

УДК 678.652:543.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ ТЕХНИКИ МЕТОДАМИ ИК– И УФ–СПЕКТРОСКОПИИ

© 2007 В.В. Лебедев, В.Л. Авраменко, Ю.Н. Суров

В данной статье проведены спектральные исследования прозрачных меламиноформальдегидных полимеров для использования в сцинтилляционной технике. Методами ИК– и УФ–спектроскопии проанализирована структура полимеров в зависимости от их состава, а также определены их основные спектральные характеристики (граница и максимум собственного поглощения, максимум свечения люминесценции и др.). Спектральные характеристики для каждого из исследуемых полимеров были соотнесены со спектральными характеристиками полистирола, на основании чего сделан вывод о том, что меламиноформальдегидные полимеры, модифицированные глицерином и пентаэритритом, по величине относительного квантового выхода, могут быть рекомендованы для применения в качестве полимерной основы пластмассовых сцинтилляторов.

Введение

Развитие атомной энергетики, исследование космического пространства, применение радиоактивных изотопов в химии, биологии, медицине, поиск полезных ископаемых, требуют безукоризненных методов регистрации ионизирующих излучений. Одним из наиболее перспективных методов является сцинтилляционный, который заключается в трансформации энергии ионизирующего излучения в материале детектора в световую с последующей регистрацией ее фотоэлектронным множителем.

Наряду с кристаллическими и жидкими, сегодня широко применяются полимерные сцинтилляционные композиции (пластмассовые сцинтилляторы), включающие полимер (полимерная основа) и различные органические флуоресцирующие добавки. Использование полимеров в качестве основы пластмассовых сцинтилляторов определяется двумя основными требованиями, предъявляемыми к ним: высокая прозрачность и способность к преобразованию энергии электронного возбуждения в световую, что обуславливается наличием в элементарном звене полимера сопряженных связей. В качестве полимерной основы пластмассовых сцинтилляторов в настоящее время широко применяются такие полимеры как полистирол и его производные, сополимеры полиметилметакрилата, поливинилкарбазол и др.

В то же время, поиск новых полимерных основ для пластмассовых сцинтилляторов, которые удовлетворяют вышеупомянутые требования, является актуальной задачей в области сцинтилляционных исследований. На сегодняшний день, исходя из требований, предъявляемых к сцинтилляционным полимерам, научный интерес представляют ряд поликонденсационных пластиков: полимины, полиэферы, полиэпоксиды и полиамиды.

В данной работе методами ИК–, УФ– и люминесцентной спектроскопии исследованы прозрачные меламиноформальдегидные полимеры, ранее предложенные для использования в качестве основы для изготовления пластмассовых сцинтилляторов [1,2]. Исследовано их строение, процесс структурообразования, а также основные спектральные характеристики (максимума поглощения, максимума свечения люминесценции и др.).

Эксперимент

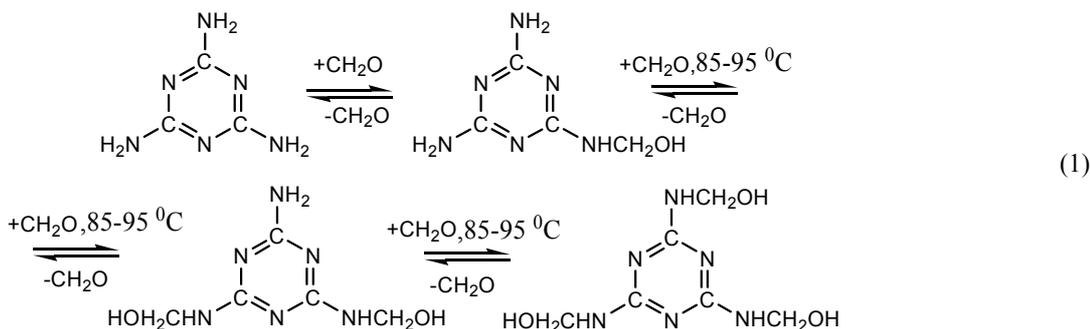
Объектом исследования служили растворы неотвержденных олигомеров и пластины полимера, полученные путем заливки меламиноформальдегидных олигомеров в стеклянные формы и дальнейшим их отверждением при 100–140 °С. При этом исследовали исходный олигомер и олигомер, модифицированный различными гидроксилсодержащими реагентами (пентаэритрит, глицерин, бутанол, пропанол). Спектры собственного поглощения в области 210–600 нм регистрировались спектрофотометрами Hitachi U3210 и СФ-26. Спектры испускания и возбуждения люминесценции получали на флуоресцентном спектрофотометре Hitachi F4010. В виде образцов использовались отвержденные полимеры в виде пластин толщиной 1 мм и жидкие олигомеры в кюветах толщиной 1 см. Для определения относительного квантового выхода люминесценции исследовали 10^{-5} М спиртовые растворы неотвержденных олигомеров. В качестве эталона использовали 10^{-5} М раствор хинина в 0,5 М водной H_2SO_4 .

