

УДК 541.64: 547.455

PACS number(s): 82.35. Lr, 83.80 Qr

ДИСИПАЦІЯ ЕНЕРГІЇ β^- -ПРОМЕНІВ У ПВХ ТА ПVB-СИСТЕМАХ

Б. Колупаєв

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
відділ молекулярної фізики полімерів
Харківське шосе, 48, 02160 Київ, Україна
e-mail: Boris_Kolupaev@ukr.net*

Досліджено механізм та кількісно оцінено дію β^- -променів на частоту коливань структурних елементів полівінілхлориду (ПВХ), полівінілбутиралу (ПVB). Визначено величину дисипації енергії з урахуванням між- і внутрішньомолекулярної взаємодії у системі. З'ясовано взаємозв'язок між мікро- та макровластивостями ПВХ і/або ПVB, вказані шляхи їх напрямленого регулювання β^- -променями. З'ясовано необхідні та достатні умови зшивання та деструкції елементів структури ПВХ і ПVB. Показано, що ступінь локального нагрівання полімера зумовлений станом межі поділу фаз і енергією поглинання β^- -променів.

Ключові слова: β^- -промені, локальні осцилятори, структурний елемент.

Основними ефектами, які відбуваються в полімерах та гетерогенних системах (ГПС) на їх основі під час дії полів різної фізичної природи особливий науковий та прикладний інтерес викликає взаємодія з β^- -випромінюванням, оскільки при цьому можливе руйнування кола головних валентностей і утворення вільних радикалів, подвійних зв'язків, поперечних зшивань тощо [1]. На відміну від низькомолекулярних речовин, властивості полімерних систем значною мірою залежать від цих структуроутворень, які слугують модифікаторами для одержання композитів з керованим комплексом властивостей. Відповідно це потребує нових теоретичних підходів, на основі яких можна проаналізувати всю складність процесу взаємодії речовини з β^- -променями і передбачити специфіку поведінки матеріалу в процесі його опромінення.

З'ясовано, що в процесі β^- -розпаду випромінюються електрони енергії від 0 до T_{max} , де $T_{max} \approx \Delta E_{\beta}$ – верхня межа β^- -спектра. Типова форма неперервного характеру енергетичного β^- -спектра має явно виражений максимум інтенсивності, а під час подальшого зростання енергії кількість електронів монотонно зменшується. Середня величина енергії випромінених електронів близька до $1/3 T_{max}$ [2].

Визначено [2], що β^- -частинка є джерелом електромагнітного поля, яке має характер електромагнітної сферичної хвилі. Це дає підставу розглядати поле β^- -частинки як результат суперпозиції двох полів. Перше з них можна тлумачити як електростатичне поле, яке конвективно супроводжується електроном, а друге

має характер електромагнітної хвилі і виникає лише під час пришвидшення (або сповільнення) руху електрона. Показано також, що під час бомбардування β^- -частинками атомів речовини можливе випромінювання вторинних електронів та власне випромінювання, зумовлене гальмуванням β^- -променів [3].

Водночас припускають [1], що на зв'язаний електрон полімерної матриці під дією електромагнітної хвилі, зумовленої β^- -частинкою, діє сила, під впливом якої β^- -частинки здійснюють коливний рух у полі зв'язаних електронів. Це дало змогу визначити константу гальмування β^- -частинок, які, своєю чергою, змушують електрони атомів полімеру теж здійснювати вимушені коливання [3]. Аналізуючи зміну амплітуди та фази процесу такої взаємодії β^- -випромінювань з атомами полімеру встановлено критерії виникнення резонансного поглинання енергії радіоактивного випромінювання [3]. Якщо розглядати макромолекулу як сукупність лінійних осциляторів (N), які є у певному об'ємі речовини, то, знаючи їх число за час t , $t + dt$, були спроби [1] визначити середній внесок окремого осцилятора в результуючу величину зміщення β^- -частинки від попередньої траєкторії. Отож, у процесі взаємодії β^- -частинок з речовиною необхідно враховувати процеси випромінювання енергії і їх зіткнення з атомами системи.

