

В.В. ЛЕБЕДЕВ, В.Л. АВРАМЕНКО, канд. техн. наук, НТУ “ХПИ”
В.Д. ТИЦКАЯ, канд. хим. наук, ИСМА НАН Украины, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ И ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДОБАВОК В МЕЛАМИНО-АЛЬДЕГИДНУЮ МАТРИЦУ

Проведені дослідження з вибору розчинників для введення сцинтиляційних добавок у меламіно-формальдегідний олігомер. На підставі фізико-хімічних і термодинамічних досліджень ряду гідроксилвміщуючих розчинників визначені ті, що мають максимальну розчинювальну здатність відносно сцинтиляційних доданок і олігомеру.

Researching for selection of solvents for introduction of scintillation additives in melamine formaldehyde oligomer are carried out. On the basis of the physicochemical and thermodynamic examinations of variety hydroxyl containing solvents the substances which have maximum dissolving power for scintillation additives and oligomer are determined.

Введение. Полимерные материалы, которые служат основой для введения флуоресцентных красителей и пигментов, находят широкое применение при получении сцинтилляционных счетчиков, лазеров, светодиодов, люминесцентных солнечных концентраторов и флуоресцентных биопроб [1].

Одной из наиболее высокотехнологичных областей применения полимеров с органическими флуоресцирующими веществами в своем составе, является сцинтилляционный метод регистрации различных видов излучений высоких энергий. В качестве детекторов в данном методе применяют пластмассовые сцинтилляторы – различные полимерные материалы (полистирол, полиметилметакрилат и др.), которые получают полимеризацией соответствующих мономеров с предварительно растворенными в них органическими люминофорами (оксазолы-1, 3, оксодиазолы-1, 2, 3 и др.) [2 – 3].

В предыдущих работах [4 – 6] были исследованы разработанные нами прозрачные меламино-альдегидные полимеры, которые по своим оптическим характеристикам, термо- и радиационной стойкости удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к пластмассовым сцинтилляторам. В то же время световой выход и сцинтилляционная эффективность сцинтилляторов на основе разработанных меламино-альдегидных полимеров были на низком уровне (3 – 5 %), что связано с недостаточной растворимо-

стью применяемого люминофора 1,4-бис (5-фенилоксазолил-2)-бензола (РОРОР) в исходном меламино-альдегидном олигомере: последний имеет гидрофильную природу, а РОРОР не растворим в воде.

Учитывая, что РОРОР частично растворим в спиртах, толуоле и стироле и хорошо растворим лишь в пиридине, а меламино-формальдегидный олигомер образует со спиртами гомогенные системы, настоящая работа посвящена изучению растворимости РОРОР в диполярных протолитических растворителях: этаноле, пропаноле-2, н-бутаноле и бензиловом спирте.

Цель исследования – выбор растворителя с максимальной растворяющей способностью по отношению к РОРОР для последующего введения его в состав меламино-формальдегидного полимера.

Известно много принципов и методов выбора растворителя для определенного вещества, в каждом из которых используют различные показатели и характеристики. Например, широко распространен выбор растворителей для низко- и высокомолекулярных соединений по полярности растворителя, в котором основными параметрами растворителя выступают диэлектрическая проницаемость и значение его дипольного момента [7]. Но поскольку эти величины часто не взаимосвязаны [8 – 11], то и полярность растворителя по ним можно оценить лишь приблизительно, поэтому нельзя с удовлетворительной точностью охарактеризовать растворяющую способность растворителя, т. е. его сольватирующие свойства.

Другой характеристикой, которую широко используют при исследовании процесса растворения неэлектролитов, является параметр растворимости Гильдебрандта δ [7], который характеризует плотность энергии когезии (ПЭК), внутреннее давление и является мерой всех молекулярных сил когезии в 1 см^3 вещества ($d = \sqrt{ПЭК}$). Плотность энергии когезии веществ характеризует энергонасыщенность единицы их объема, а лучшим растворителем того или иного вещества считают жидкость, плотность энергии когезии которой близка или равна ПЭК вещества. Однако параметры растворимости (δ) не всегда можно использовать для оценки растворимости, т.к. существует еще целый ряд физико-химических характеристик, которые также влияют на растворяющую способность вещества (сольватация, комплексообразование и др.).

