

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



7382

ЭКЗ. ЧИТ. ЗАЛА

12 - 7382

И.Г.Голутвина, Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева,  
О.Г.Рубина, И.М.Столетова, М.Д.Шафранов

СВОЙСТВА ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ,  
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ  
ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

**1973**

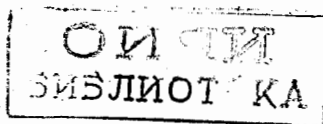
ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

12 - 7382

И.Г.Голутвина, Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева,  
О.Г.Рубина, И.М.Столетова, М.Д.Шафранов

СВОЙСТВА ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ,  
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ  
ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

*Направлено в ПТЭ*



Как уже отмечалось /1-3/, причины изменения во времени характеристик пластмассовых сцинтилляторов /ПС/ связаны с процессом полимеризации, с одной стороны, и свойствами сцинтилляционных добавок - с другой.

В результате воздействия ионизирующих излучений и временных факторов на ПС в них, наряду с разрушением сцинтилляционных добавок, происходят структурные изменения в полимерной основе, сопровождающиеся химическими превращениями с участием свободных радикалов.

Суммарные процессы, происходящие как в полимерной основе, так и в сцинтилляционных добавках, и обуславливают возникающие в ПС необратимые превращения, приводящие к уменьшению их светового выхода и прозрачности.

В процессе многолетней работы с полистирольными ПС нами были выявлены определенные закономерности по влиянию некоторых факторов на режим полимеризации стирола и, как следствие этого, на эксплуатационные характеристики ПС. В частности, при подборе оптимальных условий полимеризации было замечено, что введение в реакционную массу инициатора - перекиси бензоила, позволяет не только проводить процесс при более умеренных температурах, но и положительным образом влиять на стабильность сцинтилляционных свойств.

В настоящей работе приведены результаты исследований и некоторые выводы, которые непосредственно связаны с изучавшимися нами ранее вопросами старения ПС и представляют интерес для работающих в этой области.

Для исследования использовались полированные образцы *ПС*  $\phi$  30 мм,  $h$  10 мм с добавками веществ класса полифенилов и оксазолов, запolyмеризованные в присутствии инициатора и без него, а также пленки толщиной  $\approx 0,1-0,3$  мм, приготовленные из этих же образцов методом полива <sup>/4/</sup>. Перекись бензоила очищалась хлороформом путем переосаждения, с добавлением метилового спирта <sup>/5/</sup>.

В течение десятилетнего срока эксплуатации и хранения указанных образцов на них периодически измерялись некоторые характеристики *ПС*: относительный световой выход, спектры пропускания, количество остаточного мономера */OM/*, молекулярный вес */M/* и молекулярно-весовое распределение */MVP/*.

Как известно, старение полимера - это прежде всего результат химических процессов, обусловленных действием кислорода, тепла, света, ионизирующего излучения и т.п., которые приводят к деструкции и сшиванию макромолекул. Старение, приводящее к нарушению энергетического равновесия системы, происходит также за счет испарения из полимерной основы летучих компонентов, например, остаточного мономера. Фотохимическая деструкция поверхностного слоя сопровождается процессами гидролиза и окисления в результате взаимодействия двойной связи с влагой и кислородом воздуха, что придает реакции весьма сложный характер. Различная растворимость сцинтилляционных добавок в полимере и мономере еще в большей степени нарушает однородность *ПС*.

Однако выход реакции полимеризации обычно меньше единицы, т.е. в полимере всегда содержится *OM*, количество которого обусловлено, в основном, режимом полимеризации. Наличие *OM*, как отмечалось, отрицательно сказывается на оптических, сцинтилляционных и механических свойствах полимера <sup>/7-9/</sup>.

Использование инициатора полимеризации увеличивает скорость реакции и способствует более полному ее протеканию, что приводит к уменьшению количества *OM* в *ПС*. Однако с течением времени, в результате деструкции полимерных цепей, количество *OM* в полимере увеличивается. Поэтому важно свести к минимуму первона-

чальное содержание *OM* в полимере, чтобы его количество с течением времени не достигало величины, влияющей на изменение свойств *ПС*. Определение *OM* показало, что в случае полимеризации с перекисью бензоила количество *OM* в образце *ПС* через 10 лет возрастает на 20-25%, тогда как в образцах, запolyмеризованных без перекиси бензоила в тех же условиях, количество *OM* увеличивается за тот же период в  $\sim 2$  раза. Данные приведены в таблице 1.

