

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ВОРОНКИНА НІНА ІВАНІВНА



РАДІАЦІЙНІ ТА ФОТСРАДІАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ
В ВІНІЛАРОМАТИЧНИХ ПОЛІМЕРАХ ТА ПЛІВКАХ
ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ОРГАНІЧНИХ ЛЮМІНОФОРІВ

02.00.04 - фізична хімія

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 1995

АВ 32.806

ЛНБ України ім. В. Стефаніка
00755686 (.)

Дисертація є рукописом

Роботу виконано в Інституті монокристалів НАН України

Наукові керівники - доктор технічних наук, професор
Гундер Ольга Олександрівна

доктор фізико-математичних наук
старший науковий співробітник
Толмачов Олександр Володимирович

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор
Пономарьов Олег Олексійович,

- кандидат хімічних наук
старший науковий співробітник
Тарасов Володимир Олексійович,

Провідна установа -- Національний науковий центр
Харківський фізико-технічний інститут

Захист відбудеться "15 вересня" 1995 р. о 14 годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14 в Харківському державному
університеті (310077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80)

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій бібліотеці ХДУ.

Автореферет розісланий "11 лютого" 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Слета Л.О.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Актуальність роботи. Актуальним, але недостатньо вивченим аспектом проблеми хімічних перетворень в речовині під дією іонізуючих випромінювань є визначення радіаційно- та фоторадіаційно індукованих процесів, що впливають на змінювання оптичних властивостей полімерів. В основі таких змінювань лежать процеси утворення парамагнітних центрів: катіон- та аніон-радикалів, незаряджених радикалів, захоплених електронів – що поглинають світло в більш довгохвильовій області в порівнянні з молекулами в основному стані, тобто в діапазоні частот, в якому вихідний полімер частково або повністю прозорий. Разом з цим, реакції заряджених та нейтральних радикалів приводять до різних хімічних перетворень полімерів при нагріванні, при взаємодії з середовищем, світлом та ін. В зв'язку з цим, дослідження парамагнітних центрів в опромінених полімерах мають велике значення не тільки для радіаційної хімії полімерів, а і взагалі для фізико-хімії високомолекулярних сполук.

Аналіз літератури свідчить, що з вінілароматичних полімерів найбільш вивченим є полістирол і практично відсутні дані по вивченню радіаційно-хімічних процесів в метилпохідних полістиролу, хоч вони й розглядаються як перспективні матриці для створення полімерних сцинтиляційних композицій.

Метою даної роботи було вивчення радіаційних та фоторадіаційних перетворень парамагнітних центрів в γ -опромінених полістиролі та його метилпохідних, вплив продуктів радіолізу на деградацію радіолумінесценції сцинтиляційних композицій.

В відповідності з поставленою метою в роботі вирішувався комплекс взаємопов'язаних задач: дослідження впливу структури елементарної ланки полімерного ланцюга на радіаційно-хімічний вихід первинних парамагнітних центрів; ідентифікація за допомогою спектрів поглинання

та флуоресценції заряджених та нейтральних парамагнітних центрів, дослідження фотоініційованих реакцій за їх участю; вивчення впливу на радіаційно-хімічний вихід парамагнітних центрів низькомолекулярних домішок: залишкового мономеру, люмінофорів, молекулярного кисню, розчиненого в полімері; дослідження деградації радіолюмінесценції сцинтиляційних композицій різного складу на основі полістиролу та полі-2,4-діметилстиролу; дослідження впливу продуктів радіолізу на перенос енергії електронного збудження в сцинтиляційних композиціях; дослідження радіолюмінесценції в молекулярно впорядкованих плівках Ленгмюра-Блоджетт, що містять люмінофор в концентраціях до 100 % моль.

Наукова новизна даної роботи складається в тому, що:

-вперше проведено систематичне дослідження радіаційних та фоторадіаційних процесів в γ -опромінених метилпхидних полістиролу: полі-орто-, мета-, пара-метилстиролі, полі-2,4-діметилстиролі, полі-2,4,5-триметилстиролі. Виявлені особливості в утворюванні парамагнітних центрів різної природи, що залежать від структури елементарної ланки полімеру;

-отримані електронні спектри поглинання іон-радикалів полімерів та ряду люмінофорів в полістиролі та полі-2,4-діметилстиролі; визначені спектрально-люмінесцентні характеристики нейтральних макрорадикалів;

-досліджено фотохімічні перетворення парамагнітних центрів, утворюваних в γ -опромінених метилпхидних полістиролу. Виявлено збільшення в 1,1-1,4 рази виходу макрорадикалів при фоторадіаційному впливі на полі-2,4-діметилстирол та полі-2,4,5-триметилстирол в порівнянні з γ -опроміненням;

-досліджено рекомбінаційні процеси заряджених парамагнітних центрів. Одержані та ідентифіковані спектри рекомбінаційної флуоресцен-

ції в багатокomпонентних сцинтиляційних композиціях;

-встановлено, що деградація оптичних властивостей досліджених полімерів проходить по різних механізмах в залежності від поглиненої дози γ -випромінювання: до 10-20 кГр утворюються продукти радіолізу, що містять кисень; при більших дозах - відбувається накоплення стабільних макрорадикалів;

-розраховані середні критичні радіуси переносу енергії збудження між макромолекулами, люмінофорами, продуктами радіолізу, що вміщують кисень, та макрорадикалами. Розраховані константи гасіння радіолюмінесценції стабільними макрорадикалами. Показано, що перенос енергії збудження на макрорадикали не викликає їх сенсibilізовану флуоресценцію, а призводить до внутрішньомолекулярної дезактивації;

-отримані та досліджені плівки Ленгмюра-Блоджетт органічних люмінофорів. Показано, що збільшення питомої радіолюмінесценції в 15-20 разів в порівнянні з аморфними полімерними сцинтиляційними плівками зумовлено специфікою структури ЛБ плівок. Велика концентрація люмінофорів (25-30 % моль.) призводить до виникнення додаткового каналу збудження за рахунок безпосередньої взаємодії з іонізуючим випромінюванням, а також до зменшення втрат при переносі від збуджених молекул матриці завдяки високому ступеню впорядкування молекул в моношарах.

