

PACS numbers: 29.40.Mc, 68.37.Lp, 78.30.-j, 78.67.-n, 82.35.Np, 82.70.Dd, 78.70.Ps

Улучшение диспергируемости наночастиц GdF_3 в полистирольной основе пластмассового сцинтиллятора

П. Н. Жмурин, Ю. А. Гуркаленко, О. В. Свидло

*Институт сцинтилляционных материалов,
НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
просп. Ленина, 60,
61001 Харьков, Украина*

Работа посвящена модификации поверхности наночастиц фторида гадолиния, способствующей увеличению их диспергируемости в полимерной среде. В качестве модификаторов поверхности наночастиц использованы дигексадецилдитиофосфат аммония, 2-фенилэтилфосфоновая и 2-фенилэтиленфосфоновая кислоты. Наночастицы GdF_3 получены методом химического осаждения в водно-метанольной среде в присутствии дигексадецилдитиофосфата аммония. Синтезированные наночастицы GdF_3 , стабилизированные дигексадецилдитиофосфатом аммония, способны диспергироваться в стироле с образованием прозрачных и устойчивых высококонцентрированных зольей. Для модификации поверхности наночастиц GdF_3 2-фенилэтилфосфоновой и 2-фенилэтиленфосфоновой кислотами использован метод обмена лигандами, при котором адсорбированный на поверхности GdF_3 дигексадецилдитиофосфат-ион частично замещается фосфонат-ионом. Полученные наночастицы фторида гадолиния исследованы методами ПЭМ и ИК-спектроскопии. Создание пластмассовых сцинтилляторов осуществлялось методом радикальной полимеризации стирола в блоке. На основе наночастиц фторида гадолиния, стабилизированных дигексадецилдитиофосфатом аммония, получены прозрачные образцы, содержащие до 0,5 масс.% наночастиц. Модификация поверхности наночастиц GdF_3 2-фенилэтилфосфоновой кислотой, — компонентом, обладающим высоким физико-химическим сродством к полистиролу, — привела к существенному улучшению диспергируемости наночастиц в полистирольной матрице. Использование такого модификатора позволило увеличить содержание наночастиц в пластмассовом сцинтилляторе до 3,0 масс.%. Относительный световой выход сцинтиллятора составил 91%. Модификация поверхности наночастиц GdF_3 2-фенилэтиленфосфоновой кислоты, — компонента способного сополимеризоваться со стиролом, — обеспечила возможность введения 7,0 масс.% наночастиц в состав пластмассового сцинтиллятора с сохранением его сцинтилляционных свойств. Полученный сцинтиллятор имеет световой

виход 90% относительно стандартного пластмассового сцинтиллятора.

Роботу присвячено модифікації поверхні наночастинок фториду гадолінію, що сприяє збільшенню їх диспергованости у полімерному середовищі. Як модифікатори поверхні наночастинок використано дигексадецилдитіофосфат амонію, 2-фенілетилфосфонову і 2-фенілетиленфосфонову кислоти. Наночастинок GdF_3 одержано методом хімічного осадження у водно-метанольному середовищі в присутності дигексадецилдитіофосфату амонію. Синтезовані наночастинок GdF_3 , стабілізовані дигексадецилдитіофосфатом амонію, здатні диспергуватися у стиролі з утворенням прозорих і стійких висококонцентрованих золів. Для модифікації поверхні наночастинок GdF_3 2-фенілетилфосфонову і 2-фенілетиленфосфонову кислотами використано метод обміну лігандами, за яким адсорбований на поверхні GdF_3 дигексадецилдитіофосфат-йон частково заміщується фосфонат-йоном. Одержані наночастинок фториду гадолінію досліджено методами ПЕМ та ІЧ-спектроскопії. Створення пластмасових сцинтиляторів здійснювалося методом радикальної полімеризації стиролу в блоці. На основі наночастинок фториду гадолінію, стабілізованих дигексадецилдитіофосфатом амонію, одержано прозорі зразки, що містять до 0,5 мас.% наночастинок. Модифікація поверхні наночастинок GdF_3 2-фенілетилфосфонову кислотою, — компонентом, що має високу фізико-хімічну спорідненість до полістиролу, — привела до істотного поліпшення диспергованости наночастинок у полістирольній матриці. Використання такого модифікатора уможливило збільшити вміст наночастинок у пластмасовому сцинтиляторі до 3,0 мас.%. Відносний світловий вихід сцинтилятора склав 91%. Модифікація поверхні наночастинок GdF_3 2-фенілетиленфосфонову кислотою, — компонентом, здатним сополімеризуватися зі стиролом, — забезпечила можливість введення 7,0 мас.% наночастинок до складу пластмасового сцинтилятора зі збереженням його сцинтиляційних властивостей. Одержаний сцинтилятор має світловий вихід у 90% відносно стандартного пластмасового сцинтилятора.