Для исследования состава исследуемых олигомеров и полимеров использовали метод инфракрасной спектроскопии. ИК–спектры снимали на спектрофотометре Spexord 75 IR. Образцы для спектров получали в виде таблеток порошка полимера с KBr с массовой концентрацией полимера около 1%. Спектры жидких образцов олигомеров снимали в тонком (0,1 мм) слое между стеклами KBr. Измерения проводили в диапазоне частот 400 к 4000 см⁻¹.

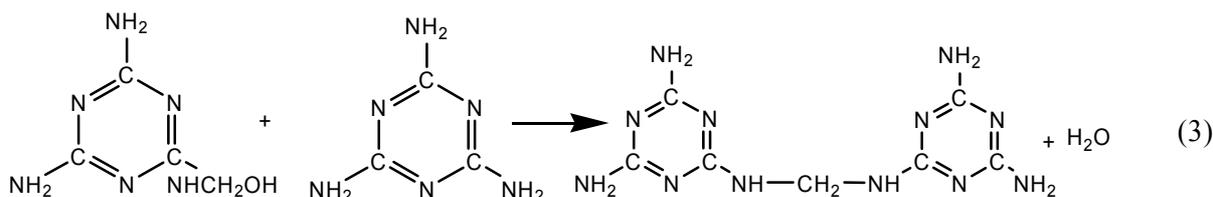
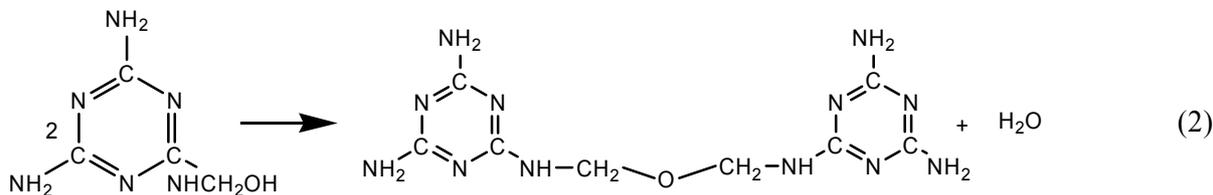
Молекулярная масса определялась по методу Раста, который основан на способности растворенного вещества понижать температуру плавления растворителя. В качестве растворителя использовали расплав камфары. Степень сшивки определяли в аппарате Сокслета, используя в качестве растворителя 10%-ый водный раствор серной кислоты.

Обсуждение результатов

Известно, что процесс получения меламинаформальдегидных олигомеров состоит из нескольких стадий: продуктами первой стадии (поликонденсации) являются кристаллические метилольные соединения (схема 1):



На стадиях обезвоживания и структурирования они реагируют между собой с образованием мостиковых соединений. Возможны следующие основные реакции (схемы 2 и 3) [3]:



Конечным продуктом является густосетчатый полимер с различным соотношением метиленовых и диметиленэфирных мостиков, в котором остается некоторое количество (до 3%) непрореагировавших метилольных групп.

Применяемые гидроксилсодержащие модификаторы выполняют различную, с химической точки зрения, роль: пропанол и бутанол – блокираторы метилольных групп, а глицерин и пентаэритрит выступают сореагентами сшивки. Это подтверждается результатами исследований, в которых определялись молекулярная масса по Расту и степени сшивки у исследуемых олигомеров на стадии поликонденсации, обезвоживания и отверждения и в отвержденных полимерах (рисунок 1 и 2).