Практична цінність проведених досліджень полягає в виданні пропозицій що до підбору складу різних сцинтиляційних композицій, що забезпечують підвищення їх радіаційної стійкості. Для зменшення деградації радіолюмінесценції пропонується: збільшити концентрацію "первинних" люмінофорів, підбирати люмінофори з великим Стоксовим зсувом; модифікувати структуру полімеру з метою забезпечення рівномірного розподілу "вторинного" люмінофору; до 20 кГр вводити до складу сцинтиляційних композицій речовин-пластифікатори, при більш високих дозах -

низькомолекулярні сполуки з хромофорними групами, що легко утворюють при γ -опроміненні радикали та рекомбінують з макрорадикалами; впорядкувати структуру плівкових сцинтиляційних композицій.

До захисту виносяться такі основні результати та положення:

1. Значення радіаційно-хімічних виходів первинних парамагнітних центрів, що утворюються в γ -опроміненні метилпохідних полістиролу, в 1,5-3 рази вище, ніж в полістиролі, опромінену в тих же умовах, і залежать від структури елементарної ланки полімеру.

2. Механізм радіолізу досліджених полімерів залежить від дози γ -опромінення. До 10-20 кГр в радіаційно-хімічних реакціях первинних парамагнітних центрів приймають участь низькомолекулярні домішки та розчинений у полімері кисень; при більших дозах - відбувається накоплення та стабілізація макрорадикалів.

3. Фотостимульовані реакції заряджених парамагнітних центрів у полістиролі приводять до утворення кінцевих макрорадикалів. При фоторадіаційній дії на полі-2,4-діметилстирол та полі-2,4,5-триметилстирол вихід макрорадикалів в 1,1-1,4 рази вищий в порівнянні з γ -опроміненням.

4. Деградація радіолумінесценції в сцинтиляційних композиціях на основі полістиролу вища, ніж на основі полі-2,4-діметилстиролу і зумовлена концентрацією кінцевих макрорадикалів. Константи гасіння радіолумінесценції кінцевими та серединними макрорадикалами дорівнюють $\alpha = 123$ та 62 л.моль^{-1} відповідно.

5. Збільшення концентрації люмінофорів та впорядковане розташування їх у плівках Ленгмюра-Блоджетт посилюють питому інтенсивність радіолумінесценції в середньому в 15-20 разів в порівнянні з аморфною полімерною сцинтиляційною плівкою з полі-2,4-діметилстиролу, що пояснюється збільшенням вкладу рекомбінаційної флуоресценції молекул лю-

мінофору в інтенсивність радіолумінесценції та збільшення ефективності переносу енергії збудження у впорядкованому моношарі.

Апробація роботи. Основні результати роботи опубліковано в 8 статтях та одному авторському свідотстві, докладались та обговорювались на: щорічних семінарах "Радиационная стойкость органических материалов в условиях космоса" (Обнинск, 1986-1991), Всесоюзних конференціях "Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве" (Харків, 1984, 1987, 1990); IX Всесоюзній конференції "Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке" (Харьков, 1986); IV Всесоюзной конференции по химии низких температур (Москва, 1988); VI Всесоюзній конференції "Люминофоры-90" (Харьков, 1990); V Міжнародній конференції по плівкам Ленгмюра-Блоджетт (Париж, 1991); Міжнародній конференції по фотохімії (Київ, 1992), Міжнародному семінарі "Радиационная стойкость органических материалов в условиях космического пространства" (Обнинск, 1993); Міжнародній конференції "Сцинтилляторы-93" (Харьков, 1993); Сімпозиумі по ядерній фізиці (Нью-Йорк, 1994), Міжнародній конференції по лумінесценції (Москва, 1994) - та опубліковані в тезисах вищевказаних конференцій.

Особистий внесок автора в роботу складається в тому, що особисто ним виконано: підготовка зразків для досліджень, включаючи полімеризацію, одержання плівок Ленгмюра-Блоджетт; отримання експериментальних результатів, викладених у дисертації; розрахунки констант деградації радіолумінесценції, констант гасіння флуоресценції, критичних радіусів та констант переносу енергії електронного збудження; обробка експериментальних даних, обговорення наукових результатів та підготовка матеріалів для опублікування, участь у формулюванні висновків та обґрунтувань.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести глав, заключення та списку літератури. Повний обсяг 160 стор. Робота містить 42 рисунка, II таблиць, бібліографія - 162 найменувань

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована ціль роботи та її основні задачі.

Перша глава вміщує огляд та аналіз літературних даних що до механізмів утворення продуктів радіолізу в γ -опромінених органічних полімерах, процесів переносу енергії електронного збудження та радіолюмінесценції в сцинтиляційних композиціях на основі вінілароматичних полімерів та молекулярно впорядкованих плівок Ленгмюра-Блоджетт.

В другій главі описані об'єкти та методи досліджень. Основними методами досліджень були ЕПР-, УФ- та оптична спектроскопія, флуоресценція (77 К, 300 К), радіотермолюмінесценція та радіолюмінесценція. Гейма-опромінення ^{60}Co (потужність поглиненої дози 3 Гр/с) полімерів та ряд експериментів проведено на установках Філіалу Фізико-хімічного інституту ім.Л.Я.Карпова, м.Обнинськ.