This article is concerned with the modification of GdF_3 nanoparticle surface that provides increasing their dispersive ability within the polymer medium. Ammonium dihexadecyldithiophosphate, 2-phenylethyl phosphonic and 2-phenylethylen phosphonic acids are used as surface modifiers. The GdF_3 nanoparticles are fabricated by means of the method of chemical precipitation in the presence of ammonium dihexadecyldithiophosphate in methanol–water medium. The synthesized GdF_3 nanoparticles stabilized with ammonium dihexadecyldithiophosphate can be dispersed in styrene to form transparent and stable high-concentration sols. For modification of the GdF_3 nanoparticle surface by 2-phenylethyl phosphonic and 2-phenylethylen phosphonic acids, we use the method of ligands' exchange, in which the dihexadecyldithiophosphate-ion adsorbed on the GdF_3 surface is partly substituted with the phosphonate-ion. The GdF_3 nanoparticles are investigated by TEM and IR spectroscopy. Fabrication of plastic scintillators is carried out through the radical-block polymerization of dispersion nanoparticles in styrene. Based on the GdF_3 nanoparticles stabilized by ammonium dihexadecyldithiophosphate, transparent polystyrene composites are obtained and contain up to 0.5 wt.% of nanoparticles. This demonstrates that, despite the ability of the GdF_3 na-

noparticles stabilized with ammonium dihexadecyldithiophosphate to form the transparent highly concentrated dispersion in the monomer, in the polymer nanoparticles modified according surfactants dispersed lightly. The GdF_3 -nanoparticle surface modification with 2-phenylethyl phosphonic acid component having a high physicochemical affinity for polystyrene significantly improves in the dispersive ability of nanoparticles in polymeric volume. Using this modifier allows to increase the concentration of nanoparticles in the plastic scintillator up to 3.0 wt.%. The relative light yield of the scintillators is equal to 91%. Surface modification of the GdF_3 nanoparticles with 2-phenylethyl phosphonic acid component, which can be copolymerized with styrene, provides a possibility for the introduction of 7.0 wt.% of nanoparticles into the composition of a plastic scintillator with conservation its scintillation properties. The resulting scintillator light yield is 90% relative to the standard plastic scintillator.

Ключевые слова: наночастицы, фторид гадолиния, пластмассовый сцинтиллятор, модификатор, полимеризация, поверхность.

(Получено 26 июня 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Органические сцинтилляторы с гадолинийсодержащими добавками широко применяются для решения различных физических задач, поскольку из всех природных элементов гадолиний обладает наибольшим сечением захвата тепловых нейтронов (10^4 барн для 0,1 эВ и 10^5 барн для 0,01 эВ). В связи с планированием проведения крупномасштабных длительных экспериментов по регистрации нейтронов, наблюдения двойного β -распада, детектирования атмосферных и солнечных нейтрино большое внимание уделяется созданию гадолинийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов [1, 2]. Это обусловлено тем, что пластмассовые сцинтилляторы отличаются относительно низкой стоимостью, высоким быстродействием, относительно высокой сцинтилляционной эффективностью [3–5], возможностью модификации состава, а также простотой создания детекторов любой формы, размеров и конфигурации [6, 7]. Кроме того, такие материалы характеризуются повышенной радиационной стойкостью [8, 9], нетоксичностью и пожаробезопасностью [10].

