

Введение элементарорганических соединений в полистирол

Е. Е. Барони, С. Ф. Килин, Т. Н. Лебсадзе, И. М. Розман, В. М. Шония

С целью получения полистирола, содержащего Pb, Bi, Hg, Sn и Se, определена растворимость их фенильных соединений в мономере. Подробно описан режим термической полимеризации стирола с этими соединениями. Приводятся данные о получении полимеризатов с введенными в них фенильными соединениями в количестве 12 вес. % Pb; 19 вес. % Bi; 33 вес. % Hg; 12 вес. % As; 11 вес. % Sn; 10 вес. % Se. Полученные полимеризаты прозрачны и на воздухе устойчивы. Материал предназначен для изготовления сцинтилляционных детекторов и защиты от γ -излучения и нейтронов. Приводятся данные о световой отдаче пластмассовых сцинтилляторов, содержащих Pb, Hg, Sn.

В сцинтилляционных методах регистрации нейтронов, рентгеновского и γ -излучений наряду с неорганическими кристаллофосфорами, органическими монокристаллами и жидкими растворами [1—5] применяются пластмассовые сцинтилляторы (ПС) [6—9]. Атомарный состав ПС, изготавливаемых полимеризацией растворов органических люминесцирующих веществ в некоторых мономерах (стироле, винилтолуоле), ограничен легкими элементами (С, Н, О). Очень малая величина коэффициента фотоэлектрического поглощения в этих веществах существенно затрудняет использование ПС для спектроскопии γ -излучения, хотя ПС большого объема весьма эффективны для регистрации излучения слабой интенсивности.

Описаны способы увеличения фотоэлектрического поглощения пластмасс путем введения в их состав тяжелых элементов в виде органических соединений [10—12]. Например, в ПС на основе полистирола с люминесцирующими добавками 1,1', 4,4' — тетрафенилбутадиена — (1,3) удалось ввести до 9,4 вес. % свинца и 10% висмута [10]. Однако полученные таким образом полимеризаты неустойчивы на воздухе вследствие недостаточной стабильности примененных соединений (гексагидробензойнокислых висмута и свинца, нафтената свинца, трифенилметилсвинца). Использование Pb, Hg или Bi в виде солей изомасляной или триметилуксусной кислоты в поливинилтолуоле вместе с полициклогексилметакрилатом не привело к удовлетворительному результату [11].

Нами были проведены опыты по введению в ПС на основе полистирола Pb, Bi, Hg, As,

Sn и Se в виде более устойчивых и нетрудно изготавливаемых соединений. В настоящей работе даны результаты поисков подходящих режимов термической полимеризации стирола с добавками фенильных соединений указанных элементов. О другом разработанном нами способе введения элементарорганических соединений в ПС было сообщено в работе [13].

Разработка метода введения в ПС различных химических элементов представляет интерес не только с точки зрения их применения в радиометрии ионизирующих излучений, но также важна для изготовления сравнительно дешевых материалов для защиты от γ -излучения и нейтронов [14—16].

Изготовление ПС с металлоорганическими добавками

Применялись следующие элементарорганические соединения: тетрафенилсвинец [17], дифенилртуть, тетрафенилолово, трифенилмышьяк, трифенилвисмут [18] и дифенилселен [19]. Наилучшим способом очистки этих соединений (за исключением дифенилселена) оказалась возгонка под вакуумом ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.). Для введения максимальных количеств указанных соединений в полистирол и изучения режима термической полимеризации была приблизительно определена температурная зависимость их растворимости в чистом моностироле. Данные по растворимости приведены в табл. 1.

Во избежание возможной полимеризации пробы при определении растворимости, особенно при повышенной температуре, опыт проводили быстро (в течение 5 мин) в заранее термостатированной глицериновой бане.

Предварительными опытами было установлено, что полимеризацию с данными элементарорганическими соединениями невозможно проводить при условиях термической полимеризации, разработанной нами для изготовления ПС на основе полистирола [8]. Каждое из этих соединений требует определенного температурного режима процесса полимеризации. С учетом этого обстоятельства были исследованы условия проведения полимеризации для каждого соединения в отдельности.