У третій главі приведено експериментальні результати дослідження накоплення парамагнітних центрів (ПЦ) в γ -опромінених полістиролі та його метилохідних, спектри поглинання іон-радикалів та захоплених електронів, вивчені фотоініційовані реакції за їх участю під дією світла в інтервалі довжин хвиль 280-1000 нм.

Як видно з табл. I радіаційно-хімічний вихід ПЦ (в спин/100 еВ) в вінілароматичних полімерах суттєво залежить від структури елементарної ланки полімеру, що пояснюється виникненням додаткових рівнів збудження та іонізації. Крім того, метильні замісники сприяють утворенню менш щільної упаковки макромолекул, що в свою чергу призводить до

зменшення вірогідності швидкої (в одній кінетичній клітці) рекомбінації парамагнітних центрів, що утворюються.

Таблиця I.

Полімери		ϵ (ПЦ)	α	β
Полістирол	(ПСТ)	0,38±0,03	0,7	0,8
Полі-о-метилстирол	(П-о-МС)	0,75±0,08	0,5	0,8
Полі-м-метилстирол	(П-м-МС)	0,61±0,06	0,4	0,9
Полі-п-метилстирол	(П-п-МС)	0,60±0,06	0,5	0,7
Полі-2,4-діметилстирол	(П-2,4-ДМС)	0,57±0,06	0,5	I, I
Полі-2,4,5-триметилстирол	(П-2,4,5-ТМС)	1,32±0,13	0,6	I, 4

$$\alpha = [R]_{\lambda=450\text{nm}} / [R]_{\gamma}; \beta = [R]_{\alpha=230\text{nm}} / [R]_{\alpha=450\text{nm}}.$$

Під дією фотоопромінення $\lambda > 450$ нм іон-радикали та захоплені електрони зникають внаслідок реакцій рекомбінації, при цьому концентрація нейтральних радикалів, що утворились при радіолізі, не змінюється, або незначно збільшується (табл. I, α - частка нейтральних радикалів, що залишилися від загальної концентрації ПЦ). На рис. I показано, що внаслідок реакцій рекомбінації ПЦ в полістиролі утворюються кінцеві макрорадикали. Реакції "первинних" ПЦ при фотоопроміненні вивчали по спектрах ЕПР, оптичного поглинання та флуоресценції при 77 К (рис. I, 2). В спектрах поглинання γ -опроміненних полімерів спостерігаються смуги захоплених електронів (> 1000 нм), а також смуги в області 310-350 нм та довгохвильове поглинання з довжинами хвиль близько 405 нм (аніон-радикали бензольного кільця), 480 та 920 нм (катион-радикали, що утворюються при стабілізації позитивного заряду на бензольному кільці), 525 нм (катион-радикали, що стабілізуються на основному ланцюгу полімера. Максимуми відповідних смуг поглинання, що виникають в γ -опроміненних метилпхідних ПСТ представлені в табл. 2. Експериментально встановлено, що в П-2,4-ДМС та П-2,4,5-ТМС при опро-

Таблиця 2

Оптичні спектри поглинання та флуоресценції γ -опромінених полістиролу та його метилпохідних

Парамагнітні центри	Полістирол				Полі-о-,п-,м-метил-стирол				Полі-2,4-діметил-стирол				Полі-2,4,5-триметил-стирол			
	λ макс. погл.	ϵ	λ макс. флуор.	ϕ	λ макс. погл.	ϵ	λ макс. флуор.	ϕ	λ макс. погл.	ϵ	λ макс. флуор.	ϕ	λ макс. погл.	ϵ	λ макс. флуор.	ϕ
Катіон-радикал R^+	480 525	$\sim 10^2$ ~ 10	- -	- -	482	$\sim 10^2$	- -	- -	480	60	- -	- -	480	40	- -	- -
Аніон-радикал R^-	405 460	$6 \cdot 10^2$ $2 \cdot 10^2$	- -	- -	406 460	$\sim 10^2$ $2 \cdot 10^2$	- -	- -								
Алкілбензильний макрорадикал R_B $\sim CH_2-CH(C_6H_5CH_2)\sim$							466- 469				475	-			493	-
Циклогексادیєніль- ний макрорадикал R_C $\sim CH_2-CH(C_6H_6)\sim$	320 540	~ 10	- -	- -	542	~ 10	- -	- -	546	~ 10	- -	- -	550	~ 10		
Серединний макрорадикал R_C $\sim CH_2-C(C_6H_5)\sim$	316 328 470	$\sim 10^4$	471	0,16	327- 329 470	$\sim 10^4$	475- 479	0,25	330 340	$2 \cdot 10^3$	483	0,25	330 340	$\sim 10^3$	490	0,1
Кінцевий макрорадикал R_K $\sim CH_2-CH(C_6H_5)$	344 522	130	525	0,36	345- 350 475	150	534	0,32	352 477	150	539	0,3	- -	- -	543	0,1

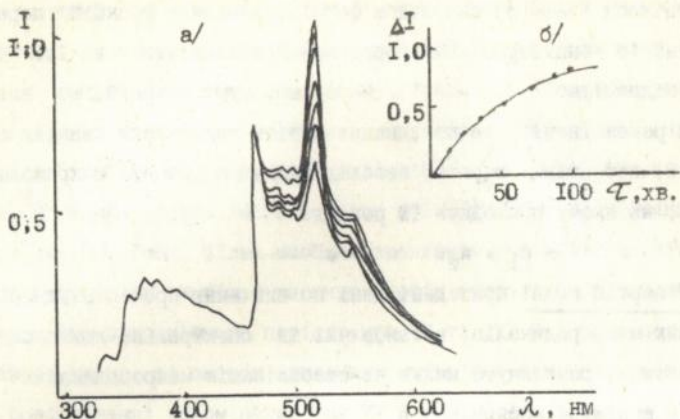


Рис.1. Спектри флуоресценції макрорадикалів після опромінення світлом $\lambda=1000$ нм (а); кінетика утворення макрорадикалів при рекомбінації заряджених ПЦ (б). $\lambda_{\text{збудж.}}=335$ нм, $d = 70$ кГр.