Отже, взаємодія β^- -випромінювань з полімерами виглядає як складна сукупність значної кількості взаємозалежних процесів, які відбуваються у просторі та часі на різних рівнях їх структурної організації [1]. Початок інтенсивного вивчення фізикохімії взаємодії β^- -променів з полімерними матеріалами припадає на 1950–1970 рр., однак потік нових теоретичних і експериментальних досліджень у цьому напрямі триває і сьогодні [4]. Ці дослідження підкреслюють глибокий взаємозв'язок між радіаційними процесами та структуроутвореннями в полімерних системах. Вони прямо стосуються дослідження властивостей конденсованих систем і останніми роками викликають значний інтерес. Відповідно до цього, мета роботи – дослідити дисипацію енергії β^- -променів на структурних елементах лінійного гнучколанцюгового полімеру, деструкцію та локальне виділення тепла.

В основу підходу до опису та аналізу процесу взаємодії β^- -променів з речовиною покладено модельне уявлення щодо структури полімеру, як сукупності постійно складних автономних підсистем [1]. Враховано, що властивості макромолекул (закодована у них “структурна” інформація, яка зазнає змін під дією β^- -випромінювань) передаються через всі наступні рівні надмолекулярної організації полімеру. Такий багатоступеневий підхід потребує застосування не лише положень статистичної фізики і термодинаміки, але і фізичної кінетики [1]. На кожному рівні структурної організації структурні елементи характеризуватимемо двома часами їх життя: часом “осілого” життя ($\tau_{1,i}$) і часом життя ($\tau_{2,i}$) конкретного елемента, яка є “збірною конструкцією” і може руйнуватись або суттєво змінюватись під дією різномірних зовнішніх факторів (T , β^- -променів, p , \vec{E} , \vec{H} , ...). Рухливість вищих підсистем значною мірою визначають часом життя структурних елементів, які їх утворюють, або нижчих підсистем. Тому за опису різномірних процесів, які мають місце в лінійних гнучколанцюгових полімерах і їх системах, ми здійснюватимемо, зазвичай, подвійне усереднення: у просторі і в часі.

Виділення макромолекули в особливу підсистему виправдано ще й тим, що між елементами всіх її нижчих структуроутворень діють “хімічні сили” –

ковалентні чи “частково ковалентні” [4] зв’язки, тоді як взаємодія на всіх надмолекулярних рівнях структурної організації зумовлена силами нехімічного характеру. Все це означає, що макроскопічні властивості визначаються макромолекулярною структурою, але передаються через надмолекулярну організацію, що залежить від дії зовнішніх полів на композит.

Під час розгляду структурної організації ми розрізнятимемо шкалу масштабів і ступінь складності. Від шкали масштабів залежить “геометричний” рівень структуроутворень, рухливість відповідних структурних елементів. Відповідно, зростання складності структуроутворень має бути адекватно відтворене у збільшенні власного часу життя. При цьому під $\tau_{1,i}$ розумітимемо час осілого життя в коливному або трансляційному режимі структурного елемента (морфоци), що є першим рівнем структурної організації, а під $\tau_{2,i}$ – власний час життя цього елемента як самостійної, тобто такої, яку можна простежувати прямими чи опосередкованими методами, морфоци.

Такий багатоступеневий структурний підхід відкриває можливості для зіставлення результатів теоретичного розрахунку з даними експерименту і визначити особливості поведінки гетерогенних систем на основі лінійних гнучколанцюгових полімерів за опромінення їх β^- -променями.

З’ясовано [5], що взаємодія β^- -випромінювання з речовиною стає більш значною завдяки перекриттю електронних оболонок атомів, унаслідок чого виникають сили відштовхування і кулонівські сили. Це дає змогу описати процес у вигляді атомного потенціалу Бора [2]:

$$U_2(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right). \quad (1)$$

Відповідно, величину сили взаємодії β^- -частинки з атомом кола головних валентностей ПВХ і ПВБ, визначимо як:

$$F_2(r) = -\frac{dU_2(r)}{dr}. \quad (2)$$

Тоді умови можливого виникнення деструкції полімерної матриці під дією β^- -випромінювання можна запропонувати у вигляді:

$$F_2(r) \geq F_{\text{раз}}, \quad (3)$$

де $F_{\text{раз}} = \frac{24D}{b^7 a} \left(1 - \frac{2}{b^6}\right)$, згідно з [3].

Отож, основний вплив на деструкцію ПВХ і ПВБ систем мають лише ті β^- -частинки, які потраплять у певний інтервал відстані r_* від атомів полімерної матриці. Значення r_* визначимо з умови (3) у першому наближенні як:

$$r_* \leq \left(\frac{c \cdot a}{D}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

де $c = \frac{Ze^2 b^7}{24 \left(1 - \frac{2}{b^6}\right)}$ – стала для певного атома.