Из рис. 1 видно, что молекулярная масса и степень сшивки меламинаформальдегидных олигомеров, модифицированных пентаэритритом и глицерином на основных стадиях и в отвержденных полимерах были выше, чем у не модифицированного меламинаформальдегидного

олигомера. И, напротив, у меламинаформальдегидных полимеров, модифицированных пропанолом и бутанолом, наблюдалась противоположная тенденция.

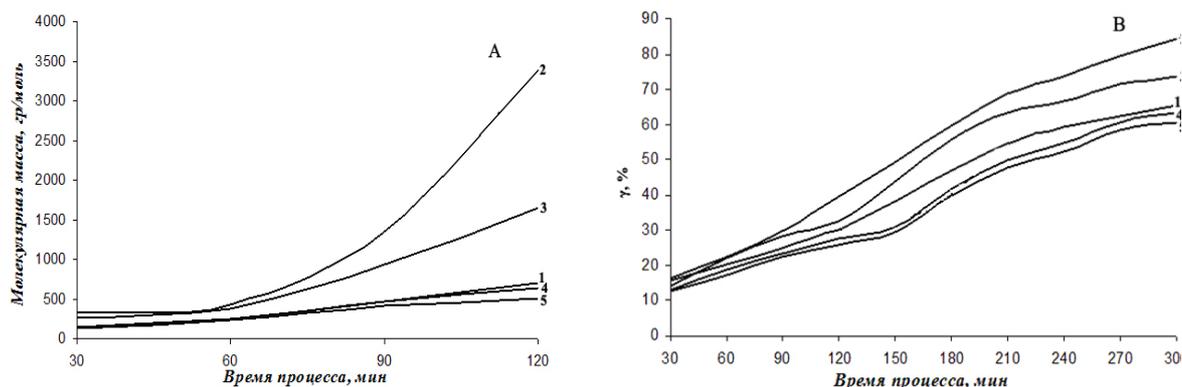


Рисунок 1. Динамика изменения молекулярной массы (А) и степени сшивки (В) меламинаформальдегидных олигомеров: 1 – исходный меламинаформальдегидный олигомер, олигомер модифицированный: 2 – пентаэритритом, 3 – глицерином, 4 – бутанолом, 5 – пропанолом.

При изучении основных закономерностей структурообразования и строения меламинаформальдегидных полимеров методом ИК–спектроскопии, как наиболее важные, с позиции химических процессов, протекающих в исследуемых олигомерах на основных стадиях их получения, были исследованы гидроксильные, карбонильные, амино–, а также метиленовые и диметиленэфирные мостиковые группы.

Таблица 1. Полосы поглощения ИК–спектров отвержденных меламинаформальдегидных полимеров

Частота пика, см ⁻¹	Исходный меламинаформальдегидный полимер	Меламинаформальдегидный полимер, модифицированный:				Группа атомов
		пропанолом	бутанолом	пентаэритритом	глицерином	
3000–3700	Широкий пик	Большой ярко выраженный пик	Широкий размытый пик	Средний ярко выраженный пик	Широкий размытый пик	O–H N–H
2900–2980	Маловыраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	Маловыраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	C–H
2300–2400	Маловыраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	Средний ярко выраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	Маловыраженный пик	C=NH C≡N
1650–1750	Маловыраженный пик	Маловыраженный пик	Маловыраженный пик			C=O
1550–1600	Небольшой ярко выраженный пик	Средний ярко выраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	NH–C
1350		Небольшой ярко выраженный пик	Маловыраженный пик	Средний ярко выраженный пик	Средний ярко выраженный пик	C–N
1200–1230	Небольшой ярко выраженный пик	Маловыраженный пик	Маловыраженный пик			CO–NH
1000–1050	Средний ярко выраженный пик	Средний ярко выраженный пик	Средний ярко выраженный пик	Небольшой ярко выраженный пик	Большой ярко выраженный пик	C–O–C
750–850	Небольшой ярко выраженный пик	Маловыраженный пик		Средний ярко выраженный пик	Маловыраженный пик	N–H C–H