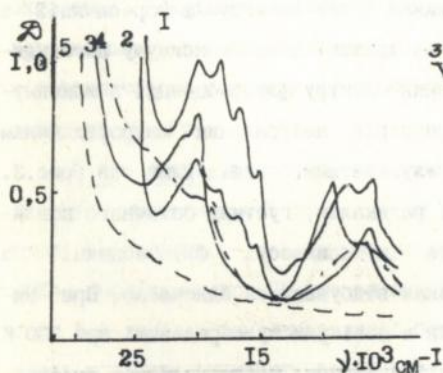


Рис.2. Спектри поглинання іон-радикалів в П-2,4-ДМС: 1-РТ+РОРОР; 2-РТ; 3 -РОРОР; 4 - без ЛД; 5 - опромінені світлом $\lambda > 280$ нм.

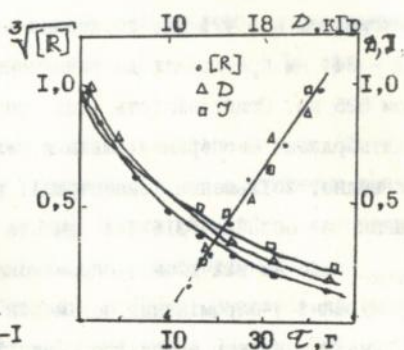
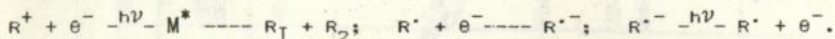


Рис.3. Залежність концентрації макрорадикалів, оптичної густини $\lambda=344$ нм та інтенсивності флуоресценції $\lambda=525$ нм від дози γ -опромінення та від часу витримування при 300 К.

міненні світлом $\lambda > 280$ нм внаслідок фотоініційованих реакцій парамагнітних центрів концентрація макрорадикалів збільшується в 1,1 та в 1,4 рази відповідно (β , табл.1). Ймовірно, сума енергій, що виділяється при рекомбінації, та поглинання катіон-радикалами квантів світла (3-5 еВ) перевищує енергію, необхідну для перевodu макромолекули на рівень, на якому проходить її розпад.



В четвертій главі приведені дані по вивченню процесів утворення нейтральних макрорадикалів, встановлені їх спектрально-люмінесцентні характеристики, розглянуто вплив на стабілізацію макрорадикалів розчиненого в полімері кисню.

В спектрах поглинання γ -опромінених полімерів спостерігається появлення не зникаючих після фотоопромінення смуг в області 310-350 нм та слабке поглинання в області 450-520 нм. Збудження ПСТ в максимумі поглинання 316 и 328 нм викликає появу спектру флуоресценції з максимумом $\lambda = 471$ нм, збудження на довжині хвилі максимуму поглинання - 344 нм призводить до виникнення спектру флуоресценції з максимумом 525 нм. Приналежність цих спектрів нейтральним макрорадикалам підтверджена експериментальними результатами, приведеними на рис.3. Як видно, збільшення концентрації радикалів, густини оптичного поглинання в області 316-344 нм та інтенсивності флуоресценції з $\lambda_{\text{макс.}} = 525$ нм від дози γ -опромінення відбувається одночасно. При витримуванні γ -опромінених полімерів в повітряному середовищі при 300 К радикали зникають внаслідок реакції з киснем, що дифундує в полімер, і спостерігається також одночасне зменшення оптичної густини та інтенсивності флуоресценції. В табл.2 приведені спектрально-люмінесцентні характеристики макрорадикалів, що утворюються в досліджених полімерах при опроміненні. При 96-100 К в спектрах ЕПР з'являється

асиметричний сигнал, характерний для пероксидних макрорадикалів. Знайдено, що утворення стабільних при 300 К макрорадикалів відбувається з індукційним періодом, що пов'язано з реакціями радикалів з молекулярним киснем, розчиненим в полімерах. Величина індукційного періоду залежить від структури полімеру та умов опромінення (рис.4). Менше значення індукційного періоду в П-2,4-ДМС в порівнянні з ПСТ може бути зумовлено більш високим значенням радіаційно-хімічних виходів первинних ПЦ та більш високим коефіцієнтом дифузії кисню. Різниця в значеннях індукційного періоду при 77 та 273 К в обох полімерах пов'язана, певно, зі зміною напрямку радіаційно-хімічних реакцій. Так, при розігріванні опромінених при 77 К полімерів, протікає в основному реакція рекомбінації іон-радикалів та радикалів між собою за рахунок високої початкової концентрації ПЦ, а в процесі опромінення зразків при 273 К рекомбінація радикалів протікає переважно через реакцію окислення. Досліджено вплив на радіаційно-хімічний вихід ПЦ залишкового мономеру в концентраціях 0,8-10% мас. Встановлено, що концентрація залишкового мономеру зменшується від 1-1,5% до 0,4-0,5% мас. при дозах до 10 кГр.