Работ по получению пластмассовых сцинтилляторов, обогащённых гадолинием, известно не много. В большинстве из них в качестве гадолинийсодержащих добавок используют растворимые в исходном мономере соединения: ацетилацетонат гадолиния [11], комплекс $Gd(NO_3)_3 \cdot TBP$ [12], комплексные соединения гадолиния с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты [13], изопропилат [14] и карбоксилаты гадолиния [15]. Однако получаемые при этом пластмассовые сцинтилляторы окрашены, не стабильны во времени и

обладают значительно меньшим световыходом по сравнению с недопированными образцами. Кроме того, как правило, они не содержат и достаточного количества гадолиния, в то время как для многих экспериментов в физике высоких энергий требуются пластмассовые сцинтилляторы с концентрацией гадолиния на уровне нескольких процентов от общей массы полимерной основы (например, для регистрации потока нейтрино).

На сегодняшний день разработаны различные способы получения гидрофобных наночастиц соединений лантаноидов (фторидов, оксидов), обладающих способностью к диспергированию в неполярных органических средах [16–19]. Это обеспечило возможность вводить гадолинийсодержащие наночастицы в полимерную основу пластмассового сцинтиллятора методом блочной полимеризации, при которой наночастицы диспергируются непосредственно в мономере перед процессом полимеризации.

Данная работа посвящена модификации поверхности гадолинийсодержащих наночастиц, способствующей увеличению их диспергируемости в полимерной среде, с целью создания обогащённых гадолинием пластмассовых сцинтилляторов. В качестве основного показателя эффективности введения наночастиц используется сохранение световыхода сцинтилляционного материала при максимальной концентрации нанокристаллов фторида гадолиния.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В работе использованы следующие реагенты: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,0%), фторид натрия (Украина, 99,5%), гексадеканол-1 (Merck, for synthesis, 95,0%), пентасульфид фосфора (Fluka AG, 98,0%), водный раствор аммиака (Украина, 25,0%), PCl_5 (Sigma-Aldrich, 95,0%), дихлорметан (for liquid chromatography, Merck, $\geq 99,9\%$), гексан (Sigma-Aldrich, 95,0%), метанол (Sigma-Aldrich, 99,8%), толуол (Merck, 99,0%), изопропанол (Aldrich, $\geq 9,7\%$), триэтиламин (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$), стирол (Aldrich, 99,0%, свежеперегнанный), 2,2-азобис(изобутиронитрил) (Sigma-Aldrich, 97,0%), 2,5-дифенилоксазол (Sigma-Aldrich, 99,5%), 1,4-бис(5-фенилоксазоллил-2) (Sigma-Aldrich, 99,5%).

Дигексадецилдитиофосфат аммония синтезирован по известной методике [20]. Для этого P_2S_5 и гексадециловый спирт нагревают при 75°C в течение 3 часов. Полученную суспензию охлаждают до комнатной температуры, растворяют в дихлорметане и отфильтровывают. Растворитель отгоняют, остаток растворяют в гексане и барботируют аммиаком. Полученный продукт отфильтровывают и сушат при комнатной температуре. $M.p. = 112^\circ\text{C}$.