Поэтому, при исследовании растворяющей способности различных веществ, используют модели эмпирических параметров полярности, которые являются мерой сольватирующей способности растворителя. В данных моде-

лях в соответствии с принципом линейности свободных энергий, энергия сольватации растворенного вещества может быть представлена как сумма произведений значений различных параметров на некоторые коэффициенты пропорциональности, показывающие вклад соответствующего параметра. Наиболее часто используемыми для этих целей являются уравнения Камлета-Тафта и Коппеля-Пальма [12 – 13], которые в ряде частных случаев достаточно хорошо описывают зависимость растворимости различных веществ, а анализ величин вкладов параметров полярности растворителя, позволяет делать выводы о процессах, протекающих в растворе.

Экспериментальная часть. Используемые в работе реактивы (этанол, пропанол-2, н-бутанол, бензиловый спирт и РОРОР) имели квалификацию ХЧ. Для приготовления растворов различной концентрации использовалась дистиллированная вода.

Экспериментально растворимость определяли методом изотермического насыщения. Время насыщения составляло не менее 8 часов. После насыщения раствор в пробирках отстаивался около одного часа.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн 355 – 365 нм. Стандартные растворы с известным значением концентрации РОРОР готовили из концентрированных растворов РОРОР в исследуемых растворителях. Растворимость рассчитывали по отношению оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов люминофора. Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-22.

Обсуждение результатов. В данной работе для исследования сольватирующей способности использовалась модель, основанная на уравнении Коппеля-Пальма, полученная при исследовании бинарного растворителя этанол – вода [14]:

$$\Delta G_s = \Delta G_{s_0} + A_1 d^2 + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{e - 1}{2e + 1} \quad (1)$$

В качестве независимых свойств, определяющих растворимость, в данном уравнении приняты параметр растворимости Гильдебрандта и функции от показателя преломления $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ и диэлектрической проницаемости

$\frac{e - 1}{2e + 1}$ растворителя. В уравнении (1) слагаемое $A_1 d^2$ учитывает энергию обра-

зования полости в растворителе; слагаемые $A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ и $A_4 \frac{e - 1}{2e + 1}$ учитывают универсальные взаимодействия растворителя с растворенным веществом и соответственно отвечают за молярную рефракцию и поляризацию диэлектрика; свободный член ΔG_{S0} определяется всеми другими видами взаимодействий, не учитываемыми вышеперечисленными слагаемыми, а также энергией кристаллической решетки растворяемого вещества. Параметры нуклеофильности растворителя в корреляционные уравнения не включались, так как РОРОР не является акцептором электронной пары при образовании межмолекулярных связей с молекулами растворителя при их взаимодействии.

Концентрации насыщенных растворов РОРОР (в шкале мольных долей) в исследуемых растворителях при 298.15 К, определенные спектрофотометрическим методом, приведены в таблице 1. Там же приведены энергии Гиббса растворения (ΔG_S), а также оценочные значения энергии Гиббса образования полости в растворителе ΔG_{cav} (ΔG_{cav}^{min} – минимальное значение этой величины, ΔG_{cav}^{max} – ее максимальное значение); величины ΔG_S и ΔG_{cav} выражены в кДж/моль.

Энергию Гиббса растворения рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G_S = -RT \ln, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Энергию образования полости в растворителе рассчитывали из соотношения:

$$\Delta G_{cav} = 4\pi N_A R_{cav}^2 \sigma, \quad (3)$$

где σ – поверхностное натяжение растворителя, R_{cav} – радиус полости в растворителе.

