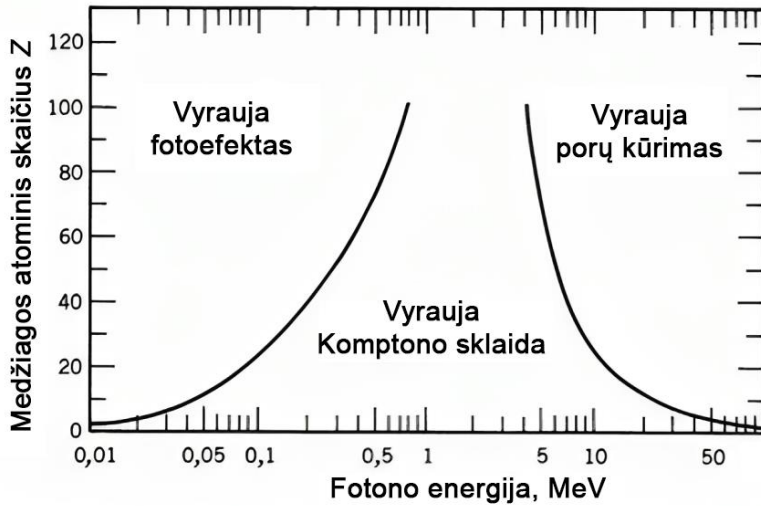
Nedidelių energijų (40–141 keV) intervale polimerai neturi didelės reikšmės rentgeno spinduliuotės slopinimui, nes dauguma polimerų yra sudaryti iš mažo  $Z$  elementų, o medžiagos masinis silpimo koeficientas yra tiesiogiai proporcingas  $Z^4$ , kai  $Z$  yra atominis skaičius. Polimerinio kompozito užpildų dydis neturi didelės įtakos



rentgeno spindulių slopinimui, nes rentgeno spindulių slopinimas nėra paviršinis reiškinys, o veikiau tūrinis reiškinys, kuriame dalyvauja elektronai. Tačiau užpildų dydis turi įtakos polimero ir užpildo sąveikai, kuri gali lemti tolygų užpildų pasiskirstymą arba užpildų agregavimą. Todėl didelis dėmesys yra skiriamas tolygiam užpildo pasiskirstymui polimero matricoje. Rentgeno spinduliuotės sąveikos su medžiaga metu vyrauja fotoelektrinis efektas ir Komptono sklaida (17 pav.), kuriu metu spinduliuotė yra sugerama arba išsklaidoma. Abiem atvejais susidaro antrinė beta (elektronų) arba rentgeno spinduliuotė. Kuris sąveikos mechanizmas dominuos, priklauso nuo fotonų energijos ir nuo užpildo medžiagos atominio skaičiaus. Esant mažoms fotonų energijoms (iki 50 keV) didelio atominio skaičiaus užpilduose, tokiuose kaip Bi, W, Ta, vyrauja fotoelektrinis efektas, Komptono sklaidos tikimybė yra nykstamai maža dėl per mažos fotonų energijos. Didėjant fotonų energijai mažesnio atominio skaičiaus medžiagose, tokiose kaip alavas ar ceris, Komptono sklaidos tikimybė yra didesnė nei didesnio atominio skaičiaus medžiagose, tačiau diagnostinių rentgeno spinduliuotės energijų intervale (40–141 keV), daugiausia parenkant medžiagas, svarbu įvertinti spinduliuotės sąveikos procesus ir mechanizmus jose.

Fotoelektrinės sąveikos metu pradinis fotonas atiduoda visą savo energiją medžiagos atomo vidinio sluoksnio elektronui, kuris tampa laisvuju. Jo vietą atominėje struktūroje užima elektronas iš tolimesnio branduoliui sluoksnio, o susidaręs energijos perteklius yra išspinduliuojamas kaip antrinė rentgeno spinduliuotė. Jei fotono energija yra artima bombarduojamos medžiagos vidinio sluoksnio elektrono energijai, stebima tai medžiagai būdinga energijos sugerties smailė. Fotoelektrinės sąveikos tikimybė, o kartu ir energijos sugerties tikimybė medžiagoje, didėja didėjant medžiagos atominiam skaičiui ir medžiagos tankiui.

Komptono sklaida pasireiškia fotonams sąveikaujant su medžiagos atomų išorinių sluoksnių elektronais, kurių ryšio energija yra nedidelė, ir dėl to jie sąlygiškai gali būti prilyginami laisviesiems. Šiuo atveju vyksta dalinis energijos sugėrimas ir dalinis išsklaidymas, taip pat sugeneruojami antriniai elektronai. Komptono sklaidos tikimybė yra didesnė, didėjant elektronų tankiui medžiagose.

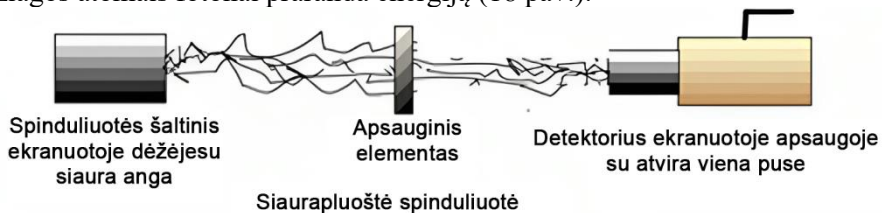


17 pav. Vyraujantys fotonų sąveikos su medžiaga efektai[116]

Spinduliuotės sąveikos mechanizmas aprašyti taikoma siaurapluoštė ir plataus pluošto fotonų spinduliuotės sąveikos su taikiniu medžiaga geometrija.

### 2.1.1. Siaurapluoštės fotonų sąveikos su medžiaga geometrija

Energingiems fotonams skverbiantis pro medžiagą, dėl sąveikų su taikiniu medžiagos atomais fotonai praranda energiją (18 pav.).



18 pav. Siaurapluoštės fotonų spinduliuotės sąveikos su taikiniu iliustracija[117]

Siaurapluoštės fotonų spinduliuotės atveju, fotonų spinduliuotės silpimas medžiagoje aprašomas eksponentiniu Bero-Lamberto dėsnium:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}, \quad (1)$$

čia  $I_0$  – pradinis spinduliuotės intensyvumas;  $\mu(E)$  – nuo energijos priklausantis fotonų silpimo medžiagoje koeficientas (ilginis silpimo koeficientas), o  $x$  – objekto storis, pro kurį prasiskverbia spinduliuotė.

Fotonų silpimą medžiagoje charakterizuojantis ilginis silpimo koeficientas yra išreiškiamas kaip

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right). \quad (2)$$

Ilginis silpimo koeficientas nusako fotono sąveikos su medžiaga tikimybę vienetiniame prasiskverbimo kelyje, o jo vertė priklauso nuo medžiagos tankio, atominio eilės numerio ir nuo fotonų energijos. Nedidelių energijų intervale į bendrą silpimo koeficientą įskaičiuojami ilginiai silpimo koeficientai, kuriuos sąlygoja fotoelektrinis ir Komptono efektai:

$$\mu_t = \mu_f + \mu_c. \quad (3)$$

Viena iš rentgeno spinduliuotės savybių yra jos skvarbumas. Nukreipus fotonų srautą į taikinį, dalis jų yra išsklaidomi, kita dalis – sugeriami tam tikrame gylyje. Fotonų įsiskverbimo gylis priklauso nuo jų energijos. Didėjant fotonų energijai, paprastai mažėja fotonų sąveikos su taikinio medžiaga tikimybė, todėl didėja skvarbumas. Paprastai didelės energijos fotonai prasiskverbia į taikinį giliau nei mažos energijos fotonai. Vidutinis fotono prasiskverbimo iki sąveikos medžiagoje gylis (relaksacijos atstumas) yra atvirkščiai proporcingas ilginiam silpimo koeficientui medžiagoje:

$$\lambda = \frac{1}{\mu}. \quad (4)$$

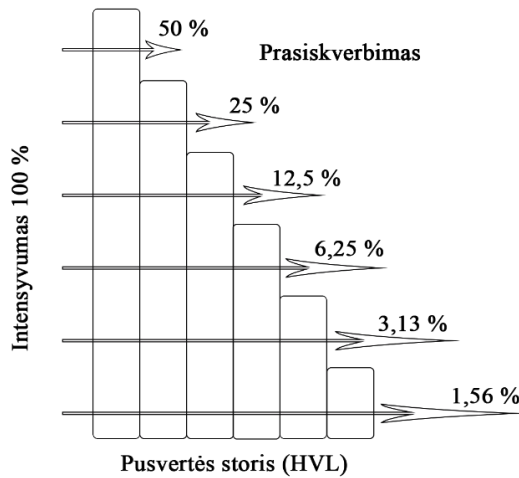
Fotonų prasiskverbimo gylis iki sąveikos taip pat yra tikimybinis parametras, kuris netiesiogiai priklauso nuo pradinės fotonų energijos, nes yra veikiamas tiek energijos sugerties, tiek sklaidos procesų, taikinio medžiagos atominio skaičiaus ir medžiagos tankio. Kai kurie fotonai iki sąveikos įveikia palyginti nedidelį atstumą, kiti – prasiskverbia pro objektą. Ryšys tarp konkretų gylį taikinyje pasiekiančių fotonų skaičiaus ir taikinio medžiagos sluoksnio storio, atitinkančio konkretų fotono prasiskverbimo gylį, yra eksponentinis, nes kiekviename to paties storio homogeninės medžiagos sluoksnyje išlaikoma vienoda fotonų spinduliuotės intensyvumo mažėjimo proporcija. Dėl šios priežasties pirmajame sluoksnyje, su kuriuo susiduria fotonų pluoštas, dėl daugybinių sąveikų su medžiagos atomais spinduliuotės intensyvumas sumažėja labiau nei paskesniuose sluoksniuose.

Fotonų skvarbai medžiagoje įvertinti dažniau nei relaksacijos atstumas taikomas medžiagos sluoksnio pusvertės dydis (HVL), kuris apibrėžia medžiagos sluoksnio storį, pro kurį praėjusios spinduliuotės intensyvumas sumažėja du kartus:

$$HVL = \ln(2) \cdot \lambda = \frac{\ln 2}{\mu}. \quad (5)$$

Pusvertės storio taikymo vertinant fotonų skvarbą medžiagoje koncepciją iliustruoja 19 paveikslas. Jei pro 1 HVL storį gali prasiskverbti 50 % visų fotonų, tai spinduliuotei prasiskverbus per 2 HVL storį jos intensyvumas sumažėja iki 25 %.

Kiekvienas paskesnis 1 HVL storio medžiagos sluoksnis sumažina spinduliuotės intensyvumą 2 kartus.



19 pav. Medžiagos pusvertės storio koncepcijos iliustracija

Bet koks veiksnys, keičiantis ilginio silpimo koeficiento vertę, keičia ir HVL: pavyzdžiui, didėjant fotonų energijai, ilginio silpimo koeficiento vertė sparčiai mažėja, todėl didėja fotonų skvarbumas, o kartu ir pusvertės sluoksnio storis.

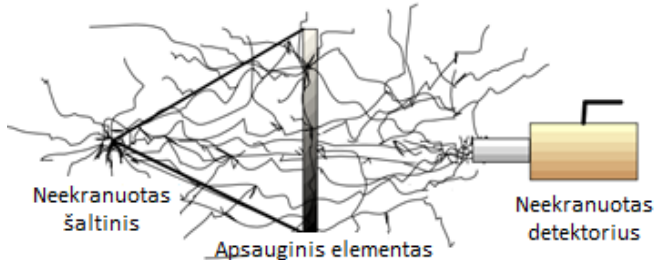
Fotonų skvarbos ( $P$ ) priklausomybė tam tikro storio taikinyje, sudarytame iš  $n$  pusvertės sluoksnių, yra išreiškiama taip:

$$P = (0,5)^n. \quad (6)$$

Būtina pabrėžti, jog viršuje pateikta teorija galioja tik tuo atveju, kai monoenergetinė fotonų spinduliuotė sąveikauja su plonu taikiniu, o apšvitai taikoma siaurapluoštė geometrija.

### 2.1.2. Plataus pluošto fotonų spinduliuotės sąveikos su medžiaga geometrija

Reali apšvita klinikinėje aplinkoje yra vertinama kaip platus nekolimuotas rentgeno fotonų srautas, sąveikaujantis su taikiniu ir su aplinka (20 pav.).



20 pav. Plataus pluošto fotonų spinduliuotės sąveikos su taikiniu iliustracija[117]

Plataus pluošto rentgeno spinduliuotės fotonų sąveikai su medžiaga aprašyti Bero-Lamberto formulė papildoma pataisais koeficientu  $B$  (vad. „kaupimo faktorius“), kuris iš esmės patikslina pro medžiagą prasiskverbios spinduliuotės intensyvumo vertę, įvertina ir Komptono sklaidos fotonų įtaką, kuri yra ignoruojama siaurapluoštės geometrijos atveju:

$$I = BI_0 e^{-\mu(E)x}. \quad (7)$$

Kaupimo faktorius yra nedimensinis dydis ( $B > 1$ ), kuris nusako santykį tarp visų tam tikrame medžiagos taške registruojamų fotonų skaičiaus ir fotonų, kurie skverbdamiesi pro medžiagą iki pasirinkto taško nepatyrė jokios sąveikos, skaičiaus. Fotonų skaičius yra tiesiog proporcingas sugertajai energijai ar dozei. Kaupimo faktorius priklauso nuo fotonų srauto energijos ir jų prasiskverbimo gylio, kuri charakterizuoja silpimo koeficiento ir taikinio storio sandauga ( $\mu x$ ), kitaip vadinamo vidutiniu laisvuju lėkiu ( $mfp$ ). Vidutinis laisvasis lėkis nusako vidutinį taikinio (absorberio) storį, pro kurį praėjusios fotonų spinduliuotės intensyvumas sumažėja  $1/e$  kartų.

Atsižvelgiant į tai, kad rentgeno spinduliuotė yra polienergetinė, spinduliuotės silpimas medžiagoje įgyja tokį pavidalą:

$$I = I_0 \cdot (B_1 \cdot f_1 \cdot e^{-\mu_1 x} + B_2 \cdot f_2 \cdot e^{-\mu_2 x} + \dots + B_n \cdot f_n \cdot e^{-\mu_n x}); \quad (8)$$

čia  $B_n$  – atitinkamai  $n$ -tosios energijos fotono kaupimo faktorius,  $f_n$  – šios energijos fotonų frakcija spinduliuotės pluošte, o  $\mu_n$  – ilginis silpimo koeficientas. Kadangi taikinio medžiagos tankis itin reikšmingas nustatant ilginį fotonų spinduliuotės silpimo koeficientą, lyginant įvairių medžiagų rentgenoabsorbcines savybes taikomas masinis silpimo koeficientas:

$$\mu_\rho = \frac{\mu}{\rho}; \quad (9)$$

čia  $\rho$  – taikinio medžiagos tankis.

## 2.2. Rentgeno spinduliuotės silpimas polimeriniuose kompozituose

Atsižvelgiant į tai, kad apsaugai nuo spinduliuotės dažniausiai naudojamos polimerinės medžiagos su užpildu, analizuojant spinduliuotės sugėrimo efektyvumą labai svarbus efektyvusis atominis skaičius ( $Z_{eff}$ ), kuris apskaičiuojamas įvertinus visų medžiagą sudarančių cheminių komponentų fizikinius parametrus:

$$Z_{eff} = \frac{\sigma_a}{\sigma_e}; \quad (10)$$

čia  $\sigma_a$  – atomo visuminis skerspjūvis, o  $\sigma_e$  – sklaidos skerspjūvis, kurie yra suskaičiuojami kaip

$$\sigma_a = \frac{\mu_m}{N_A \sum_i \frac{w_i}{A_i}}, \quad (11)$$

$$\sigma_e = \frac{1}{N_A} \sum_i \frac{f_i A_i}{Z_i} (\mu_m)_i; \quad (12)$$

čia  $\mu_m$  – medžiagos masinis silpimo koeficientas,  $A_i$  –  $i$ -tojo cheminio komponento atominis masės skaičius,  $f_i$  –  $i$ -tojo cheminio komponento frakcija medžiagoje

$$f_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}; \quad (13)$$

$w_i$  – cheminių junginių svorinė dalis

$$w_i = \frac{a_i A_i}{\sum_j a_j A_j}; \quad (14)$$

o  $a_i$  – atomų skaičius molekulėje.

Masinis silpimo koeficientas  $(\mu/\rho)$  bet kuriam cheminiam junginiui ar kompozitui apskaičiuojamas pagal formulę

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i; \quad (15)$$

čia  $w_i$  – svorinė dalis, o  $(\mu/\rho)_i$  –  $i$ -tojo sudedamojo elemento masinis silpimo koeficientas.

Efektyvusis elektronų tankis ( $N_{eff}$ ) yra susijęs su efektyviuoju atominiu skaičiumi ir išreiškiamas elektronų skaičiumi masės vienetui:

$$N_{eff} = \frac{N_A Z_{eff}}{\langle A \rangle}; \quad (16)$$

čia  $\langle A \rangle$  – vidutinė medžiagos atominė masė.

### 2.3. Kaupimo faktoriaus skaičiavimas rentgeno fotonams sąveikaujant su polimeriniais kompozitais

Nevienalytės taikinio medžiagos, pavyzdžiui, polimerinio kompozito, atveju kaupimo koeficiento vertės apskaičiuojamos logaritminės interpoliacijos metodu, taikant geometrinės progresijos ( $G-P$ ) aproksimacijos būdu gautus parametrus [118].

$Z_{eq}$  yra parametras, apibūdinantis kompozito savybes tuo pačiu aspektu, kaip  $Z$  – vienalyčio cheminio elemento atveju [119]. Kadangi dalinės rentgeno fotonų sąveikos su medžiaga procesų (fotoelektrinės absorbcijos, Komptono sklaidos) tikimybė yra priklausoma nuo energijos,  $Z_{eq}$  reikšmės kiekvienos sąveikos metu yra skirtingos. Nedidelių energijų (40–150 keV) intervale pagrindinę įtaką kaupimo faktoriaus vertei daro Komptono sklaidos procesai. Dėl šios priežasties kiekvienam energijos kompozitui  $Z_{eq}$  yra apskaičiuojamas taikant  $R = (\mu/\rho)_C$  ir  $(\mu/\rho)_i$  santykį, pasitelkiant

WinXCOM duomenų bazes (NIST).  $Z_{eq}$  logaritminė interpoliacija buvo vykdoma taikant Y. Harimos pasiūlytą interpoliacijos mechanizmą[120]:

$$Z_{eq} = \frac{Z_1(\log R_2 - \log R_1) + Z_2(\log R - \log R_1)}{\log R_2 - \log R_1}, \quad (17)$$

čia  $Z_1$  ir  $Z_2$  – žinomų elementų atominiai numeriai, o  $R_1$  ir  $R_2 - (\mu/\rho)_C$  ir  $(\mu/\rho)_t$  santykiai esant tam tikrai energijai.  $Z_{eq}$  atitinkantis santykis  $R$  yra ekstrapoliuojamas kaip tarpinė vertė tarp  $R_1$  ir  $R_2$ .

Analogišku būdu nustatomi kompozito  $G-P$  parametrai:

$$C = \frac{c_1(\log Z_2 - \log Z_{eq}) + c_2(\log Z_{eq} - \log Z_1)}{\log Z_2 - \log Z_1}, \quad (18)$$

čia  $C_1$  ir  $C_2$  yra  $G-P$  pataisos parametrai, apskaičiuoti atitinkamiems  $Z_1$  ir  $Z_2$  atominiams skaičiams esant nurodytai energijos vertei, paimti iš Amerikos branduolinės asociacijos (ANSI/ANS-6.4.3-1991) duomenų bazės.

Nustačius  $Z_{eq}$  ir  $G-P$  pataisos parametrus ( $b$ ,  $c$ ,  $a$ ,  $X_K$  ir  $d$ ) vertes esant būdingoms energijos vėrtėms iš tiriamojo intervalo, taikant Harimos ir kitų autorių[121, 122] formules apskaičiuojami nuo energijos priklausantys kaupimo faktoriai kompozito medžiagoje:

$$B(E, X) = 1 + \frac{b-1}{K-1} (K^X - 1), \text{ kai } K \neq 1; \quad (19)$$

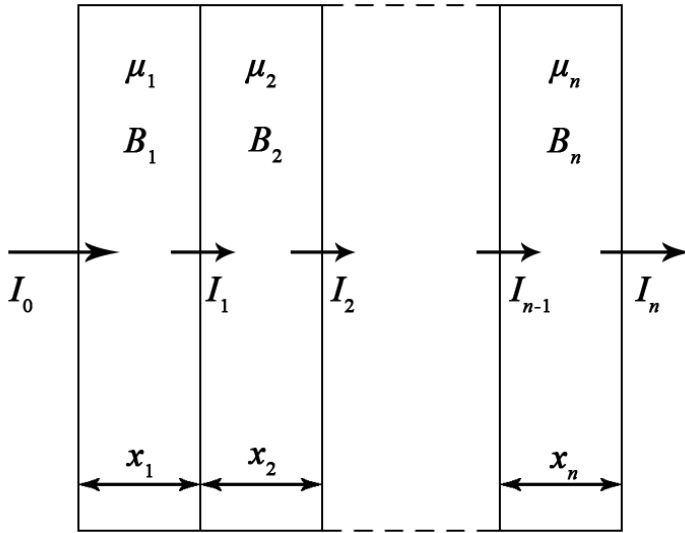
$$B(E, X) = 1 + (b - 1)X, \text{ kai } K = 1; \quad (20)$$

$$K(E, X) = CX^a + d \frac{\tanh\left(\frac{X}{X_K} - 2\right) - \tanh(-2)}{1 - \tanh(-2)}; \quad (21)$$

čia  $X$  – atstumas tarp detektoriaus ir šaltinio, išreikštas kartotiniais laisvajam lėkiui ( $mfp$ );  $b$  – kaupimo faktoriaus vertė, kai  $mfp = 1$ ;  $K(E, X)$  – dozės daugiklis;  $c$ ,  $a$ ,  $d$  ir  $X_K$  – apskaičiuoti  $G-P$  pataisos koeficientai, kurių vėrtės priklauso nuo taikinio medžiagos ir fotonų energijos.

#### 2.4. Fotonų sugerties procesai daugiasluoksnėje polimerinėje struktūroje

Matematiškai įvertinti fotonų silpimą ir sugertį daugiasluoksnėje struktūroje (21 pav.) yra sudėtinga ne tik dėl skirtingų kiekvieno sluoksnio savybių, bet ir dėl spinduliuotės silpimo ypatumų.



21 pav. Daugiasluoksnės struktūros modelis

Fotonų spinduliuotės intensyvumo sumažėjimą fotonams perėjus iš  $n$  sluoksnių sudarytą struktūrą formaliai galima aprašyti taikant formulę

$$I_n = B_1 B_2 B_3 \dots B_n I_0 e^{-(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \mu_3 x_3 + \dots + \mu_n x_n)}; \quad (22)$$

čia  $B_n$  –  $n$ -tojo polimerinio kompozito, iš kurio suformuotas sluoksnis, kaupimo koeficientas;  $\mu_n$  – ilginis silpimo koeficientas medžiagoje;  $x_n$  – sluoksnio storis.

22 formulė leidžia įvertinti rentgeno fotonų energijos pokyčius, prasiskverbus per kiekvieną skirtingos medžiagos sluoksnį daugiasluoksnėje struktūroje ir pačią struktūrą, o kartu ir medžiagos rentgenoabsorbcines savybes.

Kadangi į kiekvieną paskesnę sluoksnį patenkančių fotonų energijos vertė mažėja dėl fotonų sąveikos su medžiagos atomais prieš tai buvusiame sluoksnyje, sudėtinga matematiškai įvertinti kaupimo faktorių tikrąsias vertes, todėl skaičiuojant taikomos apytikslės vertės, kurias galima nustatyti kokybiniais vertinimo metodais.

Modeliuojant rentgeno fotonų sugerties efektyvumą daugiasluoksnėse struktūrose itin reikšmingas polimerinių sluoksnių, pagamintų iš skirtingo tankio medžiagų, eiliškumas. Taip yra todėl, kad sąveikos procesai priklauso nuo energijos: jei viršutinis sluoksnis pagamintas iš tankios medžiagos, yra didelė tikimybė, kad svarbiausias bus fotoelektrinis efektas, kuris ypač efektyviai sugeria fotonus, todėl spinduliuotės silpimas paskesniuose sluoksniuose bus nedidelis. Ir atvirkščiai, jei viršutinio sluoksnio tankis yra nedidelis, fotonų srauto intensyvumo mažėjimas pereinant per sluoksnius bus tolygesnis, tačiau bendra rentgeno fotonų sugertis tokioje daugiasluoksnėje struktūroje bus mažiau efektyvi lyginant su pirmuoju atveju.

Kaip jau minėta, kaupimo faktorius itin reikšmingas nustatant medžiagos rentgenoabsorbcines savybes, tačiau jį nustatyti yra sudėtinga, todėl modeliuojant daugiasluoksnės struktūras dažnai taikomas supaprastintas dvisluoksnės struktūros



modelis, o modeliuojant gautos vertės vėliau interpoliuojant panaudojamos daugiasluoksnių struktūrų sugerties charakteristikoms vertinti pagal tokią schemą:

1. Jei abiejų sluoksnių medžiagos yra panašaus tankio, o jų efektinis atominis skaičius ( $Z_{ef}$ ) nesiskiria daugiau kaip 5–10, tada skaičiavimams taikomas to sluoksnio koeficientas, kurio vertė yra didesnė:

$$B = B_{max}(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2). \quad (23)$$

Tokį pasirinkimą nulemia faktas, jog kaupimo koeficientas kinta nežymiai keičiantis sluoksnio  $Z_{eff}$ .

2. Jei sluoksnių tankis skirtingas, o viršutinio sluoksnio tankis ( $Z_{eff}$ ) nedidelis, tada antrojo sluoksnio kaupimo koeficientą rekomenduojama taikyti taip, lyg pirmojo sluoksnio nebūtų:

$$B = B_{Z_2}(\mu_2 x_2). \quad (24)$$

Taip yra todėl, kad mažos energijos kaupiamoji spinduliuotė iš pirmojo sluoksnio yra sugeriama antrajame sluoksnyje.

3. Jei sluoksnių tankis yra skirtingas, didesnio  $Z_{eff}$  medžiagos sluoksnis formuojamas viršuje tuo atveju, kai fotonų energija yra mažesnė už  $\mu$ -kreivės minimumo energiją, kuri sunkiųjų elementų atveju būna apie 3 MeV:

$$B = B_{Z_1}(\mu_1 x_1) \cdot B_{Z_2}(\mu_2 x_2). \quad (25)$$

Reikia pabrėžti, kad aptartas modeliavimas leidžia tik apytiksliai vertinti rentgeno spinduliuotės sugertį daugiasluoksniuose struktūrose. Patikimesni duomenys gaunami taikant eksperimentinių matavimų rezultatus.

## 2.5. Apsaugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės efektyvumas

Efektyviai spinduliuotę sugeriančios medžiagos yra naudojamos gaminant išorinės apsaugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės įrangą ir priemones. Spinduliuotės sugerties efektyvumas medžiagoje, iš kurios gaminamos radiacinės saugos priemonės, yra svarbus faktorius, užtikrinantis radiacinės saugos reikalavimus. Spinduliuotės sugerties efektyvumas ( $RPE$ ) gali būti įvertinamas taikant formulę

$$RPE = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \cdot 100; \quad (26)$$

čia  $I_0$  – pradinis fotonų srauto intensyvumas, o  $I$  – fotonų srauto intensyvumas prasiskverbus pro medžiagą.

$RPE$  koeficientas leidžia palyginti dviejų apsauginių priemonių spinduliuotės sugerties efektyvumą tos pačios energijos rentgeno fotonams, neatsižvelgiant į sugeriančios medžiagos tankį ir storį.

Kitas būdas įvertinti spinduliuotės sugerties efektyvumą yra apsauginio elemento švino ekvivalento nustatymas. Švino ekvivalentas siejamas su fotonų

sugerties efektyvumu apsauginėje medžiagoje, kuris atitinka tam tikro storio švino sluoksnio sugerties efektyvumą. Švino ekvivalentas yra standartinis rodiklis, vertinant radiacinės saugos priemonių adekvatumą radiacinės saugos požiūriu. Šis parametras apskaičiuojamas taikant formulę

$$x = \frac{1}{\alpha\gamma} \ln \left( \frac{B_p^{-\gamma + \frac{\beta}{\alpha}}}{1 + \frac{\beta}{\alpha}} \right); \quad (27)$$

čia  $\alpha$ ,  $\beta$  ir  $\gamma$  – specifiniai koeficientai, priklausantys nuo taikomos įtampos[115]. Jonizuojančiosios spinduliuotės pralaidumas  $B(x)$  apskaičiuojamas išmatavus fotonų įėjimo dozę,  $K(0)$ , kuri yra proporcinga pradinio fotonų srauto intensyvumui, ir dozę už taikinio  $D(x)$ , proporcingą pro  $x$  storio medžiagos sluoksnį prasiskverbusių fotonų intensyvumui:

$$B_p(x) = \frac{D(x)}{K(0)}. \quad (28)$$

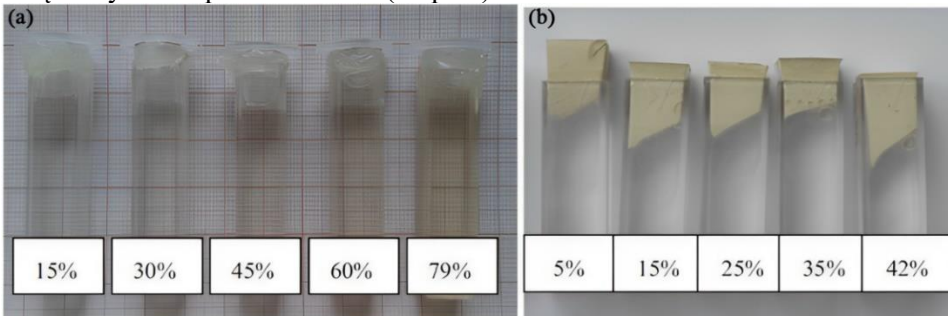
Tam tikro storio ir tankio polimerinė struktūra laikoma tinkama radiacinei saugai nedidelių energijų (40–141 keV) intervale, jei nustatytas švino ekvivalentas yra  $\geq 0,25$  mmPb.

### 3. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

#### 3.1. Radiacinės saugos elementų konstrukcijoms skirtos medžiagos

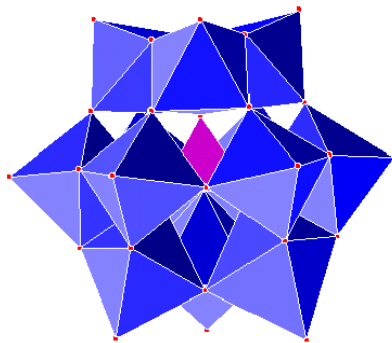
##### 3.1.1. Skystosios fazės apsauginiai elementai

Skystosios fazės apsauginės medžiagos gali būti naudojamos kaip apsauginių skaidrių ekranų, leidžiančių stebėti jonizuojančiosios spinduliuotės aplinkoje vykdomą veiklą (pvz., intervencinėje radiologijoje), užpildai. Šiuo tikslu buvo pagaminti įvairių koncentracijų silicio volframo rūgšties ( $H_4[Si(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ ) ir natrio volframato dihidrato ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) vandens tirpalai, kurių stabilizavimui buvo įmaišyta 1 % poliakrilamido (22 pav.).



**22 pav.** Skystosios fazės skirtingų koncentracijų skaidrūs, bešviniai vandeniniai tirpalai, pasižymintys jonizuojančiosios spinduliuotės silpninimu, savo sudėtyje turintys: (a) silicio volframo rūgšties; (b) natrio volframato dihidrato[123]

Silicio volframo rūgštis priskiriama Kegginio struktūros heteropolirūgščių (HPR) klasei (23 pav.). Bendroji Kegginio struktūros HPR formulė yra  $H_{8-n}XM_{12}O_{40}$ . Formulėje  $X$  yra centrinis  $n$  valentingumo heteroatomas (mūsų atveju, silicis), o  $M$  yra pereinamasis penktosios  $B$  ar šeštosios  $B$  grupės metalas (mūsų atveju, volframas) [124]. Centre esantis tetraedro formos oksianijonas  $[XO_4]^{(8-n)-}$  yra pagrindinė HPR anijonų Kegginio struktūros dalis, kuri iš visų pusių simetriškai apgaubta dvylikos  $MO_6$  grupių. Dėl didelio kiekio pereinamųjų metalų atomų molekuleje, tokiose struktūrose elektronų tankis labai didelis, todėl didelė ir fotonų sąveikos su HPR tikimybė.



**23 pav.** Heteropolirūgšties  $[XM_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$  Kegginio struktūros modelis [125]

Silicio volframo rūgštis natūraliai sutinkama kaip stabilus hidratas ( $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ ), čia  $x$  gali būti 0; 6; 14 arba 24. Norint teisingai įvertinti medžiagos cheminę sudėtį, pirmiausiai buvo nustatytas vandens kiekis medžiagoje. Remiantis Berry ir kitų [126] autorių metodika, pirmiausiai buvo paruošti 5 ml sočiojo silicio volframo rūgšties tirpalo ir įvertinta jo masė (14,165 g) bei apskaičiuotas tirpalo tankis. Remiantis ta pačia metodika, pagamintas tirpalas buvo kaitinamas krosnyje 110 °C temperatūroje 3 h. Tokioje temperatūroje silicio volframo rūgštis virto stabilium hidratu su 6 vandens molekulėmis. Ištraukus iš krosnies silicio volframo rūgštį, iš kurios išgarintas vanduo, buvo nustatyta sausosios medžiagos frakcijos masė (11,714 g). Įvertinus masės pokytį, buvo nustatytas ir pradinės silicio volframo rūgšties vandens molekulių skaičius, kuris lygus  $x = 24$  [123].

Gaminant radiacinės saugos tirpalus, pirmiausia buvo paruošiami sotieji natrio volframato ir silicio volframo rūgšties tirpalai. Į kambario temperatūros distiliuotą vandenį buvo dedama medžiagos iki tol, kol pasirodė nuosėdos (persotintas tirpalas). Atskyrus sotųjį tirpalą nuo nuosėdų ir taikant anksčiau aprašytą metodiką nustatytos maksimalios medžiagų koncentracijos tirpale esant kambario temperatūrai: 79 % – silicio volframo rūgščiai ir 42 % – natrio volframatui. Atsižvelgus į medžiagų tirpumą vandenyje, buvo nuspręsta gaminti 5 skirtingų koncentracijų silicio volframo rūgšties vandeninius tirpalus: 15; 30; 45; 60 bei 79 % ir 5; 15; 25; 35 bei 42 % koncentracijos natrio volframato tirpalus. Skirtingos koncentracijos tirpalai buvo gaminami skiedžiant sočiuosius tirpalus distiliuotu vandeniu iki reikiamos koncentracijos. Įvertinus, jog apsauginio ekrano skilimo ar dužimo atveju vandeninis tirpalas gali

pasklisti po patalpą, į tirpalus buvo įmaišyta 1 % poliakrilamido, kuris pavertė juos klampiu skysčiu. Paruošti tirpalai buvo išpilstyti į kiuvetes ( $10 \times 10 \times 42$ ) mm<sup>3</sup> (22 pav.), taip suformuojant skirtingų koncentracijų bandinių serijas, po tris bandinius kiekvienoje.

### 3.1.2. Vienasluksniai polimeriniai kompozitai

#### 3.1.2.1. Polimeriniai kompozitai su volframo užpildais

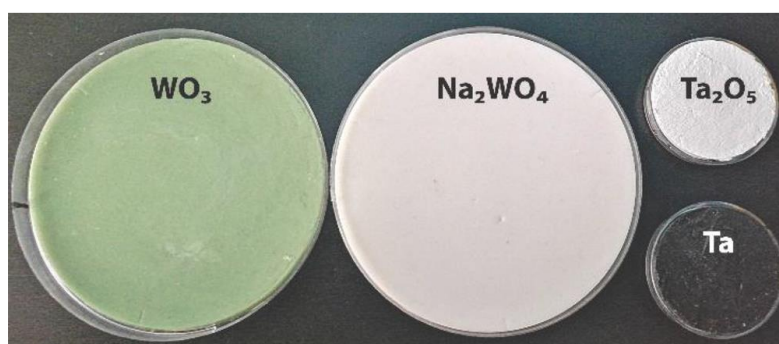
Dvi eksperimentinių kompozitinių bandinių partijos buvo paruoštos naudojant volframo ( $Z = 74$ ) junginius. Viena bandinių partija paruošta sumaišius dviejų dalių (*A* ir *B*) termiškai kietėjančio polidimetilsiloksano (PDMS) silikono *Endeavour T1006* (*Endeavour Enterprise Co.*, Taivanas) su volframo oksidu ( $WO_3$ , miltelių dalelių skersmuo  $<25 \mu\text{m}$ ). Kita bandinių partija buvo gauta sumaišius PDMS su natrio volframato dihidratu ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , miltelių dalelių skersmuo  $40\text{--}50 \mu\text{m}$ , *Sigma-Aldrich*, Taufkirchenas, Vokietija). Abiejų partijų bandiniams buvo pasirinktos 10; 20; 30; 40 ir 50 wt% volframo junginių koncentracijos. Kompozitai buvo maišomi naudojant 25 mm skersmens sparnuotą laboratorinę maišyklę LS-2000 (*IRIS Analytical*, Jungtinė Karalystė), kurios sparnai dengti teflonu (maišymo greitis 60 aps/min, trukmė  $\geq 3$  min). Kruopščiai išmaišyti kompozitai buvo supilami į Petri lėkšteles (skersmuo 10 cm), kurios 2 min buvo patalpinamos į ultragarsinę vonelę (valytuvą) *Sono Swiss SW3H* (ultragarsinis dažnis 38 kHz, efektyvioji ultragarso galia 80 W), kad iš kompozito būtų pašalinti oro burbuliukai. Po šios procedūros Petri lėkštelės su kompozito bandiniais buvo per naktį laikomos krosnyje  $60^\circ\text{C}$  temperatūroje, kad sukietėtų.

#### 3.1.2.2. Polimeriniai kompozitai su tantalo užpildais

Su tantalo ( $Z = 73$ ) užpildu taip pat buvo suformuotos dvi polimerinių kompozitų partijos. Gamybai buvo naudojami Ta milteliai ( $\sim 149 \mu\text{m}$ , *Sigma Aldrich*) arba tantalo oksidas ( $Ta_2O_5$ , miltelių dalelių skersmuo  $<20 \mu\text{m}$ , *Sigma Aldrich*), kurie nuolat maišant buvo įterpiami į universalų silikoną 1001U (*Briko*, Lietuva) (UNSI). Tantalo ir tantalo oksido koncentracijos polimeriniuose kompozituose buvo tokios pat, kaip ir volframo atveju: 10; 20; 30; 40 ir 50 wt%. Iš kruopščiai išmaišytų kompozitų ultragarsinėje vonelėje buvo pašalinti oro burbuliukai, o patys kompozitai buvo supilti į Petri lėkšteles (skersmuo 4 cm) ir palikti per naktį kambario temperatūroje, kad sukietėtų. Visų paruoštų W ir Ta turinčių kompozitų bandinių storis buvo  $\sim 4$  mm. Paruoštų eksperimentinių kompozitų medžiagų masės ir tankiai nurodyti 1 lentelėje, o bandinių nuotrauka pateikta 24 paveiksle.

**1 lentelė.** Vienasluoksnių kompozitų su įvairių koncentracijų užpildais masė ir tankis

Bandinio sudėtis	Koncentracija, %	Kompozito masė (PDMS + užpildas), g	Kompozito tankis, g/cm <sup>3</sup>
PDMS + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> × 2H <sub>2</sub> O	10	15,00 + 1,67	1,083
	20	15,00 + 3,75	1,179
	30	15,00 + 6,43	1,297
	40	15,00 + 10,00	1,437
	50	15,00 + 15,00	1,614
PDMS + WO <sub>3</sub>	10	15,00 + 1,67	1,095
	20	15,00 + 3,75	1,208
	30	15,00 + 6,43	1,349
	40	15,00 + 10,00	1,525
	50	15,00 + 15,00	1,755
UNSI + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	4,50 + 0,50	1,053
	20	4,50 + 1,13	1,167
	30	4,50 + 1,93	1,306
	40	4,50 + 3,00	1,484
	50	4,50 + 4,50	1,719
UNSI + Ta	10	4,50 + 0,50	1,060
	20	4,50 + 1,13	1,184
	30	4,50 + 1,93	1,339
	40	4,50 + 3,00	1,541
	50	4,50 + 4,50	1,816



**24 pav.** Eksperimentinių kompozitų nuotrauka[127]

### 3.1.3. Vienasluoksniai ir daugiasluoksniai molialinės koncentracijos bandiniai

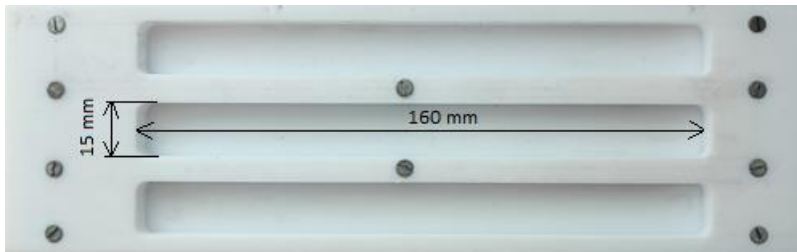
Eksperimentiniai kompozitai buvo ruošiami naudojant termiškai kietėjančio vinilinio terminuotojo polidimetilsiloksano (PDMS) silikoninį kaučiuką *Endeavour T-1006* (*Endeavour Enterprise Co.*, Taipėjus, Taivanas) lygiomis dalimis sumaišant

du jo komponentus (*A* ir *B*) ir pridedant atitinkamų metalų bei metalų oksidų priedų: Sn, miltelių dalelių skersmuo ~44 μm (*Alfa Aesar*, Heišamas, Jungtinė Karalystė); CeO<sub>2</sub>, miltelių dalelių skersmuo <5 μm (*Sigma-Aldrich*, Taufkirchenas, Vokietija); WO<sub>3</sub>, miltelių dalelių skersmuo <25 μm (*Sigma-Aldrich*, Taufkirchenas, Vokietija) ir Bi, miltelių dalelių skersmuo ~44 μm (*Alfa Aesar*, Heišamas, Jungtinė Karalystė). Silikono *A* ir *B* komponentų mišinio dinaminė klampa buvo ~7000 cP. PDMS mišinio klampai reguliuoti nebuvo naudojamas joks papildomas tirpiklis. Atsižvelgiant į tai, kad grynųjų metalų ir metalų oksidų naudojimas sukelia tam tikrą painiavą vertinant metalų koncentraciją kompozite, ir į tai, jog deguonies įtaka jonizuojančiosios spinduliuotės slopinimui yra nereikšminga dėl jo mažo atominio skaičiaus (*Z* = 8), buvo nuspręsta naudoti vienodą kiekvieno metalo molekulių skaičių (0,002; 0,004; 0,008) ir apskaičiuoti metalų molialinę koncentraciją visuose keturiuose PDMS pagrindu sukurtuose polimeriniuose kompozituose, kurie vėliau buvo panaudoti formuojant daugiasluoksnius bandinius. Kompozitų gamybai buvo taikomos trys skirtingos metalų molialinės koncentracijos. Eksperimentinių vienasluoksnių kompozitų sudėtis pateikta 2 lentelėje, o skerspjūvių nuotraukos – 26 paveiksle.