2-фенилэтиленфосфоновая кислота синтезирована в соответствии с методикой [21]. К суспензии PCl_5 в бензоле добавляют сти-

рол при интенсивном перемешивании. Полученный кристаллический аддукт гидролизуют водой при охлаждении. Выделившийся продукт отфильтровывают и сушат на воздухе. М.р. = 142–143°C. Элементный анализ: рассчитано для С — 52,18, Н — 4,93, О — 26,07, Р — 16,82; обнаружено С — 52,2, Н — 5,02, О — 25,97, Р — 16,91. Спектр 1H ЯМР (200 МГц, DMSO- d_6): δ 7,57 (*d*, $J = 4,0$ Гц, 2H, C_6H_5), 7,37 (*d*, $J = 5,6$ Гц, 3H, C_6H_5), 7,17 (*dd*, $J = 21,9, 17,5$ Гц, 1H, CH), 6,47 (*t*, $J = 17,1$ Гц, 1H, CH), 2,50 (*d*, $J = 7,6$ Гц, 2H, OH).

2-фенилэтилфосфоновая кислота получена каталитическим гидрированием 2-фенилэтиленфосфоновой кислоты [22] в среде этилового спирта в присутствии палладиевого катализатора на угольной подложке (Pd/C). М.р. = 146–147°C. Элементный анализ: рассчитано для $C_8H_{11}PO_3$: С — 51,61, Н — 5,98, О — 25,74, Р — 16,69; обнаружено С — 51,55, Н — 6,03, О — 25,70, Р — 16,61. Спектр 1H ЯМР (200 МГц, DMSO- d_6): δ 7,47–6,98 (*m*, 5H, C_6H_5), 2,72 (*d*, $J = 8,1$ Гц, 2H, CH_2), 2,57–2,40 (*m*, 2H, OH), 1,83 (*d*, $J = 17,5$ Гц, 2H, CH_2).

Наночастицы фторида гадолиния получены методом химического осаждения в среде вода–метанол в присутствии дигексадецилдитиофосфата аммония. Для этого раствор дигексадецилдитиофосфата аммония (0,95 ммоль) и фторида натрия (3,0 ммоль) в 35,0 мл смеси вода–метанол нагревают до образования гомогенного раствора. После этого медленно при интенсивном перемешивании прикапывают водный раствор $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1,33 ммоль). Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Далее раствор декантируют, оставшийся осадок промывают последовательно водой и метанолом. Наночастицы растворяют в дихлорметане, осаждают изопропанолом, центрифугируют, сушат под вакуумом над оксидом фосфора в течение 2 дней. Полученные наночастицы GdF_3 диспергируются в неполярных растворителях, таких как толуол, дихлорметан, стирол.

Наночастицы фторида гадолиния, модифицированные 2-фенилэтиленфосфоновой кислотой, получены перемешиванием дисперсии наночастиц GdF_3 , стабилизированных дигексадецилдитиофосфатом аммония, с 2-фенилэтиленфосфоновой кислотой и триэтиламинол в дихлорметане в течение суток, после чего наночастицы высаживаются изопропанолом. Наночастицы фторида гадолиния, модифицированные 2-фенилэтилфосфоновой кислотой, получены аналогичным образом.

Создание полистирольных композитов осуществлено радикальной блочной полимеризацией дисперсий наночастиц в стироле в присутствии 0,5 масс.% 2,2'-азобис(изобутиронитрила) в качестве инициатора при 65°C в течение 72 часов.

Морфология порошков наночастиц была охарактеризована с помощью просвечивающего электронного микроскопа EM-125 (Selmi, Ukraine).

Подтверждение структуры полученных фосфоновых кислот проводилось методом ЯМР-спектроскопии на спектрометре VARIAN Mercury VX-200 (200 МГц) в растворе дейтеродиметилсульфоксида (DMSO-d₆); внутренний стандарт — тетраметилсилан.

Синтезированные в работе вещества исследовались на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum One (Perkin Elmer).

