

УДК 678.746.2:667.281:547.622

Сшивающие агенты для полистирольной матрицы

П.Н. Жмурин, А.И. Бедрик, Е.С. Вельможная, В.Д. Тицкая, Д.А. Елисеев

Институт скантлляцияонных материалов НАН Украины
60, пр. Ленина, Харьков, 61001, Украина

Представлены результаты исследований синтезированных авторами мономеров с двумя активными группами, которые могут быть использованы в качестве сшивающих агентов для полистирола. Показано, что применение 4,4'-бис-(метилен-2-метакрилат)-дифенила в этом качестве позволило значительно снизить температуру и время полимеризации, а также получить полимер, обладающий более высокой твердостью, нежели чистый полистирол.

Ключевые слова: полистирол, сшивающий агент, синтез, люминофоры.

Введение.

Пластмассовые скантлляторы (ПС) на основе полистирола, содержащие в своем составе тяжелые металлы, могут использоваться в скантлляцияонной технике для регистрации нейтронов. Наиболее предпочтительным элементом для этих целей является гадолиний, который имеет наибольшее сечение захвата. Как ранее нами сообщалось [1], гадолиний в полистирольную матрицу можно ввести в составе солей (карбоксилатов) жирноароматических карбоновых кислот.

Получение полимера, содержащего комплексы гадолиния, требует новых условий проведения процесса полимеризации. Для выбора оптимальных режимов полимеризации нами была изучена термическая устойчивость этих соединений [1] и установлено, что комплекс остается стабильным до температуры 75 °С. В то же время известно, что оптимальная температура полимеризации стирола 150 °С.

Перед нами стояла задача получить полистирольную композицию, содержащую карбоксилат гадолиния, температура полимеризации которой не превышала бы температуру термической устойчивости комплекса, содержащего гадолиний.

В ряде работ показано [2–4], что в пространственношитых полистирольных скантлляторах, полученных сополимеризацией стирола с производными диакрилатов и диметакрилатов, световой выход практически не меняется. Известно [5], что изменение условий полимеризации возможно при использовании соединений, имеющих две активные функциональные группы, которые способны к полимеризации, так называемые «сшивающие агенты».

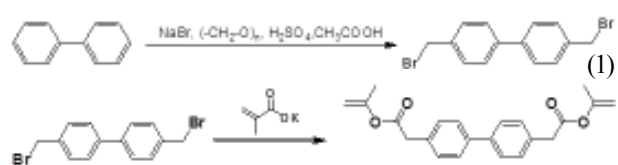
Сшитый полистирол известен более 40 лет, но до сих пор он представляет интерес для исследователей как материал с недостаточно изученными свойствами. Сшивающие агенты способны необратимо превращать молекулы полимеров или олигомеров в

твердые неплавкие и нерастворимые сетчатые полимеры. Эти вещества резко уменьшают способность полимеров к обратимым процессам, набухания в растворителях, повышают их твердость, теплостойкость и химическую устойчивость. Процесс получения сетчатых полимеров может осуществляться в молекулах за счет функциональных групп или основной цепи полимера. Образование в матрице полимера сшитой структуры осуществляется путем полимеризации основного мономера с мономерами, содержащими две винильные группы.

Целью настоящей работы является изучение синтеза сшивающих мономеров для полистирола и исследование их влияния на полистирольную матрицу. В качестве таких бифункциональных структур использовали синтезированные авторами флуоресцирующие соединения различного строения (таблица). Предложены производные дифенила и оксадиазола-1,3,4, содержащие две винильные и две метакрилатные группы. Следует отметить, что кроме сшивающих способностей эти соединения могут принимать участие в переносе энергии в материалах, т.к. обладают люминесцентными свойствами.

Экспериментальная часть.

Синтез соединения 1 (4,4'-бис-(метилен-2-метакрилат)-дифенила, таблица) осуществляется по следующей схеме:



В литературе [6] описано соединение этого строения. Получают его взаимодействием 4,4'-дихлорметилдифенила и калиевой соли метакриловой кислоты в токе углекислого газа в присутствии гидрохинона в

