

УДК 678.7:547:462

**В.Д. ТИЦКАЯ**, канд. хим. наук, **В.Н. ЛЕБЕДЕВ**, канд. физ.-мат. наук,  
**В.В. КОВАЛЕНКО**, Институт сцинтилляционных материалов НАН  
Украины, г. Харьков, **В.Л. АВРАМЕНКО**, канд. тех. наук, НТУ "ХПИ"

## **СОЗДАНИЕ СВЕТООТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА**

Розглянутий спосіб одержання світловідбиваючого покриття на поверхні сцинтиляторів з полістиролу методом хімічної модифікації, яка полягає в послідовній обробці поверхні виробу розчинником і осаджувачем полімеру. Коефіцієнт дифузійного відбиття отриманого покриття перевершує існуючі аналоги і складає 98 % на довжині хвилі 420 нм, що відповідає максимуму висвітлення сцинтилятору.

The reception expedient reflecting coats on a surface of products from polymeric scintillation materials by a method of the chemical inoculation, consisting in serial processing of a surface of a product by dissolvent and polymeric compound precipitant is stated. The diffuse-reflexion factor of the gained coat surpasses existing analogues and makes 98 % on the wave length of 420 nanometers matching to a maximum of a de-excitation of a scintillator.

**Введение.** Сцинтилляторы на основе полистирола, как детекторы заряженных частиц, находят широкое применение в экспериментальной ядерной физике, физике высоких энергий и космических лучей. В технике физического эксперимента часто возникает потребность в регистрации очень редких событий – несколько десятков или сотен отсчетов в год. Поэтому требуется

высокая эффективность регистрации частиц за счет увеличения чувствительной поверхности всей установки и увеличения достоверности регистрируемых событий. Первое достигается за счет применения мозаичной структуры установки и увеличения количества элементарных детекторов в её составе, второе – за счет улучшения энергетического и временного разрешения детектора. Одним из путей повышения энергетического разрешения  $\Delta E/E$  является увеличение светового выхода сцинтиллятора, величина которого зависит от сцинтилляционной эффективности сцинтиллятора и эффективности сбора излученного сцинтиллятором света на входном окне фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Сцинтилляционная эффективность коммерческих пластмассовых сцинтилляторов (ПС) массового производства на основе полистирола и поливинилтолуола достигла своего предела и не может быть заметно увеличена. Отсутствие публикаций по этой проблеме подтверждает такую точку зрения. Поэтому, перспективно, на наш взгляд, увеличение светосбора сцинтиллятора за счет улучшения отражательной способности поверхности ПС [1, 2]. В этих работах в качестве светоотражающих покрытий исследованы различные материалы: полиэтилентерефталатная пленка с напыленным слоем алюминия (Mayer), синтетическая бумага из волокон полиэтилена (TYVEK), белые эмали с мелкодисперсным порошком  $TiO_2$  и химически модифицированное покрытие. Наилучший светосбор обеспечивает покрытие, которое создается на поверхности ПС методом химической модификации поверхности. Однако, авторы не приводят способа получения этого покрытия.

Целью настоящей работы является разработка способа получения светоотражающего покрытия на поверхности полистирольных сцинтилляторов путем химической модификации.

**Обсуждение результатов.** Модифицированное покрытие образуется в результате растворения тонкого поверхностного слоя полимера в растворе, представляющем собой смесь растворителя и осадителя полистирола. При этом молекулы растворителя проникают между цепями полимера, вследствие чего полимер набухает и после дополнительной обработки набухшего слоя в чистом осадителе на поверхности сцинтиллятора образуется пористый слой полистирола толщиной 50 – 200 мкм.

Для получения модифицированной поверхности были опробованы различные составы растворителей, температура и время обработки в растворителе и осадителе.

Характер взаимодействия между растворителем и полистиролом зависит от параметров растворимости и описывается уравнением Гильдебранда – Скетчарда [3]:

$$\Delta H = V_{\text{мол}} \phi_p \phi_{\text{п}} (\delta_p - \delta_{\text{п}})^2,$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии при растворении;  $\phi_p$ ,  $\phi_{\text{п}}$  – объемные доли а;  $V_{\text{мол}}$  – молярный объем смеси;  $\delta_p$ ,  $\delta_{\text{п}}$  – параметры растворимости растворителя и полимера.