Наиболее характерные полосы поглощения ИК–спектров исследованных отвержденных меламинаформальдегидных полимеров представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, во всех отвержденных полимерах наблюдаются полоса поглощения диметиленэфирных связей ($1000-1050\text{ см}^{-1}$), полоса поглощения группы C-H ($2900-2980\text{ см}^{-1}$), относящаяся к метиленовым и диметиленэфирным связям, а также полосы поглощения, отвечающие триазиновому кольцу меламина ($770, 820, 1575\text{ см}^{-1}$). Можно отметить, что в спектрах исходного полимера и полимеров, модифицированных пропанолом и бутанолом, присутствует маловыраженный пик C=O связи ($1675-1750\text{ см}^{-1}$), которая относится к карбонильной группе формальдегида, в то время как в спектрах полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом, эта полоса отсутствует. Последнее, скорее всего, связано с различной степенью сшивки и содержанием остаточного формальдегида: у полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом, степень сшивки достигает 72-85%, а содержание остаточного формальдегида не превышает 0,1 - 0,2%, в то время как в остальных исследуемых полимерах со степенью сшивки 55 - 63%, содержание остаточного формальдегида достигает 0,8-1,2%, что и обуславливает появление полосы поглощения карбонильной группы.

Для исследования процесса поликонденсации меламина с формальдегидом в присутствии используемых гидроксилсодержащих модификаторов методом ИК-спектроскопии была использована методика [4]. Так как реакция между меламином и формальдегидом идет по аминогруппам триазинового кольца первого и карбонильной группе второго, то исследовали количественное изменение концентраций эти двух групп. В процессе поликонденсации по нижеприведенным уравнениям определения концентрации карбонильных и аминогрупп меламина в исследуемых мелеминоформальдегидных олигомерах:

$$Z_{\text{карб}} = \frac{I_{1730}}{I_{3345}} \cdot 100, \quad (1)$$

$$Z_{\text{амин}} = \frac{I_{1550}}{I_{3345}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $Z_{\text{карб}}$ и $Z_{\text{амин}}$ – соответственно концентрация карбонильных и аминогрупп меламина, %, I_{1730} , I_{1550} , I_{3345} – площади пика соответственно на частоте 1730 см^{-1} (карбонильные группы), 1550 см^{-1} (аминогруппы меламина), 3345 см^{-1} (гидроксильные группы).

Использования площади пика на частоте 3345 см^{-1} (гидроксильные группы) в качестве знаменателя в уравнениях 1, 2 обусловлено тем, что поликонденсация меламина с формальдегидом происходит в водной среде (на ИК-спектре площадь пика на частоте 3345 см^{-1}). Группа N-H, которая на ИК-спектрах также проявляется в области $3000-3700\text{ см}^{-1}$, при исследовании процесса поликонденсации мелеминоформальдегидных олигомеров не учитывалась, т.к. происходит её перекрывания большим пиком гидроксильных групп.

На рисунке 2 представлены графики изменения концентраций карбонильных и аминогрупп меламина в исследуемых олигомерах определенные по уравнениям 1 и 2.

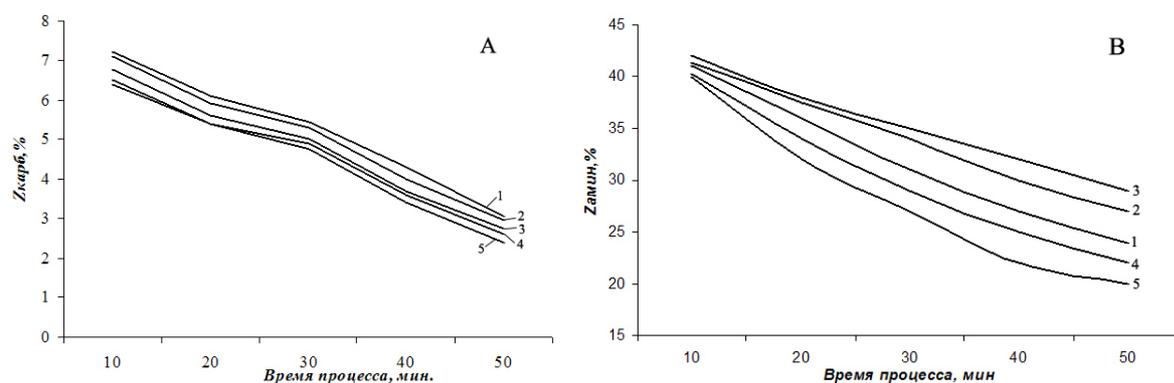


Рисунок 2. Динамика изменения концентрации карбонильных групп (А) и аминогрупп меламина(В) в мелеминоформальдегидных олигомерах в процессе поликонденсации:

1 – исходный мелеминоформальдегидный олигомер, олигомер модифицированный:
2 – пентаэритритом, 3 – глицерином, 4 – бутанолом, 5 – пропанолом.