Как можно видеть из таблицы 1, изменение содержания *OM* с течением времени у всех исследованных образцов происходит в области до 2%. В то же время образцы с перекисью бензоила по сцинтилляционным характеристикам более стабильны. По данным работы <sup>/8/</sup>, величина светового выхода *ПС* начинает заметно уменьшаться лишь при содержании *OM* > 2%. Следовательно, увеличение *OM* - только одна из причин, влияющих на световой выход и прозрачность *ПС*, и оно не может являться определяющим.

Более вероятным является влияние на сцинтилляционные свойства полимергоммологического состава *ПС*. Нами было показано, что уменьшение среднего *M* *ПС*, а следовательно, увеличение доли низших полимергоммологов, обладающих большим поглощением в УФ-области, приводит к уменьшению светового выхода. Полимергоммологический состав *ПС* можно регулировать, варьируя количество вводимого инициатора.

Для установления оптимального количества перекиси бензоила, не влияющего на сцинтилляционную эффективность и прозрачность *ПС*, но приводящего к более полной полимеризации образца, были приготовлены и исследованы *ПС* одного сцинтилляционного состава с различной концентрацией перекиси бензоила, а также образцы *ПС* с различными сцинтилляционными добавками, приготовленные в одинаковых условиях с перекисью бензоила и без нее.

В таблице II приведена зависимость количества *OM*, а на рис. 1 - относительного светового выхода - от концентрации перекиси бензоила в образцах состава: 2% *n*-терфенила + 0,04% *POPOP*.

В таблице III приведены результаты исследований *ПС* различного состава, приготовленных в одинаковых условиях с перекисью бензоила и без нее.

Данные таблиц II и III показывают, что наличие инициатора в количестве до 0,1% не изменяет световой выход *ПС*, но снижает содержание *ОМ*. В то же время класс добавки и ее концентрация не оказывают влияния на *ОМ*.

Определение *M* и анализ кривых  $MVP^{11}$  позволили установить причину снижения светового выхода *ПС* при увеличении концентрации перекиси бензоила и окончательно определить оптимальную концентрацию ее в *ПС*.

На рис. 2 показана зависимость относительного светового выхода *ПС* от *M*. Из рис. 2, а также по данным других авторов <sup>/8,12/</sup> видно, что, начиная с  $M > 80\ 000$ , его величина не сказывается на сцинтилляционной эффективности.

Исследование *MVP*-зависимости весовой доли полимера от *M*, приведенное на рис. 3, показало, что при низких концентрациях перекиси бензоила или в ее отсутствие /кривые 2 и 1 соответственно/ количество низкомолекулярных фракций составляет  $\leq 20\%$  всего состава полимера, тогда как *ПС*, содержащий 1% перекиси бензоила /кривая 3/ уже на  $\approx 80\%$  состоит из низкомолекулярных фракций. Низкий световой выход этого образца согласуется с данными рис. 1 и 2. Исследование изменения *MVP* в течение десятилетней эксплуатации и хранения *ПС*, приведенное на рис. 4, показало, что если в свежеприготовленных с перекисью бензоила /кривая 1/ и без нее /кривая 2/ образцах характер *MVP* практически одинаков, то с течением времени это соотношение нарушается. Через 10 лет количество низкомолекулярных фракций в образце без перекиси бензоила возрастает почти в 3 раза /кривая 4/. В то же время в образце с перекисью соотношение между фракциями за тот же период практически не меняется /кривая 3/, что является, по-видимому, одной из причин стабильности таких *ПС* при эксплуатации, так как из данных таблицы I у них не наблюдается резкого уменьшения светового выхода в течение длительного времени.

Влияние перекиси бензоила на оптические и сцинтилляционные характеристики *ПС* можно обнаружить и при исследовании спектров пропускания. На рис. 5 представлены спектры пропускания пленок, приготовленных из полистирола, с различной концентрацией перекиси бензоила /0,05% - 1%/.

Из рис. 5 видно, что характер изменения спектров пропускания как у полистирола без перекиси бензоила /кривая 1/, так и у полистирола с 0,05 - 0,1% перекиси бензоила, практически одинаков /кривые 2,3 соответственно/. При концентрации перекиси бензоила 1% вес /кривая 4/ наблюдается заметное поглощение в области 2775 - 3100 Å, что совпадает с началом излучения первичных сцинтилляционных добавок. По-видимому, уменьшение светового выхода *ПС* с увеличением концентрации перекиси бензоила связано с увеличением содержания низкомолекулярных фракций, поглощающих в коротковолновой области, а также с уменьшением эффективности передачи энергии возбуждения от полимерной основы к люминесцентным добавкам, вследствие частичной передачи ее продуктам распада перекиси бензоила. Роль инициатора в повышении стабильности сцинтилляционных свойств *ПС* непосредственно связана с характером свободных радикалов, образующихся при распаде перекиси бензоила. Механизм распада зависит от условий проведения реакции <sup>/13/</sup>. При этом при более низких температурах реакции / $\leq 65 - 70^\circ\text{C}$ / образуются свободные радикалы типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ ; приводящие к образованию соединений, гасящих флуоресценцию, а при более высоких температурах / $\geq 80^\circ\text{C}$ / - фенильные радикалы  $\text{C}_6\text{H}_5$ -, не образующие гасящих примесей. Кроме того, с увеличением температуры увеличивается скорость распада перекиси бензоила с образованием именно фенильных радикалов. Следовательно, начальная температура реакции полимеризации предопределяет характер радикалов, образующихся при разложении перекиси бензоила.

