



UNIwersytet Jagielloński  
w Krakowie

Wydział Chemii

**Anna Wieczorek**

## **PRACA MAGISTERSKA**

**Synteza scyntylatorów polimerowych**

**Praca wykonana  
w Zakładzie Technologii Chemicznej  
w Zespole Chemii Polimerów  
pod kierunkiem  
dra Andrzeja Kochanowskiego**

*Chemia  
Polimery i kompozyty*

**Kraków 2013**

Dziękuję  
Panu dr Andrzejowi Kochanowskiemu  
za cenne uwagi i całoroczną pomoc w realizacji pracy  
Pracownikom Zakładu Fizyki Jądrowej UJ  
pod opieką Pana prof. dra hab. Pawła Moskala  
za współpracę przy realizacji projektu  
Pracownikom Zakładu Technologii Chemicznej UJ  
za wszelką pomoc i miłą atmosferę  
Rodzicom, Rodzinie i Przyjaciołom  
za wsparcie

# Spis treści

WSTĘP.....	4
CZEŚĆ TEORETYCZNA .....	5
1. Scyntylatory i zjawisko scyntylacji .....	6
2. Podział scyntylatorów .....	8
3. Scyntylatory polimerowe .....	9
4. Dodatki fluorescencyjne .....	11
a) I dodatek fluorescencyjny .....	12
b) Wavelength shifter .....	14
5. Metody otrzymywania scyntylatorów polimerowych – polimeryzacja w bloku (masie).....	15
6. Warunki prowadzenia procesu polimeryzacji.....	17
7. Sposoby otrzymywania scyntylatorów polimerowych .....	19
CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA .....	22
1. Wykaz stosowanych odczynników i sprzętu .....	23
2. Silanizacja szklanych ampuł .....	25
3. Oczyszczanie monomerów .....	26
4. Polimeryzacja prowadzona w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym przepływem powietrza .....	27
5. Polimeryzacja prowadzona w reaktorze rurowym dzielonym RSD .....	31
6. Analiza termiczna - termogravimetria .....	38
7. Widma energetyczne Cs-137 dla wybranych scyntylatorów.....	40
WNIOSKI .....	44
Wykaz używanych skrótów .....	47
BIBLIOGRAFIA.....	48

# WSTĘP

Scyntylatory to substancje chemiczne, których cząstki poddane działaniu promieniowania jonizującego osiągają stan wzbudzony lub ulegają jonizacji, a ich powrót do stanu podstawowego skutkuje emisją fotonów o określonych długościach fal.

Dzieli się one na dwie główne grupy: scyntylatory organiczne i nieorganiczne. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące jednej z podgrup scyntylatorów organicznych, a mianowicie scyntylatorów polimerowych. Ich głównym składnikiem jest polimer – poliwinylotoluen lub polistyren. Polimery nie mogą być efektywnymi scyntylatorami, ponieważ średnia droga emitowanych przez nie fotonów jest zbyt krótka. Są jedynie środkami transportującymi energię do stosowanych dodatków fluorescencyjnych, których zadaniem jest absorpcja i emisja promieniowania, tak aby możliwa była jego detekcja w zakresie widzialnym

Otrzymanie efektywnego scyntylatora, o odpowiednich właściwościach optycznych i mechanicznych, krótkim czasie zaniku sygnału oraz o wysokim stopniu konwersji energii promieniowania w światło wiąże się z optymalizacją warunków procesu polimeryzacji. Konieczny jest dobór odpowiedniego przedziału temperaturowego, czasu prowadzenia procesu oraz stężenia dodatków fluorescencyjnych. Niezbędne jest też zbadanie wpływu inhibitora zawartego w monomerach na jakość otrzymanego materiału.

Celem niniejszej pracy było zoptymalizowanie warunków syntezy scyntylatorów polimerowych oraz zbadanie wpływu składu chemicznego na ich wydajność świetlną.

Wytwarzane scyntylatory mają być wykorzystane jako detektory promieniowania gamma w Pozytonowej Emisyjnej Tomografii Komputerowej w projekcie: Paskowy Pozytonowy Tomograf Emisyjny, realizowanym w Zakładzie Fizyki Jądrowej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

# **CZĘŚĆ TEORETYCZNA**

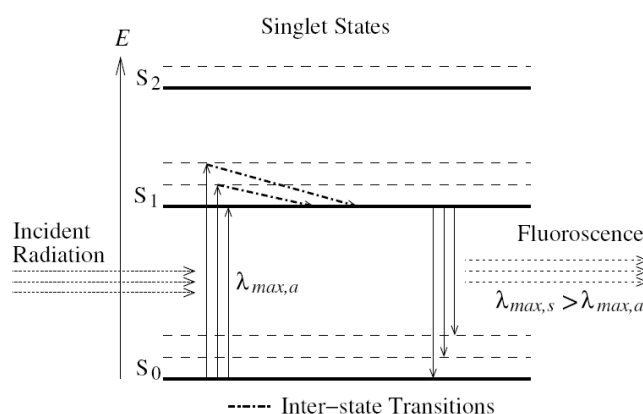
## 1. Scyntylatory i zjawisko scyntytacji

Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią skutkuje jonizacją lub wzbudzeniem cząstek. Kiedy powracają one do stanu podstawowego, emitują fotony w zakresie od UV, poprzez światło widzialne, do podczerwieni. Zjawisko to nazywane jest scyntytacją. Wobec powyższej definicji, scyntylatorem nazwać można substancję emitującą światło we wspomnianym zakresie, wskutek oddziaływania z promieniowaniem jonizującym. Innymi słowy, energia wypromieniowana jest w postaci fotonów o długościach fal z zakresu promieniowania widzialnego, ultrafioletu lub podczerwieni, które później przetwarzane są przez detektor światła na sygnał elektryczny. Zamiana części energii wzbudzonych cząstek na światło umożliwia ich detekcję. Wiele transparentnych materiałów spełnia te warunki, jednak zazwyczaj produkują niewielką ilość promieniowania scyntyacyjnego. W praktyce, scyntylatorami nazywamy te substancje, w których zamiana energii wzbudzenia w światło jest szczególnie wydajna, przeważnie zachodzi w 50-75% dla scyntylatorów organicznych. Dla scyntylatorów nieorganicznych może być ona jeszcze wyższa [1].

Promieniowanie jonizujące padające na scyntylator, częściowo jest przez niego pochłaniane i emitowane na skutek fluorescencji. W procesie fluorescencji dochodzi do natychmiastowego przekształcenia promieniowania zaabsorbowanego w emitowaną energię - czas zaniku fluorescencji w scyntylatorach organicznych to  $10^{-10} - 10^{-7}$ s. Pasma fluorescencji występują przy falach dłuższych od częstości promieniowania wzbudzającego, ponieważ przejście emisyjne zachodzi po przekazaniu części energii oscylacyjnej do otoczenia [2]. Zachodząca równocześnie fosforescencja trwa znacznie dłużej (setki milisekund), jej intensywność zanika stosunkowo powoli i w procesie scyntytacji nie jest zjawiskiem pożądanym.

Cząsteczki charakteryzują się konkretnym układem poziomów energetycznych: elektronowych, oscylacyjnych i rotacyjnych. W wyniku absorpcji promieniowania cząsteczka przechodzi do jednego ze stanów wzbudzonych, a nadmiar energii jest wytracany na różne sposoby [3]. Energia padającego promieniowania przekazywana jest atomom, powodując przejście elektronowe ze stanu podstawowego  $S_0$  do stanu wzbudzonego  $S_1$ , lub wyższego, zależnie od energii padającego promieniowania. Między stanami wibracyjnymi poziomu  $S_1$  bardzo szybko zachodzą przejścia bezpromieniste – trwają one ułamki nanosekund. Następnie zachodzi przejście elektronowe ze stanu  $S_1$  na  $S_0$ . Nadmiar energii wypromieniowany jest w postaci

fotonów – zachodzi fluorescencja w zakresie UV lub światła widzialnego. Przejścia elektronowe wzbudzonych stanów wibracyjnych  $S_1$  do podstawowego stanu wibracyjnego  $S_0$  są uprzywilejowane w przypadku scyntylatorów. Część energii elektronowej jest tracona, a energia emitowana przy przejściu z poziomu  $S_1$  do  $S_0$  jest mniejsza, niż energia zaabsorbowana przez nie podczas promieniowania wzbudzającego z  $S_0$  do  $S_1$ . Przejście elektronowe z poziomu  $S_1$  na  $S_0$  to fluorescencja [4]. Schemat opisanej sytuacji przedstawia **Rysunek 1**.



**Rysunek 1** Diagram energetyczny przejść dla cząsteczek o singletowych podstawowych stanach elektronowych w scyntylatorze organicznym [4].

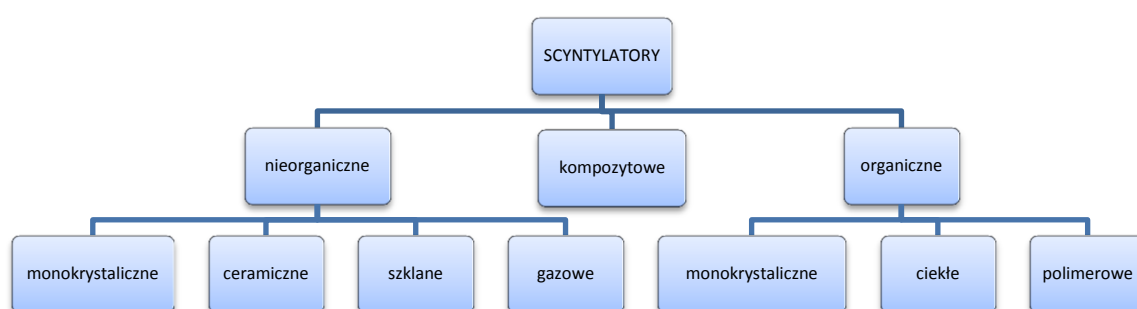
Emisja światła przez scyntylator jest warunkowana przez materiał, z którego wykonano scyntylator, ale także przez rodzaj padających na niego cząstek oraz ich energię. Wpływ na emisję światła mają również temperatura, zanieczyszczenia, niejednorodności optyczne czy też stężenie dodatku luminescencyjnego. Skutkiem działania jednego lub wielu z tych czynników może być pochłanianie światła, czyli jego zanik [4].

Niektóre materiały scyntylacyjne są niezwykle podatne na obecność zanieczyszczeń, gdyż mogą one wpływać nie tylko na zmniejszenie emisji światła, ale również na właściwości optyczne. Dlatego też należy pamiętać o stosowaniu odczynników o wysokim stopniu czystości. Ważne jest również zwrócenie uwagi na to, że nie istnieje scyntylator, który byłby dobry do detekcji wszystkich rodzajów promieniowania. Masa cząsteczkowa (w scyntylatorach polimerowych) lub średnia liczba atomowa (w pozostałych scyntylatorach) i gęstość materiału są istotnymi czynnikami, które pozwalają oszacować wydajność scyntylatora, zależnie od rodzaju promieniowania.

Scyntylator powinien mieć dobre właściwości mechaniczne w warunkach, w jakich ma być stosowany. Substancja taka musi być podatna na formowanie i przetwarzanie, tak aby możliwe było dostosowanie scyntylatora do kształtu, w jakim ma być zastosowany w układzie detekcyjnym [4].

## 2. Podział scyntylatorów

Scyntylatory dzielą się na dwie główne grupy: organiczne i nieorganiczne. Bardziej szczegółowy podział przedstawia **Rysunek 2**.



**Rysunek 2** Podział scyntylatorów.

Mechanizm zjawiska scyntylacji, właściwości i zastosowania tych dwóch grup materiałów są różne. Zasadniczą różnicą między scyntylatorami organicznymi a nieorganicznymi jest obecność w tych pierwszych struktur policyklicznych z zawartością zdelokalizowanych elektronów. Obecność pierścieni fenylowych determinuje powstawanie światła o długościach fal w zakresie 360 – 500 nm. Scyntylatory nieorganiczne charakteryzują się większą gęstością oraz mają wyższą wydajność świetlną niż scyntylatory organiczne [5]. Scyntylatory organiczne najczęściej używane są jako detektory w fizyce wysokich energii, wykrywacze promieniowania na przejściach granicznych, detektory naładowanych cząstek, ciężkich jonów i promieniowania neutronowego.

Niniejsza praca dotyczy scyntylatorów organicznych, a ściślej – polimerowych. Oprócz nich, do scyntylatorów organicznych zaliczane są również ciecze oraz kryształy organiczne. Przedstawicielami kryształów organicznych są antracen czy stilben, które wykazują dobre właściwości scyntylacyjne, jednak w porównaniu do scyntylatorów polimerowych są drogie i ponadto nie można otrzymać kryształów o odpowiednich rozmiarach [6].



### 3. Scyntylatory polimerowe

Scyntylatory polimerowe są grupą o najszerszych zastosowaniach spośród wszystkich organicznych. Głównymi ich zaletami są: szybki czas odpowiedzi (dla komercyjnego scyntylatora polimerowego NE111 czas zaniku impulsu światła wynosi 1,5 - 2,3 ns [7]), łatwość produkcji, możliwość formowania dowolnych kształtów np. cienkich płyt lub włókien, zależnie od potrzeb, a także stosunkowo niska cena ich produkcji. Ważne jest również, że nie mają właściwości higroskopijnych i nie reagują z wodą. Scyntylatory polimerowe wykonywane są z łatwo polimeryzujących ciekłych monomerów, jak styren, winylotoluen czy metakrylan metylu [6] [8].

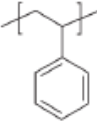
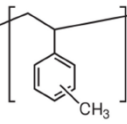
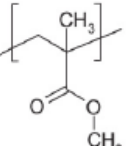
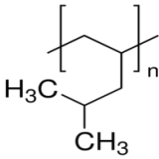
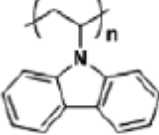
Aby zapobiec samoczynnej polimeryzacji, do monomerów dodawane są inhibitory polimeryzacji. W przypadku styrenu oraz winylotoluenu jest to 4-tertbutylokatechol (TBC) w stężeniu do 50 ppm. Ma on około 8-tygodniowy okres półtrwania w temperaturze otoczenia, dlatego – w celu jego przedłużenia – monomer przechowywany jest w obniżonej temperaturze [9].

Podstawowa zasada wykonywania scyntylatorów polimerowych jest prosta – należy rozpuścić substancję o właściwościach scyntylicyjnych w odpowiednim monomerze i zainicjować reakcję polimeryzacji, za pomocą inicjatora lub termicznie. W praktyce otrzymanie efektywnego scyntylatora nie jest jednak takie łatwe, ze względu na konieczność stosowania substratów o wysokiej czystości oraz optymalizację warunków prowadzenia reakcji [4].