Как видно из рисунка 2, динамика падения, как для концентрации карбоксильной группы, так и для аминогрупп меламина, уменьшалась в ряду: мелеминоформальдегидный олигомер,

модифицированный пентаэритритом > глицерином > бутанолом >пропанолом > исходный меламинаформальдегидный олигомер. Последнее говорит, что эффективность взаимодействия меламина-формальдегид максимальна в присутствии глицерина и пентаэритрита.

Сильное влияние на свойства, как меламинаформальдегидного олигомера, так и отвержденного полимера оказывает наличие в их составе водородных связей. В ИК-спектрах водородная связь проявляется широкой полосой поглощения группы X–H (где X – электроотрицательный атом), связанной водородной связью, которая смещена в сторону низших частот относительно полосы поглощения начальной “свободной” связи X–H, с частотой 3660 см⁻¹. Следует уточнить, что указанная широкая полоса не является поглощением собственно водородной связи, поскольку частота поглощения последней находится в области 200 см⁻¹, которая недоступна большинству используемых в Украине ИК-спектрофотометров. Поэтому, основная доля исследований водородной связи направлена на изучение изменений в поглощении X–H групп [5, 6]. В случае меламинаформальдегидного олигомера в роли X выступает атом кислорода O, а объектом исследования служит гидроксильная группа. Эта группа относится как к молекулам воды, так и к гидроксильным группам метилольных соединений. Авторами [7, 8] было высказано предположение о том, что при образовании водородной связи происходит изменения интенсивности и сдвиг полосы валентных колебаний гидроксильной группы в сторону меньших значений волнового числа.

Для сравнительной оценки прочности образовавшихся водородных связей в исследуемых меламинаформальдегидных олигомерах и полимерах, нами было использовано уравнение Беджера–Бауэра, из которого следует, что чем больше частота гидроксильной группы сдвинута в область низших частот, тем выше прочность образовавшихся водородных связей [7]:

$$\frac{\Delta\nu_{OH}}{\nu_{OH}^{своб}} = K \cdot E_H, \quad (3)$$

где $\Delta\nu_{OH}$ – изменение волнового числа;

$\nu_{OH}^{своб}$ – валентные колебания свободных OH-групп;

K – коэффициент пропорциональности (для OH-группы $K=0,012$).

Анализ ИК-спектров снятых на основных стадиях процесса получения исследуемых полимеров показал, что наблюдается постепенное смещение полосы валентных колебаний гидроксильных групп в область низших частот. Наибольшее смещение частоты поглощения гидроксильной группы наблюдалось у меламинаформальдегидных полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом, что говорит о максимальной прочности образовавшихся в них водородных связей в сравнении с другими исследуемыми полимерами.

Электронные спектры поглощения и испускания люминесценции меламинаформальдегидных олигомеров и полимеров приведены на рисунках 3 и 4. Кривые спектров поглощения для всех отвержденных полимеров аналогичны – имеют практически одинаковый крутой спуск, по которому была оценена граница собственного поглощения меламинаформальдегидного полимера. Для образцов толщиной 1,0 мм она регистрируется при длине волны 280–285 нм. Для неотвержденных меламинаформальдегидных олигомеров максимум собственного поглощения расположен в области 210–220 нм. Из спектров испускания видно, что во всех исследуемых полимерах наблюдается ярко выраженная полоса свечения в области 369–373 нм при возбуждении светом 280 нм. На основании литературных [5] данных, можно предположить, что центрами свечения в меламинаформальдегидных полимерах являются шестичленные гетероциклы C₃H₆N₆, присущие меламину, так как область свечения самого меламина расположена на 360–380 нм. Интенсивность свечения для исследуемых полимеров была различна и уменьшалась в ряду: меламинаформальдегидный полимер, модифицированный пентаэритритом > глицерином > бутанолом >пропанолом > исходный меламинаформальдегидный полимер.