Отсюда вытекают практические выводы, позволяющие получать наиболее качественные и стабильные по характеристикам образцы. Для того, чтобы свести к



минимуму количества *ОМ* и низших полимергомологов, а также обеспечить более равномерное формирование молекулярных цепей, необходимо использовать перекись бензоила в качестве инициатора /  $\leq 0,1$  вес % / и начинать полимеризацию при умеренно высоких температурах /  $80^{\circ} - 95^{\circ} \text{C}$  /. При этих температурах уменьшается возможность образования гасящих примесей и поддается удовлетворительному регулированию скорость теплообразования. Далее наш опыт показал, что по достижении степени превращения в полимер 70 - 80%, температуру постепенно следует поднимать до 150-170  $^{\circ}\text{C}$  и выдерживать реакционную массу при этой температуре в течение 60-100 часов для осуществления наиболее полного и глубокого процесса полимеризации.

Образцы *ПС*, полученные по такому режиму, могут быть использованы в экспериментах в течение длительного времени.

#### Литература

1. Л.Я. Жильцова, Е.Н. Матвеева и др. ПТЭ, №6, 45 /1969/.
2. Л.Я. Жильцова, Е.Н. Матвеева и др. Оптика и спектроскопия, XXVIII вып. 5, 941 /1970/.
3. Л.Я. Жильцова, Е.Н. Матвеева, И.М. Столетова. Прикладная спектроскопия, XV, вып. 2, 255 /1971/.
4. Л.Я. Жильцова, М.Н. Медведев. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, М, 221, 1960.
5. И.И. Остромысленский. ЖРФХО, 47, 1472 /1928/.
6. M. Massoro. Garbondal Chim. e. Ind., 47, No. 9, 973 (1965).
7. Н.В. Шорыгина, "Стирол". Госхимиздат, 1950.
8. В.Д. Безуглый, М.Г. Семенов и др. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, Харьков, 1963, вып. 2, 43.
9. Э.И. Кириллова. Пластические массы, 2, 42 /1972/.
10. И.П. Лосев, О.Я. Федотова. Практикум по химии высокополимерных соединений. Госхимиздат, 1959, 70, ГОСТ 12736-67. Детекторы сцинтилляционные, пластмассовые, унифицированные.
11. "Методы исследования полимеров", ИЛ, 1961.
12. B.L. Funt, Hetherington. Int. J. Appl. Rad. and Isotopes, 4, 189 (1959).
13. С.Р. Рафиков, В.С. Кудинова. Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., вып. 7 /1953/.

Рукопись поступила в издательский отдел  
1 августа 1973 года.

Таблица I

№ пп	Состав сцинтиллятора (% от веса стирола)	Ампл. импульса по отнош. к стильбену	Свежепр. Через 10 лет		
			Свежепр.	Через 10 лет	
1.	2% п-терфенила	45	38	0,867	1,532
2.	2% п-терфенила + 0,1% ПБ*	46	42	0,792	0,944
3.	2% п-терфенила + 0,02% РОРОР	72	60	0,640	1,270
4.	2% п-терфенила + 0,02% РОРОР + 0,1% ПБ	71	63	0,563	0,660
5.	1% РОРОР	62	45	0,628	1,200
6.	1% РОРОР + 0,1% ПБ	60	48	0,663	0,770
7.	0,5% кватерфенила	62	47	0,910	1,791
8.	0,5% кватерфенила + 0,1% ПБ	61	54	0,811	0,912
9.	2% п-терфенила + 0,2% кватерфенила	67	54	0,908	1,632
10.	2% п-терфенила + 0,2% кватерфенила + 0,1% ПБ	66	62	0,777	0,944

\* ПБ - перекись бензоила

Таблица II.