**2 lentelė.** Molialinės koncentracijos apsauginių elementų gamybai panaudotų medžiagų kiekiai

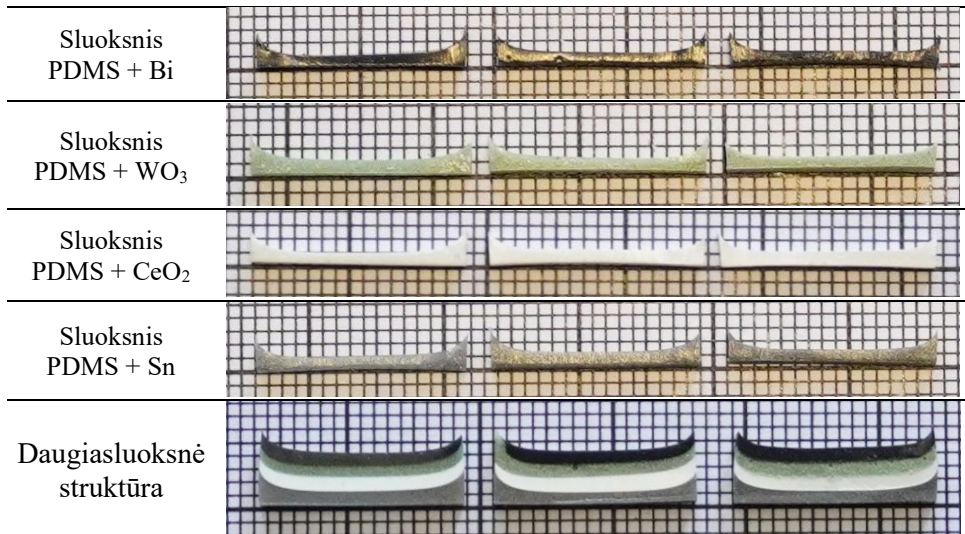
Bandinio kompozicija	Metalo molialinė koncentracija, mmol/g	Kompozito masė (PDMS + užpildas), g	Bandinio tankis, g/cm <sup>3</sup>
PDMS + Sn	0,8	2,500 + 0,236	1,134
	1,6	2,500 + 0,473	1,216
	3,2	2,500 + 0,945	1,372
PDMS + CeO <sub>2</sub>	0,8	2,500 + 0,344	1,171
	1,6	2,500 + 0,688	1,287
	3,2	2,500 + 1,377	1,506
PDMS + WO <sub>3</sub>	0,8	2,500 + 0,464	1,212
	1,6	2,500 + 0,927	1,365
	3,2	2,500 + 1,855	1,650
PDMS + Bi	0,8	2,500 + 0,418	1,204
	1,6	2,500 + 0,836	1,352
	3,2	2,500 + 1,672	1,635

Kiekvieno sluoksnio polimeriniai kompozitai buvo maišomi atskirai naudojant laboratorinę maišyklę *LS-2000* (*IRIS Analytical*, Majamis, Floridos valstija, JAV) su teflonu dengta 25 mm skersmens sparnuote (maišymo greitis 60 aps/min, trukmė 3 min). Siekiant iširti sluoksniuotų konstrukcijų mechanines savybes, kruopščiai išmaišyti kompozitai buvo supilti į specialią formą (160 mm × 15 mm), sukonstruotą pagal ISO 6721 standarto reikalavimus ir pateiktą 25 paveiksle.



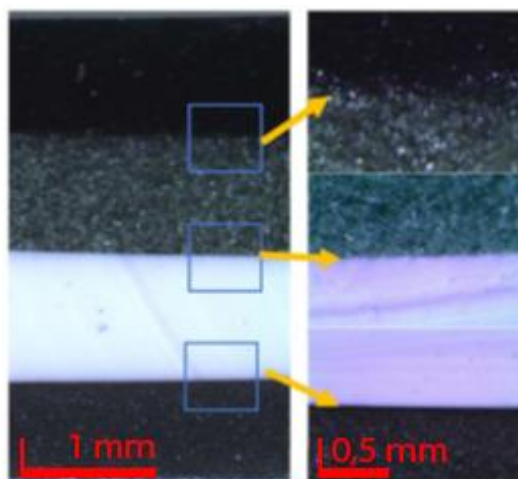
**25 pav.** Bandinių liejimui naudota tefloninė forma

Užpildytos formos buvo patalpinamos 3 min į ultragarsinę vonią *Sono Swiss SW3H Cleaner* (ultragarsinis dažnis 38 kHz, efektyvioji ultragarso galia 80 W), kad iš kompozito tūrio ir nuo jo paviršiaus būtų pašalinti oro burbuliukai. Po šios procedūros formos su kompozitu buvo dedamos 10 min į krosnį, kad sukietėtų 100 °C temperatūroje, o po to atvėsintos kambario temperatūroje. Esant tokiai temperatūrai, vyksta pagreitintas polimerinio kompozito kietėjimas, kuris leidžia išvengti metalo ir metalo oksidų sedimentacijos polimerinėje matricoje.



**26 pav.** Bandinių skerspjūvio nuotraukos[128]

Formuojant daugiasluoksnę kompozito konstrukciją, ant atvėsusio pirmo kompozito sluoksnio buvo liejamas antras sluoksnis ir atliekami tie patys gamybos žingsniai kaip ir gaminant vienasluoksnius bandinius. Procedūra buvo kartojama tol, kol suformuota visa 4 sluoksnių konstrukcija. 27 paveiksle parodytas daugiasluoksnio kompozito skerspjūvis ir sluoksnių sandūra, užfiksuota mikroskopu *Olympus SZX7* (*Olympus Corporation*, Tokijas, Japonija).



27 pav. Daugiasluoksnių polimerinio kompozito skerspjūvio nuotrauka ir sluoksnių sandūra[128]

### 3.2. Bandinių rentgenoabsorbcinių savybių tyrimas

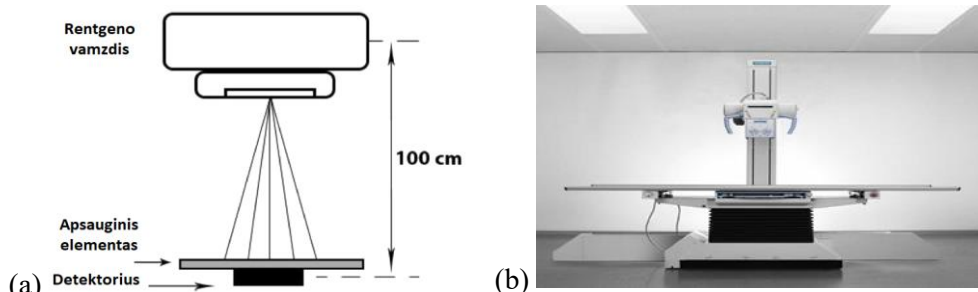
Polimerinių kompozitų rentgenoabsorbcinės savybės buvo eksperimentiškai tiriamos medicininėje aplinkoje, laikantis tarptautinių rekomendacijų[129] ir naudojant 28 paveiksle pavaizduotą eksperimentinę įrangą.

Rentgeno spinduliuotės silpimui eksperimentiniuose kompozituose vertinti buvo naudojamas rentgenodiagnostinis aparatas *AXIOM ICONOS R200* (*Siemens Healthcare GmbH*, Erlangenas, Vokietija). Bandiniai buvo tiriami tiesioginės rentgeno apšvitos lauke ( $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ ),  $100\text{ cm}$  atstumu nuo rentgeno vamzdžio židinio dėmės iki detektoriaus. Matavimai buvo atliekami esant rentgeno diagnostikos procedūroms būdingai energijai  $40; 60; 81; 83; 100; 121$  ir  $141\text{ keV}$ . Visų matavimų metu buvo taikomi tie patys ekspozicijos parametrai: didelė židinio dėmė (dėl didelio matavimų skaičiaus per trumpą laiką, saugant rentgeno vamzdį, naudojamą klinikinėje praktikoje),  $10\text{ mAs}$  (srovės ir laiko sandauga).

Pirmuoju etapu naudojant detektorių *Piranha* (*RTI Electronics*, Miolndalas, Švedija) buvo išmatuojama oro KERMA, t. y. dozė  $100\text{ cm}$  atstumu nuo židinio dėmės, kai apšvitos lauke nėra eksperimentinio bandinio. Antrame etape ant detektoriaus buvo uždedamas bandinys (28 pav.), koreguojama šaltinio padėtis, kad būtų išlaikytas  $100\text{ cm}$  atstumas tarp židinio dėmės bei detektoriaus ir išmatuojama dozė, gauta po rentgeno spinduliuotės sąveikos apsauginio elemento tūryje.

Metodas taikytas tiek vienasluoksniams, tiek daugiasluoksniams polimerinių kompozitų struktūroms tirti.

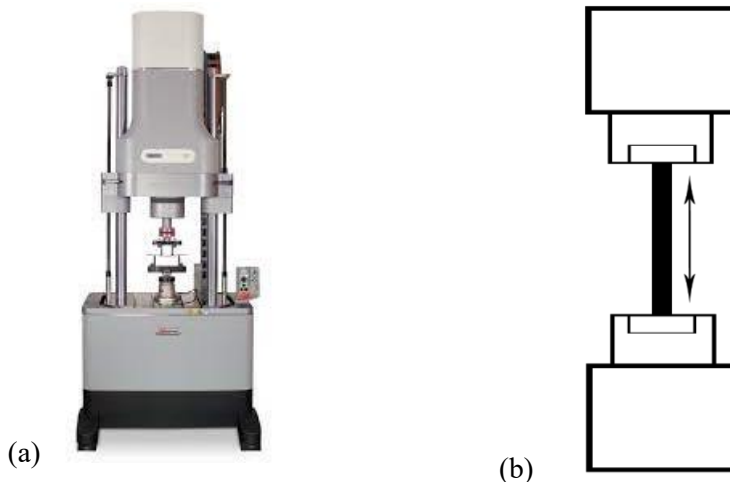




28 pav. (a) – principinė jonizuojančiosios spinduliuotės pralaidumo matavimo schema;  
 (b) –diagnostines rentgeno aparatas[128]

### 3.3. Mechaninių savybių tyrimas

Daugiasluoksnių kompozitų tempimo bandymai (statiniai ir cikliniai) buvo atlikti siekiant įvertinti eksperimentinių daugiasluoksnių kompozitų, pagamintų silikono pagrindu, mechanines savybes pagal ISO 6721 standarto reikalavimus. Kiekvieno eksperimentinio bandinio ilgis buvo 160 mm, plotis – 15 mm, o storis – apie 4,0 mm. Bandymai su eksperimentiniais kompozitais buvo atliekami naudojant *ElectroPuls E10000 Linear-Torsion (Instron, JAV)* mašiną. Patogi programinė įranga ir taikoma technologija leidžia atlikti matavimų derinimus atsižvelgiant į bandinių standumą. Linijinio ir sukamojo judesio, statinio ir dinaminio nuovargio (dažnis iki 100 Hz) bandymų sistema skirta medžiagų mechaninėms savybėms tirti įvairios temperatūros aplinkoje (nuo  $-70$  iki  $+350$  °C), naudojant linijines (10 kN,  $\pm 30$  mm) ir sukamąsias (100 Nm,  $\pm 135^\circ$  arba  $\pm 16$  apsisukimų) judesio apkrovas, kurios gali veikti kartu ir atskirai. Bandiniai buvo įstatomi tarp mašinos gnybtų ir įtvirtinami. Programine įranga buvo nustatyti norimi parametrai statinių ir ciklinių testų atlikimui. Statiniai tempimo bandymai atlikti bandinius tempiant iki  $\Delta l = 50$  mm, tempimo greitis 50 mm/min. Tempimo metu buvo matuojama apkrovos jėga, kurios reikia nustatytam pailgėjimui pasiekti. Ciklinių tempimo bandymų metu bandiniai buvo įtempiami 30 mm, svyravimų amplitudė  $\pm 20$  mm, svyravimų dažnis 1 Hz. Cikliniai tempimo bandymai buvo atliekami 40 000 kartų, matuojant apkrovos jėgą, kurios reikia nustatytam pailgėjimui pasiekti.



**29 pav.** (a) *ElectroPuls E10 000 Linear-Torsion* mašina[130]; (b) principinė schema

Daugiasluoksnių silikoninių kompozitų bandinių, pagamintų taikant tris skirtingas metalo molialines koncentracijas (0,8; 1,6 ir 3,2 mmol/g) ir paruoštų tempimo bandymams, nuotrauka pateikta 30 paveiksle. Tempimo bandymai taip pat atlikti su gryno silikono bandiniais, kurie suformuoti naudojant tokį patį kiekį silikono, koks buvo naudojamas gaminant daugiasluoksnius kompozitus. Atliekant statinio įtempimo matavimus, mašina bandomą medžiagą veikia pastovia apkrova. Šio tipo bandymai dažniausiai taikomi medžiagų mechaninėms savybėms, pavyzdžiui, stiprumui, standumui ir tūsumui, nustatyti. Statinių įtempimo bandymų metu buvo nustatytas didžiausias 50 mm pailgėjimas, išlaikant 50 mm/min pailgėjimo greitį.



**30 pav.** Bandinių, naudotų mechaninių savybių tyrimui, nuotrauka: iš kairės balti (permatomi) gryno silikono bandiniai, 1 ir 2 – 0,8 mmol/g daugiasluoksniai bandiniai, 3 ir 4 – 1,6 mmol/g daugiasluoksniai bandiniai, 5 ir 6 – 3,2 mmol/g daugiasluoksniai bandiniai [128]

Atliekant ciklinio tempimo matavimus, įrenginys bandomai medžiagai taiko pasikartojančią apkrovą, paprastai sinusinės bangos pavidalo, kad imituotų ciklinę apkrovą, kurią medžiagos gali patirti realiomis sąlygomis. Šio tipo bandymai dažniausiai taikomi vertinant medžiagų nuovargio trukmę ir jų gebėjimą atlaikyti kartotinius apkrovos ciklus. Naudojantis *ElectroPuls E10 000* galima atlikti ciklinius įtempimo bandymus iki 100 Hz dažniu. Ciklinio tempimo (nuovargio) tyrimas buvo kontroliuojamas pagal eksperimentiškai įvertintą bandinių pailgėjimą. Siekiant gauti kuo tikslesnius rezultatus, pirmiausia bandiniai buvo įtempiami 30 mm, nustatyta svyravimo amplitudė  $\pm 20$  mm. Tokiomis sąlygomis bandiniai buvo cikliškai 40 000 kartų, 1 Hz dažniu tampomi, matuojant jėgos, reikiamos ištempti bandinius, kitimą per ciklų skaičių.

### 3.4. Dirbtinio prakaito testas

Siekiant įvertinti galimą nanodalelių išsiskyrimą iš polimerinių kompozitų per tam tikrą apsauginės medžiagos (kompozitas silikono pagrindu su metalo priedais, naudojamas individualiosios apsaugos priemonių, pvz., apsauginių prijuosčių, gamybai) naudojimo laikotarpį, buvo atliktas dirbtinio prakaito poveikio eksperimentiniams kompozitams bandymas. Vienasluoksnių kompozitų bandiniai iširti vadovaujantis ISO105-E04-2008E standarto nuostatomis. Didžiausios molialinės koncentracijos (3,2 mmol/g) vienasluoksniai kompozitai panardinti į šviežiai paruoštą silpnai šarminį tirpalą, naudojant ISO 3696 standartą atitinkantį 3 klasės vandenį, kurio viename litre buvo 0,5 g *L*-histidino monohidrochlorido monohidrato ( $C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ ), 5 g natrio chlorido (NaCl) ir 5 g dinatrio vandenilio ortofosfato dodekahidrato ( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ). Dirbtinio prakaito pH =  $8,0 \pm 0,2$  buvo koreguotas įlašinant reikiamą tūrį 0,1 mol/l natrio hidroksido NaOH tirpalo. Dirbtinio prakaito testo metu žinomų matmenų tiriamųjų kompozitų bandiniai buvo išlaikomi 24 h (1 diena), 168 h (7 dienos), 336 h (14 dienų) ir 744 h (31 diena) hermetiniuose induose su 100 ml dirbtinio prakaito esant 37,2 °C temperatūrai. Išlaikius bandinius tam tikrą laiką dirbtinio prakaito tirpale, buvo atliekama prakaito mėginių (2 ml) mėginių cheminė analizė taikant induktyviai sužadintos plazmos masių spektroskopijos metodą (*Optima 8000, PerkinElmer, JAV*).

### 3.5. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopinė bandinių analizė

Eksperimentinių polimerinių kompozitų ryšių struktūros buvo analizuojamos Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos (FTIR) spektrometru SPECTRUM GX 2000 su HATR (angl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*) priedu. Šis prietaisas apima platų spektrų diapazoną, paprastai nuo vidutinės infraraudonosios iki tolimesios infraraudonosios srities, todėl galima išsamiai analizuoti įvairias mėginyje esančias funkcines grupes ir cheminius ryšius. Norint atlikti analizę, mėginys kruopščiai paruošiamas ir padedamas ant HATR prizmės. Tada SPECTRUM GX 2000 infraraudonųjų spindulių pluoštas nukreipiamas į prizmės paviršių tam tikru kampu, kurio reikia susilpnintam visuminiam atspindžiui nustatyti. Atsispindėjusį spindulį registruoja detektorius, kuris signalą išskleidžia į

spektrą, atspindintį unikalias mėginio infraraudonosios spinduliuotės sugerties charakteristikas.

Bandinių FTIR spektrai buvo registruojami kambario temperatūroje 4000–650  $\text{cm}^{-1}$  bangų diapazone, 1  $\text{cm}^{-1}$  skiriamąja geba. Kiekvienas spektras buvo vidurkinamas iš 16 skenavimų, kai skenavimo greitis buvo 0,2  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Surinkti spektrai apdoroti naudojant *Perkin-Elmer Spectrum® v5.0.1* programinę įrangą. Gauti spektrai suteikia svarbios informacijos apie mėginio cheminę sudėtį, molekulinę struktūrą ir funkcinės grupes. Tai leidžia kokybiškai identifikuoti junginius, kiekybiškai analizuoti konkrečius komponentus, apibūdinti chemines sąveikas ir stebėti chemines reakcijas. Kadangi paruoštų eksperimentinių bandinių dugno paviršius gerai atkartoją su juo kontaktavusį vidinį Petri lėkštelės dugno paviršius, o vidutinis dugno paviršiaus šiurkštumas, išmatuotas Kauno technologijos universiteto turimu profilometru GARANT ST1 (*Hoffmann GmbH*, Vokietija) neviršijo 0,25  $\mu\text{m}$ , buvo laikoma, jog bandinių paviršius pakankamai lygus, kad būtų galima atlikti FTIR matavimus.

### 3.6. Sąveikos procesų modeliavimas naudojant NIST XCOM duomenų bazę

XCOM programa[131] gali generuoti skerspjūvius standartiniame energijos tinklelyje, naudotojo pasirinktame tinklelyje arba abiejų tinklelių derinyje. Automatiškai įtraukiami skerspjūviai, kai analizuojamos sugerties smalių energijos XCOM pateikia dvi išvesties formas: (a) lentelės, kurių formatas atitinka literatūroje esamų lentelių formatą; (b) grafinis lentelių duomenų vaizdavimas.

Programoje pateikiami bendrieji skerspjūviai ir silpimo koeficientai, taip pat šių procesų daliniai skerspjūviai: nekoherentinės sklaidos, koherentinės sklaidos, fotoelektrinės absorbcijos ir porų susidarymo atomo branduolio lauke bei atomo elektronų lauke. Koherentinės ir nekoherentinės sklaidos skerspjūviai ir bendrieji slopinimo koeficientai aproksimuojami logaritminiais kubiniais modeliais (angl. *log-log cubic-spline fits*) kaip energijos funkcijos, kad būtų galima juos interpoliuoti pagal fotono energiją. Porų susidarymo skerspjūviams taikomas skaičiaus  $\left(\frac{1-E}{E'}\right)^3 \cdot \sigma_{PAIR}(E)$  logaritmas; čia  $E$  – fotono energija,  $E'$  – poros susidarymo slenkstinė energija, o  $\sigma_{PAIR}(E)$  – skerspjūvis. Porų susidarymas atomo branduolio lauke ( $E' = 1,022 \text{ MeV}$ ) ir atomo elektronų lauke ( $E' = 2,044 \text{ MeV}$ ) fiksuojamas atskirai.

Bendras visų elektronų sluoksnių fotoelektrinės sugerties skerspjūvis interpoliuojamas taikant logaritminio kubinio modelio (angl. *log-log cubic-spline*) atitikmenį, tačiau tik esant energijoms, viršijančioms  $K$  elektronų sluoksnio sugerties energijos kraštą. Žemiau šios energijos interpoliavimas taikomas kiekvieno atskiro elektronų sluoksnio fotoelektrinės sugerties skerspjūvio logaritmui, pritaikytam kaip fotono energijos logaritmo tiesinė funkcija. Atskiras pritaikymas kiekvienam elektronų sluoksniui būtinas, kad būtų išvengta paklaidos, kuri atsirastų interpoliuojant per absorbcijos kraštus. Tiesinis logaritminis pritaikymas prilygsta prielaidai, kad fotoelektrinis skerspjūvis yra proporcingas fotono energijai, ir nustatyta, kad šis pritaikymas yra tinkamesnis nei logaritminis kubinio modelio pritaikymas prie sugerties kraštų.

Junginių atveju lentelėse pateikiami daliniai ir bendrieji masės sąveikos koeficientai, kurie yra lygūs atitinkamų skerspjūvių sandaugai, padaugintai iš taikinio molekulių skaičiaus medžiagos masės vienetui. Šių sąveikos koeficientų atvirkštiniai dydžiai yra vidutiniai laisvojo lėkio atstumai tarp sklaidos, fotoelektrinės absorbcijos arba porų susidarymo įvykių. Atskirų procesų sąveikos koeficientų suma yra lygi bendram slopinimo koeficientui. Taip pat pateikiami bendrieji slopinimo koeficientai be koherentinės sklaidos indėlio, nes jie dažnai taikomi atliekant gama spinduliuotės pernašos skaičiavimus.

Junginių arba mišinių sąveikos koeficientai ir bendrieji slopinimo koeficientai gaunami kaip atominių sudedamųjų dalių atitinkamų dydžių sumos. Svorio koeficientus, t. y. sudedamųjų dalių svorio dalis, XCOM apskaičiuoja pagal naudotojo įvestą cheminę formulę. Tačiau mišinių atveju naudotojas turi nurodyti įvairių sudedamųjų dalių svorio dalis.

### 3.7. Bandinių optinių charakteristikų matavimai

Skaidrių skystosios fazės apsauginių elementų optinio pralaidumo charakteristikos buvo išmatuotos naudojantis (UV-Vis) spektrometru *Perkin Elmer Lambda 25*. Spektrometro techninės charakteristikos leidžia nuskenuoti bandinius 190–1100 nm bangos ilgio diapazone. Matavimai buvo atliekami 250–700 nm bangos ilgio diapazone. Matavimų skiriamoji geba buvo 1 nm naudojant dvigubą spindulį (deuterio ir volframo halogenines lempas), spindulio skerspjūvis: 1 nm, nuskaitymo greitis: 120 nm/min, bangos ilgio tikslumas:  $\pm 0,1$  nm. Kiekvienas spektras buvo išvestas iš trijų skirtingų to paties bandinio taškų skenavimo vidurkių. Skystosios fazės elementų tyrimas buvo atliekamas kompleksiskai, neeliminuoiant kiuvetės įtakos. Visi gauti duomenys analizuojami su spektrometru, pateiktu programinės įrangos pakete *UV WinLab Software*.

## 4. REZULTATAI

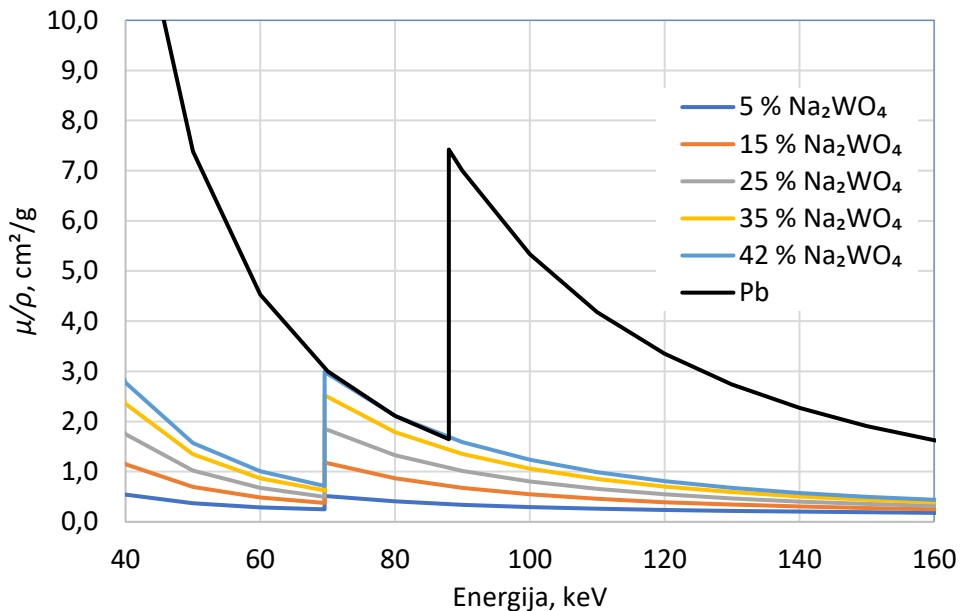
### 4.1. Skystosios fazės apsauginiai elementai

Medicininėje spindulinėje diagnostikoje, ypač intervencinėje radiologijoje ir angiografijoje, naudojami skaidrūs kietosios fazės rentgenoabsorbciniai ekranai, tenkinantys IEC 61331-2:2014 standarto reikalavimus medicininei įrangai, tačiau jų sudėtyje gali būti >25 % toksiško švino [132], nors optinis pralaidumas gali siekti 90 %. Standarto reikalavimus (0,5 mmPb ekvivalentiškumas švinui) atitinka ir akrilo ekranai, kurių sudėtyje yra bismuto [133], tačiau jų optinis pralaidumas tesiekia 73 %. Apsaugai nuo jonizuojančiosios spinduliuotės gali būti panaudotas ir akvariumo tipo ekranas, su skystosios fazės užpildu, kurio sudėtyje yra volframo junginių [134].

Plėtojant skystosios fazės užpildų tyrimus buvo tiriamos natrio volframato ir silicio volframo rūgšties vandens tirpalų rentgenoabsorbcinės ir optinės savybės. Būtina pabrėžti, kad į natrio volframato tirpalus buvo įmaišoma 1 % poliakrilamido, kuris leido užtikrinti tirpalo klampumą.

Siekiant teoriškai įvertinti įvairių koncentracijų tirpalų rentgenoapsaugines savybes buvo atliktas rentgeno spinduliuotės sugerties eksperimentiniuose  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  vandens tirpaluose modeliavimas naudojant

NIST XCOM duomenų bazę[131], o rezultatai buvo lyginami su švino, kuris naudojamas apsauginių priemonių gamybai, modeliavimo rezultatais. Modeliavimo rezultatai pateikiami 31 ir 32 pav.



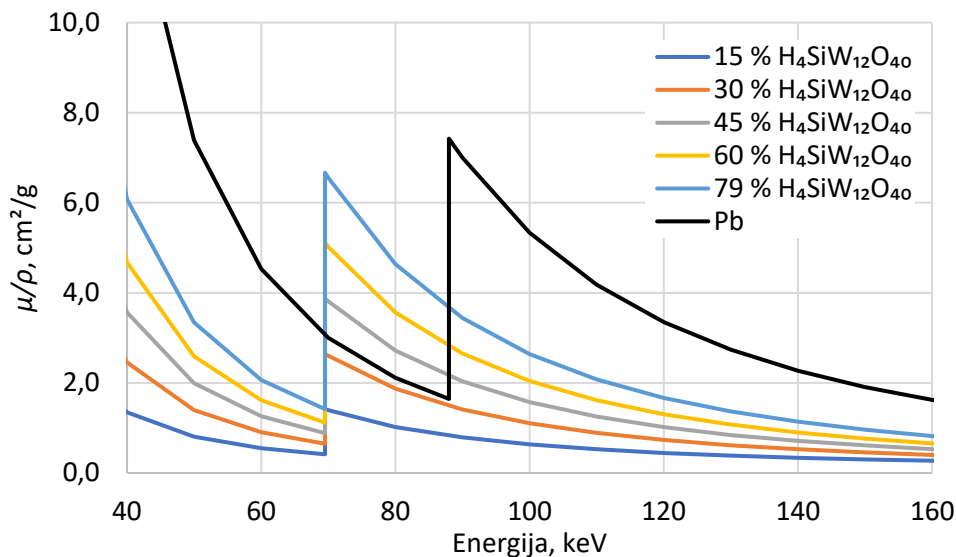
**31 pav.** Skirtingų koncentracijų natrio volframo tirpalų masinio silpimo koeficientų priklausomybė nuo rentgeno fotonų energijos. Palyginimui pateikiamos gryno švino masinio silpimo koeficientų vertės

Teorinio modeliavimo rezultatai rodo (31 pav.), kad net esant didžiausiai galimai natrio volframo koncentracijai (42 %), masinio silpimo koeficientų vertės energijų intervale tarp 69,53 keV (volframo sugerties smailė) ir 88,00 keV (švino sugerties smailė) priartėja prie Pb masinio silpimo koeficiento verčių. Kaip jau minėta, skaidrių ekranų gamybai naudojamų kompozitų sudėtyje gali būti 25–70 % švino, todėl švinuoto kompozito tankis bus mažesnis už gryno švino tankį, o tai turės įtakos fotoelektrinės sugerties efektyvumui ir kartu bendros sugerties intensyvumo sumažėjimui, tačiau bendra tendencija lyginant su natrio volframo tankiu išliks.

Silicio volframo rūgšties tirpumas vandenyje yra beveik dvigubai didesnis už natrio volframo, tai leidžia taikyti didesnes koncentracijas (medžiagos tirpumo riba – 79 %), taip didinant pagrindinio fotonų sąveikos taikinio – volframo atomų – skaičių tirpale, o kartu ir gerinant fotonų sugertį (fotoefektas) energijų intervale 69,53–88 keV (32 pav.). Tuo būdu sudaromos sąlygos efektyviai apsaugai mažesnių nei švino sugerties smailė energijų diapazone (akloji zona), kuriame fotonų sugertis švino atveju yra neefektyvi.

Be to, remiantis elementine analize, natrio volframo sudėtyje yra: Na – 15,65 %, O – 21,78 %, W – 62,53 %, silicio volframo rūgšties sudėtyje yra: H – 0,60 %, Si – 0,94 %, W – 73,43 %, O – 25,03 %. Vienodos abiejų tirpalų koncentracijos atveju, didesnė volframo frakcija silicio volframo rūgštyje nulemia

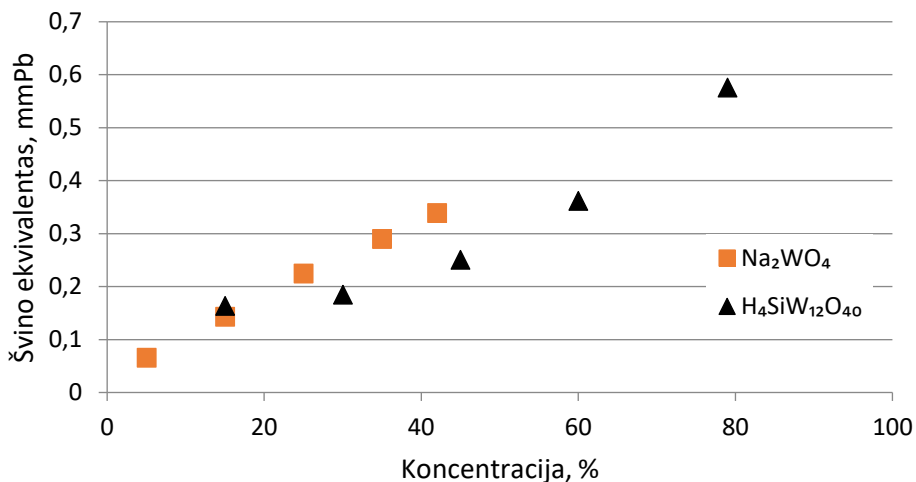
kiek didesnį rentgeno fotonų sugerties efektyvumą šioje medžiagoje, lyginant su natrio volframatu. Tačiau atkreiptinas dėmesys, jog modeliuojant XCOM taikoma tik medžiagos elementinė sudėtis, neatsižvelgiant į kitus svarbius parametrus, pavyzdžiui, bendrą molekulinę masę, kuri  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  atveju yra 294, o  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  – 2878, ar molekulės dydį. Panašūs rezultatai, gauti tiriant kompozitus su volframo užpildais, nurodomi ir apžvalgoje [135].



**32 pav.** Skirtingų koncentracijų natrio volframato tirpalų masinio silpimo koeficientų priklausomybė nuo rentgeno fotonų energijos. Palyginimui pateikiamos gryno švino masinio silpimo koeficientų vertės

Eksperimentiškai tiriant rentgeno spinduliuotės silpimo charakteristikas buvo naudojamos pagamintais natrio volframato ir silicio volframo rūgšties tirpalais užpildytos standartinės ( $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 42 \text{ mm}$ ) kiuvetės, taip užtikrinant, jog tiriamo objekto storis ir konstrukcija imituos mažą rentgenoapsauginio ekrano segmentą. Atlikus rentgeno spinduliuotės pralaidumo matavimus, pagal 27 formulę buvo įvertintos ir suskaičiuotos skystosios fazės bandinių švino ekvivalento reikšmės, esant 83 kV rentgeno generatoriaus įtampai. Eksperimentinių tirpalų švino ekvivalento priklausomybė nuo užpildo koncentracijos pateikta 33 paveiksle.

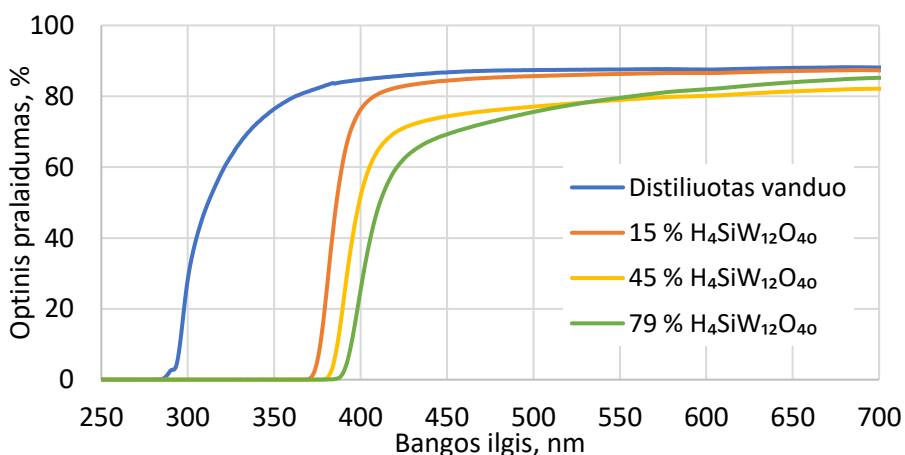
Rezultatai rodo, kad taikant tokią pat abiejų tirpalų koncentraciją (~20–42 %) dėl mažesnės molekulinės masės ir dydžio natrio volframato molekulės, o kartu ir volframo atomai, kurie yra fotonų sąveikos taikynys, būna tankiau pasiskirstę tirpale, lyginant su volframo atomais, esančiais silicio volframo rūgšties sudėtyje, todėl švino ekvivalento reikšmės natrio volframato atveju yra kiek didesnės. Šią prielaidą, analizuojant fotonų sąveikos procesus, taiko ir kiti autoriai [96, 97]. Tačiau dėl riboto natrio volframato tirpimo vandenyje (įsistotinimo esant 42 % koncentracijai) neįmanoma pasiekti standartinės ( $0,5 \text{ mmPb}$ ) švino ekvivalento vertės.



**33 pav.** Skystosios fazės bandinių švino ekvivalentų verčių priklausomybė nuo koncentracijos esant 83 kV rentgeno vamzdžio įtampai

Optinis bandinių pralaidumas buvo įvertintas ultravioletinių–regimosios šviesos bangų ilgių diapazone. Vertinimas vyko nukreipiant analizuojantį spindulį per kiuvetę, užpildytą bandomuoju tirpalu, o vertinant rezultatus kiuvetės įtaka nebuvo eliminuojama, siekiant imituoti „tikro“ ekrano fragmentą. Palyginimui pateikta ir kiuvetės, užpildytos distiliuotu vandeniu, optinio pralaidumo kreivė.

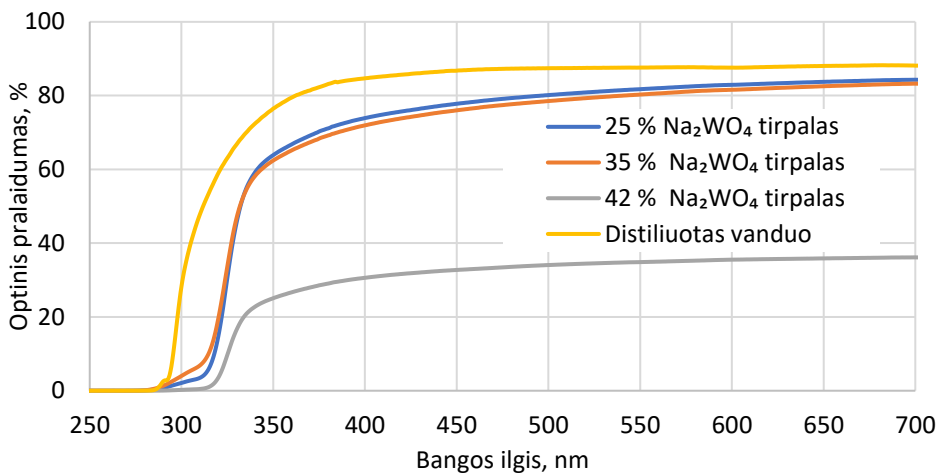
Rezultatai rodo (34 pav.), kad didinant H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·24H<sub>2</sub>O tirpalo koncentraciją, bandinių optinis pralaidumas mažėja, tačiau net ir silicio volframo rūgšties koncentracijai pasiekus išsotinimo ribą 79 %, optinis pralaidumas siekia 80 % ties 550 nm bangos ilgiu, kuriam esant pagal standarto reikalavimus matuojamas ekranų skaidrumas.



**34 pav.** Skirtingos koncentracijos silicio volframo rūgšties vandeninių tirpalų optinio pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio



Vizualiai vertinant natrio volframato bandinius, buvo stebimas sočiųjų (42 %) tirpalų drumzlėtumas; jo priežastis – 1 % poliakrilamido, kuris vandenyje išbrinksta, įsisavindamas dalį vandens, įmaišymas į tirpalą. Sumažėjus bendram vandens kiekiui tirpale, 42 % koncentracijos tirpalas persisotino, o neištirpusi natrio volframato dalis iškrito į nuosėdas. Dėl šios priežasties, atlikus fotospektrometrinį tyrimą, buvo nustatytas žymus (~40 %) pralaidumo sumažėjimas 42 % koncentracijos bandiniuose, lyginant su kitų koncentracijų tirpalais (35 pav.). Tačiau su mažesnėmis natrio volframato koncentracijomis optinio pralaidumo vertės, esant 550 nm bangos ilgiui, siekė 80 %. Kadangi natrio volframato tirpalai netenkinio standartinio 0,5 mmPb ekvivalentiškumo švinui sąlygos, tokios kompozicijos  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tirpalai vertintini kaip netinkami skaidrių ekranų gamybai.



**35 pav.** Skirtingos koncentracijos skystosios fazės natrio volframato bandinių su poliakrilamidu optinio pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio

Panašūs rezultatai, tiriant galimų akvariumo tipo rentgenoapsauginių ekranų užpildų sudėtį, gauti naudojant amonio metavolframato su poliakrilamido priedu vandens tirpalus[134] bei koncentruotas fosforo volframo rūgšties vandeninius tirpalus[136]. Autoriai teigia, jog išmatuotos tirpalų švino ekvivalento vertės siekė 0,6 mmPb, tačiau dėl didelės tirpalo koncentracijos išmatuotas tirpalo skaidrumas ties 550 nm bangos ilgiu buvo ~60 %.

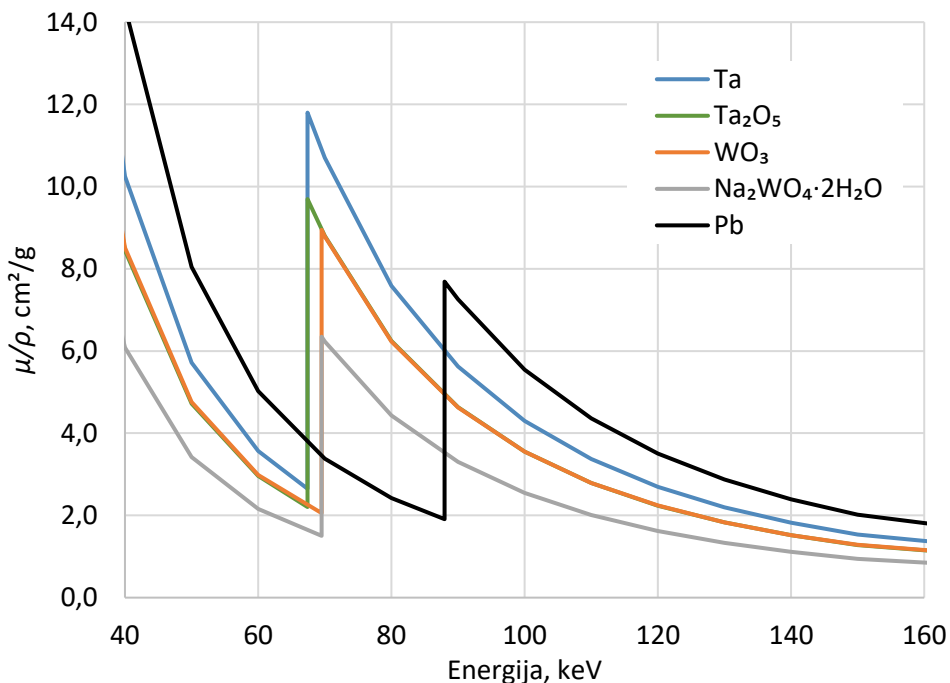
Komercinių kietafazių ekranų optinis pralaidumas pagal cheminę sudėtį svyruoja nuo 70 % iki 90 %. Kitų autorių darbuose[137], kuriuose aptariami kietafaziai ekranai su įvairių metalų oksidų užpildais, taip pat nurodomas 70–76 % ekrano skaidrumas. Todėl įvertinus, jog šiame darbe didžiausios (79 %) koncentracijos  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  tirpalo, užtikrinančio 0,5 mmPb apsaugą nuo rentgeno spindulių, optinis pralaidumas siekia 80 %, galima teigti, kad šis tirpalas gali būti sėkmingai naudojamas kaip užpildas ekologiškuose, bešviniuose akvariumo tipo rentgenoapsauginiuose ekranuose. Be to, šis tirpalas rentgeno spindulių sugerties efektyvumo požiūriu yra efektyvesnis už šviną energijų intervale 69,5–88 keV (Pb akloji zona).

## 4.2. Polimeriniai kompozitai su tantalio ir volframo užpildais

Polimeriniai kompozitai su švino užpildu dėl išskirtinai geros jonizuojančiosios spinduliuotės sugerties yra laikomi auksiniu standartu radiacinės saugos priemonių gamyboje. Norint pakeisti šviną kitais, mažiau toksiškais elementais ir įvertinus spinduliuotės silpimo medžiagoje dėsninumus tam tikrame energijų intervale, tenka rinktis elementus, kurių spinduliuotės sugerties savybės būtų panašios į Pb. Įvertinus, kad diagnostinėje medicinoje taikoma nedidelių energijų (40–141 keV) rentgeno spinduliuotė, galimi Pb pakaitalai turi būti pakankamai didelio atominio eilės numerio elementai, turintys bent vieną sugerties smailę minėtame energijų intervale. Tokį pasirinkimą diktuoja faktas, jog šiame energijų intervale medžiagos rentgenoabsorbcines savybes geriausiai atspindi fotoelektrinės sugerties procesas, kurį charakterizuoja masinis silpimo koeficientas yra tiesiogiai proporcingas elemento  $Z^4$ . Polimerai šiuo atveju nėra svarbūs fotonų sugerties procese, nes daugumą jų sudaro mažo atominio eilės numerio,  $Z$ , elementai. Būtina paminėti, jog diagnostinių energijų intervale pasireiškia ir fotonų sklaidos efektai, kurių tikimybė yra mažesnė nei fotoefekto tikimybė[138].

### 4.2.1. Polimerinių kompozitų užpildų rentgenoabsorbcinės savybės

Kompozitų gamybai kaip užpildai buvo pasirinkti  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ir Ta, kurių pagrindiniai elementai yra gretimi periodinėje elementų lentelėje: volframas ( $Z = 74$ ,  $K$  sugerties smailė 69,53 keV) ir tantalas ( $Z = 73$ ,  $K$  sugerties smailė 67,42 keV), ir savo charakteristikomis artimi švinui ( $Z = 82$ ,  $K$  sugerties smailė 88,01 keV). Modeliavimui naudojant NIST XCOM duomenų bazės išteklius[131], teoriškai buvo įvertintas pasirinktų užpildų rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumas ir rezultatai palyginti su to paties energijų intervalo rentgeno spindulių silpimu Pb (36 pav.).