Световой выход полистирольных сцинтилляторов определялся по пикам полного внутреннего поглощения электронов от источника Bi-207 путём интегрирования сцинтилляционного сигнала регистрируемого с помощью ФЭУ Hamamatsu R1307.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы в работах [17–19] для получения гидрофобных неорганических наночастиц, способных диспергироваться в органических неполярных средах, в качестве поверхностно-активных веществ использовали соединения типа О,О-диалкилдитиофосфат. Поэтому для получения дисперсии наночастиц GdF₃ в стироле нами синтезированы наночастицы фторида гадолиния, модифицированные дигексадецилдитиофосфатом аммония, по методике [19]. Введение модификатора поверхности на стадии синтеза позволяет стабилизировать рост размера образующихся наночастиц, уменьшить взаимодействие между ними и снизить склонность наночастиц к агрегации в гидрофобной среде.

Из рисунка 1 видно, что полученные наночастицы, как правило, имеют размер 1–5 нм в диаметре и при получении образцов из раствора в толуоле равномерно распределяются по подложке.

ИК-спектры дигексадецилдитиофосфата аммония и наночастиц GdF₃, модифицированных этим ПАВ, представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что на обоих спектрах присутствует ряд характерных полос, положение которых практически не зависит от состояния ПАВ. Как отмечают авторы [23, 24], полосы 1470 см⁻¹ (рис. 2, а) и 1468 см⁻¹ (рис. 2, б) относятся к деформационным колебаниям С–Н-группы, 2917 см⁻¹ и 2850 см⁻¹ (рис. 2, а), 2924 см⁻¹ и 2851 см⁻¹ (рис. 2, б) — к валентным колебаниям С–Н-группы и низкоинтенсивная полоса 720 см⁻¹ (рис. 2, а, б) — к маятниковым колебаниям –CH₂-групп. Полосы 688 см⁻¹ (рис. 2, а) и 663 см⁻¹ (рис. 2, б) соответствуют валентным колебаниям –P=S-групп, а полосы 1064 см⁻¹ (рис. 2, а) и 1022 см⁻¹ (рис. 2, б) характеризуют колебания (P)–O–C [24] (относительная интенсивность полос снижается в адсорбированном состоянии).

Полученные наночастицы GdF₃ использовали для приготовления золь в стироле с концентрацией наночастиц в мономере 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 15,0 и 20,0 масс.%. Все образцы про-

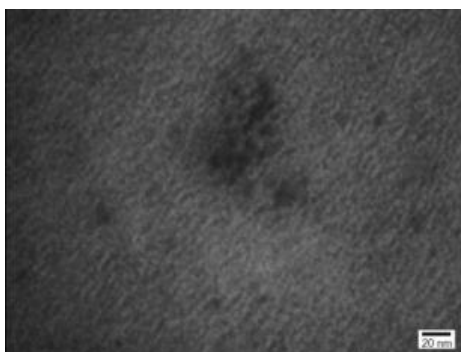


Рис. 1. ПЭМ-изображение нанокристаллов GdF_3 , стабилизированных дигексадецилдитиофосфатом аммония.

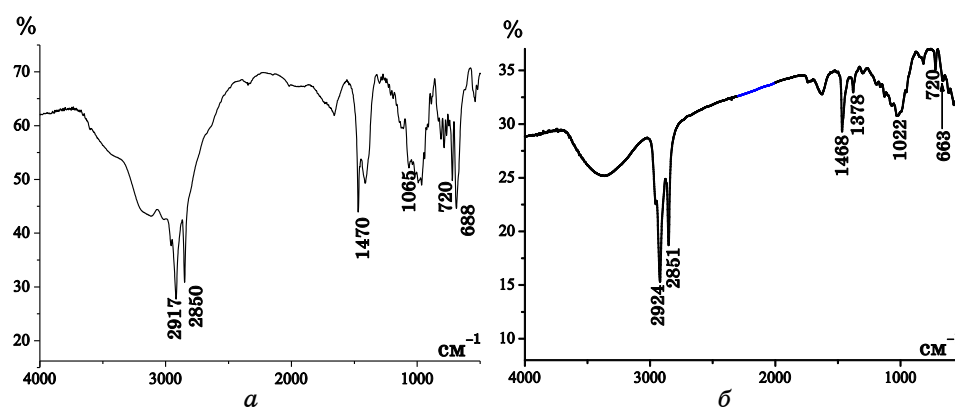


Рис. 2. ИК-спектры дигексадецилдитиофосфата аммония (а) и наночастиц GdF_3 , стабилизированных дигексадецилдитиофосфатом аммония (б).