П'ята глава присвячена вивченню впливу на радіаційні та фоторадіаційні процеси в ПСТ та П-2,4-ДМС люмінофорів, що є штучними домішками, введеними в полімер для створення скінтіляційних композицій (СК). Досліджувались СК, що вміщують 2% мас. паратерфенілу (РТ) та 0,1% 1,4-ді/2-(5-фенілоказоліл)-бензолу (РОРОР). Введення люмінофорів в полімери зменшують радіаційно-хімічний вихід ПЦ: в ПСТ $\epsilon=0,3$ при 77 К і 0,2 при 300 К. В спектрах ЕПР з'являється вузький синглет $\Delta H = 0,005$ мТ, що належить, імовірно, іон-радикалам люмінофорів. В оптичних спектрах поглинання реєструються смуги в області 450-900 нм, що належать аніон- та катіон-радикалам РТ та РОРОР (рис.2). Фотозбудження в смугу захоплених електронів ($\lambda = 1000$ нм) призводить до зник-

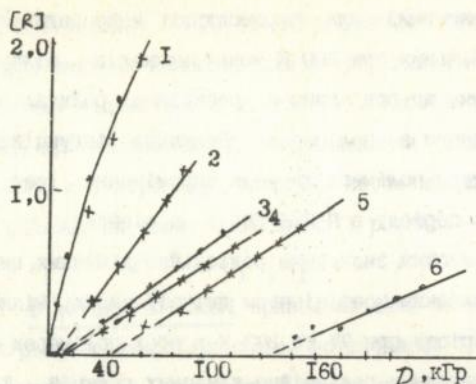


Рис.4. Криві накоплення макрорадикалів в ПСТ (1,2, 6) та П-2,4-ДМС (1,2,5) при різних умовах γ -опромінення в вакуумі (1), на повітрі при 273 К (2,3,4), опромінені при 77К та розігріті по 10 хв. при 273 К (5,6), СК на основі ПСТ (3), на основі П-2,4-ДМС (4).

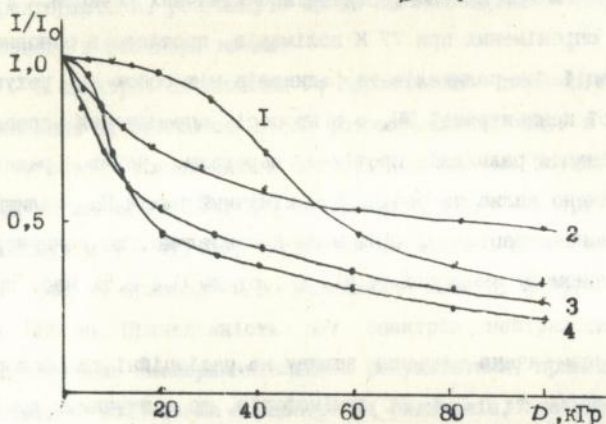


Рис.5. Залежність інтенсивності радіолумінесценції СК від дози γ -опромінення: 1 - ПСТ+ТДК+РТ+РОРОР; 2 - ПСТ+ИПБ+РТ+РОРОР; 3 - П-2,4-ДМС+РТ+РОРОР; 4 - ПСТ+РТ+РОРОР.

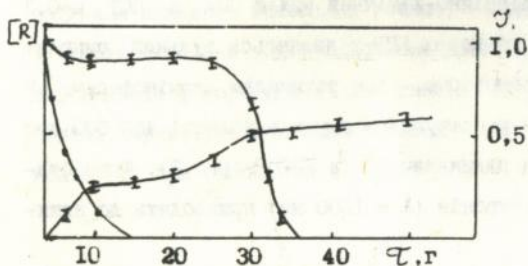


Рис.6. Кінетика зникнення макрорадикалів в γ -опроміненіх ПСТ (1); П-2,4-ДМС (2); відновлення інтенсивності флуоресценції РОРОР в ПСТ (3).

нення катіон-радикалів внаслідок нейтралізації зарядів та виникненню рекомбінаційної флуоресценції PPOP ($\lambda=424$ нм). В полімерах, що вміщують тільки PT, спостерігається рекомбінаційна флуоресценція низькомолекулярних продуктів радіолізу, що вміщують кисень (420-424 нм) та PT ($\lambda=350$ нм). В полімерах, попередньо опромінених і розігрітих до 300 К, при повторному опроміненні при 77 К спостерігається рекомбінаційна флуоресценція продуктів радіаційного окислення макромолекул та макрорадикалів ($\lambda=456$ нм.). В полімерах, звільнених від кисню довгим витримуванням в вакуумі, спостерігається рекомбінаційна флуоресценція макрорадикалів. Таким чином, рекомбінаційна флуоресценція належить молекулам з найбільш низьким рівнем збудження катіон-радикалів. Дослідження радіотермолюмінесценції (РТЛ) показало, що вміст люмінофорів не впливає на температурний максимум РТЛ (в метилпохідних ПСТ - 108-118 К, в ПСТ - 126 К) але значно збільшує інтенсивність спектру.