Авторы работы [15] при расчетах по уравнению (3) в качестве радиуса частицы растворенного вещества рекомендуют использовать величину:

$$R_{cav} = f R_w, \quad (4)$$

где R_w – ван дер Ваальсов радиус молекулы растворенного вещества; f – коэффициент пропорциональности, равный 1.20 – 1.25 для нейтральных частиц и 1.10 – 1.15 – для заряженных (ионов, цвиттерионов, ионных пар).

Обоснованием уравнения (4) является тот факт, что площадь поверхности растворенной частицы, доступная для контакта с молекулами растворителя, отличается от реальной площади поверхности молекулы, а объем, заключенный внутри фигуры, образованной этой поверхностью, всегда превышает объем молекулы растворенного вещества. Величина ΔG_{cav}^{min} рассчитана по уравнению (3) с использованием $f = 1$, а ΔG_{cav}^{max} при $f = 1.2$. При расчете R_{cav} молекулы РОРОР использовали ван дер Ваальсов радиус 4.28 А, взятый из работы [14].

Таблица 1

Концентрация насыщенных растворов РОРОР, энергия Гиббса растворения и энергия образования полости в исследуемых растворителях

| Растворитель | x, мол. доли | ΔG_s , КДж/моль | ΔG_{cav}^{min} , КДж/моль | ΔG_{cav}^{max} , КДж/моль |
|------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Этанол | $8,43 \cdot 10^{-6}$ | 28,96 | 30,38 | 36,45 |
| 2-пропанол | $4,11 \cdot 10^{-5}$ | 25,02 | 29,92 | 35,9 |
| Н-бутанол | $9,64 \cdot 10^{-5}$ | 22,91 | 33,92 | 40,70 |
| Бензиловый спирт | $1,14 \cdot 10^{-3}$ | 16,78 | 58,97 | 70,75 |

Из данных таблицы 1 видно, что растворимость РОРОР увеличивается в ряду этанол > пропанол-2 > н-бутанол > бензиловый спирт, что выражается в повышении мольной доли РОРОР в насыщенном растворе и падении энергии Гиббса растворения. Важно отметить, что мольная доля РОРОР в растворе бензинового спирта на 2 – 3 порядка выше, чем в других спиртах и практически сопоставима с предельной растворимостью РОРОР в стироле и толуоле ($1,15 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-3}$ мол. доли соответственно).

Сравнение величин ΔG_s , ΔG_{cav}^{min} и ΔG_{cav}^{max} показывает, что все величины имеют один и тот же порядок, причем значение ΔG_s ближе к ΔG_{cav}^{min} , чем к ΔG_{cav}^{max} . Для бензинового спирта различие между ΔG_s и ΔG_{cav} гораздо больше, чем для остальных исследуемых растворителей, что обусловлено его большей сольватирующей способностью.

Для выявления вклада отдельных параметров исследуемых растворителей на растворимость РОРОР были подобраны корреляционные коэффициенты и, по уравнению (1), рассчитана зависимость энергии Гиббса растворения от параметров растворителя. При этом, параметр растворимости Гиль-

дебранда и значение диэлектрической проницаемости рассчитывали по данным [7, 9]. Учитывая, что корреляционное уравнение из работы [14] для пропанола-2, н-бутанола и бензилового спирта имело сходимость менее 0,5, а меламино-альдегидный олигомер представляет собой гомогенный раствор олигомерных продуктов в водной среде, при корреляционном анализе принимали во внимание также характеристические параметры бинарных растворителей (исследуемые спирты – вода).

