

УДК 678.5:539.1.074

П.В.ЛЄБЕДЄВ, В.Л.АВРАМЕНКО, канд. техн. наук

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

В.Д.ТИЦЬКА, канд. хім. наук

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБУ ГЛИБОКОГО ОЧИЩЕННЯ НА СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНОГО СТИРОЛУ І ПОЛІМЕРУ НА ЙОГО ОСНОВІ

Досліджено спосіб глибокого очищення стиролу як вихідного мономера для отримання полімерного сцинтилятора. Наведено отримані сцинтиляційні характеристики вихідного мономера і полімеру.

Исследован способ глубокой очистки стирола как исходного полимера для получения сцинтилятора. Приведены полученные сцинтилляционные характеристики исходных мономера и полимера.

Investigated method of deep cleaning styrene polymer as a source for obtaining polymer scintillator. These characteristics obtained scintillation initial monomer and polymer.

Ключові слова: стирол, полістирол, сцинтилятор.

Розробка полімерних сцинтиляційних матеріалів і детекторів на їх основі зараз є найбільш перспективним напрямком розвитку в області реєстрації іонізуючого випромінювання і заряджених часток. Ці детектори мають ряд значних переваг – найвищу радіаційну стійкість серед усіх видів сцинтиляційних матеріалів (половинне зниження оптичної прозорості при поглинанні дози 5-10 МРад), найвищу швидкість вивсвечування (порядка одиниць наносекунд і менш), високі фізико-механічні показники, можливість виготовлення детекторів дуже великих розмірів та ін.

Найважливішими характеристиками усіх сцинтиляційних матеріалів зокрема є сцинтиляційна ефективність та світловий вихід. Ці характеристики вказують, яка частка енергії випромінювання, що було поглинене детектором, трансформувалася у світлову та вийшла зі сцинтилятора у вигляді сцинтиляційного спалаху. Оцінюють ці показники відносно еталонного матеріалу – монокристалу антрацену.

Одним з важливих показників для досягнення високих оптичних характеристик сцинтиляторів на основі полістиролу є чистота вихідного мономера (стиролу).

Відомо, що навіть незначна кількість домішок (декілька сотих відсотка) може обумовлювати пожовтіння полімеру, виникнення залишкових напруг, що суттєво знижують оптичну прозорість сцинтиляторів.

Забруднюючі домішки, небажані продукти процесу одержання полімеру (залишки ініціаторів, розчинників, каталізаторів, та ін.), а також примісні групи різного походження (композиційна неоднорідність), які можуть утворюватись в процесі полімеризації, або в результаті деструктивних і окислювальних процесів, впливають на гетерогенність структури.

Всі перелічені фактори обумовлюють невластне поглинання полімеру.

В загальному випадку в полімерних матеріалах можна виділити три основні типи розсіювання:

- тиндалево-релеєвське розсіювання на частках розміром α , який менше за довжину хвилі світла в середовищі $\alpha < \lambda$;
- розсіювання Лява-Мі на частках перегину α , який зрівняний з довжиною хвилі світла в середовищі $\alpha \sim \lambda$;
- променеве розсіювання на частках $\alpha > \lambda$, яке виникає на інших включеннях в полімерах [1,5-7].

Глибока очистка вихідних реагентів, високий рівень технології синтезу оптичних полімерів, дозволяють практично повністю виключити два основні типи розсіювання.

Метою даної роботи була розробка методу глибокої очистки стиrolу та дослідження його впливу на оптичні характеристики.

Існуючі способи очищення стиrolу досить складні в технологічному відношенні. Наприклад, очищення стиrolу проводять шляхом реакції гідратації на платинових каталізаторах при 70-90 °C [2,8-9], адсорбцією розчину стиrolу в аліфатичному або ароматичному розчиннику на активованому оксиді алюмінію протягом 12 годин [3], реакції з розчинами гідроксидів лужних металів, домішок інгібіторів з наступною перегонкою стиrolу [4].

Всі ці способи не дозволяють отримати вихідний мономер з високим ступенем чистоти за рахунок можливості передачі ланцюга на розчинник.