Вивчено деградацію радіолюмінесценції скінтіляційних композицій на основі ПСТ та П-2,4-ДМС в процесі безперервного γ -опромінення. З розрахунків констант деградації видно, що деградація радіолюмінесценції в СК на основі ПСТ більша, ніж на основі П-2,4-ДМС такого ж складу: $\beta = 5,2 \cdot 10^{-5}$ Гр та $3,7 \cdot 10^{-5}$ Гр. Заряджені ПЦ, що поглинають в області 450-1000 нм, знижують прозорість системи до світла власної флуоресценції, таким чином знижуючи загальний вихід радіолюмінесценції. Макрорадикали проявляють ефект гасіння на стадії переносу енергії від збудженої макромолекули на люмінофори. В ПСТ утворюються головним чином кінцеві макрорадикали, в П-2,4-ДМС - макрорадикали серединного типу. Залежність деградації радіолюмінесценції від концентрації макрорадикалів підкоряється рівнянню Штерна-Фольмера. Розраховані константи гасіння дорівнюють для кінцевих макрорадикалів $\alpha = 123$ л.моль⁻¹ та $\alpha = 62$ л.моль⁻¹ для серединних. В роботі приведена схема енергетичних рівнів збуджених станів макромолекул, люмінофорів та макрора-

дикалів в γ -опромінених СК. В табл.3 представлені розраховані по формулі Ферстера критичні радіуси переносу енергії електронного збудження ($R_{0,A}$) між макромолекулами та акцепторами енергії: продуктами радіолізу, що вміщують кисень, макрорадикалами, люмінофорами.

Таблиця 3

Полістирол			Полі-2,4-диметилстирол		
донор	акцептор	$R_{0,A}$	донор	акцептор	$R_{0,A}$
M^*	R_C, R_K	0,6	M^*	R_C, R_K	18,6
MM^*	R_K	3,8	PT	R_C	17,8
PT	R_K	22,3	M^*	Pr_K	28,2
M^*	Pr_K	28,2	MM^*	R_K	3,6
Pr_K	PT	7,6			

де: M^* - збуджена макромолекула; MM^* - ексимерний центр;

Pr_K - продукти радіолізу, що містять кисень.

Перенос енергії на макрорадикали з макромолекул та "первинного" люмінофору відбувається по індуктивно-резонансному механізму, при цьому сенсibilізованої флуоресценції на спостерігається. Перенос енергії на макрорадикали з "вторинного" люмінофору енергетично заборонено. Гасіння енергії збудження, таким чином, відбувається шляхом внутрішньомолекулярної дезактивації збуджених станів молекул парамагнітними центрами. Запропоновано формально-кінетичну схему процесів між молекулами та радикалами в γ -опромінених СК. Розраховано константи швидкості переносу енергії збудження в СК різного складу в залежності від дози γ -опромінення.

В главі шостій приведені результати дослідження плівок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ плівок) органічних люмінофорів. Досліджувались плівки з індивідуальних молекул люмінофорів та змішаних структур зі стеарино-

вою кислотою та п-гексадецилоксібензойною кислотою (ПГБК). Використовували плівки Ленгмюра-Блоджетт з амфіфільними похідними оксадіазолів 2-гептадецил-5-(п-біфеніліл)-оксадіазол-1,3,4 (Люм.І); 2,5-ді(4-гексадециловий ефір)фенілоксадіазолілдікарбонової кислоти (Люм.ІІ) та піразоліну (Люм.ІІІ), що відрізнялися фільністю та кількістю гідрофобних алкільних замісників. З теоретично розрахованих та визначених експериментально за допомогою π - А-ізотерм площ, що припадають на одну молекулу, визначені оптимальні конфорації досліджених сполук відносно поверхні субфази. Варіювання концентрації люмінофору (0,1-100% моль.) в моношарі показує наявність максимуму на кривих інтенсивності флуоресценції ЛБ плівок. Порівнянням спектрів флуоресценції розбавлених розчинів люмінофорів в хлороформі, в полікристалічному стані та в ЛБ плівках просліджені стадії утворення флуоресціюючих кластерів, співвідношення ізольованих та асоційованих молекул. Розташування кластерів на поверхні підкладки досліджувано за допомогою спектрів поляризованої флуоресценції. Показано, що структура амфіфільних люмінофорів впливає на ступінь асоціації їх у моношарі та на орієнтацію флуоресціюючих кластерів на підкладці відносно напрямку руху через межу розподілу повітря - вода. Анізотропія флуоресценції $r = 0,33; 0,3$ та 0 відповідно. Експериментально встановлено, що перенос енергії електронного збудження від донора (ПГБК) ефективно здійснюється в ЛБ плівках з декількох люмінофорів як зі збуджених молекул, так і з кластерів, що приводить до спектрзміщувального ефекту в широкому оптичному діапазоні. Розраховано Фьорстерівські радіуси ($r = 140 \text{ \AA}$) та константи переносу енергії збудження для ЛБ плівок з різною концентрацією Люм.І. ЛБ плівки із ПГБК, що вміщують 25-30% моль. Люм.І, мають найбільш високий вихід радіолумінесценції при опроміненні α -частками з енергією 5,5 МеВ. Визначена питома радіолумінесценція dL/dx досліджених плівок в 15-20 разів вища, ніж в сцинтиляційних плівках на осно-

ві П-2,4-ДМС. Причина цього зумовлена специфікою структури ЛБ плівок.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено залежність концентрації утворених в метилпохідних полістиролу парамагнітних центрів від дози γ -опромінення. Показано, що радіаційно-хімічний вихід парамагнітних центрів в ряду полістирол - полі-орто-, мета-, пара-метилстирол - полі-2,4-діметилстирол - полі-2,4,5-триметилстирол збільшується від 0,4 до 1,3.

2. Встановлено, що реакції заряджених парамагнітних центрів в полістиролі приводять до утворення кінцевих макрорадикалів. Збільшення концентрації макрорадикалів при дії світлом на γ -опромінені полі-2,4-діметилстирол та полі-2,4,5-триметилстирол в 1,1 та 1,4 рази пояснюються фотоініційованими реакціями парамагнітних центрів.