**36 pav.** Tantalio ir volframo junginių masinio silpimo koeficientų priklausomybė nuo energijos. Modeliavimui naudotas *WinXCOM* programinis paketas

Modeliavimo rezultatai rodo, kad Ta ir Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sugerties efektyvumas energijų intervale 67,24–88,01 keV, WO<sub>3</sub> ir Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – energijų intervale 69,53–88,01 keV yra žymiai didesnis už švino sugerties efektyvumą energijų intervale 67,24–88,01 keV, kuris, kaip minėta 4.1 poskyryje, vadinamas švino sugerties akląja zona. Didžiausia rentgeno spinduliuotės sugertimi minėtame intervale pasižymi grynas Ta, tačiau abiejų elementų oksidų atveju spinduliuotės silpimas yra beveik identiškas, nors teoriškai didesne fotoelektrinės sąveikos tikimybe turėtų pasižymėti junginys, kurio sudėtyje yra didesnio atominio skaičiaus elementas, t. y. volframas, kurio  $Z = 74$ . Atsižvelgiant į tai, kad analizuojama oksidų sąveika su rentgeno fotonais ir kad dėl mažo atominio eilės numerio ( $Z = 8$ ) deguonies indėlis į fotonų sugertį junginyje yra labai mažas, svarbi reikšmė sugerties procese tenka W ir Ta frakcijoms junginyje. Įvertinus, kad Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sudėtyje yra 81,897 wt% tantalio, o WO<sub>3</sub> yra 79,297 wt% volframo, daroma prielaida, jog tiriamųjų energijų intervale tantalio oksidas yra šiek tiek geresnis fotonų sugėrikliu lyginant su volframo oksidu, kadangi Ta charakteringosios  $K$  sugerties smailės energija yra mažesnė už volframo. Lyginant Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O fotonų sugerties smailės intensyvumą su WO<sub>3</sub> sugerties smailė nustatytas ~30 % intensyvumo sumažėjimas, kuris prilygintinas W frakcijos junginiuose (55,735 wt% volframo Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ir 79,297 wt% volframo WO<sub>3</sub>) santykiui, o tai patvirtina nykstamai mažą natrio ( $Z = 11$ ), deguonies ( $Z = 8$ ) ir vandenilio ( $Z = 1$ ) įtaką fotonų sugerties procesui.

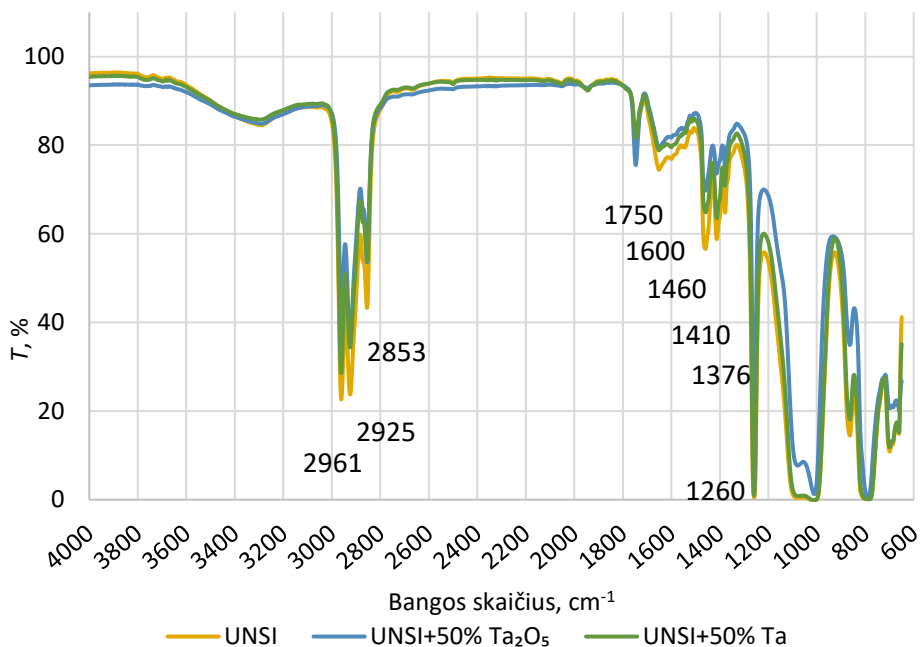
Siekiant išnaudoti tirtųjų medžiagų pranašumą švino atžvilgiu, formuojant polimerinius kompozitus, kurių rentgenoabsorbcinės savybės atitiktų radiacinės

saugos standarto (0,25 mmPb) reikalavimus, tiriamos dvi polimerinių kompozitų serijos, bandiniai formuojami ant polidisolksano matricos su miltelių pavidalo volframo junginių užpildu (~50 μm skersmens Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O dalelės bei <25 μm skersmens WO<sub>3</sub> dalelės) ir dvi bandinių serijos, kurių bandiniai formuoti ant universalaus silikono 1001U matricos su tantalio ir tantalio oksido miltelių užpildais (~149 μm skersmens dribsnių pavidalo (angl. *flake*) dalelės ir <25 μm skersmens Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dalelės). Užpildų koncentracijos polimerinių kompozitų sudėtyje kito nuo 10 % iki 50 %[127].

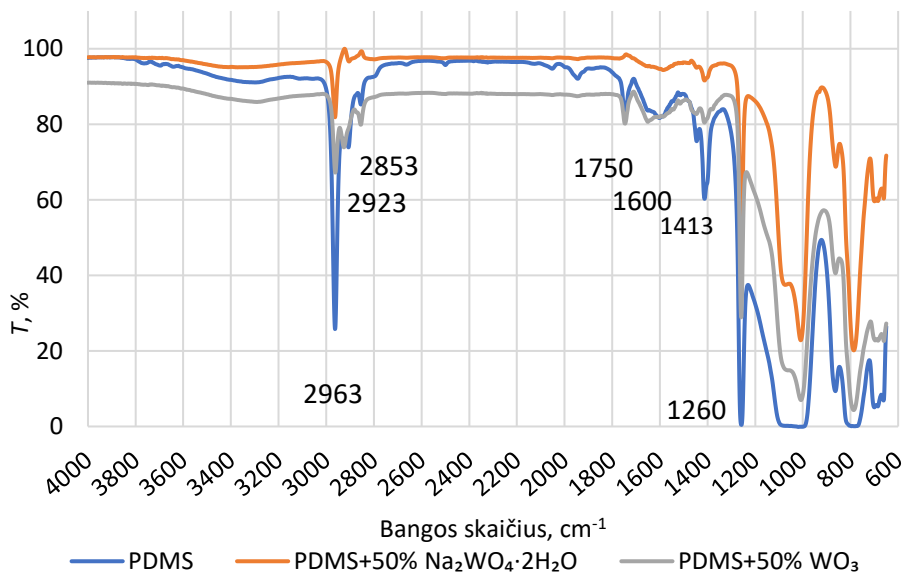
#### 4.2.2. Polimerinio kompozito molekulinės sudėties analizė

Kaip jau minėta, kompozitui formuoti buvo pasirinkti silicio polimerai (PDMS ir UNSI), pasižymintys unikaliomis savybėmis, nes į jų sudėtį įeina ir neorganinės (Si–O, Si–O–Si), ir organinės (C–C ir C–O) grupės[41], o pagrindinės polimero grandinės konfigūracija ir sudėtis, kuri gali kisti pagal tai, kaip buvo vykdoma polimerizacija, daro įtaką polimero fiziniams bei cheminėms savybėms.

Atsižvelgiant į tai, jog vertinant fotonų sugerties procesus yra svarbi sugeriančiosios medžiagos molekulinė sudėtis, kuriai įtakos turi ir medžiagos (šiuo atveju polimerinio kompozito) formavimo proceso specifika, buvo atlikta suformuotų kompozitų FTIR analizė. Polimerinių kompozitų su 50 % koncentracijos užpildais FTIR pralaidumo spektrai pateikiami 37–38 pav.



37 pav. Polimerinių kompozitų su 50 % koncentracijos tantalio junginių užpildais FTIR pralaidumo spektrai



**38 pav.** Polimerinių kompozitų su 50 % koncentracijos volframo užpildais FTIR pralaidumo spektrai

Nustatyta, kad polimerinių kompozitų FTIR smailių padėtys atitinka chemines grupes, kurios būdingos silicio pagrindo polimerams, naudojamiems kompozitų gamybai. Plati juosta ties  $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  atitinka valentinius O–H ryšius, atsirandančius dėl vandens garų. Smailės tarp  $2840\text{ cm}^{-1}$  ir  $3000\text{ cm}^{-1}$  charakterizuoja C–H valentinę grupę; plati smailė ties  $1600\text{ cm}^{-1}$  rodo C=C valentines grupes, priskiriamas vinilo  $\text{CH}=\text{CH}_2$  junginiams. C–H deformacinės grupės, stebimos prie  $1450\text{ cm}^{-1}$ , yra siejamos su metilo  $\text{CH}_3$  grupėmis silikone. Didelė plati smailė tarp  $900\text{ cm}^{-1}$  ir  $1000\text{ cm}^{-1}$  charakterizuoja Si–O–Si valentinius ryšius. Dar ties  $1260\text{ cm}^{-1}$  ir  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  pastebėtos C–H ir Si– $\text{CH}_3$  deformacinės ir vibracinės smailės. Panašu, kad C=O valentinis ryšys, užfiksuotas ties  $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ , priklauso platinos karbonilo kompleksui, kuris nenurodytas silikono gamintojo specifikacijoje[41]. Lyginant gryno polimero mėginius ir polimerų pagrindu pagamintus kompozitus, pastebėti spektrų pokyčiai esant mažoms bangos skaičiaus vertėms. Universalus silikono polimeriniuose bandiniuose su tantalo oksido milteliais (37 pav.) ties  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  pastebimi valentiniai vibraciniai, deformaciniai vibraciniai Ta–O ryšiai, o ties  $630\text{ cm}^{-1}$  – valentiniai vibraciniai Ta–O–Ta ryšiai[139]. Bandiniuose su tantalo milteliais stebimas tik polimerinių ryšių sugerties mažėjimas, kadangi tantalo milteliai su polimeru nesudaro jokių ryšių.

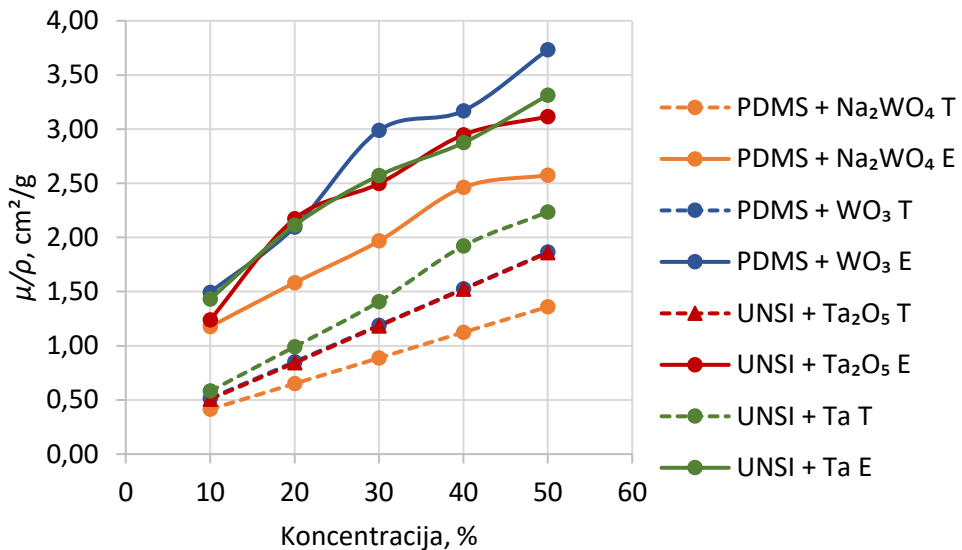
Polimerinių kompozitų su 50 % koncentracijos volframo užpildais FTIR spektruose (38 pav.) pastebimi žymūs pokyčiai esant mažoms banginio skaičiaus vertėms. Išryškėjančios smailės ties  $856\text{ cm}^{-1}$ ,  $767\text{ cm}^{-1}$  ir  $665\text{ cm}^{-1}$  atitinka W–O–W valentinius ryšius;  $595\text{ cm}^{-1}$  atitinka O–W–O deformacinius ryšius, o smailė ties  $1041\text{ cm}^{-1}$  rodo W=O valentinius ryšius[140]. Esminis skirtumas tarp polimerinių

bandinių su natrio volframu ir volframo oksidu yra skirtingi smailių intensyvumai dėl volframo kiekio skirtumo juose.

Kintant užpildo koncentracijai buvo stebimi nedideli UNSI ir PDMS FTIR smailių intensyvumo pokyčiai: didėjant užpildo (miltelių) koncentracijai, smailių intensyvumas mažėjo.

#### 4.2.3. Polimerinių kompozitų rentgenoabsorbcinių savybių tyrimas

Taikant 3.2 poskyryje aprašytą metodiką, medicininėje aplinkoje buvo tiriamas kompozitų pralaidumas rentgeno fotonams, generuojamiems esant 3 rentgeno generatoriaus įtampos vertėms (83 kV, 100 kV ir 121 kV), kurios būdingos vykdant medicininės diagnostines procedūras. Pirmajame etape buvo eksperimentiškai išmatuotos bandinių įėjimo dozė (KERMA,  $K(0)$ ) ir išėjimo dozė  $D(x)$ , taip pat pagal 28 formulę apskaičiuoti kompozitų pralaidumo rentgeno spinduliuotei koeficientai,  $B_p$  (3 lentelė). Antrajame etape, darant prielaidą, jog atlikdami dozių matavimus įvertiname ir fotonų sklaidą, t. y. kaupimo koeficientas  $B > 1$ , taikant 7 ir 9 formules buvo apskaičiuoti masiniai silpimo koeficientai, kurių palyginimas su masinio silpimo koeficiento vertėmis, apskaičiuotomis naudojant XCOM duomenų bazes, taip pat pateikiamas 3 lentelėje.



39 pav. Polimerinių kompozitų teorinių ir eksperimentinių masinių silpimo koeficientų verčių palyginimas esant 100 keV energijos fotonams

**3 lentelė.** Rentgeno spinduliuotės pralaidumą ir silpimą polimeriniuose kompozituose charakterizuojantys parametrai (*T* atitinka teorines, *E* – eksperimentines vertes)

Bandinio kompozicija	Koncentracija, %		83 kV		100 kV		121 kV	
			$\mu/\rho$ , cm <sup>2</sup> /g	$B_p$	$\mu/\rho$ , cm <sup>2</sup> /g	$B_p$	$\mu/\rho$ , cm <sup>2</sup> /g	$B_p$
PDMS + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	10	<i>E</i>	1,2320	0,724	1,1770	0,735	1,0660	0,756
		<i>T</i>	0,5790		0,4136		0,3054	
	20	<i>E</i>	1,6900	0,608	1,5810	0,627	1,4360	0,655
		<i>T</i>	0,9634		0,6503		0,4478	
	30	<i>E</i>	2,0920	0,494	1,9670	0,515	1,8020	0,545
		<i>T</i>	1,3480		0,8870		0,5902	
	40	<i>E</i>	2,6790	0,349	2,4610	0,380	2,2220	0,418
		<i>T</i>	1,7320		1,1240		0,7326	
	50	<i>E</i>	2,8290	0,263	2,5750	0,297	2,3160	0,335
		<i>T</i>	2,1160		1,3600		0,8750	
PDMS + WO <sub>3</sub>	10	<i>E</i>	1,5940	0,658	1,4940	0,676	1,2430	0,722
		<i>T</i>	0,7423		0,5143		0,3661	
	20	<i>E</i>	2,5690	0,469	2,0940	0,539	1,8340	0,582
		<i>T</i>	1,2900		0,8516		0,5692	
	30	<i>E</i>	3,5870	0,298	2,9880	0,365	2,5750	0,420
		<i>T</i>	1,8380		1,1890		0,7723	
	40	<i>E</i>	4,0520	0,203	3,1690	0,288	2,7370	0,341
		<i>T</i>	2,3870		1,5210		0,9679	
	50	<i>E</i>	4,2530	0,135	3,7320	0,172	3,2780	0,213
		<i>T</i>	2,9330		1,8640		1,1780	
UNSI + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	<i>E</i>	1,4090	0,537	1,2400	0,579	1,0740	0,623
		<i>T</i>	0,7375		0,5063		0,3571	
	20	<i>E</i>	2,3700	0,308	2,1710	0,340	1,8160	0,406
		<i>T</i>	1,2820		0,8415		0,5589	
	30	<i>E</i>	2,7820	0,207	2,4970	0,243	2,1400	0,297
		<i>T</i>	1,8370		1,1830		0,7643	
	40	<i>E</i>	3,2330	0,118	2,9470	0,142	2,5690	0,183
		<i>T</i>	2,3870		1,5210		0,9679	
	50	<i>E</i>	3,4710	0,064	3,1160	0,084	2,6790	0,119
		<i>T</i>	2,9370		1,8590		1,1710	
UNSI + Ta	10	<i>E</i>	1,5710	0,500	1,4300	0,532	1,2270	0,582
		<i>T</i>	0,8595		0,5814		0,4023	
	20	<i>E</i>	2,5010	0,289	2,1130	0,350	1,9270	0,384
		<i>T</i>	1,5250		0,9909		0,6488	
	30	<i>E</i>	2,9160	0,191	2,5720	0,233	2,237	0,281
		<i>T</i>	2,2030		1,4080		0,8998	
	40	<i>E</i>	3,3370	0,110	2,8740	0,149	2,6160	0,177
		<i>T</i>	2,8750		1,9210		1,1490	
	50	<i>E</i>	3,7220	0,052	3,3130	0,072	2,9750	0,094
		<i>T</i>	3,5470		2,2340		1,3970	

Remiantis 3 lentelės duomenimis matyti, jog didinant užpildo koncentraciją, pagrindinio sugėriklio kiekį junginyje ar naudojant tankesnę, didesnio  $Z$  medžiagą, kompozito pralaidumas rentgeno spinduliuotei mažėja, tai patvirtina efektyvesnę fotonų sugertį. Didinant rentgeno vamzdžio įtampą nuo 83 kV iki 100 kV ar 121 kV, maksimali fotonų energija didėja atitinkamai iki 100 keV ir 121 keV, tos pačios koncentracijos bandiniuose pralaidumas kiek padidėja (kaip pavyzdys 10 wt% UNSI + Ta bandinio rentgeno spindulių pralaidumas padidėja nuo 50 % iki 58,2 % padidinus fotonų energiją nuo 83 keV iki 121 keV), nes didesnės energijos (100 keV ar 121 keV) fotonai gali perskrosti medžiagą nedalyvaujanti sąveikose su jos elektronais. Vertinant fotonų, sugeneruotų esant 83 kV rentgeno generatoriaus įtampai, sąveikas, pralaidumo koeficiento  $B_F$  vertės didinant koncentraciją nuo 10 % iki 50 % kito: PDMS + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O bandiniuose – nuo 0,724 iki 0,263; PDMS + WO<sub>3</sub> bandiniuose – nuo 0,658 iki 0,135; UNSI + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bandiniuose – nuo 0,537 iki 0,064 ir UNSI + Ta bandiniuose – nuo 0,500 iki 0,052. Didesni pokyčiai (pralaidumo sumažėjimas ~10 kartų) buvo stebimi kompozituose, kurių sudėtyje yra Ta. Kaip to priežastį galima įvardinti didelį gryno tantalio kiekį kompozite arba didelę tantalio svorinę dalį (81,897 wt%) oksido sudėtyje. Panašios tendencijos buvo stebimos analizuojant fotonų sugertį grynose medžiagose, taip pat ir kitų autorių darbuose. Azman ir kt.[98] savo darbe analizavo užpildo koncentracijos ir rentgeno vamzdžio įtamos įtaką volframo oksido–epoksidinės dervos kompozituose. Darbe gautos rentgeno spindulių pralaidumo priklausomybės gerai koreliuoja su disertacijos 3 lentelėje pateikiamais duomenimis; tai patvirtina, kad kompozitai su tantalio užpildais gali būti efektyvūs užtikrinant radiacinę saugą. Antra vertus, kompozitų savybėms įtakos turėjo polimero pasirinkimas: didesne klampa pasižymintis UNSI polimeras (naudotas su tantalio) sudarė tankesnę terpę, lyginant su PDMS polimeru (naudotas su volframo junginiais), nes šio kompozito formavimo metu taikytas ultragarsinis metodas galimai neužtikrino visų maišymo metu kompozite susidariusių oro burbulų pašalinimo. Šis faktas leidžia paaiškinti sąlygiškai didelį skirtumą tarp eksperimentiniu būdu apskaičiuotų masinio silpimo koeficientų reikšmių PDMS + WO<sub>3</sub> ir UNSI + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kompozituose, nors teorinės masinio silpimo koeficiento vertės tiriamųjų energijų intervale (išskyrus 67,42–69,53 keV) yra beveik identiškos.

Rezultatai rodo (39 pav.), kad bendru atveju masinio silpimo koeficiento vertės didėja didėjant užpildo koncentracijai polimere, tačiau teorinės ir eksperimentinės masinio silpimo koeficiento vertės žymiai skiriasi. Taip yra todėl, kad *XCOM* modeliavimo programinis paketas vertina monochromatinės spinduliuotės silpimą medžiagoje, taikant siaurapluoštės apšvitos geometriją, t. y. praktiškai neįvertinant bandinio išorėje išsklaidytų fotonų įtakos ir sąveikos su medžiaga procesų. Aptariamo eksperimento metu buvo taikoma plataus pluošto apšvitos geometrija, kuri tikroviškiau atspindi fotonų sąveiką su medžiaga, nes taip įvertinamas ne tik fotonų energijos praradimas dėl fotoelektrinės sąveikos, bet ir Komptono sklaidos efektai, įskaitant bandinio išorėje išsklaidytų fotonų įtaką. Lyginant eksperimentinius ir teorinius rezultatus atsiranda galimybė įvertinti kaupimo faktorių  $B$  eksperimentiniams kompozitams (4 lentelė), kuris yra itin reikšmingas analizuojant fotonų sąveikos procesus kompozituose:



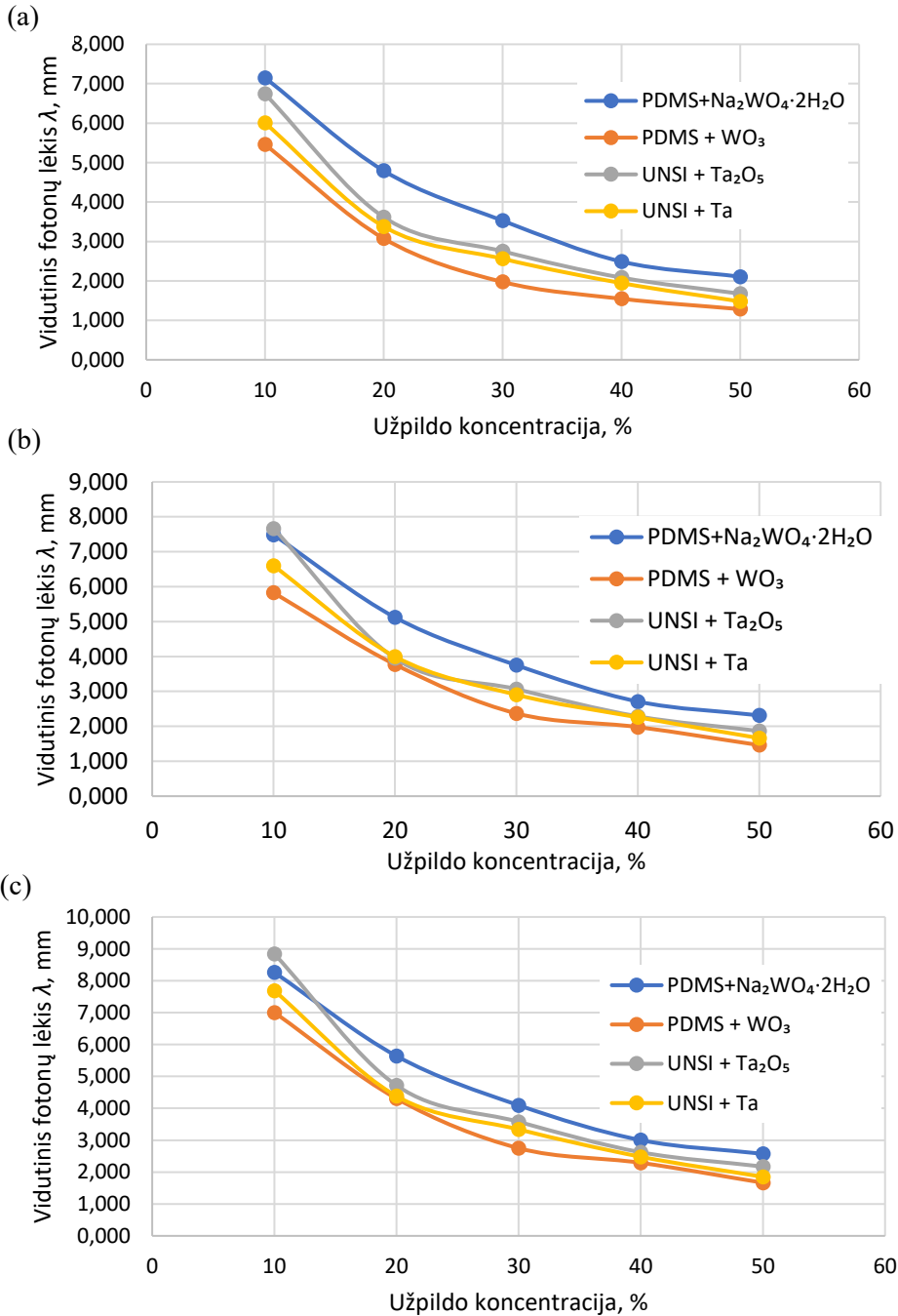
$$B = e^{(\mu_E - \mu_T)x}; \quad (29)$$

čia  $\mu_E$  – ilginis silpimo koeficientas, nustatytas naudojant eksperimentinius duomenis,  $\mu_T$  – ilginis silpimo koeficientas, nustatytas remiantis *XCOM* duomenų baze,  $x$  – bandinio, kuriame vyksta fotonų sąveika, storis.

**4 lentelė.** Eksperimentinių kompozitų bandinių kaupimo koeficiento  $B$  vertės

Bandinio kompozicija	Koncentracija, %	Kaupimo koeficientas $B$		
		83 kV	100 kV	121 kV
PDMS + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10	1,187	1,221	1,221
	20	1,239	1,316	1,338
	30	1,285	1,439	1,505
	40	1,451	1,691	1,796
	50	1,399	1,774	1,973
PDMS + WO <sub>3</sub>	10	1,250	1,293	1,258
	20	1,458	1,442	1,452
	30	1,803	1,834	1,836
	40	1,925	1,907	1,999
	50	1,863	2,413	2,691
UNSI + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	1,345	1,382	1,372
	20	1,716	1,935	1,867
	30	1,708	2,107	2,182
	40	1,750	2,568	2,883
	50	1,528	2,712	3,308
UNSI + Ta	10	1,368	1,454	1,439
	20	1,623	1,745	1,887
	30	1,498	1,934	2,135
	40	1,357	1,878	2,638
	50	1,149	2,354	3,497

Antra vertus, analizuojant 3 lentelėje pateiktus rezultatus, stebima bendra masinio silpimo koeficiento mažėjimo tendencija, didėjant fotonų energijai, kuri sietina su skirtingos energijos fotonų prasiskverbimu į medžiagą, sąveikos procesais ar tiesiog perėjimu per bandinį be sąveikos. Didesnės energijos fotonai gali prasiskverbti į medžiagą giliau arba gali pereiti per medžiagą, nedalyvaudami sąveikose su medžiagos elektronais. Per tam tikro storio medžiagą besiskverbiančių tam tikros energijos fotonų sąveikos tikimybę padeda įvertinti vidutinis fotonų lėkis medžiagoje (40 pav.).



**40 pav.** Fotonų lėkio medžiagoje priklausomybė nuo rentgeno vamzdžio greitinimo įtampos: (a) – fotonų lėkis esant 83 kV; (b) – fotonų lėkis esant 100 kV; (c) – fotonų lėkis esant 121 kV

Atsižvelgiant į tai, jog bandinių su tantalu storis yra ~4 mm, nustatyta, kad rentgeno spinduliuotės sugertis kompozituose, kurių sudėtyje yra tik 10 % užpildo (o kai kuriais atvejais ir 20 % užpildo), bus labai neefektyvi, nes vidutinis fotonų veikimo nuotolis yra didesnis negu bandinio storis.

Tikslingam jonizuojančiosios spinduliuotės skvarbos įvertinimui galima taip pat pritaikyti pusvertės sluoksnio storio (bandinio storis, kurio pakanka spinduliuotės intensyvumui sumažinti 2 kartus) skaičiavimus, kurie yra plačiai taikomi spindulinės medicinos praktikoje. Nustatyta, kad, didėjant jonizuojančiosios spinduliuotės energijai, dėl giliau į medžiagą prasiskverbiančių fotonų pusvertės sluoksnio storis didėja. Užpildo koncentracijos didinimas polimeriniame kompozite sąlygoja pusvertės sluoksnio storio mažėjimo tendencijas.

Įvertinus spinduliuotės pralaidumo koeficiento vertes buvo apskaičiuotas fotonų sugerties efektyvumas eksperimentiniuose kompozituose. 5 lentelėje pateikiamos sugerties efektyvumo vertės 50 % koncentracijos kompozitams.

**5 lentelė.** 50 % koncentracijos kompozitų rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumo vertės

Bandinio kompozicija	RPE, %		
	83 kV	100 kV	121 kV
PDMS + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	73,66	70,31	66,45
PDMS + WO <sub>3</sub>	86,54	82,80	78,68
UNSI + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	93,64	91,56	88,06
UNSI + Ta	94,78	92,79	90,56

#### 4.2.4. Polimerinių kompozitų lygiavertiškumo 0,25 mmPb tyrimas

Rentgeno fotonų sugerties efektyvumo polimeriniuose kompozituose skaičiavimų nepakanka. Norint įvertinti jų tinkamumą apsaugos nuo jonizuojančiosios spinduliuotės priemonių gamybai, kompozitai turi atitikti standartinį minimalų  $\geq 0,25$  mmPb ekvivalentiškumo švinui rodiklį.

Skaičiuojant švino ekvivalentą taikoma formulė

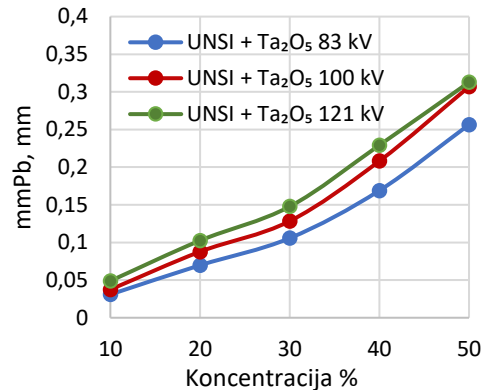
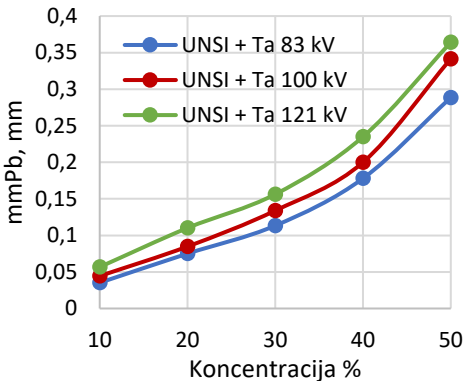
$$x = \frac{1}{\alpha\gamma} \ln \left( \frac{B_p^{-\gamma + \frac{\beta}{\alpha}}}{1 + \frac{\beta}{\alpha}} \right). \quad (27)$$

Specifinių koeficientų vertės randamos rekomendaciniuose dokumentuose (6 lentelė)[141].

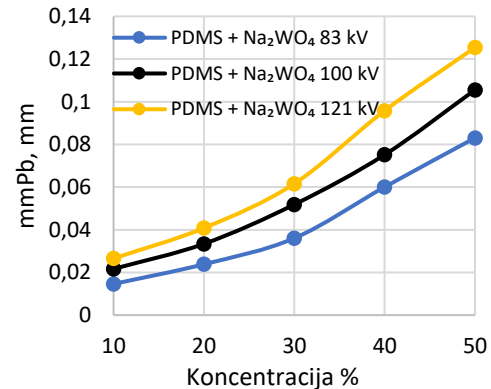
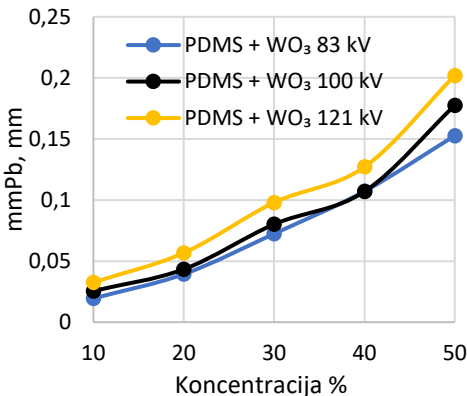
**6 lentelė.** Švino ekvivalento apskaičiavimui taikomų koeficientų vertės esant skirtingoms rentgenodiagnostinio aparato įtampos vertėms [141]

Įtampa, kV	Koeficientas $\alpha$	Koeficientas $\beta$	Koeficientas $\gamma$
40	11,168	34,299	0,360
60	6,955	24,871	0,420
81	3,924	21,401	0,726
100	2,506	15,272	0,755
121	2,243	8,681	0,577
141	1,974	5,892	0,394

Polimerinių kompozitų su skirtingais užpildais švino ekvivalento vertės esant skirtingoms fotonų energijos vertėms pateikiamos 41–42 paveiksluose.



**41 pav.** Polimerinio kompozito su tantalio užpildais švino ekvivalento priklausomybė nuo koncentracijos esant trimis skirtingoms energijos vertėms



**42 pav.** Polimerinio kompozito su volframo užpildais švino ekvivalento priklausomybė nuo koncentracijos esant skirtingai energijai

Švino ekvivalento vertės priklauso nuo medžiagos galėjimo stabdyti energingus fotonus. Kuo didesnis bandinio tankis ar storis, tuo efektyviau stabdoma spinduliuotė. Kadangi polimerinių kompozitų su volframo junginiais ir kompozitų su tantalio ar tantalio oksido užpildu tankiai skyrėsi nežymiai (žr. 1 lentelę), bandinių storis tapo

pagrindiniu parametru, darančiu įtaką fotonų sugerčiai medžiagoje. Tirti polimeriniai kompozitai su volframo užpildais neužtikrino spinduliuotės sugėrimo, atitinkančio 0,25 mmPb ekvivalentiškumo švinui reikalavimą, nes buvo per ploni (bandinių storis kito 2,3–2,8 mm pagal koncentraciją), o procentinė volframo masės dalis polimere su natrio volframato užpildu buvo per maža, kad galėtų efektyviai sugerti rentgeno fotonus.

Tirti polimeriniai kompozitai su tantalo ar tantalo junginių užpildais buvo storesni – bandinių storis svyravo 4,2–4,5 mm). Nustatyta (41 pav.), kad pasiekus 50 % tantalo oksido koncentraciją kompozite švino ekvivalento vertės buvo  $\geq 0,25$  mmPb visame analizuojamų energijų diapazone. Atitinkamai, 50 % koncentracijos tantalo kompozitai taip pat tenkino ekvivalentiškumo švinui sąlygą, o švino ekvivalento vertės kito nuo 0,288 mmPb (esant 83 keV rentgeno fotonų energijai) iki 0,364 mmPb (esant 121 keV energijai), tačiau grynas tantalas yra retai sutinkamas komercinis produktas.

Kaip jau minėta, medžiagos tankis itin reikšmingas charakterizuojant jos rentgenoabsorbcines savybes, nes fotonams iš mažų energijų intervalo sąveikaujant su medžiaga dominuoja fotoelektrinis efektas. 7 lentelėje pateikiamos 50 % koncentracijos polimerinių kompozitų fizinio ir paviršinio tankio vertės, kurios apskaičiuotos laikant, kad užpildo dalelės yra tolygiai pasiskirčiusios per bandinio tūrį.

**7 lentelė.** 50 % koncentracijos polimerinių kompozitų fizinis ir paviršinis tankis

Bandinio kompozicija	Kompozito tankis, g/cm <sup>3</sup>	Kompozito paviršinis tankis, g/cm <sup>2</sup>
PDMS + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1,614	0,472
PDMS + WO <sub>3</sub>	1,755	0,472
UNSI + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,719	0,794
UNSI + Ta	1,816	0,794

Naudojant polimerinius silikonus kaip matricas polimerinių kompozitų su metalo užpildais gamybai, medžiagų tankis yra nedidelis: net ir pridant 50 % užpildo, maksimalus bandinių tankis nesiekia 2 g/cm<sup>3</sup>. Ne mažiau svarbus parametras yra paviršinis tankis, kuris apibūdina vienetinę paviršiaus ploto masę. Gaminant individualias apsaugos priemones, kompozicinės medžiagos, saugančios nuo jonizuojančiosios spinduliuotės, yra sąlygiškai plonos, milimetrų eilės. Žinant, kiek kompozito kvadratiniais metrais reikia norint pasiūti individualią apsaugą ir koks yra paviršinis tankis, iš anksto galima įvertinti tokios apsauginės priemonės masę ir pritaikomumą. Siekiant pagaminti kuo ergonomiškesnę apsauginę priemonę, paviršiaus tankis turėtų būti kiek įmanoma mažesnis. Deja, polimerinių kompozitų su 50 % koncentracijos tantalo užpildais paviršinis tankis yra 0,794 g/cm<sup>2</sup>. Lyginant šį dydį su praktikoje naudojamų švinuotų apsauginių elementų, atitinkančių 0,25 mmPb reikalavimą, paviršinis tankis yra 0,372 g/cm<sup>2</sup>. Apsauginės prijuostės gamybai vidutiniškai reikia 1,2 m<sup>2</sup> kompozito, kuris sveria ~4,5 kg. Akivaizdu, kad net

sumažinus tantalio kiekį iki 46 % (užtikrinamas 0,25 mmPb ekvivalentiškumas) eksperimentiniame kompozite (dėl to jo paviršiaus tankis sumažėtų iki 0,74 g/cm<sup>2</sup>) apsauginė prijuostė svėrėtų 8,88 kg, o tai prasilenktų su ergonomikos reikalavimais.

Antra vertus, tarp visų šiame skyriuje aptartų kompozitų, UNSI + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pasižymi efektyviausia rentgeno fotonų sugertimi švino „aklojoje“ zonoje (pranašumas, lyginant su Pb), tenkina lygiavertiškumo 0,25 mmPb reikalavimą diagnostinių energijų intervale, todėl, nepaisant didelio paviršinio tankio, gali būti sėkmingai pritaikomas gaminant apsaugines (nepermatomas) širmas ar skydus, nes savo charakteristikomis prilygsta ar yra pranašesnis už komercinius produktus [142, 143].

### 4.3. Daugiasluoksnių polimerinių kompozitų radiacinės saugos savybių tyrimas

Yra žinoma [144–148], kad vykdant lengvų bešvinių radiacinei saugai skirtų polimerinių kompozitų paiešką individualiųjų radiacinės saugos priemonių gamybai, vis dažniau kaip tyrimo objektas pasirenkamos daugiasluoksnės struktūros, kurių kiekvieną atskirą sluoksnį sudaro polimeras ir skirtingi užpildai, pasižymintys efektyvia rentgeno fotonų sugertimi skirtinguose diagnostinės medicinos energijų intervalo ruožuose (40–141 keV).

Siekiant sukurti galimai lengvą, bešvinę polimerinę konstrukciją apsaugai nuo jonizuojančiosios spinduliuotės, kuri atitinka radiacinės saugos ir ergonominius reikalavimus, keliamus individualiosios apsaugos priemonėms, šiame darbe buvo formuojama daugiasluoksnė polimerinė struktūra, susidedanti iš 4 skirtingų plonasluoksnių (storis ~1 mm) elementų. Visų sluoksnių formavimui buvo naudojama polidimetilsiloksano (PDMS) matrica, užpildoma skirtingomis medžiagomis, kurių *K* sugerties smailė rentgeno fotonų atveju yra intervale tarp 20 keV ir 141 keV.

Tyrimas buvo atliekamas keliais etapais:

**I etape** parinktos medžiagos kompozito užpildams ir teoriškai apžvelgtos jų rentgenoabsorbcinės savybės medicininių diagnostinių energijų intervale (40–140 keV);

**II etape** buvo analizuojami fotonų sąveikos procesai atskiruose polimerinių kompozitų su skirtingais užpildais sluoksniuose;

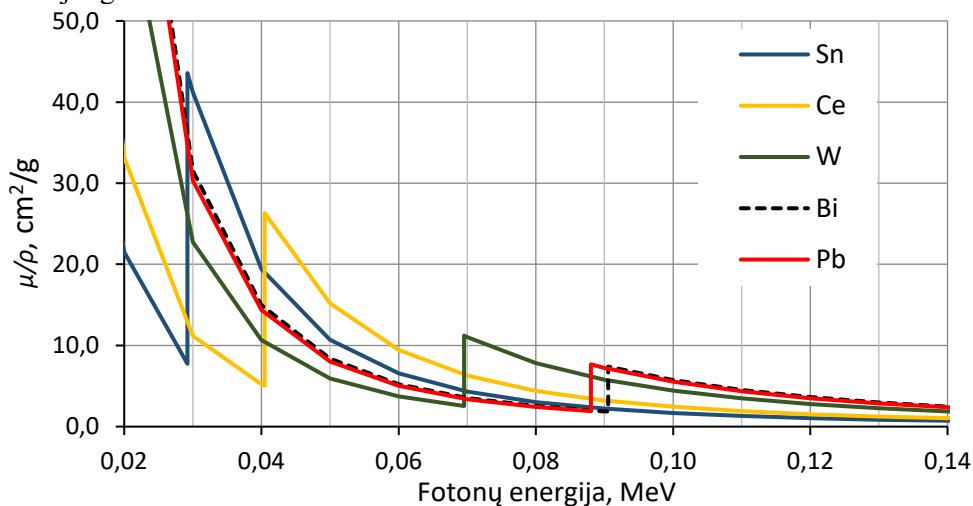
**III etape** buvo analizuojami fotonų sąveikos procesai kompleksiniame daugiasluoksniame kompozite.

#### 4.3.1. Plonasluoksnių polimerinių kompozitų – daugiasluoksnės struktūros elementų – parinkimas, formavimas ir charakterizavimas

Kaip polimerinio kompozito užpildai buvo pasirinktos medžiagos, turinčios bent vieną fotonų sugerties *K* smailę diagnostinių energijų intervale. Įvertinus rentgeno spinduliuotės silpimą fotonams sąveikaujant su šiomis medžiagomis, kaip galimi variantai buvo pasirinktos medžiagos / junginiai, turintys alavo (Sn, *Z* = 50, *E<sub>K</sub>* = 29,20 keV); cerio (Ce, *Z* = 58, *E<sub>K</sub>* = 40,44 keV); volframo (W, *Z* = 74, *E<sub>K</sub>* = 69,53 keV) ir bismuto (Bi, *Z* = 83, *E<sub>K</sub>* = 90,53 keV).

Modeliuojant gautos rentgeno spinduliuotės silpimo kreivės medžiagose, pasirinktose kaip užpildai polimeriniams kompozitams (43 pav.), rodo, kad medicininių diagnostinių energijų intervale daugiakomponenčiai kompozitai,

suformuoti iš šių medžiagų, bus pranašesni už plačiai naudojamus kompozitus su švino junginiais.



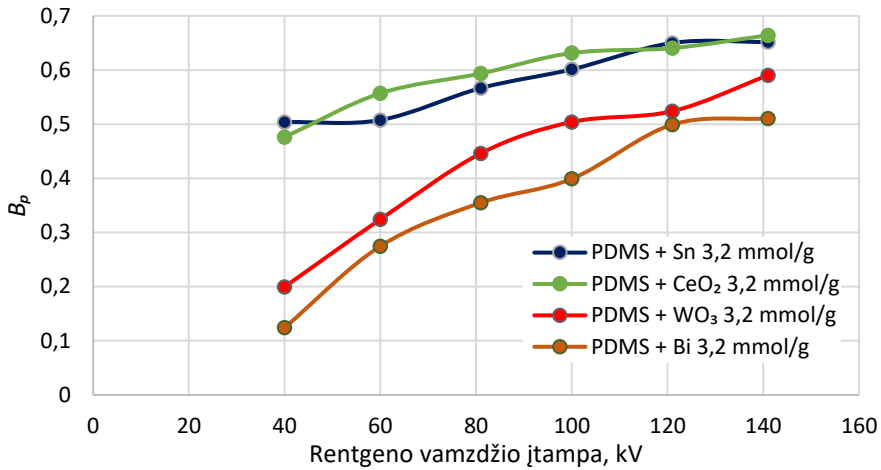
**43 pav.** Medžiagų, pasirinktų kaip užpildai polimeriniams kompozitams, rentgeno spinduliuotės silpimo kreivės (modeliuota naudojant *XCOM* programinį paketą). Pb kreivė pateikiama palyginimui

Analizuojant bandinių formavimo sąlygas svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad skirtingų sluoksnių kompozitų gamybai naudojant vienodas to paties metalo junginių mases, metalo procentinė dedamoji sluoksnyje skirsis. Šie skirtumai turi įtakos rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumui kompozituose su skirtingais metalo junginių užpildais. Pavyzdžiui, gaminant polimerinius kompozitus su tantalio ir volframo junginiais, buvo naudojamas vienodos masės natrio volframo ir tantalio oksido miltelių kiekis (žr. 4.2 poskyrį). Įmaišius šių junginių į polimerinio kompozito matricą, reikšmingiausi fotonų sugerties procesai yra Ta ir W, o štai nedidelio atominio skaičiaus natrio ( $Z = 11$ ) ir deguonies ( $Z = 8$ ) neturi didesnės įtakos fotonų sugerties procesams. Volframo procentinė dalis natrio volframate yra ~55 %, o tantalio dalis tantalio okside ~82 %. Taigi, analizuojant vienodos 50 % koncentracijos polimerinių kompozitų su natrio volframo ir tantalio oksido užpildais savybes, lyginamas 27,5 % volframo turintis kompozitas su 41 % tantalio turinčiu bandiniu.

