

СЗ411-1жс

Г-626

10/x-69

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

12 - 4698



И.Г.Голутвина, А.Добровольская, Л.Я.Жильцова,
Е.Н.Матвеева, О.Г.Рубина, И.М.Столетова

ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

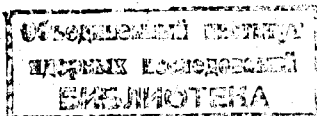
СИНТЕЗ 1,1',4,4' -ТЕТРАФЕНИЛБУТАДИЕНА -1,3
И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ
СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ

1969

12 - 4698

И.Г.Голутвина, А.Добровольская, Л.Я.Жильцова,
Е.Н.Матвеева, О.Г.Рубина, И.М.Столетова

8063/2 чр.
СИНТЕЗ 1,1',4,4' -ТЕТРАФЕНИЛБУТАДИЕНА -1,3
И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ
СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ



1. Введение

Для целого ряда работ по ядерной физике, выполненных в ОИЯИ^{/1-4/}, использовались пленочные^{/5/} и нитевидные^{/6/} сцинтилляторы.

Большое количество исследований, проведенных при изготовлении сцинтилляторов такого типа и сцинтилляторов в виде пластин^{/7,8/} различной толщины и площади с различными сцинтилляционными добавками, показало, что их качество существенным образом зависит не только от режима полимеризации пластического сцинтиллятора (ПС), применяемого при их изготовлении, но и от сцинтилляционной добавки.

Оказалось, что нити, пленки и пластины лучшего качества (наибольшая длина оптического поглощения, эластичность без добавления пластификатора, хорошая обработка на фрезерном станке и др.) получают при использовании для их изготовления ПС с 1,1', 4,4' -тетрафенилбутadiеном - 1,3 (ТФБ). Кроме того, ряд работ, проведенных различными авторами, показал, что ТФБ обладает целым рядом преимуществ, выделяющих его из большого числа сцинтилляционных добавок, употребляющихся при изготовлении ПС.

Как известно, высокая радиационная устойчивость ПС позволяет применять их для измерений в условиях большой мощности дозы облучения. Падение пропускания света собственной люминесценции по мере роста дозы облучения минимально для образцов ПС с ТФБ^{/9/}. Повреждающее действие излучения на ПС меньше, чем на органические монокристаллы, и на ПС с ТФБ меньше, чем на ПС с п-терфенилом. Дозы

α -излучения, вызывающие 50%-ное повреждение органических сцинтилляторов, приведены в табл. 1.

Таблица 1^{9/}

Сцинтиллятор	Доза (10^8 эрг/см ³)
<u>Монокристаллы</u>	
антрацен	1,3
нафталин	1,7
п-терфенил	5,5
стильбен	7,0
тодан	32
<u>Пластмассы</u>	
полистирол	50
3% п-терфенила + 0,02% ТФБ в полистироле	60
1,5% ТФБ в полистироле	90

Исследование относительной эффективности различных преобразователей для газовых счётчиков^{10/} показало, что ТФБ является одним из лучших преобразователей (по эффективности стоит выше употребляющегося обычно кватерфенила). Относительная эффективность различных преобразователей приведена в табл. 2. ПС с ТФБ обладают максимальным температурным пределом работоспособности^{11/}. ПС на основе полистирола со сшивающим агентом дивинилбензолом (1% от веса стирола) и ТФБ (1% от веса стирола) при выдержке в течение 70 часов при $t = 100^\circ\text{C}$ в воздушном термостате изменяют световой выход только на 20%, тогда как ПС с обычно применяемой сцинтилляционной добавкой П-терфенилом (2% от веса стирола) и РОРОР (0,1% от веса стирола) изменяют его на 41%.

Таблица 2^{/10/}

Преобразователь	Газы		
	Ar	Kr	Xe
дифенилстильбен	0,202	0,564	1,00
ТФБ	0,144	0,356	0,699
кватерфенил	-	0,247	0,438
РОРОР	0,071	0,172	0,365
α ПРО	0,037	0,090	0,176

Аналогичные результаты получаются при выдержке ПС на основе полистирола с ТФБ при 70°С без сшивающего агента.