Таблица 1

Растворимость фенильных соединений в стироле при разных температурах

Вещество	Точка плавления, °C	Температура, °C	Растворимость соединения в стироле, вес. %	Содержание чистого металла, вес. %
Pb(C ₆ H ₅) ₄	224—	20	0,5	0,2
	225	140	46	18,4
Bi(C ₆ H ₅) ₃	76	20	40	19,0
		60	60	28,5
Hg(C ₆ H ₅) ₂	120	20	20	11,3
		60	60	33,9
As(C ₆ H ₅) ₃	57	20	30	7,35
		50	50	12,2
Sn(C ₆ H ₅) ₄	222—	20	0,5	0,14
	223	140	70	19,5
Se(C ₆ H ₅) ₂	Жидкое	20	50	21,55

Режим полимеризации стирола с тетрафенилсвинцом. Опыты по введению тетрафенилсвинца в стирол показали, что в случае проведения термической полимеризации при 200° С добавление 10; 15; 20 вес. % тетрафенилсвинца приводит к почернению получаемого полимеризата. При введении 10 вес. % тетрафенилсвинца почернение появилось через 6 ч, а при 20 вес. % — через 4 ч после начала полимеризации. Во всех случаях почернение полимеризатов наблюдалось в нижней части ампулы с пробой, и в процессе полимеризации постепенно продвигалось до верхней части образца. Необходимо отметить, что почернению во всех случаях предшествовало пожелтение образцов. Этот эффект, возможно, связан с тем, что молекула Pb(C₆H₅)₄ (температура плавления 224—225° С) при такой температуре заметно диссоциирует под воздействием радикального процесса полимеризации стирола. Действительно, снижение температуры полимеризации (190, 180 и 170° С) привело к уменьшению почернения.

Режим термической полимеризации стирола с добавкой Pb(C₆H₅)₄ характеризуется следующим: в глицериновую баню, нагретую до 145° С, опускается запаянная ампула, содержащая чистый стирол с соответствующей добавкой тетрафенилсвинца. Содержимое ампулы находится под азотом. После этого температура бани плавно повышается до 160° С в течение 6 ч и затем поддерживается при этой температуре еще 10 ч. При таких условиях полимеризации

в полистирол было введено 30% тетрафенилсвинца (12 вес. % чистого свинца). Во избежание появления мути в полимеризатах они по окончании процесса полимеризации немедленно охлаждались струей воды. Полученные таким путем образцы обладают помимо прозрачности достаточной механической прочностью. Они не меняют первоначального вида при хранении на свету, стабильны на воздухе.

Режим полимеризации стирола с тетрафенилоловом. В процессе термической полимеризации, даже при больших количествах тетрафенилолова, при температуре до 200° С не наблюдается почернения получаемых полимеризатов. Резкие скачки температуры во время процесса полимеризации не опасны, так как возможное вследствие снижения температуры выпадение кристаллического соединения олова можно устранить путем быстрого повышения температуры бани, причем каких-нибудь видимых изменений полимеризата, например почернения или появления желтизны, не наблюдается.

Режим полимеризации стирола с Sn(C₆H₅)₄ заключается в следующем: в баню, нагретую приблизительно до 135° С, опускают запаянную ампулу, в которой в атмосфере азота находится стирол с определенным количеством соединения олова. Затем в течение 4 ч плавно повышают температуру до 145—150° С. При этой температуре доводят процесс полимеризации до конца, что занимает около 24 ч. Охлаждение следует производить так же, как для образцов с тетрафенилсвинцом. Введенное таким образом количество олова соответствует 11,1 вес. %. Образцы готовых полимеризатов прозрачны, бесцветны и устойчивы на свету и воздухе.