Siekiant adekvačiai vertinti rentgeno spindulių silpimą tokiuose kompozituose, jų gamybai buvo panaudotos ne svorinės, o molialinės koncentracijos, kurios charakterizuoja medžiagos molių skaičių 1 kg tirpiklio. Toks bandinių gamybos būdas leidžia analizuoti fotonų sąveikos procesus skirtingose medžiagose su sąlygiškai vienodu molekulių skaičiumi. Šiame darbe buvo tiriami polimeriniai kompozitai su trijų molialinių koncentracijų 0,8; 1,6 ir 3,2 mmol/g užpildais.

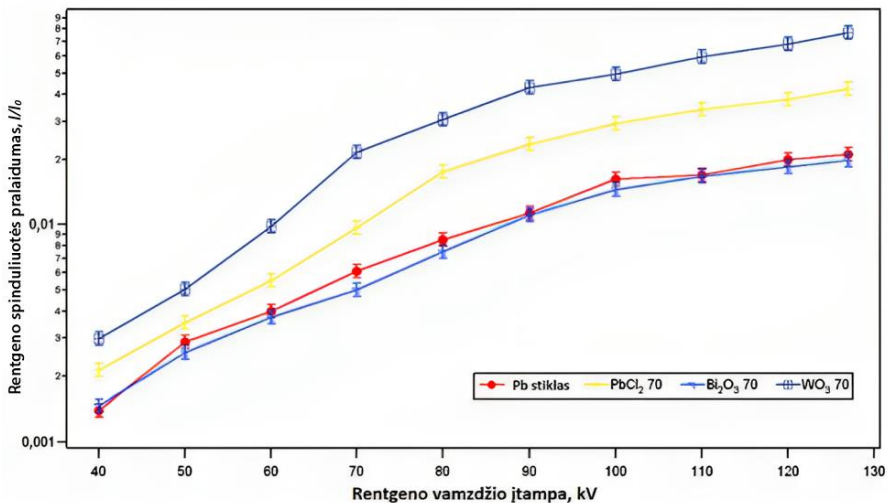
Rentgeno fotonų sugerties efektyvumas vienasluoksniuose kompozituose buvo testuojamas esant 40; 60; 81; 100; 121; 141 kV rentgeno vamzdžio įtampai pagal ankstesniame skyriuje aprašytą metodiką, t. y. buvo išmatuotos įėjimo (KERMA) bei išėjimo dozės ir nustatytas kompozito pralaidumas rentgeno spinduliuotei. Pralaidumo rentgeno spinduliuotei koeficientų verčių priklausomybė nuo fotonų energijos pateikiama 44 pav. o kitos aktualios polimerinių kompozitų sluoksnių

charakteristikos (storis, ilginis silpimo koeficientas, vidutinis fotonų lėkis ir pusvertės sluoksnio storis) pateiktos 8–10 lentelėse.



44 pav. Rentgeno spinduliuotės pralaidumo vertės esant skirtingai rentgeno vamzdžio įtampai

Palyginimui 45 paveiksle pateikiami Nurul Z. Noor Azman ir kt.[99] rezultatai, tiriant rentgeno spinduliuotės pralaidumą polimeriniuose kompozituose su WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei PbCl<sub>2</sub> užpildais ir švinuoto stiklo (56 % Pb) kompozituose.



45 pav. Polimerinių kompozitų, kurių sudėtyje yra 70 wt% PbCl<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei WO<sub>3</sub>, ir palyginimui švinuoto stiklo rentgeno spinduliuotės pralaidumas ( $I/I_0$ ) esant skirtingai rentgeno vamzdžio įtampai[99]

45 paveiksle autoriaus pateiktų polimerinių bandinių storis yra 8 mm, o švinuoto stiklo storis – 10 mm. Rentgeno spinduliuotės pralaidumo vertės, esant tokiems bandinių storiams ir didelėms užpildų koncentracijoms polimere (70 wt%), yra labai mažos. Esant 100 kV rentgeno vamzdžio įtampai, pralaidumo vertės svyruoja tarp 0,01 ir 0,05. Palyginimui, atlikus teorinius 3,2 mmol/g koncentracijos



moliolinių kompozitų spinduliuotės pralaidumo skaičiavimus, žinant bandinių slopinimo koeficientus, kai įtampa 100 kV, ir imant bandinių storį 8 mm, gautos spinduliuotės pralaidumo vertės svyruotų nuo 0,001 (3,2 mmol/g Bi kompozitui) iki 0,018 (3,2 mmol/g Sn kompozitui).

**8 lentelė.** Ilginio rentgeno spinduliuotės silpimo koeficiento polimeriniuose kompozituose vertės esant skirtingai energijai

Bandinio kompozicija	Metalo molialinė koncentracija, mmol/g	Bandinio storis, cm	Ilginis silpimo koeficientas, 1/cm					
			40 kV	60 kV	81 kV	100 kV	121 kV	141 kV
PDMS + Sn	0,8	0,099	2,571	2,322	1,939	1,743	1,570	1,433
	1,6	0,101	3,719	3,518	3,055	2,958	2,376	2,155
	3,2	0,102	6,719	6,646	5,568	4,988	4,223	4,196
PDMS + CeO <sub>2</sub>	0,8	0,100	2,631	1,842	1,476	1,654	1,655	1,501
	1,6	0,103	4,452	3,382	3,533	3,344	2,916	2,546
	3,2	0,107	6,935	5,469	4,873	4,297	4,164	3,825
PDMS + WO <sub>3</sub>	0,8	0,098	5,281	3,661	2,777	2,546	2,245	2,060
	1,6	0,101	8,555	5,955	5,710	4,143	3,588	3,084
	3,2	0,107	15,058	10,524	7,543	6,401	6,041	4,927
PDMS + Bi	0,8	0,100	5,947	3,988	3,509	2,927	2,320	2,299
	1,6	0,103	10,270	7,385	4,768	4,377	4,076	5,234
	3,2	0,105	19,853	12,304	9,864	8,748	6,615	6,399

**9 lentelė.** Vidutinis fotonų lėkis polimeriniuose kompozituose

Bandinio kompozicija	Metalo molialinė koncentracija, mmol/g	Vidutinis fotonu lėkis $\lambda$ , cm					
		40 kV	60 kV	81 kV	100 kV	121 kV	141 kV
PDMS + Sn	0,8	0,441	0,488	0,585	0,650	0,722	0,791
	1,6	0,327	0,346	0,398	0,411	0,512	0,564
	3,2	0,204	0,206	0,246	0,275	0,325	0,327
PDMS + CeO <sub>2</sub>	0,8	0,445	0,636	0,793	0,708	0,708	0,780
	1,6	0,289	0,380	0,364	0,385	0,441	0,506
	3,2	0,217	0,275	0,309	0,350	0,362	0,394
PDMS + WO <sub>3</sub>	0,8	0,230	0,331	0,437	0,476	0,540	0,588
	1,6	0,160	0,229	0,239	0,329	0,380	0,443
	3,2	0,110	0,157	0,219	0,258	0,273	0,335
PDMS + Bi	0,8	0,202	0,302	0,343	0,411	0,519	0,524
	1,6	0,132	0,183	0,284	0,309	0,332	0,258
	3,2	0,082	0,133	0,166	0,187	0,247	0,256

**10 lentelė.** Polimerinių kompozitų pusvertės sluoksnio storio priklausomybė nuo fotonų energijos ir metalo užpildo molialinės koncentracijos

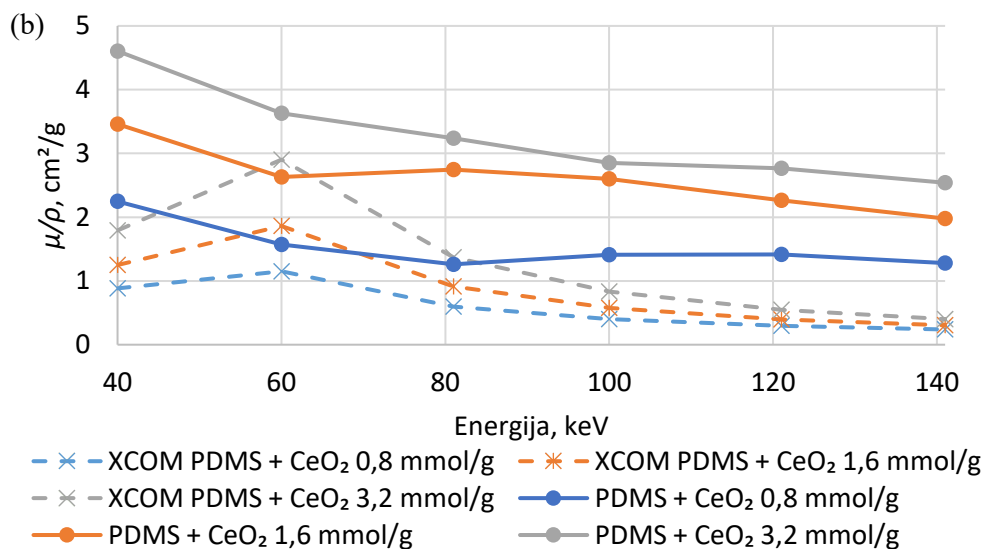
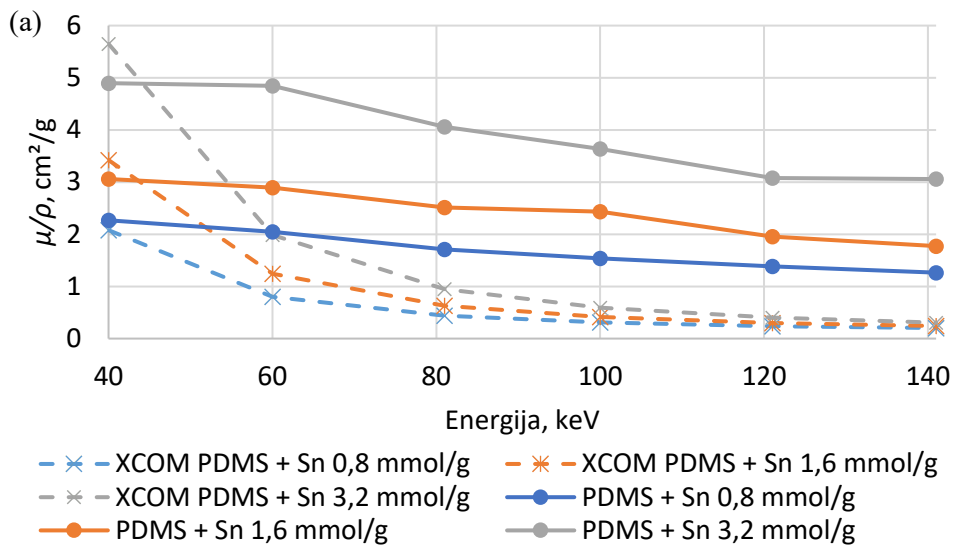
Bandinio kompozicija	Metalo molialinė koncentracija, mmol/g	HVL, cm					
		40 kV	60 kV	81 kV	100 kV	121 kV	141 kV
PDMS + Sn	0,8	0,270	0,298	0,357	0,398	0,442	0,484
	1,6	0,186	0,197	0,227	0,234	0,292	0,322
	3,2	0,103	0,104	0,124	0,139	0,164	0,165
PDMS + CeO <sub>2</sub>	0,8	0,263	0,376	0,470	0,419	0,419	0,462
	1,6	0,156	0,205	0,196	0,207	0,238	0,272
	3,2	0,100	0,127	0,142	0,161	0,166	0,181
PDMS + WO <sub>3</sub>	0,8	0,131	0,189	0,250	0,272	0,309	0,336
	1,6	0,081	0,116	0,121	0,167	0,193	0,225
	3,2	0,046	0,066	0,092	0,108	0,115	0,141
PDMS + Bi	0,8	0,117	0,174	0,198	0,237	0,299	0,301
	1,6	0,067	0,094	0,145	0,158	0,170	0,132
	3,2	0,035	0,056	0,070	0,079	0,105	0,108

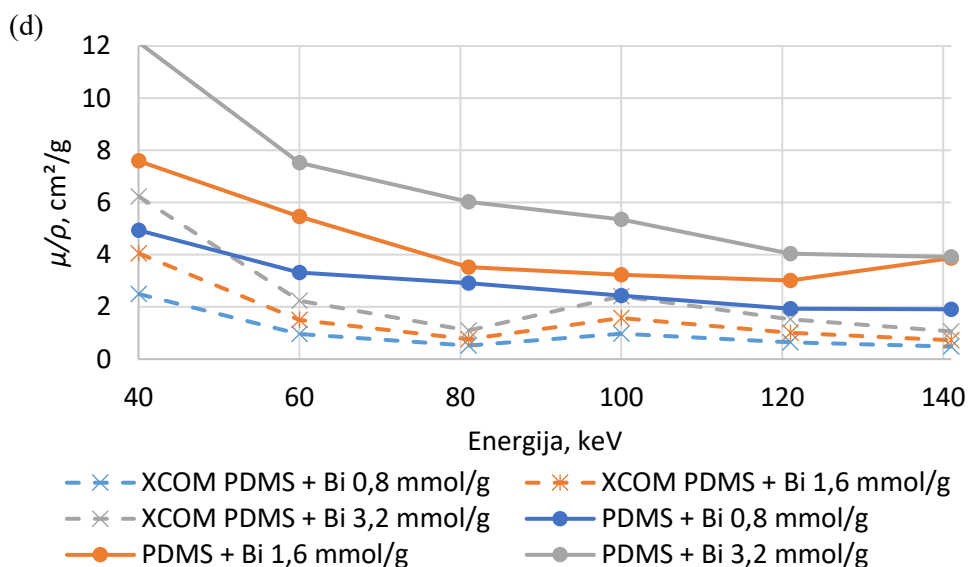
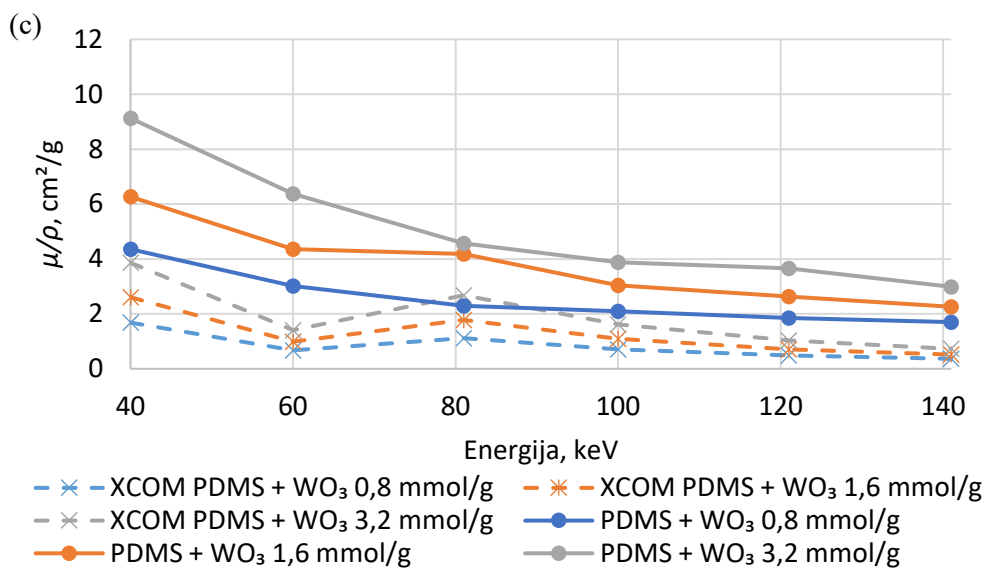
Lentelių duomenys yra svarbūs vertinant fotonų sugerties efektyvumą tiek atskiruose sluoksniuose, tiek bendrame daugiasluoksniame kompozite, kuriame sluoksniai sudėlioti tam tikru eiliškumu. Antra vertus, žinant, jog daugiasluoksnio kompozito storis yra ~ 4 mm, numatant sluoksnių eiliškumą ypač svarbu įsitikinti, ar atskirų sluoksnių storiai, kurie pateikti 8 lentelėje (tiriamuoju atveju >1 mm) lyginant su vidutiniu fotonų lėkiu, yra tiek adekvatūs, kad kiekviename sluoksnyje galėtų vykti tam tikros energijos fotonų sąveikos procesai. Pateiktos ilginio silpimo koeficiento vertės (8 lentelė) yra svarbios norint įvertinti pagamintų bandinių rentgeno absorbcines savybes, kadangi šis koeficientas nusako fotonų sąveikos su medžiaga tikimybę vienetiniame prasiskverbimo kelyje. Apskaičiuotos vertės rodo, jog didinant rentgeno vamzdžio įtampą nuo 40 kV iki 141 kV, ilginio silpimo koeficientų vertės visuose sluoksniuose mažėja; tai patvirtina teoriją, jog didesnės energijos fotonai turi mažesnę tikimybę sąveikauti su medžiaga. Tačiau vien iš ilginio silpimo koeficiento verčių nusakyti, ar pagaminti bandiniai veiksmingai stabdo spinduliuotę, sudėtinga. Atlikti vidutinio fotonų lėkio skaičiavimai (9 lentelė) rodo, į kokią gylį medžiagoje nukeliauja fotonas iki sąveikos. Didėjanti fotonų energija lemia didėjančias vidutinio fotonų lėkio vertes, kadangi mažėja sąveikos tikimybė. Visos vidutinio fotonų lėkio vertės, lyginant su bandinių storiais (8 lentelė), yra didesnės, išskyrus 3,2 mmol/g Bi užpildu praturtinto bandinio, esant 40 kV rentgeno vamzdžio įtampai. Apskaičiuotas vidutinis fotonų lėkis 0,082 cm, o bandinio storis 0,105 cm. Tai reiškia, jog didelė fotonų dalis turėtų sąveikauti su bandiniu, tačiau kokia dalis spinduliuotės praeis, įvertinti sudėtinga. Atsižvelgiant į ilginio silpimo koeficiento vertes, apskaičiuoti

bandinių pusvertės sluoksnio storiai (10 lentelė), kurie parodo, kokio storio reikia susilpninti spinduliuotę dvigubai. Analizuojant *HVL* lentelės duomenis lengviau išsivaizduoti bandinių rentgeno spinduliuotės silpimo savybes. Ilginis silpimo koeficientas nusako fotonų tikimybę sąveikauti su medžiaga, o *HVL* parodo, kokio storio reikia bandinio, norint sustabdyti pusę į jį kritusios spinduliuotės. Atsižvelgiant į naudotų medžiagų sudėtį, koncentracijas ir apskaičiuotas *HVL* vertes galima pagaminti medžiagas, kurios atitiktų norimą jonizuojančiosios spinduliuotės slopinimo savybes.

Remiantis pusvertės sluoksnio storio priklausomybės nuo fotonų energijos rezultatais (10 lentelė) galima teigti, kad kaip pirmąjį fotonų sąveikos sluoksnį pasirinkus kompozitą su 3,2 mmol/g Bi užpildu, energijų intervale (40–141 keV) būtų užtikrinama efektyviausia fotonų sugertis bendrame kompozite. Esant 121 kV rentgeno vamzdžio įtampai, polimerinis kompozitas su 3,2 mmol/g Bi užpildu sulaiko 50 % krintančios spinduliuotės, kai bandinio storis yra 0,105 cm (sutampa su pagaminto bandinio storium).

Dar viena svarbi charakteristika, tiksliausiai įvertinanti spinduliuotės silpimo sąsajas su medžiagoje vykstančiais specifiniais sąveikos procesais (sąveikos procesų tikimybę) yra masinis silpimo koeficientas. Jis charakterizuoja ne tik išskirtinę fotonų sugertį esant energijos vertėms, artimoms taikinio atomų vidinės orbitos elektronų ryšio energijai (*K* sugerties smailės), bet ir leidžia įvertinti bendrą fotonų energijos praradimo procesą analizuojamų energijų diapazone. 46 paveiksle pateikiami masinio silpimo koeficiento pokyčiai kiekvieno sluoksnio kompozitui energijų intervale 40–141 keV.





**46 pav.** Vienasluoksnių polimerinių kompozitų masinių silpimo koeficientų priklausomybė nuo jonizuojančiosios spinduliuotės energijos: (a) – bandiniai su alavo dalelėmis; (b) – bandiniai su cerio dalelėmis; (c) – bandiniai su volframo dalelėmis; (d) – bandiniai su bismuto dalelėmis

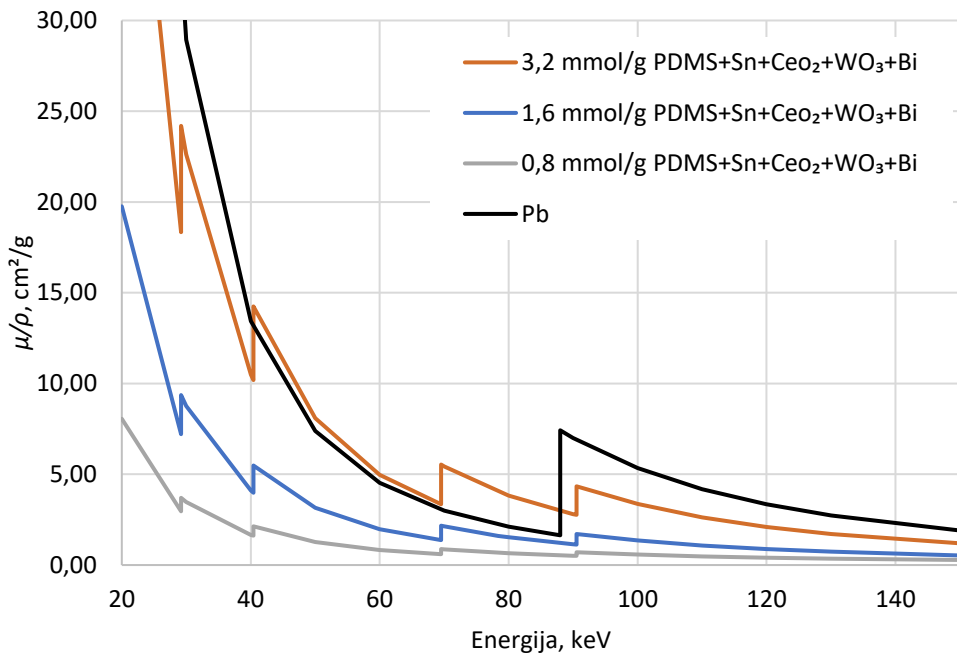
Atkreiptinas dėmesys, kad tyrimas buvo atliekamas su rentgeno aparato įtampas vertėmis, kurios būdingos diagnostinių procedūrų vykdymui, o ne su kompozitų užpildams būdingų  $K$  sugerties smailių energijos vertėmis. Tai atsispindi 46 paveiksle pateiktoje grafinėje medžiagoje: stebimi nedideli teorinių masinio silpimo koeficiento verčių padidėjimai (sąveikos procesų suintensyvėjimas medžiagoje) esant artimiausioms tyrime vertintoms fotonų energijos vertėms, kurios didesnės už

medžiagos teorinės  $K$  smailės energiją. Kaip ir vienasluoksnių kompozitų atveju, teorinės ir praktinės masinio silpimo koeficientų vertės skiriasi dėl to, kad eksperimentiniais duomenimis įvertinamas ir kaupimo koeficientas, sąlygotas sklaidos procesų medžiagoje, kai apšvitai taikoma plataus pluošto geometrija. Mažėjančių eksperimentinio masinio silpimo koeficiento verčių tendencija didėjant fotonų energijai buvo aptarta ir kitų autorių darbuose, kuriuose diagnostinių rentgeno spinduliuotės energijų intervale (rentgeno vamzdžio įtampa iki 120 kV) buvo tyrinėjamos epoksidinės dervos, polimeriniai kompozitai su Bi/W ir Bi/WO<sub>3</sub> užpildais bei polianilino kompozitai, praturtinti W–Bi–Sn užpildais[149–151].

#### **4.3.2. Daugiakomponenčių polimerinių kompozitų rentgenoabsorbicinių savybių tyrimas**

Kaip parodyta 3.2 poskyryje, polimeriniai kompozitai su adekvačiai parinktomis sunkiųjų elementų užpildų koncentracijomis gali būti sėkmingai naudojami kuriant ir rentgeno apsaugines konstrukcijas, tačiau dėl didelio paviršinio tankio gaminiai yra sunkūs ir netenkina ergonominių reikalavimų. Siekiant sumažinti bendrą kompozito masę, nepakeičiant radiacinės saugos savybių, tokių kompozitų gamybai siūloma naudoti daugiakomponenčius užpildus. Komplektuojant medžiagas užpildams, atsižvelgiama į fotonų sugerties pasirenkamoje medžiagoje ypatumus. Tas ypač svarbu užtikrinant individo apsaugą nuo nedidelių energijų (40–140 keV) rentgeno fotonų spinduliuotės, kadangi pagrindiniai procesai, vykstantys šiame energijų intervale, yra fotoefektas (tiesioginis fotonų sugėrimas sąveikos su medžiaga metu) ir Komptono spinduliuotė. Kaip jau minėta 3.3.1 skyrelyje, kiekvieno kompleksinio kompozito gamybai kaip užpildai buvo pasirinkti tos pačios molialinės koncentracijos Sn, Ce, W ir Bi junginiai.

Naudojantis *NIST* duomenų baze ir *XCOM* modeliavimo programiniu paketu, buvo patikrintas PDMS polimero, užpildyto šių elementų mišiniu, efektyvumas sugeriant energingus fotonus (47 pav.).

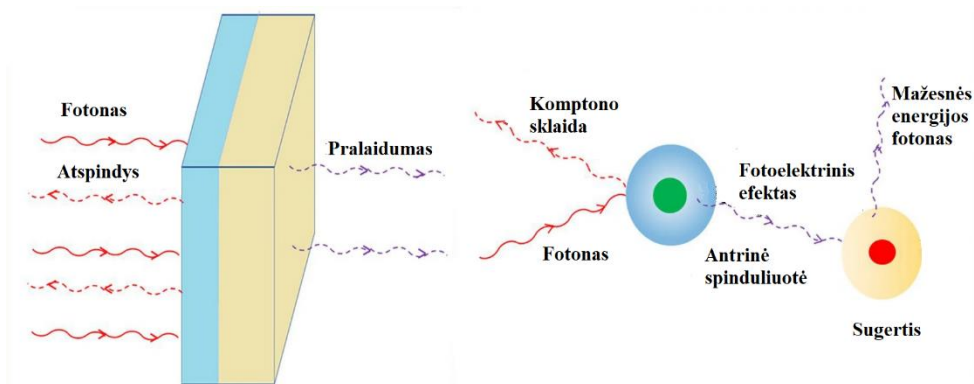


**47 pav.** Teorinė polimerinio kompozito, užpildyto pasirinktų medžiagų mišiniu, masinio silpimo koeficiento priklausomybė nuo fotonų energijos. Pb kreivė pateikiama palyginimui

Analizuojant naujo polimerinio kompozito su pasiūlyto elementų mišinio užpildu masinio silpimo koeficiento priklausomybę nuo fotonų energijos, buvo nustatyta, jog toks kompozitas efektyviau nei švinas sugertų rentgeno fotonus energijų intervale nuo 40,44 keV (energija atitinka cerio charakteringąją  $K$  sugerties smailę) iki 88,01 keV (energija, atitinkanti švino  $K$  sugerties smailę), todėl galėtų būti panaudotas individualiųjų rentgeno apsauginių priemonių gamyboje.

Tačiau būtina pabrėžti, kad  $XCOM$  modeliavimas yra pritaikytas siaurapluoštei monoenergetinės fotonų spinduliuotės geometrijai, kurioje nevertinamas fotonų kaupimasis dėl Komptono sklaidos. Be to, realiomis sąlygomis dažnai susiduriama su kompozito homogeniškumo (tolygaus įvairių medžiagų dalelių pasiskirstymo per polimero tūrį) problema[152]. Efektyvesnis šios problemos sprendimas – daugiasluoksnio polimero konstravimas, kai kiekvienas sluoksnis formuojamas naudojant tą patį polimerą, į kurį įmaišomas vienos iš pasirinktų medžiagų užpildas[94, 153].

Yra labai nedaug publikacijų[154, 155], kuriose analizuojama sluoksnių su skirtingais užpildais eiliškumo įtaka rentgeno fotonų sugerties savybėms daugiasluoksniame kompozite. Pateikiama informacija yra labai kontraversiška. Taip yra todėl, kad energingiems fotonams prasiskverbus per vieną sluoksnį, dalis fotonų sugeriami fotoelektrinės sąveikos metu, kiti fotonai gali prasiskverbti per sluoksnį nedalyvaudami sąveikoje, dar kita dalis reprezentuoja sluoksnyje išsklaidytus, bet dar turinčius pakankamai energijos, fotonus (48 pav.).



48 pav. Sąveikos procesų iliustracija sluoksniuotoje struktūroje[156]

Rentgeno spinduliuotei sąveikaujant su pirmuoju sluoksniu, dalis fotonų išsklaidoma (Komptono sklaida), dalis fotonų energijos yra sugerama dėl pasireiškiančio fotoefekto, o dalis fotonų kerta sluoksnį nepatirdami sąveikos. Fotonų srautui kirtus sluoksnį, bendras jo intensyvumas sumažėja, tačiau „išfiltravus“ mažų energijų fotonus (riba – sluoksnio  $K$  smailės energija), vidutinė fotonų srauto energija padidėja. Kiekviename tolesniame sluoksnyje sąveikas patiria ankstesniame sluoksnyje išsklaidyti mažesnės energijos fotonai ir per ankstesnį sluoksnį be sąveikos perėję pirminio srauto fotonai, kurių dalis yra išsklaidoma, o kita dalis – nepatiria sąveikos ir antrajame sluoksnyje. Procesas sluoksnis po sluoksnio kartojasi tol, kol likusi nesąveikavusių su medžiaga fotonų dalis išlekia iš polimerinės konstrukcijos, kurioje gali būti registruojama.

Dėl aprašytų fotonų sąveikos daugiasluoksniame kompozite ypatumų, sluoksnių eiliškumas turi įtakos rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumui. Kaip jau minėta, fotolektrinė sugertis (fotolektrinės sąveikos tikimybė) yra proporcinga elemento atominiam skaičiui  $Z^4$ , tačiau sluoksnius sudarančių kompozitų sudėtis yra daugiakomponentė. Kadangi rentgeno spinduliuotė, kaip jau minėta, yra polichromatinė, polimeriniai kompozitai veikia kaip filtrai. Jei rentgeno spinduliuotės fotonai pirmiausia sąveikautų su alavo turinčiu sluoksniu, būtų efektyviai sugeriami mažesnės energijos fotonai (iki 40 keV). Tačiau problema yra didesnės energijos (nuo 100 keV) fotonai. Didesnės energijos fotonų sąveikos su mažesnio atominio skaičiaus sluoksniu tikimybė yra maža, fotonai pereina sluoksnį nesąveikaudami arba išsklaidomi Komptono sklaidos, tik iš dalies sumažindami savo energiją. Didelio atominio skaičiaus užpildo (Bi) turintis sluoksnis efektyviau sugeria didesnės energijos (nuo 90 keV) fotonus nei mažo atominio skaičiaus užpildo sluoksniai (Sn, Ce). Rentgeno spinduliuotė praeidama bismuto turinčių sluoksnį dėl fotoefekto praranda dalį energijos (sumažėja didelės energijos fotonų) ir dėl Komptono sklaidos pasikeičia spinduliuotės spektras (padidėja mažesnės energijos fotonų). Sumažėjus spinduliuotės energijai, padidėja fotonų sąveikos efektų tikimybė su mažesnio atominio skaičiaus užpildo turinčiu sluoksniu.

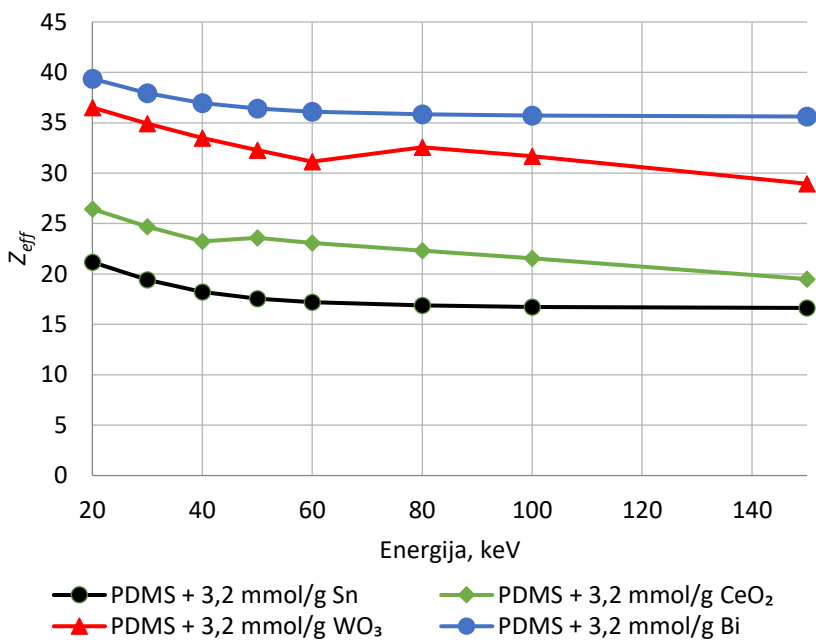
Norint įvertinti rentgeno fotonų sugerties efektyvumą sluoksnyje, buvo suskaičiuoti kompozito efektingiausi atominiai eilės numeriai (žr. 10 formulę), kurie priklauso nuo medžiagos atominio eilės numerio, medžiagos kiekio kompozite ir



fotonų energijos. Šiame darbe naudotų polimerinių kompozitų su skirtingais užpildais atominių eilės numerių priklausomybės nuo užpildo ir jo kiekio kompozite pateikiamos 11 lentelėje, o kiekvieno iš suformuotų sluoksnių  $Z_{eff}$  priklausomybės nuo energijos palyginimas pasirinkus didžiausią – 3,2 mmol/g – kompozito užpildo koncentraciją pristatomas 49 paveiksle.

**11 lentelė.** Polimerinių kompozitų su skirtingais užpildais atominių eilės numerių priklausomybės nuo užpildo ir jo kiekio kompozite

Bandinio kompozicija	Metalo molialinė koncentracija, mmol/g	$Z_{eff}$					
		40 kV	60 kV	81 kV	100 kV	121 kV	141 kV
PDMS + Sn	0,8	9,99	8,70	8,29	8,12	8,05	8,00
	1,6	13,09	11,90	11,52	11,36	11,30	11,25
	3,2	18,22	17,20	16,87	16,74	16,69	16,64
PDMS + CeO <sub>2</sub>	0,8	11,96	10,99	10,42	10,04	9,70	9,38
	1,6	16,53	15,89	15,24	14,71	14,16	13,63
	3,2	23,22	23,08	22,31	21,56	20,69	19,86
PDMS + WO <sub>3</sub>	0,8	16,19	14,43	14,68	14,23	13,76	13,32
	1,6	23,52	21,50	22,26	21,62	20,86	20,14
	3,2	33,49	31,13	32,59	31,68	30,53	29,43
PDMS + Bi	0,8	17,16	15,95	15,56	15,40	15,34	15,28
	1,6	25,41	24,35	24,01	23,87	23,82	23,77
	3,2	36,95	36,10	35,83	35,72	35,68	35,64



**49 pav.** Didžiausios molialinės koncentracijos bandinių efektinių atominių numerių palyginimas esant skirtingoms energijos vėrtėms

Rezultatai rodo, kad didžiausiu  $Z_{eff}$  pasižymi kompozitas su bismuto užpildu, o mažiausiu – kompozitas, kurio sudėtyje yra alavo. Didėjant fotonų energijai visų sluoksnių kompozitų  $Z_{eff}$  nuosaikiai mažėja. Kitų autorių darbuose, kuriuose pristatomi  $Z_{eff}$  modeliavimo radiacinės saugos medžiagose rezultatai, gauti naudojant MCNPX ir WinXCOM programinį paketą [153, 155], pateikiama kontraversiška informacija: Y. Elmanhroug ir kt. [155] darbe, kuriame nagrinėjami boruoti polimerai, didėjant energijai nuo 100 keV iki 1 MeV  $Z_{eff}$  mažėja, o E. Kavaz ir kt. [153] darbe, kuriame nagrinėjami polimerai su  $20\text{BaO}-(20-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-x\text{CeO}_2$  užpildais, tame pačiame energijų intervale  $Z_{eff}$  didėja. Beje, E. Kavaz ir kt. [153] darbe nurodyta, kad esant ~90 keV energijai stebimas nedidelis  $Z_{eff}$  verčių šuoliukas, kuris sietinas su bismuto ( $K$  elektronų sluoksnio) dedamąja kompozite. Keista, kad paprastai tikslūs Monte Karlo modeliavimo rezultatai neparodė  $Z_{eff}$  pokyčių, sietinų su kitomis dedamosiomis. 49 paveiksle pristatomose kreivėse ryškiai matomas šuoliškas  $Z_{eff}$  padidėjimas dviejų komponentų – cerio ir volframo – atveju. Kitų dviejų komponentų – Sn ir Bi – atveju toks padidėjimas neužfiksuotas arba buvo labai mažas. Taip yra todėl, kad mūsų matavimai buvo atliekami su medicininei diagnostikai būdingomis energijos vėrtėmis, o ne su užpildų elementų charakteringosiomis  $K$  sugerties smailių energijos vėrtėmis.

Įvertinus polimerinių sluoksnių su skirtingų metalų užpildais efektinių eilės numerių išsidėstymą 49 paveiksle ir faktą, jog didelio eilės numerio medžiagoje fotonų fotoelektrinės sąveikos su medžiaga tikimybė yra didžiausia, formuojant daugiasluksnį kompozitą buvo laikomasi tokio eiliškumo: I (viršutinis) sluoksnis –

Bi kompozitas, II sluoksnis – W kompozitas, III sluoksnis – Ce kompozitas ir IV (apatinis) sluoksnis – Sn kompozitas.

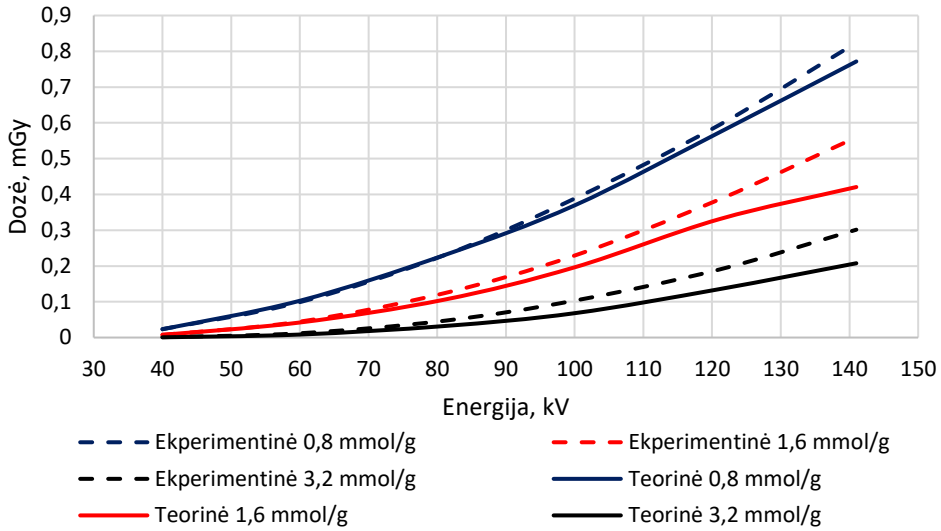
Įvertinus, kad rentgeno spinduliuotė yra įvairiaenergė, spinduliuotei skverbiantis pro pirmąjį, bismuto, sluoksnį egzistuoja didžiausia tikimybė, jog vyks fotonų sąveikos su medžiaga procesai, kurių metu bus sugerti ar išsklaidyti didžiausių energijų fotonai. Išsklaidyti, mažesnės energijos fotonai kartu su sąveikos nepatyrusiais fotonais dalyvaus energijos sugerties procesuose antrajame sluoksnyje, ir t. t. Vykstant fotonų sugerčiai pagal įvardintą schemą, spinduliuotės sąveikos su medžiaga tikimybė yra efektyvi visuose sluoksniuose.

Remiantis šios disertacijos 2 skyriuje aptarta fotonų silpimo daugiasluoksnėse struktūrose teorija, buvo modeliuojamos daugiasluoksnių bandinių, aprašytų 2.4 poskyryje, rentgenoabsorbcinės charakteristikos. Teoriniam modeliavimui daroma prielaida, kad fotonų sklaidos procesai sandūroje tarp sluoksnių bus nežymūs, o bendrasis kaupimo koeficientas siaurapluoščio fotonų srauto atveju  $B = 1$ . Gauti teoriniai ( $T$ ) rezultatai buvo lyginami su eksperimentiškai ( $E$ ) išmatuotomis vertėmis (12 lentelė).

**12 lentelė.** Apskaičiuotų ir eksperimentiškai išmatuotų daugiasluoksnio kompozito išėjimo dozių vertės esant skirtingai energijai

Energija, kV	<i>KERMA</i> , mGy		Išėjimo dozė, mGy		
			0,8 mmol/g	1,6 mmol/g	3,2 mmol/g
40	0,1194	<i>T</i>	0,0234	0,0076	0,0007
		<i>E</i>	0,0235	0,0076	0,0011
60	0,3318	<i>T</i>	0,1028	0,0420	0,0084
		<i>E</i>	0,0989	0,0445	0,0120
81	0,6028	<i>T</i>	0,2302	0,1058	0,0321
		<i>E</i>	0,2298	0,1238	0,0468
100	0,8909	<i>T</i>	0,3694	0,1963	0,0680
		<i>E</i>	0,3884	0,2292	0,1033
121	1,2408	<i>T</i>	0,5728	0,3306	0,1351
		<i>E</i>	0,5935	0,3855	0,1898
141	1,5913	<i>T</i>	0,7716	0,4207	0,2077
		<i>E</i>	0,8240	0,5597	0,3014

Nustatyta, jog didėjant polimerinių kompozitų užpildų koncentracijai, skirtumas tarp teoriškai apskaičiuotų ir eksperimentiškai išmatuotų išėjimo dozės verčių didėja. Atsižvelgiant į tai, jog matavimai buvo atliekami su rentgenodiagnostiniu aparatu, kuris generuoja įvairiaenergę spinduliuotę, didinant įtampą sugeneruojama vis didesnė dalis mažų energijos fotonų, o tai didina išsklaidytos spinduliuotės tikimybę. Modeliavimo rezultatai neatspindi realios fotonų sugerties daugiasluoksniame kompozite, todėl teorinės ir eksperimentinės išėjimo dozių priklausomybės nuo energijos kreivės skiriasi, tai ypač išryškėja didėjant fotonų energijai (50 pav.).



**50 pav.** Eksperimentinių ir teorinių daugiasluoksnio kompozito išėjimo dozių priklausomybė nuo energijos

Atsižvelgiant į teorinių ir eksperimentinių išėjimo dozių skirtumus, standartinė spinduliuotės silpimo išraiška fotonams prasiskverbus pro keturių sluoksnių kompozitą papildoma efektyviu kaupimo koeficientu, kuriuo įvertinamas spinduliuotės silpimas kiekviename sluoksnyje:

$$I_4 = B_{eff} \cdot I_0 \cdot e^{-(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \mu_3 x_3 + \mu_4 x_4)}; \quad (30)$$

$$B_{eff} = B_1 \cdot B_2 \cdot B_3 \cdot B_4. \quad (31)$$

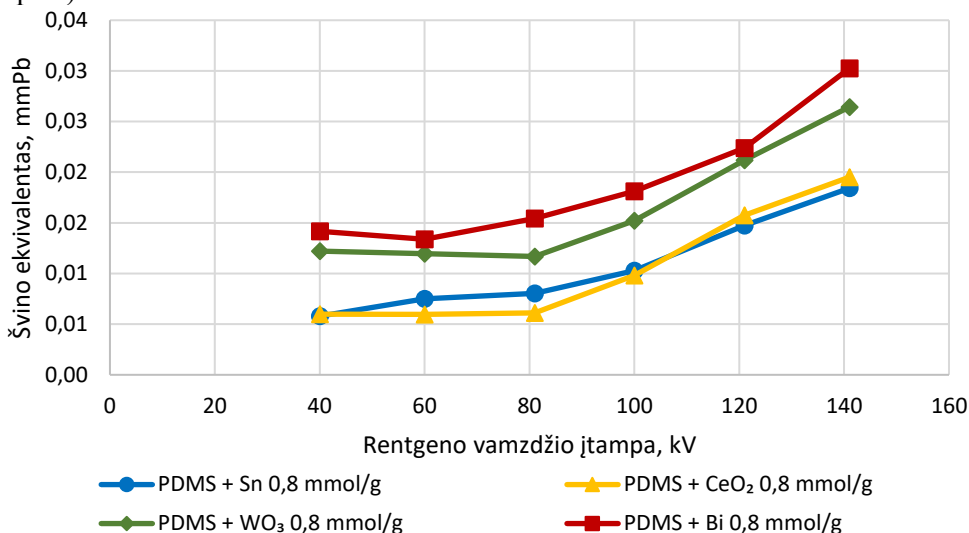
Apskaičiuotos kaupimo koeficientų reikšmės daugiasluoksniam polimeriniam kompozitui su skirtingais užpildais pateikiamos 13 lentelėje.