Scyntylatory polimerowe, mimo licznych zalet posiadają również wady. Często spotyka się występowanie opóźnionej fluorescencji – promieniowanie nie zanika eksponentalnie, występuje opóźnione świecenie lub fosforescencja, co prowadzi do zwiększenia tła. Należy też pamiętać, że wydajność scyntytacji z czasem zanika. Kolejną kwestią jest brak wytrzymałości mechanicznej scyntylatorów polimerowych – często są one kruche, podatne na zarysowania czy złamania. Podczas użytkowania scyntylatora trzeba pamiętać że jakiegokolwiek zanieczyszczenia jak kurz, mogą znacznie pogorszyć jego właściwości. Oprócz tego na pogorszenie właściwości ma wpływ samo jego użytkowanie, gdyż taki materiał jest podatny na uszkodzenia spowodowane promieniowaniem, a także na utlenianie [4][5]. Scyntylatory polimerowe są stosunkowo mało odporne na padające promieniowanie w porównaniu do innych rodzajów scyntylatorów, co prowadzi do pogorszenia ich właściwości, przez niszczenie fluorescencyjnych grup chromoforowych i stopniową krystalizację polimeru [10].

W **Tabeli 1** zawarto informacje na temat kilku monomerów, z których na drodze polimeryzacji, otrzymuje się bazę scyntylatorów. Szczególnie ważne jest, aby ich temperatura zeszklenia wynosiła ponad 50°C – to zapewnia im zachowanie postaci ciała stałego w warunkach użytkowania scyntylatorów. Współczynnik załamania światła ( $n_D$ ) polimerów powinien być zbliżony do wartości 1.5, co odpowiada wartości współczynnika załamania światła w szkłe i zapewnia dopasowanie do szklanych elementów fotopowielacza.

**Tabela 1** Właściwości monomerów do otrzymywania scyntylatorów [11] [12] [13].

Wzór meru, nazwa	Skrót	T <sub>g</sub> [°C]	d [g/ cm <sup>3</sup> ]	n <sub>D</sub>	λ <sub>em</sub> [nm]	Uwagi
 polistyren	PS	100	1,04- 1,06	1,59	336 354 368	Stosowany komercyjnie materiał na scyntylatory
 poliwinytoluenu	PVT	93- 118	1,02	1,59	312	Najlepsze właściwości jako baza scyntylatorów
 poli(metakrylan metylu)	PMMA	105	1,19	1,49	Brak danych	Stosowany komercyjnie z 10-20% naftalenu jako rozpuszczalnik
 poli(4-metylo-1-penten)	PMPTPX	50	0,84	1,46	Brak danych	Używany w wysokich temperaturach
 poli(N-winylokarbazol)	PVK	227	1,18	1,68	420	Polimer fotoprzewodzący

Oznaczenia przyjęte w **Tabeli 1**: T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia, d – gęstość, n<sub>D</sub> – współczynnik załamania światła, λ<sub>em</sub> – długość fali w maksimum emisji.

Analizując powyższą tabelę stwierdzić można, że o właściwościach polimerów decydują podstawniki przy pierścieniu aromatycznym. Donory elektronów, jakimi są podstawniki metylowe wpływają na polepszenie właściwości scyntylacyjnych.

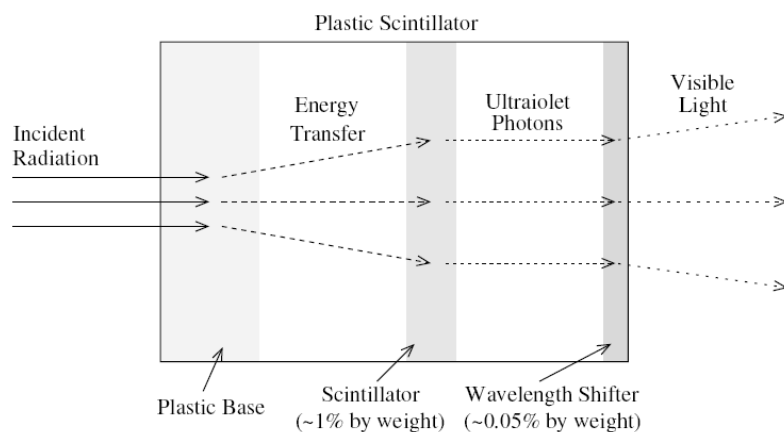
Ze względów ekonomicznych produkowane są scyntylatory głównie z wykorzystaniem PS, PVT oraz PMMA.

#### 4. Dodatki fluorescencyjne

Polimery używane jako baza scyntylatorów najczęściej wykazują emisję w zakresie UV ( $\lambda=300-400$  nm), jednak średnia droga emitowanych fotonów jest zbyt krótka, światło pochłaniane jest na drodze kilku milimetrów. Polimery mają też niską wydajność kwantową fluorescencji. Dla polistyrenu długość fali w maksimum emisji fluorescencji wynosi 336-368 nm, natomiast dla poliwinylołotoluenu: 312 nm (**Tabela 1**). Konieczne jest więc zastosowanie dodatków; pierwszego dodatku fluorescencyjnego oraz drugiego – tzw. *wavelength shifter'a* (WLS). Polimer nie może być efektywnym scyntylatorem, a jedynie środkiem transportującym energię, ze względu na niską wydajność fluorescencji. W przypadku substancji organicznych tylko około 3% energii zamieniana jest na fotony [14].

Proces fluorescencji zachodzi dzięki przejściom elektronowym między poziomami energetycznymi konkretnych cząsteczek [15]. Generalnie jednak następuje wzbudzenie zdelokalizowanych elektronów  $\pi$  pierścieni fenyłowych, a następnie w sposób bezpromienisty zachodzi przekazanie energii do pierwszego dodatku według mechanizmu Förstera, czyli oddziaływania między dipolami donora i akceptora energii będących w odległości mniejszej niż 10 nm. Po przekazaniu przez polimer energii padającego promieniowania do pierwszego dodatku, zachodzi fluorescencja, zostaje wyemitowane światło z zakresu UV. Promieniowanie to zostaje pochłonięte przez WLS, znów zachodzi fluorescencja, lecz tym razem zostaje wyemitowane światło z zakresu widzialnego. Jak widać zadaniem *wavelength shifter'a* jest więc przesunięcie maksimum emisji fali z zakresu UV do zakresu widzialnego. Jest to konieczne ze względu na dopasowanie długości fali do detektora światła. Aby przekazanie energii zachodziło w sposób efektywny, pasmo absorpcji *wavelength shifter'a* musi się pokrywać z pasmem emisji pierwszego dodatku fluorescencyjnego [1].

Dodatki do polimeru stanowią bardzo mały ułamek jego zawartości. Na **Rysunku 3** pokazane jest, że pierwszy dodatek stanowi około 1% masowych, natomiast WLS – około 0,05%, a także przedstawia opisany wyżej proces.


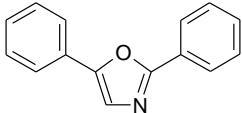
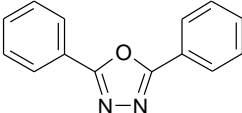
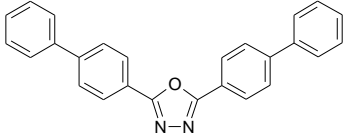
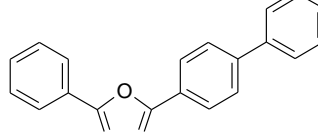
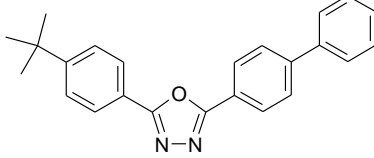


**Rysunek 3** Schemat procesów zachodzących w scyntylatorze polimerowym zawierającym pierwszy i drugi dodatek fluorescencyjny [4].

### a) I dodatek fluorescencyjny

W **Tabeli 2** zestawiono przykłady stosowanych i opisanych w literaturze dodatków fluorescencyjnych wraz z parametrami, takimi jak: długość fali w maksimum absorpcji ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) oraz emisji ( $\lambda_{\text{em}}$ ), wydajność kwantowa fluorescencji ( $\Phi_f$ ), czas zaniku impulsu światła ( $\tau$ ) oraz rozpuszczalność związku w określonym rozpuszczalniku w 20°C (R). Oznaczenia rozpuszczalników w **Tabeli 2**: mb– toluen, a – acetonitryl, b – benzen, c – cykloheksan, d – dioksan, e – etanol, k – ksylen, m – chlorek metylenu, me – metanol, PS – polistyren, t – THF.

**Tabela 2** Wybrane związki stosowane jako pierwszy dodatek fluorescencyjny w scyntylatorach [16] [17] [18] [19] [20] [21].

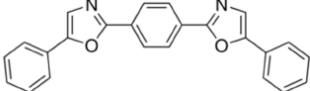
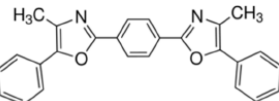
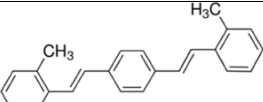
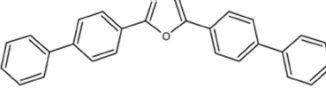
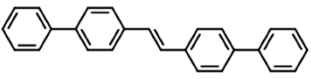
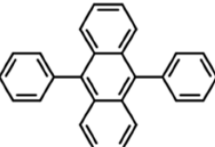
Wzór, nazwa	Skrót	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Phi_f$	$\tau$ [ns]	R [g/dm <sup>3</sup> ]
 p-terfenyl	PTP	288mb 276c	335mb 339c	0,85 mb	1,2mb 1,05e 1,16me 0,99c	8,6mb 6k
 2,5-difenyloksazol	PPO	308mb 303e	365mb 361e 375d	0,8 mb	1,6mb 1,3b 1,35c 1,4e	414mb 335k
 2,5-difenylo-1,3,4-oksadiazol	PPD	283mb	355mb	0,9 mb	1,5mb 1,2e	70mb
 2,5-bis(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazol	BBD	314d 315mb	373d 380mb	0,85 mb	1,4mb	2,5mb 1k
 2-fenylo-5(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazol	PBD	305mb 302e	360- 356mb 362e	0,8 mb	1,2mb	21mb 18k
 2-(4-tert-butylofenylo)-5-(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazol	BPBD	308mb	365mb 368c	0,85 mb	1,2mb	119mb 77k

Wszystkie spośród opisanych w **Tabeli 2** substancji emitują światło w zakresie UV. Czasy zaniku impulsu światła są porównywalne. Duże rozbieżności można zauważyć, jeśli porównuje się rozpuszczalność związków w danych rozpuszczalnikach. Niewielka rozpuszczalność utrudnia zastosowanie substancji jako dodatku fluorescencyjnego w scyntylatorze.

## b) Wavelength shifter

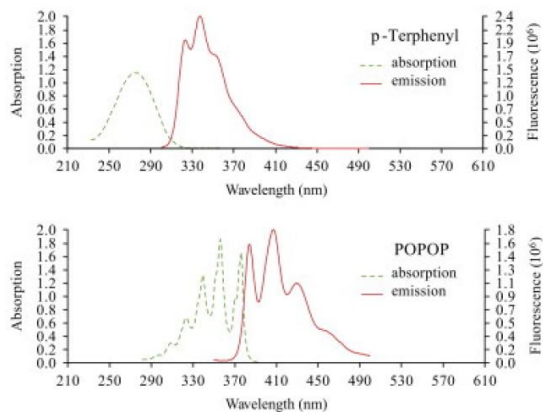
W **Tabeli 3** zebrano informacje dotyczące kilku substancji, które stosowane są jako drugi dodatek fluorescencyjny w scyntylatorze – wavelength shifter.

**Tabela 3** Wybrane związki stosowane jako wavelength shifter'y w scyntylatorach [16] [17] [18] [19] [20] [21].

Wzór, nazwa	Skrót	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Phi_f$	$\tau$ [ns]	R [g/dm <sup>3</sup> ]
 1,4-bis(5-fenyl-2-oksazolylo)benzen	POPOP	365mb 358c 358e	415- 417mb 410c 425e	0,85mb 0,93- 0,97c	1,13c 1,26 1,5mb 1,35e	2,2mb 1,4k
 1,4-bis(4-metylo-5-fenyl-2-oksazolylo)benzen	DM- POPOP	370mb	430mb	0,93mb	1,5mb 1,45e	3,9mb 2,6k
 1,4-bis(2-metylostyrylo)benzen	Bis- MSB	347mb 350c	418e 420mb 420c 423d	0,96c	1,6c	Brak danych
 2,5-di(4-bifenylo)oksazol	BBO	340mb 342b	410- 412mb 409b	0,75mb	1,4mb	3,1mb 1,3k
 trans-4,4'-difenylostilben	DPS	337mb 340d 341b	410mb 408b	0,8mb 1,0mb	1,1mb	1,5mb 0,9k
 9,10-difenyloantracen	DPA	366- 375c	430c	0,95- 1,0c	8,7me 7,3c 9,35c	35mb

Analizując dane z **Tabeli 3** można stwierdzić, że WLS są słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach. Nie jest to jednak duży problem, ze względu na fakt, że stosowane są one w bardzo małej ilości, rzędu setnych części procenta w stosunku do masy całości scyntylatora. Zakresy długości fal w maksimum absorpcji WLS pokrywają się z zakresami długości fal w maksimum emisji pierwszych dodatków fluorescencyjnych, co umożliwia przekazanie energii między dodatkami. Można to zaobserwować na widmach absorpcji i emisji pierwszego dodatku fluorescencyjnego

(p-terfenylu) oraz wavelength shifter'a (POPOP) – **Rysunek 4**. Długości fal w maksimum emisji wavelength shifter'ów przypadają na zakres światła widzialnego; fioletowego lub niebieskiego.



**Rysunek 4** Widma absorpcji i emisji dodatków fluorescencyjnych [22].

## 5. Metody otrzymywania scyntylatorów polimerowych – polimeryzacja w bloku (masie)

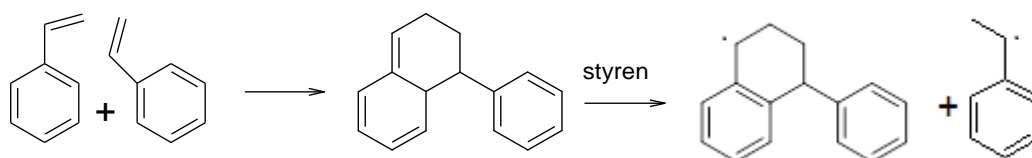
W opisach literaturowych i patentowych znajdują się informacje na temat wykorzystania poliwinylotoluenu jako bazy scyntylatorów. Monomer, winylotoluen, w postaci mieszaniny izomerów, w tym przypadku: meta ~ 60% , para ~ 40% i orto <1%, ma najlepsze właściwości jako baza do otrzymywania scyntylatorów polimerowych [23]. Wybrano poliwinylotoluen ze względu na wysoką wydajność scyntylacji w porównaniu z innymi scyntylatorami polimerowymi [24].