Режим полимеризации стирола с дифенилртутью, трифенилвисмутом, трифенилмышьяком и дифенилселеном. Предварительные опыты по введению в полистирол трифенилвисмута показали, что при температуре полимеризации 200° С происходит такой же процесс почернения, как при полимеризации с тетрафенилсвинцом. При таких же условиях полимеризации в образцах с дифенилртутью и дифенилселеном наблюдается пожелтение, а у ртутного соединения и повышенная хрупкость полимеризатов. Образцы с трифенилмышьяком бесцветны, но хрупки. С увеличением концентрации фенильных соединений Hg, Bi, As, Se (20, 30, 40 и 50 вес. %) хрупкость образцов сильно увеличивается. Для устранения этого нежелательного свойства, особенно при мак-

Таблица 2

Условия полимеризации стирола с металлоорганическими добавками

Вещество	Содержание металлоорганических соединений, вес. %	Содержание чистого металла в полистироле, вес. %	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, ч	Свойства
Pb(C ₆ H ₅) ₄	30	12	140 160	16	Прозрачный, твердый
Bi(C ₆ H ₅) ₃	40	19	120	144	То же с желтым оттенком
Hg(C ₆ H ₅) ₂	60	33,9	120	60	Прозрачный, твердый
As(C ₆ H ₅) ₃	50	12	120	144	То же
Sn(C ₆ H ₅) ₄	40	11,1	150	24	» »
Se(C ₆ H ₅) ₂	30	10,2	140	170	Прозрачный, желтый, каучукоподобный

симальных концентрациях [60% Hg(C₆H₅)₂; 40% Bi(C₆H₅)₃; 50% As(C₆H₅)₃], оказалось целесообразным проводить полимеризацию при 120° С. Оптимальная температура полимеризации с дифенилселеном (30 вес. %) равна 140° С. Режимы полимеризации для некоторых добавок сопоставлены в табл. 2. Полученные образцы полимеризатов с этими элементами достаточно твердые и прозрачные. Несмотря на предварительную очистку исходных материалов, образцы с трифенилвисмутом всегда имели слабый желтый оттенок. Полимеризаты с дифенилселеном прозрачны, однако обладают каучукоподобными свойствами и имеют красноватый оттенок, присущий дифенилселену вследствие наличия коллоидального элементарного селена. Полимеризацию стирола с добавками проводили в термостате в запаянных стеклянных ампулах под азотом.

Влияние металлоорганических добавок на люминесценцию ПС

Для изготовления сцинтилляторов в стирол вводили металлоорганические добавки и люминесцирующие соединения (3 вес. % терфенила и сместитель спектра — 0,08% 1,3,5-трифенила-Δ²-пиразолина). Полимеризацию проводили в соответствии с режимами табл. 2, а в отсутствие добавки — в обычном режиме [8]. Из готовых полимеризатов вырезали цилиндрические образцы (диаметром 29 и высотой 26 мм). При помощи фотоумножителя с зеркальным гальванометром сравнивали интенсивности свечения образцов при возбуждении γ-излучением Cs¹³⁷. Для сбора света люминесценции применяли отражатель из тефлона. Результаты измерений (табл. 3) согласуются с известными данными

для дифенилртути [12], а также с данными для прессованных сцинтилляторов [13].

Таблица 3

Световая отдача ПС с металлоорганическими добавками

Добавка		Относительный выход при возбуждении	
состав	вес. %	γ-излучением	ультрафиолетовыми лучами (2967 Å)
Pb(C ₆ H ₅) ₄	—	100	100
	5	75	90
	10	54	85
Hg(C ₆ H ₅) ₂	5	50	80
	10	30	64
	5	95	100
Sn(C ₆ H ₅) ₄	10	79	100

Из табл. 3 видно, что присутствие металлоорганических соединений вызывает тушение люминесценции ПС. Интересно было выяснить, на какой стадии процесса сцинтилляции это тушение происходит. На фазовом флуорометре была измерена длительность свечения сцинтилляторов при непосредственном возбуждении сместителя спектра ультрафиолетовым излучением (λ ≈ 3600 Å). Оказалось, что она не зависит от присутствия металлоорганических добавок, т. е. флуоресценция сместителя не тушится. Измерение выхода флуоресценции п-терфенила при его непосредственном возбуждении в ПС линией λ ≈ 2967 Å показывает наличие тушения в присутствии тетрафенилсвинца и особенно дифенилртути (см. табл. 3).