**13 lentelė.** Efektyviojo kaupimo koeficiento vertės

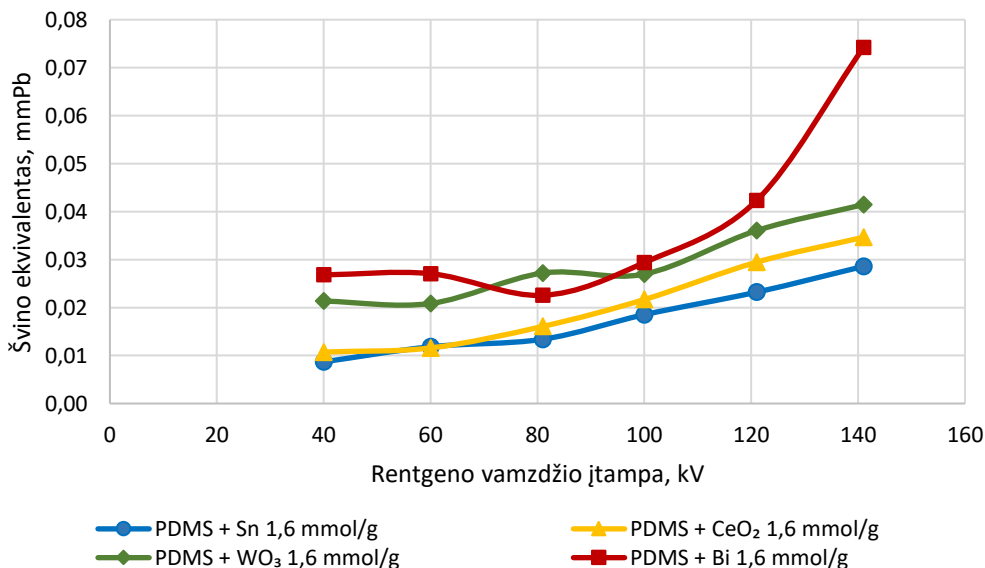
Koncentracija, mmol/g	Efektyvusis kaupimo koeficientas, $B_{eff}$					
	40 kV	60 kV	81 kV	100 kV	121 kV	141 kV
0,8	1,005	0,962	0,999	1,051	1,036	1,068
1,6	0,999	1,058	1,171	1,167	1,166	1,330
3,2	1,543	1,434	1,459	1,518	1,405	1,452

Panašūs rezultatai gaunami pritaikius disertacijos teorinėje dalyje pateikiamas sąsajas (23–24 formulės) tarp nedidelių energijų (40–141 keV) fotonų sugerties procesų modeliavimo daugiasluoksniuose polimerinių kompozitų struktūrose ir kaupimo faktoriaus  $B$  parinkimo struktūrai, taikant atskirų kompozitų sluoksnių kaupimo koeficientus, tačiau mūsų nustatyti efektyviai kaupimo koeficientai yra 6–10 % tikslesni, nes paremti eksperimentinių tyrimų duomenimis.

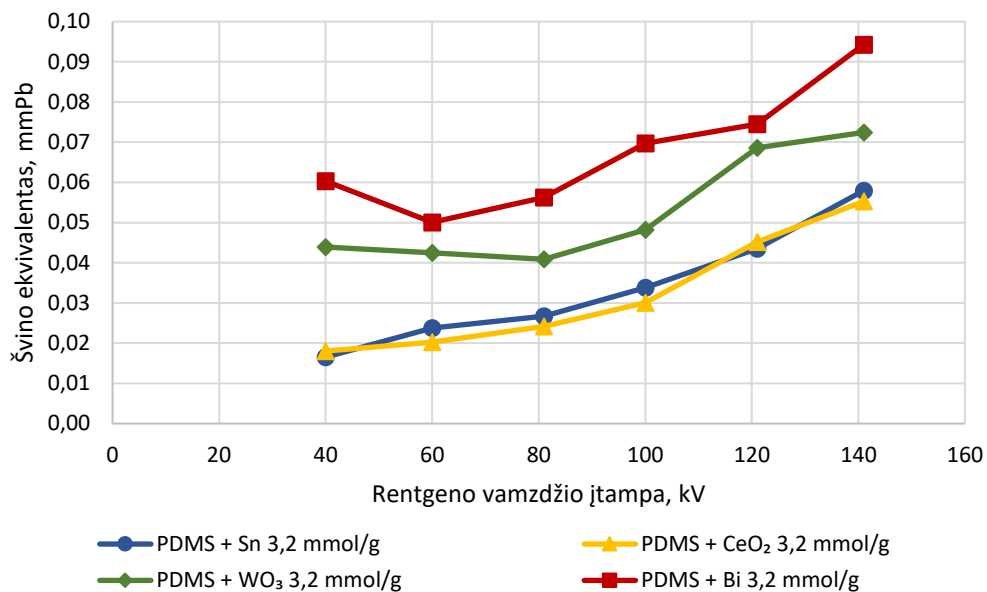
Siekiant įvertinti rentgeno fotonų sugerties efektyvumą suformuotų daugiasluoksnių polimerinių kompozitų struktūroje, taikant 6 lentelėje pateiktus parametrus buvo apskaičiuoti atskirų kompozitų sluoksnių švino ekvivalentai (51–53 pav.) ir įvertinta daugiasluoksnių polimerinių kompozitų struktūros švino ekvivalento priklausomybė nuo fotonų energijos (54 pav.). Palyginimui pateikiama standartinės švinuotos prijuostės švino ekvivalento priklausomybė nuo energijos (54 pav.).



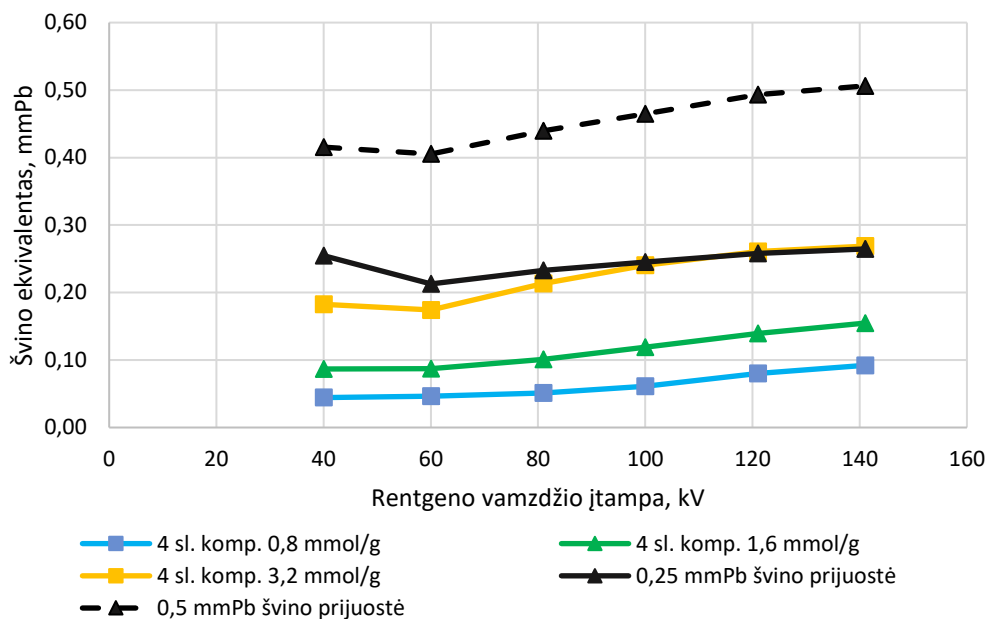
51 pav. Polimerinių kompozitų, kurių sudėtyje 0,8 mmol/g metalo priemaišų, švino ekvivalento priklausomybė nuo energijos



52 pav. Polimerinių kompozitų, kurių sudėtyje 1,6 mmol/g metalo priemaišų, švino ekvivalento priklausomybė nuo energijos



53 pav. Polimerinių kompozitų, kurių sudėtyje 3,2 mmol/g metalo priemaišų, švino ekvivalento priklausomybė nuo energijos



54 pav. Skirtingų molialinės koncentracijos daugiasluoksnių polimerinių kompozitų ir praktikoje naudojamų švininių apsauginių elementų švino ekvivalento reikšmės esant skirtingai energijai

Gauti rezultatai (51–53 pav.) rodo, jog didėjant užpildo  $Z_{eff}$  bei užpildo molialinei koncentracijai, atskiruose sluoksniuose didėja švino ekvivalento vertė, tačiau, net ir pritaikius sluoksnio užpildui didžiausią metalų molialinę koncentraciją,

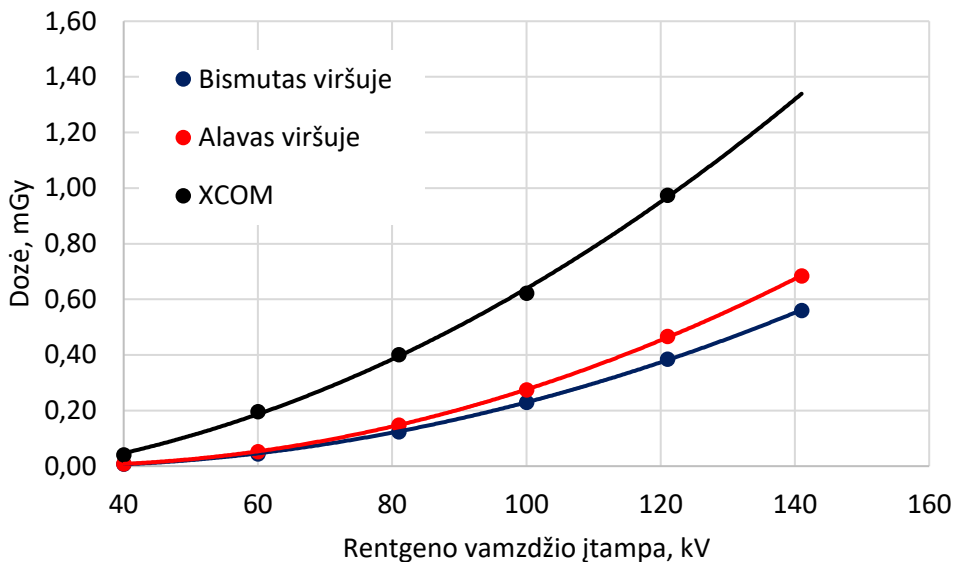
nė vienas mūsų pagamintas plonas (~1,0 mm) kompozito sluoksnis nepasiekia 0,1 mmPb vertės. Panašūs rezultatai pristatomi S. Nambiar ir kt. darbe[94], kuriame autoriai nagrinėjo bismuto oksidu praturtintų polimerinių kompozitų rentgeno spinduliuotės slopinimo savybes. Autorių pagamintas 1,225 mm storio PDMS kompozitas su 44,44 wt% bismuto oksido užpildu, kaip pavyzdys, esant 100 kV rentgeno vamzdžio įtampai sugeria apie 70 % spinduliuotės, o štai mūsų pagamintas polimerinis kompozitas su 3,2 mmol/g bismuto užpildo (tai atitinka apie 40 wt%), kurio storis ~1 mm esant 100 kV rentgeno vamzdžio įtampai, sugeria 60 % spinduliuotės.

Kaip jau minėta, spindulinėje medicinoje individualiųjų radiacinės saugos priemonių veiksmingumą sąlygoja jų tinkamumas naudoti esant tam tikrai rentgeno generatoriaus įtampai [129]. Pagrindinė charakteristika – apsauginės priemonės lygiavertiškumas švino ekvivalentui. Taip yra todėl, kad individualiajai apsaugai naudojamas ne grynas švinas, o kompozitas su švino užpildu, kuriame spinduliuotės sugerties efektyvumas priklauso nuo energijos. Taigi, standartinei apsauginei prijuostei privaloma 0,25 mmPb švino ekvivalento vertė turi būti pasiekama esant ne mažesnei nei gamintojo nurodyta rentgeno generatoriaus įtampai. Šią tendenciją iliustruoja 54 paveiksle pateikti duomenys, kurie rodo, jog apsauginės prijuostės iš daugiasluoksnio polimerinio kompozito su didžiausia (3,2 mmol/g) metalo užpildo molialine koncentracija tenkina radiacinės saugos reikalavimą, pasiekus 100 kV rentgeno generatoriaus įtampą.

#### 4.3.3. Eiliškumo įtaka rentgeno fotonų sugerties efektyvumui

Kaip jau minėta, norint pasiekti efektyvią rentgeno fotonų sugertį visame medicininės diagnostikos energijų intervale (40–140 keV) buvo suformuoti atskiri kompoziciniai sluoksniai iš PDMS su Sn, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> ir Bi užpildais, laikantis eiliškumo pagal užpildo medžiagos  $K$  sugerties smailės energiją ir medžiagos  $Z_{eff}$ . Remiantis daugelio autorių nuomone[152], pagrindiniai tyrimai buvo atlikti nukreipiant fotonų pluoštą į didžiausio  $Z_{eff}$  sluoksnį su Bi užpildu. Tačiau norint įvertinti polimerinių kompozitų su vienodos molialinės koncentracijos, tačiau skirtingų metalų užpildais sluoksnių eiliškumo įtaką daugiasluoksnės konstrukcijos atveju, tie patys bandiniai buvo papildomai testuojami juos apverčiant, t. y. nukreipiant fotonų srautą į kompozito sluoksnį su lengviausio elemento (Sn) užpildu.

Fotonų sąveikos tikimybė kompozito sluoksniuose su lengvesnių elementų užpildais yra mažesnė nei didesnio tankio kompozito sluoksniuose, todėl per tokį sluoksnį didžioji dalis pradinės energijos fotonų prasiskverbia nesąveikaudami. Dėl šios priežasties bendras fotonų sugerties efektyvumas tokio eiliškumo (mažo ( $M$ )–didelio ( $D$ ) tankio sluoksnių eilė) daugiasluoksnėje polimerinio kompozito konstrukcijoje skirsis nuo anksčiau išanalizuoto atvejo, kai fotonų srautas buvo nukreipiamas į didžiausio tankio kompozito sluoksnį (didelio ( $D$ )–mažo ( $M$ ) tankio sluoksnių eilė). Atlikus matavimus, nustatyta kiek didesnė bendra daugiasluoksnio polimerinio kompozito išėjimo dozė  $M$ – $D$  sluoksnių eiliškumo atveju, lyginant su  $D$ – $M$  sluoksnių eiliškumo atveju (55 pav.); ryškėja didesnio skirtumo tendencija.

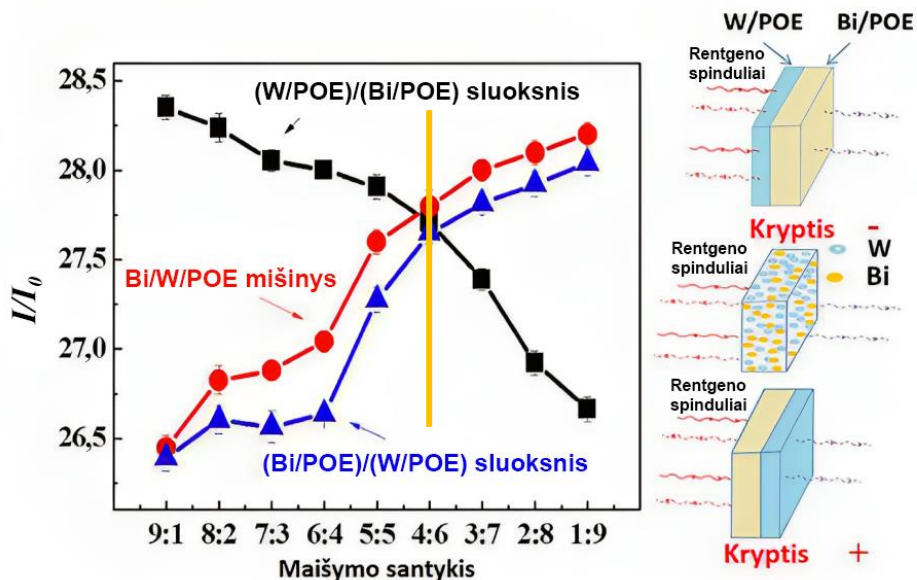


**55 pav.** Polimerinių kompozitų sluoksnių su 1,6 mmol/g koncentracijos užpildu eiliškumo įtaka daugiasluoksnio kompozito išėjimo dozei

Atlikti tyrimai ir rezultatų analizė leido nustatyti, kad sluoksnių eiliškumo įtaka rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumui tirtoje daugiasluoksnėje polimerinių kompozitų struktūroje energijų intervale iki 100 keV beveik nesiskiria, tačiau esant didesnėms energijos vėrtėms didesnis efektyvumas pasiekiamas *D–M* sluoksnių eiliškumo atveju. Mažiausiu efektyvumu pasižymėtą vienalytį homogenišką polimerinį kompozitą, kuriame tolygiai pasiskirsto vienodos molialinės koncentracijos įvairių elementų dalelės (modeliavimo naudojant *XCOM* programų paketą atvejis).

Gauti rezultatai koreliuoja su kitų autorių darbais (56 pav.), kuriuose analizuojama kompozitų sluoksnių su W ir Bi užpildais eiliškumo įtaka rentgeno fotonų sugerties efektyvumui, kaitaliojant kompozitų sluoksnių storio santykį[152].





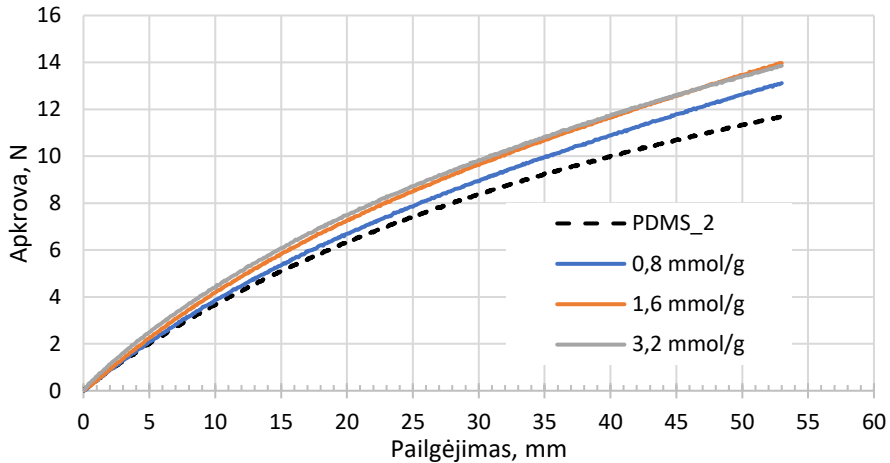
**56 pav.** Rentgeno spindulių pralaidumas: juoda kreivė – sluoksninė struktūra, kai polimerinis volframo sluoksnis yra viršuje, o bismuto – apačioje; mėlyna kreivė – bismuto polimerinis kompozito sluoksnis viršuje, o volframo – apačioje; raudona kreivė – volframo ir bismuto dalelės sumaišytos į vieną sluoksnį [152]

56 paveiksle geltona linija pažymėtos rentgeno fotonų pralaidumo koeficiento vertės esant 60 keV energijai, kai kompleksinį kompozitą sudaro du sluoksniai su vienodos koncentracijos Bi ir W užpildais. Akivaizdu, kad mažiausia fotonų pralaidumo koeficiento vertė pasiekama, kai pirminis fotonų pluoštas nukreipiamas į kompozitą su B užpildu. Autorių teigimu, bendras fotonų sugerties efektyvumas yra kiek didesnis (ypač su energijos vertėmis, artimomis elemento  $K$  sugerties smailės energijos vertėms), kai fotonai nukreipiami į sluoksnį su didesnio  $Z$  užpildu, tačiau priešingu atveju, kai fotonų pluoštas nukreipiamas į kompozitą su mažesnio  $Z$  užpildu, fotonų sugertis yra tolygesnė visame diagnostinių energijų verčių diapazone.

#### 4.4. Daugiasluoksnių kompozitų mechaninės savybės

Vienas iš pagrindinių reikalavimų individualiosioms apsaugos priemonėms yra atsparumas fizinėms deformacijoms. Šiuo tikslu buvo testuojamas naujos sudėties daugiasluoksnių polimerinių kompozitų atsparumas statinei ir ciklinei tempimo deformacijoms. Įvertinus gryno silikono bandinių statinių tempimo bandymų rezultatus, atlikti daugiasluoksnių bandinių statiniai tempimo bandymai. Išbandyti daugiasluoksnių kompozito bandiniai su 3 skirtingos molialinės (0,8 mmol/g, 1,6 mmol/g ir 3,2 mmol/g) koncentracijos skirtingų metalų užpildais. Tyrimas atliktas siekiant nustatyti daugiasluoksnių kompozito tempimo diagramas prieš atliekant ciklinius bandymus ir gautus rezultatus palyginti su gryno silikono savybėmis. Atliekant tyrimus nė vienas bandinys nenutrūko, o bandymai buvo apriboti pagal vienodą 50 mm maksimalų poslinkį. Gautos daugiasluoksnių kompozitų bandinių su 1,6 mmol/g ir 3,2 mmol/g koncentracijos užpildais tempimo deformacinės kreivės

buvo beveik identiškios, o kompozitų su 0,8 mmol/g koncentracijos užpildais standumais buvo šiek tiek (iki 6 %) mažesnis (57 pav.). Lyginant su gryno silikono deformacijos kreive, kompozitų su 0,8 mmol/g koncentracijos užpildais bandinių standumas buvo didesnis ir siekė iki 11 %, o bandinių su 1,6 mmol/g ir 3,2 mmol/g koncentracijos užpildais – iki 19 %.



**57 pav.** Daugiasluoksnių kompozitų bandinių ir gryno silikono tempimo diagrama

Tempimo diagrama priklauso ir nuo medžiagos savybių, ir nuo bandinio matmenų. Pakeitę apkrovos jėgos  $F$  ašį sąlyginio įtempimo  $\sigma$  ašimi, o bandinio pailgėjimo ašį – vidutinės linijinės deformacijos  $\varepsilon$  ašimi, gausime funkcijos  $\varepsilon = f(\sigma)$  grafiką, kuris vadinamas tempimo įtempimų diagrama (58 pav.). Ji nepriklauso nuo bandinio matmenų ir kiekybiškai apibūdina tiriamosios medžiagos savybes. Kiti autoriai [157–159], tyrinėję PDMS silikono mechanines savybes, gavo sąlyginio įtempimo vertes, kurios sutampa su šiame darbe pateiktomis vertėmis. Dėl skirtingo PDMS apdorojimo sunku įvertinti stiprumo ribą, dar kitaip vadinamą trūkio ribą, kadangi skirtingi autoriai pateikia trūkio ribą esant nuo 85 % [158] pailgėjimui iki 250 % [159].

Sąlyginis įtempis  $\sigma$  apskaičiuojamas pagal formulę

$$\sigma = \frac{F}{A_0}; \quad (32)$$

čia  $F$  – apkrovos jėga,  $A_0$  – bandinio skerspjūvio plotas.

Linijinė deformacija  $\varepsilon$  apskaičiuojama pagal formulę

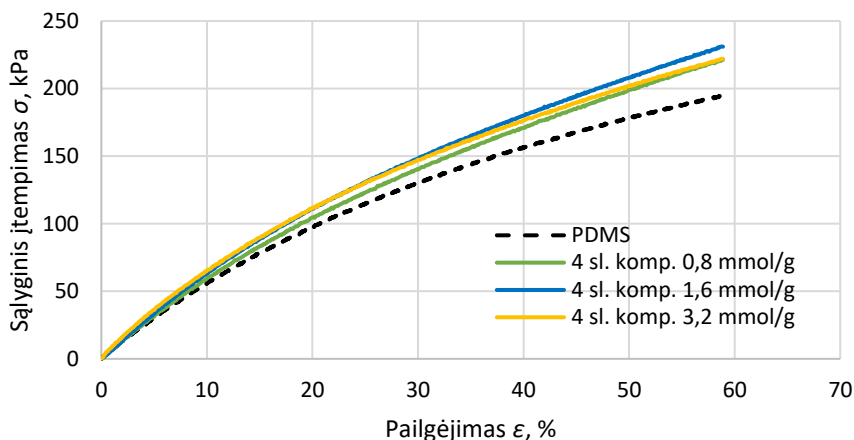
$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}; \quad (33)$$

čia  $\Delta l$  – bandinio pailgėjimas,  $l_0$  – pradinis bandinio ilgis.

Bandinių charakteristikos pateikiamos 14 lentelėje.

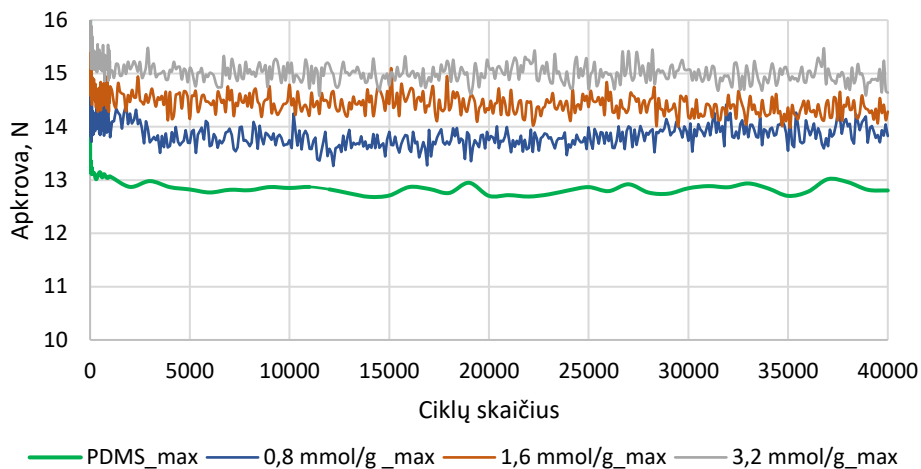
**14 lentelė.** Polimerinių kompozitų charakteristikos

Bandinys	Ilgis $l_0$ , mm	Plotis, mm	Storis, mm	Skerspjūvio plotas $A_0$ , mm <sup>2</sup>
PDMS	90	15	4,00	60,00
4 sl. komp. 0,8 mmol/g	90	15	3,95	59,25
4 sl. komp. 1,6 mmol/g	90	15	4,03	60,45
4 sl. komp. 3,2 mmol/g	90	15	4,16	62,40

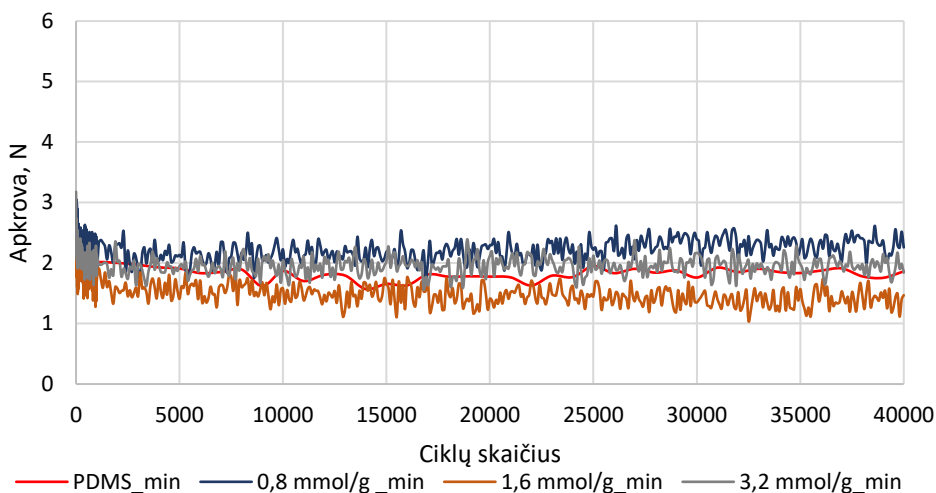
**58 pav.** Daugiasluoksnių kompozitų bandinių ir gryno silikono įtempių diagrama

Kaip matyti iš 58 paveiksle pateiktų duomenų, į polimerinę matricą įterpus skirtingos molialinės koncentracijos užpildų, lyginant su gryno silikono bandiniu, standumas padidėja, tačiau užpildų koncentracijos didinimas atliktų pailgėjimo bandymų diapazone (pailgėjimas iki 60 %) bandinių mechaninėms savybėms neturėjo poveikio.

Ciklinių tempimo bandymų testo metu daugiasluoksnių kompozito bandiniai buvo tempiami iki 30 mm, esant  $\pm 20$  mm tempimo amplitudei. Maksimalios ir minimalios apkrovos priklausomybės nuo ciklų skaičiaus tempiant daugiasluoksnius polimerinius kompozitus pateikiamos 59–60 paveiksluose.



**59 pav.** Ciklinių tempimo bandymų maksimalios apkrovos priklausomybė nuo ciklų skaičiaus



**60 pav.** Ciklinių tempimo bandymų minimalios apkrovos priklausomybė nuo ciklų skaičiaus

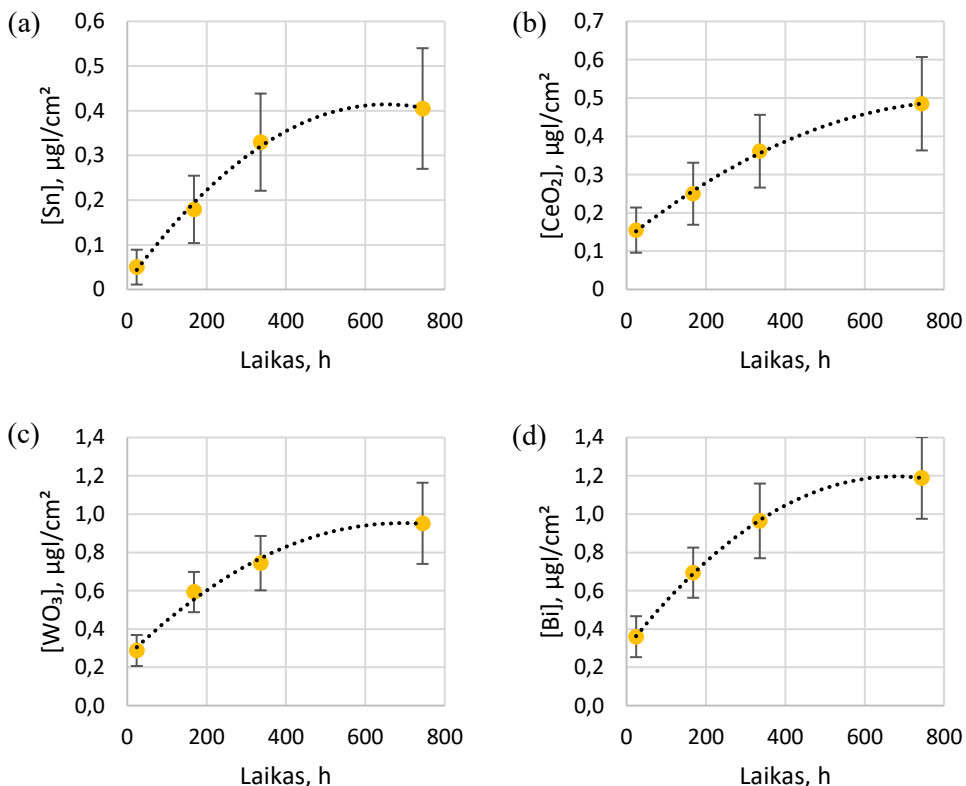
Vertinant apkrovos pokyčius bandinių ciklinio tempimo metu (40 000 ciklų, dažnis 1 Hz), nustatyta, jog didėjant užpildo koncentracijai polimerinėje matricoje reikalinga didesnė apkrovos jėga, jei norime ištempti bandinius vienodu atstumu. Nors didinant ciklų skaičių stebima minimalios / maksimalios apkrovos mažėjimo tendencija, tačiau esminių užpildų įmaišymo į polimerą sąlygotų pokyčių, lyginant su gryno silikono bandiniais, nenustatyta. Tiek maksimali, tiek minimali apkrova nežymiai mažėja, tačiau nepastebimas priemaišų poveikis apkrovos mažėjimo

tendencijai, lyginant su gryno silikono bandinio ciklinio tempimo bandymo rezultatais.

#### 4.5. Dirbtinio prakaito testo rezultatai

Individualios apsaugos priemonės (prijuostės) yra nešiojamos spindulinių procedūrų metu. Dėl galimo prakaito poveikio silikono pagrindo kompozitui galimas užpildų dalelių išsiskyrimas iš polimerinės matricos. Siekiant įvertinti galimą alavo, cerio oksido, volframo oksido ir bismuto dalelių išsiskyrimą iš silikono matricos, buvo atliktas prakaito testas, kurio metu polimeriniai bandiniai vienam mėnesiui buvo panardinami į prakaito tirpalą.

Tyrimas parodė (61 pav.), kad užpildų medžiagos buvo linkusios nedideliais kiekiais išsiskirti iš silikono matricos palaikius bandinius prakaito tirpale. Po mėnesio didžiausia išsiskyrusia mase pasižymėjo bismutas –  $1,189 \pm 0,213 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , mažiausia – alavas ( $0,485 \pm 0,122 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), tačiau išsiskyrusios masės kiekis lyginant su bendra užpildo mase buvo nykstamai mažas (tik 0,0017 % bismutui).



**61 pav.** Dirbtinio prakaito testo metu išsiskyrusi užpildo medžiagos masė, tenkanti paviršiaus ploto vienetui: (a) – PDMS + Sn; (b) – PDMS + CeO<sub>2</sub>; (c) – PDMS + WO<sub>3</sub>; (d) – PDMS + Bi[128]

#### 4.6. Daugiasluoksnio kompozito privalumai individualiosios apsaugos priemonių gamybai

Jau buvo minėta, kad šiuolaikinės individualiosios apsaugos priemonių gamybai siekiama panaudoti bešvines, ekologiškas kompozicines medžiagas, kurios ne tik tenkina radiacinės saugos standartus (švino ekvivalentas), bet kartu yra lanksčios ir ergonomiškos. Kadangi kompozicinės medžiagos, saugančios nuo jonizuojančiosios spinduliuotės, yra sąlygiškai plonos, milimetrų eilės, todėl labai reikšmingas kompozito paviršiaus tankis, kuris turėtų būti kiek mažesnis nei dabar naudojamų švino prijuosčių ( $0,375 \text{ g/cm}^2$ , bendra prijuostės masė  $\sim 4,5 \text{ kg}$ ). 15 lentelėje pateikiamas atskirų daugiasluoksnio kompozito sluoksnių paviršinis tankis (1 mm storio sluoksnis).

**15 lentelė.** Plonasluoksnių polimerinių kompozitų tankis ir paviršinis tankis

Bandinio kompozicija	Metalo molialinė koncentracija, mmol/g	Bandinio tankis, $\text{g/cm}^3$	Paviršinis tankis, $\text{g/cm}^2$
PDMS + Sn	0,8	1,134	0,114
	1,6	1,216	0,124
	3,2	1,372	0,144
PDMS + CeO <sub>2</sub>	0,8	1,171	0,119
	1,6	1,287	0,133
	3,2	1,506	0,162
PDMS + WO <sub>3</sub>	0,8	1,212	0,123
	1,6	1,365	0,143
	3,2	1,650	0,181
PDMS + Bi	0,8	1,204	0,122
	1,6	1,352	0,139
	3,2	1,635	0,174

Duomenys rodo, kad nė vienas iš sluoksnių netenkina radiacinės saugos reikalavimų, todėl ergonomiškumo požiūriu buvo analizuojamas įvairaus storio sluoksninis kompozitas. Analizė parodė, kad  $\sim 2 \text{ mm}$  storio eksperimentinė struktūra, suformuota iš vienodo storio sluoksnių su Sn, Ce, W ir Bi junginių užpildais, atitiktų ergonominius reikalavimus (paviršiaus tankis  $0,331 \text{ g/cm}^2$ ) ir galėtų būti naudojama individualiųjų apsauginių priemonių gamybai, nes kompozito mechaninės ir cheminės savybės taip pat tenkina reikalavimus, keliamus šioms priemonėms.

## IŠVADOS

1. Parinkti alavo, cerio, volframo, tantalio, bismuto junginiai, pasižymintys efektyvia jonizuojančiosios spinduliuotės sugertimi medicininės diagnostikos energijų intervale (40–141 keV), kurie yra efektyvesni nei švinas energijų intervale (29,5–88,01 keV), pasiūlytas polimerinių kompozitų formavimo būdas, taikant molialinę koncentraciją metalo kiekio užpildo medžiagoje vertinimui.

2. Nustatyta, jog didesnės nei 40 % koncentracijos sotiųjų silicio volframo rūgšties ir natrio volframato tirpalai efektyviai sugeria rentgeno spinduliuotę švino sugerties aklojoje zonoje (69,5–88 keV). Tačiau tik sočiojo 79 % silicio volframo rūgšties tirpalo švino ekvivalentas (0,576 mmPb) tenkina standartinių rekomendacijų 0,5 mmPb lygiavertiškumą švinui, o jo optinis pralaidumas esant 550 nm bangos ilgiui sudaro ~80 % ir yra artimas praktiškai naudojamų kietosios fazės skaidrių ekranų optinio pralaidumo vertėms, kurios svyruoja nuo 83 % iki 90 %. Didžiausios galimos koncentracijos (42 %) natrio volframato švino ekvivalento vertė – 0,339 mmPb nustatyta esant didžiausiai iš tirtų (141 kV) rentgeno vamzdžio įtampos vertei, neatitinka rentgenoapsauginių reikalavimų. Be to, dėl galimo persotinimo tokios koncentracijos tirpalas drumsčiasi, iškrenta nuosėdos.

3. Polimerinių kompozitų su volframo ir tantalio užpildais bandinių rentgeno spinduliuotės sugerties efektyvumas esant 50 wt% užpildų koncentracijai buvo: 73,66 % (PDMS + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O bandiniui), 86,54 % (PDMS + WO<sub>3</sub> bandiniui), 93,64 % (UNSI + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bandiniui) ir 94,78 % (UNSI + Ta bandiniui) esant 81 kV rentgeno vamzdžio įtampai (švino sugerties akloji zona). Didėjant rentgeno vamzdžio įtampai, didėjo rentgeno spinduliuotės fotonų dalis, kertanti bandinį be sąveikos, todėl sugerties efektyvumas mažėjo ir esant 121 kV įtampai atitinkamai sudarė: 66,45 % (PDMS + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), 78,68 % (PDMS + WO<sub>3</sub>), 88,06 % (UNSI + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ir 90,56 % (UNSI + Ta). Rentgenoapsauginiams skydams rekomenduojamą 0,25 mmPb ekvivalentiškumą švinui tenkino tik kompozitai su tantaliumu: švino ekvivalento vertės buvo: 0,364 mmPb kompozitui su tantalio užpildu ir 0,313 mmPb kompozitui su Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> užpildu. Kompozitų su volframo junginiais švino ekvivalento vertės buvo mažesnės: 0,125 mmPb kompozitui su natrio volframatu ir 0,202 mmPb kompozitui su volframo oksidu.

4. Išanalizavus teorinius ir eksperimentinius jonizuojančiosios spinduliuotės silpimo rezultatus polimeriniuose kompozituose su metalų ar metalų junginių užpildais buvo įvertintas kaupimo faktorius kaip spinduliuotės efektyvumo parametras, susijęs su spinduliuotės sklaida vienasluoksnėse ir daugiasluoksnėse struktūrose.

5. Įvertinus vienodos koncentracijos vienasluoksnių polimerinių kompozitų su Sn, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> ir Bi užpildais sugerties efektyvumą ir išanalizavus fotonų sugerties (fotoefektas) bei sklaidos (Komptono sklaida) procesus, buvo suformuotas tokio eiliškumo daugiasluoksnis kompozitas: nuo apačios į viršų: PDMS + Sn, PDMS + CeO<sub>2</sub> + PDMS, PDMS + WO<sub>3</sub> ir PDMS + Bi, nukreipiant fotonų pluoštą į kompozitą su Bi užpildu. Nustatyta, jog tokio eiliškumo daugiasluoksniai 3,2 mmol/g koncentracijos bandiniai užtikrina lygiavertę ar geresnę nei švinuotas polimeras, naudojamas individualiosios apsaugos priemonių gamybai, rentgeno spinduliuotės

sugertį (0,25 mmPb), esant rentgeno vamzdžio įtampai >100 kV. Sluoksnių eiliškumas neturi žymios įtakos fotonų sugerties efektyvumui esant rentgeno vamzdžio įtampai iki ~100 kV, tačiau su didesnėmis įtampos vertėmis sluoksnių eiliškumas Bi–W–Ce–Sn padidina rentgeno fotonų sugerties efektyvumą ~17 %, lyginant su apversta struktūra Sn–Ce–W–Bi.

6. Atlikti mechaniniai testai (statinis ir ciklinis tempimai) parodė, kad daugiasluoksnis polimerinis kompozitas yra pakankamai elastingas, tąsus ir atsparus ciklinėms deformacijoms, o dirbtinio prakaito testas, atliktas su bismutu praturtintu kompozitu (viršutinis daugiasluoksnio kompozito sluoksnis) parodė, kad po mėnesio šio kompozito išsiplovimo kiekis siekė  $1,189 \pm 0,213 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , tai lyginant su bendra užpildo mase buvo nykstamai maža dalis (tik 0,0017 %). Įvertinus, kad daugiasluoksnis kompozitas tenkina 0,25 mmPb lygiavertiškumo švinui reikalavimą, o 2 mm storio daugiasluoksnio kompozito paviršinis tankis yra  $0,331 \text{ g}/\text{cm}^2$  (švinuotų prijuosčių –  $0,375 \text{ g}/\text{cm}^2$ ), laikytina, kad daugiasluoksnis kompozitas PDMS + Bi–PDMS +  $\text{WO}_3$ –PDMS +  $\text{CeO}_2$ –PDMS + Sn yra tinkamas pasirinkimas medicininės diagnostikos individualiujų radiacinės saugos priemonių gamybai.



## SUMMARY

The rapidly increasing use of ionizing radiation in the industry and medicine poses new challenges for protecting workers and patients from ionizing radiation. Because of the harmful effects of ionizing radiation on biological organisms, shielding elements with adequate radiation absorption properties are essential. In most cases, such elements contain naturally abundant and relatively inexpensive lead (Pb), a heavy chemical element with a high density ( $11.3 \text{ g/cm}^3$ ) and efficient absorption of radiation in the medical diagnostic energy range (40–140 keV). Despite its efficient absorption of ionizing radiation, lead has several disadvantages. Lead-based shielding elements are heavy, have low elasticity, and are highly toxic, which can damage the central nervous system, brain, kidneys, the cardiovascular system, and the immune system. The lead recycling process is costly due to the additional costs associated with protecting workers or automating processes. Therefore, replacing lead with alternative nontoxic or less toxic materials in the design of protective elements is considered a viable solution.

One promising approach is to use composite materials created by incorporating metals or their compounds into a polymer matrix with the objective to optimize their shielding properties. For example, adding tungsten or bismuth, or their compounds, to the polymer matrix creates a radioprotective composite that efficiently absorbs X-rays in the medical diagnostic energy range.

The wide range of composite fillers and polymers available enables the formation of mechanically stable yet flexible protective elements, the modification of composite chemistry, and the tuning of the physical properties of polymer composites by means of easily controllable manufacturing techniques. Polyethylene, epoxy, rubber, polydimethylsiloxane, and many other polymers are widely used as matrices for the production of radiation-shielding polymer composites incorporating high-atomic-number materials, such as tantalum ( $Z = 73$ ), tungsten ( $Z = 74$ ), and bismuth ( $Z = 83$ ).

Multilayered polymer composite structures are superior to conventional single-layered polymer composites for radiation shielding because they can achieve higher synergistic X-ray absorption efficiencies by varying the order of polymer layers with different chemical element fillers (with different X-ray absorption peak energies). Additionally, multilayered, lead-free structures are more cost-effective and meet the requirements of a green economy.

Radioprotective structures are designed to protect the environment, equipment, and individuals from the harmful effects of ionizing radiation. The specific requirements for their design and physicochemical properties depend on the application. One such application is radiation protection elements in diagnostic medicine, where these elements are used to construct shields and panels, and to manufacture personal protective equipment.

## Research Objective

The aim of the thesis is as follows: To develop and evaluate in the clinical practice lead-free polymer composites with efficient X-ray absorption in the range of medical diagnostic energies (40 keV – 141 keV), including the blind zone characteristic of lead compounds, to be used across a wide range of radiation protection devices.

## Tasks of the Dissertation

1. To select materials for the development of lead-free polymer composites enriched with filler metals or their compounds with efficient X-ray absorption in the medical diagnostic energy range (40–141 keV) and to investigate their X-ray absorbing properties, including attenuation coefficients and equivalence with lead.