Stosowaną metodą otrzymywania była polimeryzacja w masie, czyli w bloku. Jest to proces, który przebiega w fazie czystego monomeru, bez udziału innych rozpuszczalników. Często dodawany jest inicjator rozpuszczający się w monomerze, jeśli się nie rozpuszcza – jest on dyspergowany czy wprowadzany na nośniku.

Najczęściej stosowanymi inicjatorami są nadtlarki, jak na przykład nadtlarek benzoilu czy nadtlarek dikumenu lub związki zawierające połączenia azowe, jak azo-bis(izobutyronitryl). Aby obniżyć energię aktywacji, można do układu wprowadzić cząsteczki promotora. W przypadku nadtlareków mających charakter elektronoakceptorowy, stosuje się aminy zawierające połączenie elektrono-donorowe [25].

Nie zawsze jednak konieczne jest dodawanie inicjatora, gdyż reakcję polimeryzacji może zainicjować w wielu przypadkach działanie temperatury czy światła. Rezygnacja z dodatku inicjatora wskazana jest również dlatego, że jest to dodatkowa substancja w bloku scyntylatora, swojego rodzaju „zanieczyszczenie”, pogarszające jego wydajność świetlną [23].

Inicjowanie polimeryzacji styrenu bez dodatku inicjatora, zachodzi poprzez mechanizm samoczynnej cykloaddycji Dielsa – Aldera, w której łączą się dwie cząsteczki styrenu [26]. Jest to reakcja, w której formują się co najmniej dwa wiązania chemiczne i dochodzi do utworzenia pierścienia. Cząsteczki produktu tworzone są w następstwie kołowego przesunięcia elektronów  $\pi$  [27]. Rodniki powstają w sposób przedstawiony za pomocą poniższego równania reakcji:



Jak dowodzi wielu autorów, najlepszą technologicznie metodą otrzymywania scyntylatorów polimerowych jest technika polimeryzacji w bloku. Polega ona na ogrzewaniu w reaktorze czystego monomeru z rozpuszczonym w nim inicjatorem lub bez [28]. Warunkiem prowadzenia tego procesu jest rozpuszczalność zarówno inicjatora, jak i polimeru w monomerze [29]. Polimeryzacja zachodzi według mechanizmu wolnorodnikowego, co jest typowe dla monomerów winylowych.

Do zalet polimeryzacji w bloku należy przede wszystkim fakt, że otrzymywany polimer charakteryzuje się wysokim stopniem czystości, kontaminacja zachodzi w stopniu minimalnym, co jest niezwykle ważne, gdyż jakiegokolwiek zanieczyszczenia pogarszają lub uniemożliwiają działanie scyntylatora. Ważne są również niskie koszty materiałowe oraz – w przypadku skali przemysłowej - maksymalne wykorzystanie reaktora. Przy odpowiednim doborze temperatury możliwe jest otrzymanie polimeru o dużej masie molowej. Nie bez znaczenia jest też łatwość i czas prowadzenia procesu [29]. Produkując polimery w masie na skalę przemysłową dobierane są warunki niewielkich szybkości reakcji do wysokich stopni przereagowania, lub zatrzymuje się proces polimeryzacji przy niższych stopniach konwersji poprzez odprowadzenie monomeru. Pozwala to uniknąć naprężeń i pojawiających się bąbli, przy zachowaniu wszystkich zalet tego rodzaju polimeryzacji [9].



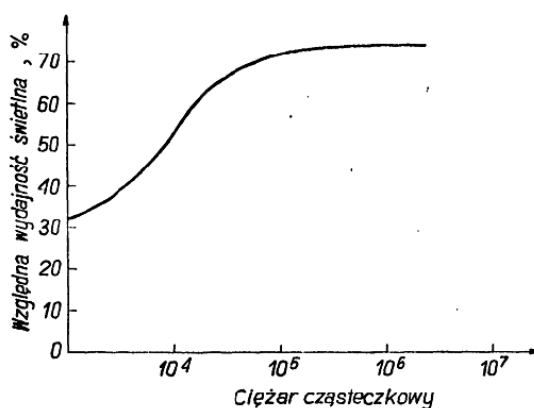
Proces polimeryzacji można też prowadzić w sposób periodyczny. Występują w nim etapy, w których temperatura jest stopniowo podnoszona. Początkowo otrzymywany jest prepolimer – roztwór polimeru w monomerze, charakteryzujący się niewielką lepkością. Na tym etapie zostaje ustalona liczba cząsteczek polimeru, która pozostaje w przybliżeniu stała. Można użyć ich jako „zarodków” polimeryzacji w drugim etapie. Następnie roztwór jest ogrzewany i reakcja biegnie do otrzymania właściwego polimeru. Proces periodyczny jest stosowany głównie do otrzymywania polimerów w postaci przezroczystych płyt szkła organicznego. Proces ciągły polimeryzacji blokowej ma kilka odmian. Mieszanie ma zasadniczy wpływ na wymiary oligomerowych łańcuchów końcowego produktu [9].

## 6. Warunki prowadzenia procesu polimeryzacji

Jednym z głównych aspektów niniejszej pracy jest optymalizacja warunków prowadzenia polimeryzacji w masie, prowadzącej do otrzymania materiałów będących efektywnymi scyntylatorami. Wspomnianym wyżej warunkiem, jaki musi spełnić scyntylator jest wysoki stopień czystości materiału. Bazą do otrzymania opisywanych tu scyntylatorów jest poliwinylotoluen. Monomer – winylotoluen – podczas przechowywania stabilizowany jest inhibitorem – substancją zdolną do przenoszenia na siebie niesparowanych elektronów pochodzących od rodników pierwotnych, dzięki czemu powstają stabilne cząsteczki i tym samym zajście procesu samoczynnej polimeryzacji nie jest możliwe [25] [9].

W celu stworzenia jak najlepszego scyntylatora o wysokim stopniu czystości, konieczne jest usunięcie inhibitora (TBC) z monomeru. Najczęściej podawanym w publikacjach sposobem oczyszczania monomeru jest destylacja próżniowa, jednak jest to proces trudny do przeprowadzenia za względu na wysoką reaktywność monomerów, a także jest energochłonny, co zwiększa koszty procesu. Innym sposobem jest oczyszczanie za pomocą kolumny wypełnionej adsorbentem, w którego skład wchodzi zasadowy tlenek glinu oraz węglan(IV) potasu. Oczyszczanie to polega na adsorpcji inhibitora oraz cząsteczek wody na aktywnych cząsteczkach tlenku glinu. Obecne w nim zanieczyszczenia i inhibitor mają utworzyć żółtą smugę na warstwach upakowania. Czysty monomer należy przestać odbierać, kiedy smuga osiągnie warstwę  $K_2CO_3$  [30].

Znaczny wpływ na działanie scyntylatora ma średnia masa cząsteczkowa polimeru bazowego. Dla polimerów o masach cząsteczkowych mniejszych od 100000 u istnieje silna, rosnąca zależność między wydajnością świetlną a masą cząsteczkową polimeru. Dopiero dla polimerów o masach cząsteczkowych powyżej 100000 u krzywa osiąga plateau – wydajność świetlna nie ulega wyraźnym zmianom, co pokazuje **Rysunek 5** [31]. Stąd wynika, że proces polimeryzacji należy prowadzić tak, aby otrzymać polimer o masie cząsteczkowej przekraczającej 100000 u.

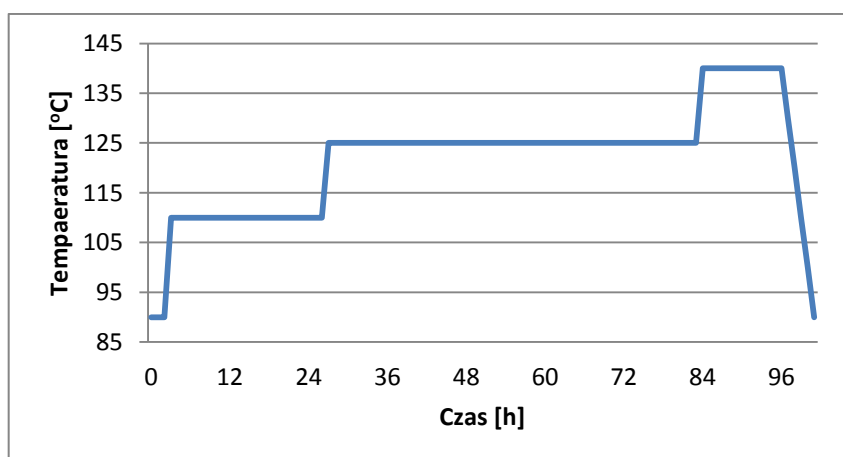


**Rysunek 5** Zależność względnej wydajności świetlnej scyntylatora na bazie PS z dodatkiem PTP od masy cząsteczkowej polimeru (wydajność świetlna względem stilbenu) [31].

Scyntylatory polimerowe na bazie polistyrenu otrzymywane na drodze polimeryzacji w bloku w zakresie temperatur 50-140°C charakteryzują się wysoką wydajnością świetlną (75% w stosunku do wzorca za stilbenu). Nie są jednak trwałe, gdyż w tych warunkach styren niecałkowicie polimeryzuje do polistyrenu, co prowadzi do mętnienia scyntylatorów. Aby styren przereagował całkowicie, konieczne jest zastosowanie temperatury około 200°C. Polimeryzacja może być prowadzona w sposób jedno- lub wielostopniowy. W procesie jednostopniowym ogrzewa się roztwór monomeru z rozpuszczonymi w nim dodatkami fluorescencyjnymi do temperatury polimeryzacji, następnie pozostawia na określony czas, i chłodzi do temperatury otoczenia. Wyróżnia się proces nisko-, średnio- i wysokotemperaturowy. Proces polimeryzacji wielostopniowej prowadzi się w etapach następujących po sobie. Część procesu zachodzi w przedziałach temperaturowych jak w procesie niskotemperaturowym, część w temperaturze przejściowej, a część w temperaturach stosowanych w procesie wysokotemperaturowym [32].

## 7. Sposoby otrzymywania scyntylatorów polimerowych

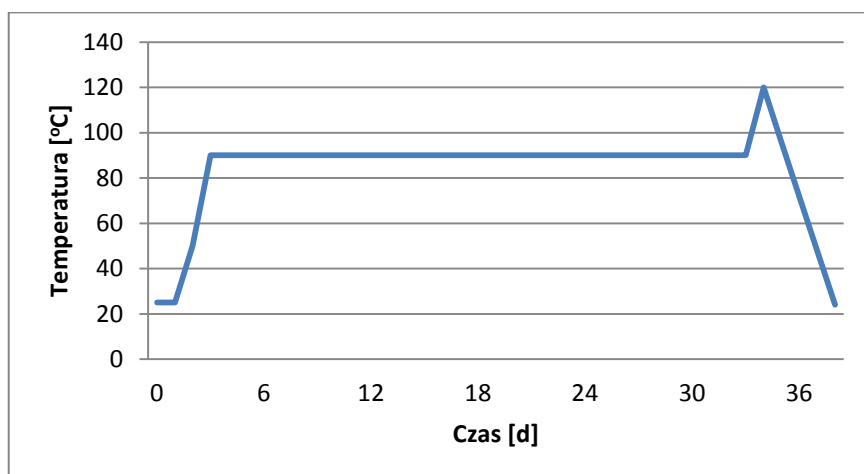
Istnieją różne sposoby otrzymywania scyntylatorów polimerowych. Jednym z nich, opisanym przez Bross'a i współpracowników [33], jest produkcja techniką odlewania do formy (polimeryzacja w masie styrenu) w procesie średnio- lub wysokotemperaturowym. W pierwszym wariantcie procesu średniotemperaturowego, początkowo monomer jest oczyszczany z inhibitora za pomocą kolumny chromatograficznej, a następnie z użyciem destylacji próżniowej. Zalecane jest też odgazowanie. Po zakończeniu procesu ampuley umieszczane są w ciekłym azocie, aby ułatwić wydobycie z nich polimeru i uniknąć pojawienia się bąbli. Przebieg opisywanego procesu ilustruje **Rysunek 6**.



**Rysunek 6** Przebieg procesu średniotemperaturowego (wariant pierwszy) [33].

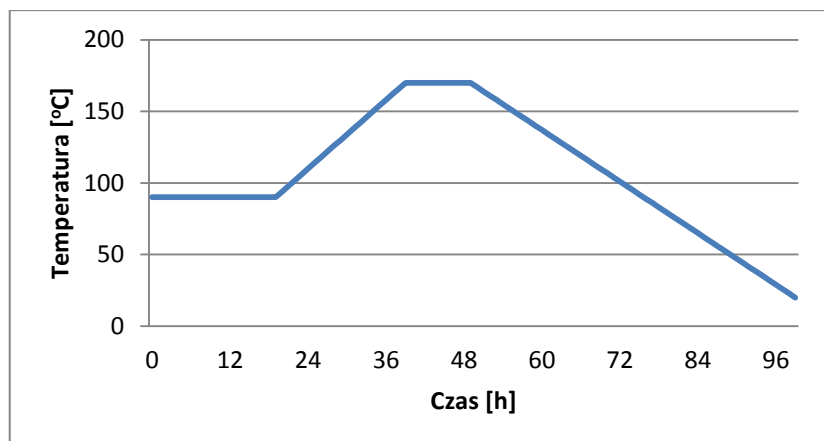
Drugi wariant procesu średniotemperaturowego, opisany przez zespół D'Amico [34], również zakłada deinhibicję monomeru za pomocą destylacji próżniowej. Reakcję polimeryzacji indukować można na dwa sposoby: ogrzewając pod zmniejszonym ciśnieniem oraz używając katalizatora. Ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem prowadzi się w ten sposób, że monomer wraz z dodatkami fluorescencyjnymi przelewany jest do form ze stali nierdzewnej, odpowietrzany tak, aby utworzyć próżnię i umieszczany w piecu w temperaturze 25°C. Przebieg procesu ilustruje **Rysunek 7**. Przy wyborze ścieżki indukowania za pomocą katalizatora, polecane jest użycie 1,1-bis(terc-peroxybutyl)cykloheksanu. Polimeryzacja prowadzona jest w formach aluminiowych w 80°C. Po dobie otrzymywany jest stały produkt, jednak temperatura ta utrzymywana jest przez tydzień. Następnie temperaturę należy podnieść do 120°C na

dobę, później natomiast schładzać do temperatury pokojowej analogicznie do przypadku przedstawionego na **Rysunku 7** [34].