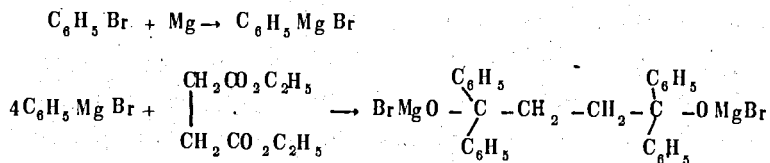
Приведенные данные говорят о том, что ТФБ несправедливо забыт как сцинтиллятор и производство его необходимо для использования в целом ряде работ.

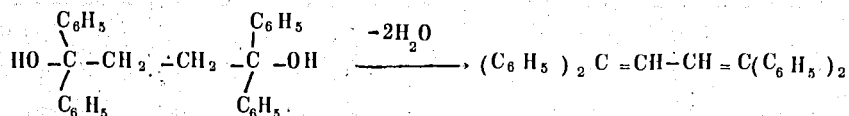
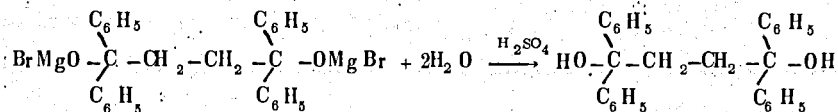
Ниже описывается метод синтеза и очистки ТФБ и приводятся некоторые сцинтилляционные характеристики ПС с ТФБ.

2. Экспериментальная часть

1. Синтез и очистка ТФБ.

Тетрафенилбутadiен был получен с помощью реакции Гриньяра по схеме:





а) Получение 1,1', 4,4' - тетрафенилбутандиола - 1,4.

В трёхгорлой колбе, снабженной эффективной механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, из 48,6 г (2 г.атом) свеженарезанных стружек магния и 314 г (2 мол) бромбензола в 900 мл абсолютного эфира получают реактив Гриньяра, к которому при энергичном перемешивании и охлаждении льдом добавляют раствор 87 г (0,5 мол) диэтилового эфира янтарной кислоты в равном объеме абсолютного эфира. По окончании реакции магниевый комплекс разлагают 10%-ным раствором H_2SO_4 и выпавший в осадок тетрафенилбутандиол отфильтровывают на воронке Бюхнера. После тщательной обработки водой (до нейтральной реакции) сырой продукт дважды перекристаллизовывают из ацетона кипячением с активированным углем, в результате чего получают 100-120 г (50-60% от теоретич.) бесцветного тетрафенилбутандиола с температурой плавления 203°C .

б) Получение 1,1', 4,4' - тетрафенилбутадиена - 1,3

Дегидратацию полученного карбинола осуществляют смесью ледяной уксусной и концентрированной соляной кислот. К раствору 60 г тетрафенилбутандиола в 800 мл ледяной CH_3COOH , нагретому до кипения в колбе с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, добавляют при перемешивании по каплям 80 мл концентрированной HCl . Выпавший желтый кристаллический осадок отделяют, промывают спиртом и сушат при 100°C . Выход сырого продукта - 41-49 г (75-90% от теоретич.). Для получения бесцветного тетрафенилбутадиена его несколько раз перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода с активированным углем, а затем из уксусного ангидрида. Очищенный таким образом продукт имеет температуру плавления 202°C .

2. Амплитуды импульсов от ПС с ТФБ

В табл. 3 приведены результаты измерения амплитуд импульсов от ПС с ТФБ в зависимости от концентрации. Образцы изготовлялись в виде полированных цилиндров ($\phi = 35$ мм, $h = 20$ мм). В качестве радиоактивного источника использовались γ -лучи ^{60}Co .

Амплитуды импульсов от ПС приведены к амплитуде импульсов от монокристалла стибьена, которая принята за 100.