№№ ПП	Количество перекиси бензоила (весовые %)	Количество остаточного мономера (весовые %)	М ср
1.	отсутствие	0,72	294,000
2.	0,05%	0,65	263,000
3.	0,1 %	0,55	238,000
4.	0,5%	0,38	119,000
5.	1%	0,35	72,200

Таблица III.

№№ ПП	Состав синдиальтера на основе полистирола (весовые %)	Остаточный мономер (%)	Максимальн. эмплетуда имп. по отн. к стирольону
1.	2% п-терфенила	0,7669	51
2.	"- + 0,05% ПБ	0,6886	50
3.	"- + 0,1 % ПБ	0,6768	50
4.	1% PPOP	0,902	64
5.	1% PPOP + 0,05% ПБ	0,727	60
6.	"- + 0,1% ПБ	0,674	62
7.	1,5% PPO	0,7072	48
8.	"- + 0,05 % ПБ	0,6778	50
9.	"- + 0,1% ПБ	0,6617	46
10.	2% п-терфенила + 0,02% PPOP	0,7358	68
11.	"- — + 0,05% ПБ	0,6927	68
12.	"- — + 0,1 % ПБ	0,6630	67
13.	1,5% PPO + 0,02% PPOP	0,7411	64
14.	"- — + 0,05 % ПБ	0,6770	60
15.	"- — + 0,1 % ПБ	0,6407	60

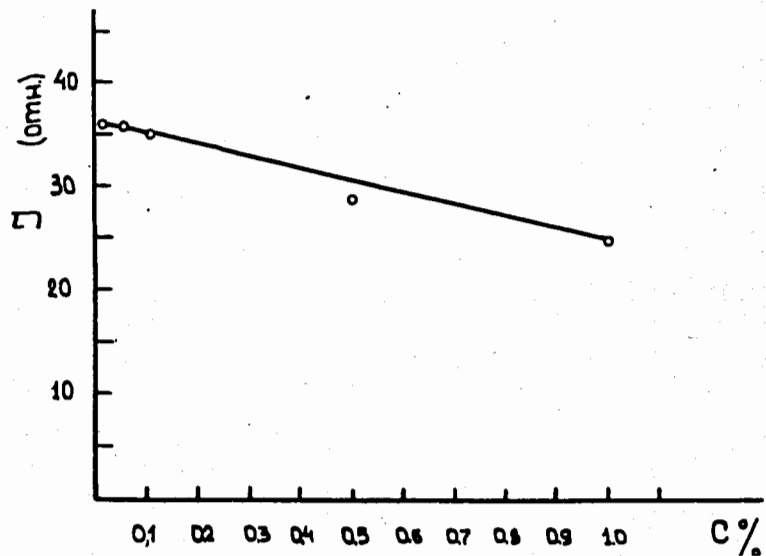


Рис. 1. Зависимость светового выхода *ПС* от концентрации перекиси бензоила.

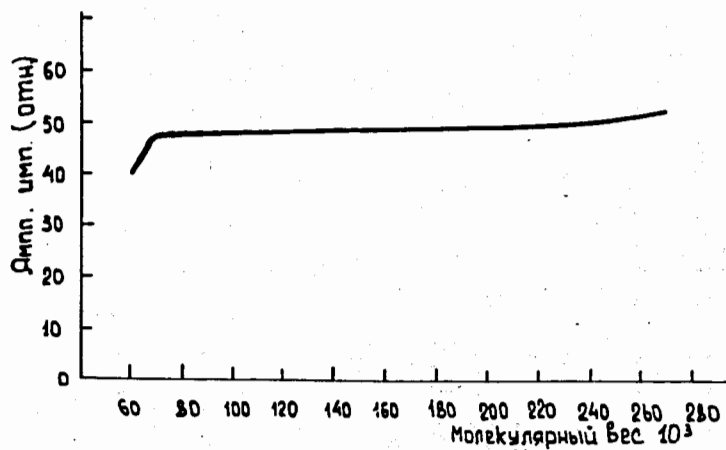


Рис. 2. Зависимость светового выхода *ПС* от молекулярного веса основы.