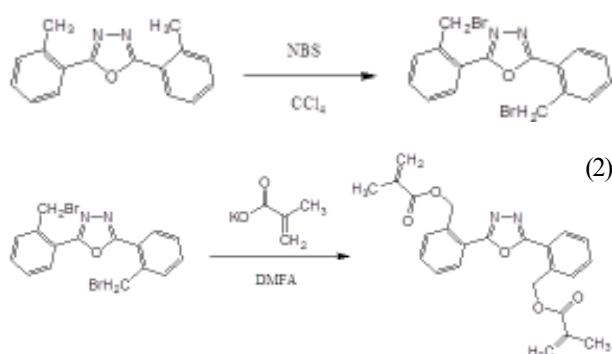
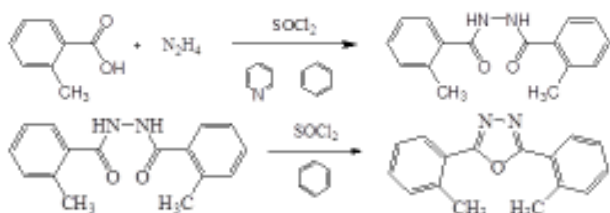
Таблица. Характеристики бифункциональных мономеров

№	Название соединения	Структурная формула	Сокращенное название	Внешн. вид	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	λ_{max} , ф.л.
1	4,4'-бис-(метилен-2-метакрилат)-дифенил		DPDMA	белый порошок	85	-	320
2	((1,3,4-оксадиазол-2,5-диил)-бис-(2,1-фенилен))-бис-(2-метилакрилат)		o-DMAPPD	белый порошок	70	-	345
3	2,5-бис-(3-винилфенил)-оксадиазол-1,3,4		m-DVPPD	светло-желтый порошок	85	-	342
4	1,4-дивинилдифенил		DVD	белый порошок	160	-	320

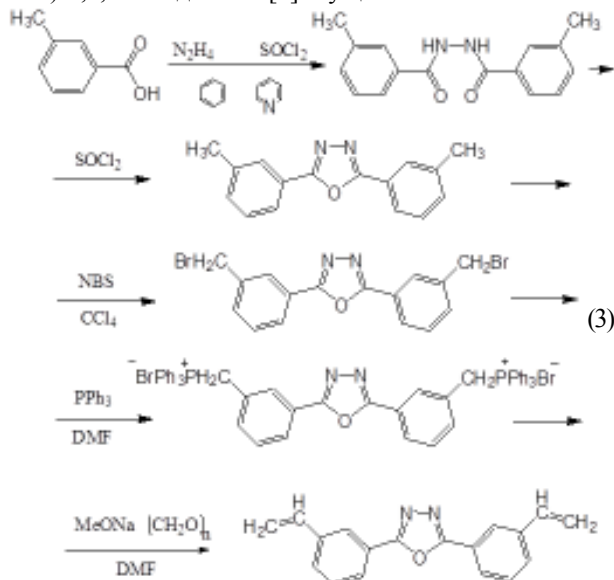
среде диметилформаида. Отличительной особенностью способа, предлагаемого в данной работе, является то, что нами получен 4,4'-бис-(метилен-2-метакрилат)-дифенил из дифенила по указанной схеме реакции. Согласно методике, соединение 1 получали без продувки углекислым газом и без использования гидрохинона. Температура плавления равна 85 °C ($T_{пл.лит.} = 84-86$ °C).

Соединения 2 и 3 [6, 7] (таблица) представляют собой эффективные органические люминофоры и являются одновременно мономерами, содержащими в своей структуре хромофорную систему дифенилоксадиазола, которая эффективно поглощает энергию в ультрафиолетовой области спектра 250–280 нм и излучает в области 340–350 нм с абсолютным квантовым выходом 0,95. Эти соединения хорошо растворимы в различных растворителях, и могут выступать как агенты для создания сетчатых полимеров, в том числе и сетчатого полистирола. Их синтез на первых трех стадиях проводили по одной и той же схеме, введение же активных группировок (метакрилатных и винильных) требует различных приемов. Введение метакрильной группы в соединение 2 осуществляли по той же методике, что и в соединении 1. Введение винильных групп в структуры 3, 4 и 5 (таблица), осуществляли по реакции Виттига.

Синтез соединения 2 (таблица, 2,2'-1,3,4-оксадиазол-2,5-диил)-бис-(2,1-фенилен))-бис-(метилен)-бис-(2-метилакрилат)а (o-ДиМетPPD) [6] осуществляли по схеме:



Синтез соединения 3 (таблица) 2,5-бис(3-винилфенил)-1,3,4-оксадиазола [7] осуществляли по схеме:



4,4'-дибромметилдивинилдифенил получали по методике, описанной в [8], далее синтез осуществляли по реакции Виттига по схеме (4).