Таблица 3

Сцинтиллятор	Концентрация (% от веса стирола)	Амплитуда импульсов по отношению к монокристаллу стибьена	Длительность световых вспышек (нсек)
ТФБ в полистироле	0,5	50	
	0,7	55	
	1,0	65	
	1,5	70	$3,6 \pm 0,7$ /12/
	2,0	65	$4,3$ x/
	2,5	62	
	3,0	55	

x/ Измерения проведены М.Н.Медведевым по методике, описанной в работе /13/.

Несмотря на то, что амплитуда импульсов от ПС с 1,5-2% ТФБ несколько ниже, чем у обычно применяемых ПС, а время высвечивания $\approx 4 \cdot 10^{-9}$ сек, эти ПС, как отмечалось выше, интересны тем, что обладают рядом свойств, дающих им преимущество перед ПС с другими сцинтилляционными добавками при изготовлении некоторых типов сцинтилляторов.

3. Типы сцинтилляторов на основе полистирола с добавкой ТФБ

Из таких ПС легко могут быть приготовлены сцинтилляционные пленки, нити и пластины хорошего качества.

ПС - пленки, получаемые известным способом^{1/5/}, из ПС с ТФБ, обладают хорошей эластичностью без добавления пластификатора, стойки при перепаде температур и имеют поверхность хорошего качества.

Результаты измерения амплитуд импульсов пленок из ПС с ТФБ приведены в табл. 4^{1/5/}.

Таблица 4

Сцинтиллятор	Толщина сцинтиллятора (мм)	Амплитуда импульсов по отношению к стильбену ^{x/}	
		γ - лучи, E=2,63 кэВ	α - частицы, E=5 МэВ
Плѐнка из пластика с 1,5% ТФБ в полистироле	0,06	-	55
	0,23	5	50
	0,5	10	45
Пластик: 1,5% ТФБ в полистироле	15	62	30

^{x/} Измерения были сделаны с ФЭУ-С. В качестве источника использовались γ -лучи $RdTh$ и α -частицы ^{239}Pu .

ПС-нити изготавливаются в прессформе из нержавеющей стали с обогревом, описанной в работе/6/, при 130-140°C и давлении 4-5 кг/см².

Как уже отмечалось выше, нити с поверхностью наилучшего качества и наибольшей длиной оптического поглощения получают из ПС с ТФБ. По методикам, описанным в работах/7-8/, используя ПС с ТФБ, можно получить пластины нужных размеров, хорошо отделяемые от стекла, обладающие минимальным количеством натяжений и хорошо обрабатываемые на станке.

4. Обсуждение результатов

Перечисленные выше преимущества ПС с ТФБ, дающие возможность использовать их при изготовлении некоторых типов сцинтилляторов, можно было бы объяснить химическим взаимодействием между молекулами стирола и ТФБ, т.е. их возможной сополимеризацией. На такую возможность указывали Барони/14/, Фант и Хезерингтон/15/.

Для установления наличия сополимеризации стирола с ТФБ было проведено детальное исследование изменения молекулярного веса ПС с ТФБ в зависимости от концентрации последнего (0,02% ± 15% от веса стирола).

Молекулярный вес определялся по формуле

$$M^{\alpha} = \frac{[\eta]}{K},$$

где $K = 1,6 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,69$; $[\eta]$ - характеристическая вязкость, определяемая графически методом экстраполяции.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости приведенных вязкостей $\frac{\eta_{уд}}{c}$ растворов образцов ПС с различным содержанием ТФБ. Величины характеристических вязкостей и соответствующие молекулярные веса приведены в табл. 5. Практически ввести в полистирол удалось только 10 вес. % ТФБ. При дальнейшем увеличении концентрации ТФБ выпал в осадок.