2. To develop a methodology for the formation of polymer composites based on molality filler concentrations and to evaluate the X-ray absorption efficiency of the formed composites at different concentrations, as well as the effect of radiation on the molecular structure, mechanical and chemical properties of these composites.

3. To develop a methodology for the formation of multilayer X-ray protective composites based on radiation interaction models, while taking into account the order of the different  $Z_{\text{eff}}$  layers in the multilayer protective structure; to form these multilayer structures and to evaluate the X-ray absorption efficiency and other radiation protection properties of the new composites.

## Key Statements of the Dissertation

- Aqueous solutions of saturated silico tungstic acid and sodium tungstate in concentrations greater than 40% are effective in absorbing X-rays in the Pb absorption blind zone (69.5 keV – 88 keV), meeting the minimum requirements for lead equivalence of 0.5 mmPb, for optically transparent radioprotective elements (optical transmittance measured at 550 nm  $\geq$  70%) and can be used as fillers for liquid phase lead-free X-ray shielding in the medical diagnostic energy range 40 keV – 141 keV.

- Depending on the filler concentration, the photon flux energy, and the sample thickness, single layer lead-free silicone polymer composites with tantalum fillers satisfy the lead equivalence condition of  $\geq$  0.25mmPb for radioprotective shields used in diagnostic X-ray procedures.

- The analysis of the photon absorption in a polymer composite with a metal/metal compound filler by theoretical and experimental processes allows to evaluate the polymer composite build up factor related to the photon scattering in monolayer and multilayer composite structures, which is not accounted for by the state-of-art theoretical models.

- Due to the peculiarities of the photon interaction processes (photoelectric effect and Compton scattering) prevailing in the medical diagnostic energy range, by varying the order of the composite layers with fillers of different atomic numbers (Sn,

Ce, W, Bi) in the multilayer structure model, the efficiency of X-ray absorption can be increased by up to 20% in the medical diagnostic energy range.

### **Scientific Novelty of the Work**

- The developed lead-free polymer composites are a less toxic alternative to leaded radiation protection products.

- The combination of filler materials of different densities and atomic numbers, and the order of the layers in a multilayer structure, allow for more efficient absorption of X-rays than in a single-layer structure, and allow for effective suppression of different types of radiation.

- Due to the relatively simple manufacturing process compared to the traditional shielding materials, multilayer composite materials are easy to produce and do not require high energy consumption.

### **Author's Contribution**

The author independently produced the polymer samples at the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, KTU, and carried out ionizing radiation transmittance measurements by using the equipment of Kaunas Clinics of the Lithuanian University of Health Sciences Hospital. The artificial sweat test was carried out together with Dr. Egidijus Griškoniš at the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, KTU. The tests of mechanical properties were carried out in collaboration with Prof. Dr. Paulius Griškevičius at the Department of Mechanical Engineering of the Faculty of Mechanical Engineering and Design, KTU. The author of the dissertation carried out analysis of theoretical and experimental data. The analysis and interpretation of the results were prepared by the author in discussion with the supervisor Prof. Dr. Diana Adlienė. Publications on the subject of the thesis were prepared in collaboration with all co-authors.

### **Approbation of the Research Results**

The results discussed in this PhD thesis have been published in the form of three *Clarivate Analytics Web of Science Core Collection* papers and have also been presented at 5 international conferences.

### **Dissertation Structure**

The dissertation consists of an introduction, literature review, methodological part, experimental results and their discussion, conclusions, the list of literature sources used, and the list of scientific publications on the subject of the dissertation. The dissertation consists of 142 pages with 86 figures and 17 tables. The list of references comprises 159 sources.

## LITERATURE REVIEW

The literature review chapter covers X-ray shielding materials and their vital role in radiation protection. It also explores the responses of polymer materials to ionizing radiation, including such effects as cross-linking and degradation. The review focuses on the polymer composites, while highlighting the incorporation of radiation-shielding additives into polymer matrices. Additionally, it explains photon interaction with matter, encompassing such mechanisms as Compton scattering and photoelectric absorption, and considers the influence of beam geometry on radiation attenuation. The X-ray attenuation in polymeric composites is discussed, considering factors like material composition, thickness, and X-ray energy. The build-up factor is described, which is highly important to account for multiple scattering events in the presence of broad beam polyenergetic X-ray irradiation. The review also examines photon attenuation in multilayer composites, illustrating how the arrangement of materials affects radiation protection. Further, the study highlights the importance of adequate protection against ionizing radiation. Polymer composites hold promise as adaptable, effective shielding solutions, especially in situations where the use of lead is impractical or undesirable for environmental reasons. These materials represent an additional option for improving the radiological safety and protection against ionizing radiation.

## 5. EXPERIMENTAL PART

Experimental composites were prepared by mixing in equal parts two components (A and B) of thermally-curable vinyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS) silicone rubber, *Endeavour T-1006* (*Endeavour Enterprise Co.*, Taipei, Taiwan), and by adding a different type of additives in the powder form, such as tungsten oxide, tin, cerium oxide, tantalum, tantalum oxide, or bismuth. Polymer composites were mixed separately by using a laboratory overhead stirrer *LS-2000* (*IRIS Analytical*, Miami, FL, USA) equipped with a Teflon-coated 25-mm diameter impeller (mixing speed – 60 rpm, duration  $\geq 3$  min). The filled form was placed in an ultrasound bath *Sono Swiss SW3H* cleaner (ultrasonic frequency – 38 kHz, effective ultrasonic power – 80 W) for 360 s, for the removal of air bubbles from the composite's volume and from its inner surface and then, placed in a furnace for 10 minutes at 100 °C.

The X-ray attenuation properties of the polymer composites were simulated by using the NIST XCOM database. The X-ray attenuation of samples containing additives was experimentally investigated, while following the international guidelines and using a diagnostic X-ray machine *AXIOM ICONOS R200* (*Siemens Healthcare GmbH*, Erlangen, Germany) and a *Piranha* detector (*RTI Electronics*, Mölndal, Sweden). Static and cyclic mechanical properties were investigated according to ISO 6721 Standard and using the *ElectroPuls E10000 Linear-Torsion* (*Instron*, JAV) machine. The artificial sweat test was done according to ISO105-E04-2008E Standard. For the analysis of various functional groups and chemical bonds in the samples, a *SPECTRUM GX 2000* with HATR (Horizontal Attenuated Total

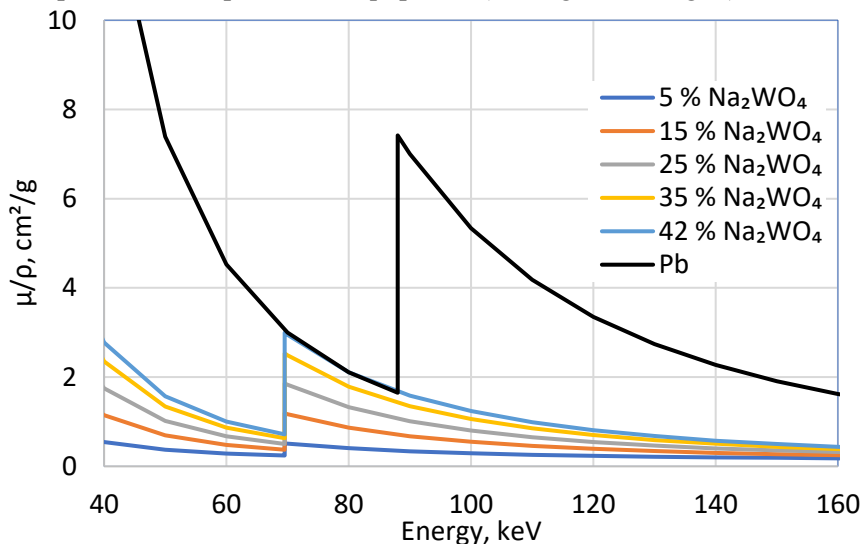
Reflectance) FT-IR spectrometer was used. The optical properties of transparent samples were investigated by using an (UV-VIS) *Perkin Elmer Lambda 25* spectrometer.

## 6. RESULTS AND DISCUSSION

### 6.1. Liquid Phase Protection Elements

Transparent solid-phase X-ray shields complying with the standards for medical equipment, such as IEC 61331-2:2014, are crucial in medical radiology, particularly in such procedures as interventional radiology and angiography. However, these shields often contain over 25% toxic lead [132], even though they can achieve high optical transmittance levels of up to 90%.

As part of the development process for these liquid-phase fillers, research has been focused on the X-ray absorption and optical properties of aqueous solutions containing  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  and  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . It is worth noting that 1% polyacrylamide additive was used to control the viscosity of sodium tungstate solutions. To assess the X-ray shielding capabilities of these solutions at various concentrations, simulations were conducted using the *NIST XCOM* database [131]. The simulation results were then compared with those of lead, which is traditionally used in the production of protective equipment (see Fig. 1 and Fig. 2).



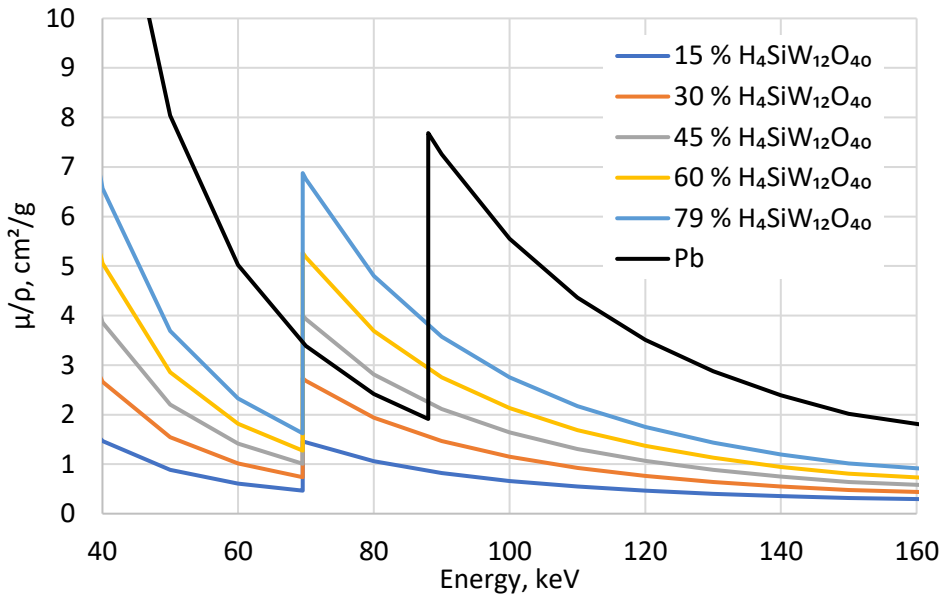
**Figure 1.** Values of mass attenuation coefficients of sodium tungstate solutions of different concentrations at different energies. For comparison, mass attenuation coefficient values for pure lead are shown as given in the *XCOM* database

Theoretical simulations (Fig. 1) revealed that, even at the highest achievable concentration of sodium tungstate (42%), the mass attenuation coefficient values in the energy range between 69.53 keV (tungsten absorption peak) and 88.00 keV (lead absorption peak) closely resemble those of pure lead. It is of importance to note that lead composites used in the production of transparent screens can contain between

25% and 70% lead. This means that the density of the leaded composite will be lower than that of pure lead, which can impact the photoelectric absorption efficiency and consequently influence the overall reduction in absorption intensity.

The increased water solubility of silicotungstic acid, which was almost double that of sodium tungstate, enabled the use of higher filler concentrations (up to 79%). This higher concentration resulted in a greater number of tungsten atoms in the solution, the primary targets for photon interaction. This subsequently led to more efficient photon absorption (the photoelectric effect) within the energy range of 69.53 to 88 keV (Fig. 2), thereby allowing effective protection in the energy range below the lead absorption peak, where lead's photon absorption is ineffective.

At equivalent concentrations, silicotungstic acid exhibits slightly higher X-ray photon absorption efficiency than sodium tungstate, owing to its higher tungsten fraction. However, it is also important to note that XCOM modelling solely considered the elemental composition, while neglecting such factors as the total molecular weight and the molecular size.

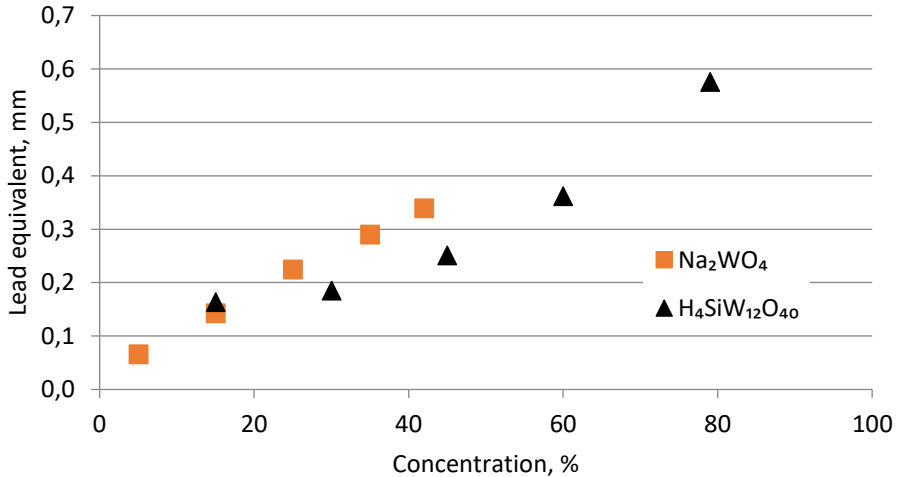


**Figure 2.** Values of mass attenuation coefficients for aqueous solutions of silicon tungstic acid of different concentrations at different energies. For comparison, the mass attenuation coefficient values for pure lead are shown as given in the *XCOM* database

Standard cuvettes (10 x 10 x 42) mm filled with prepared solutions of sodium tungstate and silicotungstic acid were employed for the experimental investigation of X-ray attenuation properties. This setup ensured that the test object's thickness and construction would resemble a small segment of an X-ray shield. Following X-ray transmittance measurements, the lead equivalent values of the liquid-phase samples were estimated at 83 kV. Figure 3 illustrates the dependence of the lead equivalent of the experimental solutions on the filler concentration.

The results indicate that, at equivalent concentrations (ranging from approximately 20% to 42%), sodium tungstate exhibits a slightly higher lead

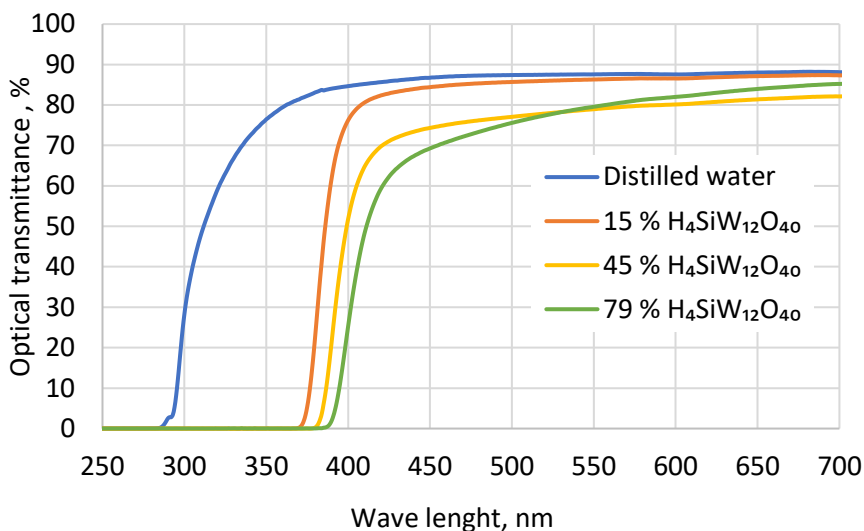
equivalent value compared to silicotungstic acid. This discrepancy is attributed to the more densely distributed tungsten atoms, the primary targets for photon interaction, in sodium tungstate due to its lower molecular weight and size. However, it is worth noting that the limited solubility of sodium tungstate in water (saturation at 42% concentration) prevents achieving a standard (0.5 mmPb) lead equivalent value.



**Figure 3.** Concentration dependence of lead equivalent values of liquid phase samples at 83 kV

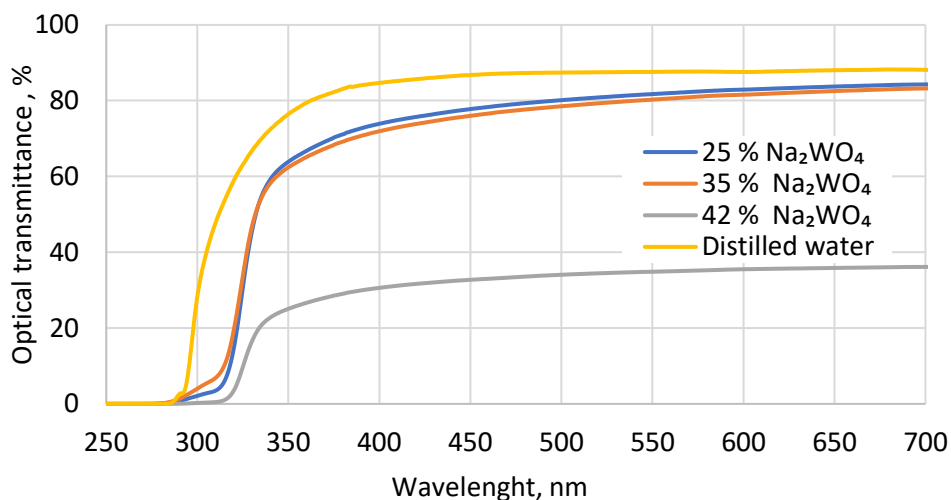
The optical transmittance of the samples was assessed within the UV-visible wavelength range. During evaluation, the analyzing beam was directed through a cuvette filled with the test solution, while deliberately including the cuvette's influence to simulate a fragment of a 'real' screen. For comparison, the optical transmittance curve of a cuvette filled with distilled water is also presented.

The results (Fig. 4) revealed that as the concentration of the  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  solution increases, the optical transmittance of the samples decreases. However, even when the silicotungstic acid concentration reaches its saturation threshold of 79%, the optical transmittance still reaches 80% at 550 nm (which is the wavelength used for measuring screen transparency according to the standard).



**Figure 4.** Wavelength dependence of the optical transmittance of aqueous solutions of silicon tungstic acid at different concentrations

Upon visual inspection, 42% sodium tungstate solutions exhibited turbidity due to the addition of 1% polyacrylamide, which absorbs water, leading to a decrease in the water content and the precipitation of unsolved sodium tungstate. This resulted in supersaturation, as shown in Figure 5, which indicated a  $\sim 40\%$  reduction in transmittance compared to lower concentrations. However, lower sodium tungstate concentrations maintained an 80% optical transmittance at 550 nm. These solutions did not meet the standard 0.5 mmPb equivalence condition and were not suitable for the production of the transparent screen.



**Figure 5.** Wavelength dependence of the optical transmittance of liquid-phase sodium tungstate samples containing polyacrylamide at different concentrations

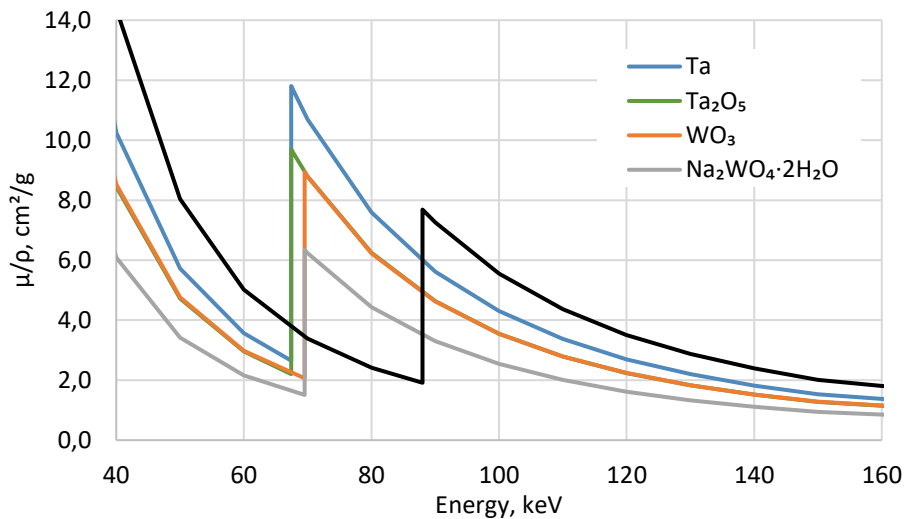


Considering that the highest concentration (79%)  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  solution used in this research, which provides 0.5 mmPb-equivalent X-ray protection, exhibits an optical transmittance of 80%, it can be concluded that this solution is suitable as an eco-friendly, lead-free filler for aquarium-type X-ray shielding. Moreover, it surpasses lead in terms of X-ray absorption efficiency in the 69.5 keV to 88 keV energy range (Pb blind zone).

## 6.2. Polymer Composites with Tantalum and Tungsten Fillers

### 6.2.1. X-ray absorption properties of polymer composite fillers

To create these composites,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and Ta fillers were selected. These choices were guided by the elemental properties of tungsten ( $Z = 74$ , absorption peak at 69.53 keV) and tantalum ( $Z = 73$ , absorption peak at 67.42 keV), which closely resemble lead ( $Z = 82$ , absorption peak at 88.01 keV) on the periodic table of elements. To assess their X-ray absorption efficiency, theoretical evaluations were conducted by using the NIST XCOM database resources [153], and the results were compared with the X-ray attenuation of lead within the same energy range (Fig. 6).



**Figure 6.** Comparison of mass attenuation coefficients for tantalum and tungsten compound and pure lead based on *NIST XCOM*

Simulation results show that, within the 67.24 to 88.01 keV energy range, which is more commonly known as the ‘lead absorption blind spot’, both Ta and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  have significantly higher absorption efficiencies than Pb. Pure Ta exhibits the highest X-ray absorption, with elemental oxides showing nearly identical attenuation. Interestingly, despite tungsten’s higher atomic number ( $Z = 74$ ) compared to tantalum ( $Z = 73$ ), both compounds perform similarly in practice. In the context of X-ray photon interaction with oxides, where oxygen’s contribution is minimal due to its low atomic number ( $Z = 8$ ), the fractions of tungsten (W) and tantalum (Ta) within the compound become crucial for absorption. With  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  comprising 81.897 wt% tantalum and  $\text{WO}_3$  containing 79.297 wt% tungsten, tantalum oxide is slightly superior as a photon

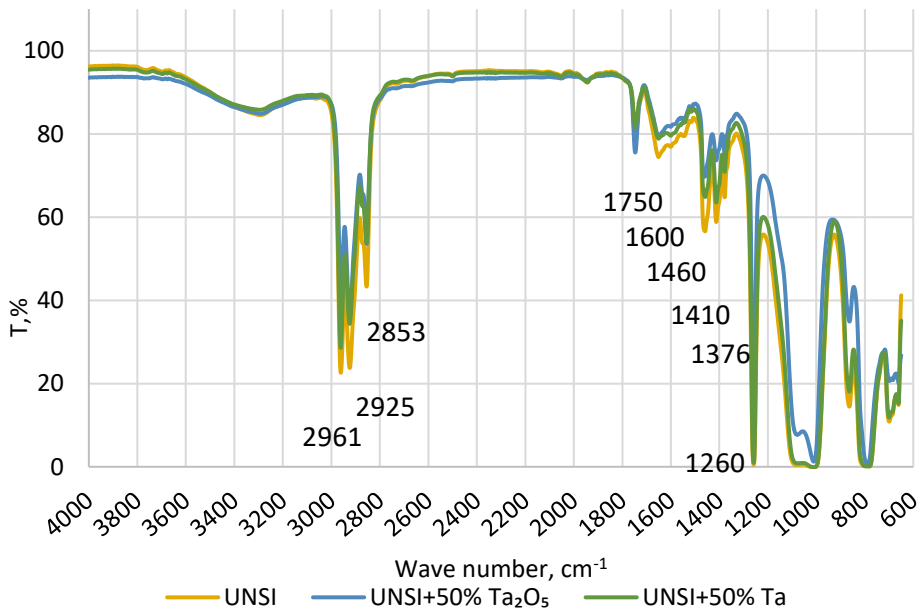
absorber in the studied energy range. A comparison between the photon absorption peaks of sodium tungstate dihydrate and tungsten trioxide indicates a ~30% reduction in intensity, aligning with the tungsten fraction in these compounds (55.735 wt% tungsten for  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and 79.297 wt% for  $\text{WO}_3$ ), thereby confirming the minimal contribution of sodium ( $Z = 11$ ), oxygen ( $Z = 8$ ), and hydrogen ( $Z = 1$ ) to the photon absorption process.

Two sets of polymer composites were investigated with the aim of formulating composites with X-ray absorption capabilities in accordance with the radio-protective standard (0.25 mmPb). The first set consisted of a polydisiloxane matrix infused with a powdered tungsten compound filler, with particle sizes of approximately 50  $\mu\text{m}$  for  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and <25  $\mu\text{m}$  for  $\text{WO}_3$ . Simultaneously, two series of samples were prepared by using a universal silicone matrix (1001U), incorporating tantalum and tantalum oxide powder fillers comprising flake particles around 149  $\mu\text{m}$  and <25  $\mu\text{m}$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$  particles, respectively. The filler concentration of these composites ranged from 10% to 50% [127].

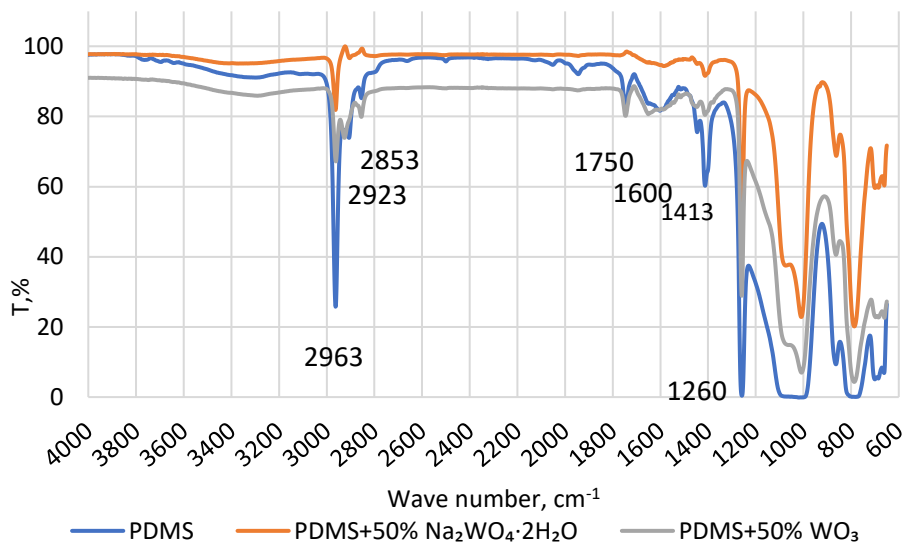
### 6.2.2. Molecular composition analysis of polymer composite

Silicon polymers, specifically PDMS and UNSI, were selected for composite formation due to their unique properties arising from the combination of inorganic (Si-O, Si-O-Si) and organic (C-C and C-O) groups [41]. Moreover, the configuration and composition of the primary polymer chain can vary, depending on the polymerization process, thereby influencing the physicochemical properties.

The FTIR transmittance spectra of the polymer composites featuring a 50% filler concentration are depicted in Figure 7 and Figure 8.



**Figure 7.** Polymer composites with 50% tantalum fillers

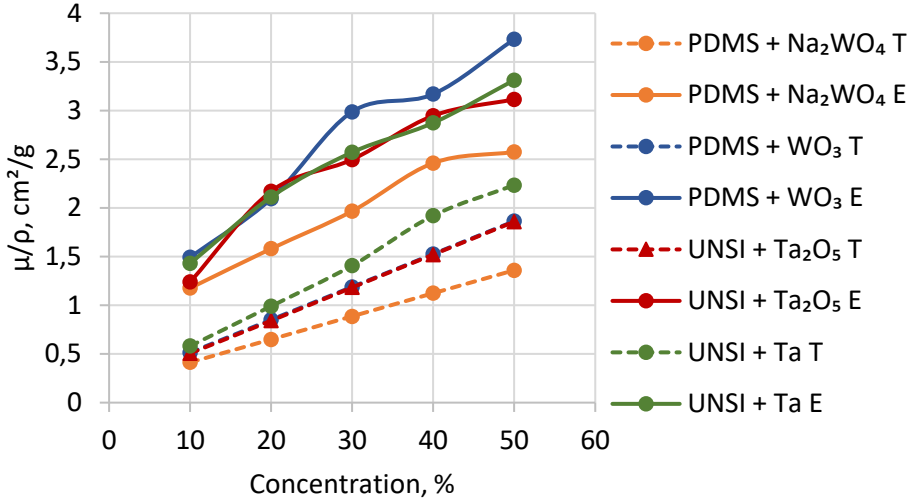


**Figure 8.** Polymer composites with 50% tungsten fillers

The FTIR analysis of the polymer composites revealed distinct peak positions corresponding to the chemical groups which are present in the silicon-based polymers in use. The broad band at 3600–3400  $\text{cm}^{-1}$  was attributed to stretching O-H bonds from water vapor. The peaks between 2840 and 3000  $\text{cm}^{-1}$  indicate the presence of C-H stretching groups, while the broad peak at 1600  $\text{cm}^{-1}$  indicates C=C stretching groups associated with vinyl  $\text{CH}=\text{CH}_2$  compounds. The observed peaks at 1450  $\text{cm}^{-1}$  are linked to C-H bending groups in methyl  $\text{CH}_3$  groups of the silicone. A broad peak between 900 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  represents Si-O-Si stretching bonds. Additional peaks were observed at 1260  $\text{cm}^{-1}$  and  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ , corresponding to C-H and Si- $\text{CH}_3$  bending and vibrational modes. A C=O stretching bond at  $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ , likely from a platinum carbonyl complex, was also detected [41]. A comparison of pure polymer samples to polymer-based composites revealed changes in the spectra, particularly at low wavenumbers. In the composites with tantalum oxide powder, Ta-O stretching bonds were observed at 1050  $\text{cm}^{-1}$  and 800  $\text{cm}^{-1}$ , while Ta-O-Ta stretching bonds were observed at 630  $\text{cm}^{-1}$  [139]. In composites with tantalum powder, a decrease in polymer bond absorption was observed, as tantalum powder does not form bonds with the polymer. The FTIR spectra of polymer composites with 50% tungsten filler (Figure 8) displayed significant changes at low wavenumbers, including peaks indicating W-O-W and O-W-O stretching and bending bonds [140]. The intensity of the peaks varied with the tungsten content, leading to differences between samples with sodium tungsten and tungsten oxide. Furthermore, as the filler concentration increased, slight changes in intensity were observed in the FTIR peaks of UNSI and PDMS, with decreased peak intensity accompanying higher filler concentrations.

### 6.2.3. Investigation of the X-ray absorption properties of polymer composites

Theoretically modelled and experimentally calculated mass attenuation coefficients were compared for different concentration polymeric composites containing tungsten and tantalum compounds fillers (Figure 9).



**Figure 9.** Comparison of theoretical and experimental values of mass attenuation coefficients of polymer composites for 100 keV photons

The results (Fig. 9) show that, in general, the mass attenuation coefficient values increase with the increasing filler concentration in the polymer. However, there is a significant discrepancy between the theoretical and experimental mass attenuation coefficient values. This discrepancy arises because the XCOM modeling software package assesses monochromatic radiation attenuation in the material through a narrow-band irradiance geometry, essentially neglecting photon interaction processes beyond the material and the contribution of photons scattered outside the sample. In contrast, for our experiment, a wide beam irradiance geometry was employed, which offers a more realistic depiction of the photon interaction with the material, accounting not only for the loss of photon energy due to photoelectric interaction but also considering Compton scattering effects, including the photons scattered outside the sample. By comparing the experimental and the theoretical results, it is possible to estimate the buildup factor  $B$  for the experimental composites (Table 1) which plays an important role in assessing the photon interaction processes in composites:

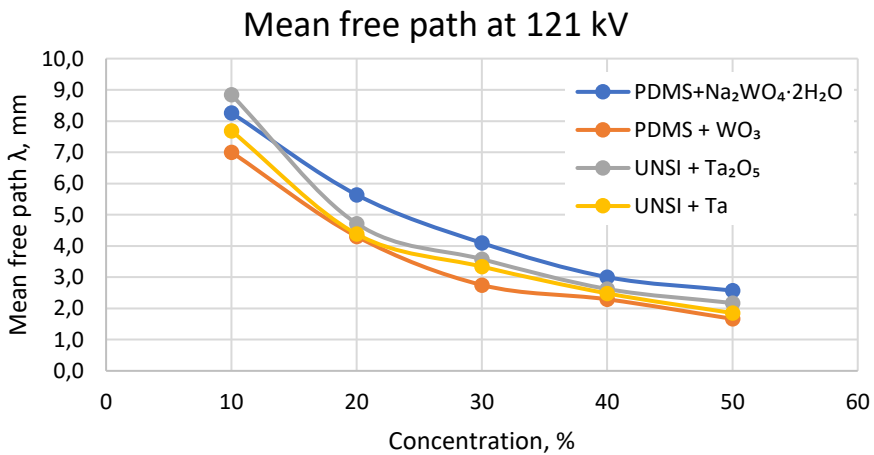
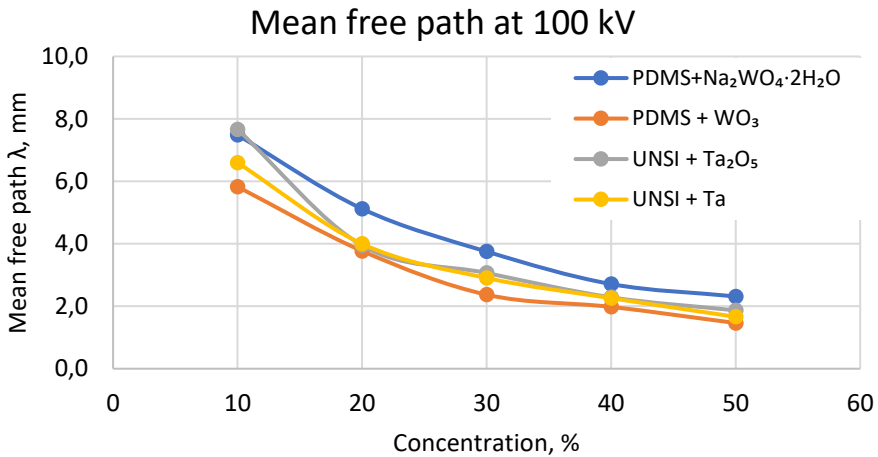
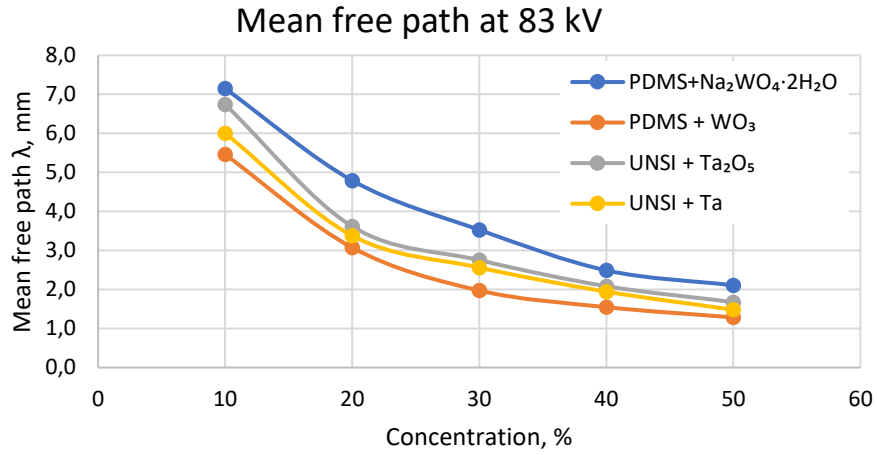
$$B = e^{(\mu_E - \mu_T)x}; \quad (1)$$

where  $\mu_E$  is the linear attenuation coefficient determined from experimental data,  $\mu_T$  is the linear attenuation coefficient determined from the XCOM database,  $x$  is the thickness of the sample in which the photon interaction takes place.

**Table 1.** Buildup factor, B, values for experimental samples

Composition of sample	Concentration, %	Buildup factor B		
		83 kV	100 kV	121 kV
PDMS + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10	1.187	1.221	1.221
	20	1.239	1.316	1.338
	30	1.285	1.439	1.505
	40	1.451	1.691	1.796
	50	1.399	1.774	1.973
PDMS + WO <sub>3</sub>	10	1.250	1.293	1.258
	20	1.458	1.442	1.452
	30	1.803	1.834	1.836
	40	1.925	1.907	1.999
	50	1.863	2.413	2.691
UNSI + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	1.345	1.382	1.372
	20	1.716	1.935	1.867
	30	1.708	2.107	2.182
	40	1.750	2.568	2.883
	50	1.528	2.712	3.308
UNSI + Ta	10	1.368	1.454	1.439
	20	1.623	1.745	1.887
	30	1.498	1.934	2.135
	40	1.357	1.878	2.638
	50	1.149	2.354	3.497

Photons with higher energies can penetrate more deeply into a material, or they can pass through the material without interacting with the electrons of the material. To assess the probability of interactions occurring between photons of a specific energy and their ability to penetrate a material of a certain thickness, one can consider the mean free path within the material, as shown in Figure 10.



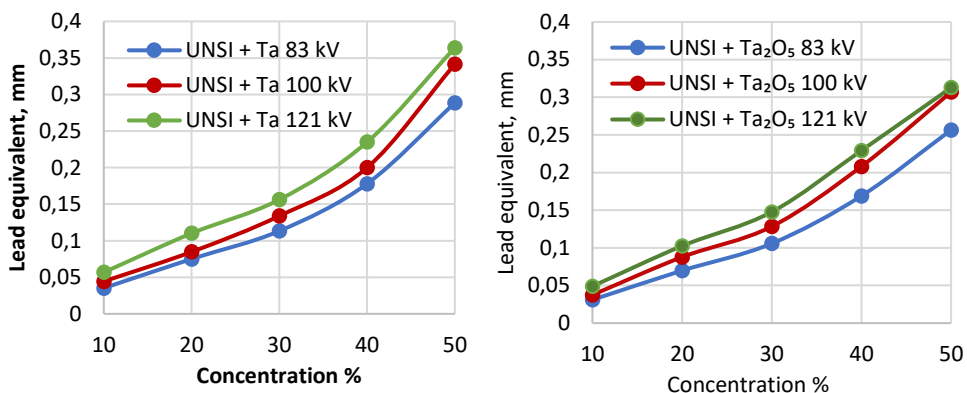
**Figure 10.** Mean free path of the photons in polymeric composites at different X-ray tube voltage

At low filler concentrations (e.g., 10% or 20%), X-ray absorption in composites containing tungsten or tantalum fillers is notably inefficient. This inefficiency arises because the mean free path of photon penetration exceeds the thickness of the sample. Increasing the filler content from 10 to 50 wt% decreases the photon mean free path by a factor of about 3–4, depending on the filler type.

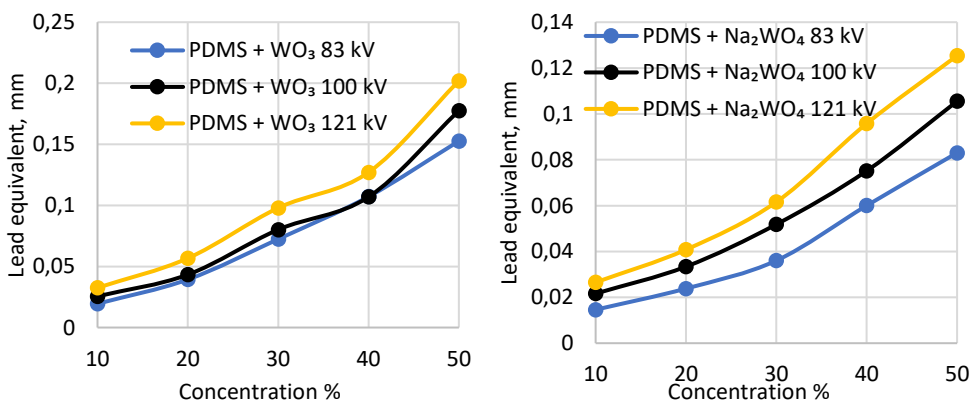
#### 6.2.4. Investigation of polymer composites' lead equivalency to 0.25 mm/Pb

The suitability of the polymer composite for the designing of radiation shielding structures with the requested effectiveness of the radiation absorption is best expressed by the lead equivalent value, which shall be  $\geq 0.25\text{mmPb}$ .

Since the attenuation of radiation in a material depends on the photon energy, the calculation of the lead equivalent is based on the values of certain coefficients provided in the guidance documents [141]. The lead equivalent values for polymer composites with different fillers at different photon energies are shown in Fig. 11 and Fig. 12.



**Figure 11.** Concentration dependence of the lead equivalent of a polymer composite with tantalum fillers at different energies



**Figure 12.** Concentration dependence of the lead equivalent of a polymer composite with tungsten fillers at different energies

The polymer composites containing tantalum compounds were thicker, with sample thicknesses ranging from 4.2 mm to 4.5 mm. Figure 11 shows that, at a tantalum oxide concentration of 50% in the composite, the lead equivalent values were  $\geq 0.25$  mmPb over the entire range of the energies analyzed. Correspondingly, at a tantalum concentration of 50% in the composite, the lead equivalent values varied from 0.288 mmPb at 83 keV X-ray photon energy to 0.364 mmPb at 121 keV. However, the surface density of polymer composites with 50% tantalum fillers is  $0.794 \text{ g/cm}^2$ , which is more than twice that of leaded shielding cells used in practice to meet the 0.25 mmPb requirement (for a surface density of  $0.372 \text{ g/cm}^2$ ). For this reason, thick-film polymer composites with Ta fillers could be used for the manufacture of radiological protection elements (shields, mobile shelters) where weight is not a critical factor.

### **6.3. Investigation of the Radioprotective Properties of Multilayer Polymer Composites**

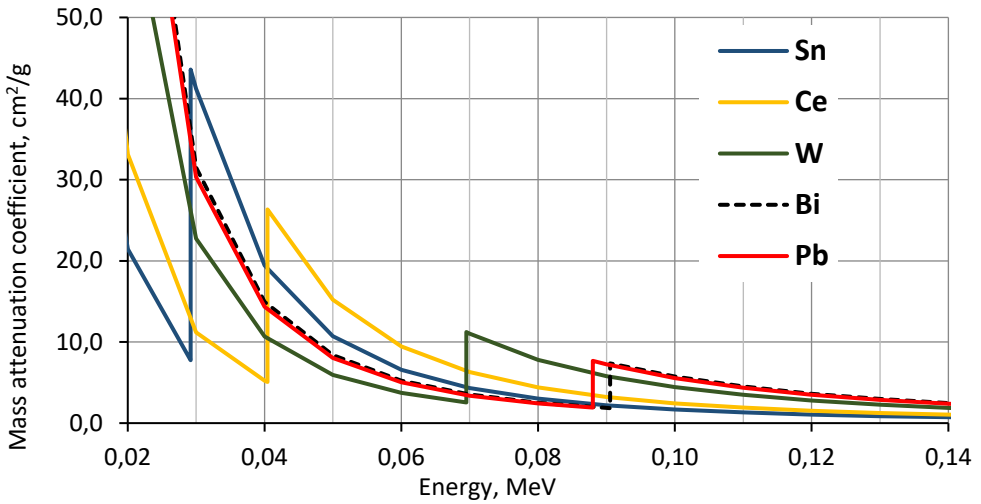
This study aimed to develop a potentially lightweight, lead-free polymer structure for protection against ionizing radiation which would meet the requirements for radioprotection and ergonomics in personal protective equipment. This was achieved by creating a multilayer polymer structure consisting of four different thin layers (each approximately 1 mm thick). A polydimethylsiloxane (PDMS) matrix filled with various materials, each with a K-absorption peak for X-ray photons in the range of 20 keV to 141 keV, was used to form all the layers.

#### **6.3.1. Selection, formation and characterization of thin-layer polymer composites – elements of a multilayer structure**

Materials with at least one K-photon absorption peak within the diagnostic energy range were chosen as fillers for the polymer composite. After evaluating how X-ray radiation is attenuated when photons interact with these materials, tin (Sn,  $Z = 50$ ,  $E_K = 29.20 \text{ keV}$ ), cerium (Ce,  $Z = 58$ ,  $E_K = 40.44 \text{ keV}$ ), tungsten (W,  $Z = 74$ ,  $E_K = 69.53 \text{ keV}$ ), and bismuth (Bi,  $Z = 83$ ,  $E_K = 90.53 \text{ keV}$ ) were selected.