Під дією β^- -частинок високих енергій можливе зшивання макромолекул полімеру [5]. Характерно, що за відстаней між атомами макромолекул порядку декілька ангстрем виникають сили хімічного зв'язку [4], наявність яких суттєва у процесі дефектоутворення [1]. Відповідно до зробленого припущення, потенціальну енергію взаємодії між атомами бокових груп сусідніх макромолекул апроксимуємо потенціалом Морзе [2]. Це дало змогу визначити, що залежно від міжмолекулярної відстані реалізовано спектр частотних коливань атомів бокових груп макромолекул полімерної матриці від ω_{\max} до ω_{\min} . При цьому також змінюється величина прицільного параметра β^- -частинки, а сила її взаємодії з атомом бокової групи макромолекули змінює знак [5]. Спочатку простежено відштовхування між β^- -частинкою і електронною хмарою атома, потім його зміщення і притягання за рахунок утворення індукованого позитивного заряду з послідовною його нейтралізацією. Отже, β^- -частинка при її русі у ПВХ і ПVB поводить себе як джерело електромагнітного поля, яке збудує відповідні коливання структурних елементів полімерної матриці ($\omega = \frac{v}{a}$). При цьому іонізацію атомів ПВХ і ПVB можуть здійснювати компоненти поля з частотою $\omega \geq \omega_0$, де ω_0 – деяка середня частота, що відповідає рухові більшості електронів у атомі. Тоді, згідно з [3], зміщення атомів полімеру по відношенню до відповідного вузла (незалежно від того, чи є він фактичним положенням рівноваги, чи ні) псевдорівноважний стан теж змінюватиметься у часі. Характерно, що у міру зменшення енергії β^- -частинки під час проходження через речовину, спочатку домінує її взаємодія з акустичними коливаннями елементів структури, а потім з оптичними [5]. При цьому переріз процесу взаємодії β^- -випромінювання з атомами ПВХ та ПVB становить [5]:

$$\sigma = \int_0^a \mu \pi r dr = \pi a^2 \mu, \quad (5)$$

де μ – коефіцієнт перекриття.

Оскільки коливний спектр полімерного ланцюга ПВХ і ПVB складається із трьох складових [3]: крутильних, деформаційних і валентних коливань, тоді атоми здійснюють гармонійні коливання з частотою [2]:

$$\omega = \left[\frac{3m_i c^3}{Ze^2} \left(\frac{2D\gamma^2}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

Керуючись умовою резонансу як найбільш ефективного способу передачі енергії β^- -частинки атомам ПВХ і ПVB, використовуючи аналітичний вираз потенціалу Морзе [1] та диференціюючи його двічі за a при $a - r_0 = \xi$, маємо:

$$K_1(a) = 2U_m \gamma^2 [2 \exp(-2\gamma\xi) - \exp(-\gamma\xi)]. \quad (7)$$

У випадку $\xi = 0$

$$K_1(a) = 2U_m \gamma^2 = 2D\gamma^2. \quad (8)$$

Відшукуємо:

$$a = \left(\frac{Ze^2}{2D\gamma^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (9)$$

Тоді, енергія поглинання β^- -променів ПВХ (ПВБ) становить:

$$U(\omega) = \frac{2Ze^2\omega^2}{3c^3} \upsilon a, \quad (10)$$

де c і υ – відповідно швидкість світла і руху β^- -частинки енергії $E(\omega)$.

Після перетворення рівності (10), з використанням (6) та (9), маємо:

$$U(\omega) = cE(\omega)^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

де $c = \frac{2(Ze^2)^{\frac{4}{3}}}{3c^3 m} \left(\frac{3}{2} m \right)^{-\frac{1}{2}} (2D\gamma^2)^{\frac{2}{3}}$ – стала для даного атома ПВХ і ПВБ.

Завдяки такому резонансному поглинанню енергії $U(\omega)$ може настати локальне руйнування (зшивання) цілісності структуроутворення ПВХ (ПВБ).