Свойства исследуемых растворителей, использованные при расчете зависимости энергии Гиббса растворения от параметров растворителей, приведены в табл. 2, а результаты расчетов по уравнению (1) приведены в табл. 3.

| Таблица 2 | | | |
|--|------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| Физико-химические параметры исследуемых растворителей при T = 298,15 K | | | |
| Мольная доля органического растворителя | δ^2 , Дж/см ³ | $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ | $\frac{e - 1}{2e + 1}$ |
| | этанол – вода | | |
| 0,0 | 2299,6 | 0,206 | 0,49 |
| 0,2 | 1270,6 | 0,219 | 0,49 |
| 0,4 | 1007,2 | 0,222 | 0,48 |
| 0,6 | 856,71 | 0,222 | 0,48 |
| 0,8 | 756,14 | 0,222 | 0,47 |
| 1,0 | 694,85 | 0,220 | 0,47 |
| пропанол-2 – вода | | | |
| 0,0 | 2299,6 | 0,206 | 0,49 |
| 0,2 | 1243,7 | 0,213 | 0,49 |
| 0,4 | 908,36 | 0,222 | 0,49 |
| 0,6 | 748,55 | 0,227 | 0,48 |
| 0,8 | 656,18 | 0,231 | 0,48 |
| 1,0 | 596,34 | 0,232 | 0,46 |
| н-бутанол – вода | | | |
| 0,0 | 2299,6 | 0,206 | 0,49 |
| 0,2 | 1079,5 | 0,217 | 0,49 |
| 0,4 | 780,15 | 0,228 | 0,49 |
| 0,6 | 649,49 | 0,233 | 0,48 |
| 0,8 | 577,10 | 0,241 | 0,47 |
| 1,0 | 531,30 | 0,244 | 0,46 |
| бензиловый спирт – вода | | | |
| 0,0 | 2299,6 | 0,206 | 0,49 |
| 0,2 | 876,12 | 0,208 | 0,49 |
| 0,4 | 555,82 | 0,210 | 0,49 |
| 0,6 | 423,65 | 0,255 | 0,48 |
| 0,8 | 353,13 | 0,272 | 0,47 |
| 1,0 | 310,11 | 0,314 | 0,45 |

Из результатов корреляционного анализа видно, что растворимость РОРОР в диполярных протолитических спиртовых растворителях, при под-

боре соответствующих коэффициентов, хорошо описывается уравнением (1), которое учитывает только энергию образования полости и неспецифические взаимодействия, причем вклад энергии образования полости в изменение растворимости РОРОР для различных растворителей является преобладающим, что видно из графиков зависимости ΔG_s от характеристик исследуемых растворителей, представленных на рис. 1 – 3.

Таблица 3

Результаты обработки данных по растворимости РОРОР по уравнению (1)

| Растворитель | ΔG_{s0} , КДж/моль | $A_1 \cdot 10^2$ | A_3 | A_4 | R |
|-------------------------|----------------------------|------------------|---------------|--------------|--------|
| этанол – вода | -69 ± 10 | $0,4 \pm 0,05$ | -634 ± 50 | 500 ± 20 | 0,9425 |
| 2-пропанол – вода | -30 ± 15 | $0,3 \pm 0,05$ | -450 ± 45 | 340 ± 20 | 0,9616 |
| н-бутанол – вода | -19 ± 15 | $0,3 \pm 0,05$ | -400 ± 45 | 300 ± 25 | 0,9624 |
| бензиловый спирт – вода | -105 ± 10 | $1,0 \pm 0,1$ | -50 ± 35 | 300 ± 25 | 0,9617 |

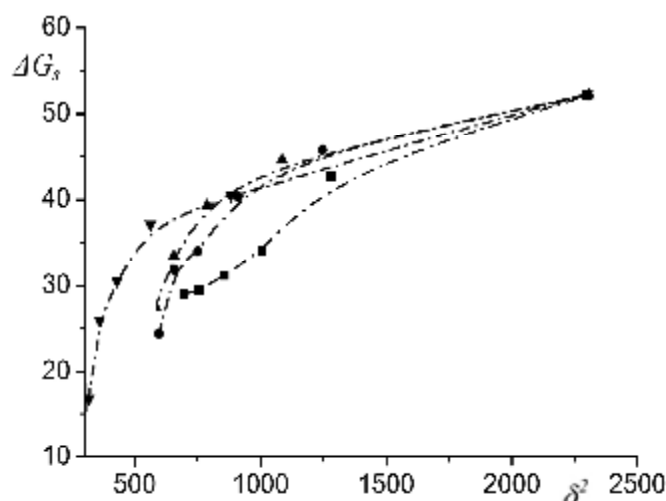


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса растворения РОРОР от квадрата параметра растворимости Гильдебрандта (плотности энергии когезии):

■ – этанол, ● – пропанол-2, ▲ – н-бутанол, ▼ – бензиловый спирт.