зрачные и устойчивые в течение длительного времени. Золи с концентрацией наночастиц GdF_3 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 масс.% подвергали полимеризации. Обнаружено, что уже при содержании добавки более 0,5 масс.% полимерные образцы теряют прозрачность в результате полимеризации. Это указывает на то что, несмотря, на способность наночастиц фторида гадолиния, стабилизированных дигексадецилдитиофосфатом аммония, образовывать прозрачные высококонцентрированные дисперсии в мономере, в полимере наночастицы, модифицированные данным ПАВ, диспергируются незначительно.

Одним из возможных путей увеличения диспергируемости наночастиц в полистироле является введение в состав их поверхности компонента, который обладает физико-химическим сродством к полимеру. Максимально возможное сходство строения полимерно-

го звена и модификатора поверхности наночастиц обеспечит повышение их диспергируемости и равномерность распределения в объеме полимерной матрицы. Другим возможным способом улучшения диспергируемости наночастиц в полистирольной основе является введение в состав их поверхности компонента, способного вступать в реакцию сополимеризации со стиролом. Он обеспечит агрегативную устойчивость наночастиц за счёт связывания их с полимерной основой и фиксацией в объеме полимера.

За счёт сходства строения молекул с полистиролом совместимы бензоидные ароматические соединения. Поэтому для проведения эксперимента в качестве компонентов, обладающих сродством к полистиролу, использованы 2-фенилэтилфосфоновая и 2-фенилэтиленфосфоновые кислоты, органическая часть молекул которых наиболее близка к структуре мономерного звена полистирола. Кроме того следует отметить, что фосфоновые кислоты имеют высокое сродство и к поверхности неорганических наночастиц, обусловленное образованием химической связи с катионными центрами на поверхности неорганических частицы [25]. Структуры 2-фенилэтилфосфоновой и 2-фенилэтиленфосфоновой кислот практически идентичны, отличием является наличие двойной связи в молекуле последней, что обеспечивает ей возможность сополимеризоваться со стиролом [26]. Такой выбор модификаторов вызван тем, что позволит оценить характер влияния способности к полимеризации на диспергируемость наночастиц в полимерной основе.

Получение наночастиц GdF_3 , модифицированных 2-фенилэтилфосфоновой кислотой, путём непосредственного её введения в ходе синтеза невозможно, поскольку в таком случае образуется осадок 2-фенилэтилфосфоната гадолиния. Поэтому нами использован метод замены лиганда [27], при котором адсорбированный на поверхности GdF_3 дигексадецилдитиофосфат-ион частично замещается 2-фенилэтилфосфонат-ионом. Наночастицы GdF_3 , модифицированные 2-фенилэтиленфосфоновой кислотой, получены аналогичным образом. Следует отметить, что 2-фенилэтиленфосфоновая кислота является мономером, который не подвергается гомополимеризации, что позволяет не вводить ингибиторы полимеризации в ходе синтеза наночастиц.

Содержание Gd в образцах наночастиц до и после замены лиганда определяли методом комплексонометрического титрования [28]. Установлено, что в образцах наночастиц GdF_3 , стабилизированных дигексадецилдитиофосфатом аммония, массовая доля Gd составляет $17,0 \pm 1\%$, а в образцах наночастиц GdF_3 , содержащих 2-фенилэтилфосфонат — $20,0 \pm 0,7\%$, 2-фенилэтиленфосфонат — $20,0 \pm 0,3\%$.