Получение полимерных образцов, содержащих в своей структуре сшивающие компоненты, осуществ-

ляли следующим образом:

В ампулу из термостойкого стекла помещали комплекс $Gd(OOC(CH_2)_4C_6H_5)_3 \cdot 2TPPO$ (1,0 % мас. по Gd), 0,001 г (0,02 % мас.) AIBN, 0,05 г (1,0 % мас.) сшивающего мономера и добавляли 70 мл свежеперегнанного стирола. Затем барботировали аргоном в течение 15 мин. с целью удаления кислорода, после чего ампулу запаивали и помещали в термошкаф. Процесс полимеризации проводили при температуре 60 °С в течение 48 ч. Затем охлаждали термостат до комнатной температуры и из ампулы извлекали полимер.

Установлено, что полимер полученный с использованием мономера I (DPDMA, таблица), обладает удовлетворительными свойствами (хорошей прозрачностью, механической прочностью).

Обсуждение результатов.

Применение сшивающего агента DPDMA обусловлено тем, что DPDMA имеет высокую реакционную активность, и в сочетании с инициатором полимеризации 2,2'-азодиизобутиронитрилом (AIBN) позволяет снизить температуру полимеризации данной полимерной композиции до 60 °С, сократить длительность процесса полимеризации до 48 ч, тем самым значительно уменьшить вероятность процессов окисления полимера и, в результате, получить прозрачный, неокрашенный образец, и впоследствии получить полимер с необходимым содержанием гадолиния [2]. Кроме того, как известно, сшитые полимеры имеют лучшие механические характеристики, что значительно облегчает процесс механической обработки и улучшает качество поверхности готового ПС [5].

В результате проведенных исследований установлено, что для обеспечения оптимальной скорости полимеризации сцинтилляционной смеси при пониженной температуре (60 °С), содержание сшивающего агента (DPDMA) и инициатора полимеризации (AIBN) должно находиться в пределах 0,5–2,0 % мас. для DPDMA и 0,02–1,00 % мас. для AIBN.

Как известно [9], введение сшивающего агента в стирол приводит к модификации структуры полимера. С помощью консистометра Хепплера были исследованы образцы линейного и сшитого гадолинийсодержащего полистирола, что позволило определить температуру фазовоагрегатных переходов.

На рисунке сопоставлены термомеханические кривые сцинтилляторов гадолинийсодержащего сшитого и линейного полистирола. Для линейного полистирола термомеханическая кривая (1), имеет три физические состояния: стеклообразное (I), высокоэластичное (II) и вязкотекучее (III), температуры стеклования и текучести которых равны 80 и 150 °С соответственно.

На термомеханической кривой сцинтиллятора гадолинийсодержащего сшитого полистирола (рисунок, кривая 2) имеется площадка высокоэластичной деформации, что свидетельствует об образовании сшитой структуры с температурой стеклования 110 °С.

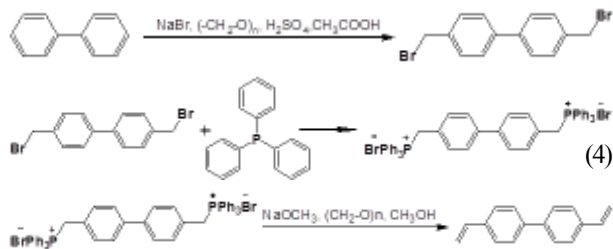


Схема синтеза соединения 4 (4,4'-дивинилдифенила)

В работе исследовали микротвердость образцов аморфного и гадолинийсодержащего сшитого полистирола, которую измеряли по Виккерсу. Микротвердость образцов гадолинийсодержащего сшитого полистирола составляет 218 МПа, в результате чего твердость и прочность материала выше по сравнению с линейным полистиролом, у которого микротвердость равна 210 МПа.

Выводы.

Синтезированы эффективные мономеры, которые можно использовать в том числе и как сшивающие агенты для полистирола.

Получены новые полимерные образцы. Показано, что применение DPDMA в качестве сшивающего агента позволяет понизить температуру полимеризации до 60 °С и сократить время выдержки до 48 ч.

Использование синтезированных мономеров дало возможность получить качественный гадолинийсодержащий полимер, содержащий достаточное количество тяжелого металла для получения в дальнейшем пластмассового сцинтиллятора.