**Rysunek 7** Przebieg procesu średnotemperaturowego (wariant drugi) [34].

Proces wysokotemperaturowy, jak podaje [35], służy do produkcji scyntylatorów z polistyrenu. Początkowo, tak jak poprzednio, monomer jest poddany oczyszczaniu, w tym przypadku, za pomocą  $Al_2O_3$  oraz destylacji próżniowej. Proces prowadzi się w szklanych ampułach. Po przelaniu roztworu do ampuł następuje jego odgazowanie w niskiej temperaturze, następnie jest ona podnoszona do temperatury pokojowej. Wstrząsanie zapewnia homogeniczność mieszaniny. Ampuły są zamykane pod próżnią i odstawione na kilka godzin do ciemnego i zimnego miejsca. Aby otrzymać polimer dobrej jakości nie należy dodawać inicjatora oraz kontrolować zmiany temperatury. Przebieg procesu ilustruje **Rysunek 8**. Przy osiągnięciu temperatury  $160^{\circ}C$  końcówki ampuł są urywane w celu wyrównania ciśnienia. Reakcja polimeryzacji jest przyspieszana przez wzrost temperatury pieca - która jest kontrolowana - oraz przez wzrost temperatury wynikający z egzotermiczności reakcji, co jest zupełnie poza kontrolą eksperymentatora. Jeżeli w wyniku zbyt dużej temperatury pieca na początku procesu szybkość polimeryzacji osiągnie zbyt duże wartości, pojawiają się obszary przegrzania, prowadzące do pojawienia się bąbli oraz nieidentycznych mas cząsteczkowych w całej objętości próbki polimeru. Temperatura na początku reakcji musi być ściśle kontrolowana, zwykle jest to zakres  $90-110^{\circ}C$ . Optimum temperatury, przy którym otrzymuje się masy cząsteczkowe rzędu 125000 u i małą polidispersyjność oscyluje wokół  $200^{\circ}C$ . Jednak stosuje się wiele czujników kontrolujących wydzielanie ciepła, pozwalających na przerwanie reakcji ekstremalnie egzotermicznych [36].



**Rysunek 8** Przebieg procesu wysokotemperaturowego [35].

Inną metodą stosowaną często w przemyśle jest formowanie wtryskowe. Wykorzystuje się w nim komercyjny, granulowany polistyren mieszany ze zdyspergowanymi dodatkami fluorescencyjnymi. Taka mieszanina umieszczana jest we wtryskarce, gdzie zachodzi mieszanie. Po przejściu do strefy mieszającej, temperatura jest podnoszona do 200°C. Później polistyren jest wtryskiwany do formy, co trwa około 3 sekund i jest prowadzone pod ciśnieniem 700 atmosfer. Forma schładzana jest do 50°C, otwierana i wyciągana jest płytka scyntylatora [37].

Kolejnym sposobem otrzymywania scyntylatorów jest wytłaczanie – opis z [38]. Proces ten może zachodzić na dwa sposoby. Pierwszy z nich polega na zmieszaniu dodatków fluorescencyjnych z granulami styrenu. Następnie za pomocą gazu inertnego, część polimeru jest wytłaczana, a część – za pomocą urządzenia przetwarzającego – jest cięta na granulaty. W tej formie polimer może być wstrzykiwany, odlewany lub wytłaczany. Druga z metod polega na zmieszaniu dodatków fluorescencyjnych z granulami monomeru w urządzeniu przetwarzającym w obecności gazu inertnego. Mogą być wytłaczane lub granulowane i w tej formie wytłaczane, wstrzykiwane lub odlewane. Polimer otrzymywany tą metodą może wykazywać naprężenia mechaniczne oraz może być niejednorodny optycznie, co jest związane ze szybkim procesem chłodzenia. Produkcja polimeru z zastosowaniem powyższej metody jest tania.

# **CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA**

## 1. Wykaz stosowanych odczynników i sprzętu

Syntezyując scyntylatory polimerowe korzystano z odczynników zebranych w Tabeli 4.

**Tabela 4** Odczynniki użyte przy syntezie scyntylatorów polimerowych.

Nazwa	Funkcja	Nr CAS	Masa molowa [g/mol]	Producent
Winylotoluen	Monomer	25013-15-4	118,18	Sigma-Aldrich
Styren	Monomer	100-42-5	104,15	Synthos
Argon	Gaz obojętny	7440-37-1	39,95	Messer
PPO 2,5-difenyloksazol	Dodatek fluorescencyjny	92-71-7	221,26	Sigma-Aldrich
PTP p-terfenyl	Dodatek fluorescencyjny	92-94-4	230,31	Sigma-Aldrich
POPOP 1,4-Bis(5-fenilo-2-oksazolylo)benzene-2,2'-fenyleno-bis(5-fenyloksazol)	Wavelength shifter	1806-34-4	364,4	Sigma-Aldrich
DM-POPOP 1,4-bis(4-metylo-5-fenyl-2-oksazolylo)benzen	Wavelength shifter	60772-75-0	392,45	Sigma-Aldrich
Nadtlenek di-tert-butylu	Inicjator	110-05-4	146,23	Sigma-Aldrich
Diwinylobenzen	Związek sieciujący	105-06-6	139,19	Sigma-Aldrich
Aceton	Rozpuszczalnik do przemywania ampuł	67-64-1	58,08	Chempur
Chloroform	Silanizacja	67-66-3	119,38	Lach-Ner
Dichlorodimetylosilan	Silanizacja	75-78-5	129,06	Sigma-Aldrich
Tlenek glinu HQA4	Adsorbent do oczyszczania monomerów	-----	-----	DELSORB
Woda destylowana	Rozpuszczalnik do przemywania ampuł	7732-18-5	18,00	-----

Wykaz sprzętu laboratoryjnego używanego podczas prowadzenia badań:

- ☞ Waga analityczna firmy Radwag, model AS310/X o dokładności  $\pm 0,1$  mg
- ☞ Piec rurowy dzielony RSD 59x800M4 firmy CZYLOK
- ☞ Suszarka laboratoryjna z wymuszonym obiegiem powietrza firmy BMT, model Venticell 55 Standard Line
- ☞ Suszarka: komora Bad. Ciepl. KBC-G/65nf817, KC-65
- ☞ Pipeta automatyczna firmy HTL o zmiennej pojemności 1-5 ml
- ☞ Pipeta automatyczna firmy HTL o zmiennej pojemności 0-200 $\mu$ l
- ☞ Szkło laboratoryjne: pipeta szklana wielomiarowa o pojemności 25 ml, zlewki, naczynka wagowe, szklane ampule, palnik Bunsena
- ☞ Dyfraktometr proszkowy Bruker D2 PHASER z lampą miedziową CuK(alfa)=0,15406 nm
- ☞ Termograwimetr Mettler-Toledo 851e
- ☞ Źródło promieniowania gamma - izotop Cs-137
- ☞ Fotopowielacz R5320 firmy Hamamatsu Photonics wraz z aluminiową obudową
- ☞ Oscyloskop SDA 6000A firmy LeCroy
- ☞ Źródło wysokiego napięcia N470 firmy Caen
- ☞ Kable: zasilający i sygnałowy
- ☞ Żel optyczny EJ-550 firmy Eljen Technology
- ☞ Biała taśma teflonowa



## 2. Silanizacja szklanych ampuł

Prowadząc proces polimeryzacji w masie, występuje problem adhezji gotowego bloku polimeru do szkła. Silanizacja jest procesem pozwalającym na oczyszczenie szkła z substancji mogących powodować przywieranie polimeru, a tym samym uniemożliwiać wyjęcie go z ampuly. Szkło zawiera grupy hydroksylowe, a silanizacja umożliwia powstanie wiązania kowalencyjnego Si-O-Si. W ten sposób zwiększa się hydrofobowość szkła, a tym samym – zmniejsza się jego adhezja do polimeru [39]. Wszystkie ampuly, w których prowadzono reakcję polimeryzacji były uprzednio silanizowane. Skorzystano z przepisu na silanizację proponowanego przez Majewskiego i Zorna [32].

Pierwszym etapem było przemycie szkła rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego(V) lub siarkowego(VI) – roztwór pozostawiano w ampulach na około 20 minut.

Następnie kilkakrotnie przemywano je wodą destylowaną, acetonem i pozostawiono do wysuszenia. Do suchych ampul wlewano sporządzony wcześniej 30%-owy roztwór dichlorodimetylosilanu w chloroformie. Ampuly zamykano szczelnie za pomocą parafilmu i pozostawiano z wspomnianym roztworem na 24 godziny.

Kolejnym etapem po wylaniu roztworu do silanizacji z ampul, było przemycie ich chloroformem, acetonem oraz pozostawienie do wysuszenia. Tak przygotowanych ampul używano do prowadzenia procesu polimeryzacji. Wyjęcie bloku polimeru z ampul, poprzez ich rozbicie, nie stanowiło problemu – kawałki szkła z łatwością odchodziły od polimeru.

### 3. Oczyszczanie monomerów

Zarówno styren, jak i winylotoluen, wykorzystywane jako baza wykonywanych scyntylatorów zawierały inhibitor polimeryzacji, wspomniany TBC. Aby podnieść jakość otrzymywanych materiałów, podjęto próby usunięcia inhibitora, wody oraz wszelkich pozostałości po syntezie.

Przygotowano 2 próbki monomerów: S oraz VT o pojemności ~ 40 ml. Do każdej z nich wsypano granulki aktywowanego, zasadowego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tak, że stanowiły one około połowę objętości próbki. Przez 3 doby przechowywano je w obniżonej temperaturze. Po tym czasie zaobserwowano, że białe wcześniej granulki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w styrenie zmieniły barwę na lekko żółtą, natomiast w winylotoluenie – na intensywnie żółtą. Świadczyć to może o tym, że tlenek glinu zaadsorbował TBC, a różnica zabarwień wynika z jego ilości w obydwu monomerach: styren zawiera według producenta do 4 ppm inhibitora, natomiast winylotoluen – około 50 ppm.

Przygotowano również kolumnę ze spiekami i kranem do oczyszczania monomerów. W skład jej upakowania wchodziły kolejno od dołu: niewielka warstwa waty mineralnej, granulki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ponownie kilka centymetrów waty mineralnej. Monomery oczyszczano pozostawiając na około 5 minut w kolumnie i odbierając w tempie kilka mililitrów na minutę.

#### 4. Polimeryzacja prowadzona w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym przepływem powietrza

Reakcja polimeryzacji winylotoluenu wraz z rozpuszczonymi w nim dodatkami fluorescencyjnymi początkowo prowadzona było w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym przepływem powietrza firmy BMT, model Venticell 55 Standard Line.

Na wadze analitycznej odważano odpowiednią ilość dodatków fluorescencyjnych, które rozpuszczano w monomerze. Składy wykonanych próbek polimerów przedstawia **Tabela 5**. Numery próbek w całej pracy są przypisane do określonego składu, przedstawionego w poniższej tabeli.

**Tabela 5** Składy próbek scyntylatorów serii I-VIII.

Nr próbki	Zawartość dodatków fluorescencyjnych [% wagowe]
1 (i)	2% PTP + 0,03% POPOP
2 (ii)	2% PPO + 0,03% POPOP
3 (iii)	1% PTP + 1% PPO + 0,03% POPOP
4	1% PTP + 0,03% POPOP

Dodatki fluorescencyjne rozpuszczano każdorazowo w 15 ml winylotoluenu pozostawiając szczelnie zamknięte w naczynkach wagowych na około 24 godziny w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 50°C. Po tym czasie winylotoluen wraz z rozpuszczonymi w nim dodatkami fluorescencyjnymi przelewano do silanizowanych wcześniej ampuł. Roztwór poddawano argonowaniu, ampuły zamykano szczelnie zatapiając w płomieniu palnika Bunsena i umieszczano w wymienionej wyżej suszarce, gdzie zachodziła reakcja polimeryzacji. Oceniano wygląd próbki pod względem jednolitości, przezroczystości, twardości oraz koloru. Krótką charakterystykę próbek otrzymanych tą metodą przedstawia **Tabela 6**.

**Tabela 6** Charakterystyka próbek scyntylatorów serii I-VIII.

Seria	Przedział temperatury	Czas procesu	Nr próbki	Obserwacje
I	80 – 120°C	3 doby	1	Lekko żółty wierzch, bąble, transparentna
			i	Lekko żółty wierzch, bąble, transparentna
			2	Pożółkły wierzch, bąble, transparentna
			ii	Pożółkły wierzch, bąble, środek transparentny
			3	Lekko żółty wierzch, bąble, transparentna
			iii	Cały wierzch żółty, bąble, transparentna
II	80 – 100°C	4 doby	1	Mętna, pożółkła górna warstwa, bąble
			2	Transparentna, pożółkła górna warstwa, bąble
			ii	Transparentna, pożółkła górna warstwa,
			3	Transparentna, pożółkła górna warstwa, bąble
III	80 – 98°C	6 dób	1	Mętna, bąble
			2	Lekko matowa, lekko pożółkły wierzch, bąble
			ii	Transparentna, lekko pożółkły wierzch, bąble
			3	Mętna, bez bąbli
IV	80 – 97°C	7 dób	1	Mętna, bez bąbli
			2	Transparentna, bąble
			3	Mętna, bez bąbli
V	90 – 70 – 50 – 97 – 80 – 97°C	6 dób	1	Biały osad, wierzch miękki
			2	Transparentna, bez bąbli
			3	Transparentna, miękka
			4	Półpłynna
VI	90 – 99°C	4 doby	1	Transparentna, lekko miękka, bąble
			2	Transparentna, bez bąbli, miękka górą
			3	Transparentna, bez bąbli, miękka górą
			4	Transparentna, bez bąbli, miękka górą
VII	90 – 100°C	3 doby	1	Początkowo białe plamy po wyjęciu, 3 doby w 90°C, lekko mętna – białe drobiny w środku, twarda
			2	Transparentna, bez bąbli
			3	Transparentna, bez bąbli, lekko miękka
			4	Transparentna, bąbel, lekko miękka
VIII	90 – 100°C	7 dób	1	Mętna, twarda, bąbel przy dnie
			2	Transparentna, twarda, bąbel przy dnie
			3	Transparentna, twarda, bąbel przy dnie
			4	Lekko mętna, twarda

Początkowo ampule z roztworem monomeru umieszczano w zlewce i stawiano ją na półce suszarki, w której prowadzono polimeryzację. W bloku polimeru pojawiało się jednak sporo pustych przestrzeni, wynikających ze skurczu polimeryzacyjnego, zwanych bąblami, dlatego ampule zaczęto wieszać w suszarce. Skurcz ten, obejmował kilkanaście procent objętości [40]. Tym sposobem został wyeliminowany gradient temperatury, wynikający z różnicy temperatur półki i wnętrza suszarki, a tym samym

została ograniczona liczba pojawiających się bąbli. Ampuły wieszano w suszarce przy wykonywaniu próbek z serii VI, VII, VIII.