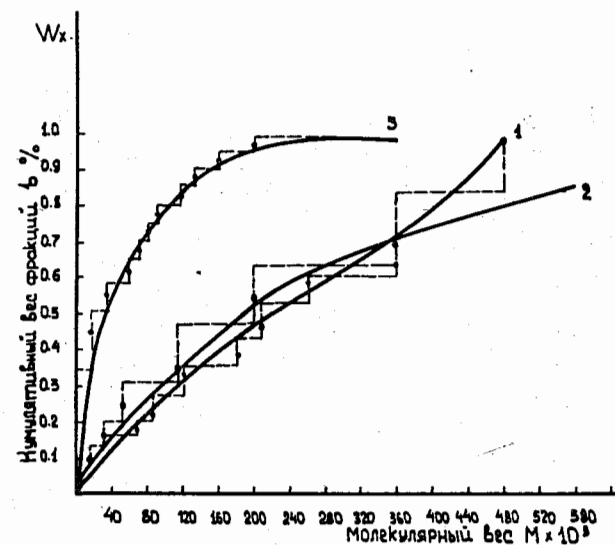


Рис. 3. Интегральные кривые молекулярно-веса распределения образцов *ПС*, приготовленных с разной концентрацией перекиси бензоила. Кривая 1 - *ПС* без перекиси бензоила, кривая 2 - *ПС* с 0,1% перекиси бензоила, Кривая 3 - *ПС* с 1% перекиси бензоила.



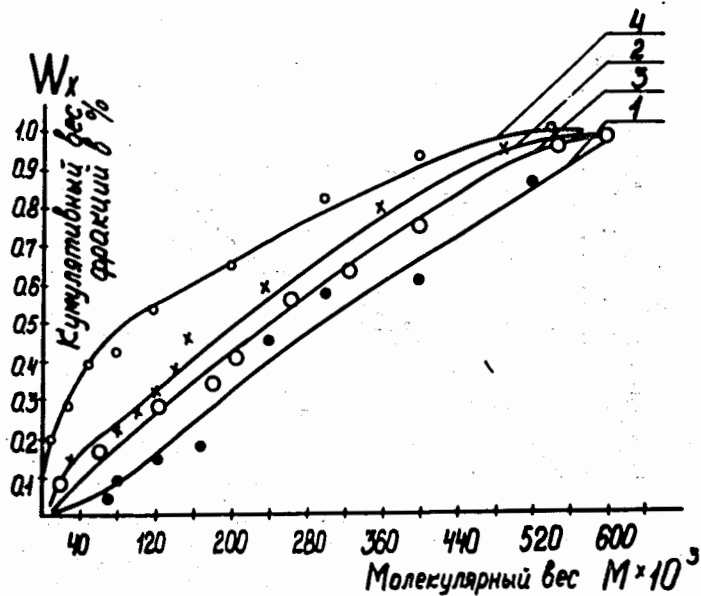


Рис. 4. Интегральные кривые молекулярно-весаго распределения образцов ПС, приготовленных в присутствии инициатора и без него. Кривая 1 - ПС с 0,1% перекиси бензоила, свежеполимеризованный, кривая 2 - ПС без перекиси бензоила, свежеполимеризованный, кривая 3 - ПС с 0,1% перекиси бензоила после десятилетнего хранения, кривая 4 - ПС без перекиси бензоила после десятилетнего хранения.

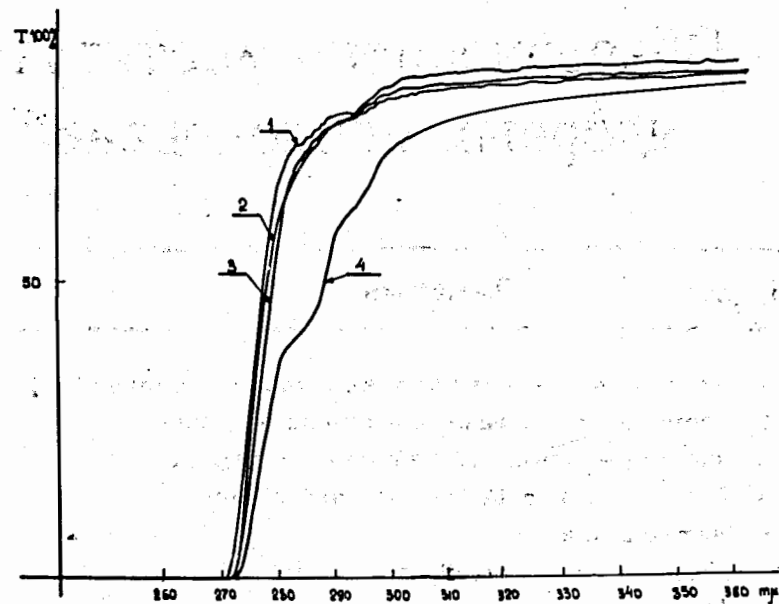


Рис. 5. Спектры пропускания основы ПС с разной концентрацией перекиси бензоила. Кривая 1 - ПС без перекиси бензоила, кривая 2 - ПС с 0,05% перекиси бензоила, кривая 3 - ПС с 0,1% перекиси бензоила, кривая 4 - ПС с 1% перекиси бензоила.