3. Зарєстровані електронні спектри поглинання та флуоресценції макрорадикалів, що стабілізуються в γ -опромінені метилпохідних полістиролу при 77 К: циклогексادیєнільних (R_{II}) $CH_2-CH(C_6H_5)$; алкілбензильних, що утворюються за рахунок CH_3 -груп замісників (R_{II}) $CH_2-CH(C_6H_5CH_2)$; макрорадикалів середнього типу (R_C) $CH_2C(C_6H_5)$; радикалів розриву полімерного ланцюга - кінцевих - (R_K) $CH_2-CH(C_6H_5)$. Встановлено, що при 300 К в полістиролі стабілізуються, в основному, кінцеві макрорадикали, в полі-2,4-діметилстиролі - макрорадикали середнього типу.

4. Показано, що накоплення макрорадикалів в полімерах та скінци-ляційних композиціях відбувається з індукційним періодом, пов'язаним з реакціями первинних макрорадикалів з киснем, розчиненим в полімері. Величина індукційного періоду залежить від умов опромінення. В звільнених від кисню полімерах індукційний період відсутній, в опроміненіх при 77 К і розігрітих до 300 К полістиролі та полі-2,4-діметилстиролі він дорівнює 130 кГр та 40 кГр відповідно. В опроміненіх при 273 К полімерах індукційний період дорівнює 8-10 кГр.

5. Ідентифіковані спектри рекомбінаційної флуоресценції в багатоконпонентних сцинтиляційних системах, що виникають при реакції звільнених з уловлювачів захоплених електронів з катіон-радикалами люмінофорів, продуктів радіолізу, що містять кисень, макромолекул. Спостережена рекомбінаційна флуоресценція належить молекулам з найбільш низько розташованим рівнем збудження катіон-радикалів.

6. Встановлено, що деградація радіолюмінесценції сцинтиляційних композицій в області поглинених доз γ -опромінення до 20 кГр та вище зумовлена різними механізмами радіолізу: при малих дозах утворюються продукти, що містять кисень, при більших дозах - проходить накопичення стабільних макрорадикалів.

7. Константа деградації радіолюмінесценції сцинтиляційних композицій на основі полістиролу вища, ніж на основі полі-2,4-ді-метил-стиролу і визначається концентрацією кінцевих макрорадикалів. Розраховані константи гасіння радіолюмінесценції кінцевими та серединними макрорадикалами дорівнюють $\alpha = 123$ та 62 л.моль⁻¹ відповідно.

8. Розраховано критичні радіуси переносу енергії електронного збудження з донорів - збуджених макромолекул- на акцептори: макрорадикали, продукти радіолізу, що містять кисень, люмінофори. Зроблено висновки відносно діполь-діпольного механізму переносу енергії на макрорадикали та індукованої макрорадикалами внутрішньомолекулярної дезактивації збуджених станів "вторинних" люмінофорів.

9. Одержано сцинтиляційні композиції з вмістом люмінофорів до 100 % моль. на основі плівок Ленгмюра-Блоджетт. Визначені оптимальні концентрації молекул люмінофорів в моношарі, що забезпечують максимальну інтегральну інтенсивність фото- та радіолюмінесценції ЛБ плівок. Збільшення питомої радіолюмінесценції в 15-20 разів в порівнянні з аморфними полімерними сцинтиляційними плівками пояснюється високою концентрацією люмінофора та специфікою структури плівок Ленгмюра-

Бюджетт.

Основний зміст дисертації викладено в публікаціях:

1. Гундер О.А., Свичкарь Е.П., Коба В.С., Воронкина Н.И., Евтушенко В.Ф. Исследование устойчивости пластмассовых сцинтилляторов к климатическим и механическим воздействиям //В сб.: Монокристаллы и сцинтилляционные материалы.-Харьков.-1978.- С.105-109.

2. Битеман В.Б., Сенчишин В.Г., Воронкина Н.И., Гундер О.А., Гресь Н.В. Влияние примесей на перенос энергии в пластмассовых сцинтилляторах //В сб.:Получение и исследование оптических и сцинтилляционных материалов.-1984.-№12.-С.79-84.

3. Воронкина Н.И., Жданов Г.С., Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Влияние растворенного кислорода и остаточного мономера на образование и реакции макрорадикалов в пластмассовых сцинтилляторах //Тез. докл. IX Всесоюз. конф. "Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке".-Харьков.-1986.-С.68.

4. Кшко Э.Г., Попова Н.А., Воронкина Н.И. 2-метил-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксазол - новый активатор пластмассовых сцинтилляторов //Тез. докл. У Всесоюз. конф. "Органические лиминофоры и их применение в народном хозяйстве".-Харьков.-1987.-С.70.

5. Воронкина Н.И., Жданов Г.С., Тарабан В.Б., Милинчук В.К., Гундер О.А. Радиационные процессы в пластмассовых сцинтилляторах. //В сб.: Органические материалы и их применение в народном хозяйстве. Харьков.-1987.-С.30.

6. Воронкина Н.И., Тарабан В.Б., Жданов Г.С., Клишпонт Э.Р., Радиационные и фотсрадиационные процессы в пластмассовых сцинтилляторах. //В сб. трудов I9-2I Всесоюзных семинаров по радиационной стойкости органических материалов в условиях космоса.-Обнинск. //М.: -НИИТЭХИМ.-1988.-С.135.

7. Тарабан В.Б., Воронкина Н.И., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К. Спектрально-люминесцентные характеристики макрорадикалов в γ -облученных полистироле и его метилпроизводных //Тез. докл. IV Все-союз. конф. по химии низких температур //М.: - Изд-во Моск. ун-та.- 1988.-С.35.