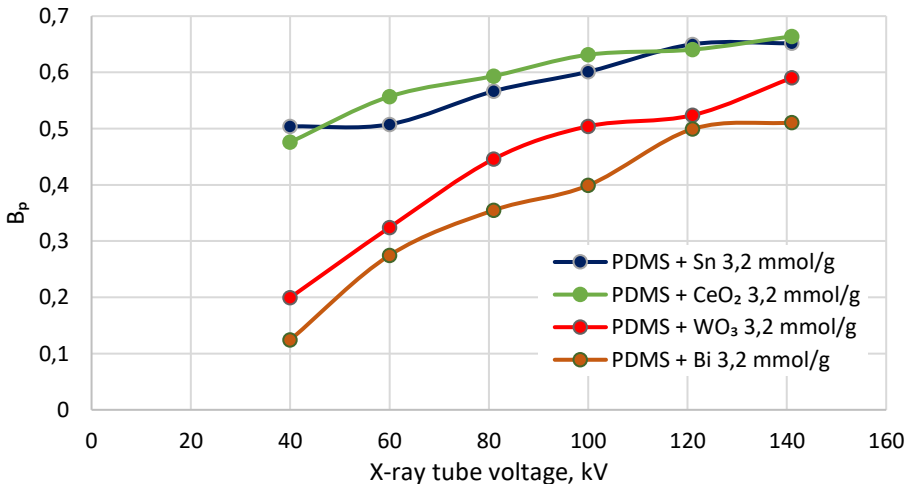
Modelling the attenuation properties of these filler materials (Fig.13) revealed that, within the medical diagnostic energy range, multilayered composites made from these materials outperform the commonly used lead-based composites.





**Figure 13.** Mass attenuation coefficients of materials selected as fillers in polymer composites (modelled by using *XCOM* software package). The Pb curve is provided for comparison

To accurately evaluate X-ray attenuation in such composites, molality concentrations were used for their production. This method allows for the analysis of photon interaction processes in different materials with approximately equal numbers of molecules. In this study, polymer composites were created with three molality concentrations of 0.8, 1.6, and 3.2 mmol/g of metal fillers. The X-ray photon absorption efficiency in monolayer composites was tested at X-ray tube voltages ranging from 40 to 141 kV.

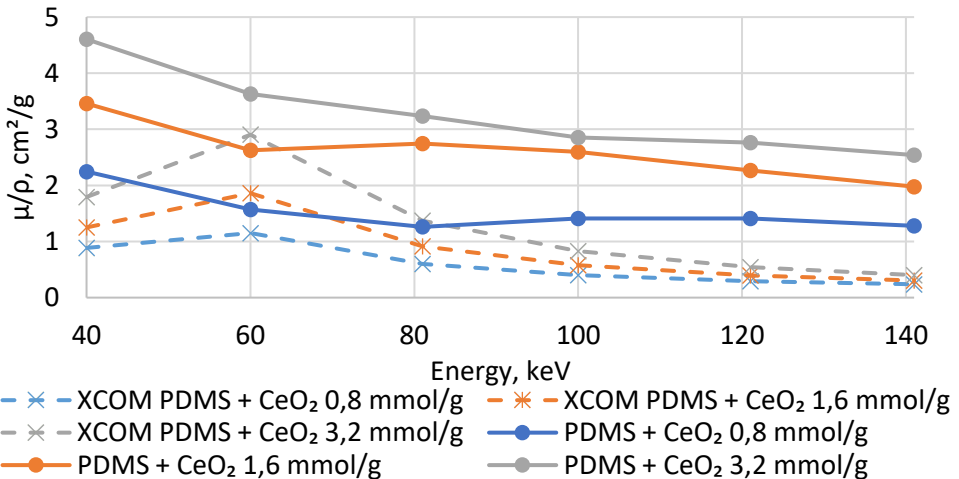
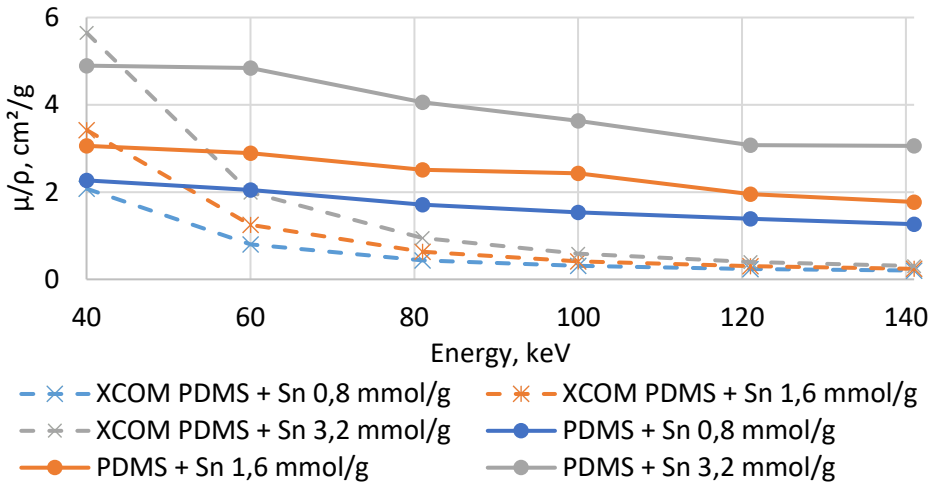


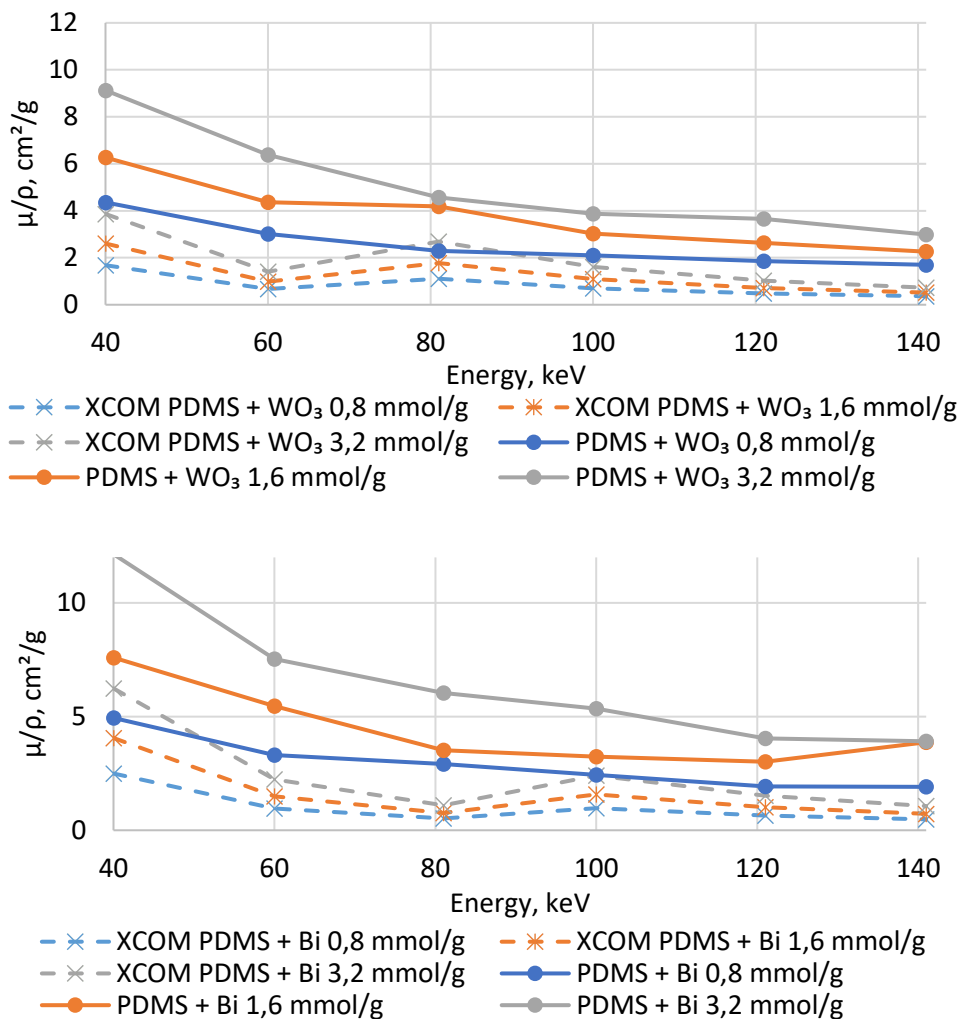
**Figure 14.** X-ray transmittance values at different X-ray tube voltage

It is important to note that the linear attenuation coefficient, the photon mean free path, and the half-value layer (HVL) are all dependent on the photon energy. Higher photon energies in this range lead to a decrease in the linear attenuation

coefficient, thereby indicating fewer photon-material interactions. Additionally, higher-energy photons result in longer photon mean free paths, thus allowing them to penetrate deeper into the material before interaction occurs. Consequently, the HVL values increase with energy, thus indicating the need for thicker composite layers to attenuate half of the incident radiation. These dependencies reveal the intricate relationship between the photon energy and the attenuation properties of polymeric composites, which is essential for applications involving ionizing radiation shielding.

The mass attenuation coefficient is a crucial parameter for assessing the correlation between radiation attenuation and specific interaction processes within a material, thereby providing insights into the probability of these interactions. In Figure 15, changes in the mass attenuation coefficient are illustrated for each layer of the composite within the energy range of 40 keV to 141 keV.





**Figure 15.** Mass attenuation coefficients of monolayer polymer composites as a function of ionizing radiation energy

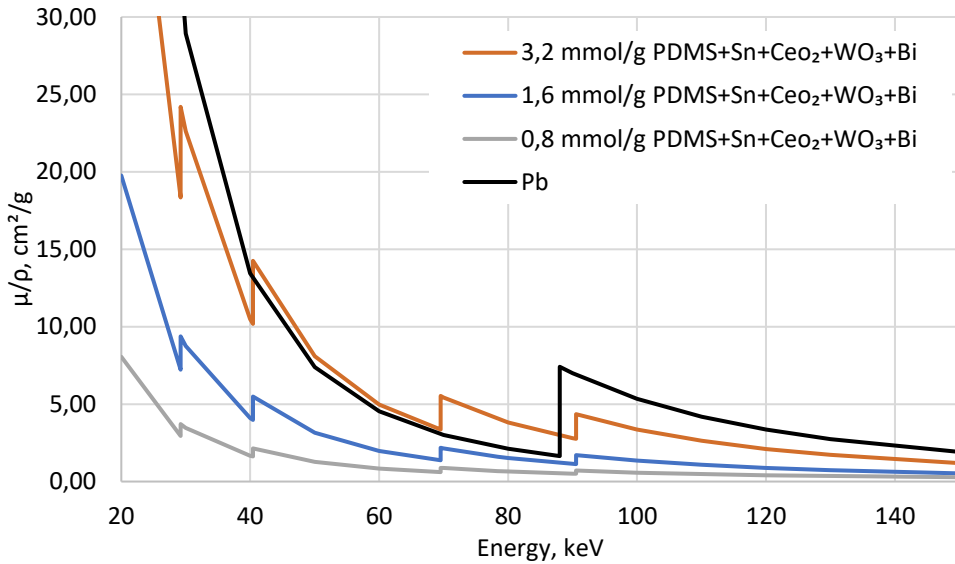
It is of importance to note that this study was conducted by using X-ray machine voltages typical for diagnostic procedures, rather than focusing on the K-absorption peaks typical of composite fillings. This distinction is evident in Fig. 15, where slight increases in the theoretical mass attenuation coefficient values (indicating intensified interaction processes within the material) are observed at the nearest photon energy considered in the study, which exceeds the theoretical K-peak energy of the material [149–151].

### 6.3.2. Investigation of X-ray absorption properties of multicomponent polymer composites

To reduce the weight of lead-free polymeric composites with a single filler, a multilayer structure was proposed. These structures, which contain different Z

additives, can effectively attenuate X-rays at different energy ranges. The selection of these fillers takes into account the unique photon absorption characteristics of the chosen materials. This consideration is particularly important for designing individual radiation protection equipment for the staff against low-energy (40–141 keV) X-ray photon radiation, where the primary interaction processes involve the photoelectric effect and Compton scattering.

The X-ray absorption effectiveness of a PDMS polymer filled with tin, cerium, tungsten, and bismuth compounds was evaluated by using the *NIST XCOM* database (Fig. 16).

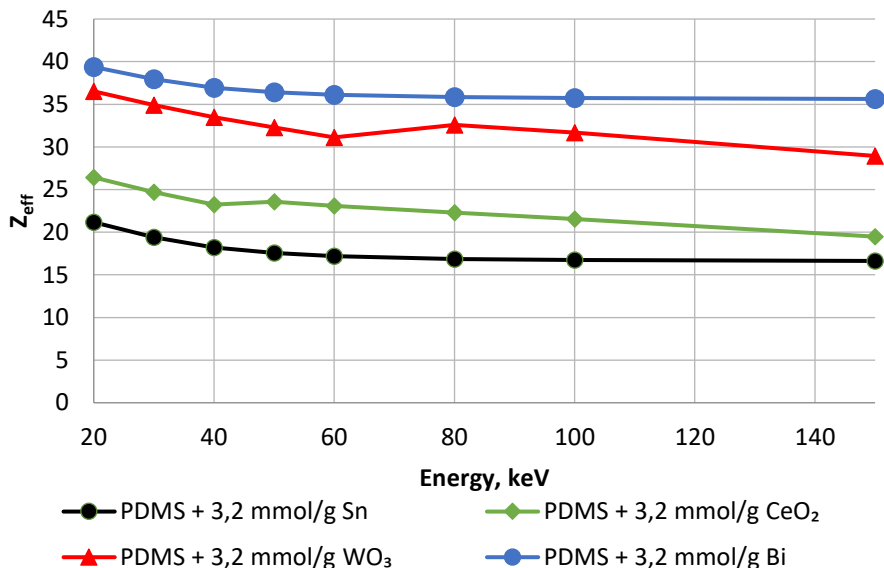


**Figure 16.** Theoretical dependence of the mass attenuation coefficient of a polymer composite filled with a mixture of selected materials on photon energy. The Pb curve is provided for comparison

By analyzing the X-ray attenuation properties of a new polymer composite with the proposed filler, containing a mixture of the chosen elements, it was found that such a composite absorbs X-ray photons more efficiently than lead in the range of energies from 40.44 keV (the energy corresponding to the characteristic K absorption peak of tin) to 88 keV (the energy corresponding to the K absorption peak of lead).

When X-ray radiation interacts with the first layer of a multilayer polymer composite, several outcomes occur: some photons are Compton scattered, some lose their energy due to the photoelectric effect, and some pass through the layer without any interaction. As the photon stream progresses through the subsequent layers, its overall intensity decreases. However, by filtering out the low-energy photons (up to the K-peak energy of the layer), the average energy of the photon stream increases. In each subsequent layer, interactions occur involving lower-energy photons scattered from the previous layer and those primary photons which traversed the previous layer without interaction. This process repeats layer-by-layer until the remaining photons exit the polymer structure, where they can be detected.

To assess the X-ray photon absorption efficiency within a layer, the effective atomic number of the composite was calculated, which depends on the material's atomic number, its quantity in the composite, and the photon energy. Fig. 17 illustrates the dependence of the effective atomic number in the resulting polymer composites on the energy after selecting the highest filler concentration of 3.2 mmol/g.



**Figure 17.** Comparison of the effective atomic numbers of samples of the highest molality concentration at different energies

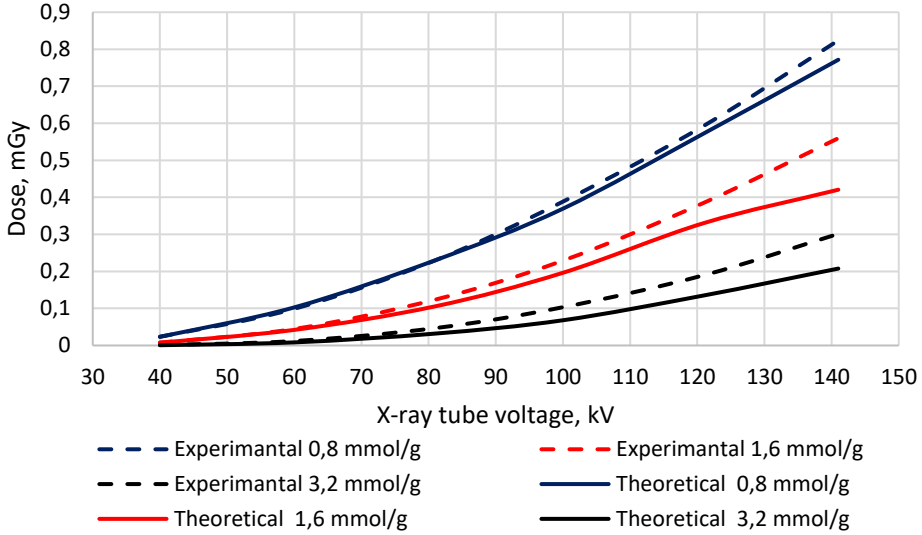
The results indicate that the bismuth-filled composite has the highest effective atomic number ( $Z_{\text{eff}}$ ), while the tin-filled composite has the lowest  $Z_{\text{eff}}$ . As the photon energy increases,  $Z_{\text{eff}}$  decreases moderately across all the layer composites.

Considering the different effective atomic numbers of the polymer layers with different metal fillers in Figure 17, and the fact that materials with higher atomic numbers have a higher probability of photon interaction, the following layer order was chosen for the multilayer composite: Layer I (top) – Bi composite, Layer II – W composite, Layer III – Ce composite, and Layer IV (bottom) – Sn composite.

When X-rays reach the first bismuth layer, there is a higher probability of photon interactions, particularly with the higher-energy photons being absorbed or scattered, due to bismuth's higher absorption edge. The scattered photons, along with the non-interacting photons, will contribute to the energy absorption processes in the second layer with a lower atomic number filler, and so on. This X-ray energy attenuation process in the multilayer structure works like filters and is more efficient for polyenergetic radiation than in monolayer composites which are effective in a narrow energy range.

The modelling of the attenuation properties of layered structures revealed that the difference between the calculated and the experimental exit dose values increases with higher filler concentrations in polymer composites. The simulation results are based on exploration of monoenergetic photon flux, and they do not match the actual

photon absorption in the multilayer composite, since measurements are conducted with an X-ray diagnostic machine which produces polyenergetic radiation which contains more scattered low-energy photons, that are not accounted for. This results in distinct differences between theoretical and experimental dose values, particularly at higher photon energies (see Fig. 18).



**Figure 18.** Dose-energy dependence of experimental and theoretical multilayer composite outputs

Taking into account the differences between the theoretical and experimental output doses, the standard expression for the attenuation of radiation by photons passing through a four-layer composite is supplemented with an effective build-up coefficient, which takes into account the attenuation of radiation in each layer:

$$I_4 = B_{eff} \cdot I_0 \cdot e^{-(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \mu_3 x_3 + \mu_4 x_4)}; \quad (2)$$

$$B_{eff} = B_1 \cdot B_2 \cdot B_3 \cdot B_4 \quad (3)$$

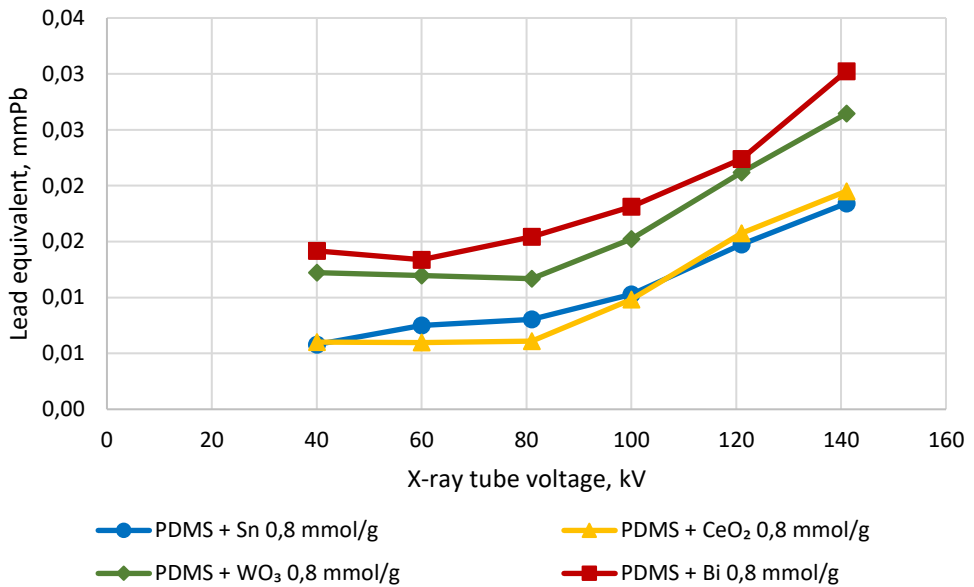
The calculated values of the effective buildup coefficients for the multilayer polymer composite with different fillers are given in Table 2.

**Table 2.** Values of the effective buildup factor

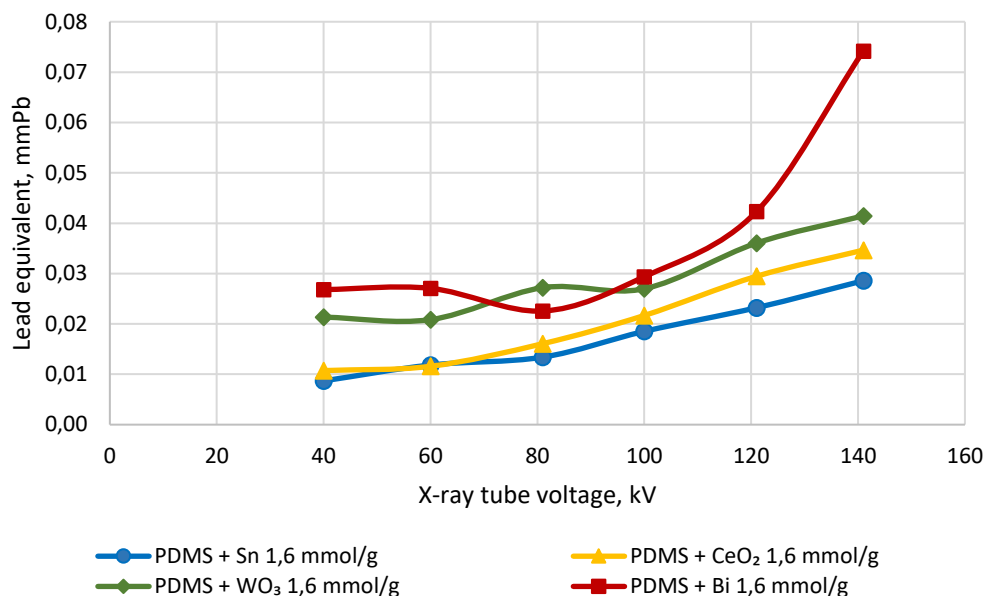
Molality, mmol/g	Effective buildup factor, $B_{eff}$					
	40 kV	60 kV	81 kV	100 kV	121 kV	141 kV
0.8	1.005	0.962	0.999	1.051	1.036	1.068
1.6	0.999	1.058	1.171	1.167	1.166	1.330
3.2	1.543	1.434	1.459	1.518	1.405	1.452

As shown in Table 2, the effective buildup factor increases with an increasing molality concentration in the polymer matrix and an increasing X-ray tube voltage. This is because a higher concentration of the filler in the polymer increases the probability of photon interaction with the matter, which increases the number of scattered photons. Increasing the X-ray tube voltage creates more energetic photons, which also increases the probability of interaction with the matter and the scattering of photons.

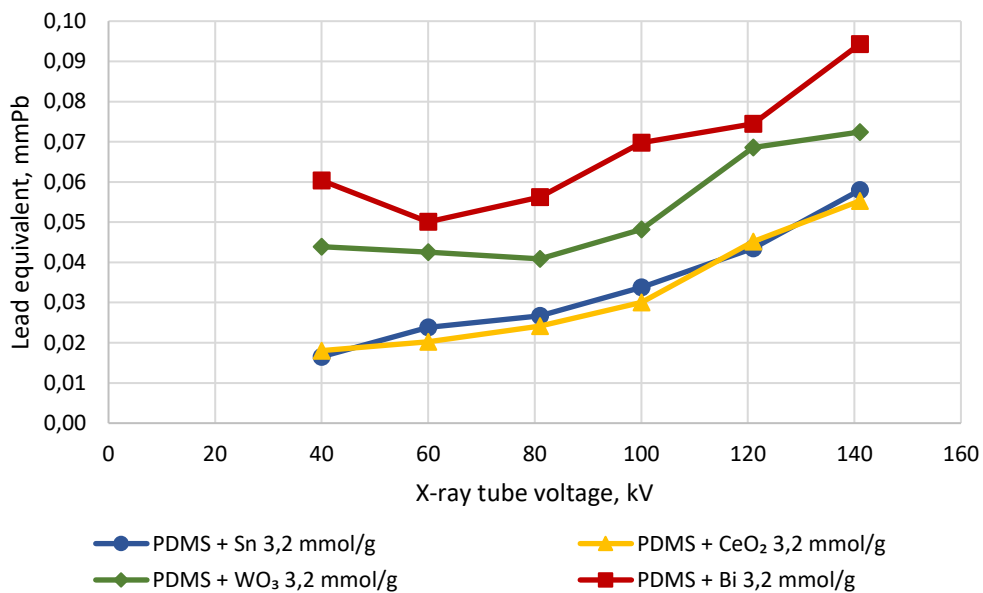
To assess the effectiveness of X-ray photon absorption within the multilayer polymer composite structure, lead equivalents for individual composite layers were calculated (Fig. 19 – Fig. 21). The dependence of the calculated lead equivalent values of the multilayer polymer composites' structure on the photon energy is provided in Fig. 22 where the energy dependence of the lead equivalent value of a standard lead apron is also presented for the comparison.



**Figure 19.** Lead equivalent values of polymer composites containing 0.8 mmol/g metal fillers at different X-ray tube voltages

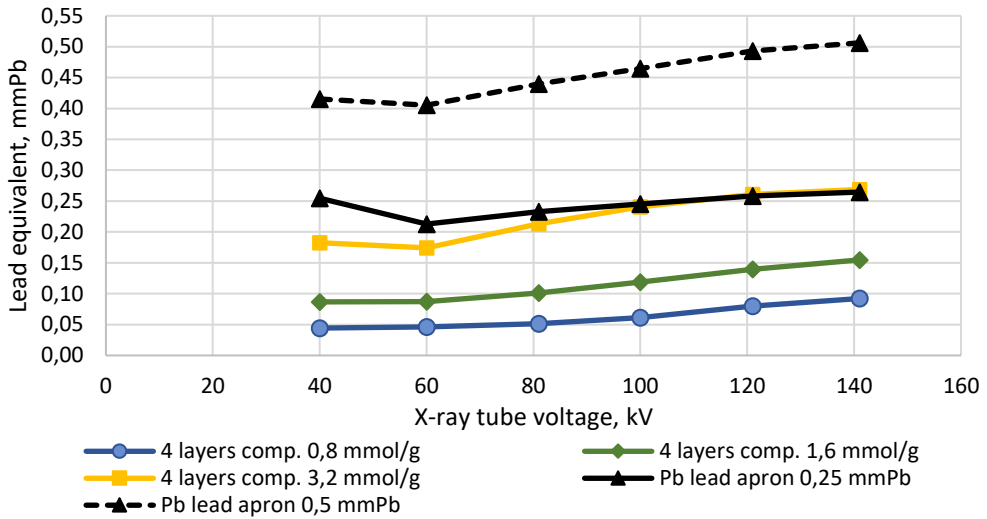


**Figure 20.** Lead equivalent values of polymer composites containing 1.6 mmol/g metal fillers at different X-ray tube voltages



**Figure 21.** Lead equivalent values of polymer composites containing 3.2 mmol/g metal fillers at different X-ray tube voltages





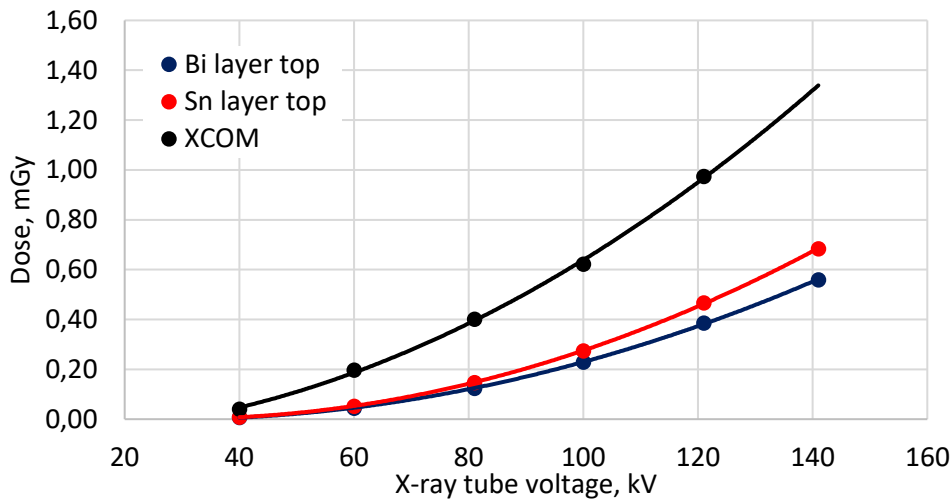
**Figure 22.** Lead equivalent values at different energies for different molality concentrations of multilayer polymer composites and lead protective aprons

The results obtained from Fig. 19 – Fig. 21 demonstrate that, as the effective atomic number ( $Z_{\text{eff}}$ ) and the molality concentration of the filler increase, the lead equivalent values for individual layers also slightly increases. However, even with the highest molality concentration of the filler used in a single layer, none of these composite layers reach a value of 0.1 mmPb.

The mandatory lead equivalent value of 0.25 mmPb for a standard protective apron must be met at the manufacturer’s specified X-ray tube voltage. Figure 22 illustrates this trend, by showing that the protective apron and the multilayer polymer composite with the highest (3.2 mmol/g) concentration of the metal filler meet the radioprotective requirement at an X-ray tube voltage of 100 kV.

### 6.3.3. Effect of the layer sequence on the absorption efficiency of X-ray photons

To evaluate the impact of the layer sequence in multilayer polymer composites with the same concentration of different fillers, the samples were irradiated from different sides, thus directing the photon flux towards the layer with the lightest filler material (Sn) and directing the photon flux towards the layer with the highest filler material (Bi). The probability of photon interaction in the layers with the lighter fillers is lower due to the fact that the photoelectric absorption ability of photons depends on the atomic number (i.e. the number of electrons) of the element to the power of four ( $\sim Z^4$ ). As a result, the overall photon absorption efficiency differs depending on the filler material in the top layer of the composite. Experimental measurements revealed that the higher total output dose (worse attenuation) for the multilayer polymer composite was achieved when the low-density material was on top of the irradiation surface, compared to the reverse sequence of layers with the high-density layer on the top surface of the layered polymer (Fig. 23).



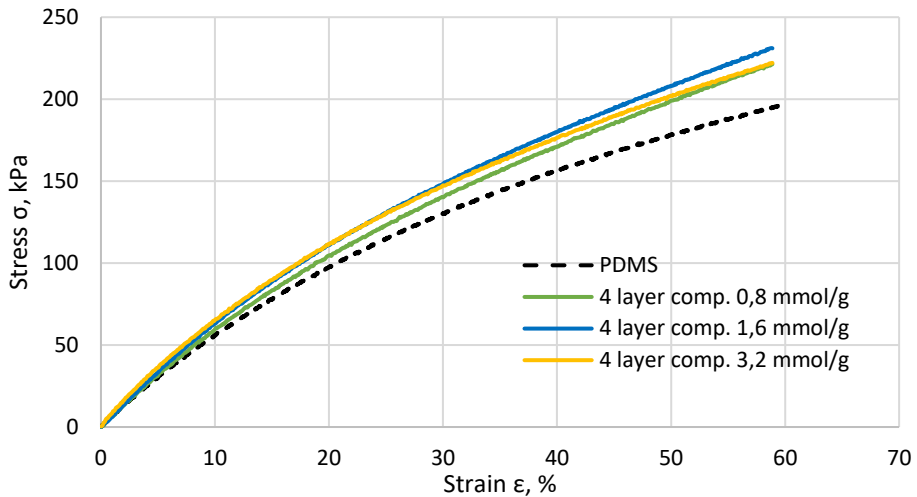
**Figure 23.** Influence of the order of polymer composite layers with a filler concentration of 1.6 mmol/g on the output dose of a multilayer composite

It was found that the sequence of materials of different density used as fillers in composites that are part of a multilayer construction plays an important role in achieving effective attenuation of X-rays. It was also shown that it is possible to achieve the highest attenuation of X-rays (up to 17%) when the top surface layer consists of the densest filler material, and the filler materials of the other layers are arranged in the density-descending sequence.

The lowest X-ray absorption efficiency was defined for the polymer composite with homogeneous distribution of the mixture of different filler materials having the equal molality concentrations. It was obtained by applying *XCOM* simulation.

#### 6.4. Mechanical Properties of Multilayer Composites

To evaluate the mechanical properties of multilayer composite specimens containing layers filled with different fillers of the same concentrations (0.8 mmol/g, 1.6 mmol/g, and 3.2 mmol/g), tensile tests were conducted. All specimens withstood the tests up to a maximum displacement of 50 mm (~60% elongation) without failure. The stress-strain curves for multilayer composites containing 0.8, 1.6, and 3.2 mmol/g metal fillers in each layer are shown in Figure 24. It is observed that the addition of fillers resulted in higher stiffness than pure silicone, but the filler concentration did not have a significant impact within the tested range (up to 60% elongation).



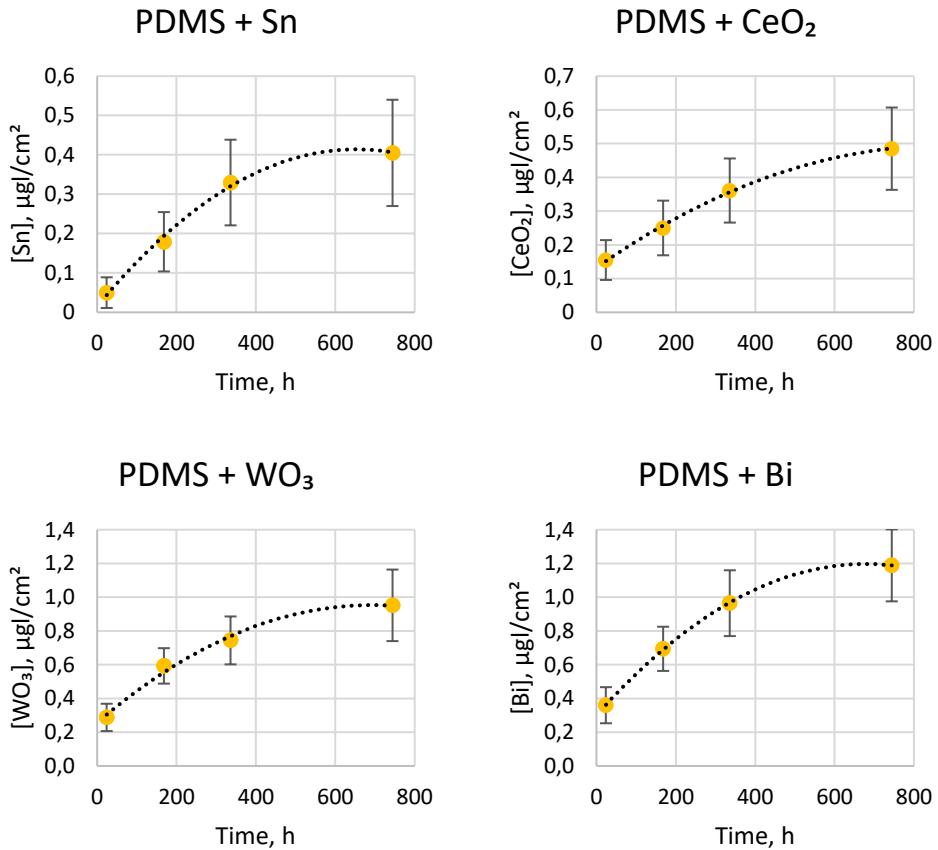
**Figure 24.** Stress-strain curves of multilayer composite specimens and comparison with pure silicone specimens

In the cyclic tensile test, the sandwich composite specimens were stretched to 30 mm with a tensile amplitude of  $\pm 20$  mm. It was found that the load was dependent on the concentration of the fillers. However, no significant load changes were observed after cyclic stretching (40,000 cycles, frequency 1 Hz) of the specimens.

### 6.5. Artificial Sweat Test

Personal protective equipment (aprons) is worn during radiation treatment. Due to the possible effect of sweat on the silicone-based composite, release of filler particles from the polymer matrix is possible. In order to assess the possible release of tin, cerium oxide, tungsten oxide and bismuth particles from the silicone matrix, a sweat test was carried out by immersing the polymer samples in a sweat solution for one month.

The test showed (Figure 25) that the filler materials tended to be released from the silicone matrix in small quantities when the samples were kept in the sweat solution. After one month, bismuth had the highest mass release ( $1.189 \pm 0.213 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) whereas tin the lowest release ( $0.485 \pm 0.122 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), but the amount of the mass released was infinitely small compared to the total filler mass (only 0.0017% for bismuth).



**Figure 25.** Mass of filler material released per unit surface area in the artificial sweating test

### 6.6. Advantages of Multilayered Composite for the Manufacturing of Personal Protective Equipment

Personal protective equipment aims to use lead-free, environmentally friendly composite materials meeting radiation protection standards (lead equivalent) which are also flexible and ergonomic. Given that X-ray shielding components are relatively thin, in the order of millimetres, the surface density is important. It should be slightly lower than that of the current lead aprons ( $0.375 \text{ g}/\text{cm}^2$ , with the total apron mass of  $\sim 4.5 \text{ kg}$ ).

Individual 1 mm thick layers of the multilayered composite structure do not meet the radioprotection requirements. Therefore, a layered composite of different thicknesses was analyzed from an ergonomic point of view. The analysis showed that an experimental structure of  $\sim 2 \text{ mm}$  thickness, formed by layers of equal thickness with fillers of Sn, Ce, W, and Bi compounds, would meet the ergonomic requirements (surface density  $0.331 \text{ g}/\text{cm}^2$ ) and could be used for the production of PPE, as the mechanical and chemical properties of the composite would meet the requirements of such equipment.

## CONCLUSIONS

1. Compounds of tin, cerium, tungsten, tantalum, and bismuth with efficient absorption of ionizing radiation in the medical diagnostic energy range (40–141 keV) have been selected, which are more efficient than lead in the relevant energy range (29.5–88.01 keV). A method for the formation of polymer composites using molality concentration to estimate the metal content of the filler material has been proposed, and various compositions of the selected materials with polymers and their aqueous solutions have been investigated.

2. It has been found that saturated solutions of silicon tungstic acid and sodium tungstate in concentrations higher than 40% effectively absorb X-rays in the blind zone of lead absorption (69.5–88 keV). However, only the lead equivalent of a saturated 79% solution of silicon tungstic acid (0.576 mmPb) satisfies the standard guideline equivalence of 0.5 mmPb to lead, with an optical transmittance at 550 nm of ~ 80%, which is close to the values of optical transmittance of the solid-phase transparent screens used in practice which are in the range of 83 to 90%. The maximum concentration (42%) of sodium tungstate lead equivalent of 0.339 mmPb found at the highest of the X-ray tube voltages tested (141 kV) does not comply with the X-ray protection requirements since possible supersaturation at this concentration causes turbidity and precipitation.

3. The X-ray absorption efficiencies of the polymer composite samples with tungsten and tantalum fillers at 50 wt% filler concentration were: 73.66% for PDMS + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O sample, 86.54% for PDMS+WO<sub>3</sub> sample, 93.64% for UNSI+ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample, and 94.78% for UNSI + Ta sample at 81 kV X-ray tube voltage (lead absorption blind zone). As the X-ray tube voltage was increased to 121 kV, the fraction of photons passing through the sample without interaction increased, which resulted in a decrease of the absorption efficiency, respectively: 66.45% (PDMS + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), 78.68% (PDMS + WO<sub>3</sub>), 88.06% (UNSI + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and 90.56% (UNSI + Ta). Only the composites with tantalum met the recommended lead equivalence of 0.25 mmPb for X-ray shields: the lead equivalence values were: 0.364 mmPb for the composite with the tantalum filler and 0.313 mmPb for the composite with the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> filler. The lead equivalent values were lower for composites with tungsten compounds: 0.125 mmPb for the sodium tungstate composite, and 0.202 mmPb for the tungsten oxide composite.

4. Synergetic analysis of the theoretical and experimental results in polymer composites with metal/metal compound fillers allowed for an estimation of the buildup factor as a radiation efficiency parameter related to radiation scattering in monolayer and multilayer structures.

5. After the evaluation of the absorption efficiency of monolayer polymer composites with Sn, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and Bi fillers of the same concentration and after analysis of the photon absorption (the photo effect) and Compton scattering, a multilayer composite was formed in the following sequence from the bottom to the top: PDMS+Sn, PDMS+CeO<sub>2</sub>, PDMS+WO<sub>3</sub>, and PDMS+Bi, directing the beam of photons to the composite with Bi filler. Multilayered samples of 3.2 mmol/g concentration arranged in this way were found to provide X-ray absorption equivalency corresponding to 0.25

mmPb applied for the leaded polymer used for the designing of personal protective equipment at X-ray tube voltages >100 kV. The sequence of the layers does not significantly affect the photon absorption efficiency at X-ray tube voltages up to ~100 kV, but, at higher voltages, the order of the layers Bi-W-Ce-Sn enhances the X-ray photon absorption efficiency by ~17% compared to the inverted structure Sn-Ce-W-Bi.

6. Mechanical tests (static and cyclic tension) have shown that the multilayered polymer is elastic, ductile and resistant to cyclic deformation. The performed artificial sweat test indicated that the highest material leakage after one month was found for the bismuth-enriched composite (top layer of the multi-layer composite); however, it was still emphatically low ( $1.189 \pm 0.213 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , or 0.0017% only) compared to the total initial weight of the filler. Considering that the multi-layer composite meets the lead equivalence requirement of 0.25 mmPb and that the surface density of the 2-mm thick multi-layer composite is  $0.331 \text{ g}/\text{cm}^2$  ( $0.375 \text{ g}/\text{cm}^2$  for the leaded aprons), the multi-layer composite PDMS+Bi – PDMS+WO<sub>3</sub> – PDMS+CeO<sub>2</sub> – PDMS+Sn can be considered as being a suitable candidate for the manufacture of personalized radioprotective devices for medical diagnostics.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. SINGH, V. P., BADIGER, N. M. & KAEWKHAO, J. Radiation shielding competence of silicate and borate heavy metal oxide glasses: Comparative study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. 404. ISSN 00223093.
2. SAYYED, M. I., LAKSHMINARAYANA, G. & MAHDI, M. A. Evaluation of radiation shielding parameters for optical materials. *Chalcogenide Letters*. 2017. 14, (2). ISSN 15848663.
3. SAYYED, M. I., EL-MESADY, I. A., ABOUHASWA, A. S., ASKIN, A. & RAMMAH, Y. S. Comprehensive study on the structural, optical, physical and gamma photon shielding features of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-TiO<sub>2</sub> glasses using WinXCOM and Geant4 code. *Journal of Molecular Structure*. 2019. 1197, 656–665. ISSN 00222860.
4. OTO, B., YILDIZ, N., AKDEMIR, F. & KAVAZ, E. Investigation of gamma radiation shielding properties of various ores. *Progress in Nuclear Energy*. 2015. 85. ISSN 01491970.
5. CHOPPIN, G., LILJENZIN, J.-O., RYDBERG, J. & EKBERG, C. Radiation Biology and Radiation Protection. In : *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. 2013.
6. HARISH, V., NAGAI AH, N. & KUMAR, H. G. H. Lead oxides filled isophthalic resin polymer composites for gamma radiation shielding applications. In : *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2012.
7. CHANG, L., ZHANG, Y., LIU, Y., FANG, J., LUAN, W., YANG, X. & ZHANG, W. Preparation and characterization of tungsten/epoxy composites for  $\gamma$ -rays radiation shielding. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2015. 356–357, 88–93. ISSN 0168583X.
8. VAHABI, S. M., BAHREINIPOUR, M. & SHAMSAIE ZAFARGHANDI, M. Determining the mass attenuation coefficients for some polymers using MCNP code: A comparison study. *Vacuum*. 2017. 136. ISSN 0042207X.
9. MAHMOUD, M. E., EL-KHATIB, A. M., BADAWI, M. S., RASHAD, A. R., EL-SHARKAWY, R. M. & THABET, A. A. Fabrication, characterization and gamma rays shielding properties of nano and micro lead oxide-dispersed-high density polyethylene composites. *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. 145. ISSN 18790895.
10. KAČAL, M. R., POLAT, H., OLTULU, M., AKMAN, F., AGAR, O. & TEKIN, H. O. Gamma shielding and compressive strength analyses of polyester composites reinforced with zinc: an experiment, theoretical, and simulation based study. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2020. 126, (3). ISSN 14320630.
11. AFSHAR, M., MORSHEDIAN, J. & AHMADI, S. Radiation attenuation capability and flow characteristics of HDPE composite loaded with W, MoS<sub>2</sub>, and B<sub>4</sub>C. *Polymer Composites*. 2019. 40, (1). ISSN 15480569.
12. EL-KHATIB, A. M., ABBAS, M. I., ELZAHER, M. A., BADAWI, M. S., ALABSY, M. T., ALHARSHAN, G. A. & ALORAINI, D. A. Gamma Attenuation Coefficients of Nano Cadmium Oxide/High density Polyethylene Composites. *Scientific Reports*. 2019. 9, (1). ISSN 20452322.
13. MOSTAFA, A. M. A., ISSA, S. A. M. & SAYYED, M. I. Gamma ray shielding properties of PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped with WO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. 708, 294–300. ISSN 09258388.
14. LUKOVIĆ, J., BABIĆ, B., BUČEVAC, D., PREKAJSKI, M., PANTIĆ, J., BAŠČAREVIĆ, Z. & MATOVIĆ, B. Synthesis and characterization of tungsten carbide fine powders. *Ceramics International*. 2015. 41, (1). ISSN 02728842.