Из уравнения следует, что оптимальным для растворения поверхностного слоя полимера является растворитель с  $\delta_p = \delta_{\text{п}}$ . При  $\delta_p \neq \delta_{\text{п}}$  растворитель является плохим, т.е. выступает в качестве осадителя полимера. Кроме величины параметров растворимости необходимо учитывать силы взаимодействия между молекулами растворителя и полимера, которые обуславливают растворимость: дисперсионные силы, взаимодействие между диполями, водородные связи. Поэтому для данного полимера необходимо указать не только параметр растворимости, но и группу растворителей. В настоящее время используется обобщенный параметр растворимости  $\delta$ , учитывающий три типа взаимодействия, присущие каждой группе, который был введен Хансеном в рамках трехмерной концепции растворимости [4]:

$$\delta = \sqrt{E/V_{\text{мол}}} = \sqrt{(E_d + E_p + E_h)/V_{\text{мол}}} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_a^2},$$

где  $E_d$ ,  $E_p$ ,  $E_h$  – энергия дисперсионного и полярного взаимодействия и взаимодействия за счет водородных связей;  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  – соответствующие параметры растворимости;  $\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}$  – ассоциативный параметр растворимости.

Хансен показал, что область растворимости полимера может быть представлена в трехмерном пространстве параметров растворимости в виде сферы радиуса  $R_0$ . Он определил координаты и радиусы растворимости многих полимеров и показал, что полимер растворяется в данном растворителе, если  $R_0 > R_A$ :

$$R_A = \sqrt{4(\delta_{d,2} - \delta_{d,1})^2 + (\delta_{p,2} - \delta_{p,1})^2 + (\delta_{h,2} - \delta_{h,1})^2},$$

где  $R_A$  – расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости растворителя; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно.

На основании этой концепции были рассчитаны  $R_A$  для некоторых растворителей и подобраны растворы для растворения и осаждения поверхностного слоя сцинтиллятора на основе полистирола. Молярный объем и параметры растворимости используемых растворителей и полистирола, взятые из работы [5], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Молярный объем ( $V_{\text{мол}}$ ) и параметры растворимости используемых растворителей и полистирола

Полимер, растворители	$V_{\text{мол}} \times 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	Параметры растворимости, (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>				
		$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_a$
полистирол	105	20,0	17,5	6,1	4,1	7,3
циклогексан	108,7	16,69	16,69	0	0	0
толуол	106,4	18,18	17,99	1,43	2,04	2,48
этилбензол	123,1	17,95	17,75	0,60	1,43	1,54
этилацетат	98,5	18,56	15,18	5,3	9,2	10,6
1,4-диоксан	85,7	20,4	18,97	1,8	7,3	7,5
хлороформ	80,7	18,79	17,64	3,06	4,24	5,23
гептан	147,5	15,14	15,14	0	0	0
декан	195,9	15,75	15,75	0	0	0
пропиловый спирт	75,0	24,42	15,81	6,7	17,3	18,6
амиловый спирт	109,0	21,64	15,93	4,5	13,9	14,6

Рассчитанные нами значения  $R_A$  и критерия растворимости  $R_0 - R_A$  приведены в табл. 2.

Все названные растворители и осадители были испытаны экспериментально. Хлороформ, толуол, 1,4-диоксан и этилбензол оказались слишком сильными растворителями, быстро растворяющими поверхность полистирола на глубину 200 – 300 мкм за 15 – 30 сек при комнатной температуре и не способными создавать отражающий слой. Поэтому для замедления процесса растворения к растворителю добавляли осадитель в концентрации, дающей значение  $R_0 - R_A$  близкое к нулю. Наилучшее диффузно-отражающее покрытие было получено, если в качестве растворителя использовалась смесь цик-

логексана и этилацетата в соотношении 95 : 5, а в качестве осадителя – гептан. Время обработки в растворителе изменялось от 20 до 40 сек, в зависимости от толщины отражающего слоя. Длительность обработки в осадителе составляет не менее 10 мин. Увеличение выдержки в осадителе не улучшает свойств покрытия.

В результате на поверхности сцинтиллятора образуется белый непрозрачный пористый полимерный слой толщиной от 70 до 120 мкм.

Таблица 2

Рассчитанные значения  $R_A$  и критерия растворимости полистирола  $R_0 - R_A$  для некоторых растворителей

Полимер, растворители	$R_0,$ (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$R_A,$ (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$R_0 - R_A,$ (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
полистирол	7,1	–	–
хлороформ	–	3,056076	4,043924
толуол	–	5,197394	1,902606
1,4–диоксан	–	6,113395	0,986605
этилбензол	–	6,13424	0,96576
этилацетат	–	6,941153	0,158847
циклогексан	–	7,526247	–0,42625
декан	–	8,140639	–1,04064
гептан	–	8,734896	–1,6349
амиловый спирт	–	10,41439	–3,31439
пропиловый спирт	–	13,63908	–6,53908

Таким образом, был разработан способ создания диффузно-отражающего покрытия без зеркальной составляющей с высоким коэффициентом отражения.