Таблица 5

Концентрация ТФБ в полистироле (% от веса стирола)	[η]	M.
0	I, I2	374.000
0,5%	I, I4	383.000
2,0%	I, I5	388.000
5,0%	I, I5	388.000
10,0%	I, I6	345.000

Из рис. 1 и табл. 5 видно, что вязкость растворов образцов ПС в толуоле, измеренная при 20 °С, изменяется незначительно и молекулярный вес образцов с различным содержанием ТФБ практически остается постоянным и совпадает с молекулярным весом чистого полистирола, полученного в тех же условиях. Исключение составляет образец ПС, содержащий 10 весовых % ТФБ, который обнаруживает тенденцию к уменьшению величины молекулярного веса. Это уменьшение можно объяснить реакцией обрыва цепи полимера, вероятность которой растет с увеличением концентрации примеси ТФБ в стироле.

Исследование инфракрасных спектров^{x/} пленок ПС, полученного полимеризацией стирола, содержащего растворенный ТФБ, и пленок ПС, в который ТФБ был введен в момент приготовления пленки растворением полистирола в толуоле, показало их полную идентичность.

Инфракрасные спектры этих образцов приведены на рис. 2.

Из результатов вискозиметрических и спектрометрических измерений можно заключить, что заметной сополимеризации стирола и ТФБ не происходит. Между молекулами полистирола и молекулами ТФБ существует, по-видимому, взаимодействие не химического, а физического характера, природа которого может быть выяснена специальным исследованием.

^{x/} Спектры были получены в ИФХ АН СССР В.Я.Кабановым.

Это взаимодействие обуславливает новое сочетание свойств, являющееся благоприятным для использования ПС с ТФБ при приготовлении сцинтилляторов нестандартных типов.

Л и т е р а т у р а

1. О.В.Савченко. ПТЭ, №4, 142 (1959).
2. Ю.К.Акимов, М.М.Бутслов, О.В.Савченко, Л.М.Сороко. АЭ, 12, №5, 413 (1962); Препринт ОИЯИ, Р-618, Дубна, 1964.
3. М.М.Бутслов, В.И.Комаров, О.В.Савченко, Л.М.Сороко. ПТЭ, №3, 84 (1965).
4. Ю.П.Попов, М.Стэмпинский. ПТЭ, №2, 94 (1967).
5. Л.Я.Жильцова, М.Н.Медведев. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, М, 1960, стр. 221.
6. А.С.Исаев, М.Н.Медведев, В.И.Прохоров. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. ХГУ, Харьков, 1963, стр. 25.
7. В.К.Космачевский, М.С.Айнутдинов. ПТЭ, №3, 49 (1956).
8. В.Д.Безуглый, Г.П.Заплесниченко. ПТЭ №1, 186 (1966).
9. И.М.Розман, К.Г.Циммер. АЭ, 2, №1, 54 (1957).
10. J.A. Nortchop. Trans. JRE NS-3, 81 (1958); J.A. Nortchop, R. Nobles. Nucl., 14, N4, 36 (1956).
11. А.В.Чернобай, А.С.Шимахов, Л.Л.Нагорная, Л.Н.Колесников. ПТЭ, №1, 188 (1966).
12. Э.Юзефович. Препринт ИЯФ, Польша, У/1959/20, Варшава, 1959.
13. Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, М.Н.Медведев. ПТЭ, №1, 79 (1967).
14. Е.Е.Барони, В.М.Шония. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. М., 1960, стр. 212.
15. B.L.Funt, A.Hetherington. Int. J. Appl. Rad. and Isotopes., 4, 189 (1959).

Рукопись поступила в издательский отдел

8 сентября 1969 года.