Одной из наиболее важной величин, определяющих сцинтилляционную эффективность пластмассовых сцинтилляторов, является квантовый выход элементарного звена полимера ϕ (отношение числа квантов света испускаемых при люминесценции квантов к числу поглощенных квантов возбуждающего света). Так как определение абсолютного квантового выхода представляет собой весьма трудную задачу (требует измерение количества поглощенных и испускаемых квантов во всей области частот с поправками на рассеяние, повторное поглощение и

эффекты преломления), для всех исследуемых олигомеров был определен относительный квантовый выход по отношению к стандартному веществу - хинину.

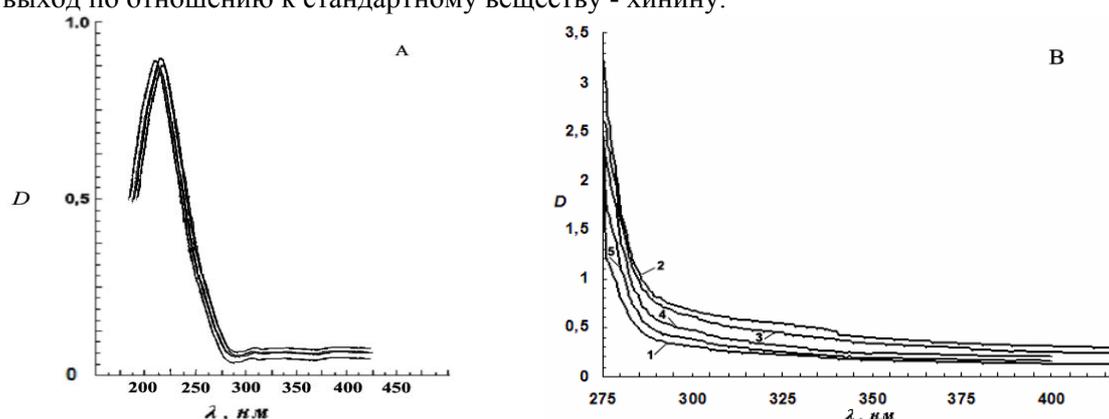


Рисунок 3. Спектры поглощения неотвержденных меламиноформальдегидных олигомеров (А) и меламиноформальдегидных полимеров (В): 1 – исходный меламиноформальдегидный полимер, полимер модифицированный: 2 – пентаэритритом, 3 – глицерином, 4 – бутанолом, 5 – пропанолом.

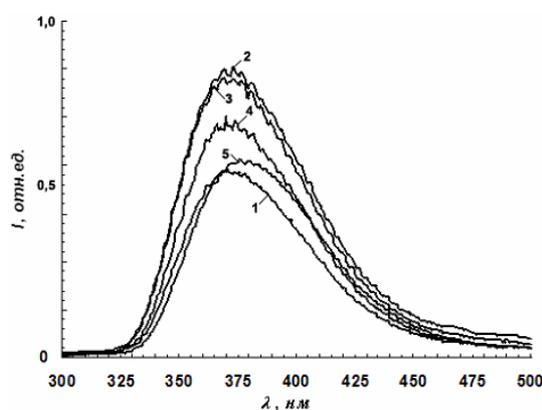


Рисунок 4. Спектры люминесценции меламиноформальдегидных полимеров: 1 – исходный меламиноформальдегидный полимер, полимер модифицированный: 2 – пентаэритритом, 3 – глицерином, 4 – бутанолом, 5 – пропанолом.

Основные спектральные характеристики меламиноформальдегидных полимеров и полистирола сведены в таблице 2.

Таблица 2. Основные спектральные характеристики меламиноформальдегидных полимеров и полистирола*

Вещество	$\nu_{abs}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{fl}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{st}, \text{см}^{-1}$	$\phi, \%$
Исходный меламиноформальдегидный полимер	35200±10	26400±10	8820±10	2,6-3,0
Меламиноформальдегидный полимер, модифицированный глицерином	35300±10	26900±10	8450±10	5,0-5,2
Меламиноформальдегидный полимер, модифицированный пентаэритритом	35600±10	26900±10	8700±10	4,5-4,7
Меламиноформальдегидный полимер, модифицированный бутанолом	35850±10	26740±10	9100±10	3,3-3,5
Меламиноформальдегидный полимер, модифицированный пропанолом	35700±10	26800±10	8900±10	2,9-3,0
Полистирол	38450±10	30300±10	8150±10	9,0-9,3

* ν_{abs} , ν_{fl} – соответственно положение максимумов поглощения и испускания, $\Delta\nu_{st}$ – Стоксовы сдвиги флуоресценции, ϕ – относительный квантовый выход люминесценции.