Однако степень тушения значительно меньше, чем при возбуждении γ -излучением. Тушение дифенилртутью исследовалось также в спинтиллаторе с одной люминесцирующей добавкой (1,5% *p*-терфенила). Из табл. 4 видно, что радиолюминесценция тушится сильнее, чем флуоресценция терфенила. Следовательно, основное тушение радиолюминесценции происходит на стадии переноса энергии возбуждения от полистирола к *p*-терфенилу.

Таблица 4
Люминесценция ПС с *p*-терфенилом и дифенилртутью

Концентрация Hg(C ₆ H ₅) ₂ , вес. %	I_{β}	I_f	I_R	τ , мсек
0	100	100	100	2,2
1	90	99	250	2,2
2	73	92	290	2,1
3	54	85	310	2,0
4	48	82	340	1,9
5	41	78	330	1,9
6	33	75	280	1,9

Примечание. Здесь I_{β} —интенсивность свечения при возбуждении β -излучением препарата Cs¹³⁴—Pr¹⁴¹; I_f —то же при возбуждении ультрафиолетовыми лучами ($\lambda=3130\text{Å}$); I_R —то же при возбуждении излучением рентгеновской трубки (60 кВ); τ —средняя длительность свечения при возбуждении рентгеновским излучением. Диаметр ПС 16 мм, высота 10 мм.

ПС, содержащие металлорганические соединения, могут оказаться полезными при измерении мягкого рентгеновского излучения. Так, например, поглощение тормозного рентгеновского излучения ($u=60\text{ кВ}$) ПС, содержащим 5% дифенилртути, возрастает в восемь раз. В результате, несмотря на уменьшение выхода,

интенсивность свечения возрастает более чем в три раза (см. табл. 4).

Поступила в Редакцию 30/XI 1963 г.
В окончательной редакции 16/IV 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kallman, M. Furst, F. Brown. *Nucleonics*, **14**, No. 4, 48 (1956).
2. A. Ronzio, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **4**, 196 (1959).
3. R. Axtmann, Le Gonter Cathey. *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **7**, 261 (1959).
4. H. Gilman, E. Weiperi, F. Hayes. *J. Organ. Chem.*, **23**, 361, 628, 760, 940 (1958).
5. Дж. Биркс. Спинтиллиционные счетчики. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
6. L. Pichat, Y. Kœchlin. *J. chim. phys.*, **48**, 225 (1951).
7. W. Buck, R. Swanek. *Nucleonics*, **11**, No. 11, 48 (1953).
8. Е. А. Андреев и др. «Приборы и техника эксперимента» № 1, 32 (1956); «Изв. АН СССР. Сер. физ.», **22**, 67 (1958); «Ж. физ. химии», **34**, 665 (1960).
9. Е. Е. Барони, В. М. Шония. «Атомная энергия», **6**, 330 (1959).
10. L. Pichat, P. Pesteil, J. Clement. *J. chim. phys.*, **50**, 26 (1953).
11. M. Human, J. Ryan. *IRE Trans. Nucl. Sci.*, MS-5, 87 (1958).
12. L. Basile. *J. Chem. Phys.*, **27**, 801 (1957).
13. Е. А. Андреев и др. «Приборы и техника эксперимента», № 4, 151 (1961).
14. A. Restaino. *Nucleonics*, **15**, No. 9, 188 (1957).
15. N. Hosgen, R. Sowden. *Nucleonics*, **19**, 158 (1961).
16. Е. Е. Барони, Т. Н. Лебсадзе, В. М. Шония. Авторское свидетельство, 115 458 от 11/III 1958.
17. H. Gilman, J. Robinson. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 3112 (1929).
18. P. Preiffer, P. Truskier. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **37**, 1127 (1904); P. Preiffer, H. Pietsch. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **37**, 4622 (1904).
19. Синтез органических препаратов. Сб. 2. М., Изд-во иностр. лит., 1949 стр. 237.