Показано, что введение DPDMA повышает микротвердость сшитого полимера.

Статья выполнена при поддержке Украинского фонда фундаментальных исследований №38/328-2013.

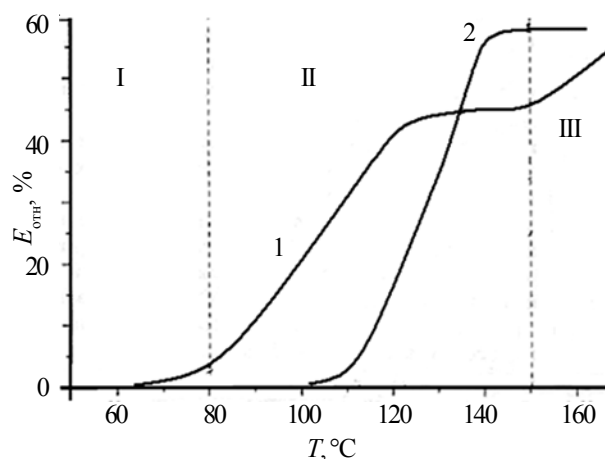


Рисунок. Термомеханические кривые сцинтилляторов линейного (1) и гадолинийсодержащего сшитого полистирола (2). Концентрация Gd и DPDMA составила 1 % мас.; нагрузка 9 кгс/см²

Литература

1. Бедрик А.И., Вельможная Е.С., Жмурин П. Н., Лебедев В.Н., Тицкая В.Д. // Материаловедение. -2014. -3. - С. 21-25.
2. Pat. 4495084 USA, A G01/T203, Plastic scintillator/ T. Shimizu, J. Nakagawa.- Publ. 22.01.1985.
3. Kamon T., Kondo K. and Yamashita A.//Nucl. Instr. And Meth. -1983. - 213. - P. 216-269.
4. А. С. 1334958 СССР, МКІ³ G01T1/23 Пластмассовый сцинтилятор/ Ковырзина К.А., Розман П.М., Шония В.М. – Оpubл. 04.03.1985.
5. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. - Москва: Наука, 1979. - 250с.
6. Matynia T., Wojcik A., Penczek P.// Roczniki Chemii. - 1975. – 49, N 7-8. - P. 1411-1414.
7. Пат. 94687 Україна, МПК⁹ C07D271/107. 2,5-біс-(3-вінілфеніл)-оксадіазол-1,3,4/Єлісеєв Д.А. - Оpubл. 25.05.2011.
8. Пат. 96533 Україна, МПК⁹ G01T 1/203. Пластмассовий сцинтилятор з просторово зшитою структурою / Гриньов Б.В., Жмурин П.Н., Єлісеєв Д.А., Лебедев В.М., Тицка В.Д. - Оpubл. 10.11.2011.
9. Стрелихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Энциклопедия полимеров. Т. 1-2. - Москва: Сов. энциклопедия, 1972-1974.

Поступила в редакцию 2 июля 2014 г.

Зшиваючі агенти для полістирольної матриці

П.Н. Жмурин, О.І. Бедрик, О.С. Вельможна, В.Д. Тицка, Д.А. Єлісеєв

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
60, пр. Леніна, Харків, 61001, Україна

Подані результати досліджень щодо застосування синтезованих авторами мономерів з двома активними групами, які можуть бути використані як зшиваючі агенти для полістиролу. Показано, що застосування 4,4'-біс-(метилен-2-метакрилат)-дифенілу в цій якості дало змогу значно знизити температуру і час полімеризації, а також отримати полімер, що має більш високу твердість, ніж чистий полістирол.

Ключові слова: полістирол, зшиваючий агент, синтез, люмінофори.

Crosslinking agents for polystyrene matrix

E.S. Velmohnaya, A.I. Bedrik, P.N. Zhmurin, V.D. Titskaya, D.A. Eliseev

Institute for Scintillating Materials, STC “Institute for Singl Crystals” NAS of Ukraine
60, Lenin ave., Kharkiv, 60001, Ukraine

This paper presents the results of research of the application of monomers with two active groups synthesized by the authors that can be used as crosslinking agents for polystyrene. It is shown that the application of 4,4'-bis-(2-methylene-methacrylate)-biphenyl as crosslinking agent significantly reduces the temperature and time of polymerization and also allows to obtain a polymer with a higher hardness than that of pure polystyrene.

Key words: polystyrene, crosslinking agents, synthesis, phosphors.