8. Воронкина Н.И., Тарабан В.Б., Шелухов И.П., Жданов Г.С., Гундер О.А., Милинчук В.К. Спектральные и люминесцентные характеристики промежуточных активных частиц в γ -облученных пластмассовых сцинтилляторах //Тез. докл. VI Всесоюз. конф. "Люминофоры-90".- Харьков.- 1990.-С.47.

9. Битеман В.Б., Сенчишин В.Г., Галич Ю.М., Воронкина Н.И. Способ получения крупноблочных пластмассовых сцинтилляторов. // Авторское свидетельство СССР, π I460968.

10. Kramarenko S.F., Tkachev V.A., Tolmachev A.V., Voronkina N.I., Afanasyeva M.A. and Krainov I.P. New organic luminophores for Langmuir multistructures //Thin Solid Films.-1992.-210-211.- P.224-227.

11. Воронкина Н.И., Жданов Г.С., Милинчук В.К. Фоторадиационные процессы в винилароматических полимерах //Тез. докл. Международной конференции по фотохимии.- Киев, 6-8 окт.1992.- С.169.

12. Воронкина Н.И., Гундер О.А. Факторы, обуславливающие радиационную стойкость пластмассовых сцинтилляторов //Тез. докл. Между-сударств. конф. "Сцинтилляторы-93"-Харьков.-1993- С.181.

13. Voronkina N.I., Gunder O.A., Zhdanov G.S., Milinchuk V.K. Radiation and photoradiation processes in methyl derivatives of poly-styrene and in scintillation compositions based on them. //Functional materials.-1994.-N1.-P.118-127.

14. Gunder O.A., Voronkina N.I., Kopina I.V. Scintillation Detec-tion Based of Poly-2,4-Dimethylstyrene: Structural Devices and Radia-

tion Damage //Nuclear Science Symposium. October 30 -November 5.-
1974.-Norfolk, Verginia.-P.45.

15. Воронкина Н.И., Зубер В.М., Попова Н.А., Толмачев А.В. Радиационночувствительные пленки Лэнгмюра-Блоджетт органических люминофоров //Функциональные материалы.-1994.-I, №2.- С.139-148.

16. Воронкина Н.И., Зубер В.М., Попова Н.А., Толмачев А.В. Фото- и радиолуминесценция пленок Лэнгмюра-Блоджетт органических люминофоров //Тез. Международной конференции по люминесценции 22-24 ноября.- 1994.-Москва.-Изд-во РАН.-С.286.

17. Voronkina N.I., Gunder O.A., Milinchuk V.K., Zhdanov G.S. Factors determining radiation stability of plastic scintillator //Rad.Phys.and Chym.-1995.-№2.

Воронкина Н.И. Радиационные и фоторадиационные процессы в винилароматических полимерах и пленках Лэнгмюра-Блоджетт органических люминофоров.

Диссертация на правах рукописи - на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия и 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений.
Харьковский государственный университет, Харьков, 1995.

Изучены радиационно- и фоторадиационно индуцированные процессы накопления; стабилизации и химических превращений заряженных и нейтральных парамагнитных центров в полистироле и его метилпроизводных, исследовано влияние продуктов радиолиза на деградацию радиолуминесценции сцинтилляционных композиций, на примере мономолекулярных пленок Лэнгмюра-Блоджетт исследовано влияние концентрации люминофоров на интенсивность радиолуминесценции. Установлено, что деградация радиолуминесценции обусловлена различными механизмами радиолиза полимеров: до 20 кГр происходит взаимодействие первичных парамагнитных центров с

растворенным в полимере молекулярным кислородом, при более высоких дозах - накопление макрорадикалов; основной вклад в тушение вносят концевые макрорадикалы; высокая радиационная чувствительность пленок Ленгмюра-Блоджетт определяется высоким (до 30% мол.) содержанием молекул люминофоров и упорядоченным расположением их в монослоях.

Voronkina N.I. Radiation and photoradiation processes in vinilaromatic polimer and in Langmuir-Blodgett films of organic luminophors.

Cand.Sci.Chem.Thesis (manuscript) on physical chemistry (02.00.04), Kharkov Stat University, Kharkov, 1995.

In the present work radiation and photoradiation processes of - accumulation, stabilization and chemical conversion of the charged - and uncharged paramagnetic centres in polystyrene and its derivative are studied. The influence of radiolysis products on the radioluminescence degradation of scintillation compositions is investigated. As an example the effect of luminophor concentration on radioluminescence intensity is studied in the monomolecular Langmuir-Blodgett films. It is found that luminescence degradation is caused by different mechanisms the luminescence degradation is due to different mechanisms of polymer radiolysis: up to 20 kGy the interaction of paramagnetic centres with molecular oxygen diluted in polymer, and at the greater doses - accumulation of the macroradicals. The basic contribution in the luminescence extinguishing are due to the end macroradicals. The great radiational sensitivity of Langmuir-Blodgett films is due to - the great (up to 30% mol.) content of luminescence molecules and its ordering location in monolayers.

Ключові слова: іонізуюче опромінення, вінілароматичні полімери, плівки Ленгмюра-Блоджетт, іон-радикали, макрорадикали, спектрометрія.

АВ 32 806

АВ 32.806

Ответственный за выпуск
канд. физ.-мат. наук Ю.Н.Саввин

Подписано к печати 3.07.1995 г.
формат 60x84 1/16. Уч.-изд.л. 1,0.
Тираж 100. Зак.18. Бесплатно.

Ротапринт Института монокристаллов НАН Украины
Харьков, пр. Ленина, 60
30-70-97