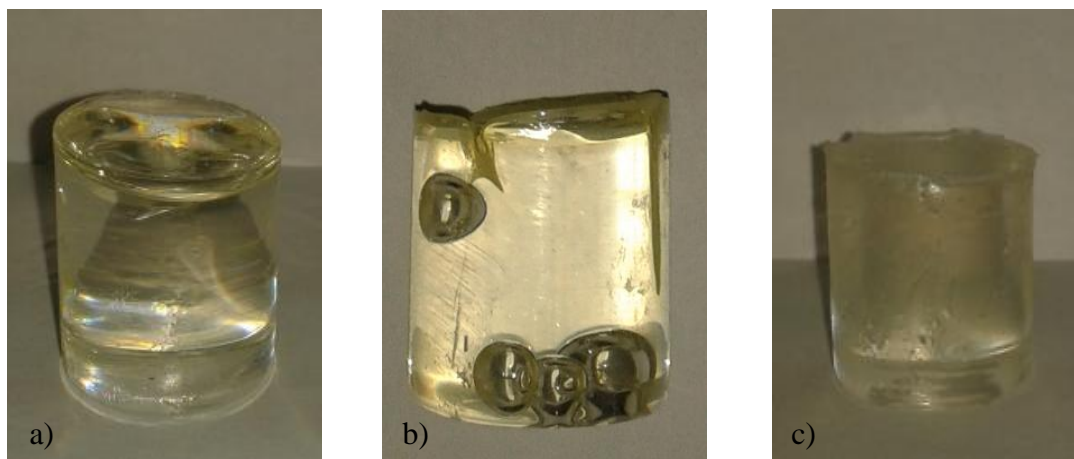
Przy zatapianiu próbek scyntylatorów z wyżej wymienionych serii wytworzono podciśnienie z zastosowaniem pompki wodnej, celem odgazowania mieszaniny i sprawdzenia jak wpłynie to na jakość powstającego polimeru – obecność bąbli oraz zażółceń powodowanych przez tlen.

Jak pokazują dane zebrane w **Tabeli 6**, stosowanie pompki wodnej oraz wieszanie próbek w suszarce okazały się efektywnymi sposobami służącymi zredukowaniu liczby bąbli. Nie powiodła się jednak próba całkowitego ich wyeliminowania. Prowadząc polimeryzację w masie jest to trudne, ze względu na występujący efekt Trommsdorfa – w miarę jak wzrasta lepkość mieszaniny, pojawiają się obszary miejscowego przegrzania, powodujące powstawanie bąbli.

Podczas prób otrzymania scyntylatorów polimerowych, oprócz pustych przestrzeni pojawiły się także inne trudności, jak pożółkły wierzch próbek, brak transparentności oraz otrzymywanie miękkich próbek. Występowanie pożółkłego wierzchu w seriach: I, II, III spowodowane było działaniem powietrza na powstający polimer, gdyż ampuły nie zostały szczelnie zamknięte lub utraciły szczelność w trakcie eksperymentu. Po zmianie sposobu zamykania ampuł – tak, że po zatopieniu były całkowicie szczelne - we wszystkich kolejnych seriach próbek, zażółcony wierzch już więcej nie występował.

Kłopoty z uzyskaniem transparentnych próbek wystąpiły ze względu na niewielką rozpuszczalność dodatków fluorescencyjnych w rozpuszczalnikach organicznych. Obserwacje z **Tabeli 6** pokazują, że próbki mętne to najczęściej te, które zawierają p-terfenyl. Jak wynika z **Tabeli 2**, rozpuszczalność np. w toluenie w 20°C PTP wynosi 8,6 g/dm<sup>3</sup>, natomiast PPO: 414 g/dm<sup>3</sup>. To właśnie tak niska rozpuszczalność PTP powodowała jego wytrącanie z bloku scyntylatora.

Niektóre z otrzymanych próbek były miękkie. Powodem takiego stanu może być zbyt krótki czas prowadzenia procesu polimeryzacji, a co za tym idzie – niecałkowita konwersja monomeru w polimer. Przyczyną może być też osiągnięcie niskich mas cząsteczkowych polimerów. Miękkość polimeru wyklucza jego zastosowanie jako scyntylatora, uniemożliwia też zmierzenie widm emisji i absorpcji mimo osiągnięcia wysokiego stopnia transparentności. Wynika to ze zmienności geometrii scyntylatora, co skutkuje zmianą właściwości optycznych. **Rysunek 9** przedstawia kilka próbek z serii I - VIII.



**Rysunek 9** Próbki otrzymane podczas prowadzenia procesu polimeryzacji w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza: a) próbka 2 seria VII – twarda, transparentna, bez defektów, b) próbka 2 seria III – transparentna, widoczne bąble, c) próbka 3 seria VII - mętna.

Jak wspomniano wyżej, polimery z serii I - VII zostały wykonane w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza. Suszarka ta podczas prowadzenie procesu polimeryzacji była wielokrotnie otwierana, w celu oceny postępu reakcji. Próbowano stwierdzić, czy polimer jest w stanie stałym, w ten sposób ustalić też jaki czas potrzebny jest na doprowadzenie polimeryzacji do wysokich stopni konwersji. Jak pokazuje **Tabela 6** nie zawsze zostawały one osiągnane, zdarzało się że polimer po rozbiciu ampouły mimo stałego stanu skupienia nie był dostatecznie twardy. Podczas otwierania suszarki temperatura jej wnętrza obniżała się, co powodowało fluktuację temperatury.

Temperaturę zmieniano manualnie: podnoszono ją z różnym przyrostem. Zmiany temperatury nie były dokładnie rejestrowane. Chłodzenie otrzymanego polimeru od temperatury maksymalnej do 50°C następowało przeważnie w tempie 20° na godzinę, jednak ze względu na konieczność ręcznego sterowania temperaturą suszarki, tempo to nie zawsze było utrzymywane.

## 5. Polimeryzacja prowadzona w reaktorze rurowym dzielonym RSD

Aby poznać dokładną historię termiczną próbek podczas prowadzenie procesu polimeryzacji, kolejne serie próbek wykonano w piecu rurowym dzielonym. Jest on zbudowany z 2 zespołów: pieca umocowanego na statywie oraz zespołu zasilającego – sterującego. Dzięki połączeniu pieca z komputerem, możliwa jest nie tylko dokładna rejestracja zmian temperatury, ale również zautomatyzowanie całego procesu osiągania konkretnych temperatur, a także dokładnego tempa ogrzewania oraz chłodzenia.

Wykonywane próbki miały taki sam skład, jak próbki z serii I-VIII (**Tabela 5**). Obserwacje dotyczące próbek wykonanych w kolejnych seriach przedstawia **Tabela 7**.

**Tabela 7** Charakterystyka próbek z serii IX-XI.

Seria	Przedział temperaturowy	Czas procesu	Skład próbki, monomer	Obserwacje
IX	20-90-110-125-140-90-40°C	131 h	2, VT	Transparentna, poźółkły wierzch, bąble, twarda
			3, VT	Mętna, poźółkły wierzch, bąble, twarda
X	90-140-90-40°C	93 h	2, VT	Transparentna, bąble przy dnie, twarda
	90-160-90-40°C		3, VT	Lekko mętna, bąble przy dnie, twarda
XI	90-160-90-40°C	115 h	2, S	Transparentna, poźółkły wierzch, bąble, twarda
			2, VT	Transparentna, pomarańczowy wierzch, bąble, twarda

Przy wykonywaniu próbek z serii X i XI, stosowano podwojone objętości monomeru – 30ml, przy zachowaniu odpowiednich proporcji dodatków fluorescencyjnych. W serii XI użyto oczyszczonych wcześniej monomerów (p. Rozdział: Oczyszczanie monomerów).

Jak pokazują dane z **Tabeli 7**, w utworzonych blokach polimerów zaobserwowano bąble. Podjęto próby zredukowania ich liczby, zmieniając parametry polimeryzacji. Podczas wytwarzania dwóch kolejnych serii scyntylatorów, stosowano polimeryzację dwuetapową.

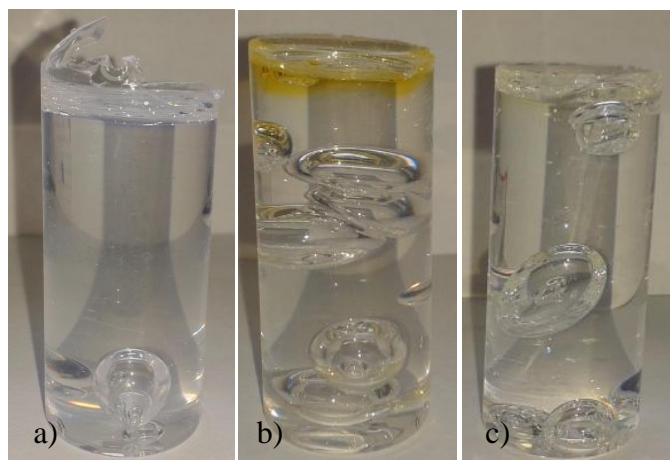
Na pierwszym etapie wytwarzano prepolimer (110 – 120°C), czyli roztwór polimeru w monomerze o stosunkowo niewielkiej lepkości, następnie przechowywano go w 50°C. Drugi etap polegał na kontynuacji procesu do całkowitego przereagowania monomeru w polimer. Do wykonywania kolejnych próbek, wykorzystywano jedynie

oczyszczone monomery. Charakterystykę tak otrzymanych próbek przedstawia **Tabela 8**. Wartości oznaczone ‘ lub ’’ zostały wprowadzone dla rozróżnienia kolejnych próbek w serii o tym samym składzie, tak więc skład próbki 2’ czy 2’’ są identyczne jak skład próbki oznaczonej 2 (**Tabela 5**).

**Tabela 8** Charakterystyka próbek z serii XII - XIII.

Seria	Przedział temperaturowy	Czas procesu	Skład próbki, monomer	Obserwacje
XII	120-50°C 50-140-90-40°C	166 h	1, S	Transparentna, bąble, twarda
	108-50°C 50-60-140-90-40°C		2, S	Transparentne, bąble, zażółcenia na wierzchu próbek, twarde
	108-50°C 50-70-140-90-40°C		2’, S	
	110-50°C 50-80-140-90-40°C		2’’, S	
XIII	120-50°C 60-120-90-40°C	144 h	2, ½VT+½ S	Niewielka ilość bąbli, transparentna, twarda
			2’, S	Bąble w całej objętości, transparentna, twarda
			2’’, VT	Niewielka ilość bąbli, transparentna, twarda
			3, VT, ~0,001% inicjatora TBP	Bąble w całej objętości, transparentna, lekko żółta, twarda

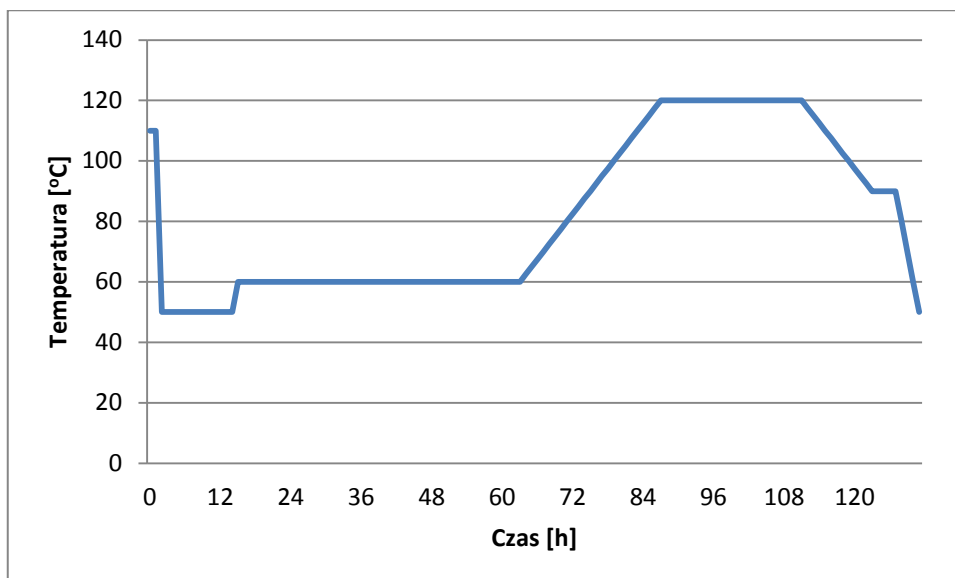
Dla zilustrowania defektów i uwag opisanych w **Tabeli 8**, poniżej zamieszczono **Rysunek 10**, przedstawiający zdjęcia kilku wybranych próbek z serii XII i XIII.



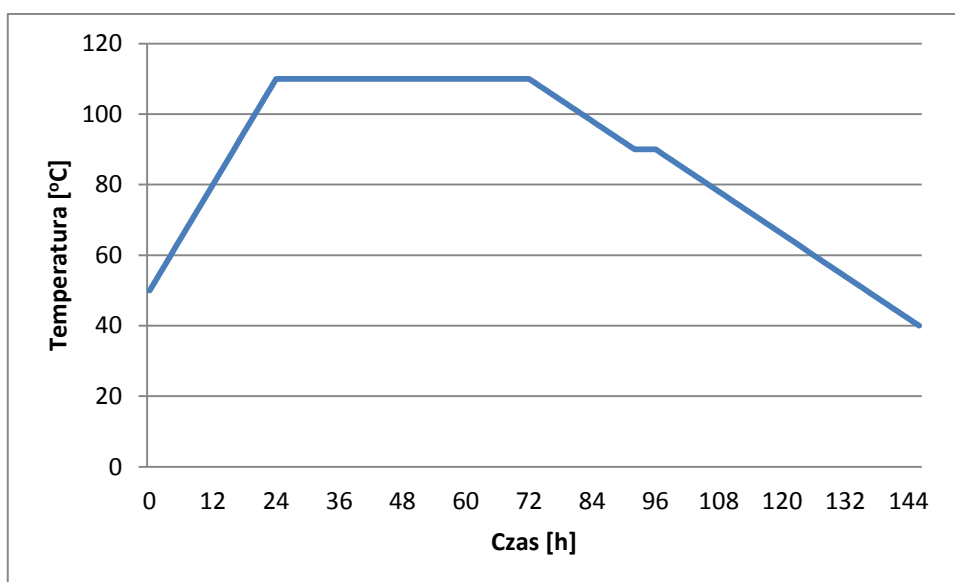
**Rysunek 10** Próbki: a) – próbka 1, seria XII, b) – próbka 2’, seria XII, c) – próbka 2, seria XII



Przedział temperaturowy prowadzenia procesu dwuetapowego – z utworzeniem prepolimeru przedstawia **Wykres 1**. Dla porównania na **Wykresie 2** przedstawiono historię termiczną jednoetapowej polimeryzacji próbki.



**Wykres 1** Historia termiczna próbek z serii XIII, proces dwuetapowy.



**Wykres 2** Historia termiczna próbek z serii XIV, proces jednoetapowy.

Próbki z serii XIII poddano działaniu ultradźwięków: po 24 godzinach wszystkie próbki umieszczono na 10 minut w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze, jaką osiągnęły wówczas w piecu (60°C). Lepkość wszystkich próbek uległa zwiększeniu w stosunku do lepkości początkowej prepolimeru umieszczanego w piecu. Po 48 godzinach od rozpoczęcia ogrzewania próbek, ponownie umieszczono je w łaźni ultradźwiękowej na kilka minut, za wyjątkiem próbki zawierającej wyłącznie styren jako monomer, gdyż próbka ta była w stanie stałym. Ultradźwięki miały doprowadzić do wymieszania środkowej części polimeru, jego wnętrza, które ulega zestaleniu dopiero po części „brzegowej” – przywierającej do ścianek ampuly. Jako że bąble obserwowano wyłącznie w środku bloku polimeru, stwierdzono że proces sonifikacji pozwoli na ich eliminację. Jak pokazują obserwacje umieszczone w **Tabeli 8**, dotyczące próbek z serii XIII, próba pozbycia się bąbli dzięki umieszczeniu próbek w łaźni ultradźwiękowej nie powiodła się.

W kolejnych seriach wykonywanych próbek zrezygnowano z etapów: prepolimeryzacji oraz sonifikacji. Do próbek zawierających 60 ml monomeru, bądź mieszaniny monomerów dodawano diwinylobenzen (DVB) – związek sieciujący, w celu częściowego usieciowania polimeru. Pozwala on na otrzymanie polimeru o większej twardości. Wyniki przedstawia **Tabela 9**.

**Tabela 9** Charakterystyka próbek z serii XIV - XVI.

Seria	Przedział temperaturowy	Czas procesu	Skład próbki, monomer	Obserwacje
XIV	50-110-90-40°C	146 h	2, S, DVB	Transparentna, kilka bąbli przy dnie, twarda
			2', ½S + ½ VT, DVB	Transparentna, bąble przy dnie, wytrącona biała bryła, twarda, zażółcony wierzch
			2'', VT, DVB	Transparentna, twarda, bąble w całej objętości, zażółcony wierzch
XV	50-100-50°C	Proces przerwano po 1 dobie	2,S, DVB	Wszystkie próbki po zakończeniu reakcji były białe, nieprzezroczyste
			2', ½ S+ ½ VT, DVB	
			2'', VT, DVB	
XVI	50-100-50°C	134 h	1, VT, DVB DM-POPOP	Transparentna, twarda, bez bąbli
			2, VT, DVB	Lekko mętna, twarda, bąble przy dnie
			1', VT, DM-POPOP	Lekko mętna, twarda, bąble przy dnie
			1'', VT, DVB DM-POPOP	Transparentna, twarda, bąble przy dnie

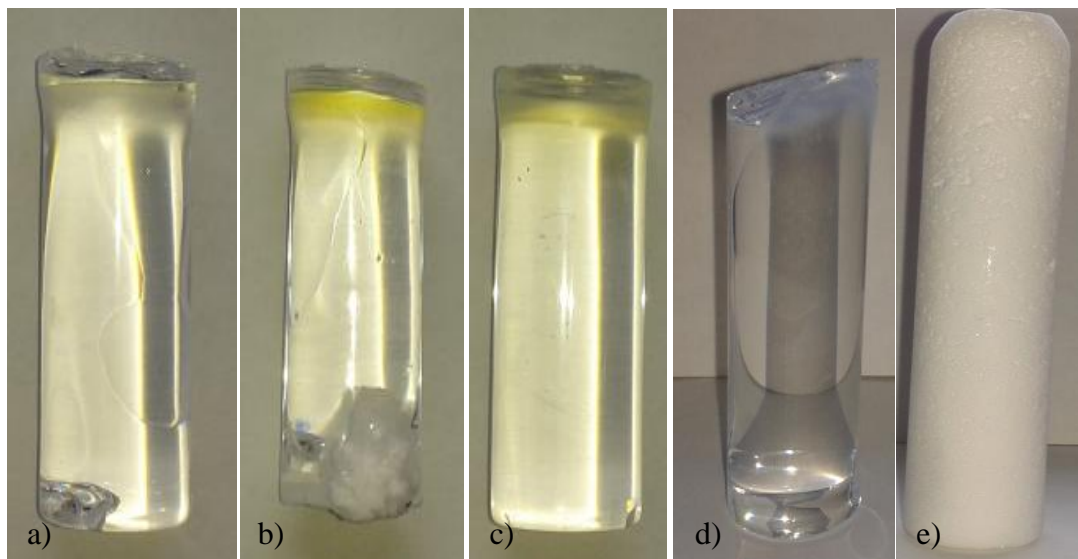
W próbkach z serii XVI, tam gdzie jest to zaznaczone, w miejsce POPOP stosowano DM-POPOP, jako wavelength shifter.

Stosowanie diwinylobenzenu jako środka sieciującego okazało się skuteczną metodą redukcji liczby bąbli. Pojawił się problem doboru jego stężenia. Wykonując kolejne próbki, dodawano maksymalnie 3% objętościowych DVB. Stwierdzono, że najlepsze jakościowo materiały otrzymane były w przypadku zastosowania < 1% środka sieciującego.

W serii XIV próbowano też wydłużyć czas chłodzenia polimeru od temperatury maksymalnej. W seriach: XV i XVI obniżono maksymalną temperaturę prowadzenia procesu do 100°C. Zauważono, że bąble powstają wyłącznie na etapie propagacji, zrezygnowano więc z długiego chłodzenia polimeru od temperatury maksymalnej, ponieważ nie ma to żadnego wpływu na ich powstawanie.

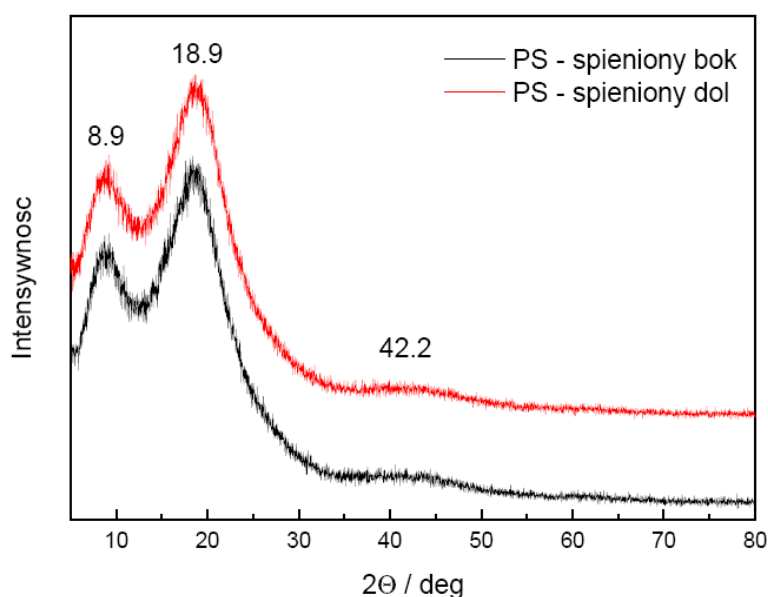
Prowadzenie procesu polimeryzacji próbek z serii XV przerwano wcześniej niż zamierzano, ze względu na całkowity brak właściwości pożądanych dla scyntylatorów, takich jak transparentność oraz jednolita struktura polimeru.

Poniżej, na **Rysunku 11**, przedstawiono kilka zdjęć próbek opisanych w **Tabeli 9**.



**Rysunek 11** Próbki: a) – próbka 2, seria XIV, b) – próbka 2', seria XIV, c) – próbka 2'', seria XIV, d) – próbka 1, seria XVI, e) – próbka 2, seria XV

Otrzymanie białych nieprzezroczystych przestrzeni w bloku polimeru lub polimerów całych białych, nietransparentnych (p. **Rysunek 11b oraz 11e**), skłoniło do wykonania pomiaru krystaliczności metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), w celu wykluczenia występowania obszarów krystalicznych w polimerze z dodatkiem środka sieciującego. Na **Wykresie 3** przedstawiono zależność intensywności od kąta  $2\theta$  dla dwóch próbek pobranych odpowiednio z boku i dołu próbki 2 z serii XV.



**Wykres 3** Rentgenogram XRD dla próbki 2 serii XV.

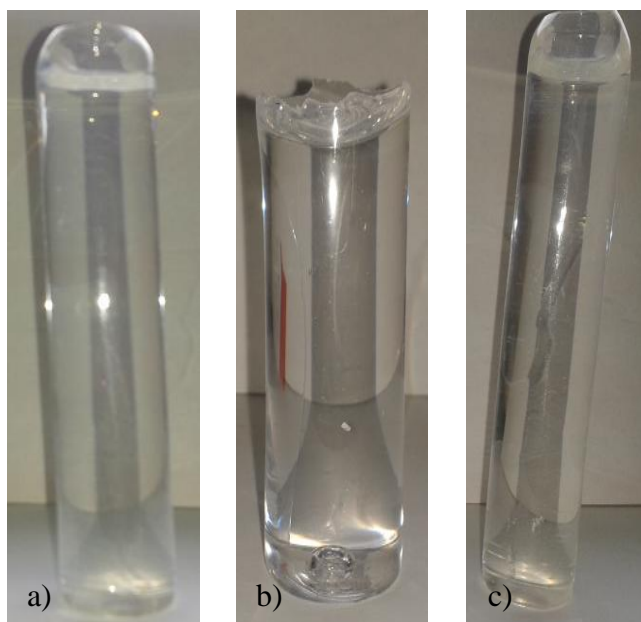
Ze względu na fakt, że scyntylatory otrzymywane są na drodze polimeryzacji rodnikowej w bloku, łańcuchy polimerowe, które powstają, są ataktyczne. Łańcuchy ataktyczne są w przeważającej części amorficzne [41]. Przyczyną braku transparentności i białego koloru bloku próbki było spienienie, wywołane dodatkiem zbyt dużej ilości związku sieciującego. Mimo, że na rentgenogramie (**Wykres 3**) widać refleksy, to w porównaniu do refleksów uzyskiwanych dla substancji krystalicznych są one kilkadziesiąt razy mniejsze, potwierdzają amorficzność materiału.

Wykonano kolejne serie scyntylatorów. Podsumowano wszystkie dotychczas zebrane wiadomości dotyczące warunków prowadzenia procesu i zastosowano je w seriach XVII – XIX. Charakterystykę próbek przedstawiono w **Tabeli 10**.

**Tabela 10** Charakterystyka próbek z serii XVII – XIX.

Seria	Przedział temperaturowy	Czas procesu	Skład próbki, monomer	Obserwacje
XVII	50-100-50°C	97 h	2, VT, DVB	Transparentna, twarda, bąble przy dnie
			2', VT, DVB	Transparentna, twarda, 1 bąbel przy dnie
			2'', VT, DVB DM-POPOP	Transparentna, twarda, bąble przy dnie, 1 w górnej części
XVIII	80-100-50°C	92 h	2, VT, DVB	Syntezę przerwano ze względu na dużą ilość bąbli
			2', VT, DVB	
			2'', VT, DVB	Transparentna, twarda, mały bąbel przy dnie
XIX	80-100-50°C	92 h	2, VT, DVB	Transparentna, twarda, bąble przy dnie, 1 w górnej części
			2', VT, DVB	Transparentna, twarda, bąble przy dnie do ok. ¼ objętości
			2'', VT, DVB	Transparentna, twarda, 1 mały bąbel przy dnie

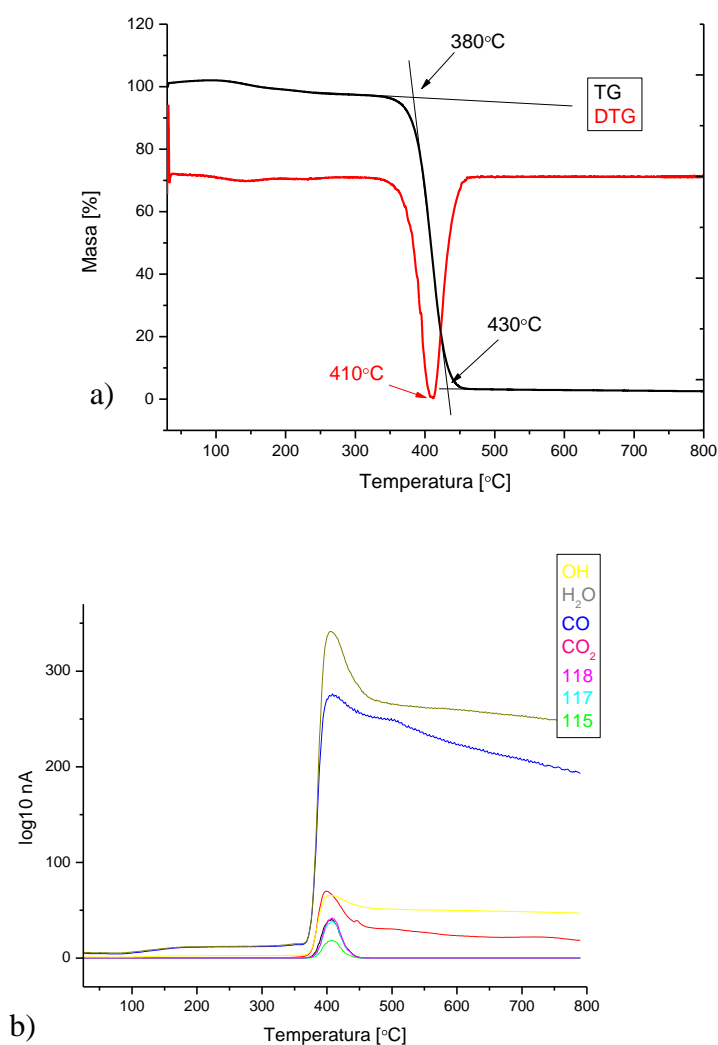
Na Rysunku przedstawiono kilka zdjęć próbek z serii XVII – XIX.



**Rysunek 12** Próbki z serii XVII – XIX: a) – próbka 2'' z serii XVIII, b) – próbka 2' z serii XVI, c) – próbka 2'' z serii XIX.

## 6. Analiza termiczna - termogravimetria

W celu udokumentowania wysokich stopni przereagowania, sprawdzenia trwałości temperaturowej i rozkładu polimeru wykonano analizę termogravimetryczną. Służy ona do badania zmian określonych właściwości fizycznych, jak zmiana masy próbki, czy jej rozszerzalność cieplna pod wpływem ogrzewania [42] [43]. Analizę przeprowadzono przy użyciu termogravimetru Mettler-Toledo 851e wyposażonego w QMS w atmosferze argonu. Poniżej, na **Wykresie 4a**, przedstawiono termogram dla próbki 2'' z serii XIII (p. **Tabela 8**). Kolorem czarnym oznaczono krzywą TG, pokazującą zmiany masy próbki podczas liniowego wzrostu temperatury. Oznaczona czerwonym kolorem krzywa DTG, czyli pierwsza pochodna krzywej TG, określa szybkość zmian masy podczas ogrzewania.



**Wykres 4** Termogram (a) i widmo QMS (b) próbki 2'' z serii XIII.

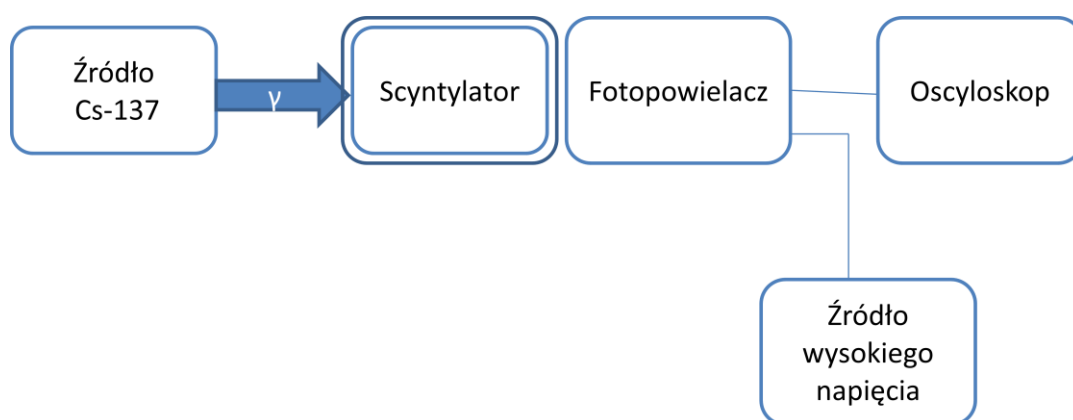
Zmiany masy próbki wykonanej na bazie poliwinylotoluenu zarejestrowano w zakresie 0-800°C. Rozkład polimeru zachodził w przedziale temperatur od 380 do 430°C, z uwzględnieniem temperatury 410°C, w której proces ten zachodził najszybciej.

W zakresie od 0 do około 170°C obserwuje się niewielki ubytek masy. Prawdopodobnie spowodowany jest on parowaniem nieprzereagowanego winylotoluenu w bloku scyntylatora ( $T_{wz}$  winylotoluenu: 164 - 171°C, gdyż jest to mieszanina izomerów). Jak widać na **Wykresie 4a**, masa ta stanowi ~1% masy próbki. Krzywe TG i DTG potwierdziły więc wysoki stopień konwersji monomeru w polimer.

Analiza gazów QMS (**Wykres 4b**) wykazała, że dominującym procesem w zakresie temperatur 380 – 430°C była depolimeryzacja poliwinylotoluenu. Pozostałe, niepodpisane na wykresie sygnały, to jony pochodzące od jonu macierzystego o masie cząsteczkowej 118u. Jony te mają odpowiednio masy 117 i 115u (na podstawie porównania z widmem spektrometrii mas [44]).

## 7. Widma energetyczne Cs-137 dla wybranych scyntylatorów

Wybrano transparentne i twarde próbki scyntylatorów, bez defektów optycznych uniemożliwiających ich zastosowanie. W Zakładzie Fizyki Jądrowej Uniwersytetu Jagiellońskiego dokonano pomiaru ich właściwości scyntylacyjnych, używając układu pomiarowego, którego schemat blokowy przedstawiony jest na **Rysunku 13**. Źródłem fotonów gamma jest izotop  $^{137}\text{Cs}$ , ulegający przemianie beta minus do metastabilnego izotopu  $^{137}\text{Ba}$ , który rozpadając się emituje kwanty gamma.



**Rysunek 13** Schemat blokowy układu pomiarowego służącego do detekcji efektów scyntylacyjnych.

Fotony padały na scyntylator owinięty trzema warstwami białej taśmy teflonowej, za wyjątkiem powierzchni, która przyłożona była do okienka fotopowielacza. Owinięcie folią zapewniło skierowanie wytworzonego promieniowania do układu detekcyjnego. Pomiedzy scyntylatorem a okienkiem fotopowielacza znajdował się żel optyczny, który pozwolił na przejście większej liczby fotonów światła przez granicę styku elementów.

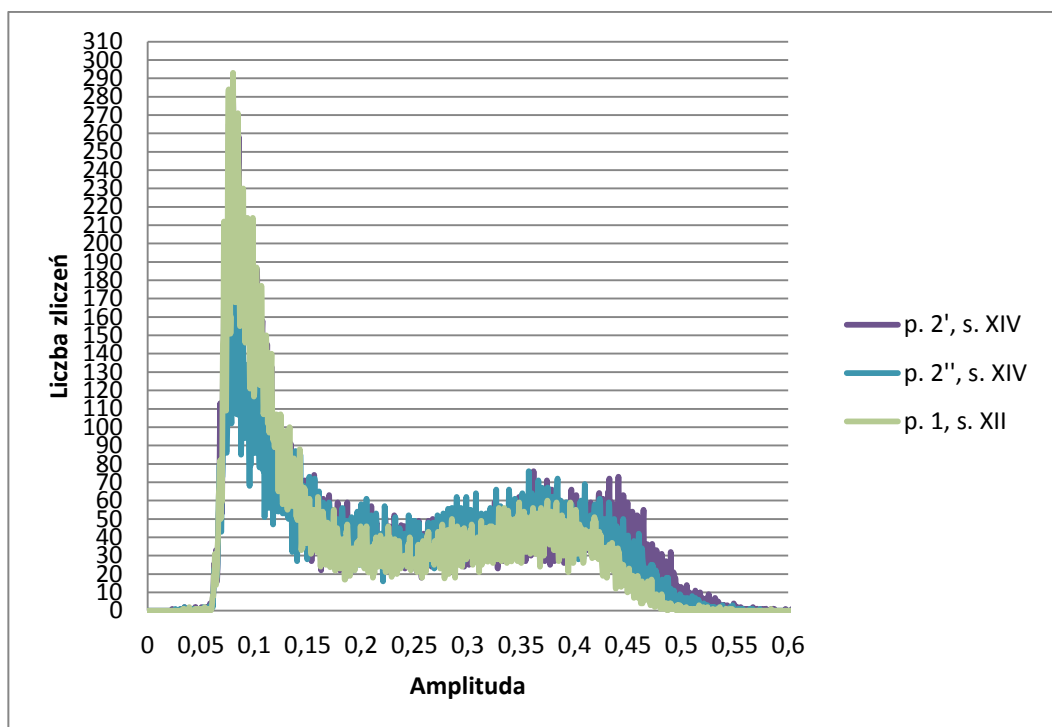
Źródło Cs-137 przyklejono taśmą do scyntylatora. Fotopowielacz był zasilany kablem zasilającym ze źródła wysokiego napięcia o wartości 2250 V. Sygnał z fotopowielacza transmitowany był przez kabel sygnałowy do oscyloskopu, w którym zapisywany był na dysku twardym. Układ pomiarowy był światłoszczelny.

Źródło używane w pomiarach emituje promieniowanie gamma o energii 0,662 MeV [45]. Energia ta jest zbliżona do energii kwantów gamma emitowanych przez radionuklid w Pozytonowej Emisyjnej Tomografii Komputerowej.

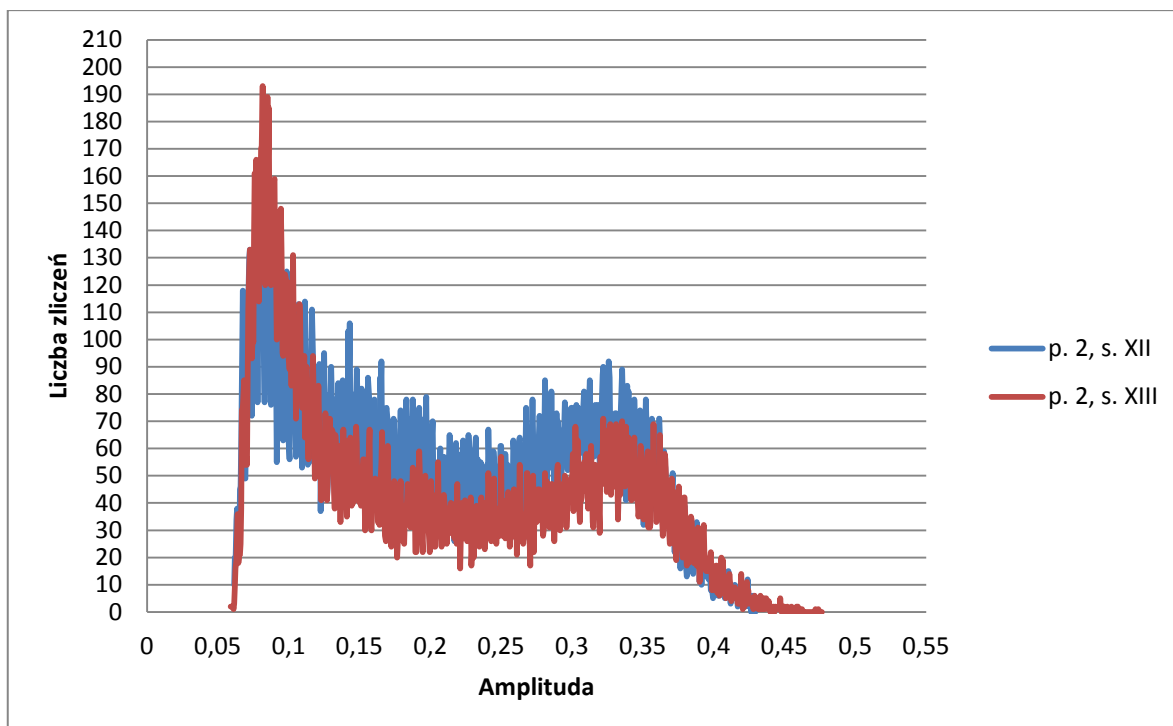


W scyntylatorach polimerowych zachodzi głównie rozpraszanie na zasadzie efektu Comptona, a widmo kończy się tzw. zboczem Comptona.

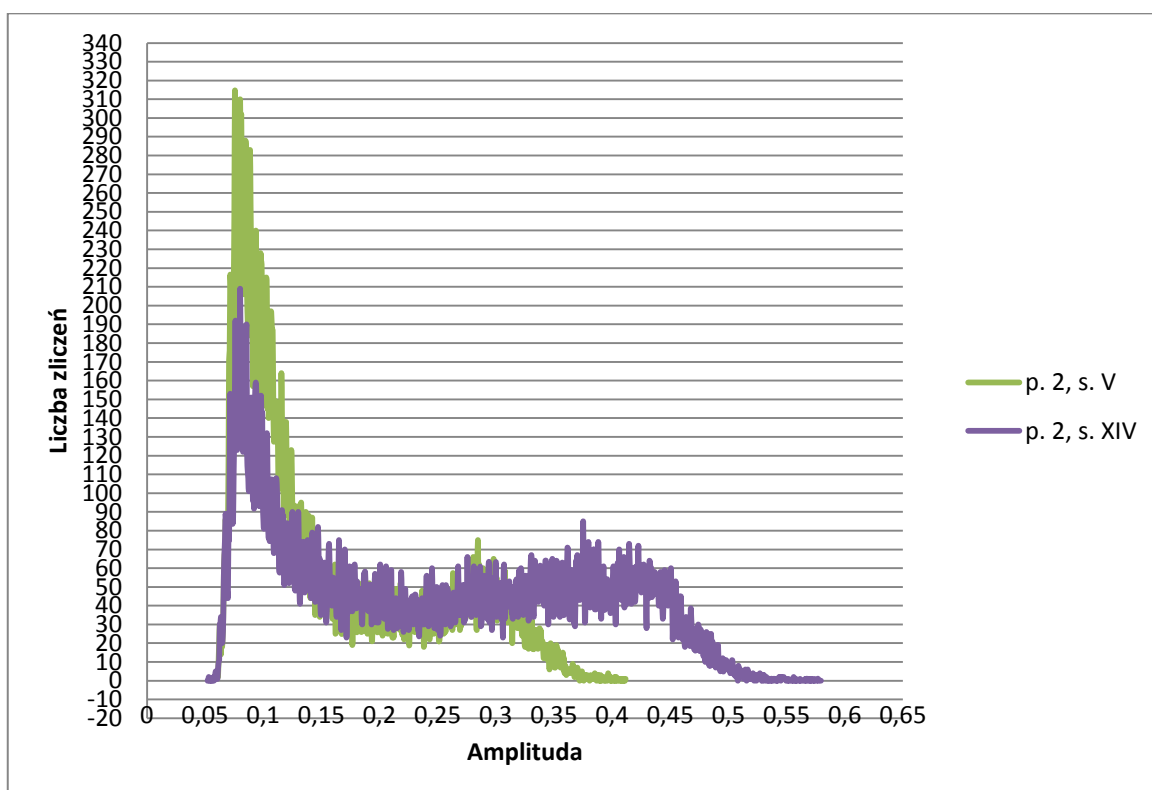
Na **Wykresach: 5, 6, 7** przedstawiono widmo energetyczne wybranych scyntylatorów. Ich wydajność świetlną porównano na podstawie położenia środka zbocza Comptona. Położony przy wyższych amplitudach potwierdza większą wydajność świetlną scyntylatora.



**Wykres 5** Widmo energetyczne Cs-137 rejestrowane przez wybrane scyntylatory: p. 2', s. XIV, p.2'', s. XIV, p.1, s. XII.



**Wykres 6** Widmo energetyczne Cs-137 rejestrowane przez wybrane scyntylatory: p. 2, s. XII, p.2, s. XIV.



**Wykres 7** Widmo energetyczne Cs-137 rejestrowane przez wybrane scyntylatory: p. 2, s.V, p.2, s. XIV.

Scyntylatory nazwano zgodnie z nomenklaturą przyjętą wcześniej, w **Tabelach: 6, 7, 8, 9 oraz 10**. Skrót „s” oznacza serię, natomiast „p” – próbkę. W **Tabeli 11** podano wartości amplitud, przy których występuje środek zbocza comptonowskiego porównywanych scyntylatorów.

**Tabela 11** Porównanie położenia środków zboczy comptonowskich wybranych scyntylatorów.

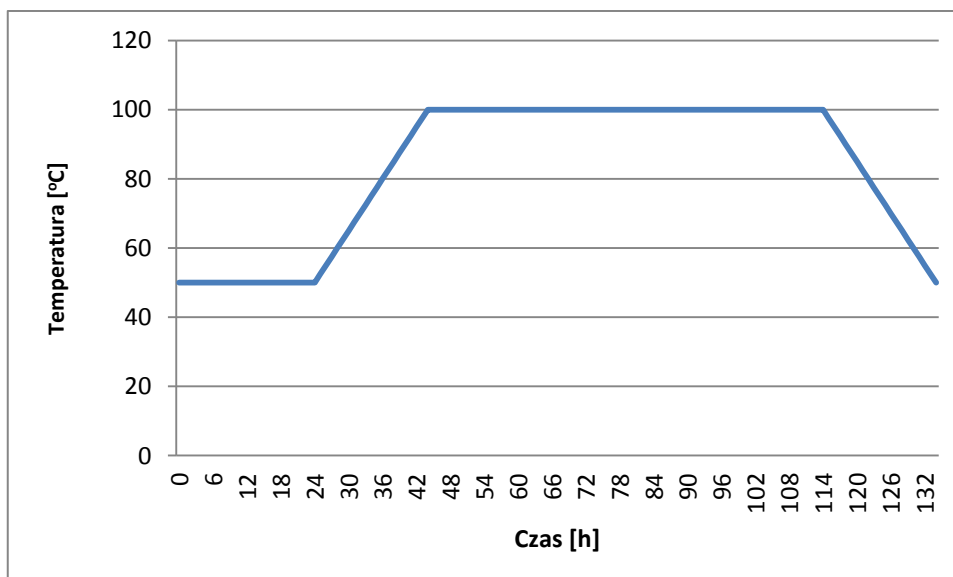
<b>Scyntylator</b>	<b>Amplituda, przy której występuje środek zbocza comptonowskiego</b>
p. 2, s. XIV	0,468
p. 2', s. XIV	0,464
p. 2'', s. XIV	0,464
p. 1, s. XII	0,444
p. 2, s. XIII	0,384
p. 2, s. XII	0,370
p. 2, s. V	0,330

Najlepszymi spośród porównywanych próbek okazały się wykonane w serii XIV. Różnica w położeniu środka zbocza Comptona jest minimalna. Próbki te zostały wykonane na bazie odpowiednio: 2 – polistyrenu, 2' – polistyrenu zmieszanego z poliwinylotoluenem w równych ilościach, 2'' – poliwinylotolenu. Dodatkami fluorescencyjnymi były: PPO oraz POPOP. Do wszystkich trzech został dodany środek sieciujący – diwinylobenzen.

# WNIOSKI

## 1. OPTIMALIZACJA PARAMETRÓW KINETYCZNYCH SYNTEZY SCYNTYLATORÓW POLIMEROWYCH

Otrzymanie scyntylatora o dobrych właściwościach optycznych i mechanicznych warunkowane było między innymi doбором odpowiedniego czasu i temperatury prowadzenia reakcji. Czas musiał być wystarczająco długi, aby zapewnić wysoki stopień konwersji monomeru w polimer, a tym samym twardość scyntylatora. Dobór temperatury procesu miał decydujący wpływ na powstawanie pustych przestrzeni w bloku polimeru, zwanych bąblami. Zbyt wysoka temperatura sprzyjała skurczowi polimeryzacyjnemu, generującemu bąble, natomiast wybór temperatury zbyt niskiej nie był korzystny ze względów ekonomicznych – wydłużało to znacznie czas prowadzenia procesu. Poniżej, na **Wykresie 8** przedstawiono optymalny zakres czasu i temperatury dla próbki scyntylatora na bazie poliwinylotoluenu, zawierającej PPO, POPOP oraz niewielką ilość diwinylobenzenu. Tak otrzymany scyntylator był najlepszy pod względem właściwości optycznych i mechanicznych.



**Wykres 8** Optymalne warunki prowadzenia procesu polimeryzacji dla próbki zawierającej winylotoluen, PPO, POPOP oraz DVB.

Dodatek do próbek środka sieciującego, jakim był diwinylobenzen pozwolił wyeliminować niekorzystny wpływ skurczu polimeryzacyjnego. Skurcz jest wtedy wyraźnie większy, jednak pojawiające się w jego wyniku bąble, umiejscawiają się między polimerem a ściankami szkła, czyli rozchodzą po jego powierzchni, nie pozostając w środku. Zbyt duża ilość diwinylobenzenu prowadzi do spienienia próbki polimeru i utraty jej transparentności.

Niejednorodna powierzchnia zewnętrzna bloku scyntylatora nie jest problemem, ponieważ takie defekty usuwane są w trakcie obróbki mechanicznej. Dotyczy to również pożółkłego wierzchu próbek – nie dyskwalifikuje on próbki jeśli chodzi o jej zastosowanie, ponieważ może zostać usunięty.

Scyntylator to materiał wymagający osiągnięcia wysokiego stopnia czystości. Stąd rezygnacja z dodatków inicjatora, a także konieczność oczyszczania monomerów użytych do reakcji.

Ważnym etapem w przeprowadzonych badaniach była zmiana reaktora: suszarki laboratoryjnej na piec rurowy dzielony. Automatyzacja procesu zarówno ogrzewania jak i chłodzenia zapewniła równomierność, kontrolę tempa, a tym samym powtarzalność warunków. Możliwe było również lepsze wykorzystanie czasu – zaplanowanie całej historii termicznej procesu i zapisanie jej w pamięci komputera, zamiast manualnej zmiany temperatur, jak miało to miejsce w przypadku używania suszarki. Dokładny zapis temperatur, z dokładnością do 1°C, umożliwił dobór temperatur optymalnych.

## 2. CHARAKTERYZACJA FIZYKOCHEMICZNA OTRZYMANYCH SCYNTYLATORÓW POLIMEROWYCH

Pomiar dyfraktometrii rentgenowskiej XRD potwierdził amorficzność materiału polimerowego po dodaniu środka sieciującego, jakim był diwinylobenzen. Dodatek ten, tworząc sieć polimerową zabezpiecza amorficzność makrocząstek.

Analiza termogravimetryczna potwierdziła wysoki stopień konwersji monomeru w polimer. Jest to ważny parametr, ze względu na wymaganą wysoką czystość scyntylatorów. Od stopnia konwersji zależna jest również twardość uzyskiwanych próbek, zapewniająca dobre właściwości mechaniczne i optyczne materiału. Wysoki

stopień konwersji został uzyskany przez dobór czasu i temperatury prowadzenia procesu.

Porównanie wydajności świetlnej scyntylatorów różniących się składem pozwoliło stwierdzić, że nie ma dużej różnicy pomiędzy scyntylatorami wykonanymi na bazie polistyrenu oraz poliwinylotoluenu. Skutecznym środkiem podnoszącym wydajność świetlną scyntylatorów polimerowych okazał się diwinylobenzen – środek sieciujący. Ma on więc znaczący wpływ nie tylko na eliminację pustych przestrzeni z bloku polimeru, ale też na efekty świetlne. Najlepiej działającym pierwszym dodatkiem fluorescencyjnym jest dobrze rozpuszczalny w stosowanych monomerach 2,5-difenyloksazol w ilości 2% wagowych. Drugim dodatkiem fluorescencyjnym porównywanych scyntylatorów był POPOP w ilości 0,03% wagowych.

## Wykaz używanych skrótów

**Tabela 10** przedstawia wykaz skrótów w raz z nazwami używanych związków chemicznych.

Tabela 12 Skrótory używanych nazw.

Skrót	Nazwa
AIBN	Azobis(izobutyronitryl)
BBD	2,5-bis(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazol
BBO	2,5-di(4-bifenylo)oksazol
Bis-MSB	1,4-bis(2-metylostyrylo)benzen
BPBD	2-(4-tertbutylofenylo)-5-(4-bifenylo-1,3,4-oksadiazol
DM-POPOP	1,4-bis(4-metylo-5-fenyl-2-oksazolyl)benzen
DPS	trans-4,4'-difenylostilben
DVB	diwinylobenzen
PBD	2-fenylo-5(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazol
PEN	Poli(etylene-2,6-naftalan)
PMMA	Poli(metakrylan metylu)
PMPTPX	Poli(4-metylo-1-penten)
POPOP	1,4-bis(5-fenyl-2-oksazolyl)benzen
PPD	2,5-difenylo-1,3,4-oksadiazol
PPO	2,5-difenyloksazol
PS	Polistyren
PTP	p-terfenyl
PVK	Poli(N-winylokarbazol)
PVT	Poliwinylotoluen
S	Styren
TBC	4-tertbutylokatechol
TBP	Nadtlenek di-tert-butylu
VT	Winylotoluen
WLS	Wavelength shifter

# BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Tavernier, „Experimental Techniques in Nuclear and Particle Physics,” Berlin, Springer, 2010, pp. 167-169.
- [2] P. W. Atkins, „Chemia Fizyczna,” PWN, 2007, pp. 486-489.
- [3] „Spektroskopia absorpcyjna i emisyjna cząsteczek organicznych,” [Online]. Available: <http://www.fuw.edu.pl/IIPRACOWNIA/home/Opisy-cwiczen/SF5.pdf>. [Data uzyskania dostępu: 20 III 2013].
- [4] S. N. Ahmed, „Physics and Engineering of Radiation Detection,” AP, 2007, pp. 321-344.
- [5] S. N. Ahmed, „Physics and engineering of Radiation Detection,” Ontario, Elsevier, 2007, pp. 336-353.
- [6] C. Grupen i I. Buvat, „Handbook of Particle Detection,” Berlin, Springer, 2012, pp. 350-373.
- [7] P. Lyons i J. Stevens, „Time response of plastic scintillatora,” *Nuclear Instruments and Methods*, pp. 313-320, 1974.
- [8] „Organic Scintillators,” [Online]. Available: [http://newuc.jinr.ru/img\\_sections/file/pract08/08.07/organic%20scintillators.pdf](http://newuc.jinr.ru/img_sections/file/pract08/08.07/organic%20scintillators.pdf). [Data uzyskania dostępu: 29 IV 2013].
- [9] Z. Florjańczyk i S. Penczek, „Chemia polimerów. Praca zbiorowa.” Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2001, pp. 98-153, 339-347.
- [10] A. Quarantana, „Recent developments of ion beam induced luminescence: radiation hardness study of thin plastic scintillators” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 240 (2005) 117-123*.
- [11] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999.
- [12] J. Brandrup, *Polymer Handbook*, John Wiley&Sons, 1999.
- [13] H. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd Edition, Wiley, 2004.
- [14] K. Nakamura, „Particle Detectors for Accelerators,” *Particle Data Group*, 2011.
- [15] C. Leroy i P.-G. Rancoita, „Principles of Radiation Interacion in Matter and Detection,” Singapore, World Scientific Publishing, 2009, pp. 435-437.



- [16] J. Lakowicz, *Principle of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2006.
- [17] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, New York: Academic Press, 1971.
- [18] J. B. Birks, *Solutes and Solvents for Liquid Scintillation Counting*, Koch-Light Laboratories, 1969.
- [19] „Laser Dyes,” [Online]. Available: <http://www.exciton.com/laserdyelist.html>. [Data uzyskania dostępu: 23 III 2013].
- [20] U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes*, 3rd Edition, Germany: Lambda Physik AG, 2000.
- [21] „OLED & PLED Materials,” [Online]. [Data uzyskania dostępu: 23 III 2013].
- [22] T. Adam, „The OPERA Experiment Target Tracker,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* vol.577, issue 3, p. 523, 2007.
- [23] W. Cai, Q. Chen, N. Cherepy, A. Dooraghi, D. Kishpaugh, A. Chatziioannou, S. Payne, W. Xiang i Q. Pei, „Synthesis of bulk-size transparent gadolinium oxide polymer nanocomposites for gamma ray spectroscopy,” *Journal of Materials Chemistry C*, tom 1, pp. 1970-1976, 2013.
- [24] A. S. Beddar, „Plastic scintillation dosimetry and its application to radiotherapy” *Radiation Measurements, Vol.41, Supp. 1 (2006) 124-133*.
- [25] E. Bortel, „Wprowadzenie do chemii polimerów,” Kraków, Wydawnictwo UJ, 1994, pp. 37-59.
- [26] K. Yokota, T. Kakuchi, T. Uesaka i M. Obata, *Acta Polymerica* 48, p. 459, 1997.
- [27] M. Duszyńska, „www.laboratoria.net,” [Online]. Available: <http://laboratoria.net/pl/artykul/14855.html>. [Data uzyskania dostępu: 25 V 2013].
- [28] S. R. Sandler i W. Karo, „Polymer Syntheses Vol.1,” New York, Academic Press, 1992, pp. 1-10.
- [29] W. Prissanaroon-Ouajai, „Polymerization Processes,” [Online]. Available: [http://www.ic.kmutnb.ac.th/wpr/webpage/Current%20semester%20\(Lecture%20and%20Lab\)/PolymerChem/6%20Polymzn%20process%20\(251050\).pdf](http://www.ic.kmutnb.ac.th/wpr/webpage/Current%20semester%20(Lecture%20and%20Lab)/PolymerChem/6%20Polymzn%20process%20(251050).pdf). [Data uzyskania dostępu: 16 IV 2013].
- [30] „Monomer Purification,” 1999. [Online]. Available: <http://pslc.ws/macrog/labnotes/monfilt.htm>. [Data uzyskania dostępu: 16 IV 2013].
- [31] B. L. Funt i A. Hetherington, „The influence of chain length on the luminescent output of plastic scintillators Vol 4 Issues 3-4,” Canada, *The Internal Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 1959, pp. 189-195.

- [32] S. Majewski i C. Zorn, „Fast Scintillators for High Radiation,” w *F. Sauli, Instrumentation in High Energy Physics*, World Scientific, 1992, pp. 227-228.
- [33] A. Bross, A. Pla-Dalmau i C. Spangler, „New Fluorescent Compounds for Plastic Scintillator Applications,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, pp. 168-175, 1993.
- [34] F. D'Amico, M. Hamada, C. Mesquita, J. Mauro Viera, J. N. Costa, T. Villea i J. Braga, „Development of large volume organic scintillators for use in the MASCO telescope A422,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1999, pp. 139-143.
- [35] P. Rebourgeard, F. Rondeaux, J. Baton, G. Besuard, H. Blumefeld, M. Bourdinaud, J.-C. Calvet, R. Chipaux, A. Giganon, J. Heitzmann, C. Janney i M. p., „Fabrication and measurements of plastic scintillating fibers,” *Nuclear Instrumental Methods in Physics Research A 427*, pp. 543-567, 1999.
- [36] P. Rebourgeard, „Fabrication and measurements of plastic scintillating fibers,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A Vol. 427*, pp. 543-567, 1999.
- [37] A. Karyukhin, „Injection Molding Scintillator for ATLAS Tile calorimeter,” *ATLAS Internal Note, CERN: Geneva, Switzerland*, 1996.
- [38] A. Pla-Dalmau, „Extruded Polystyrene Scintillator for MINOS calorimeters,” *IX International Conference on Calorimetry in Particle Physics*, 2000.
- [39] „Silanization,” [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Silanization>. [Data uzyskania dostępu: 16 04 2013].
- [40] E. Britton i L. F. W., „Making Polymerized Vinyl Aromatic Articles,” *United States Patent Office*, 1938.
- [41] „Polymer Crystallinity,” [Online]. Available: <http://www.pslc.ws/macrog/crystal.htm>. [Data uzyskania dostępu: 03 VI 2013].
- [42] M. Wesołowski, „Współczesne metody analizy termicznej,” *Laboratorium*, pp. 40-44, 2007.
- [43] M. Szumera, „Zaawansowane Metody Badań,” 2011. [Online]. Available: [http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Dydaktyka/Zaawansowane\\_Metody\\_Badan\\_IM\\_C/Analiza\\_termiczna\\_KOSPEKT\\_2011.pdf](http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Dydaktyka/Zaawansowane_Metody_Badan_IM_C/Analiza_termiczna_KOSPEKT_2011.pdf). [Data uzyskania dostępu: 03 VI 2013].
- [44] „Spectral Database for Organic Compounds,” [Online]. Available: [http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi). [Data uzyskania dostępu: 07 VI 2013].
- [45] C. Grupen i B. Shwartz, „Particle Detectors,” Cambridge, 2008, p. 595.