Енергія, яку передає β^- -частинка ГПС, дорівнює загальній роботі, яку виконують над окремими атомами речовини, кінцевим результатом якої є виділення тепла. Визначимо, згідно з законом збереження енергії [5], локальне нагрівання полімерної матриці, зумовлене дією на неї β^- -випромінювання. Будемо вважати, що кількість теплоти Q_1 , яка виділяється за одиницю часу в одиниці об'єму системи, становить величину

$$Q_1 = \sum_{i=1}^N U_i(\omega_i). \quad (12)$$

Якщо вважати, що кількість теплоти, відведена від системи за 1 с, дорівнює

$$Q_2 = b(T - T_0), \quad (13)$$

де b – втрати енергії за рахунок теплопровідності; T і T_0 – відповідно, температура ділянок речовини, які нагріваються і термостату (термостатованого зразка), тоді за умови $Q_1 > Q_2$ можлива, в локальному об'ємі системи, термодеструкція (q_α'') полімерної матриці. Відповідно

$$\sum_{i=1}^N U_i(\omega_i) = b(T - T_0) + q_\alpha''. \quad (14)$$

Визначено, що новостворені під дією β^- -випромінювання мікродфекти спричинюють неоднорідне локальне поглинання β^- -променів і різну величину коефіцієнта теплопровідності мікрооб'єму середовища, тобто виникає градієнт властивостей системи [4]. У випадку опромінення зразка максимальна локальна температура T_{max} виникає на межі утворення нової фази у вигляді межового (граничного) (ГШ) шару. У процесі опромінення ГПС β^- -частинками відбувається

зростання величини T_{max} рівно як і кількість тепла Q_1 , яке виділяється в ГШ. При цьому вважаємо, що кількість тепла Q_2 , яке відводиться від джерела за рахунок теплопровідності, становить

$$Q_2 = -div(\lambda_1 grad T), \quad (15)$$

де λ_1 – коефіцієнт теплопровідності ГШ.

Тоді для одномірного випадку за умови квазірівноваги у системі, маємо:

$$\sum_{i=1}^N U_i(\omega_i) = q''_{\alpha} + Q_1 - div(\lambda_1 grad T). \quad (16)$$

Під час проведення експериментальних досліджень потік β^- -частинок перпендикулярний до поверхні зразка товщина якого h , а поверхня необмежена ($\varnothing \gg h$, де \varnothing – діаметр зразка), тоді співвідношення (16) представимо як:

$$\sum_{i=1}^N U_i(\omega_i) = -\lambda_1 \frac{d^2 T}{dx^2} \quad (17)$$

і після інтегрування з урахуванням граничних умов (при $x=h$, $T=T_0$, а при $x=l$, $T=T_{max}$) і неперервності теплового потоку, знаходимо

$$T_{max} - T_0 = \sum U_i(\omega) \frac{l^2}{2\lambda_1}. \quad (18)$$

Отож, ступінь локального нагрівання за одиницю часу одиниці об'єму зразка зумовлений станом межі поділу фаз і енергією поглинання системою β^- -променів.

Визначимо відповідно до співвідношення (9) необхідні умови деструкції ПВХ під дією β^- -випромінювання. Керуючись результатами розрахунків, при $D_{C-H}=8,34 \cdot 10^{-26}$ Дж; $D_{C-Cl}=4,58 \cdot 10^{-26}$ Дж; $D_{C-C}=12,01 \cdot 10^{-26}$ Дж; $D_{H-H} \cong D_{C-H}$ для атомів ПВХ величина r^* задовольняє умову $0,4 \cdot 10^{-11} \text{ м} \leq r^* \leq 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}$. Величину енергії зв'язку (D_i) між елементами цієї атомної підсистеми ПВХ визначали методом ІЧС [3]. З'ясовано, що найбільш інтенсивно виявляються коливання C-Cl на частоті 615 і 635 см^{-1} , для них $r^* \leq 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}$; а коливання C-C виражені дуже слабко і слабко на частотах, відповідно, 764 і 837 см^{-1} при $r^* \leq 0,9 \cdot 10^{-11} \text{ м}$. Деформаційні коливання C-H виражені сильно на частоті 1255 см^{-1} і $r^* \leq 0,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}$.

Для реалізації зшивання макромолекул ПВХ β^- -випромінюванням потрібно відповідно до співвідношення (15), щоб ω задовольняла умову $0,5 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1} \leq \omega \leq 1,2 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$. Це відповідає величині енергії (17) $0,5 \cdot 10^{-26} \text{ Дж} \leq U(\omega) \leq 3,0 \cdot 10^{-26} \text{ Дж}$ за одиничної взаємодії атома ПВХ із β^- -частинкою. Отримані результати задовільно погоджуються з твердженням про те, що основним джерелом таких взаємодій є випромінювання атомів під час збудження зовнішніх і внутрішніх електронів [5], а також ядерні процеси, радіоактивний розпад і космічні промені [2].