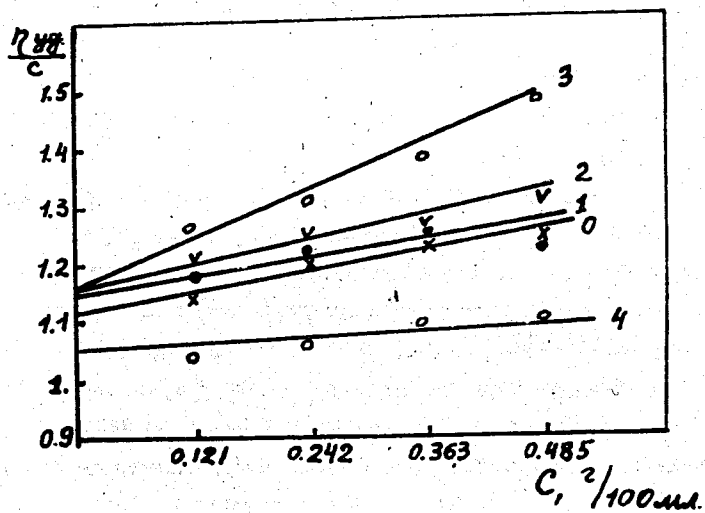


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенных вязкостей растворов образцов ПС с ТФБ в толуоле. 0 - чистый полистирол, 1 - полистирол + 0,5 вес. % ТФБ, 2 - полистирол + 2 вес. % ТФБ, 3 - полистирол + 5 вес. % ТФБ, 4 - полистирол + 10 вес. % ТФБ.

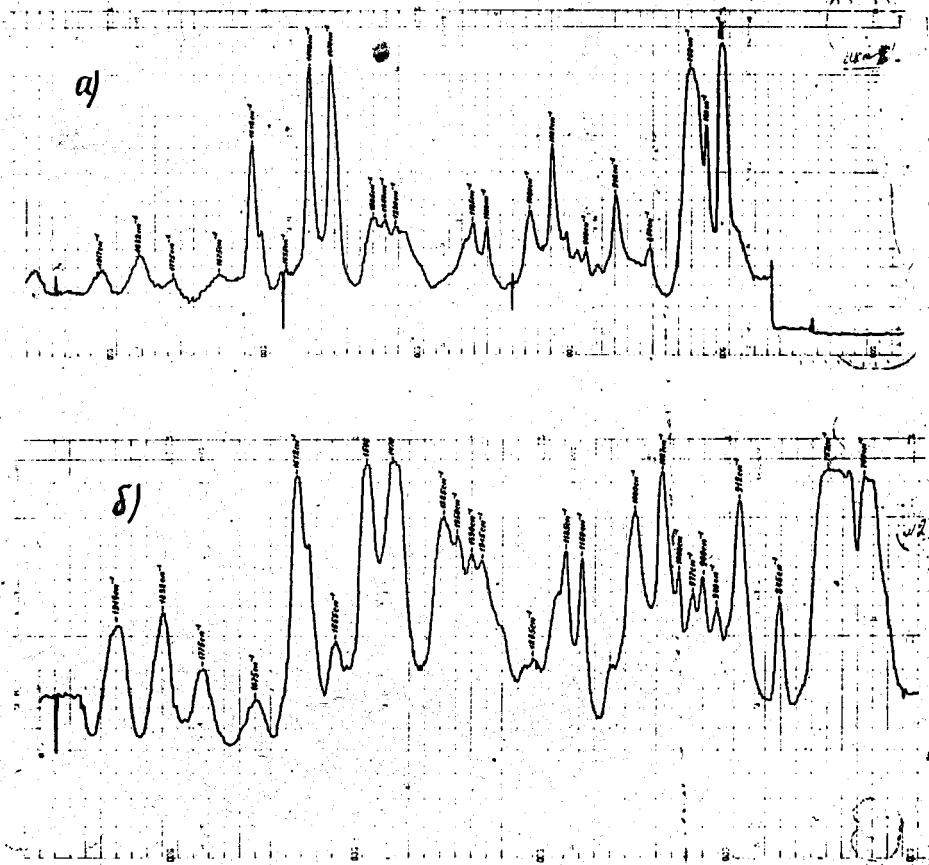


Рис. 2. Инфракрасные спектры пленок ПС с ТФБ: а) пластмассового сцинтиллятора, полученного полимеризацией стирола, который содержит 10 вес.% ТФБ; б) полистирола, в который 10 вес.% ТФБ вводилось в момент приготовления пленки.