Для количественной оценки отражающих свойств модифицированной поверхности и других покрытий были измерены их спектры отражения. Измерения проводили на шаровом фотометре ФМШ-56М по абсолютному методу. Полученные зависимости коэффициентов отражения от длины волны для модифицированной поверхности, диффузных отражателей TYVEK, белой эмали, а также пленки MAYLAR(Al) с преобладающей зеркальной составляющей представлены на рисунке.

Из рисунка следует, что коэффициент отражения модифицированной поверхности наибольший и слабо изменяется (от 98,5 до 96 %) в измеренном диапазоне длин волн (360 – 550 нм). Отражающие свойства других покрытий хуже, чем у модифицированной поверхности. Коэффициент отражения модифицированной поверхности, пленок MAYLAR(Al), TYVEK и белой эмали

ВЛ–548 в области максимума высвечивания полистирольного сцинтиллятора ( $\lambda = 420$  нм) составляет 98, 95, 97 и 85%, соответственно. С уменьшением длины волны (менее 435 нм) коэффициент отражения пленки MAYLAR(Al) и эмали ВЛ-548 покрытий быстро снижается, и становится недостаточным для обеспечения полного светосбора. Светоотражающая бумага TYVEK также имеет высокий коэффициент отражения. Однако, процесс оборачивания сцинтилляторов этим материалом трудоемок и нетехнологичен, и не обеспечивает плотного прилегания материала к поверхности сцинтиллятора, что ухудшает эффективность светосбора.

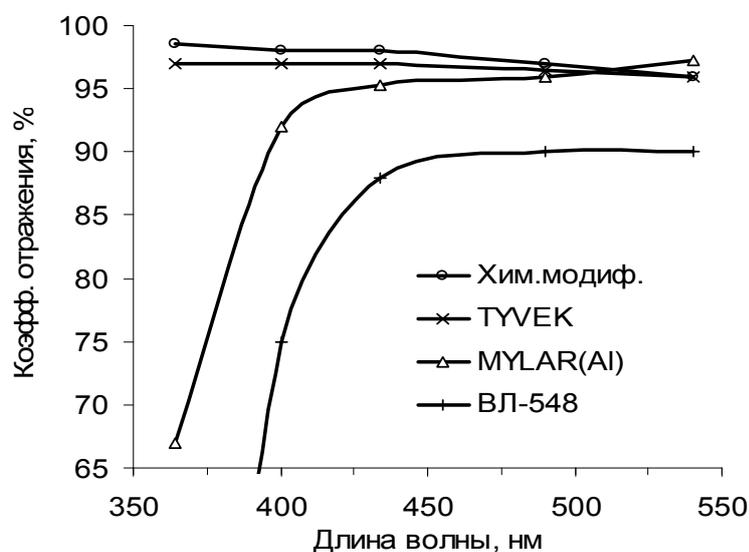


Рисунок – Спектры отражения модифицированного и других светоотражающих покрытий

Нами установлено, что процесс химического модифицирования улучшает механические свойства поверхностного слоя ПС. Растворение поверхности полимера приводит к "залечиванию" поверхностных дефектов структуры, особенно микротрещин серебра. Химически модифицированное отражающее покрытие является единым целым с материалом ПС, поэтому имеет высокую адгезию. Величина адгезии, измеренная методом решетчатых надрезов [6] по четырехбальной шкале, составляет 1 балл.

**Выводы.** Таким образом, это покрытие можно рассматривать как тонкий диффузный отражатель в оптическом контакте со сцинтиллятором. Ко-

эффицент диффузного отражения полученного покрытия превосходит существующие аналоги и обеспечивает высокую эффективность светосбора.

**Список литературы:** 1. Цирлин Ю.А. Светособирание в сцинтилляционных счетчиках. – М.: Атомиздат, 1975. – 264 с. 2. Дурум А.А., Кочетков В.И., Макеев В.В и др. Исследование светоотражающих покрытий сцинтилляционных счетчиков со спектросмещающими волокнами. // Приборы и техника эксперимента. – 1999, № 6. – С. 51 – 54. 3. Hildebrand J.H., Scott R.L. The Solubility of Nonelectrolytes. – New York: 1950. 4. Hansen Ch.M. at al. // Ibid. – 1967. – Vol. 39, № 505. – P. 104. 5. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. – Л.: Химия, 1986. – 208 с. 6. Корякина М.И., Майорова Н.В., Луговская Н.В. Лакокрасочные материалы. Технические требования и контроль качества: [Справочник пособие]. – М: Химия, 1987. – 336 с.

*Поступила в редколлегию 7.10.08*