Відповідно до співвідношення (18), визначимо ступінь локального розігріву ПВХ за рахунок поглинання β^- -променів енергії 2,32 МеВ. Розрахунки для випадку одиничної взаємодії свідчать, що значення $(T_{max}-T_0)$ близьке до нуля. Однак у разі виконання умови $T_{max} > T_0$ починає зростати енергія коливального руху елементів структуроутворення ПВХ. Це відповідно до співвідношень (8) і (16) зменшує величину сили, що необхідна для здійснення структурних змін

макромолекул (деструкція, зшивання, інші дефекти). Можливо, у полімерній матриці в області, що відповідає $T > T_{\max}$ як визначеній граничній температурі, у ПВХ починаються локальні зміни, що поширюються на весь об'єм системи. Справді з'ясовано, що для полімерів вінілового ряду найхарактерніша ланцюгова деполімеризація, що супроводжується послідовним відривом мономерних ланок з кінця макромолекули або за місцями слабких зв'язків [4]. Експериментальні дослідження свідчать [3], що в адіабатному режимі простежено нагрівання досліджуваних зразків за рахунок поглинання β^- -випромінювання. При цьому характерно, що у міру збільшення часу впливу β^- -випромінювання на ПВХ збільшується кількість утворених вільних радикалів, а вторинні реакції впливають на подальшу деструкцію матеріалу. Своєю чергою, утворені структурні дефекти, мабуть, більш інтенсивно поглинають енергію β^- -випромінювання, оскільки лінійність залежності $Q_1 = f(t)_E$ порушується при $t \geq 3 \cdot 10^3$ с [3].

Виконані дослідження засвідчили, що за допомогою потенціалів меж- і внутрішньомолекулярної взаємодії (Леонарда–Джонса і Морзе), а також Бора, можна описати процес взаємодії β^- -випромінювання ($E=2,32$ MeV) з ПВХ (ПВБ). При цьому як у випадку швидких, так і повільних β^- -частинок домінують втрати, спричинені іонізацією і збудженням атомів Cl, C, H. З'ясовано, керуючись резонансними явищами у системі ПВХ+ β^- , потрібні й достатні умови деструкції і зшивання макромолекул під дією β^- -випромінювання. Локальне нагрівання ПВХ (ПВБ), що при цьому простежено, зумовлене станом межі поділу фаз, яка виникає в разі утворення дефекту в системі, і енергією поглинутих β^- -променів. Результати досліджень можуть бути використані в разі розробки полімерних матеріалів, модифікація структури і властивостей яких відбувається β^- -випромінюванням.

-
1. Френкель С. Я., Цыгельный И. М., Колупаев Б. С. Молекулярная кибернетика. Л.: Світ, 1990. 168 с.
 2. Позднев С. А. Резонансы в рассеянии электронов молекулами // Письма в ФЭТФ. 2004. Т. 126. Вып. 5(11). С. 1051–1072.
 3. Роголя А. М., Колупаев Б. Б., Шилов В. В. Дослідження поглинання β^- -випромінювання гетерогенними системами на основі гнучколанцюгових полімерів // Фізика конденсованих високомолек. систем. 2004. № 10. С. 98–101.
 4. Корнилович Б. Ю. Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиоэкологии // Укр. хим. журн. 2006. Т. 72. № 5. С. 3–9.
 5. Тер-Микаелян М. Л. Электромагнитные процессы при высоких энергиях в аморфных и неоднородных средах // Успехи физ. наук. 2004. Т. 173. № 2. С. 1265–1286.

DISSIPATION ENERGY OF β^- -RADIATION IN PVC- AND PVB-SYSTEMS**B. Kolupaev**

*Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
department of molecular physics of polymers
Kharkov highway, 48, 02160 Kyiv, Ukraine*

It is investigated the mechanism and the quantitative estimation of action of β^- -radiation on frequency of fluctuations of structural elements of polyvinylchloride (PVC), poly(vinyl butyral) (PVB) is lead. The size dissipation energy with the account between and intramolecular interaction in system is investigated. The interrelation between micro- and macroproperties of PVC and/or PVB is established; their ways directional regulations by β^- -radiation are specified. Necessary and sufficient conditions crosslinking and destruction elements of structure of PVC and PVB are established. It is shown, that the degree of local heating of polymer is caused by a condition of border of the unit of phases and energy of absorption of β^- -radiation.

Key words: β^- -radiation, local oscillations, structural element.

Стаття надійшла до редколегії 18.06.2007
Прийнята до друку 08.07.2008