В нашій роботі очищення стиrolу проводили попередньою обробкою 10 %-ним водним розчином гідроксиду натрію для видалення інгібітору (гідрохінон), наступною обробкою сумішшю 35 %-ним водним розчином перекису водню із 10 %-ним розчином гідроксиду натрію у співвідношенні стиrol:перекис водню:гідроксид натрію 1:(0,2-0,4):0,1. Суміш перемішували протягом 4-6 годин при кімнатній температурі. Після перемішування суміш відстоювали і відділяли шар мономеру.

Після відділення стиrolу його промивали дистильованою водою до нейтральної рН. Вологу відділяли осушенням мономеру над хлори-

дом кальцію при кімнатній температурі протягом 8-10 годин. Після цього стирол пропускали через адсорбційну колонку, заповнену активованим оксидом алюмінію.

В табл. 1 наведені досліджені режими очищення стиролу.

Таблиця 1

Показник	Режим обробки				
	1	2	3	4	5
Вміст перекису водню, % мас.	0,1	0,2	0,25	0,4	0,6
Час обробки, год.	8	6	5	4	2

Дані впливу режиму очищення стиролу на об'ємну довжину згасання світла в очищеному стиролі наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Показники	Режим обробки				
	1	2	3	4	5
Вміст вологи, %	0,0015	0,0015	0,0013	0,0012	0,0012
Об'ємна довжина згасання світла в очищеному стиролі, см	190/120	220/120	240/120	235/120	200/120

Примітки: чисельник – очищений стирол; знаменник – неочищений (вихідний) стирол.

З очищеного стиролу за режимом 3 (найбільш ефективний) були виготовлені композиції, до яких були включені люмінесцентні доданки: первинна – 2,5 діфенілоказол 1,3 (РРО) 0,5-2 мас.% і вторинна – 1,4 біс[2-(5фенілоказоліл)]бензолу (РОРОВ) 0,01. Склади композицій наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Вміст доданок	Полімерні композиції		
	1	2	3
РРО, мас. %	0,5	1,0	2,0
РОРОВ, мас. %	0,01	0,01	0,01

Полімеризацію композицій проводили при температурі 150 ± 10 °С протягом 72 годин з наступною термообробкою 90 °С протягом 3-4 годин.

Для цих композицій був виміряний світловий вихід детекторів, виготовлених з відповідних композицій.

Ці показники вимірювалися за наступною методикою: були виготовлені зразки сцинтиляторів у вигляді циліндрів з висотою і діаметром 10 мм. Зразки поміщалися на фотоелектронний помножувач і під-

давалися впливу джерела гамма-випромінювання (як джерело використовували стандартний ітрій-стронційовий елемент).

Характеристики отриманих сцинтиляторів наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Номер композиції	1	2	3
Світловий вихід	54	54	56

Таким чином, досліджений метод очищення стиролу дозволяє на 26-58 % підвищити об'ємну довжину затухання і отримати полімерні сцинтилятори з необхідним світловим виходом.

Запропонований метод очищення стиролу може бути використаний для очищення і підготовки інших мономерів вінілового ряду, наприклад, метилметакрилату, акрилової і метакрилової кислот, а також олігоєфіракрилатів.

Наші дослідження показали, що в разі застосування вінілових мономерів для фотополімеризації, розглянутий метод очищення дозволяє значно прискорити реакцію полімеризації і сприяє уникненню побічних реакцій насамперед реакції передачі ланцюга, оскільки після очищення мономер не містить залишкових забруднень залишків розчинників, інгібіторів, води та ін.

Крім того, запропонований метод очищення відрізняється простотою, не потребує спеціальних хімічних реагентів, а також є нескладним в апаратному оформленні.

1. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фото-процессов в макромолекулах / пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 435 с.
2. Патент JP C2149634 по кл. C07C7/167, C07C1/00, 1987.
3. Патент FR 2109780 по кл. C07C7/148, 7/00, 1972.
4. Патент RU 2229472 по кл. C07C15/46, 7/12, 2002.
5. Гринев Б.В., Сенчишин В.Г. Пластмассовые сцинтилляторы. – Харьков.: Анта, 2003, – 324 с.
6. Сперанская Т.А., Тарутин Л.И. Оптические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1976, –136 с.
7. Борен К., Хофмел Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986, – 644 с.
8. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976.
9. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. – Л.: Химия, 1986.

Отримано 29.11.2013