15. YILMAZ, E., BALTAS, H., KIRIS, E., USTABAS, I., CEVIK, U. & EL-KHAYATT, A. M. Gamma ray and neutron shielding properties of some concrete materials. *Annals of Nuclear Energy*. 2011. 38, (10). ISSN 03064549.
16. THUYAVAN, Y. L., ANANTHARAMAN, N., ARTHANAREESWARAN, G., ISMAIL, A. F. & MANGALARAJA, R. V. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-sulfonated polymer embedded polyetherimide membranes for effective desalination application. *Desalination*. 2015. 365. ISSN 00119164.
17. AMBIKA, M. R., NAGAIAH, N. & SUMAN, S. K. Role of bismuth oxide as a reinforcer on gamma shielding ability of unsaturated polyester based polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. 134, (13). ISSN 10974628.
18. ALAVIAN, H. & TAVAKOLI-ANBARAN, H. Comparative study of mass attenuation coefficients for LDPE/metal oxide composites by Monte Carlo simulations. *The European Physical Journal Plus*. 2020. 135, (1), 82. ISSN 2190-5444.
19. ATASHI, P., RAHMANI, S., AHADI, B. & RAHMATI, A. Efficient, flexible and lead-free composite based on room temperature vulcanizing silicone rubber/W/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for gamma ray shielding application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. 29, (14), 12306–12322. ISSN 1573482X.
20. PLIONIS, A. A., GARCIA, S. R., GONZALES, E. R., PORTERFIELD, D. R. & PETERSON, D. S. Replacement of lead bricks with non-hazardous polymer-bismuth for low-energy gamma shielding. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2009. 282, (1), 239–242. ISSN 0236-5731.
21. AGHAZ, A., FAGHIHI, R., MORTAZAVI, S. M. J., HAGHPARAST, A., MEHDIZADEH, S. & SINA, S. Radiation attenuation properties of shields containing micro and Nano WO<sub>3</sub> in diagnostic X-ray energy range. *International Journal of Radiation Research*. 2016. 14, (2), 127–131. ISSN 23454229.
22. MAHMOUD, M. E., EL-KHATIB, A. M., BADAWI, M. S., RASHAD, A. R., EL-SHARKAWY, R. M. & THABET, A. A. Recycled high-density polyethylene plastics added with lead oxide nanoparticles as sustainable radiation shielding materials. *Journal of Cleaner Production*. 2018. 176. ISSN 09596526.
23. CAO, D., YANG, G., BOURHAM, M. & MONEGHAN, D. Gamma radiation shielding properties of poly (methyl methacrylate) / Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Nuclear Engineering and Technology*. 2020. 52, (11). ISSN 2234358X.
24. KUMAR, A. P., DEPAN, D., SINGH TOMER, N. & SINGH, R. P. *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives*. 2009.
25. BHATTACHARYA, M. *Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers*. 2016.
26. KAPHLE, A., NAVYA, P. N., UMAPATHI, A. & DAIMA, H. K. *Nanomaterials for agriculture, food and environment: applications, toxicity and regulation*. 2018.
27. SONG, R., MURPHY, M., LI, C., TING, K., SOO, C. & ZHENG, Z. Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications. *Drug Design, Development and Therapy*. 2018. Volume 12, 3117–3145. ISSN 1177-8881.
28. TSEPELEV, A. B., KISELEVA, T. Y., ZHOLUDEV, S. I., KOVALEVA, S. A., GRIGORYEVA, T. F., IVANENKO, I. P., DEVYATKINA, E. T., ILYUSHIN, A. S. & LYAKHOV, N. Z. Electron irradiation resistance of the composite material structure based on ultra-high molecular polyethylene and boron carbide. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. 1347, (1), 012028. ISSN 1742-6588.
29. WADY, P., WASILEWSKI, A., BROCK, L., EDGE, R., BAIDAK, A., MCBRIDE, C., LEAY, L., GRIFFITHS, A. & VALLÉS, C. Effect of ionising radiation on the mechanical and structural properties of 3D printed plastics. *Additive Manufacturing*. 2020. 31. ISSN 22148604.



30. OKONKWO, U. C., IDUMAH, C. I., OKAFOR, C. E., OHAGWU, C. C., ARONU, M. E., OKOKPUJIE, I. P., CHUKWU, N. N. & CHUKWUNYELU, C. E. Development, Characterization, and Properties of Polymeric Nanoarchitectures for Radiation Attenuation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2022. 32, (11). ISSN 15741451.
31. MAHMOUD, M. E., EL-KHATIB, A. M., HALBAS, A. M. & EL-SHARKAWY, R. M. Investigation of physical, mechanical and gamma-ray shielding properties using ceramic tiles incorporated with powdered lead oxide. *Ceramics International*. 2020. 46, (10). ISSN 02728842.
32. BIJANU, A., RAJAK, G., PAULOSE, R., ARYA, R., AGRAWAL, V., GOWRI, V. S., KHAN, M. A., SALAMMAL, S. T. & MISHRA, D. Flexible, Chemically Bonded Bi-PVA–PVP Composite for Enhanced Diagnostic X-ray Shielding Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2023. ISSN 15741451.
33. STUKENBROEKER, G. L., BONILLA, C. F. & PETERSON, R. W. The use of lead as a shielding material. *Nuclear Engineering and Design*. 1970. 13, (1). ISSN 00295493.
34. ABDULLAH, M. A. H., RASHID, R. S. M., AMRAN, M., HEJAZII, F., AZREEN, N. M., FEDIUK, R., VOO, Y. L., VATIN, N. I. & IDRIS, M. I. *Recent Trends in Advanced Radiation Shielding Concrete for Construction of Facilities: Materials and Properties*. 2022.
35. ASSI, M. A., HEZMEE, M. N. M., HARON, A. W., SABRI, M. Y. M. & RAJION, M. A. The detrimental effects of lead on human and animal health. *Veterinary World*. 2016. 9, (6). ISSN 22310916.
36. WANI, A. L., ARA, A. & USMANI, J. A. *Lead toxicity: A review*. 2015.
37. EYSSA, H. M., SADEK, R. F., MOHAMED, W. S. & RAMADAN, W. Structure-property behavior of polyethylene nanocomposites containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> as an eco-friendly additive for radiation shielding. *Ceramics International*. 2023. 49, (11). ISSN 02728842.
38. ŞAKAR, E., BÜYÜKYILDIZ, M., ALIM, B., ŞAKAR, B. C. & KURUDIREK, M. Lead brass alloys for gamma-ray shielding applications. *Radiation Physics and Chemistry*. 2019. 159, 64–69. ISSN 0969806X.
39. TUGUI, C., CAZACU, M., SACARESCU, L., BELE, A., STIUBIANU, G., URSU, C. & RACLES, C. Full silicone interpenetrating bi-networks with different organic groups attached to the silicon atoms. *Polymer*. 2015. 77. ISSN 00323861.
40. SHIT, S. C. & SHAH, P. A Review on Silicone Rubber. *National Academy Science Letters*. 2013. 36, (4), 355–365. ISSN 0250-541X.
41. YILGÖR, E. & YILGÖR, I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2014. 39, (6), 1165–1195. ISSN 00796700.
42. PARBHOO, B., O'HARE, L.-A. & LEADLEY, S. R. Fundamental aspects of adhesion technology in silicones. In : *Adhesion Science and Engineering*. Elsevier, 2002. 677–709. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444511409500147>
43. BROOK, M. A. The chemistry and physical properties of biomedical silicones. In : *Biomaterials in Plastic Surgery*. 2012.
44. GONÇALVES, F. A. M. M., SANTOS, M., CERNADAS, T., ALVES, P. & FERREIRA, P. *Influence of fillers on epoxy resins properties: a review*. 2022.
45. JIN, F. L., LI, X. & PARK, S. J. *Synthesis and application of epoxy resins: A review*. 2015.
46. CAPRICHIO, J. C., FOX, B. & HAMEED, N. *Multifunctionality in Epoxy Resins*. 2020.
47. ALI, U., KARIM, K. J. B. A. & BUANG, N. A. *A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)*. 2015.

48. PAWAR, E. A Review Article on Acrylic PMMA Eshwar Pawar. *ISOR Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 2016. 13, (2).
49. TEIXEIRA, I., CASTRO, I., CARVALHO, V., RODRIGUES, C., SOUZA, A., LIMA, R., TEIXEIRA, S. & RIBEIRO, J. Polydimethylsiloxane mechanical properties: A systematic review. *AIMS Materials Science*. 2021. 8, (6). ISSN 23720468.
50. ARIATI, R., SALES, F., SOUZA, A., LIMA, R. A. & RIBEIRO, J. *Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications: A review*. 2021.
51. BEN HALIMA, N. *Poly(vinyl alcohol): Review of its promising applications and insights into biodegradation*. 2016.
52. PADÍN-GONZÁLEZ, E., LANCASTER, P., BOTTINI, M., GASCO, P., TRAN, L., FADEEL, B., WILKINS, T. & MONOPOLI, M. P. *Understanding the Role and Impact of Poly (Ethylene Glycol) (PEG) on Nanoparticle Formulation: Implications for COVID-19 Vaccines*. 2022.
53. THI, T. T. H., PILKINGTON, E. H., NGUYEN, D. H., LEE, J. S., PARK, K. D. & TRUONG, N. P. *The importance of Poly(ethylene glycol) alternatives for overcoming PEG immunogenicity in drug delivery and bioconjugation*. 2020.
54. HUSAR, B., HATZENBICHLER, M., MIRONOV, V., LISKA, R., STAMPFL, J. & OVSIANIKOV, A. Photopolymerization-based additive manufacturing for the development of 3D porous scaffolds. *Biomaterials for Bone Regeneration: Novel Techniques and Applications*. 2014. P. 149–201.
55. ALAVIAN, H. & TAVAKOLI-ANBARAN, H. Study on gamma shielding polymer composites reinforced with different sizes and proportions of tungsten particles using MCNP code. *Progress in Nuclear Energy*. 2019. 115, 91–98. ISSN 01491970.
56. CASSAGNAU, P., BOUNOR-LEGARÉ, V. & FENOUILLOT, F. *Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects*. 2007.
57. CHATERJEE, S. & KRUPADAM, R. J. Amino acid-imprinted polymers as highly selective CO<sub>2</sub> capture materials. *Environmental Chemistry Letters*. 2019. 17, (1). ISSN 16103661.
58. DAIMA, H. K., SHANKAR, S., ANDERSON, A., PERIASAMY, S., BHARGAVA, S. & BANSAL, V. Complexation of plasmid DNA and poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) polymers for safe gene delivery. *Environmental Chemistry Letters*. 2018. 16, (4). ISSN 16103661.
59. REICHMANIS, E., FRANK, C. W., O'DONNELL, J. H. & HILL, D. J. T. Radiation Effects on Polymeric Materials. In : . 1993.
60. GIRARD-PERIER, N., CLAEYS-BRUNO, M., MARQUE, S. R. A., DUPUY, N., GASTON, F. & DOREY, S. Effects of X-ray, electron beam and gamma irradiation on PE/EVOH/PE multilayer film properties. *Chemical Communications*. 2021. 57, (84), 11049–11051. ISSN 1359-7345.
61. SEGUCHI, T., HASHIMOTO, S., ARAKAWA, K., HAYAKAWA, N., KAWAKAMI, W. & KURIYAMA, I. Radiation induced oxidative degradation of polymers—I. *Radiation Physics and Chemistry (1977)*. 1981. 17, (4). ISSN 01465724.
62. WILSKI, H. The radiation induced degradation of polymers. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part*. 1987. 29, (1). ISSN 13590197.
63. A. E. REICHMANIS, C.W. FRANK, J.H. O'DONNELL & D.J.T. HILL. The effects of radiation on high-technology polymers. *Crystal Research and Technology*. 1989. 24, (12), 1274–1274. ISSN 02321300.
64. ASHFAQ, A., CLOCHARD, M. C., COQUERET, X., DISPENZA, C., DRISCOLL, M. S., ULAŃSKI, P. & AL-SHEIKHLY, M. *Polymerization reactions and modifications of polymers by ionizing radiation*. 2020.

65. LEONTOWICH, A. F. G. Utility of the G value and the critical dose to soft X-ray radiation damage of polyacrylonitrile. *Radiation Physics and Chemistry*. 2013. 90. ISSN 0969806X.
66. VADIVEL, M., JAYAKUMAR, S., LAHIRI, B. B. & PHILIP, J. Effect of X-ray exposure on nano-mechanical properties of multi-walled carbon nanotube incorporated silicone polymer nanocomposites: An AFM-based study. *Journal of Elastomers and Plastics*. 2022. 54, (7). ISSN 15308006.
67. AMEEN, S., AKHTAR, M. S. & SHIN, H. S. Hydrazine chemical sensing by modified electrode based on in situ electrochemically synthesized polyaniline/graphene composite thin film. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2012. 173. ISSN 09254005.
68. AVELLA, M., ERRICO, M. E., MARTELLI, S. & MARTUSCELLI, E. Preparation methodologies of polymer matrix nanocomposites. In : *Applied Organometallic Chemistry*. 2001.
69. CHEN, L., WANG, C., LI, Q., YANG, S., HOU, L. & CHEN, S. In situ synthesis of transparent fluorescent ZnS-polymer nanocomposite hybrids through catalytic chain transfer polymerization technique. *Journal of Materials Science*. 2009. 44, (13). ISSN 00222461.
70. ZENG, Q. H., WANG, D. Z., YU, A. B. & LU, G. Q. Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization. *Nanotechnology*. 2002. 13, (5). ISSN 09574484.
71. CAMARGO, P. H. C., SATYANARAYANA, K. G. & WYPYCH, F. *Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities*. 2009.
72. HUSSEY, G. S., NASCARI, D. G., SALDIN, L. T., KOLICH, B., LEE, Y. C., CRUM, R. J., EL-MOSSIER, S. O., D'ANGELO, W., DZIKI, J. L. & BADYLAK, S. F. Ultrasonic cavitation to prepare ECM hydrogels. *Acta Biomaterialia*. 2020. 108. ISSN 18787568.
73. MOHANTY, P., MAHAPATRA, R., PADHI, P., RAMANA, C. H. V. V. & MISHRA, D. K. *Ultrasonic cavitation: An approach to synthesize uniformly dispersed metal matrix nanocomposites—A review*. 2020.
74. HYVÄRINEN, M., JABEEN, R. & KÄRKI, T. *The modelling of extrusion processes for polymers-A review*. 2020.
75. PRABHA, K., GHOSH, P., S, A., JOSEPH, R. M., KRISHNAN, R., RANA, S. S. & PRADHAN, R. C. Recent development, challenges, and prospects of extrusion technology. *Future Foods*. 2021. 3, 100019. ISSN 26668335.
76. ELASTRON TPE. What is Extrusion? Plastic Extrusion Process. . 2022. [Accessed 22 August 2023]. Available from: <https://www.elastron.com/en/what-is-extrusion-plastic-extrusion-process-elastron-tpe>
77. WEI, L., LIU, X., GAO, Y., PENG, X., HU, N. & CHEN, M. Phase, microstructure and mechanical properties evaluation of AlCoCrFeNi high-entropy alloy during mechanical ball milling. *Intermetallics*. 2021. 138, 107310. ISSN 09669795.
78. ZHANG, L., HUANG, Z., LIU, Y., SHEN, Y., LI, K., CAO, Z., REN, Z. & JIAN, Y. Effects of mechanical ball milling time on the microstructure and mechanical properties of Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>-Ni cermets. *Materials*. 2019. 12, (12). ISSN 19961944.
79. PHOONKONG, W., PAVASUPREE, S., WANNAGON, A., SANGUANPAK, S., BOONYARATTANAKALIN, K., MEKPRASART, W. & PECHARAPA, W. Characterization and x-ray absorption spectroscopy of ilmenite nanoparticles derived from natural ilmenite ore via acidassisted mechanical ball-milling process. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2017. 8, (3). ISSN 20436262.
80. SILVA-MOLINA, R. *Boron Nitride and Carbon Nanostructures: Synthesis, Characterization and Ab Initio Calculations*. 2015.

81. KIM, Y., PARK, S. & SEO, Y. Enhanced X-ray Shielding Ability of Polymer-Nonleaded Metal Composites by Multilayer Structuring. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2015. 54, (22), 5968–5973. ISSN 15205045.

82. SAMBHUDEVAN, S., SHANKAR, B., SARITHA, A., JOSEPH, K., PHILIP, J. & SARAVANAN, T. Development of X-ray protective garments from rare earth-modified natural rubber composites. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2017. 49, (6), 527–544. ISSN 0095-2443.

83. ABDULLA, R., FIDHA, M., SRIPATHI RAO, B., KUDKULI, J., REKHA, P. & SHARMA, S. Attenuation of 60 Co gamma rays by barium acrylic resin composite shields . *Radiation Protection and Environment*. 2015. 38, (4). ISSN 0972-0464.

84. FUJIMORI, T., TSURUOKA, S., FUGETSU, B., MARUYAMA, S., TANIOKA, A., TERRONES, M., DRESSELHAUS, M. S., ENDO, M. & KANEKO, K. Enhanced X-Ray Shielding Effects of Carbon Nanotubes. *Materials Express*. 2011. 1, (4), 273–278. ISSN 21585849.

85. THIBEAULT, S. A., KANG, J. H., SAUTI, G., PARK, C., FAY, C. C. & KING, G. C. *Nanomaterials for radiation shielding*. 2015.

86. AYYILDIZ, S., SOYLU, E. H., ÖZEN, J., İDE, S. & KAMBUROĞLU, K. A Nanocomposite Shield Constructed for Protection Against the Harmful Effects of Dental X-Rays. *Journal of dentistry (Tehran, Iran)*. 2015. 12, (5). ISSN 1735-2150.

87. HOPPER, K. D., KING, S. H., LOBELL, M. E., TENHAVE, T. R. & WEAVER, J. S. The breast: In-plane x-ray protection during diagnostic thoracic CT - Shielding with bismuth radioprotective garments. *Radiology*. 1997. 205, (3). ISSN 00338419.

88. FRICKE, B. L., DONNELLY, L. F., FRUSH, D. P., YOSHIZUMI, T., VARCHENA, V., POE, S. A. & LUCAYA, J. In-plane bismuth breast shields for pediatric CT: Effects on radiation dose and image quality using experimental and clinical data. *American Journal of Roentgenology*. 2003. 180, (2). ISSN 0361803X.

89. JAYAKUMAR, S., SARAVANAN, T. & PHILIP, J. Polymer nanocomposites containing  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and silica nanoparticles: Thermal stability, surface topography and X-ray attenuation properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020. 137, (36). ISSN 10974628.

90. JAYAKUMAR, S., SARAVANAN, T. & PHILIP, J. Thermal Stability and X-ray Attenuation Studies on  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi Based Nanocomposites for Radiopaque Fabrics . *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2017. 18, (6). ISSN 1533-4880.

91. JAYAKUMAR, S., SARAVANAN, T. & PHILIP, J. Preparation, characterization and x-ray attenuation property of gd<sub>2</sub> o<sub>3</sub>-based nanocomposites. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2017. 7, (8). ISSN 21905517.

92. JAYAKUMAR, S., MANI, V., SARAVANAN, T., RAJAMANICKAM, K., PRABHU, A. D. & PHILIP, J. Multifiller nanocomposites containing gadolinium oxide and bismuth nanoparticles with enhanced X-ray attenuation property. *Journal of Applied Polymer Science*. 2021. 138, (42). ISSN 10974628.

93. JAYAKUMAR, S., SARAVANAN, T., VADIVEL, M. & PHILIP, J. Synergistic effect of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphene/MWCNT in silicone-based polymeric matrices on diagnostic X-ray attenuation. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2019. 9, (8). ISSN 21905517.

94. NAMBIAR, S., OSEI, E. K. & YEOW, J. T. W. *Polymer nanocomposite-based shielding against diagnostic X-rays*. 2013.

95. BARABASH, A., BARABASH, D., PERTSEV, V. & PANFILOV, D. Polymer-Composite Materials for Radiation Protection. *Advances in Intelligent Systems and Computing*. 2019. 983, 352–360. ISSN 21945357.

96. KIM, S. C. Analysis of shielding performance of radiation-shielding materials according to particle size and clustering effects. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2021. 11, (9). ISSN 20763417.

97. KIM, S. C. Preparation and Performance Evaluation of X-ray-Shielding Barium Sulfate Film for Medical Diagnosis Using PET Recycling and Multi-Carrier Principles. *Coatings*. 2022. 12, (7). ISSN 20796412.
98. NOOR AZMAN, N. Z., SIDDIQUI, S. A., HART, R. & LOW, I. M. Effect of particle size, filler loadings and x-ray tube voltage on the transmitted x-ray transmission in tungsten oxide-epoxy composites. *Applied Radiation and Isotopes*. 2013. 71, (1), 62–67. ISSN 09698043.
99. NOOR AZMAN, N. Z., SIDDIQUI, S. A. & LOW, I. M. Synthesis and characterization of epoxy composites filled with Pb, Bi or W compound for shielding of diagnostic x-rays. *Applied Physics A*. 2013. 110, (1), 137–144. ISSN 0947-8396.
100. NOOR AZMAN, N. Z., WAN MOHAMED, W. F. I. & RAMLI, R. M. Synthesis and characterization of electrospun n-ZnO/n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/epoxy-PVA nanofiber mat for low X-ray energy shielding application. *Radiation Physics and Chemistry*. 2022. 195, 110102. ISSN 0969806X.
101. OLIVER, N., RAMLI, R. M. & NOOR AZMAN, N. Z. An empirical study on the X-ray attenuation capability of n-WO<sub>3</sub>/n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVA with added starch. *Nuclear Engineering and Technology*. 2022. 54, (9), 3459–3469. ISSN 17385733.
102. POLTABTIM, W., THUMWONG, A., WIMOLMALA, E., RATTANAPONGS, C., TOKONAMI, S., ISHIKAWA, T. & SAENBOONRUANG, K. Dual X-ray- and Neutron-Shielding Properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NR Composites with Autonomous Self-Healing Capabilities. *Polymers*. 2022. 14, (21). ISSN 20734360.
103. ALSHAHRI, S., ALSUHYBANI, M., ALOSIME, E., ALOTAIBI, S., ALMURAYSHID, M. & ALRWAI, A. Ldpe/bismuth oxide nanocomposite: Preparation, characterization and application in x-ray shielding. *Polymers*. 2021. 13, (18). ISSN 20734360.
104. ABBASOVA, N., YÜKSEL, Z., ABBASOV, E., GÜLBIÇİM, H. & TUFAN, M. Ç. Investigation of gamma-ray attenuation parameters of some materials used in dental applications. *Results in Physics*. 2019. 12, 2202–2205. ISSN 22113797.
105. CHAI, H., TANG, X., NI, M., CHEN, F., ZHANG, Y., CHEN, D. & QIU, Y. Preparation and properties of novel, flexible, lead-free X-ray-shielding materials containing tungsten and bismuth(III) oxide. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. 133, (10). ISSN 10974628.
106. KALOSHKIN, S. D., TCHERDYNTSEV, V. V., GORSHENKOV, M. V., GULBIN, V. N. & KUZNETSOV, S. A. Radiation-protective polymer-matrix nanostructured composites. In : *Journal of Alloys and Compounds*. 2012.
107. OSMAN, A. Investigation the Shielding Properties of Alumina Reinforced Composites. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*. 2016. 6, 302–315.
108. LI, Y., SHEN, W., ZHAO, C., XU, B., WANG, D. & YANG, M. Optical hydrogen sensor based on PDMS-formed double-C type cavities with embedded Pt-loaded WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2018. 276, 23–30. ISSN 09254005.
109. KAZEMI, F., MALEKIE, S. & HOSSEINI, M. A. A monte carlo study on the shielding properties of a novel polyvinyl alcohol (PVA)/WO<sub>3</sub> composite, against gamma rays, using the MCNPX code. *Journal of Biomedical Physics and Engineering*. 2019. 9, (4), 465–472. ISSN 22517200.
110. SOYLU, H. M., YURT LAMBRECHT, F. & ERSÖZ, O. A. Gamma radiation shielding efficiency of a new lead-free composite material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2015. 305, (2), 529–534. ISSN 0236-5731.
111. SAIYAD, M., DEVASHRAYEE, N. M. & MEVADA, R. K. Study the effect of dispersion of filler in polymer composite for radiation shielding. *Polymer Composites*. 2014. 35, (7), 1263–1266. ISSN 02728397.

112. EVCIN, O., EVCIN, A., BEZIR, N., AKKURT, I., GÜNOĞLU, K. & ERSOY, B. Production of barite and boroncarbide doped radiation shielding polymer composite panels. In : *Acta Physica Polonica A*. 2017.
113. ASTM INTERNATIONAL. *ASTM F2547-18 Standard Test Method for Determining the Attenuation Properties in a Primary X-ray Beam of Materials Used to Protect Against Radiation Generated During the Use of X-ray Equipment*. 2018. West Conshohocken.
114. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. *DIN 6857-1 Radiation protection accessories for medical use of X-radiation - Part 1: Determination of shielding properties of unleaded or lead reduced protective clothing*. 2009.
115. INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. Protective devices against diagnostic medical X-radiation - Part 1: Determination of attenuation properties of materials. IEC 61331-1:2014. *Euro code SS-EN-1191-2*. 2014. 1997, (148902). ISSN 1545-0279.
116. CHEN, S. *A Study on Properties of Novel Metallic Foam for Nuclear Applications*. 2015.
117. TANNY, S. Investigation of Radiation Protection Methodologies for Radiation Therapy Shielding Using Monte Carlo Simulation and Measurement. In : . 2015. Available from: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:136147070>
118. MORE, C. V., ALAVIAN, H. & PAWAR, P. P. Evaluation of gamma ray and neutron attenuation capability of thermoplastic polymers. *Applied Radiation and Isotopes*. 2021. 176. ISSN 18729800.
119. SINGH, V. P., BADIGER, N. M., CHANTHIMA, N. & KAEWKHAO, J. Evaluation of gamma-ray exposure buildup factors and neutron shielding for bismuth borosilicate glasses. *Radiation Physics and Chemistry*. 2014. 98. ISSN 0969806X.
120. HARIMA, Y. APPROXIMATION OF GAMMA-RAY BUILDUP FACTORS BY MODIFIED GEOMETRICAL PROGRESSION. *Nuclear Science and Engineering*. 1983. 83, (2). ISSN 00295639.
121. HARIMA, Y., SAKAMOTO, Y., TANAKA, S. & KAWAI, M. VALIDITY OF THE GEOMETRIC-PROGRESSION FORMULA IN APPROXIMATING GAMMA-RAY BUILDUP FACTORS. *Nuclear Science and Engineering*. 1986. 94, (1). ISSN 00295639.
122. HARIMA, Y. An historical review and current status of buildup factor calculations and applications. *Radiation Physics and Chemistry*. 1993. 41, (4–5), 631–672. ISSN 0969806X.
123. GILYS, L., ADLIENE, D. & GRISKONIS, E. Investigation of X-Ray Attenuation Properties in Water Solutions of Sodium Tungstate Dihydrate and Silicotungstic Acid. In : *In: Laukaitis G. (eds) Recent Advances in Technology Research and Education. INTER-ACADEMIA 2018. Lecture Notes in Networks and Systems*. 2019. 144–149. Available from: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-99834-3\\_19](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-99834-3_19)
124. LIM, S. H., YOSHITAKE, H. & TATSUMI, T. Phase transition of SBA-1 induced by embedded heteropoly acids. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2003. 146. ISSN 01672991.
125. LÓPEZ, X. Effect of protonation, composition and isomerism on the redox properties and electron (de)localization of classical polyoxometalates. *Physical Sciences Reviews*. 2019. 2, (11). ISSN 2365659X.
126. BERRY, F. J., DERRICK, G. R. & MORTIMER, M. Identification and characterisation of stable phases of silicotungstic acid, H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O. *Polyhedron*. 2014. 68, 17–22. ISSN 02775387.
127. ADLIENĖ, D., GILYS, L. & GRIŠKONIS, E. Development and characterization of new tungsten and tantalum containing composites for radiation shielding in medicine.

*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020. 467, 21–26. ISSN 0168583X.

128. GILYS, L., GRIŠKONIS, E., GRIŠKEVIČIUS, P. & ADLIENĖ, D. Lead Free Multilayered Polymer Composites for Radiation Shielding. *Polymers*. 2022. 14, (9). ISSN 20734360.

129. NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS. *Structural shielding design for medical X-ray imaging facilities*. National Council on Radiation Protection and Measurement, 2004. ISBN 0929600835.

130. *E10000 Combined POD*.

131. BERGER, M. J., SELTZER, S. M., CHANG, J., COURSEY, J. S., SUKUMAR, R., ZUCKER, D. S. , & OLSEN, K. XCOM: Photon Cross Section Database (version 1.5). *National Institute of Standards and Technology*. 2010. [Accessed 17 August 2023]. Available from: <http://physics.nist.gov/xcom>

132. MAVIG GMBH. Lead Glass for Radiation Protection. . 2023. [Accessed 18 August 2023]. Available from: <https://mavig.com/product/lead-glass/>

133. XRAYCURTAINS.COM. Transparent Lead-free Acrylic Radiation Protection Window. . 2016. [Accessed 18 August 2023]. Available from: <https://www.xraycurtains.com/products/transparent-lead-free-acrylic-radiation-protection-window>

134. ADLIENE, D., GRISKONIS, E., VAICIUNAITE, N. & PLAIPAITE-NALIVAICO, R. Evaluation of new transparent tungsten containing nanocomposites for radiation protection screens. *Radiation Protection Dosimetry*. 2015. 165, (1–4), 406–409. ISSN 0144-8420.

135. PHILIP, J., JAYAKUMAR, S. & SARAVANAN, T. *A Review on Polymer Nanocomposites as Lead-Free Materials for Diagnostic X-Ray Shielding: Recent Advances, Challenges and Future Perspectives [In print]*. [no date]. Available from: <https://sites.google.com/site/johnphilipsmarts/>

136. GRISKONIS, E., ADLIENE, D., PROSYCEVAS, I., VAICIUNAITE, N., URBONAVICIUS, B., NARMONTAS, P. & SEPERYS, R. INVESTIGATION OF X-RAY ATTENUATING PROPERTIES OF HIGH CONCENTRATION PHOSPHOTUNGSTIC ACID SOLUTIONS. In : *11th Conference „Medical Physics in the Baltic States*. Kaunas, 2013. 123–126.

137. HUSSEIN, K. I., ALQAHTANI, M. S., GRELOWSKA, I., REBEN, M., AFIFI, H., ZAHARAN, H., YAHA, I. S. & YOUSEF, E. S. Optically transparent glass modified with metal oxides for X-rays and gamma rays shielding material. *Journal of X-Ray Science and Technology*. 2021. 29, (2), 331–345. ISSN 08953996.

138. KLAMM, B. *Passive Space Radiation Shielding: Mass and Volume Optimization of Tungsten-Doped PolyPhenolic and Polyethylene Resins*.

139. ZHANG, N., LI, L. & LI, G. Nanosized amorphous tantalum oxide: a highly efficient photocatalyst for hydrogen evolution. *Research on Chemical Intermediates*. 2017. 43, (9), 5011–5024. ISSN 0922-6168.

140. PANDURANGARAO, K. & RAVI KUMAR, V. Preparation and characterization of nanocrystalline tungsten oxide thin films for electrochromic devices: Effect of deposition parameters. *Materials Today: Proceedings*. 2019. 19, 2596–2603. ISSN 22147853.

141. ARCHER, B. R., THORNBY, J. I. & BUSHONG, S. C. Diagnostic X-ray Shielding Design Based on an Empirical Model of Photon Attenuation. *Health Physics*. 1983. 44, (5), 507–517. ISSN 0017-9078.

142. KÖNIG, A. M., VERBE ZOUM, J., FIEBICH, M., ABISSI, P.-W. & MAHNKEN, A. H. Comparison of the radiation protection effect of different radiation

protection aprons made of different materials. *European Journal of Radiology*. 2023. 164, 110862. ISSN 0720048X.

143. MAGHRABI, H. A., DEB, P., VIJAYAN, A. & WANG, L. An overview of lead aprons for radiation protection: Are they doing their best? In : *Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings 2015 - 8th Textile Bioengineering and Informatics Symposium, TBIS 2015*. Binary Information Press, 2015. 232–240.

144. KWON, D. E., HAN, D. H., KIM, J. O., JUNG, K. H. & BAEK, C. H. Multi-layered structures for lightweight providing shielding from unintended radiation exposure for pediatric patients. *Radiation Physics and Chemistry*. 2023. 204. ISSN 18790895.

145. SHAHZAD, K., KAUSAR, A., MANZOOR, S., RAKHA, S. A., UZAIR, A., SAJID, M., ARIF, A., KHAN, A. F., DIALLO, A. & AHMAD, I. Views on Radiation Shielding Efficiency of Polymeric Composites/Nanocomposites and Multi-Layered Materials: Current State and Advancements. *Radiation*. 2022. 3, (1).

146. GOHEL, A. & MAKWANA, R. Multi-layered shielding materials for high energy space radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2022. 197. ISSN 18790895.

147. KIM, S. C. & SON, J. S. Double-layered fiber for lightweight flexible clothing providing shielding from low-dose natural radiation. *Scientific Reports*. 2021. 11, (1). ISSN 20452322.

148. ANASHIN, V. S., PROTOPOPOV, G. A., KOZYUKOVA, O. S., GRIGOREVSKIY, A. V., KISELEVA, L. V., TOKAR, S. V., LYAKHOV, I. A., CHUBUNOV, P. A. & PEREBEYNOS, A. V. The experimental and simulation study of radiation shielding properties of multilayer shielding cases with tantalum carbide extender pigment. In : *Proceedings of the European Conference on Radiation and its Effects on Components and Systems, RADECS*. 2015.

149. ELMAHROUG, Y., TELLILI, B. & SOUGA, C. Determination of shielding parameters for different types of resins. *Annals of Nuclear Energy*. 2014. 63, 619–623. ISSN 03064549.

150. WANG, B., QIU, T., YUAN, L., FANG, Q., WANG, X., GUO, X., ZHANG, D., LAI, C., WANG, Q. & LIU, Y. A comparative study between pure bismuth/tungsten and the bismuth tungsten oxide for flexible shielding of gamma/X rays. *Radiation Physics and Chemistry*. 2023. 208, 110906. ISSN 0969806X.

151. ZAREI, M., SINA, S. & HASHEMI, S. A. Superior X-ray radiation shielding of biocompatible platform based on reinforced polyaniline by decorated graphene oxide with interconnected tungsten–bismuth–tin complex. *Radiation Physics and Chemistry*. 2021. 188, 109588. ISSN 0969806X.

152. LI, Z., ZHOU, W., ZHANG, X., GAO, Y. & GUO, S. High-efficiency, flexibility and lead-free X-ray shielding multilayered polymer composites: layered structure design and shielding mechanism. *Scientific Reports*. 2021. 11, (1). ISSN 20452322.

153. KAVAZ, E., TEKIN, H. O., AGAR, O., ALTUNSOY, E. E., KILICOGLU, O., KAMISLIOGLU, M., ABUZOID, M. M. & SAYYED, M. I. The Mass stopping power / projected range and nuclear shielding behaviors of barium bismuth borate glasses and influence of cerium oxide. *Ceramics International*. 2019. 45, (12), 15348–15357. ISSN 02728842.

154. SADDEEK, Y. B., SHAABAN, K. H. S., ELSAMAN, R., EL-TAHER, A. & AMER, T. Z. Attenuation-density anomalous relationship of lead alkali borosilicate glasses. *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. 150, 182–188. ISSN 0969806X.

155. ELMAHROUG, Y., TELLILI, B. & SOUGA, C. Determination of total mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities for different shielding materials. *Annals of Nuclear Energy*. 2015. 75, 268–274. ISSN 03064549.



156. LI, Z., ZHOU, W., ZHANG, X., GAO, Y. & GUO, S. High-efficiency, flexibility and lead-free X-ray shielding multilayered polymer composites: layered structure design and shielding mechanism. *Scientific Reports*. 2021. 11, (1). ISSN 20452322.

157. JANG, S.-H., PARK, Y.-L. & YIN, H. Influence of Coalescence on the Anisotropic Mechanical and Electrical Properties of Nickel Powder/Polydimethylsiloxane Composites. *Materials*. 2016. 9, (4), 239. ISSN 1996-1944.

158. HUANG, N.-J., ZANG, J., ZHANG, G.-D., GUAN, L.-Z., LI, S.-N., ZHAO, L. & TANG, L.-C. Efficient interfacial interaction for improving mechanical properties of polydimethylsiloxane nanocomposites filled with low content of graphene oxide nanoribbons. *RSC Advances*. 2017. 7, (36), 22045–22053. ISSN 2046-2069.

159. HAN, R., LIU, Y., SHI, J., CHEN, G.-X. & LI, Q. Enhanced dielectric properties and breakdown strength of polymer/carbon nanotube composites by coating an SrTiO<sub>3</sub> layer. *e-Polymers*. 2021. 21, (1), 272–278. ISSN 1618-7229.

## GYVENIMO APRAŠYMAS

### Asmeninė informacija:

Laurynas Gilys

Gimimo data: 1992-01-05

Tel. nr.: +370 662 87465

El. paštas: [laurynas.gilys@ktu.edu](mailto:laurynas.gilys@ktu.edu)

Adresas: Partizanų g. 38–68, LT-49485, Kaunas

### Išsilavinimas:

- |              |   |
|--------------|---|
| 2011–2015 m. | Taikomoji fizika, bakalauro studijos (Kauno technologijos universitetas)      |
| 2015–2017 m. | Medicinos fizika, magistro studijos (Kauno technologijos universitetas)       |
| 2017–2022 m. | Fizika (P02-P260), doktorantūros studijos (Kauno technologijos universitetas) |

### Darbo patirtis:

- |               |   |
|---------------|---|
| 2017–2018 m.  | IT klientų aptarnavimo specialistas (AB „Telia“)                                      |
| 2018–2019 m.  | Radiacinės medicinos fizikas (LSMUL KK Radiacinės saugos tarnyba)                     |
| 2019 m.–dabar | Medicinos fizikas (LSMUL KK Radiologijos klinikos Branduolinės medicinos skyrius)     |
| 2022 m.–dabar | Ciklotrono operatorius (LSMU KK Radiologijos klinikos Branduolinės medicinos skyrius) |

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

**Straipsniai, publikuoti į „Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics)“ duomenų bazę įtrauktuose moksliniuose žurnaluose**

**Gilys, Laurynas**; Griškonis, Egidijus; Griškevičius, Paulius; Adlienė, Diana. Lead free multilayered polymer composites for radiation shielding // *Polymers*. Basel : MDPI. ISSN 2073-4360. 2022, vol. 14, iss. 9, art. no. 1696, p. 1-15. DOI: 10.3390/polym14091696. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus; Dimensions] [IF: 4,967; AIF: 5,162; IF/AIF: 0,962; Q1 (2021, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 5,70; SNIP: 1,170; SJR: 0,726; Q1 (2021, Scopus Sources)]

[S1; NL] Adlienė, Diana; **Gilys, Laurynas**; Griškonis, Egidijus. Development and characterization of new tungsten and tantalum containing composites for radiation shielding in medicine // *Nuclear instruments and methods in physics research. Section B: Beam interactions with materials and atoms*. Amsterdam : Elsevier. ISSN 0168-583X. eISSN 1872-9584. 2020, vol. 467, p. 21-26. DOI: 10.1016/j.nimb.2020.01.027. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 1,377; AIF: 2,890; IF/AIF: 0,476; Q3 (2020, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 2,40; SNIP: 0,805; SJR: 0,429; Q2 (2020, Scopus Sources)]

Plaipaitė-Nalivaiko, Rita; Griškonis, Egidijus; Adlienė, Diana; **Gilys, Laurynas**. Continuous ultrasound assisted sonoelectrochemical synthesis of W–Co alloy nanoparticles // *Acta Physica Polonica A: proceedings of the 12th international conference “Ion implantation and other applications of ions and electrons”, ION 2018*, Kazimierz Dolny, Poland, June 18-21, 2018. Warsaw : Polish Academy of Sciences. ISSN 0587-4246. 2019, vol. 136, iss. 2, p. 267-273. DOI: 10.12693/APhysPolA.136.267. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 0,579; AIF: 3,264; IF/AIF: 0,177; Q4 (2019, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 1,20; SNIP: 0,497; SJR: 0,214; Q3 (2019, Scopus Sources)]

### **Recenzuojamoje konferencijų pranešimų medžiagoje Nacionalinėse (Lietuvos) leidyklose**

Gilys, Laurynas; Adlienė, Diana; Griškonis, Egidijus. Investigation of X-ray attenuation properties in water solutions of sodium tungstate dihydrate and silicotungstic acid // *Recent advances in technology research and education: proceedings of the 17th international conference on global research and education Inter-Academia – 2018* / editor: Giedrius Laukaitis. Cham : Springer Nature, 2019. ISBN 9783319998336. eISBN 9783319998343. p. 144-149. (Lecture notes in networks and systems, ISSN 2367-3370, eISSN 2367-3389 ; vol. 53). DOI: 10.1007/978-3-319-99834-3\_19.

**MOKSLINIŲ TYRIMŲ REZULTATŲ SKELBIMAS KONFERENCIJOSE**  
**Kitos konferencijų pranešimų tezės ir straipsniai nerecenzuojamoje**  
**konferencijų pranešimų medžiagoje**

**Gilys, Laurynas;** Griškonis, Egidijus; Adlienė, Diana. Investigation of multilayer composites X-ray attenuation and mechanical properties // 4th European Congress of Medical Physics, 17 - 20 August 2022 Dublin City University, Dublin, Ireland.

**Gilys, Laurynas;** Griškonis, Egidijus; Adlienė, Diana. Attenuation properties of thin layers silicone composites containing metal basis and comparison with lead and lead-free protection materials used in clinical practice // Advanced materials and technologies: book of abstracts of 23rd international conference-school, 23-27 August 2021, Palanga, Lithuania. Kaunas : Kaunas university of technology. ISSN 2669-1930. 2021, B-P140, p. 173.

**Gilys, Laurynas;** Griškonis, Egidijus; Adlienė, Diana. Development of flexible silicone composites for radiation protection // Advanced materials and technologies: book of abstracts of 22nd international conference - school, 24-28 August 2020, Palanga, Lithuania. Kaunas : Kaunas University of Technology. ISSN 1822-7759. 2020, B-P95, p. 123.

Adlienė, Diana; **Gilys, Laurynas;** Griškonis, Egidijus. Development and characterization of new tungsten and tantalum containing composites for shielding in radiation harsh environment // 20th International conference on Radiation Effects in Insulators. 19 -23 August, 2019 Astana, Kazakhstan.

**Gilys, L.;** Adlienė, D.; Griškonis, E. Investigation of X-ray attenuation properties in water solutions of sodium tungstate dihydrate and silicotungstic acid // Inter-Academia 2018: 17th international conference on global research and education, September 24-27, 2018 Kaunas, Lithuania: programme and abstracts. Kaunas : Kaunas University of Technology. ISSN 2538-8835. 2018, p. 56.

## **PADĖKA**

Norėčiau padėkoti vadovei prof. dr. Dianai Adlienei už visokeriopą pagalbą planuojant tyrimus ir rengiant disertaciją bei publikacijas. Esu dėkingas savo moksliniam konsultantui dr. Egidijui Griškoniui už pagalbą gaminant bandinius ir ieškant geriausių metodų jiems ištirti bei jų ištyrimą, prof. dr. Pauliui Griškevičiui už atliktus mechaninių savybių tyrimus. UAB „Plėtra“ vadovui Vidui Cechanavičiui – už atsiųstas medžiagas, reikalingas tyrimams. Lietuvos sveikatos mokslų universiteto ligoninei Kauno klinikoms – už galimybę naudotis įranga. Taip pat esu dėkingas KTU Fizikos katedros dėstytojams už įgytas žinias ir gautus patarimus. Ir, žinoma, didelis ačiū šeimai bei draugams už palaikymą.

UDK 539.26+620.179.152.1+678.84](043.3)

SL344. 2021-10-23, 17,75 leidyb. apsk. l. Tiražas 14 egz. Užsakymas 189.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas