



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI

ŁUKASZ KAPŁON

**POLIMERYZACJA W MASIE STYRENU
I JEGO POCHODNYCH JAKO MATERIAŁU
DO KONSTRUKCJI SCYNTYLATORÓW**

Praca wykonana

w Zakładzie Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego

pod kierunkiem dra Andrzeja Kochanowskiego

KRAKÓW 2011

Podziękowania

Pragnę złożyć podziękowania:

Panu dr Andrzejowi Kochanowskiemu
za całoroczną opiekę i pomoc w realizacji pracy.

Pracownikom Zakładu Fizyki Jądrowej pod opieką prof. dra hab. Pawła Moskala
za udaną współpracę w międzywydziałowym projekcie.

Wszystkim pracownikom Zespołu Technologii Chemicznej
za miłą atmosferę.

Spis treści

Wykaz stosowanych akronimów	5
Wstęp	6
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	7
1. Rodzaje polimeryzacji styrenu i jego pochodnych.....	8
1.1 Polimeryzacja jonowa.....	8
1.1.1 Polimeryzacja kationowa.....	8
1.1.2 Polimeryzacja anionowa.....	12
1.2 Polimeryzacja rodnikowa	14
1.2.1 Rodzaje inicjatorów	14
1.2.2 Inicjacja.....	19
1.2.3 Propagacja.....	20
1.2.4 Przeniesienie aktywności łańcucha i terminacja.....	21
2. Metody polimeryzacji styrenu i jego pochodnych.....	23
2.1 Polimeryzacja emulsyjna	23
2.2 Polimeryzacja w masie	26
3. Scyntylatory polimerowe.....	27
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	32
4. Wykaz użytych odczynników i sprzętu	33
5. Metody syntezy.....	34
5.1 Reakcje polimeryzacji w masie styrenu i winylotoluenu	35
5.1.1 Polimeryzacja styrenu – metoda I.....	35
5.1.2 Polimeryzacja styrenu – metoda II	35
5.1.3 Polimeryzacja styrenu – metoda III.....	36
5.1.4 Polimeryzacja winylotoluenu – metoda I	37
5.1.5 Polimeryzacja winylotoluenu – metoda II.....	37
5.1.6 Synteza usieciowanego poliwinylotoluenu.....	38
5.2 Synteza scyntylatorów polimerowych na bazie PS i PVT.....	39
5.2.1 Synteza polistyrenu z dodatkiem antracenu.....	39
5.2.2 Synteza usieciowanego polistyrenu z dodatkiem antracenu.....	40
5.2.3 Synteza scyntylatorów na bazie polistyrenu	41
5.2.4 Synteza scyntylatorów na bazie poliwinylotoluenu – metoda I	42

5.2.5 Synteza scyntylatorów na bazie poliwinylotoluenu – metoda II	43
5.3 Synteza scyntylatorów polimerowych domieszkowanych związkami metali	44
5.3.1 Synteza scyntylatora na bazie PVT z dodatkiem CeO ₂	44
5.3.2 Synteza scyntylatora na bazie PS z dodatkiem PbS	45
6. Metodologia pomiarów	47
6.1 Izotop ²² Na jako źródło kwantów gamma	47
6.2 Budowa układu pomiarowego	48
7. Wyniki badań	51
7.1 Defekty optyczne scyntylatorów	51
7.2 Rezultaty metod polimeryzacji	54
7.3 Temperatura zeszklenia polimerów	56
7.4 Efektywność polimerowych scyntylatorów	58
8. Wnioski	64
9. Bibliografia	65
Dodatek A – Widma UV-Vis wybranych związków	69
Dodatek B – Właściwości fizyczne wybranych substancji	72

Wykaz stosowanych akronimów

[w nawiasach kwadratowych podano nazwę angielską]

AIBN	2,2`-dimetylo-2,2`-azodipropiononitryl [2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)]
Bis-MSB	1,4-bis(2-metylostyrylo)benzen [1,4-Bis(2-methylstyryl)benzene]
BPO	nadtlenek benzoilu [dibenzoyl peroxide]
DVB	diwinylobenzen [divinylbenzene]
Me	grupa metylowa [methyl]
Ph	grupa fenylowa [phenyl]
POPOP	1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen [5-Phenyl-2-[4-(5-phenyl-1,3-oxazol-2-yl)phenyl]-1,3-oxazole]
PPO	2,5-difenyloksazol [2,5-Diphenyloxazole]
PPP	p-terfenyl [p-Terphenyl]
PS	polistyren [polystyrene]
PVT	poliwinylotoluen [polyvinyltoluene]

Wstęp

Jednym z najważniejszych produktów przemysłu tworzyw sztucznych jest polistyren. W globalnej produkcji polimerów zajmuje czwarte miejsce po polietylenie, polichlorku winylu i polipropylenie [1], a jego roczna światowa produkcja w 2009 roku wyniosła około 15 milionów ton [2]. Przemysłową metodą otrzymywania styrenu jest katalityczna dehydrogenacja etylobenzenu.

Zjawisko scyntylacji polega na emisji błysku świetlnego w wyniku przejścia przez substancję (zwaną scyntylatorem) promieniowania jonizującego. Część energii wysokoenergetycznego promieniowania jest pochłaniana przez scyntylator – następuje wzbudzenie cząstek, a następnie nadmiarowa energia jest emitowana na skutek fluorescencji.

Polimerowy scyntylator składa się z bazowego polimeru, jakim jest polistyren lub poliwinylotoluen oraz dwóch dodatków organicznych scyntylatorów. Ugrupowania aromatyczne polimeru (pierścienie benzenowe) przekazują zaabsorbowaną energię do pierwszego dodatku, który emituje ją w postaci promieniowania UV. Drugi dodatek to tzw. wavelength shifter. Jego funkcją jest przesunięcie maksimum emisji pierwszego dodatku z zakresu UV w kierunku promieniowania widzialnego o długości fali dostosowanej do używanego fotopowielacza w układzie pomiarowym.

Celem niniejszej pracy jest wytworzenie polimerowych scyntylatorów. Synteza tego tworzywa polega na sporządzeniu roztworu dodatków scyntylujących w monomerze, który jest następnie polimeryzowany w masie według mechanizmu rodnikowego.

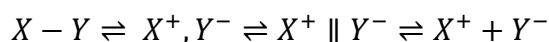
Otrzymane scyntylatory będą użyte do budowy detektorów w pozytonowej emisyjnej tomografii komputerowej (PET). Jest to tania i łatwa w produkcji alternatywa do używanych dziś scyntylatorów nieorganicznych. Inne zastosowania polimerowych scyntylatorów to między innymi budowa różnego rodzaju detektorów promieniowania jonizującego.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. Rodzaje polimeryzacji styrenu i jego pochodnych

1.1 Polimeryzacja jonowa

Podstawowym procesem w polimeryzacji jonowej jest dysocjacja zjonizowanej cząsteczki inicjatora w rozpuszczalniku, w którym prowadzi się reakcję. Na Rysunek 1. przedstawiono kilka etapów heterogenicznego rozerwania wiązania. Związek kowalencyjny po jonizacji zamienia się w parę jonową kontaktową, a po oddzieleniu jonów w parę jonową rozdzieloną. Ostatnim etapem jest dysocjacja rozdzielonej pary jonowej na wolne jony. Cząsteczki omawianego układu oddziałują z rozpuszczalnikiem i położenie stanu równowagi przesuwają się w prawo.



Rysunek 1. Schemat Winstaina ilustrujący jonizację i dysocjację polarnej cząsteczki.

Przebieg reakcji jonowych zależy od polarności rozpuszczalnika. Stała szybkości rekombinacji jonów (terminacji) silnie zmniejsza się w mocno polarnych rozpuszczalnikach – następuje silna solwatacja jonów przez rozpuszczalnik, co utrudnia rekombinację [3, 4]. Reakcje, w których formowane są jony (jonizacja kowalencyjnych cząsteczek, dysocjacja par jonowych) są przyspieszane w bardziej polarnych rozpuszczalnikach, ponieważ solwatacja zmniejsza bariery energetyczne pomiędzy poszczególnymi stanami ułatwiając jonizację i dysocjację.

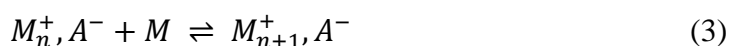
1.1.1 Polimeryzacja kationowa

W polimeryzacji kationowej monomerów winylowych (np. styrenu) centrami aktywnymi są jony karbeniowe $-\text{CH}_2-\text{CHR}^+ \text{A}^-$. Większość z tych jonów jest nietrwała, nawet po usunięciu zanieczyszczeń wywołujących ich dezaktywację. Kationowa polimeryzacja styrenu i jego pochodnych musi być prowadzona w suchym i nienukleofilowym rozpuszczalniku. Najlepszymi rozpuszczalnikami są te zawierające chlorowce, np. dichlorometan, chlorek metylu. Nie stosuje się rozpuszczalników zawierających w swej budowie cząsteczkowej fragmenty silnie nukleofilowe oraz grupy aromatyczne ze względu na możliwość zajścia alkilacji Friedela-Craftsa [5].

Grupa monomerów styrenowych polimeryzuje pod wpływem różnych rodzajów inicjatorów. Prawie każdy kwas protonowy lub kwas Lewisa może w pewnych warunkach zainicjować polimeryzację. Oto krótka charakterystyka wymienionych inicjatorów:

a) Kwasy protonowe

Wydajność kwasów protonowych zależy od ich siły, nukleofilowości monomerów, polarności rozpuszczalnika i temperatury. Najmocniejsze kwasy protonowe, takie jak trifluorometanosulfonowy, siarkowy i nadchlorowy, polimeryzują styren do dużych mas cząsteczkowych szybko i całkowicie nawet w mniej polarnym rozpuszczalniku i w niskim stężeniu [6]. Na Rysunek 2. przedstawiono modelowy schemat polimeryzacji.



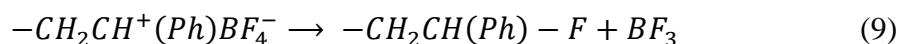
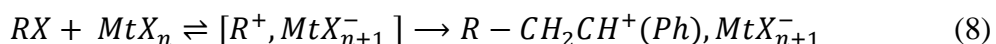
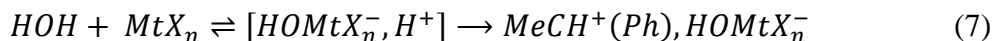
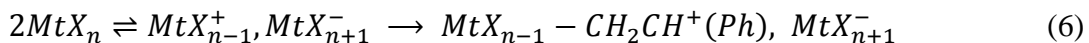
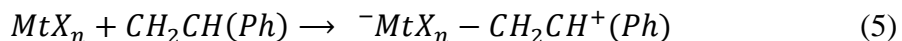
Rysunek 2. Mechanizm polimeryzacji kationowej z kwasami protonowymi jako inicjatorami.

Gdy monomer, M, ma bardzo małą zasadowość i kwas HA jest słaby, to reakcja przyłączenia (1) jest bardzo powolna i jest możliwa tylko w bardziej polarnych roztworach. Natomiast, gdy anion A^- jest bardzo nukleofilowy, rekombinacja przeciwnionów (4) będzie zachodziła przed addycją pierwszej cząsteczki monomeru do jonu (2). Dla silnych kwasów i reaktywnych monomerów reakcja (3) prowadzi do polimeru. W rzeczywistości w kationowej polimeryzacji zachodzą wszystkie wymienione przypadki.

b) Kwasy Lewisa

Przyłączenie kwasów Lewisa do styrenu może zachodzić na dwa sposoby: bezpośrednio lub z koinicjatorami (Rysunek 3). Bezpośrednia inicjacja powoduje powstanie jonu obojnego (5) lub dysproporcjonowanie dwóch molekuł kwasu Lewisa (6). Występuje ona w przypadku cząstek takich jak $AlBr_3$, $TiCl_4$, $TiCl_3OBU$ i $AlCl_3$ [7]. Cząsteczki zawierające atomy chlorowca lub tlenu mogą reagować z kwasami Lewisa tworząc pośrednie jony karbeniowe lub kwasy protonowe. Alkohole,

woda i halogenki alkilowe mają zastosowanie jako koinicjatory (7, 8). Reakcja terminacji zachodzi poprzez tworzenie nieaktywnej formy halogenku alkilowego (9).



Rysunek 3. Mechanizm polimeryzacji kationowej z kwasami Lewisa jako inicjatorami.

c) Sole karbeniowe i estry

Tylko nieliczne jony karbeniowe są na tyle trwałe, aby były dostępne na rynku komercyjnym. Są to sole tryfenylometyliowe i sole tropyliowe. Stosuje się je do polimeryzacji najbardziej reaktywnych pochodnych styrenu [8]. Najbardziej wydajne są sole zawierające najstabilniejszy anion SbF_6^- [9].

Na mechanizm polimeryzacji kationowej składają się trzy zasadnicze etapy:

a) Inicjacja

Na etapie inicjowania do monomeru przyłącza się kation pochodzący od inicjatora. Ten pierwszy etap polimeryzacji opisywany jest przez stałą szybkości inicjowania, na którą wpływa stopień asocjacji cząsteczek inicjatora, sprzężenie par jonów, temperatura i użyty rozpuszczalnik. Najwyższe wartości stałych szybkości inicjowania polimeryzacji osiągają silne kwasy protonowe, a najniższe wartości mają stabilne sole karbeniowe (spowodowane jest to przez zawady przestrzenne jonu). Najbardziej reaktywne monomery, to te o charakterze zasadowym, jak *p*-metyloksystyren oraz monomery stabilizowane rezonansowo, takie jak 1,1-difenyloeten i α -metylostyren.

Szybkość inicjacji wzrasta wraz ze wzrostem: siły kwasu w szeregu $CF_3CO_2H < MeSO_3H < H_2SO_4 < HClO_4 < CF_3SO_3H$; nukleofilowości monomeru styren < α -metylostyren < 1,1-difenyloeten, *p*-metoksytyren; polarności rozpuszczalnika

$\text{CCl}_4 < \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{MeNO}_2$ [10, 11]. Reakcja inicjacji przyspiesza w rozpuszczalnikach z większą stałą dielektryczną.

b) Propagacja

Reakcja między monomerem i wzrastającym łańcuchem polimeru nazwana jest propagacją. Centrum aktywne może mieć charakter jonowy lub kowalencyjny i może być skompleksowane z przeciwjonem, rozpuszczalnikiem lub z cząsteczką monomeru. Niezwykle reaktywne jony karbeniowe mogą reagować z anionem, rozpuszczalnikiem, polimerem i monomerem. Pierwsza reakcja prowadzi do utworzenia pary jonowej lub wiązania kowalencyjnego (aktywnego lub dezaktywnego). Druga zależy od nukleofilowości rozpuszczalnika. Nawet słabo nukleofilowe rozpuszczalniki takie jak CH_2Cl_2 lub SO_2 mogą reagować z jonami karbeniowymi i kwasami Lewisa [12]. Reakcja kationu z monomerem prowadzi do propagacji, transferu (przeniesienia łańcucha) lub solwatacji kationu przez cząsteczki monomeru.

Główną reakcją konkurującą z propagacją jest reakcja przeniesienia łańcucha (protonu) na monomer. Skutkiem zajścia tej reakcji jest ograniczenie wzrostu łańcucha i zmniejszenie średniej wagowo masy cząsteczkowej. Zjawisko to można ograniczyć prowadząc polimeryzację w niskiej temperaturze.

c) Terminacja

Reakcja terminacji w polimeryzacji kationowej przebiega zwykle przez rekombinację przeciwjonów lub wytworzenie sterycznie zasłoniętych jonów z rozproszonym ładunkiem, które tracą zdolność do dalszego wydłużania łańcucha makrocząsteczki. Np. w polimeryzacji styrenu takimi nieaktywnymi jonami są kationy indanyliowe, allilowe i wszystkie rozgałęzione formy kationów. Rekombinacja pary jonów ma największy udział w procesie terminacji. Zakończenie polimeryzacji może zachodzić także w obecności nukleofilowych zanieczyszczeń w układzie reakcyjnym, np. wody, alkoholi i amin.

1.1.2 Polimeryzacja anionowa

Wytworzenie centrów aktywnych w polimeryzacji anionowej monomerów winylowych przebiega w kilku etapach. Inicjator AX w polarnych rozpuszczalnikach tworzy jony obojnacze $AX \rightarrow A^{\bullet}X^+$, które reagują z monomerem, tworząc rodnikoaniony $A^{\bullet}X^+ + CH_2=CHR \rightarrow \bullet CH_2CHRA^- X^+$. Powstały rodnikoanion rekombinuje do karbanionu $2\bullet CH_2CHRA^- X^+ \rightarrow X^+ A^- RHC-CH_2-CH_2-CHRA^- X^+$. Tak wytworzony karbanion stanowi centrum aktywne przyłączające dalsze cząsteczki monomerów do obu swoich końców.

Najczęściej stosowanymi inicjatorami są metale alkaliczne (sód, lit, potas), związki litoorganiczne (np. n-butylohit), jony obojnacze aromatycznych związków organicznych z metalami alkalicznymi (kumylopotas, naftalenosód).

Podczas inicjowania polimeryzacji metalami alkalicznymi następuje przeniesienie elektronu z metalu do cząsteczki monomeru z wytworzeniem rodnikoanionu, który z kationem metalu daje rodnikojon obojnaczy $Na + M \rightarrow Na^+M^{\bullet-}$. Po tym etapie następuje rekombinacja do karbanionu $2Na^+M^{\bullet-} \rightarrow Na^+M-M^+Na$. W miejscu wiązania węgiel-metal następuje wzrost łańcucha polimeru w dwóch kierunkach, a ładunek ujemny jest obecny przez cały czas propagacji.

Polimeryzacja biegnie szybciej z metalami alkalicznymi o większym promieniu jonowym (sód, potas), które tworzą bardziej jonowy charakter wiązania z węglem. Szybkość propagacji zwiększa się wraz ze zmniejszeniem trwałości wiązania karbanionu z przeciwjonem, a ta zmniejsza się ze zwiększeniem rozmiarów przeciwjonu i zdolności rozpuszczalnika do solwatacji. Stężenie inicjatora wpływa na inicjację, ponieważ tylko część cząsteczek jest całkowicie zdysocjowana i zdolna do utworzenia centrum aktywnego. Położenie stanu równowagi pomiędzy różnymi postaciami aktywnych centrów jonowych zależy od zdolności solwatacyjnych rozpuszczalnika. Równowagę tą można przesunąć wprowadzając do układu reakcji odczynniki kompleksujące kationy, takie jak etery koronowe lub kryptandy [13, 14]. W ich obecności kontaktowe pary jonowe prawie całkowicie przekształcają się w rozdzielone pary jonowe. Wzrost temperatury także przyspiesza reakcję.

Stosując związki litoorganiczne (np. n-butylohit) jako inicjatory, polimeryzację trzeba prowadzić w obniżonej temperaturze (-70°C), ponieważ w temperaturze

pokojujowej zachodzi wiele reakcji ubocznych, w których inicjator jest deaktywowany [15]. W roztworach omawiane związki występują w postaci agregatów i przed inicjacją musi nastąpić ich dysocjacja [16], ponieważ tylko zdysocjowane cząsteczki są zdolne do zainicjowania polimeryzacji [17]. Stopień zdysocjowania i reaktywność zależą od właściwości rozpuszczalnika. Najwolniej inicjują reakcję w węglowodorach alifatycznych i cykloalifatycznych, następnie w węglowodorach aromatycznych. Inicjacja przebiega natychmiastowo w rozpuszczalnikach o właściwościach silnie solwujących, np. tetrahydrofuranie.

Reakcja terminacji zachodzi po dodaniu wody, alkoholu lub kwasu karboksylowego do reaktora, w którym biegnie polimeryzacja. Wymienione substancje mają reaktywne atomy wodoru reagujące z przeciwnymi i deaktywujące łańcuch polimeru. Wynika to z silnej zasadowości centrów aktywnych, które natychmiastowo reagują ze związkami o charakterze elektrofilowym (donorami protonów) tworząc wiązanie węgiel-wodór. Również tlen z powietrza wchodzi w reakcję z karbanionami tworząc wiązania nadtlencowe [18] i zatrzymuje polimeryzację.

Aktywne makromolekuły po wyczerpaniu monomeru ze środowiska reakcji mogą przez długi czas zachować swoją aktywność. Warunkiem takiego stanu jest bardzo dokładne oczyszczanie używanych monomerów i rozpuszczalników oraz prowadzenie polimeryzacji w atmosferze beztlenowej. W ten sposób osiąga się stan polimeryzacji żyjącej, w której przez długi czas nie występuje etap terminacji. Dzięki temu zjawisku można syntetyzować kopolimery blokowe o ściśle znanej strukturze i funkcjonalizować polimer wprowadzając różne ugrupowania chemiczne na końce łańcuchów.

Budowa centrum aktywnego w polimeryzacji anionowej styrenu wykazuje cechy takie jak w centrum stereochemicznym. Atom węgla posiadający ujemny ładunek ma cztery różne podstawniki, co wywiera wpływ na sposób przyłączania się kolejnych cząsteczek monomeru do rosnącego łańcucha polimeru. W odróżnieniu od polimeryzacji rodnikowej, gdzie otrzymuje się przeważnie polistyren ataktyczny, w polimeryzacji anionowej można otrzymać łańcuch syndiotaktyczny lub izotaktyczny. Stereoregularność tego procesu w dużej mierze jest zależna od stosowanych inicjatorów, rozpuszczalników, stężenia monomeru i temperatury procesu [19]. Taktyczność wpływa między innymi na właściwości mechaniczne polimeru.

1.2 Polimeryzacja rodnikowa

Najbardziej użyteczną przemysłową metodą otrzymywania polimerów na wielką skalę jest polimeryzacja rodnikowa. Zalety tej metody to wysoka reaktywność monomerów winylowych z rodnikami inicjującymi, duża tolerancja na zanieczyszczenia obecne w reaktorze, możliwość używania wody jako rozpuszczalnika oraz prosta technologia polimeryzacji. Monomery, które reagują według mechanizmu polimeryzacji wolnorodnikowej, to jedno ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) lub (1,1-) dwupodstawione ($\text{CH}_2=\text{CXY}$) pochodne etylenu.

Centrami aktywnymi w polimeryzacji rodnikowej są obojętne elektrycznie cząsteczki z pojedynczym niesparowanym elektronem, zwane rodnikami. Niesparowany elektron w rodnikach jest zlokalizowany głównie przy atomie węgla. Reaktywność rodników alkilowych maleje ze wzrostem rzędowości atomów węgla, przy których znajduje się niesparowany elektron. Przyczyną są zwiększające się zawady przestrzenne centrum aktywnego i niewielka delokalizacja elektronu w następstwie efektu hiperkoniugacji.

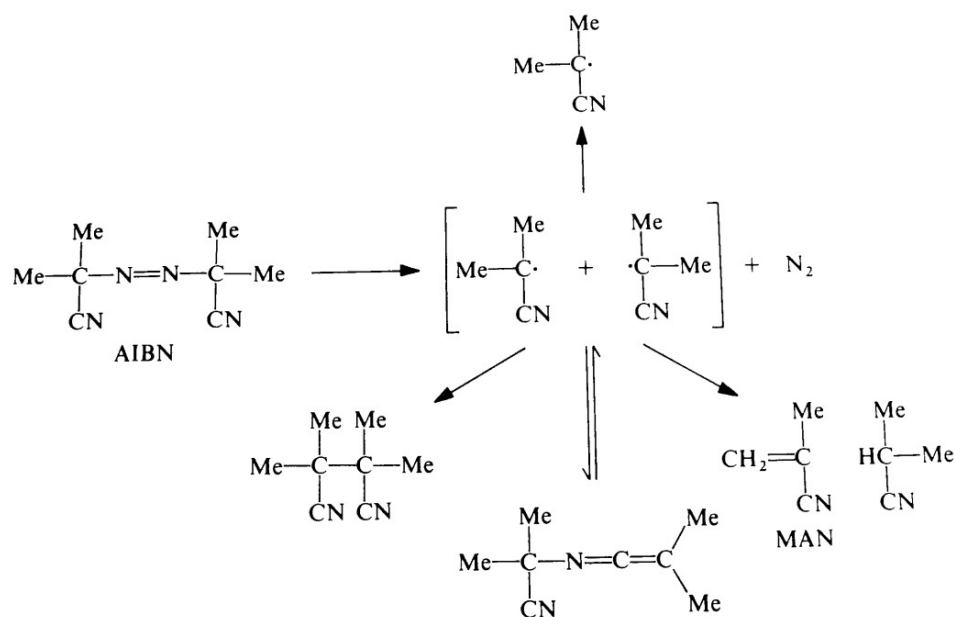
1.2.1 Rodzaje inicjatorów

Najbardziej popularnym rodzajem inicjatorów są cząsteczki, które wytwarzają rodniki pod wpływem dostarczonego ciepła. Typowymi przedstawicielami są inicjatory azowe i nadtlenki. Związki te wykazują stabilność w temperaturze pokojowej, ale rozkładają się termicznie z określoną szybkością w zakresie temperatur prowadzenia polimeryzacji, zwykle od 60 do 150°C. Istnieją także inicjatory rozkładające się pod wpływem światła oraz w reakcjach redoks. Poniżej znajduje się podział ze względu na budowę chemiczną inicjatorów wytwarzających rodniki przez rozpad termiczny.

a) **Inicjatory azowe** dzielą się na dialkilodiazeny ($\equiv\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}\equiv$) i diazotany(I) (podazotyny, $\equiv\text{C}-\text{ON}=\text{NO}-\text{C}\equiv$). Związki azowe są alkilowymi pochodnymi diazenu ($\text{HN}=\text{NH}$) [20]. Wszystkie alifatyczne azozwiązki są fotoinicjatorami, a te, które mają odpowiednio długi czas połowicznego rozpadu termicznego, są w większości trzeciorzędowe i mają stabilizowane rezonansowo grupy (nitrylowe, aryłowe, karboksyalkilowe) w pozycji α . Najpospolitsze zastosowanie mają azonitryle takie jak

2,2'-dimetylo-2,2'-azodipropiononitryl (AIBN), 1,1'-azobis(1-cykloheksanonitryl), 4,4'-azobis(kwas 4-cyjanowalerianowy). Większość dialkilodiazenów ma symetryczną budowę cząsteczki, jednak niesymetryczne azeny także są używane w pewnych okolicznościach [21], np. trifenylozobenzon.

Wydajność tworzenia rodników zdolnych do zainicjowania polimeryzacji dla inicjatorów azowych jest niska i wynosi 50-70% [22]. Pozostałe rodniki rekombinują ze sobą. Jest to efekt klatkowy, polegający na uwięzieniu rodników w obrębie otaczających ich cząsteczek monomeru i/lub rozpuszczalnika. Powstała klatka utrudnia im się rozdzielenie w wyniku dyfuzji. Współczynnik wydajności inicjatora (ilość wolnych rodników, które dołączyły się do cząsteczek monomeru) spada prawie do zera i powoduje niski stopień przereagowania, ponieważ w czasie polimeryzacji lepkość roztworu rośnie bardzo szybko wraz z postępującą reakcją i utrudniając rozdzielanie się rodników. Podczas polimeryzacji styrenu w 50% roztworze benzenowym inicjowanej przez AIBN, chwilowa wydajność inicjatora waha się od 76% przy niskim stopniu konwersji do 20% przy 90-95% przereagowaniu styrenu [23].



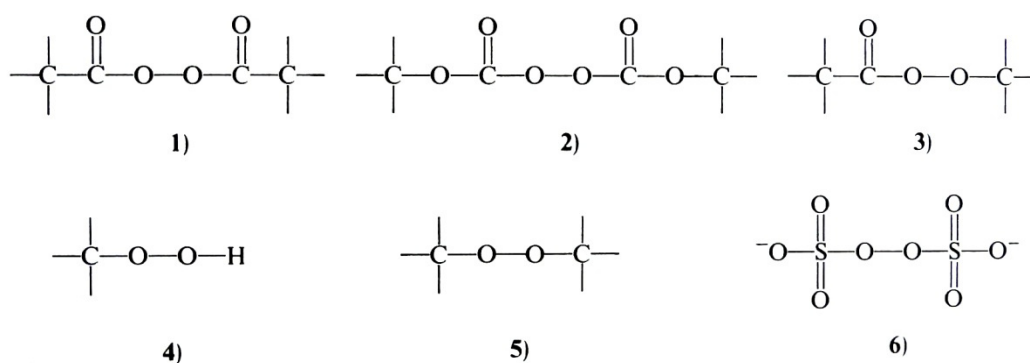
Rysunek 4. Rozpad AIBN na rodniki i produkty uboczne [24].

Rekombinacja rodników w następstwie efektu klatkowego wytwarza dużą ilość produktów ubocznych (Rysunek 4). Głównym produktem takiej rekombinacji jest ketenoimina [25], która jest termicznie niestabilna i rozpada się na rodniki cyjanoizopropylowe z szybkością podobną do rozpadu AIBN [26]. Niereaktywnym podczas polimeryzacji związkiem powstającym w reakcji rekombinacji jest tetrametylosukcynodinitryl, który jest toksyczny i musi być usuwany z gotowego polimeru mającego później kontakt z żywnością [27]. Innym niepożądanym związkiem po rozpadzie AIBN jest metakrylonitryl (MAN), który łatwo

kopolimeryzuje [28]. Kopolimer MAN osłabia termiczną stabilność polimerów. W polistyrenie domieszka grup MAN jest słabym ogniwem łańcucha polimerowego i powoduje szybsze jego zrywanie podczas termicznej degradacji [29].

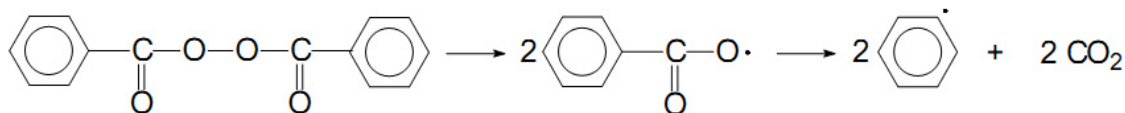
Podazotyny będące alkilowymi estrami kwasu podazotynowego (HON=NOH), są niskotemperaturowymi źródłami rodników alkoksylowych i acylowych [30]. Mają większą wydajność tworzenia rodników niż dialkylodiazeny [31]. Jednak nie są używane powszechnie w przemyśle, tylko w zastosowaniach laboratoryjnych jako źródło rodników t-butylowych i kumylowych powstających w reakcji $\text{Me}_3\text{CON}=\text{NOCMe}_3 \rightarrow 2 \text{Me}_3\text{CO}\cdot + \text{N}_2$.

b) **Nadtlenki** są najszerszą grupą używanych inicjatorów (Rysunek 5). Rozpadają się pod wpływem ciepła, światła i mogą być użyte jako składnik układów redoks. Wytworzenie rodników następuje przez jednocząsteczkowy homolityczny rozpad słabego wiązania O-O. Mogą przy tym powstać różne formy, które nie zamieniają się w rodniki i obniżają efektywność inicjatora [32].



Rysunek 5. Schemat budowy cząsteczkowej inicjatorów nadtlenkowych: 1) nadtlenki diacylowe, 2) nadtlenodiwęglany dialkylowe, 3) nadestry, 4) wodoronadtlenki alkilowe, 5) nadtlenki dialkylowe, 6) nadtlenki nieorganiczne.

Nadtlenki diacylowe rozkładają się do rodników acyloksylowych, które mogą dalej uwolnić dwutlenek węgla i wytworzyć rodniki aryłowe lub alkilowe, tak jak w przypadku nadtlenku dibenzoilu (BPO) przedstawionego na Rysunek 6. Rodniki benzoiloksyłowe wytworzone w wyniku fotolizy szybciej tworzą dwutlenek węgla niż te produkowane termicznie [33]. W następstwie fotorozpadu BPO, pękają wiązania C-C oraz O-O [34]. Rezultatem tego jest zwiększona ilość rodników fenylowych i znaczny spadek wydajności inicjatora w następstwie tworzenia benzoesanu fenylu i/lub bifenyłu w efekcie klatkowym [35].



Rysunek 6. Termiczny rozpad BPO [36].

Spośród szerokiej gamy nadtlenków diacylowych, tylko dwa są powszechnie używane: BPO i nadtlenek dodekanoilu (nadtlenek lauroilu, LPO). Niższe nadtenki, np. diacetylu są nietrwałe i trudne do otrzymania w czystym stanie. Dla BPO w obecności reaktywnego monomeru, wytwarzanie rodników benzoiloksylowych przy niskiej konwersji monomeru ma wydajność prawie 100% [37].

Szybkość rozkładu nadtlenków diacylowych silnie zależy nie tylko od podatności na rozkład, ale także od rozpuszczalnika [38]. Głównym problemem w polimeryzacji inicjowanej przez BPO i inne nadtenki diacylowe jest reakcja przeniesienia rodnika na inicjator [39]. Podczas polimeryzacji styrenu inicjowanej przez 0,1M BPO w temperaturze 60°C, wzrost aż 75% łańcuchów jest kończony przez przeniesienie na inicjator lub terminację rodników w przedziale 30-75% konwersji styrenu [40].

Nadtlenodiwęglany dialkilowe pełnią funkcję niskotemperaturowych źródeł rodników alkoksylowych [41]. Najbardziej popularnymi związkami tego typu są diizopropyl i ester dicykloheksylu. Ich wadą jest duża wrażliwość na indukowany rozkład, która wyraźnie zależy od charakteru rozpuszczalnika i stężenia inicjatora [42]. Może to prowadzić do reakcji przeniesienia na inicjator.

Nadestry podczas rozkładu wytwarzają rodniki alkoksyłowe i acylowe z szybkością silnie zależną od ich struktury. Związki nadestrów zawierające trzeciorzędowe alkohole są mniej reaktywne niż nadtenki diacyłowe. Typowymi przedstawicielami omawianej grupy są nadestry kumylowy i *t*-butylowy.

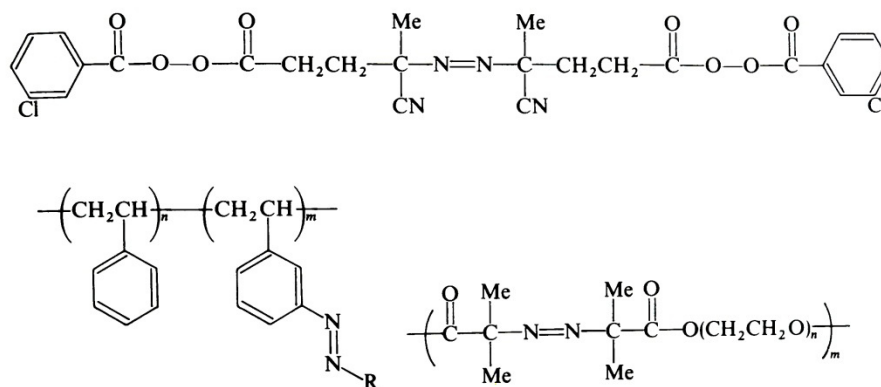
Wodoronadtlenki alkilowe rozkładają się w wysokiej temperaturze na rodniki alkoksyłowe i hydroksylowe [43]. Zwykle używane są wodoronadtlenki kumylowy i *t*-butylowy w połączeniu z innymi inicjatorami podczas redoksowej inicjacji.

Kolejnym źródłem rodników alkoksylowych w wysokotemperaturowym rozkładzie są *nadtlenki dialkilowe*, np. nadtlenek dikulylu, di-*t*-butylu. Z powodu rozpadu na różne nie rodnikowe formy, mają niewielki zastosowanie.

Nadtlenki nieorganiczne takie jak nadtlenek wodoru, nadsiarczany i nadtlenodifosforany mają ograniczoną rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, ale są użyteczne w wodnych roztworach w polimeryzacji heterogenicznej, np. emulsji.

c) **Inicjatory wielofunkcyjne** zbudowane są z dwóch lub większej ilości grup funkcyjnych zdolnych do generowania rodników (Rysunek 7). Stosuje się je do osiągnięcia większej masy cząsteczkowej polimeru, wyższych stopni przereagowania i przypadku kopolimeryzacji szczepionej oraz w kopolimeryzacji w masie (blokowej) [44, 45].

Podział inicjatorów wielofunkcyjnych obejmuje dwa główne typy. Pierwszy, reprezentowany przez nadtlenki azowe, zawiera w cząsteczce trzy termicznie aktywne centra [46]. Drugi typ to związki zawierające ugrupowania azowe i nadtlenkowe, których funkcje generowania rodników oparte są na rozpadzie długich łańcuchów zbudowanych naprzemiennie z grup azowych i nadtlenkowych [47].



Rysunek 7. Struktura inicjatorów wielofunkcyjnych [48].

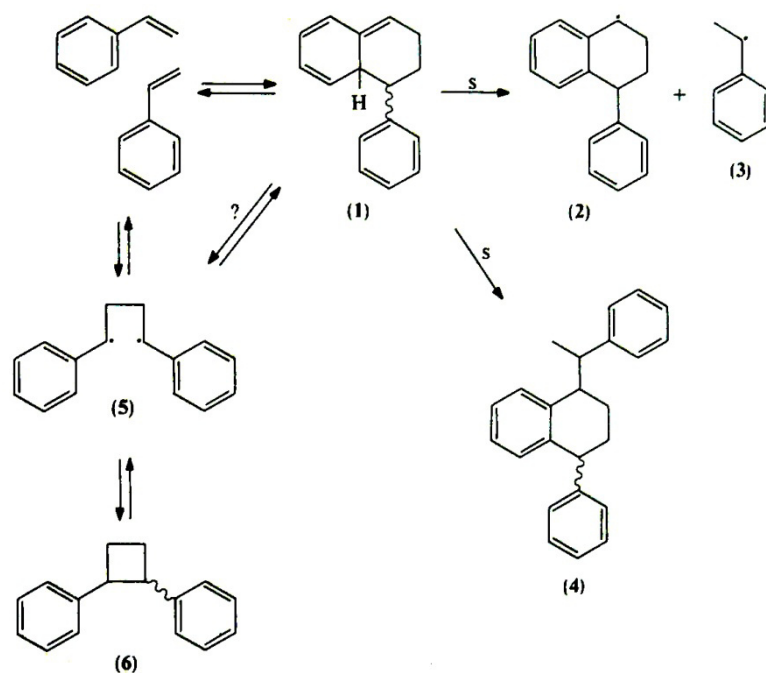
1.2.2 Inicjacja

Proces polimeryzacji zaczyna się od rozpadu cząsteczki inicjatora I na rodniki $R\bullet$ w następującym równaniu: $I \rightarrow 2 R\bullet$, następnie wytworzone rodniki przyłączają się do cząsteczki monomeru M w reakcji addycji: $R\bullet + M \rightarrow P\bullet$, tworząc początek łańcucha polimerowego $P\bullet$ zwanego makrorodnikiem.

Szybkość inicjowania polimeryzacji zależy od właściwości użytego inicjatora, czyli stałej szybkości jego rozkładu i współczynnika wydajności oraz od jego stężenia. Stała szybkości reakcji inicjowania jest w przybliżeniu równa stałej szybkości rozkładu inicjatora w przypadku braku kontroli przez dyfuzję rodnika do monomeru. Współczynnik sprawności inicjatora zależy od budowy rodnika, reaktywności i stężenia monomeru, rodzaju i czystości użytego rozpuszczalnika, temperatury i lepkości roztworu reakcyjnego (wpływ dyfuzji rodników i efektu klatkowego). Stężenie inicjatora wpływa na czas polimeryzacji i stopień przereagowania monomeru.

Budowa i aktywność rodnika determinuje sposób przyłączania się rodnika do monomeru. W wielu przypadkach biegnie równoległe kilka reakcji addycji. Przyczyną tego zjawiska jest powstawanie rodników o różnej strukturze, a także kilka możliwości przyłączenia rodnika do atomów węgla w monomerze. W polimeryzacji styrenu inicjowanej przez nadtlenuk dibenzoilu w temperaturze 60°C powstaje 5 produktów addycji. Do styrenu przyłączają się rodniki benzoiloksyłowe i fenylowe, jednak przeważa addycja rodników na atom węgla C1. Pierścień aromatyczny także może być atakowany przez rodniki, ale takie reakcje są w większości odwracalne, a utworzone addukty nie reagują dalej z monomerem.

Polimeryzacja może nastąpić także w następstwie inicjacji termicznej bez dodatku inicjatora. Rodniki tworzą się w reakcji między cząsteczkami monomeru i polimeryzacja następuje tylko przy udziale energii cieplej. W ten sposób polimeryzują tylko nieliczne monomery, np. styren i jego pochodne, metakrylan metylu.



Rysunek 8. Mechanizm tworzenia rodników w termicznej polimeryzacji styrenu [49].

Czysty styren polimeryzuje według mechanizmu termicznego w 100°C z szybkością 2% konwersji monomeru na godzinę [50]. W temperaturze 180°C w czasie około 40 minut przereaguje 80% styrenu [51]. Polimeryzacja tą metodą jest związana z powstaniem dimerów i trimerów styrenu pokazanych na Rysunek 8. Rodniki odpowiedzialne za inicjację to 1-fenyletyl (3) i 1-fenyl-1,2,3,4-tetrahydronaftalenyl (2) [52]. Powstają one w wyniku utworzenia dimeru Dielsa-Aldera (1) ze styrenu z przeniesieniem atomu wodoru z utworzonego dimeru do cząsteczki styrenu. Dimer (1) może także dalej przekształcić się w trimer (4) przyłączając dodatkową molekułę styrenu. W całym procesie powstają jeszcze nietrwałe cząsteczki (5) i (6), które nie są zdolne do zainicjowania polimeryzacji.

1.2.3 Propagacja

Wzrost łańcucha (propagacja) polega na stopniowym przyłączaniu kolejnych cząsteczek monomeru M do rosnącego makrorodnika $P_n\bullet + M \rightarrow P_{n+1}\bullet$. W polimeryzacji monomerów z jednym wiązaniem C=C najczęściej powstają izomery pozycyjne typu głowa do ogona. Wysoka regioselektywność addycji monomerów mono- i 1,1-dipodstawionych wynika z mniejszych zawał przestrzennych i lepszej stabilizacji powstających rodników. Większe prawdopodobieństwo powstania struktur

nieregularnych występuje dla polimerów z podstawnikami fluorowymi, które mają małe wymiary i niską zdolność do stabilizacji rodników. Nieregularne struktury powstają częściej w wyższych temperaturach reakcji polimeryzacji.

Szybkość propagacji łańcucha jest równa szybkości zużywania monomeru. Główne czynniki wpływające na stałą szybkości propagacji to reaktywność i budowa monomeru (przeszkody steryczne, wielkość i rodzaj polaryzacji wiązania podwójnego), reaktywność i budowa rodników (w tym sposób przyłączania się cząsteczek monomeru do rodnika) oraz lepkość mieszaniny polimeryzującej.

1.2.4 Przeniesienie aktywności łańcucha i terminacja

Zakończenie wzrostu łańcucha polimeru (jego dezaktywacja) może przebiegać na dwa sposoby. Pierwszy to przeniesienie aktywności łańcucha, a drugi to reakcja terminacji. Przeniesienie łańcucha to reakcja między rosnącym łańcuchem a drugim reagentem, prowadząca do wytworzenia nieaktywnej makrocząsteczki i nowego centrum aktywnego inicjującego powstanie nowego łańcucha. Polega ona na międzycząsteczkowej reakcji terminacji, w której atomu wodoru zostaje odczepiony przez rosnący makrorodnik od monomeru, polimeru, rozpuszczalnika lub inicjatora.

Wymienione reakcje wywierają istotny wpływ na ciężar cząsteczkowy otrzymanych polimerów. Stężenie rodników w układzie nie ulega zmianom. Również szybkość polimeryzacji może nie ulec zmianie, gdy reaktywność nowo powstałych rodników jest podobna do reaktywności podstawionych makrocząsteczek. Istnieje kilka możliwości przeniesienia łańcucha na:

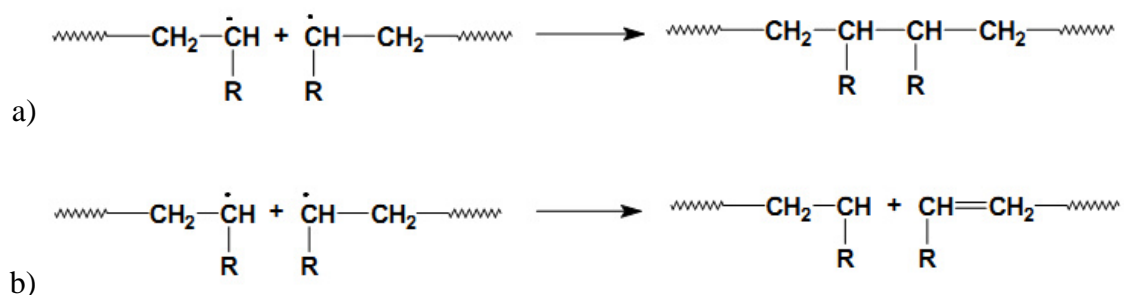
a) monomer w reakcji $P_n\bullet + M \rightarrow P_n + M\bullet$ zachodzi tylko dla kilku monomerów, ponieważ powstały rodnik $M\bullet$ ma małą reaktywność i jest niestabilny. Dla styrenu w temperaturze 60°C stała przeniesienia na monomer jest tak mała, że przeniesienie aktywności łańcucha zdarza się raz na 10^4 - 10^5 kolejnych przyłączeń monomeru.

b) polimer $P_n\bullet + P_m \rightarrow P_n + P_m\bullet$ gdzie atak rodnika polimerowego na nieaktywny już łańcuch może zakończyć się utworzeniem rozgałęzienia. Ten typ reakcji zachodzi najczęściej w późniejszych etapach polimeryzacji, w których stężenie polimeru jest duże.

c) inicjator $P_n\bullet + I_2 \rightarrow P_nI + I\bullet$, jeśli ta reakcja przebiega w zdecydowany sposób, to można ją rozpatrywać jako indukowany rozpad inicjatora, który zostaje wprowadzony jako grupa końcowa do łańcucha polimerowego powodując obniżenie efektywności inicjatora (drugi rodnik z rozpadu może dalej zainicjować nowy łańcuch $I\bullet + M \rightarrow P_1\bullet$). Grupa inicjatorów wykazująca dużą efektywność w tego rodzaju przenoszeniu aktywności łańcucha nazwana jest iniferami [53]. Przykładem takiej substancji jest disiarczek tetrametylotiuramu $Me_2NCSSSCSNMe_2$, który może być używany do produkcji polimerów o małej masie cząsteczkowej ze specjalnymi grupami końcowymi.

d) rozpuszczalnik, zwana jest telomeryzacją, w wyniku której otrzymuje się polimer o bardzo małej masie molowej (telomer) zakończony z obu końców fragmentami rozpuszczalnika pełniącego funkcję przenośnika łańcucha (telogenu).

Zakończenie łańcucha przez terminację może zachodzić według dwóch mechanizmów (Rysunek 9): rekombinacji, czyli łączenia się dwóch makrorodników lub przez dysproporcjonowanie makrorodnika w reakcji, w której następuje przeniesienie atomu wodoru od jednego makrorodnika do drugiego i utworzenie dwóch nieaktywnych cząsteczek, w tym jednej z wiązaniem podwójnym.



Rysunek 9. Mechanizm terminacji w reakcji polimeryzacji styrenu: a) rekombinacja, b) dysproporcjonowanie.

Rekombinacja jest charakterystyczna dla makrorodników mało aktywnych, powstających podczas polimeryzacji monopodstawionych monomerów winylowych ($CH_2=CH-R$). Przeważa ona w przypadku polimeryzacji styrenu [54]. W przypadku rodników powstałych w podczas polimeryzacji 1,1-dipodstawionych monomerów winylowych ($CR_1R_2=CH_2$) stosunek reakcji rekombinacji do dysproporcjonowania zależy od warunków reakcji, np. od temperatury.

Stałe szybkości terminacji łańcucha podlegają zmianie wraz z postępowaniem reakcji. W miarę zwiększania się stopnia konwersji, rośnie lepkość i dyfuzja rodników jest utrudniona, przez co szybkość terminacji maleje oraz wydłuża się czas życia rodników. Długi czas życia rodników zwiększa stężenie centrów aktywnych w układzie i w następstwie tego, po przekroczeniu pewnej wartości konwersji, wyraźnie wzrasta szybkość reakcji polimeryzacji. Jest to tzw. efekt żelu lub efekt Trommsdorfa występujący podczas polimeryzacji prowadzonych bez użycia rozpuszczalnika lub przy dużych stężeniach monomeru. Po osiągnięciu bardzo dużej konwersji, szybkość polimeryzacji wyraźnie maleje, co jest spowodowane zmniejszeniem stężenia monomeru i zmniejszeniem ruchliwości łańcuchów w środowisku o dużej lepkości.

2. Metody polimeryzacji styrenu i jego pochodnych

2.1 Polimeryzacja emulsyjna

Polimeryzacja emulsyjna jest prowadzona w heterogenicznym środowisku składającym się z fazy wodnej, monomeru, emulgatora, inicjatora i ewentualnie innych dodatków [55]. Monomer zostaje zdyspergowany w wodzie za pomocą emulgatora i w wyniku mieszania tworzy kropelki emulsji, tzw. micelle. Kształt micel jest zbliżony do kuli o średnicy 2-10 nm. Pojedyncza micela składa się z 50-150 cząsteczek surfaktanta i nieprzekraczającej tej liczby cząsteczek monomeru. Część hydrofobowa cząsteczki emulgatora jest skierowana do jej wewnętrznej części, a część hydrofilowa w kierunku fazy wodnej. Ponadto w fazie wodnej są zawieszone krople monomeru o średnicach 1-100 μm . Po rozpadzie inicjatora i zapoczątkowaniu polimeryzacji, powstaje nowa faza obejmująca zdyspergowaną zawiesinę cząstek polimeru w wodzie, czyli lateks. Cząsteczki powstałego polimeru są stabilizowane przez surfaktant i mają dużą masę molową. W cząstkach lateksu obecny jest także monomer, aż do jego wyczerpania i tworzący razem z polimerem cząstkę polimerowo-monomerową, która jest głównym miejscem dalszej polimeryzacji monomeru.

Istnieją trzy typy używanych emulgatorów. Pierwszy to elektrostatyczne stabilizatory takie jak mydła kationowe lub anionowe. Drugi obejmuje przestrzenne

stabilizatory polimerowe, np. częściowo zhydrolizowany poli(alkohol winylowy). Ostatni rodzaj to stabilizatory elektrostatyczne, między innymi polielektrolity złożone z dwóch wcześniejszych typów emulgatorów. Typowym surfaktantem anionowym jest dodecylosiarczan(VI) sodu (SDS).

Inicjatorem używanym w polimeryzacji emulsyjnej w wysokich temperaturach może być nadtlenisiasiarczan potasu działający według mechanizmu rodnikowego. W niższych temperaturach stosuje się zwykle inicjatory redoksove, takie jak sole żelaza(II) i wodoronadtlenek kumenu. W zastosowaniach przemysłowych polimeryzacja emulsyjna jest prowadzona w niskich temperaturach, co zapobiega rozgałęzianiu się łańcucha polimerowego.

Pozostałe dodatki do emulsji to np. modyfikatory przenoszące aktywność łańcucha i kontrolujące masę molową polimeru oraz stabilizatory polepszające właściwości emulsji w wyniku oziębiania i ogrzewania podczas transportu i przechowywania.

Tabela 1. Przemiana czasowa składników roztworu podczas polimeryzacji emulsyjnej.

<i>Etap</i>	<i>% konwersji</i>	<i>Micela</i>	<i>Krople monomeru</i>	<i>Ilość cząstek</i>	<i>Rozmiary cząstek</i>	<i>Komentarz</i>
I	0-10	obecne	obecne	wzrasta	wzrastają	etap nukleacji
II	10-40	nieobecne	obecne	stała	wzrastają	stałe stężenie monomeru w cząstkach
III	40-100	nieobecne	nieobecne	stała	nieznacznie maleją	maleje stężenie monomeru w cząstkach

Polimeryzacja w emulsji składa się z trzech podstawowych etapów (Tabela 1) [56]. Podczas pierwszego etapu zachodzą procesy nukleacji, czyli tworzenia reaktywnych cząstek polimerowo-monomerowych stabilizowanych przez emulgator. Liczba tych cząstek zwiększa się i osiąga stałą wartość przy konwersji monomeru około 10%. Micela nie zawierające rodników zanikają i surfaktant pochodzący z tych micel stabilizuje zwiększające się cząstki polimerowo-monomerowe. Szybkość polimeryzacji zwiększa się na skutek wzrostu reaktywnych cząstek.

W drugim etapie obecne są trzy fazy: wodna, cząstki polimerowo-monomerowe (lateks) i krople monomeru. Polimeryzacja zachodzi w cząstkach lateksu, które zachowują stałe stężenie monomeru, ponieważ monomer dyfunduje do nich z kropli monomeru przez fazę wodną. Stężenie reaktywnych cząstek oraz monomeru nie zmienia się i w konsekwencji szybkość polimeryzacji także w przybliżeniu pozostaje stała.

Ostatni etap zaczyna się, gdy zanikają krople monomeru i jego stężenie w cząstkach lateksu zaczyna maleć [57]. Prowadzi to do zmniejszenia się szybkości polimeryzacji. Wymiary cząstek mogą nieznacznie zmaleć na skutek zaniku monomeru, który ma właściwości spęczniające polimer. Pozostają dwie fazy: wodna z niewielką ilością rozpuszczonego monomeru oraz polimerowa (lateks).

Omawiany metoda polimeryzacji ma liczne zalety. Wytwarzane ciepło w egzotermicznej reakcji polimeryzacji jest łatwo odbierane przez wodę i równomiernie rozprowadzane w reaktorze. Szybkość polimeryzacji jest dużo większa niż w procesie blokowym. Wytworzony polimer ma dużą masę cząsteczkową, którą można łatwo kontrolować przez dodatek związków przenoszących aktywność łańcucha. Polimer w formie lateksu jest praktyczny w zastosowaniu przemysłowym, np. jako półprodukt do produkcji farb. Proces otrzymywania lateksu jest oparty na wodzie jako rozpuszczalniku, co jest korzystne dla środowiska naturalnego i bezpieczniejsze od łatwopalnych rozpuszczalników organicznych. Wadą opisywanej metody jest zanieczyszczenie gotowego polimeru surfaktantami i produktami rozkładu inicjatorów, które są drogie lub niemożliwe do oddzielenia.

2.2 Polimeryzacja w masie

Polimeryzacja w fazie ciekłej, zwana także polimeryzacją w masie, przebiega w środowisku monomeru, w którym rozpuszcza się powstający polimer. Inicjator dodawany do monomeru zwykle rozpuszcza się w nim (proces homogeniczny), w przeciwnym wypadku dysperguje się go w monomerze lub wprowadza do środowiska reakcyjnego na nośniku (proces heterogeniczny). Gdy powstający polimer nie rozpuszcza się w monomerze i wytrąca się, to mamy do czynienia z polimeryzacją strąceniową.

Po osiągnięciu dużego stopnia przereagowania, w trakcie polimeryzacji w masie, następuje żelowanie roztworu polimeru w monomerze [58]. Szybki wzrost lepkości mieszaniny wiąże się z przyspieszeniem polimeryzacji w wyniku zmniejszenia dyfuzji reaktywnych cząstek. Terminacja łańcucha przez rekombinację i dysproporcjonowanie rodników jest utrudniona. Szybko wzrastająca lepkość w końcowym etapie polimeryzacji, to efekt Trommsdorfa. Otrzymany polimer ma dużą masę molową i charakteryzuje się szeroką polidispersją.

Ze względu na żelowanie mieszaniny, przemysłową polimeryzację prowadzi się w dwóch etapach. Pierwszy etap zwany prepolimeryzacją prowadzi do otrzymania roztworu polimeru o określonej lepkości. W drugim etapie otrzymany roztwór przelewa się do form i w nich dalej biegnie proces polimeryzacji. Polimeryzacja styrenu tą metodą polega na przesłaniu prepolimeru do reaktorów w kształcie wieży lub bębnow. W metodzie wieżowej przechodzi on w ciągu około 30 godzin przez kilka stref grzejnych o wzrastającej temperaturze od 90 do 210°C. Gotowy polimer jest odbierany u dołu wieży. Metoda bębnowa polega na polimeryzacji prepolimeru na obracających się walcach o temperaturze około 200°C. Walce znajdują się w szczelnych obudowach, a proces odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób odparowuje większa część styrenu, który jest zawracany do procesu. Pozostały polistyren jest zbierany z walców i granulowany.

Zaletą polimeryzacji w masie jest możliwość otrzymania polimeru o dużej czystości i zwiększonej masie molowej (pod warunkiem prowadzenia procesu w niskiej temperaturze, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury reakcji zmniejsza się masa molowa polimeru). Wadami są duża lepkość mieszaniny reakcyjnej, która utrudnia

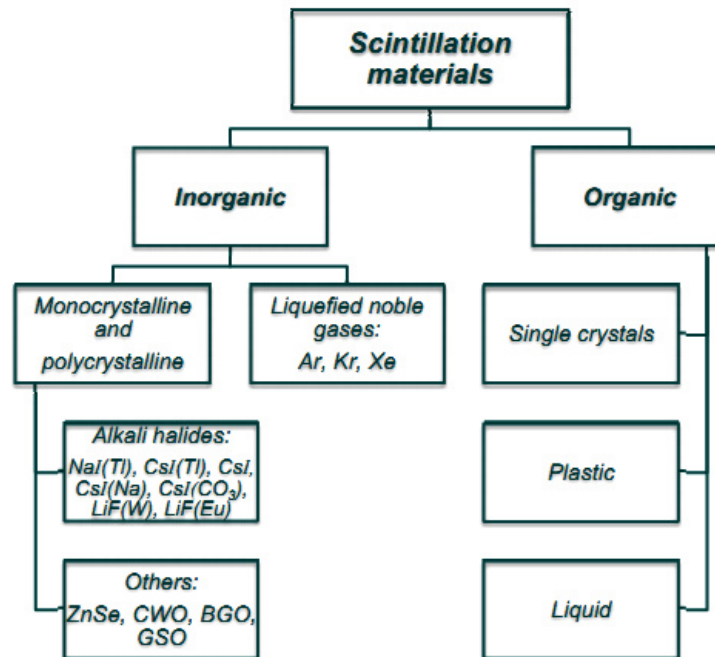
odbiór ciepła. Powstają obszary miejscowego przegrzania, nierówny rozkład temperatury powoduje różną szybkość polimeryzacji i w konsekwencji powstają naprężenia wewnętrzne i mikropęknięcia polimeru, tzw. srebrzenie. Przegrzanie powoduje parowanie monomeru i powstawanie pęcherzy w bloku polimeru. Kontrola wymienionych parametrów jest trudna.

3. Scyntylatory polimerowe

Zamiana części energii przechodzących przez materiał wysokoenergetycznych cząstek lub promieniowania na światło (fotony) może posłużyć do wykrywania i rozróżniania cząstek oraz określenia ich energii. W związku z tym użycie materiałów scyntylacyjnych jako detektorów promieniowania może znaleźć szerokie zastosowanie w dziedzinach takich jak obrazowanie medyczne czy fizyka cząstek wysokoenergetycznych. Fotony wyemitowane w takich detektorach muszą być przesłane przez włókna światłowodowe do fotoczułych urządzeń, takich jak fotopowielacze w celu ich zebrania i przetworzenia na sygnał elektryczny.

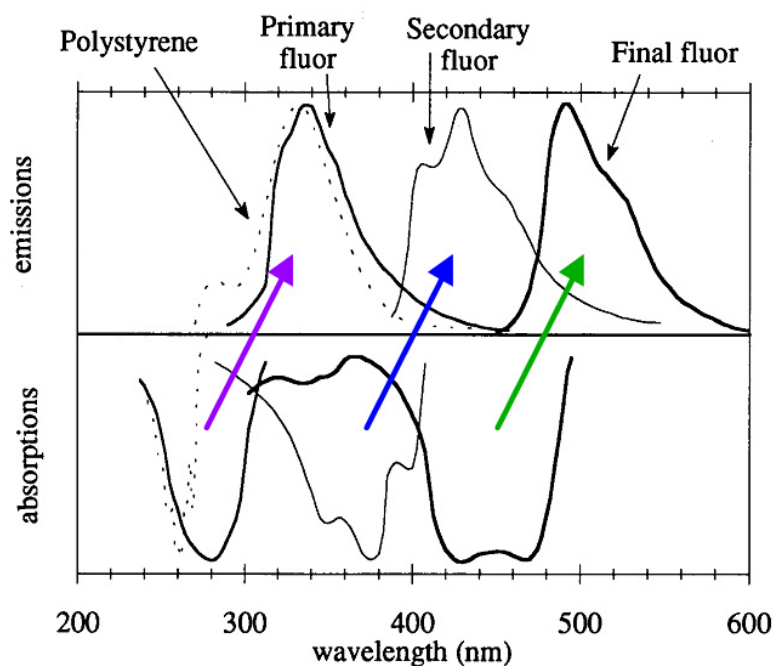
Scyntylatory to materiały, w których duża część energii powstałej ze zderzeń przelatujących cząstek lub promieniowania jest absorbowana i zamieniana na fotony o energiach z zakresu promieniowania widzialnego lub ultrafioletu (scyntyłacja), które później mogą być skonwertowane na sygnał elektryczny [59]. Otrzymany sygnał elektryczny zawiera wiele użytecznych informacji [60]. Najczęściej wykorzystywane cechy sygnału to jego proporcjonalność do zaabsorbowanej energii – po przekroczeniu pewnej wartości minimalnej energii, większość scyntylatorów zachowuje liniową odpowiedź na pochłoniętą dawkę energii wzbudzającej molekuły scyntylatora. Szybki czas odpowiedzi to istotna zaleta omawianych detektorów. Typowe wartości to nanosekundy, które pozwalają konstruować detektory o dużej rozdzielczości. Technika analizy kształtów wykresu powstałego przez zarejestrowanie błysku świetlnego pozwala na rozróżnianie wysokoenergetycznych cząstek, które oddziałują z materią w różnych sposób ze względu na siłę jonizacji. Dobry scyntylator powinien mieć wysoką wydajność konwersji absorbowanej energii do emitowanych fotonów. Powinien być także transparentny dla wytworzonych przez siebie błysków światła (z możliwością

jego przekazania do detektora) oraz długość fali przez niego emitowana powinna być dopasowana do zakresu czułości stosowanego fotopowielacza.



Rysunek 10. Podział scyntylatorów [61].

Istnieje wiele typów scyntylatorów (Rysunek 10), dzielą się one na organiczne i nieorganiczne. Do grupy nieorganicznych zaliczamy materiały mono- i polikrystaliczne zbudowane z domieszkowanych halogenków metali alkalicznych lub soli metali przejściowych oraz ciekłe gazy szlachetne. W skład grupy scyntylatorów organicznych wchodzi monokryształy związków organicznych (np. antracenu), ciekłe roztwory organicznych związków wykazujących zjawisko scyntylacji oraz scyntylatory polimerowe. Ostatnia grupa scyntylatorów, czyli te oparte na polimerach, są przedmiotem badań niniejszej pracy.

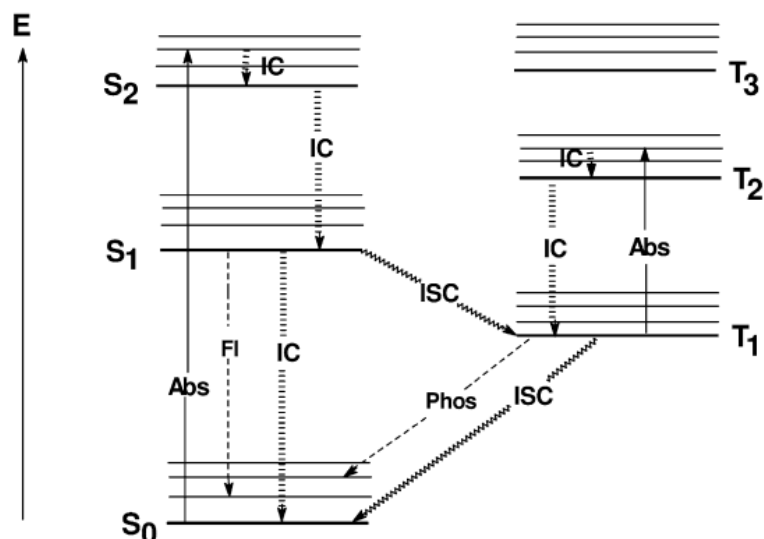


Rysunek 11. Mechanizm przekazywania energii w polimerowych scyntylatorach [62].

Scyntylatory polimerowe zawierają w swoim składzie cząsteczki z aromatycznymi ugrupowaniami (np. pierścienie benzenowe ze zdelokalizowanymi elektronami π) rozpuszczone w stałym polimerze. Najczęściej używanymi polimerami są polistyren (PS), poliwinylotoluen (PVT) i poli(metakrylan metylu) (PMMA). Wybrane związki scyntylujące to antracen, 2,5-difenyloksazol (PPO) i p-terfenyl (PPP).

Ugrupowania aromatyczne polimeru przekazują zaabsorbowaną od promieniowania jonizującego energię do pierwszego dodatku, który emituje ją w postaci promieniowania UV. Drugi dodatek to tzw. wavelength shifter. Jego funkcją jest przesunięcie maksimum emisji pierwszego dodatku z zakresu UV w kierunku promieniowania widzialnego o długości fali dostosowanej do używanego fotopowielacza w układzie pomiarowym (Rysunek 11). Pasma absorpcji wavelength shiftera musi pokrywać się z pasmem emisyjnym pierwszego dodatku (wtedy zachodzi wydajne przekazywanie energii w układzie scyntylatora). Wavelength shifter najczęściej stosowany to 1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen (POPOP) i 1,4-bis(2-metylostyrylo)benzen (bis-MSB).

Właściwości i widma wybranych związków użytych do syntezy scyntylatorów znajdują się w dodatkach A i B na końcu pracy.



Rysunek 12. Diagram Jabłońskiego. Wyjaśnienia skrótów: E: energia, Abs: absorpcja, Fl: fluorescencja, Phos: fosforescencja, IC: konwersja wewnętrzna, ISC: przejście międzysystemowe, S₀: stan singletowy podstawowy, S₁, S₂: stany singletowe wzbudzone, T₁-T₃: stany trypletowe [63].

Mechanizm scyntylacji opiera się na wzbudzeniu organicznych cząsteczek ze stanu podstawowego, a następnie emisji nadmiaru energii poprzez luminescencję (fluorescencję lub fosforescencję przedstawioną na Rysunek 12). Fluorescencja zachodzi w czasie rzędu kilku nanosekund, a fosforescencja w czasie od mikrosekund do milisekund. W praktyce tylko fluorescencja o szybkiej emisji błysku światła jest użyteczna w detekcji promieniowania jonizującego, natomiast występująca fosforescencja powoduje niekorzystną poświatę.

Scyntylatory polimerowe charakteryzują się bardzo szybkim czasem odpowiedzi rzędu 2-3 nanosekund. Ich główną zaletą jest możliwość produkcji różnorodnych kształtów i rozmiarów dostosowanych do konkretnego zastosowania. Otrzymane bloki scyntylatora można łatwo obrabiać mechanicznie do pożądanych wymiarów. Najczęściej produkowane są prostokątne płyty, bloki, cylindry, a także cienkie błonki. Wykorzystując zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia światła w formach wykonanych z polimerów, można wyprodukować światłowody przekazujące wytworzone fotony z detektora do fotopowielacza. Poprzez zastosowanie wielu substancji scyntylujących, można otrzymać scyntylatory o bardzo szerokim przedziale czasów odpowiedzi i maksimum emisji. Produkcja omawianych polimerowych detektorów jest tańsza niż wytwarzanie nieorganicznych kryształów.

Wszystkie organiczne scyntylatory mają małą gęstość i niskie liczby atomowe zawartych w nich składników, w związku z tym posiadają niską absorpcję

wysokoenergetycznego promieniowania gamma i rentgenowskiego. Tylko niewielka ilość energii przenikających scyntylator kwantów gamma jest zamieniana na wykrywalne fotony. Problem ten można rozwiązać, wprowadzając do scyntylatora cząsteczki związków o wysokich liczbach atomowych, np. ołowiu czy metali z grupy lantanowców (cer). Wysoka zawartość atomów wodoru w scyntylatorach opartych na bazie polimerów powoduje dużą czułość na szybkie neutrony. Większość scyntylatorów największą wydajność w wykrywaniu ma w stosunku do strumienia elektronów.

Powierzchnia polimerowych scyntylatorów jest łatwo atakowana przez popularne organiczne rozpuszczalniki aromatyczne i aceton, natomiast jest odporna na wodę i niższe alkohole. Również pot z dłoni może zostawiać nieusuwalne ślady na ich powierzchni, dlatego należy nosić rękawiczki w trakcie pracy. Wraz z upływem czasu wydajność scyntylatorów spada [64], przyczyną tego jest starzenie się polimeru i jego uszkodzenia przez promieniowanie. Na powierzchni mogą pojawiać się pęknięcia oraz zmętnienie w objętości bloku, które pogarszają właściwości optyczne.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

4. Wykaz użytych odczynników i sprzętu

W Tabeli 2. znajduje się zestawienie odczynników chemicznych użytych podczas pracy laboratoryjnej wraz z ich opisem.

Tabela 2. Zestawienie użytych odczynników

Nazwa	Nr CAS	Masa molowa [g/mol]	Wytwórca / Uwagi
<i>inicjatory polimeryzacji</i>			
AIBN	78-67-1	164,21	Sigma-Aldrich
BPO	94-36-0	242,23	Ciech S.A.
<i>monomery</i>			
styren	100-42-5	104,15	Synthos S.A., stabilizowany
winylotoluen	25013-15-4	118,18	Sigma-Aldrich, 99%, mieszanina izomerów*, stabilizowany 4-TBC**
<i>monomer sieciujący</i>			
DVB	1321-74-0	130,18	Sigma-Aldrich, 80% roztwór, stabilizowany 4-TBC**
<i>gaz obojętny</i>			
argon 4,6	7440-37-1		Messer, 99,996%
<i>scyntylatory</i>			
antracen	120-12-7	178,24	POCH S.A.
PPO	92-71-7	221,26	Sigma-Aldrich, ≥99%
PPP	92-94-4	230,31	Sigma-Aldrich, ≥99%
<i>wavelength shifter</i>			
Bis-MSB	13280-61-0	310,43	Sigma-Aldrich, ≥99%
POPOP	1806-34-4	364,4	Sigma-Aldrich
<i>składniki do emulsji</i>			
aceton	67-64-1	58,08	POCH S.A., ≥99,5%
cykloheksan	110-82-7	84,16	Lach-Ner
heksan-1-ol	111-27-3	102,17	Sigma-Aldrich, 98%
Na ₂ S • 9H ₂ O	1313-84-4	240,18	POCH S.A.
Pb(NO ₃) ₂	10099-74-8	331,21	POCH S.A.
Triton X-100	9002-93-1	646,37	POCH S.A.
woda dejonizowana	7732-18-5	18,02	POCH S.A.

* 60% meta, 40% para i <1% orto

** 4-TBC = 4-tert-butyloocatechol, zawartość ≤ 50 ppm

Poniżej znajduje się spis urządzeń i sprzętu laboratoryjnego wykorzystanych w trakcie badań:

- waga techniczna firmy Radwag, model WPS 1200/C/1; dokładność ± 10 mg
- waga analityczna firmy Radwag, model AS 310/X; dokładność $\pm 0,1$ mg
- mieszadło magnetyczne z grzaniem firmy IKA, model Yellow Line MAG HS 7
- suszarka laboratoryjna z wymuszonym obiegiem powietrza firmy BMT, model Venticell 55 Standard line
- wirówka laboratoryjna firmy Thermo Scientific, model Heraeus Megafuge 40R Centrifuge
- pipeta automatyczna firmy HTL o zmiennej pojemności 1-5 ml
- szkło laboratoryjne: naczynka wagowe, szpatułka, zlewki, ampuły szklane, palnik Bunsena.

5. Metody syntezy

Otrzymane w trakcie syntez próbki polimerów i polimerowych scyntylatorów będą oznaczone symbolami ułatwiającymi ich identyfikację w rozdziale z wynikami. Symbole umieszczone są także pod każdym tytułem podrozdziału dotyczącego metod polimeryzacji. Schemat jest następujący:

- litera S na początku symbolu oznacza scyntylator, jej brak oznacza polimer bez dodatków scyntylujących
- skrót PS oznacza polistyren
- skrót PVT oznacza poliwinylotoluen
- litera U oznacza polimer usieciowany
- litera A oznacza dodatek antracenu
- skrót Ce oznacza dodatek CeO_2
- skrót Pb oznacza dodatek PbS
- cyfry oznaczają kolejne metody polimeryzacji opisane w podrozdziałach.

5.1 Reakcje polimeryzacji w masie styrenu i winylotoluenu

5.1.1 Polimeryzacja styrenu – metoda I

PS1

Substraty:

- styren
- 2,2`-dimetylo-2,2`-azodipropiononitryl (AIBN)
- nadtlenek benzoilu (BPO).

Wykonanie:

W naczynku wagowym odważono nadtlenek benzoilu w stosunku molowym do monomeru 1:500 (0,047 g). Naważkę inicjatora przeniesiono do zlewki na 50 ml, do której dodano 15 g styrenu używając pipety automatycznej o zmiennej pojemności (masę styrenu przeliczono na objętość przy gęstości $0,909 \text{ g/cm}^3$). Po rozpuszczeniu inicjatora w monomerze, roztwór przelano do szklanej ampuley, następnie barbotowano go gazem obojętnym (argonem) przez 1 minutę. Ampuleę zamknięto przez zatopienie jej węższego końca w płomieniu palnika Bunsena i umieszczono w łaźni wodnej składającej się ze zlewki z wodą na 400 ml umieszczonej na mieszadło magnetycznym z grzaniem. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 5 godzin. Po zakończeniu reakcji, ampuleę pozostawiono w zlewce z wodą do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej, a następnie rozbito ją i wyjęto polimer.

Polimeryzację wykonano także w wersji z użyciem nadtlenku benzoilu (BPO) jako inicjatora, przy takim samym stężeniu i tych samych parametrach polimeryzacji (temperatura 80°C , czas 5 godzin).

5.1.2 Polimeryzacja styrenu – metoda II

PS2

Substraty:

- styren
- AIBN
- BPO.

Wykonanie:

Przeprowadzono dwie równoległe reakcje polimeryzacji z użyciem AIBN lub BPO w funkcji inicjatora. W naczynkach wagowych odważono inicjatory w stosunku molowym do monomeru 1:1000 (0,0126 g AIBN i 0,0186 g BPO). Naważki inicjatorów przeniesiono do zlewki na 50 ml, do której dodano 8 g. Po rozpuszczeniu inicjatorów w monomerze, roztwory przelano do szklanych ampuł, następnie barbotowano je argonem przez 1 minutę. Ampuły zamknięto przez zatopienie ich węższych końców w płomieniu palnika Bunsena. Tak przygotowane ampuły umieszczono w łaźni piaskowej (zasypano je piaskiem w zlewce na 400 ml) i wstawiono do suszarki laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 3 doby. Po zakończeniu reakcji, wyjęto zlewki z ampułami z suszarki i pozostawiono je do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej, a następnie ampuły rozbito i wyjęto polimer.

5.1.3 Polimeryzacja styrenu – metoda III

PS3

Substraty:

- styren
- polistyren
- BPO.

Wykonanie:

Sporządzono 10% roztwór polistyrenu w styrenie. W tym celu do 18 g styrenu dodano 2 g polistyrenu i pozostawiono mieszaninę na 24 godziny, po czym zmieszano spęczniały polimer. W naczynku wagowym odważono inicjator w stosunku molowym do monomeru 1:1000 (0,0186 g BPO). Naważkę inicjatora rozpuszczono w 1 g styrenu i dodano 7 g 10% roztworu polistyrenu w styrenie. Po zmieszaniu, roztwór przelano do szklanej ampuły, barbotowano argonem przez 1 minutę. Ampułę zamknięto, umieszczono w łaźni piaskowej i wstawiono do suszarki laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 3 doby. Po zakończeniu reakcji, ampułę pozostawiono do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej, a następnie rozbito i wyjęto polimer.

5.1.4 Polimeryzacja winylotoluenu – metoda I

PVT1

Substraty:

- winylotoluen
- AIBN
- BPO.

Wykonanie:

Przeprowadzono cztery równoległe reakcje polimeryzacji z użyciem AIBN lub BPO w stosunkach molowych 1:500 i 1:100 inicjator/monomer. W naczyniach wagowych odważono inicjatory kolejno AIBN 0,0167 g (1:500) i 0,0835 g (1:100), BPO 0,0246 g (1:500) i 0,123 g (1:100). Naważki inicjatorów przeniesiono do zlewek na 50 ml, do których dodano 6 g winylotoluenu (masę winylotoluenu przeliczono na objętość przy gęstości 0,909 g/cm³). Po rozpuszczeniu inicjatorów w monomerze, roztwory przelano do szklanych ampuł, następnie barbotowano argonem przez 1 minutę. Ampuły zamknięto przez zatopienie ich węższego końca w płomieniu palnika Bunsena i umieszczono w łaźni wodnej. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 5 godzin. Po zakończeniu reakcji, ampuły pozostawiono w zlewce z wodą do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej, a następnie rozbito je i wyjęto polimer.

Wykonano także dwie reakcje polimeryzacji z użyciem dwóch inicjatorów jednocześnie: AIBN i BPO w równych ilościach 1:100 oraz 1:500 przy zachowaniu pozostałych warunków polimeryzacji.

5.1.5 Polimeryzacja winylotoluenu – metoda II

PVT2

Substraty:

- winylotoluen
- AIBN
- BPO

Wykonanie:

Przeprowadzono dwie równoległe reakcje polimeryzacji z użyciem AIBN lub BPO w funkcji inicjatora. W naczynkach wagowych odważono inicjatory w stosunku molowym do monomeru 1:1000 (0,011 g AIBN i 0,0164 g BPO). Naważki inicjatorów przeniesiono do zlewki na 50 ml, do których dodano 8 g winylotoluenu (masę winylotoluenu przeliczono na objętość przy gęstości $0,89 \text{ g/cm}^3$). Po rozpuszczeniu inicjatorów w monomerze, roztwory przelano do szklanych ampuł, następnie barbotowano je argonem przez 1 minutę. Ampuły zamknięto przez zatopienie ich węższych końców w płomieniu palnika Bunsena. Tak przygotowane ampuły umieszczono w łaźni piaskowej (zasypano je piaskiem w zlewce na 400 ml) i wstawiono do suszarki laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 3 doby. Po zakończeniu reakcji, wyjęto zlewki z ampułami z suszarki i pozostawiono je do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej, a następnie rozbito ampuły i wyjęto polimer.

5.1.6 Synteza usieciowanego poliwinylotoluenu PVTU

Substraty:

- winylotoluen
- DVB
- BPO

Wykonanie:

Przeprowadzono sześć reakcji polimeryzacji używając BPO w stosunku 1:100 i 1:500 do monomeru oraz sieciownik w stosunku 1:5, 1:10 i 1:25 do monomeru. Odważono po trzy naważki BPO w stosunku molowym do monomeru 1:100 (0,1638 g) oraz 1:500 (0,0327 g), przesypało do sześciu zlewki na 50 ml i dodano winylotoluen w ilości 8 g. Następnie dodano DVB o masach kolejno 2,2 g (1:5), 1,1 g (1:10) i 0,44 g (1:25). Inicjator rozpuszczono w mieszaninie winylotoluenu i DVB, przeniesiono do szklanych ampuł. Roztwór w ampułach barbotowano argonem przez 1 minutę. Ampuły zatopiono używając palnik Bunsena i umieszczono je w łaźni wodnej. Polimeryzację

proszono w temperaturze 80°C przez 5 godzin. Po zakończeniu reakcji ampule w zlewce z wodą powoli chłodzono do temperatury pokojowej, a następnie rozbito je i wyjęto polimer.

5.2 Synteza scyntylatorów polimerowych na bazie PS i PVT

5.2.1 Synteza polistyrenu z dodatkiem antracenu

SPSA

Substraty:

- styren
- AIBN
- antracen.

Wykonanie:

W czterech naczynkach wagowych odważono AIBN w stosunku molowym do monomeru 1:500 (0,0095 g) oraz w czterech innych naczynkach odważono antracen o masach kolejno 0,003 g, 0,015 g, 0,03 g i 0,06 g (w ilości 0,1%, 0,5%, 1% i 2% wagowych w przeliczeniu na gotową próbę). Odważone składniki przesypano do czterech zlewek na 50 ml i dodano styren w ilości odpowiednio 3 g, 2,985 g, 2,97 g i 2,94 g. Inicjator i antracen rozpuszczono w styrenie i przeniesiono do szklanych ampul, roztwór w ampulach barbotowano argonem przez 1 minutę. Ampule zamknięto zatapiając ich węższe końce w płomieniu palnika Bunsena i umieszczono w łaźni wodnej. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 5 godzin. Po zakończeniu reakcji, ampule pozostawiono w zlewce z wodą do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej, a następnie rozbito je i wyjęto polimer.

5.2.2 Synteza usieciowanego polistyrenu z dodatkiem antracenu SPSUA

Substraty:

- styren
- diwinylobenzen (DVB)
- AIBN
- BPO
- antracen.

Wykonanie:

W 3 naczynkach wagowych odważono AIBN w stosunku molowym do monomeru 1:500 (0,0095 g) oraz w trzech innych naczynkach odważono antracen o masie 0,03 g (zawartość w próbkach 1% wagowy). Odważone składniki przesypano do trzech zlewek na 50 ml i dodano styren w ilości 2,97 g. Następnie dodano DVB o masach kolejno 0,094 g, 0,047 g i 0,024 g (stosunek molowy sieciownika do monomeru kolejno 1:50, 1:100, 1:200) Masy DVB zostały przeliczone na objętość przy gęstości $0,914 \text{ g/cm}^3$. Inicjator i antracen rozpuszczono w mieszaninie styrenu i DVB, gotowe roztwory przeniesiono do szklanych ampuł i barbotowano argonem przez 1 minutę. Ampuły zatopiono używając palnika Bunsena i umieszczono je w łaźni wodnej. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 5 godzin. Po zakończeniu reakcji ampuły w zlewce z wodą powoli chłodzono do temperatury pokojowej, a następnie rozbito je i wyjęto polimer.

Polimeryzację powtórzono z użyciem nadtlenu benzoilu (BPO) jako inicjatora. Stosunek molowy inicjator/monomer pozostawiono bez zmian (1:500). Pozostałe parametry także były identyczne.

Kolejną próbę syntezy poprowadzono przy stężeniu AIBN 1:1000 z równoczesnym zwiększeniem ilości DVB, którego dodano w proporcjach do monomeru kolejno 1:15, 1:25, 1:50 i 1:100. Pozostałe parametry pozostawiono niezmiennione.

5.2.3 Synteza scyntylatorów na bazie polistyrenu SPS

Substraty:

- styren
- BPO
- 2,5-difenyloksazol (PPO)
- p-terfenyl (PPP)
- 1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen (POPOP)
- 1,4-bis(2-metylostyrylo)benzen (bis-MSB).

Wykonanie:

Przeprowadzono cztery równoległe reakcje polimeryzacji styrenu z układem dwóch związków: pierwszego dodatku (PPO lub PPP) i wavelenght shiftera (POPOP lub bis-MSB). Skład nadawy polimeryzacyjnej w każdym z przypadków zawierał styren i BPO w proporcji molowej 1:1000 do monomeru oraz dodatek dwóch związków (zawartość w procentach wagowych):

- 1% PPO, 0,02% POPOP
- 1% PPO, 0,02% bis-MSB
- 1% PPP, 0,02% POPOP
- 1% PPP, 0,02% bis-MSB

Naważki inicjatora BPO (0,0186 g), pierwszego dodatku (0,08 g) i wavelenght shiftera (0,0016 g) przeniesiono do zlewki na 50 ml, a następnie dodano 7,92 g styrenu. Po rozpuszczeniu trzech dodanych związków w monomerze, roztwory przelano do szklanych ampuł, następnie barbotowano je argonem przez 1 minutę. Ampuły zamknięto przez zatopienie ich węższych końców w płomieniu palnika Bunsena, umieszczono je w łaźni piaskowej i wstawiono do suszarki laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 3 doby. Po zakończeniu reakcji, wyjęto zlewki z ampułami z suszarki pozostawiając je do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej. W celu wyjęcia polimeru, szklane ampuły rozbito.

5.2.4 Synteza scyntylatorów na bazie poliwinylotoluenu – metoda I SPVT1

Substraty:

- winylotoluen
- BPO
- 2,5-difenyloksazol (PPO)
- p-terfenyl (PPP)
- 1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen (POPOP)
- 1,4-bis(2-metylostyrylo)benzen (bis-MSB).

Wykonanie:

Przeprowadzono cztery równoległe reakcje polimeryzacji winylotoluenu z układem dwóch związków: pierwszego dodatku (PPO lub PPP) i wavelenght shiftera (POPOP lub bis-MSB). Skład nadawy polimeryzacyjnej w każdym z przypadków zawierał winylotoluen i BPO w proporcji molowej 1:1000 do monomeru oraz dodatek dwóch związków (zawartość w procentach wagowych):

- 1% PPO, 0,02% POPOP
- 1% PPO, 0,02% bis-MSB
- 1% PPP, 0,02% POPOP
- 1% PPP, 0,02% bis-MSB.

Naważki inicjatora BPO (0,0164 g), pierwszego dodatku (0,08 g) i wavelenght shiftera (0,0016 g) przeniesiono do zlewki na 50 ml, a następnie dodano 7,92 g winylotoluenu. Po rozpuszczeniu trzech dodanych związków w monomerze, roztwory przelano do szklanych ampuł, następnie barbotowano je argonem przez 1 minutę. Ampuły zamknięto przez zatopienie ich węższych końców w płomieniu palnika Bunsena, umieszczono je w łaźni piaskowej i wstawiono do suszarki laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 3 doby. Po zakończeniu reakcji, wyjęto zlewki z ampułami z suszarki pozostawiając je do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej. W celu wyjęcia polimeru, szklane ampuły rozbito.

Wykonano jeszcze jedną syntezę czterech próbek ze zwiększoną ilością wavelenght shiftera bez zmiany pozostałych składników oraz warunków polimeryzacji. Zawartość związków scyntylujących przedstawiała się następująco (procenty wagowe):

- 1% PPO, 0,1% POPOP
- 1% PPO, 0,1% bis-MSB
- 1% PPP, 0,1% POPOP
- 1% PPP, 0,1% bis-MSB.

5.2.5 Synteza scyntylatorów na bazie poliwinylotoluenu - metoda II SPVT2

Substraty:

- winylotoluen
- BPO
- AIBN
- 2,5-difenyloksazol (PPO)
- 1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen (POPOP).

Wykonanie:

Przeprowadzono cztery równoległe reakcje polimeryzacji winylotoluenu z układem dwóch związków: pierwszego dodatku (PPO) i wavelenght shiftera (POPOP). Skład nadawy polimeryzacyjnej w każdym z przypadków zawierał winylotoluen, inicjator (podano stosunek molowy do monomeru) oraz dodatek dwóch związków (zawartość w procentach wagowych):

- BPO 1:1000, 1% PPO, 0,02% POPOP
- AIBN 1:1000, 1% PPO, 0,02% POPOP
- BPO 1:500, 1% PPO, 0,02% POPOP
- AIBN 1:500, 1% PPO, 0,02% POPOP.

Naważki BPO (0,0243 g, 0,0486 g), AIBN (0,0165 g, 0,033 g), pierwszego dodatku (0,12 g) i wavelenght shiftera (0,0024 g) przeniesiono do zlewek na 50 ml, a następnie dodano 11,88 g winylotoluenu. Po rozpuszczeniu trzech dodanych związków w monomerze, roztwory przelano do szklanych ampuł, następnie

barbotowano je argonem przez 1 minutę. Ampuły zamknięto przez zatopienie ich węższych końców w płomieniu palnika Bunsena, umieszczono je w łaźni piaskowej i wstawiono do suszarki laboratoryjnej. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 90°C przez 20 godzin i w 180°C przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji, suszarkę wyłączono i pozostawiono do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej. Schłodzone ampule wyjęto i rozbito.

5.3 Synteza scyntylatorów polimerowych domieszkowanych związkami metali

5.3.1 Synteza scyntylatora na bazie PVT z dodatkiem CeO₂ SPVTCe

Substraty:

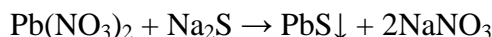
- winylotoluen
- BPO
- 2,5-difenyloksazol (PPO)
- 1,4-bis(2-metylostyrylo)benzen (bis-MSB)
- tlenek ceru(IV) – CeO₂ o nanometrycznych wymiarach ziaren kryształów.

Wykonanie:

Naważki inicjatora BPO 0,0082 g (stosunek molowy 1:2000 BPO do winylotoluenu), pierwszego dodatku PPO 0,08 g (1% wagowy), wavelenght shiftera bis-MSB 0,008 g (0,1% wagowego) i CeO₂ 0,0098 g (w przeliczeniu na 0,1% wagowego metalicznego ceru w próbce) przeniesiono do zlewki na 50 ml, a następnie dodano 7,9 g winylotoluenu. Po rozpuszczeniu trzech dodanych związków w monomerze i zdyspergowaniu CeO₂, roztwór przelano do szklanej ampule, następnie barbotowano ją argonem przez 1 minutę. Ampule zamknięto przez zatopienie jej węższego końca w płomieniu palnika Bunsena, umieszczono w łaźni piaskowej i wstawiono do suszarki laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C przez 2 doby. Po zakończeniu reakcji, wyjęto zlewkę z ampule z suszarki pozostawiając ją do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej. W celu wyjęcia polimeru, rozbito szklaną ampule.

5.3.2 Synteza scyntylatora na bazie PS z dodatkiem PbS SPSPb

W celu zsyntezowania scyntylatora z dodatkiem ołowiu, należało otrzymać cząstki PbS o wymiarach nanometrycznych w zawiesinie styrenu. Siarczek ołowiu(II) można otrzymać w reakcji



Do przeprowadzenia tej reakcji użyto dwóch emulsji zawierających roztwór wodny azotanu(V) ołowiu(II) (pierwsza emulsja) i siarczku sodu (druga emulsja) w fazie olejowej. Po połączeniu obu emulsji, wytrącił się siarczek ołowiu(II).

Każda emulsja składała się z:

- 22% wagowych fazy wodnej - roztwór $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lub Na_2S
- 45% wagowych fazy olejowej - cykloheksan
- 33% wagowych mieszaniny surfaktantu (Triton X-100) i kosurfaktantu (heksanol) w stosunku masowym 2:1.

Substraty do sporządzenia emulsji:

- $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- woda dejonizowana
- Triton X-100
- heksanol
- cykloheksan
- aceton
- styren.

Sporządzenie emulsji:

Naważki użytych soli (1,41 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i 1,025 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) przeniesiono do dwóch zlewek na 100 ml i do każdej zlewki dolano 5,5 g wody dejonizowanej. Po rozpuszczeniu soli, do każdej zlewki dodano 11,25 g cykloheksanu i 8,25 g wcześniej sporządzonej mieszaniny Tritonu X-100 i heksanolu. Całość mieszano do osiągnięcia klarownego lub lekko opalizującego roztworu. W przypadku emulsji z siarczkiem sodu, konieczne było dodanie jeszcze kilku mililitrów cykloheksanu, ponieważ po

zamieszaniu całej mieszaniny z początkowymi proporcjami, wytrącił się biały osad. Otrzymane w ten sposób emulsje połączono w jedną, w której wytrącił się PbS.

Gotową emulsję z PbS przepłukano trójrotnie wodą dejonizowaną (500 ml), dwukrotnie acetonem (50 ml) i jeden raz styrenem (50 ml). Po każdym płukaniu zawiesinę PbS odwirowano na wirówce laboratoryjnej przez 15 minut przy 4000 obrotach/minutę. Ostatecznie otrzymano zawiesinę PbS w styrenie.

Substraty do syntezy scyntylatora:

- zawiesina PbS w styrenie
- BPO
- 2,5-difenyloksazol (PPO)
- p-terfenyl (PPP)
- 1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen (POPOP)
- 1,4-bis(2-metylostyrylo)benzen (bis-MSB).

Przeprowadzono cztery równoległe reakcje polimeryzacji styrenu z układem dwóch związków: pierwszego dodatku (PPO lub PPP) i wavelenght shiftera (POPOP lub bis-MSB). Skład nadawy polimeryzacyjnej w każdym z przypadków zawierał (oprócz styrenu z PbS) BPO w proporcji molowej 1:2000 do monomeru oraz dodatek dwóch związków (zawartość w procentach wagowych):

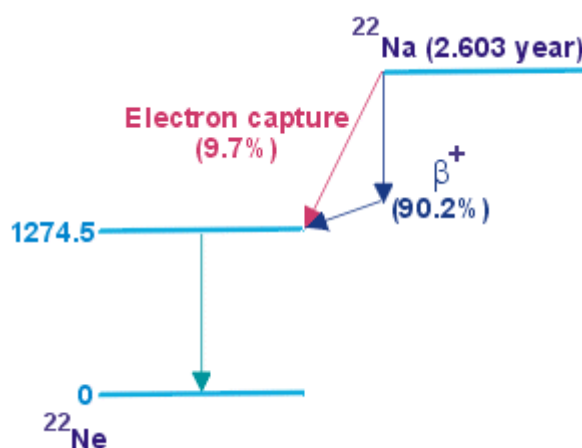
- 1% PPO, 0,02% POPOP,
- 1% PPO, 0,02% POPOP
- 1% PPP, 0,02% bis-MSB
- 1% PPP, 0,02% bis-MSB.

Naważki inicjatora BPO (0,0138 g), pierwszego dodatku (0,12 g) i wavelenght shiftera (0,0024 g) przeniesiono do zlewek na 50 ml, a następnie dodano 11,88 g zawiesiny PbS w styrenie. Po rozpuszczeniu trzech dodanych związków w monomerze, roztwory przelano do szklanych ampuł, następnie barbotowano je argonem przez 1 minutę. Ampuły zamknięto przez zatopienie ich węższych końców w płomieniu palnika Bunsena, umieszczono je w łaźni piaskowej i wstawiono do suszarki laboratoryjnej. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 75°C przez 3 doby. Po zakończeniu reakcji, suszarkę wyłączono i pozostawiono ją do powolnego schłodzenia do temperatury pokojowej. Schłodzone ampuły wyjęto i rozbito.

6. Metodologia pomiarów

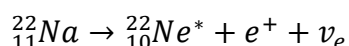
6.1 Izotop ^{22}Na jako źródło kwantów gamma

Wytworzone scyntylatory polimerowe były badane z użyciem źródła promieniowania gamma (izotopu ^{22}Na) o takiej samej energii jak w przypadku rozpadu izotopu ^{18}F stosowanego w pozytonowej emisyjnej tomografii komputerowej.

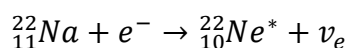


Rysunek 13. Schemat rozpadu izotopu ^{22}Na [65].

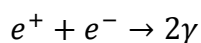
Izotop ^{22}Na posiada czas połowicznego rozpadu rzędu 2,6 roku i może się rozpaść na dwa sposoby schematycznie przedstawione na Rysunek 13. Pierwszy, najbardziej prawdopodobny sposób (90,2%), polega na zamianie protonu w neutron i emisji pozytonu (antyelektronu, e^+) oraz neutrina elektronowego (ν_e) w wyniku rozpadu β^+ z wytworzeniem wzbudzonego atomu neonu 22:



Drugi sposób rozpadu (9,7%) polega na wychwycie elektronu otaczającego jądro przez proton i zamianie go w neutron z emisją neutrina elektronowego:



Emitowany pozyton e^+ (z rozpadu β^+) bardzo szybko anihiluje z elektronem (e^-) otaczającej go materii wytwarzając dwa kwanty gamma (γ) o energiach 511 keV emitowane w dwóch przeciwnych kierunkach pod kątem 180° :



W wyniku rozpadu β^+ i wychwytu elektronu powstaje wzbudzone jądro neonu 22, które w krótkim czasie powraca do stanu podstawowego emitując kwant gamma o energii równej różnicy między poziomem energetycznym wzbudzonym i podstawowym (1274,5 keV).

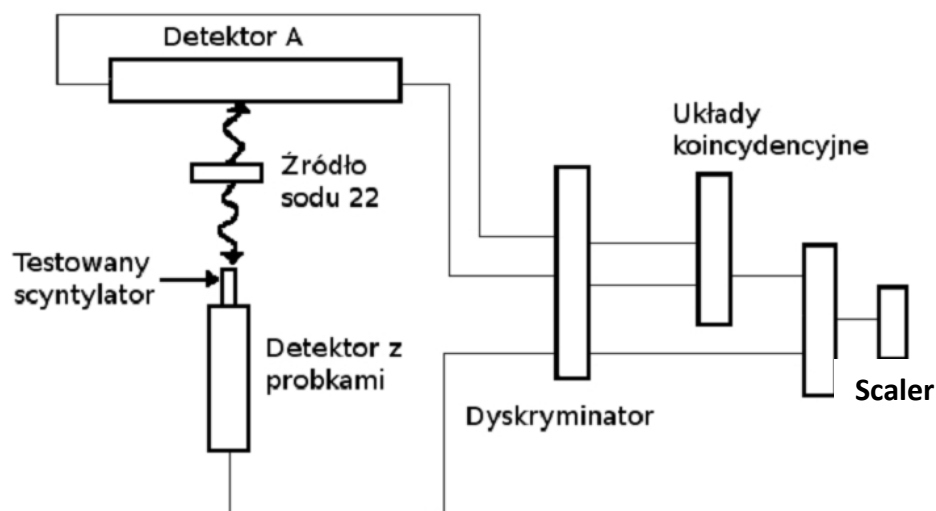
Ostatecznie w przypadku rozpadu izotopu sodu 22 możemy mieć do czynienia z dwoma sytuacjami:

- a) emisją dwóch kwantów gamma w dwóch przeciwnych kierunkach (z anihilacji pozytonu) i jednego kwantu związanego z obniżeniem energii jądra neonu, lub:
- b) emisją jednego kwantu gamma z deekscytacji neonu, gdyż wychwytowi elektronu nie towarzyszy emisja cząstek zdolnych do silnego oddziaływania z materią.

6.2 Budowa układu pomiarowego

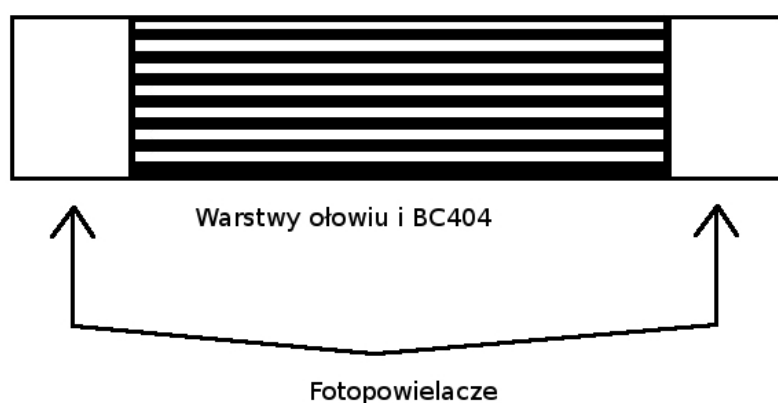
Omawiane powyżej źródło kwantów γ jest jednym ze składników układu pomiarowego oznaczone na Rysunek 14. jako „źródło sodu 22”. Jest ono umieszczone pomiędzy dwoma detektorami. Detektor A pozwala na uzyskanie osobnego sygnału z jego lewej i prawej strony; składa się z warstw komercyjnego polimerowego scyntylatora BC404 i ołowiu, do których z obu stron przyłączone są fotopowielacze (Rysunek 15). Wpadająca do detektora cząstka γ będzie powodować powstawanie błysku światła w paskach scyntylatora (scyntylacja). Paski ołowiu służą zwiększeniu szans na absorpcję cząstek oraz ewentualnemu ich spowolnieniu. Światło jest przetwarzane w fotopowielaczach na sygnał elektryczny. Im bliżej fotopowielacza cząstka uderzy, tym szybciej pojawi się w nim sygnał w porównaniu z fotopowielaczem po drugiej stronie [66].

Detektor z próbkami to fotopowielacz z przytwierdzonym do niego polimerowym scyntylatorem wyprodukowanym w ramach pracy magisterskiej. Działa na podobnej zasadzie jak detektor A, lecz ze względu na małe rozmiary szansa, że foton w nim zareaguje jest mniejsza niż w detektorze A.



Rysunek 14. Schemat układu pomiarowego.

Sygnaly z obu tych detektorów są przekazywane do urządzenia nazywanego dyskryminatorem. Jest to układ elektroniczny, który przetwarza sygnały według prostej operacji. Porównuje on wysokość sygnału przychodzącego z ustaloną wartością. Jeżeli wysokość sygnału jest większa, dyskryminator na swoim wyjściu wytwarza sygnał prostokątny. Progi, czyli minimalna wysokość, jaką musi mieć sygnał, by został zarejestrowany przez dyskryminator, dla sygnałów z detektora A były ustalone na poziomie około 50 mV. Ta wartość jest wyższa od szumów pochodzących od sygnałów termicznych z fotopowielacza. Próg dla detektora z próbkami był zmieniany w celu badania ilości sygnałów w próbce większych od jego kolejnych wartości.



Rysunek 15. Schemat budowy detektora A.

Przed zliczeniem sygnałów należało upewnić się, że pochodzą one z anihilacji pozytonu z elektronem, a nie z innych źródeł odpowiadających za powstawanie szumów, np. wzbudzeń termicznych z fotopowielacza czy promieniowania kosmicznego. Pierwszym krokiem było podłączenie dwóch sygnałów z wyjść dyskryminatora dla detektora A do układu koincydencyjnego. Urządzenie to pozwala na dalsze przesyłanie sygnału prostokątnego w przypadku, gdy na jego wejściach pojawiają się dwa sygnały, które nakładają się na siebie. Jeżeli na wejściu takiego układu pojawi się tylko jeden sygnał (np. ze wzbudzenia termicznego w jednym z fotopowielaczy), to koincydencja nie nastąpi i na wyjściu takiego modułu nie będzie sygnału. Podłączając w ten sposób sygnały z detektora A, upewniono się, że nie powstały one w wyniku przypadkowych zdarzeń w fotopowielaczach.

Następnie krokiem było przetwarzanie informacji uzyskanych z detektorów. Anihilacja pozytonu z elektronem wytwarza dwa kwanty gamma poruszające się w przeciwnych kierunkach. Kwanty te będą oddziaływać z oboma detektorami w prawie tych samych momentach. W związku z tym podłączono do drugiego układu koincydencyjnego sygnał z próbki scyntylicatora i sygnał z układu koincydencyjnego wcześniej opisanego. Na wyjściu takiego układu pojawiał się sygnał tylko, gdy na wejściu był sygnał z detektora z próbkami oraz sygnał z detektora A (po przejściu przez pierwszą koincydencję). Tak otrzymane sygnały zliczano za pomocą ostatniego modułu, który nazywa się Scalerem. Pozwala on mierzyć ilość impulsów pojawiających się w określonym czasie. Dla tego badania wybrano przedział czasu 100 s oraz 3 godziny, i za pomocą scalera zmierzono ilość zliczeń przy zadanym progu dla sygnałów z detektora z próbką scyntylicatora.

7. Wyniki badań

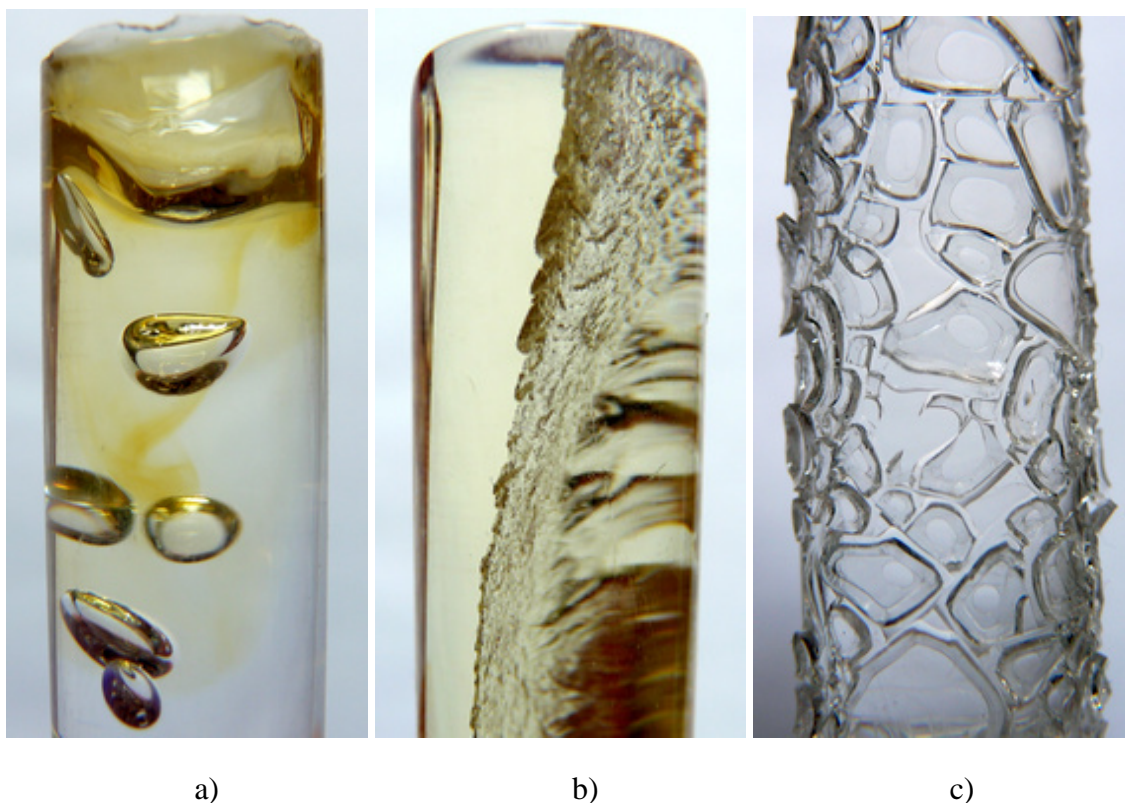
7.1 Defekty optyczne scyntylatorów

Polimeryzacja w masie jest reakcją trudną do kontroli, zwłaszcza w końcowym etapie, gdzie występuje efekt żelu (Trommsdorffa) i odbiór wydzielającego się ciepła jest utrudniony. Powoduje to miejscowe przegrzanie nadawy polimeryzacyjnej i pojawienie się bąbli parującego monomeru (rysunek 17a). Duża ilość bąbli powstaje także przy polimeryzacji ze zwiększoną ilością inicjatora (molowo 1:100 inicjator-monomer). Prowadzenie polimeryzacji w wysokiej temperaturze (180°C) i niewielka obecność tlenu w ampułach spowodowała żółknięcie polimeru (rysunek 17a). Na rysunku 16 zamieszczono fotografie wybranych próbek polimerowych scyntylatorów z widocznymi defektami optycznymi.



Rysunek 16. Wybrane próbki polimerów z defektami optycznymi; od lewej: krystaliczny polistyren, zmętnienie w całej objętości, pęknięcie (srebrzenie), złuszczenie powierzchni, bąble i żółknięcie, krystalizacja polistyrenu, defekt kształtu.

Istotnymi czynnikami wpływającymi na jakość optyczną otrzymanych scyntylatorów był czas polimeryzacji i czas chłodzenia próbek po zakończeniu polimeryzacji. Zbyt szybkie prowadzenie polimeryzacji (5 godzin) skutkowało pojawieniem się tzw. srebrzenia (rysunek 17b), które polega na powstaniu podłużnych pęknięć w bloku polimeru, które spowodowane są dużymi naprężeniami powstającymi przez niejednorodną szybkość polimeryzacji w różnych obszarach bloku. Szybkie chłodzenie bloku polimeru może spowodować samoistne jego pęknięcie.

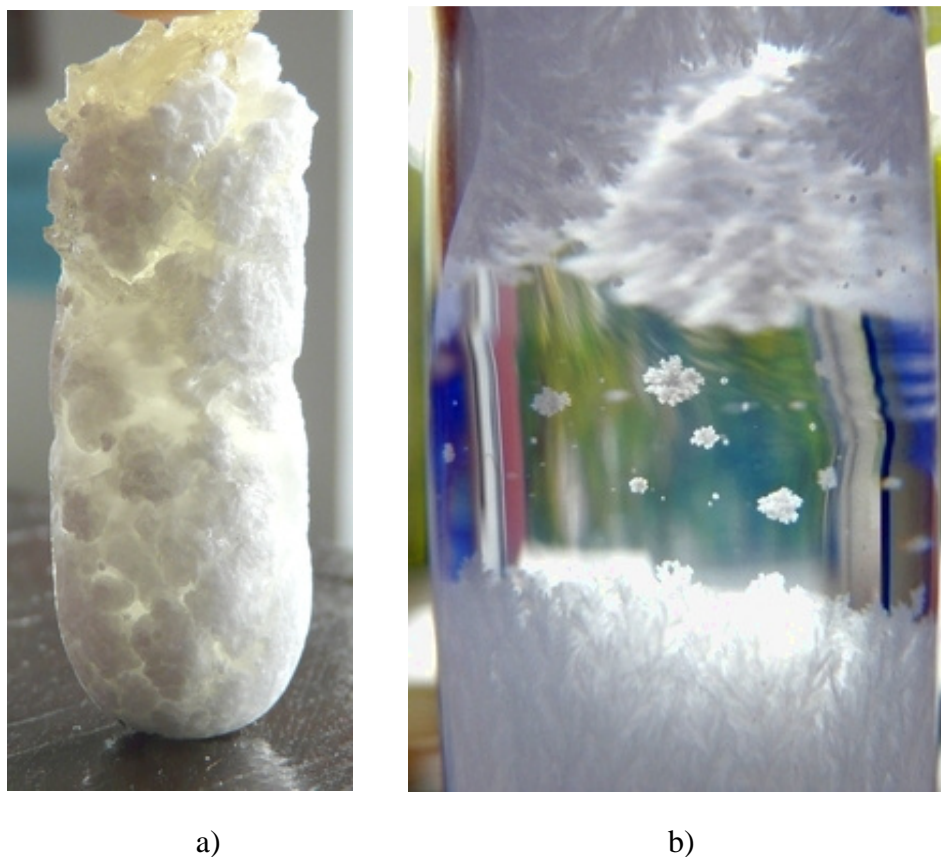


Rysunek 17. Powiększone fotografie próbek z defektami: a) bąble i żółknięcie, b) pęknięcie (srebrzenie), c) łuszczenie powierzchni.

Zbyt duży dodatek monomeru sieciującego DVB (molowo 1:5 lub 1:10 sieciownik-monomer) w syntezie poliwinylotoluenu spowodował łuszczenie się powierzchni (rysunek 17c) i znaczną kontrakcję objętości, w wyniku której próbka odkształciła się. Zmętnienie w całej objętości próbki zaobserwowano dla polimeryzacji roztworu polistyrenu w styrenie.

W wyniku syntezy usieciowanego polistyrenu z dodatkiem antracenu (w przypadku dodatku DVB w stosunku molowym do styrenu 1:100), otrzymano krystaliczny polistyren przedstawiony na rysunku 18a. Krystalizację polistyrenu

zaobserwowano także w przypadku polimeryzacji zawiesiny PbS w styrenie (rysunek 18b). Proces krystalizacji nastąpił po zakończeniu reakcji polimeryzacji.



Rysunek 18. Krystalizacja polistyrenu w próbkach, która nastąpiła w trakcie syntezy (a) i po syntezie (b).

Wszystkie opisane powyżej wady otrzymanych polimerów i scyntylatorów eliminowały je z dalszych badań dotyczących wydajności scyntylatorów przeprowadzonych w Zakładzie Fizyki Jądrowej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Do testów przekazano scyntylatory bez wad optycznych wyprodukowane po zoptymalizowaniu metod polimeryzacji.

7.2 Rezultaty metod polimeryzacji

Wyniki polimeryzacji są opisane w tabeli 3. przy użyciu oznaczeń zaproponowanych w części eksperymentalnej pracy. Spis symboli metod polimeryzacji znajduje się poniżej.

PS1 - polimeryzacja styrenu – metoda I

PS2 - polimeryzacja styrenu – metoda II

PS3 - polimeryzacja styrenu – metoda III

PVT1 - polimeryzacja winylotoluenu – metoda I

PVT2 - polimeryzacja winylotoluenu – metoda II

PVTU - synteza usieciowanego poliwinylotoluenu

SPSA - synteza polistyrenu z dodatkiem antracenu

SPSUA - synteza usieciowanego polistyrenu z dodatkiem antracenu

SPS - synteza scyntylatorów na bazie polistyrenu

SPVT1 - synteza scyntylatorów na bazie poliwinylotoluenu – metoda I

SPVT2 - synteza scyntylatorów na bazie poliwinylotoluenu – metoda II

SPVTCe - synteza scyntylatora na bazie PVT z dodatkiem CeO₂

SPSPb - synteza scyntylatora na bazie PS z dodatkiem PbS.

Poniższe oznaczenia odnoszą się do jakości otrzymanych próbek polimerów i występujących w nich defektów optycznych:

B – bąble

D – deformacja kształtu

K – krystalizacja polimeru

L – łuszczenie powierzchni

O – brak defektów

P – pęknięcie (srebrzenie)

X – otrzymano półpłynną masę

Y – zabarwienie na żółty kolor

Z – zmętnienie w całej objętości.

Przez brak defektów rozumie się jednorodną próbkę w stałym stanie skupienia, przezroczystą i o kształcie walca (wynika to z kształtu użytych ampuł).

Tabela 3. Rezultaty metod polimeryzacji

Metoda	Wynik	Uwagi
PS1	B, P	więcej bąbli wystąpiło w przypadku użycia AIBN
PS2	B	więcej bąbli wystąpiło w przypadku użycia AIBN
PS3	B, Z	
PVT1	B	więcej bąbli wystąpiło w przypadku użycia AIBN
PVT2	B	brak defektów z BPO
PVTU	D, L	brak defektów z DVB 1:25
SPSA	O, X	półpłynne próbki otrzymano przy zawartości antracenu 1 i 2%
SPSUA	B, K, P, X	półpłynne próbki otrzymano przy zawartości DVB 1:100 i 1:200; krystalizacja polistyrenu nastąpiła z DVB 1:100
SPS	O	
SPVT1	O	
SPVT2	B, Y	zabarwienie wystąpiło w górnej części próbki
SPVTCe	Z	
SPSPb	B, K, Y, Z	

Najlepszą metodą polimeryzacji, zarówno dla scyntylatorów opartych na polistyrenie jak i na poliwinylotoluenie, okazała się metoda SPS i SPVT1. W tych dwóch typach polimeryzacji jako inicjator zastosowano BPO, a czas polimeryzacji wynosił 3 doby w temperaturze 80°C.

Zastosowanie AIBN w funkcji inicjatora powodowało pojawienie się większej ilości bąbli w objętości próbki. Dodatek DVB znacząco podnosił prawdopodobieństwo pojawienia się defektów optycznych. Wprowadzenie cząstek związków metali do polimeru spowodowało zmętnienie, a w przypadku PbS także zabarwienie na żółty kolor i krystalizację polimeru. Podwyższenie temperatury skutkowało żółknięciem próbki polimeru w jej górnej części. Krótki czas polimeryzacji (5 godz.) w temperaturze 80°C bez dodatku DVB uniemożliwiał w większości przypadków otrzymania stałej próbki.

7.3 Temperatura zeszklenia polimerów

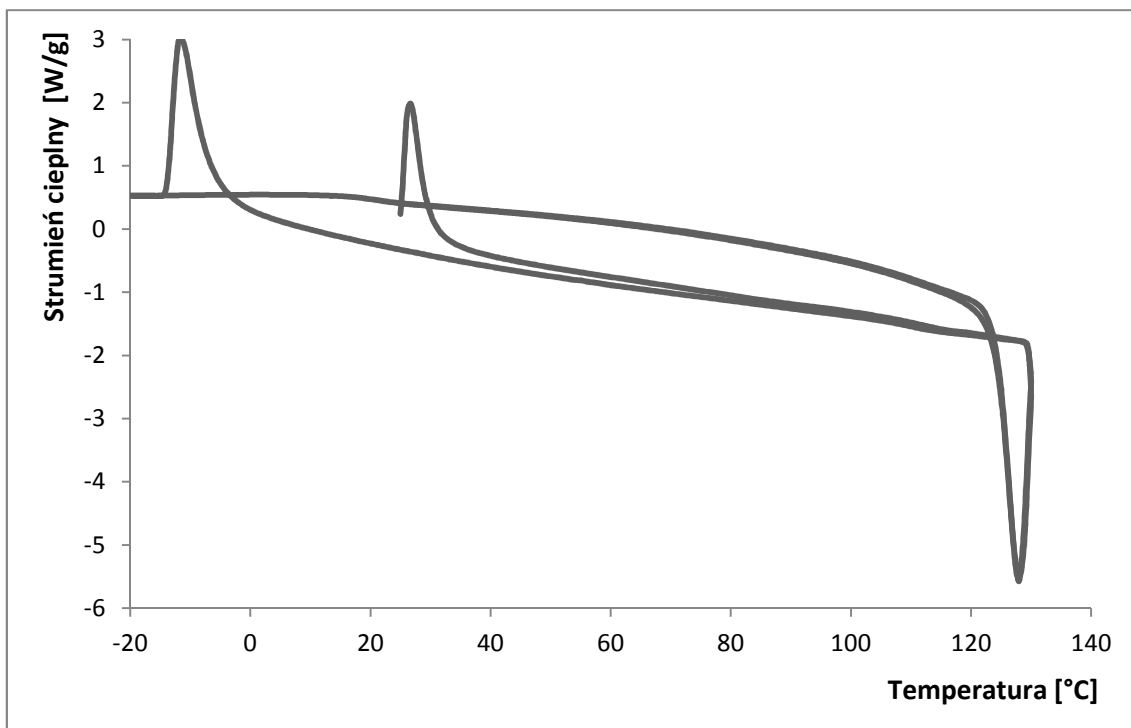
Za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wyznaczono temperatury zeszklenia (T_g) zsyntezowanych polimerów. Użyto metodę przepływu ciepła (*heat flux*). Pomiar odbywał się z wykorzystaniem programu temperaturowego ze zmianą temperatury 20°C/min. Otrzymane termogramy (znormalizowane do masy polimeru) zamieszczono na rysunkach 19-21. Wyznaczone T_g polimerów znajdują się w tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie warunków polimeryzacji wybranych polimerów z wynikami badań DSC.

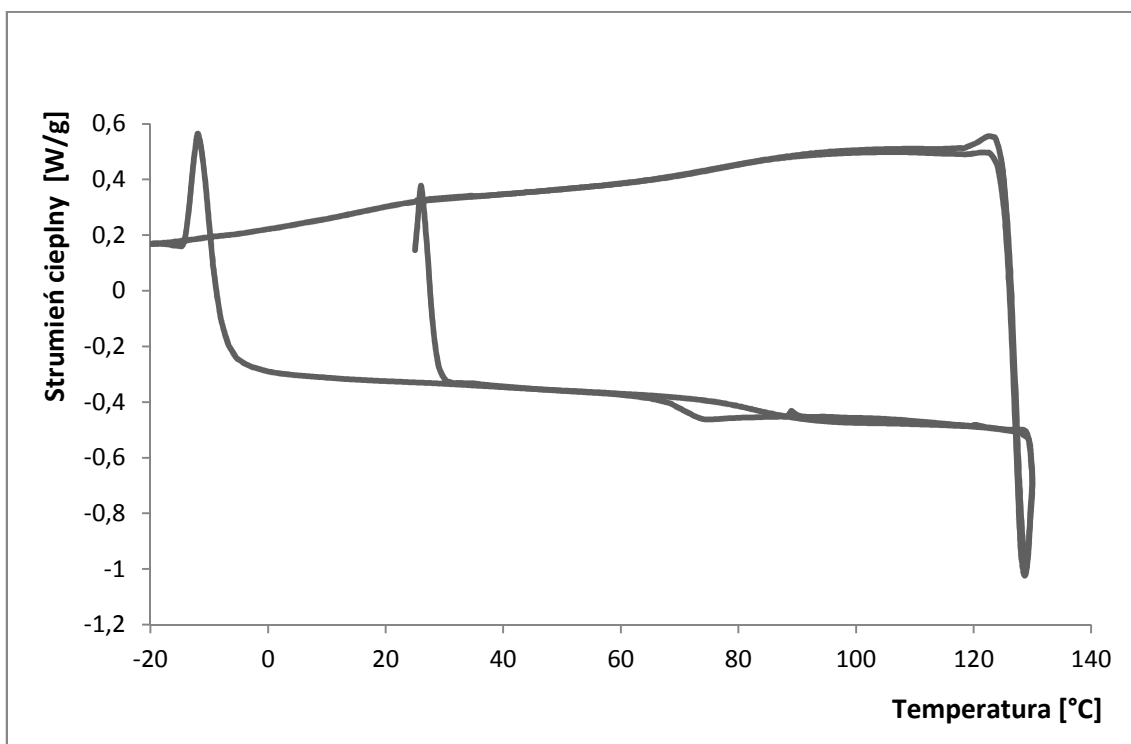
Polimer	Metoda polimeryzacji				T_g [°C]	
	symbol	temperatura [°C]	czas [h]	stosunek molowy inicjator (lub DVB):monomer	wyznaczona	tablicowa [67]
polistyren	PS2	80	72	AIBN 1:1000	110	100
poliwinylotoluen	PVT1	80	5	AIBN 1:500	85	83
poliwinylotoluen usieciowany	PVTU	80	5	BPO 1:500 DVB 1:25	105	-

Usieciowany poliwinylotoluen (zawartość DVB w stosunku molowym 1:25 do monomeru) charakteryzuje się znacznie wyższą temperaturą zeszklenia (105°C) w porównaniu do czystego poliwinylotoluen (85°C) otrzymanego w podobnych warunkach polimeryzacji. Badany polistyren posiada T_g równą 110°C, która jest wyższa niż T_g poliwinylotoluen. Wyznaczona wartość T_g dla poliwinylotoluen jest w przybliżeniu zgodna z wartością tablicową, natomiast dla polistyrenu otrzymano wartość o 10°C wyższą niż tablicowa.

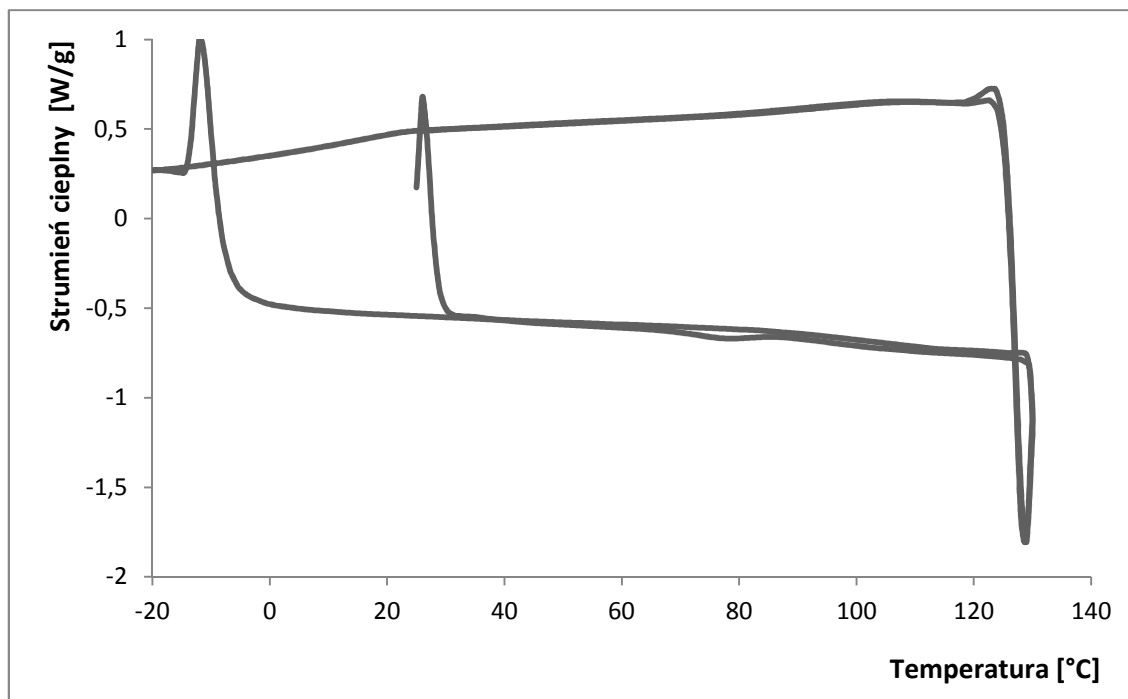
Scyntylatory polimerowe otrzymane powyższymi metodami mogą być eksploatowane do maksymalnej temperatury, jaką jest temperatura zeszklenia. Powyżej tej wartości zachodzi przemiana fazowa powodująca powolne przejście polimeru od stanu szklonego do stanu elastycznego, co skutkuje zmianą właściwości mechanicznych bloku polimeru. Usieciowanie polimeru podnosi wartość temperatury zeszklenia.



Rysunek 19. Termogram DSC polistyrenu.



Rysunek 20. Termogram DSC poliwinylotoluenu.



Rysunek 21. Termogram DSC poliwinyltoluenu usieciowanego.

7.4 Efektywność polimerowych scyntylatorów

Wytworzone próbki polimerowych scyntylatorów były badane w Zakładzie Fizyki Jądrowej Uniwersytetu Jagiellońskiego metodą opisaną we wcześniejszej części pracy. Efektywność zsyntezowanych scyntylatorów porównano do komercyjnych próbek: BC404 i jego odpowiednika NE102A [68]. Wyniki badań znajdują się na rysunkach 22-29.

Pierwsza metoda pomiaru (rysunki 22-28) pozwalała na pomiar ilości sygnałów (wytworzonych przez badany scyntylator w kontakcie ze źródłem promieniowania) w czasie 100 sekund. Pomiar ilości sygnałów odbywał się w koincydencji z drugim detektorem ustawionym powyżej badanej próbki. Na osi rzędnych znajduje się liczba zliczeń (sygnałów), a na osi odciętych wartość progu na dyskryminatorze w mV.

Druga metoda (rysunek 29) pozwalała mierzyć ilość sygnałów pochodzących z oddziaływania promieniowania ze scyntylatorem w czasie 3 godzin. Uzyskane widmo jest widmem pochodzącym od efektu Comptona. Na histogramie znajdują się tylko sygnały, które miały amplitudę wyższą niż 150 mV. Wartość progu na dyskryminatorze

to wysokość sygnałów, powyżej której były one mierzone przez układ detekcyjny. Amplituda sygnału jest proporcjonalna do energii, jaką kwant gamma deponuje w scyntylatorze (energii wybitego elektronu). Koincydencja z detektorem ustawionym naprzeciwko daje pewność, że energia kwantów padających na próbkę wynosi 511 keV. Na osi rzędnych znajduje się liczba zliczeń (sygnałów), a na osi odciętych amplituda w jednostkach umownych.

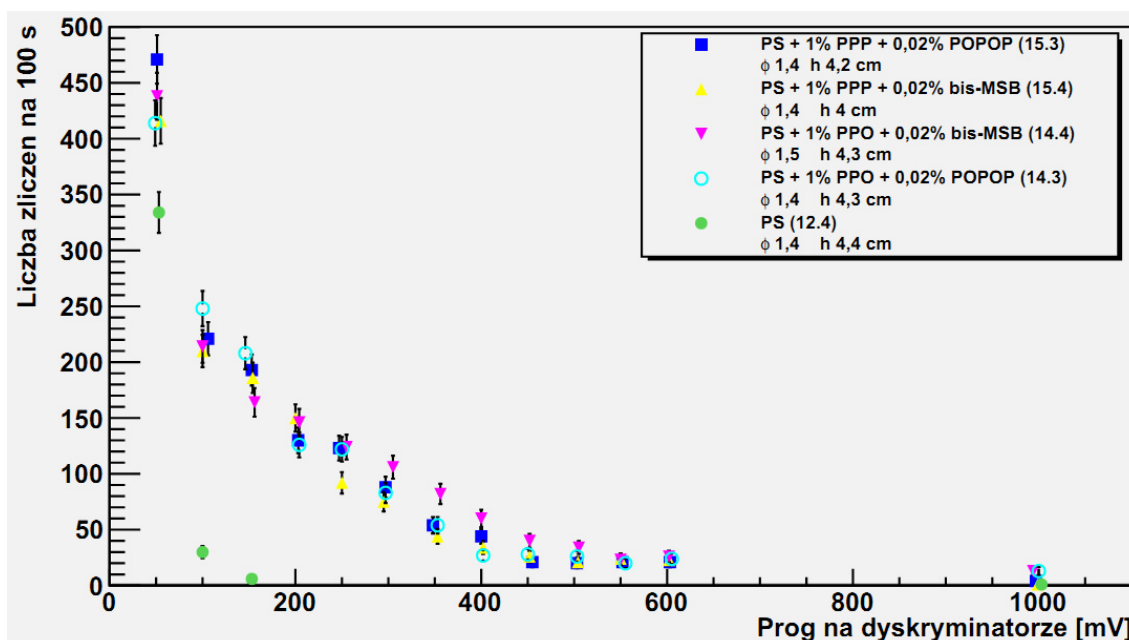
Przekazane do badań próbki zsyntezowanych scyntylatorów były ponumerowane (numery na legendzie wykresów zamieszczonych poniżej) według następującego schematu:

12.2 – poliwinylotoluen otrzymany metodą PVT2

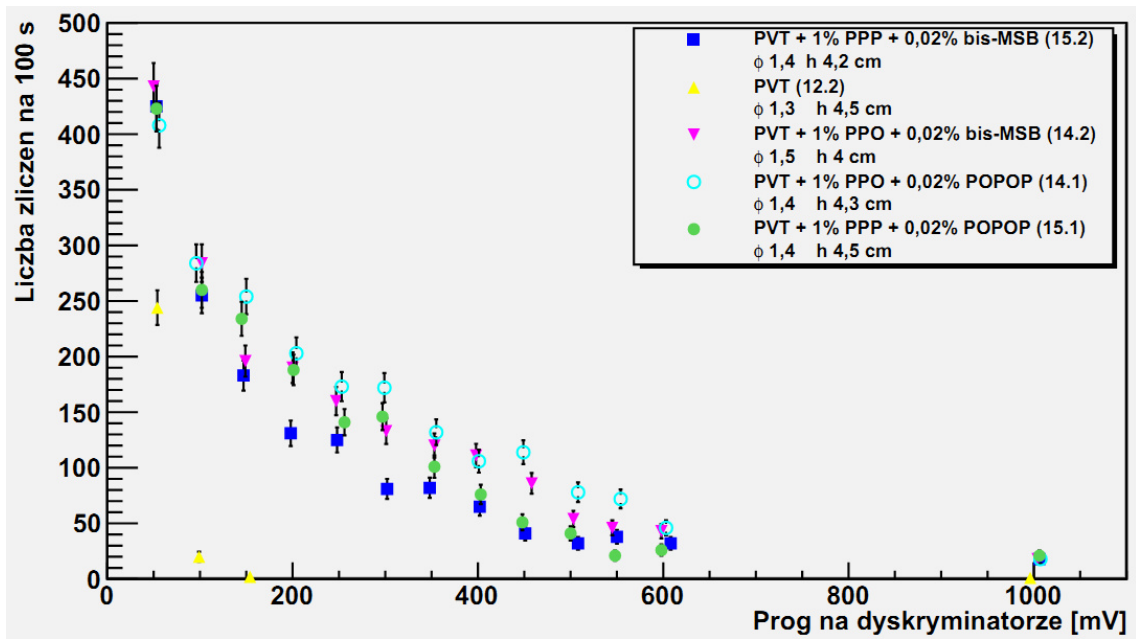
12.4 – polistyren otrzymany metodą PS2

14.1, 14.2, 15.1, 15.2 – scyntylatory otrzymane metodą SPVT1

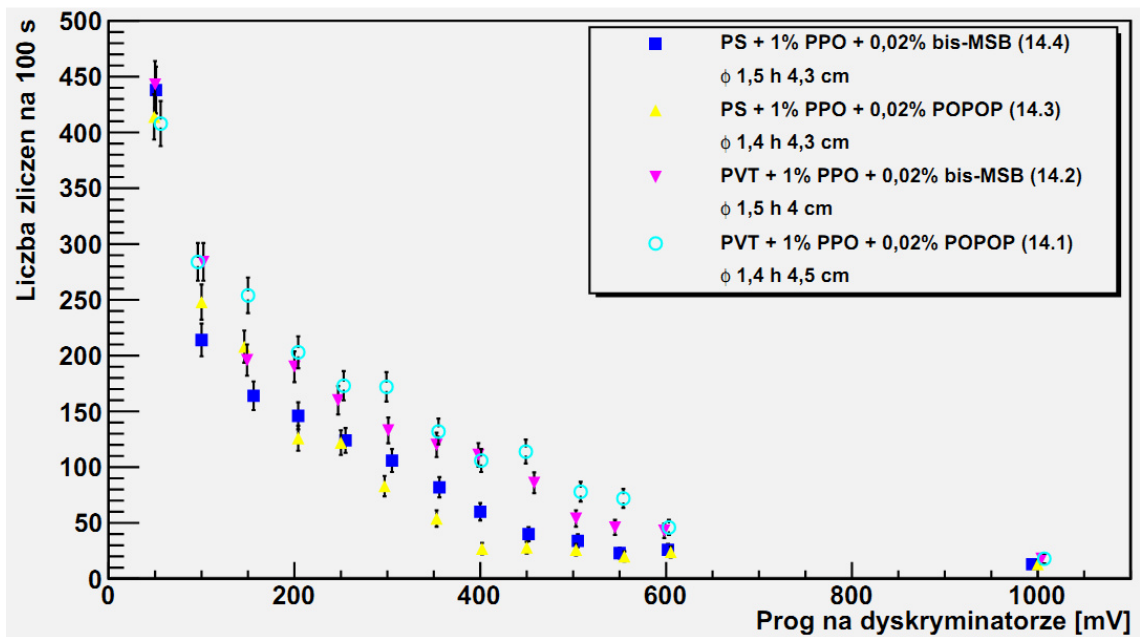
14.3, 14.4, 15.3, 15.4 – scyntylatory otrzymane metodą SPS.



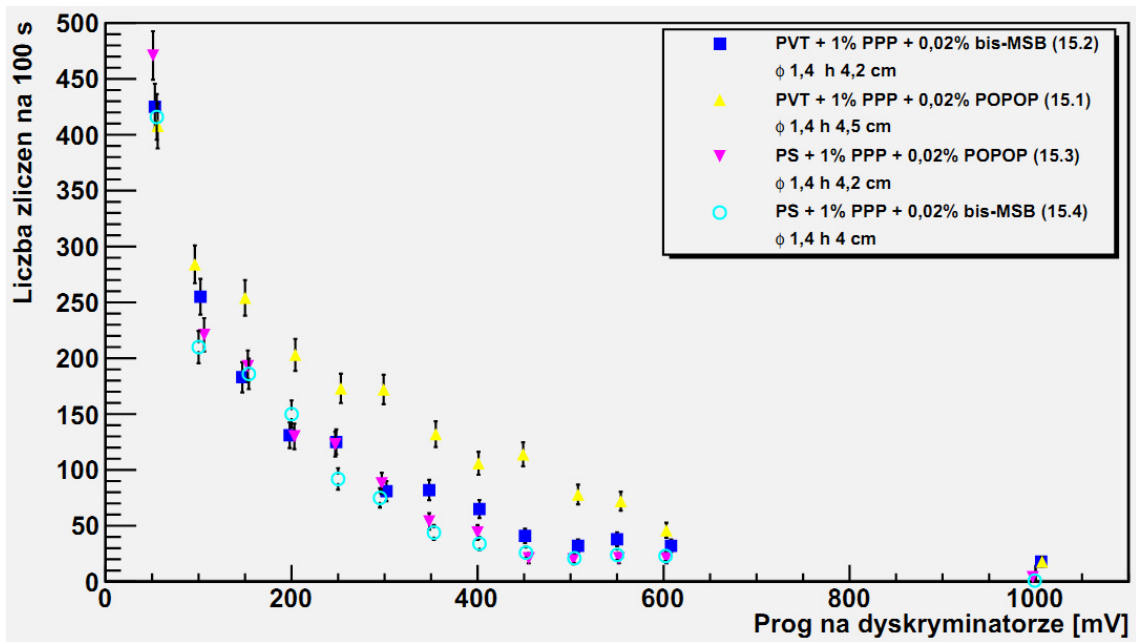
Rysunek 22. Zależność liczby sygnałów od progów dla scyntylatorów na bazie polistyrenu.



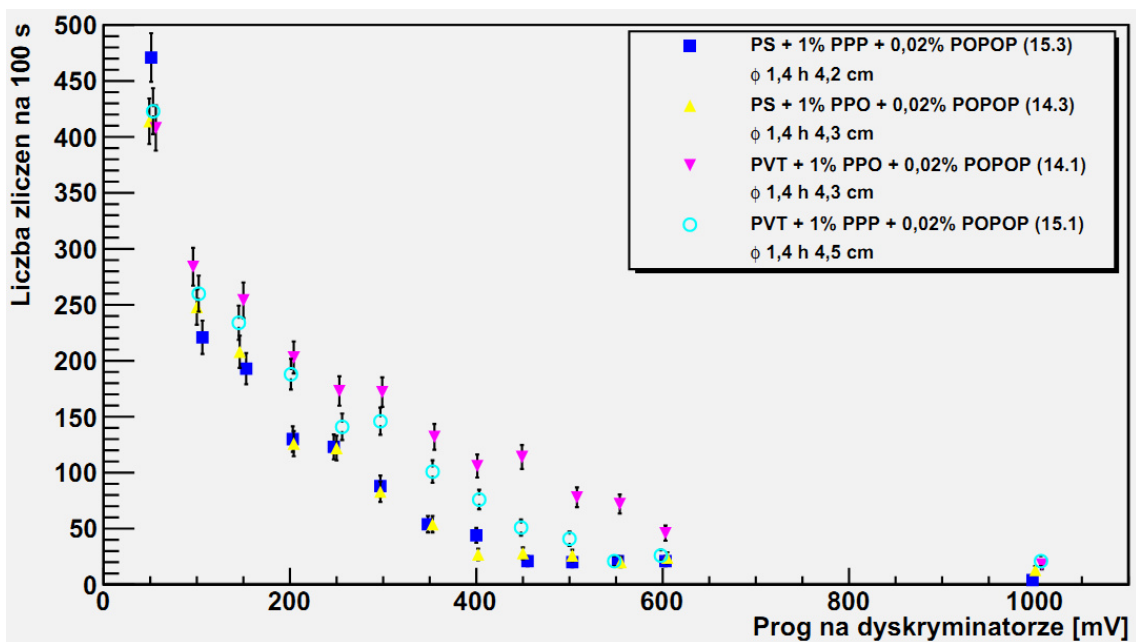
Rysunek 23. Zależność liczby sygnałów od progu dla scyntylatorów na bazie poliwinylotoluenu.



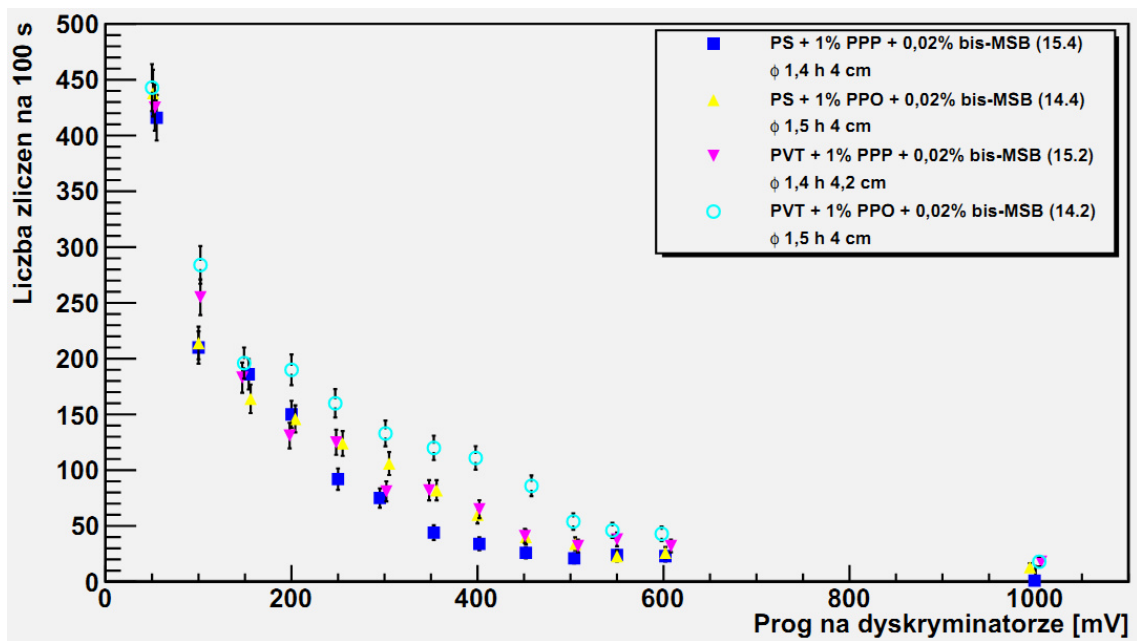
Rysunek 24. Zależność liczby sygnałów od progu dla scyntylatorów zawierających PPO.



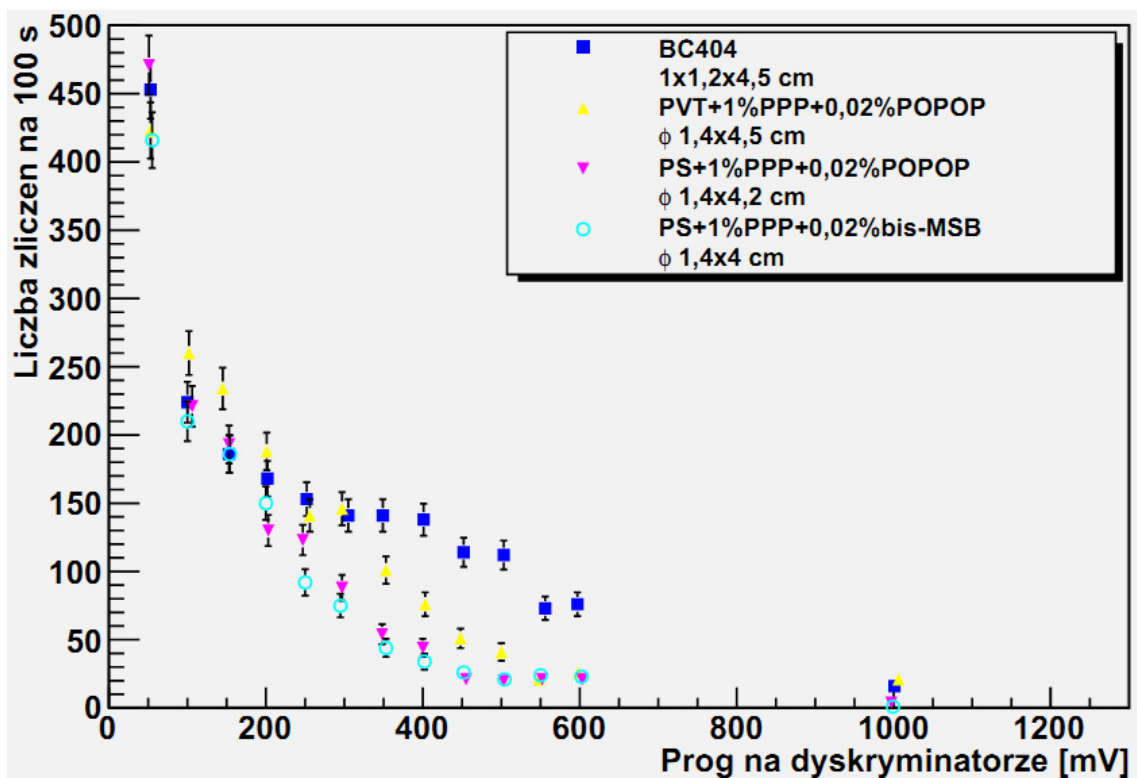
Rysunek 25. Zależność liczby sygnałów od progu dla scyntylatorów zawierających PPP.



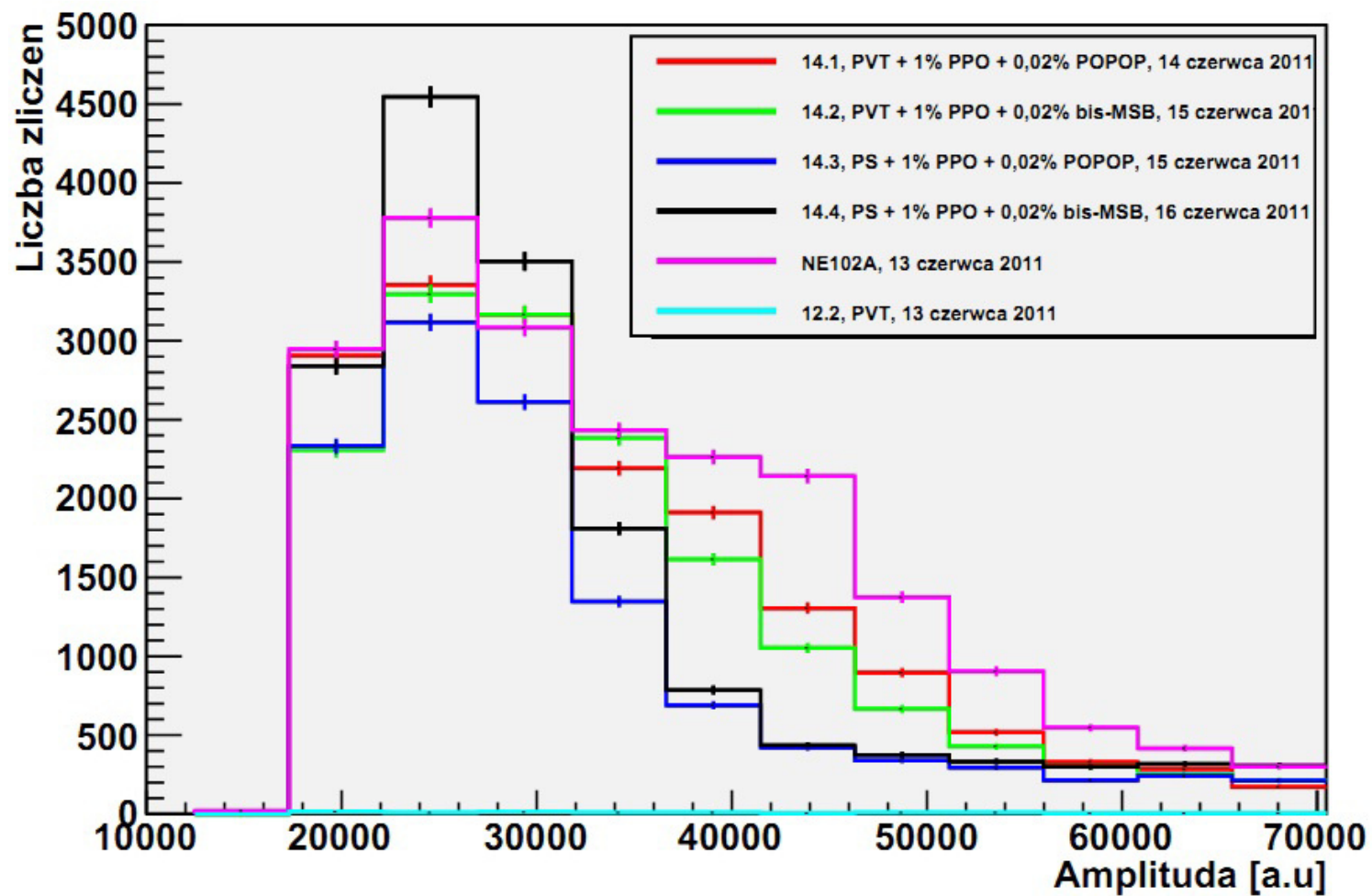
Rysunek 26. Zależność liczby sygnałów od progu dla scyntylatorów zawierających POPOP.



Rysunek 27. Zależność liczby sygnałów od progu dla scyntylatorów zawierających bis-MSB.



Rysunek 28. Zależność liczby sygnałów od progu dla wybranych scyntylatorów w porównaniu do BC404.



Rysunek 29. Widmo amplitud dla wybranych scyntylatorów w porównaniu do NE102A

8. Wnioski

Spośród kilku metod polimeryzacji zastosowanych do wytworzenia polimerowych scyntylatorów, najlepszymi okazały się te polegające na prowadzeniu reakcji polimeryzacji w niskiej temperaturze (80°C) przez 72 godziny, przy zastosowaniu nadtlenu benzoilu jako inicjatora w stosunku molowym do monomeru 1:1000. Scyntylatory polimerowe otrzymane tą metodą, oparte na polistyrenie jak i na poliwinylotoluenu, nie posiadają defektów optycznych i mają postać jednorodnych, przezroczystych bloków amorficznego polimeru.

Scyntylatory wykonane z polistyrenu wykazują temperaturę zeszklenia 110°C, a te wykonane z poliwinylotoluenu 85°C. Wartości te wyznaczają górną granicę temperaturową stosowania badanych scyntylatorów.

Z wykonanych pomiarów w Zakładzie Fizyki Jądrowej UJ wynika, że zeszyte scyntylatory wykazują dużą efektywność w wykrywaniu promieniowania gamma. W porównaniu do próbek komercyjnych BC404 i NE102A wynosi ona ok. 70%.

Analizując wykresy otrzymane podczas testów próbek scyntylatorów (rysunki 22-29), stwierdzono, wyższą wydajność w detekcji kwantów gamma przez scyntylatory wykonane z poliwinylotoluenu. Najlepsze właściwości wykazywał scyntylator o składzie: PVT zawierający mieszaninę 1%-wag. PPO i 0,02%-wag. POPOP.

Wykonane próby modyfikacji scyntylatorów mikroproszkami nieorganicznymi CeO₂ i PbS nie powiodły się ze względu na krystalizację polimeru.

Badania nad efektywnością scyntylatorów będą kontynuowane. W tym celu zostanie skonstruowany nowy, szybszy układ detekcyjny. Podjęte zostaną także badania scyntylatorów otrzymywanych poprzez zmieszanie stopionego polimeru z odpowiednimi dodatkami.

9. Bibliografia

1. Analiza rynku polistyrenu, 23.04.2009,
http://www.plastech.pl/wiadomosci/arttykul_2632_1/Analiza-rynku-polistyrenu,
data dostępu: 20.04.2011
2. World Petrochemical Report on Polystyrene, 2011,
<http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/polystyrene>, data dostępu:
20.04.2011
3. C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, New York,
1979
4. E. S. Amis, Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanism, Academic Press,
New York, 1966
5. S. D. Hamann, A. J. Murphy, D. H. Solomon, R. I. Willing, J. Macromol. Sci.,
Chem., 1972, 6, 771
6. M. Sawamoto, A. Furukawa, T. Higashimura, Macromolecules, 1983, 16, 518
7. N. A. Hung, H. Cheradame, P. Sigwalt, Eur. Polym. J., 1973, 9, 375
8. A. D. Eckard, A. Ledwith, D. C. Sherrington, Polymer, 1971, 12, 444
9. A. F. Johnson, D. A. Pearce, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1976, 56, 57
10. M. Sawamoto, T. Higashimura, Macromolecules, 1978, 11, 501
11. M. Sawamoto, T. Higashimura, Macromolecules, 1979, 12, 581
12. E. M. Arnett, C. Petro, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 5402, 5408
13. S. Alev, F. Schue, B. Kaempf, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1975, 13, 397
14. J. Lacoste, F. Schue, S. Bywater, B. Kaempf, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.,
1976, 14, 201
15. A. Rembaum, S. P. Siao, N. Indictor, J. Polym. Sci., 1962, 56, S 17
16. U. Takaki, G. L. Collins, J. Smid, J. Organomet. Chem., 1978, 145, 139
17. D. J. Worsfold, S. Bywater, Can. J. Chem., 1960, 38, 1891
18. M. Szwarc, Nature (London), 1956, 178, 1168
19. R. Wicke, K. F. Elgert, Makromol. Chem., 1977, 178, 3075
20. C. S. Sheppard [w:] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, wyd. 2,
Wiley, New York, 1985, t. 2, s. 143.
21. T. Otsu, T. Tazaki, Polym. Bull. (Berlin), 1986, 16, 277

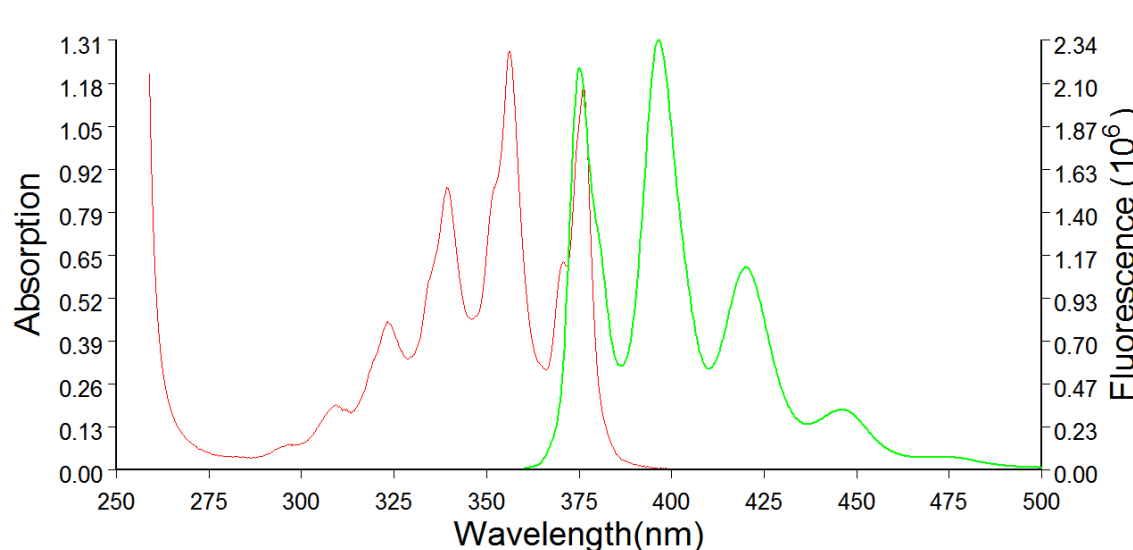
22. G. Ayrey, *Chem. Rev.*, 1963, 63, 645
23. G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1984, 5, 793
24. A. B. Jaffe, K. J. Skinner, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 8510
25. G. S. Hammond, O. D. Trapp, R. T. Keys, D. L. Neff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 4878
26. H. Ishiwata, T. Inoue, K. Yoshihira, *J. Chromatogr.*, 1986, 370, 275
27. J. C. Bevington, H. G. Troth, *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 186
28. C. N. Cascaval, S. Straus, D. W. Brown, R. E. Florin, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1976, 57, 81
29. G. Moad, D. H. Solomon, *Azo and Peroxy Initiators [w:] Comprehensive Polymer Science*, red. G. Allen, J. C. Bevington, Pergamon Press, Oksford, 1989, t. 3, roz. 8
30. T. W. Koenig [w:] *Organic Free Radicals*, red. W. A. Pryor, American Chemical Society, Washington, 1978, s. 315.
31. L. Dulog, P. Klein, *Chem. Ber.*, 1971, 104, 895, 902
32. R. Hiatt [w:] *Organic Free Radicals*, red. W. A. Pryor, American Chemical Society, Washington, 1978, s. 315.
33. D. Leford, J. Y. Nedelec, *Tetrahedron*, 1980, 36, 3199
34. L. Grossi, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 5882
35. C. G. Swain, L. J. Schaad, A. J. Kresge, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 5313
36. E. Bortel, *Wprowadzenie do chemii polimerów*, skrypt UJ, red. M. M. Zaitz
37. G. Moad, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing, *Macromolecules*, 1982, 15, 1188
38. R. Hiatt [w:] *Organic Free Radicals*, op. cit.
39. N. G. Podosenova, E. G. Zotikov, O. P. Bovkunencko, V. I. Melnichenko, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 1976, 53, 1513
40. G. Moad, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing, *Macromolecules*, 1984, 15, 1094
41. H. C. McBay, O. Tucker, *J. Org. Chem.*, 1954, 19, 869
42. C. S. Sheppard, V. R. Kamath, *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 597
43. R. Hiatt [w:] *Organic Peroxides*, red. D. Swern, Wiley-Interscience, New York, 1970, t. 2, s. 1.
44. Y. N. Barantsevich, S. S. Ivanchev, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1983, 25, 2341

45. K. F. O'Driscoll, J. C. Bevington, *Eur. Polym. J.*, 1985, 21, 1039
46. B. Z. Gunesin, I. Piirma, *J. appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 3103
47. B. Hazer, B. M. Baysal, *Polymer*, 1986, 27, 961
48. G. Moad, D. H. Solomon, *Azo and Peroxy Initiators [w:] Comprehensive Polymer Science*, red. G. Allen, J. C. Bevington, Pergamon Press, Oksford, 1989, t. 3, roz. 8.1
49. G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Other Initiating Systems [w:] Comprehensive Polymer Science*, red. G. Allen, J. C. Bevington, Pergamon Press, Oksford, 1989, t. 3, roz. 10
50. R. H. Boundy, R. F. Boyer, *Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivatives*, Reinhold, New York, 1952
51. A. W. Hui, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 749
52. K. Kirchner, K. Riederle, *Angew. Makromol. Chem.*, 1983, 111, 1
53. T. Otsu, M. Yoshida, A. Kuriyama, *Polym. Bull. (Berlin)*, 1982, 7, 45
54. K. F. O'Driscoll, J. C. Bevington, *Eur. Polym. J.*, 1985, 21, 1039
55. P. Lovell, M. El-Aasser, *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, Wiley, New York, 1997
56. D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Polymerization in emulsions [w:] Comprehensive Polymer Science*, red. G. Allen, J. C. Bevington, Pergamon Press, Oksford, 1989, t. 4, roz. 11.2
57. G. W. Poehlein, *Emulsion Polymerization (Overview) [w:] Polymeric Materials Encyclopedia*, red. J. C. Salamone, CRC Press, 1996, s. 2038-2048
58. O. Shinzo, *Bulk Polymerization [w:] Polymeric Materials Encyclopedia*, red. J. C. Salamone, CRC Press, 1996, s. 866-871
59. C. Leroy, P.-G. Rancoita, *Principles of Radiation Interaction in Matter and Detection*, wyd. 2, World Scientific Publishing, Singapore, 2009
60. W. R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments. A How-to Approach*, Springer, 1992
61. I. Nemchenok, *Organic Scintillators*, JINR Laboratory of Nuclear Problems, 2008
62. C. Zorn, *Instrumentation In High Energy Physics*, World Scientific, 1992
63. W. Schnabel, *Polymers and Light. Fundamentals and Technical Applications*, Wiley, Weinheim, 2007
64. R. C. Fernow, *Introduction to experimental particle physics*, Cambridge University Press, 1986

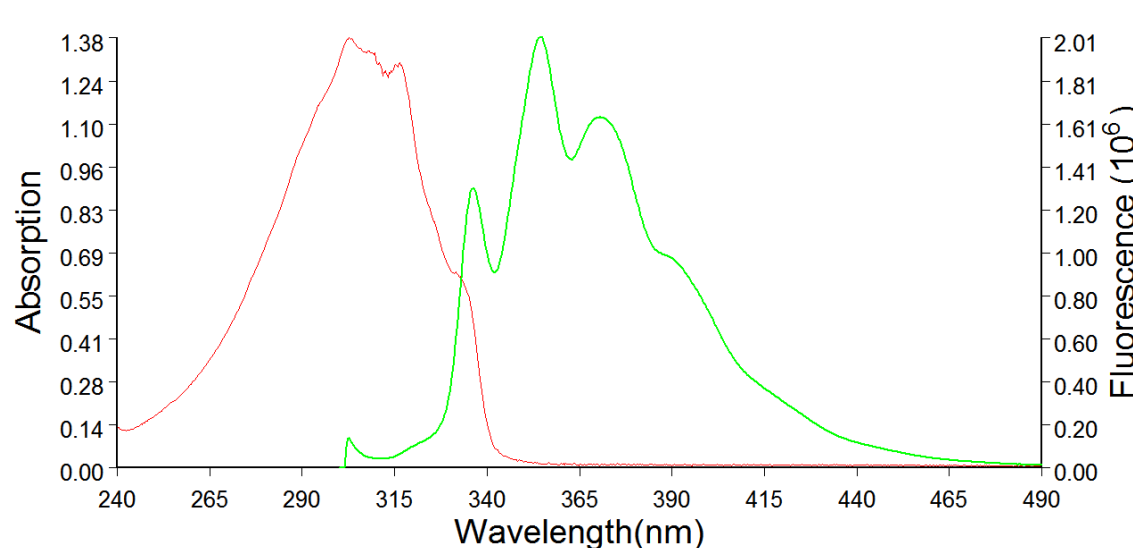
65. <http://ns.ph.liv.ac.uk/~ajb/radiometrics/glossary/sodium22.html>, data dostępu: 20.05.2011
66. Układ pomiarowy został opisany dzięki uprzejmości Pana Szymona Niedźwieckiego z Zakładu Fizyki Jądrowej UJ
67. Polymer Data Handbook, red. J. E. Mark, Oxford University Press, 1999
68. http://www.detectors.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGdetectors/Documents/Product_Data_Sheets/BC400-404-408-412-416-Data-Sheet.pdf, data dostępu: 20.05.2011
69. Strona główna programu PhotochemCAD, <http://www.photochemcad.com/>, data dostępu: 20.05.2011
70. Oregon Medical Laser Center, <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/>, data dostępu: 20.05.2011
71. I. B. Berlman, Handbook of Fluorescence of Aromatic Molecules, Academic Press, New York, 1971
72. I. B. Berlman, Handbook of Fluorescence of Aromatic Molecules, op. cit.
73. R. C. Fernow, Introduction to experimental particle physics, op. cit.

Dodatek A – Widma UV-Vis wybranych związków

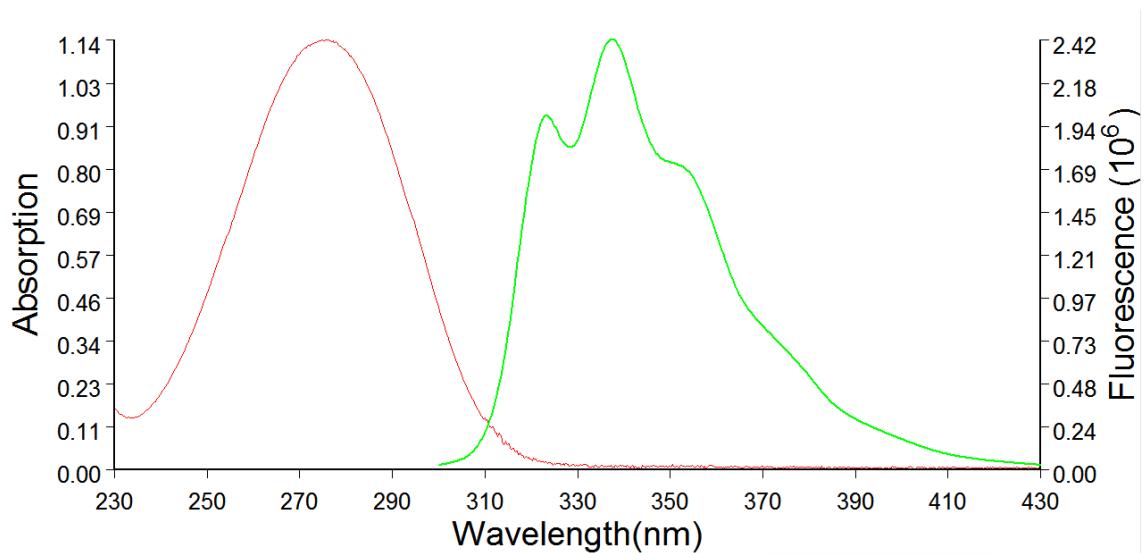
Zamieszczone poniżej (rysunki 30-33) absorpcyjne (czerwony kolor) i emisyjne (zielony kolor) widma spektroskopii UV-Vis wybranych związków użytych podczas syntezy pochodzą z programu PhotochemCAD [69]. Wersję online widm pochodzących z programu PhotochemCAD można znaleźć na stronie Oregon Medical Laser Center [70]. Na rysunku 34. przedstawiono widmo absorpcyjne i emisyjne poliwinylotoluenu.



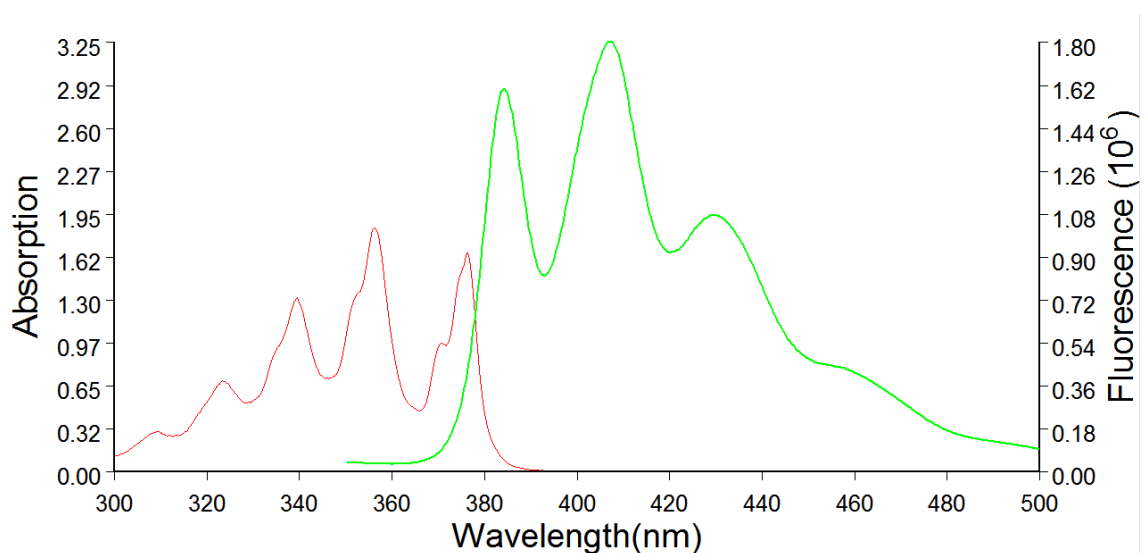
Rysunek 30. Widmo antracenu.



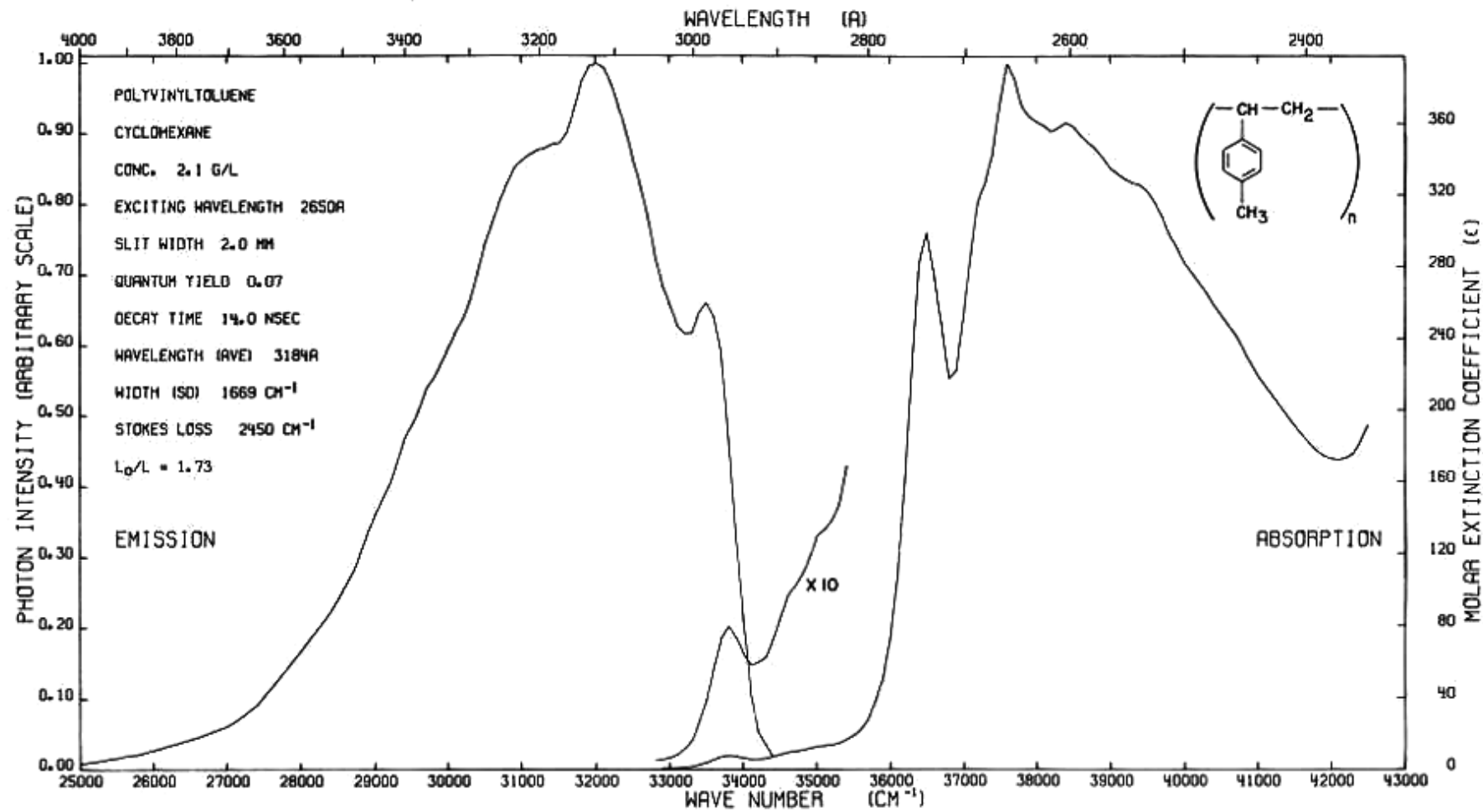
Rysunek 31. Widmo 2,5-difenyloksazolu (PPO).



Rysunek 32. Widmo p-terfenylu (PPP).



Rysunek 33. Widmo 1,4-di(5-fenylksazolo-2-yl)benzenu (POPOP).



Rysunek 34. Widmo poliwinyltoluenu [71].

Dodatek B - Właściwości fizyczne wybranych substancji

Tabela 5. Właściwości wybranych scyntylatorów.

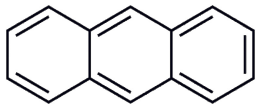
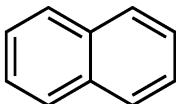
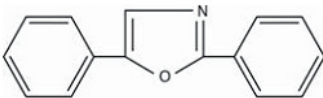

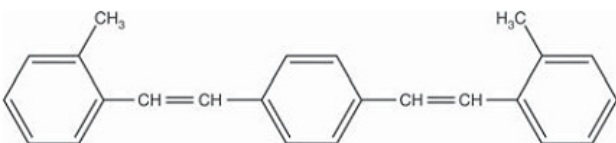
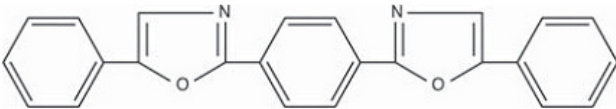
Nazwa/Wzór	Wydajność kwantowa do antracenu [%]	Długość fali w maksimum emisji [nm]	Czas wygaszania fluorescencji [ns]
<i>kryształy organiczne</i>			
antracen 	100	448	22
naftalen 	32	322	96
<i>scyntylatory</i>			
PPO 	75	355	1,4
PPP 	-	344	1,2

Tabela 6. Właściwości wybranych wavelenght shifterów.

Nazwa/Wzór	Długość fali w maksimum [nm]	
	absorpcji	emisji
Bis-MSB 	367	420
POPOP 	360	410

Źródła danych: [72], [73].