Также о преобладающем вкладе δ в растворимость РОРОР говорит тот факт, что ряд увеличения растворимости РОРОР по энергии Гиббса растворения аналогичен ряду уменьшению параметра растворимости исследуемых растворителей: $\delta_{\text{этанол}} = 26,36 > \delta_{\text{пропанол-2}} = 24,42 > \delta_{\text{н-бутанол}} = 23,05 > \delta_{\text{бензиловый спирт}} = 17,60$ (рассчитанный параметр растворимости РОРОР $\delta_{\text{РОРОР}} = 10,75$).

Стоит отметить, что наиболее ярко выраженная линейная зависимость

ΔG_s от δ^2 , $\frac{e-1}{2e+1}$ и $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ наблюдается до достижения ΔG_s значений 35 –

40 кДж/моль, при дальнейшем ее увеличении линейность нарушается. Последнее связано с тем, что в области нарушения линейности имеет место избирательная сольватация молекул люминофора органическим компонентом растворителя. Такая закономерность наиболее характерна для н-бутанола и бензилового спирта, которые имеют ограниченную растворимость в воде.

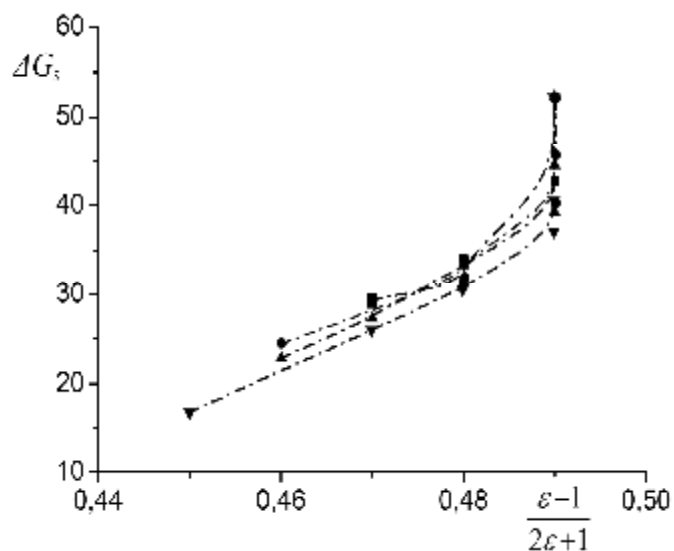


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса растворения РОРОР от функции, отвечающей за молярную поляризацию:

■ – этанол, ● – пропанол-2, ▲ – н-бутанол, ▼ – бензиловый спирт.

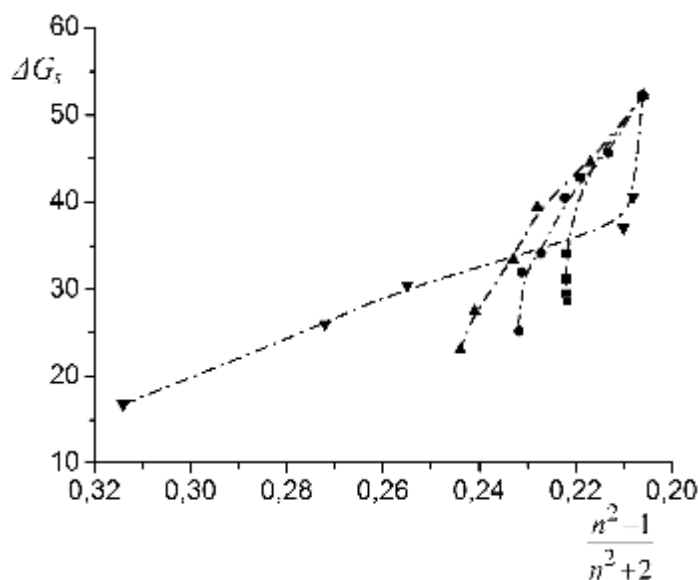


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса растворения РОРОР от функции, отвечающей за молярную рефракцию:

■ – этанол, ● – пропанол-2, ▲ – н-бутанол, ▼ – бензиловый спирт.

Выводы. В результате проведенных исследований показано, что максимальную растворимость по отношению к РОРОР имеет бензиловый спирт, концентрация которого в насыщенном растворе достигает $1,14 \cdot 10^{-3}$ мол. доли, в то время как для остальных спиртов она составляет $4,3 \cdot 10^{-5}$ – $9,7 \cdot 10^{-6}$ мол. доли. Такой уровень сольватирующей способности бензинового спирта сопоставим с предельной растворимостью РОРОР в стироле и толуоле ($1,15 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-3}$ мол. доли соответственно), что позволяет вводить РОРОР в меламино-альдегидный полимер вплоть до содержания его по массе 0,1 %.

Корреляционный анализ бинарных растворителей исследуемые спирты – вода, дает возможность подобрать основные уравнения, характеризующие вклад отдельных физико-химических характеристик исследуемых спиртов на их сольватационную способность по отношению к РОРОР. Показано, что наибольший вклад в сольватационную способность исследованных растворителей делает слагаемое, отвечающее за энергию образования полости.

Список литературы: 1. *Гринев Б.В., Сенчишин В.Г.* Пластмассовые сцинтилляторы. – Харьков: Акта, 2003. – 324 с. 2. *Гринев Б.В., Сахно Т.В., Сенчишин В.Г.* Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери. – Харків: Інститут монокристалів, 2003. – Vol. 94. – P.15 – 26. 3. *Васильева И.А., Киселева Н.А., Нурмухаметов Р.Н., Чижикова З.А.* Оптика и спектроскопия. 2006. – Т. 101. – № 2. – С. 239 – 246. 4. *Авраменко В.Л., Лебедев В.В., Сенчишин В.Г., Тицька В.Д.* Прозорі меламіноальдегідні полімери для виготовлення пластмасових сцинтиляторів. Дослідження процесу // Хімічна промисловість України. – Київ: ВАТ «Укрхімпроект», 2006. – № 4. – С. 5 – 7. 5. *Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Суров Ю.М.* Дослідження структурних змін в меламіноальдегідній смолі в процесі отримання і структурування // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 43. – С. 35 – 44. 6. *Лебедев В.В., Авраменко В.Л.* Меламіноформальдегідні смоли. Дослідження впливу гідроксилвмісних модифікаторів // Хімічна промисловість України. – Київ: ВАТ «Укрхімпроект», 2007. – № 2. – С. 48 – 51. 7. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. 8. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. – М.: Химия, – 1978. 9. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов. – Л.: Химия, – 1986. 10. *Энциклопедия полимеров.* – М.: Химия, 1977. – Т. 3. – 535 с. 11. *Нестеров А.Е.* Свойства растворов и смесей полимеров. – К.: Наукова думка, 1984. 12. *Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H., Tamm K.* // Chem. – Rev. 2004. – Vol. 104. – No.1. – P.175 – 198. 13. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. – 240 с. 14. *Лукавенко О.Н., Ельцов С.В., Паникарская В.Д.* Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2007. – № 770. – Вип.15(38). – С. 285 – 295. 15. *Tomasi I, Persico M.* // Chem. – Rev. 1994. – Vol. 94. – No. 7. – P. 2027 – 2094.

Поступила в редколлегию 11.04.08