Как видно из таблицы 2, основное различие в исследуемых полимерах наблюдается в величине относительного квантового выхода люминесценции, который уменьшался в ряду: меламиноформальдегидный полимер, модифицированный пентаэритритом > глицерином > бутанолом > пропанолом > исходный меламиноформальдегидный олигомер.

Определенные спектральные характеристики меламиноформальдегидных полимеров были соотнесены со спектральными характеристиками полистирола, как наиболее распространенной полимерной основы для получения пластмассовых сцинтилляторов. Из таблицы 2 видно, что частота поглощения ν_{abs} и люминесценции ν_{fl} у меламиноформальдегидных полимеров сдвинуты в область меньших волновых чисел в сравнении с полистиролом, а Стоксовы сдвиги $\Delta\nu_{st}$ лежат в диапазоне 8100-8700 см^{-1} . Относительный квантовый выход люминесценции у меламиноформальдегидных полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом близкий к квантовому выходу стирола и его полимера, из чего можно сделать вывод: по величине данного показателя, эти меламиноформальдегидные полимеры близки к полимерам, используемым в качестве основы для получения пластмассовых сцинтилляторов.

Выводы

В результате проведенных исследований методом ИК-спектроскопии изучено строение меламиноформальдегидных полимеров и определены основные закономерности их структурообразования в присутствии различных гидроксилсодержащих модификаторов. Методами УФ- и люминесцентной спектроскопии определены основные спектральные характеристики для каждого из исследуемых полимеров, которые были соотнесены со спектральными характеристиками полистирола. На основании сравнительного анализа, сделан вывод о том, что меламиноформальдегидные полимеры, модифицированные глицерином и пентаэритритом, по величине относительного квантового выхода, могут быть рекомендованы для применения в качестве полимерной основы пластмассовых сцинтилляторов.

Литература

1. Авраменко В.Л., Лебедев В.В., Сенчишин В.Г. Дослідження можливостей використання поліконденсаційних полімерів для виготовлення сцинтиляторів//Вісник Національного технічного університету «ХПІ».– 2005.–№25.–С.3–6.
2. Авраменко В.Л., Лебедев В.В., Сенчишин В.Г., Тицька В.Д. Прозорі меламинальдегідні полімери для виготовлення пластмасових сцинтиляторів. Дослідження процесу//Хімічна промисловість України.–2006.–№4.–С.5–7.
3. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласты.–М.:Химия, 1973.–344 с.
4. Kim S., Kim H.J. Study of miscibility of melamine–formaldehyde resin and poly(vinyl acetate) blends for use as adhesives in engineered flooring // J. Adhesion Sci. Technol.–2006.–Vol.20.– № 2–3.– P. 209–219.
5. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ: Пер. с англ.М.:Мир, 1992.–300с.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Деханта И. ГДР, 1972. Пер. с нем., под ред. канд. хим. наук. Олейника Е.Ф. Москва., «Химия», 1976 . – 471 с.
7. Badger R.M. Bauer S.H. J. Chem. Phys. – № 5. –1937. – p. 2225.
8. Badger R.M. J. Chem. Phys. – № 8. –1940. – p. 288.

Поступила в редакцию 14 сентября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. № 770. Chemical Series. Issue 15(38). Lebedev V.V., Avramenko V.L., Surov Y.N. Research of melamine-formaldehyde polymers for scintillation engineering by the methods of IR- and UV-spectroscopies.

In the given article spectral researches of transparent melamine-formaldehyde polymers for use in scintillation engineering are carried out. A structure of polymers in dependence on their content and also their basic spectral characteristics (border and maximum of natural absorption, a maximum of luminescence, etc) are determined by the methods of IR -and UV-spectroscopy. Spectral characteristics for each of explored polymers have been correlated to spectral characteristics of polystyrene and there for is made the conclusion, that melamine-formaldehyde polymers, modified glycerin and pentaerythritol, by the relative quantum output can be used as polymeric basis for obtaining plastic scintillators.