ИК-спектры 2-фенилэтилфосфоновой кислоты и наночастиц GdF_3 , модифицированных этой кислотой, представлены на рис. 3. По данным авторов [29, 30] полосы, присутствующие на ИК-спект-

ре 2-фенилэтилфосфоновой кислоты (рис. 3, *a*), относятся к валентным колебаниям ароматической С–Н (3002 см⁻¹), –С=C– (1603, 1490, 1458 см⁻¹), к неплоским деформационным колебаниям С–Н монозамещённого бензольного кольца (744 и 703 см⁻¹), к колебаниям связей –Р=О (1238 см⁻¹) и –Р–ОН (951 см⁻¹). Из рисунка 3, *б* видно, что на ИК-спектре наночастиц GdF₃, модифицированных 2-фенилэтилфосфоновой кислотой, присутствуют, как полосы характерные для 2-фенилэтилфосфоната — ароматическая С–Н (3068 см⁻¹), –Р=О (1229 см⁻¹), –Р–О– (919 см⁻¹), так и полосы характерные для дигексадецилдитиофосфата — С–Н (2932, 2902 см⁻¹).

На рисунке 4 представлены ИК-спектры 2-фенилэтиленфосфоно-

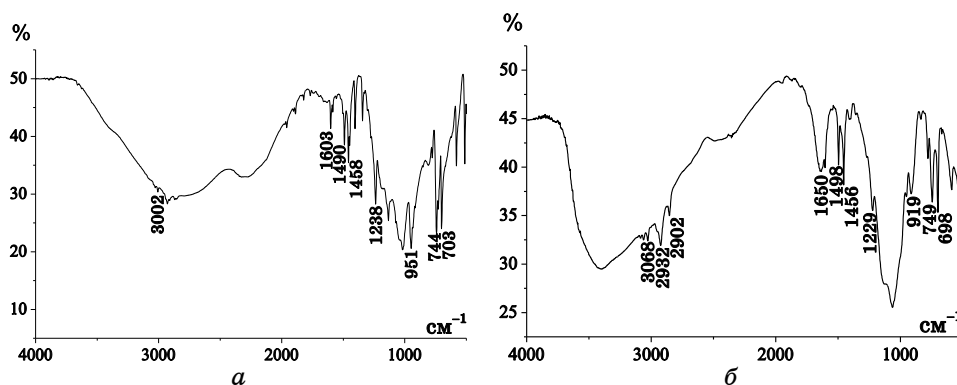


Рис. 3. ИК-спектры 2-фенилэтилфосфоновой кислоты (*a*) и наночастиц GdF₃, стабилизированных дигексадецилдитиофосфатом аммония и 2-фенилэтилфосфоновой кислотой (*б*).

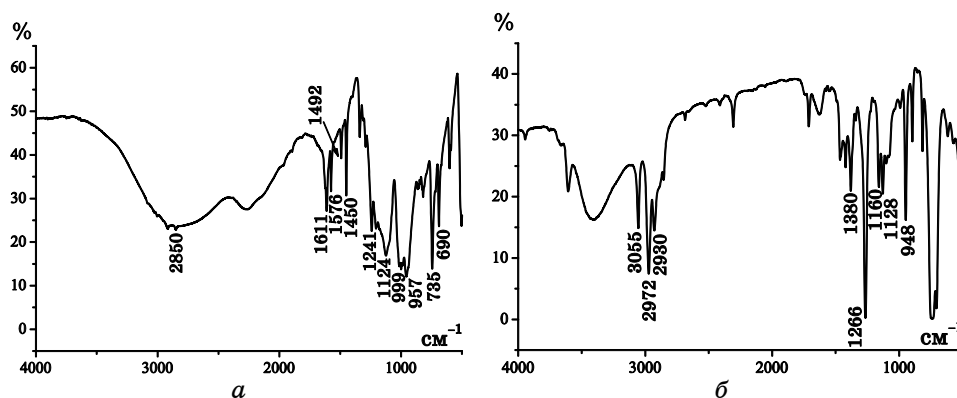


Рис. 4. ИК-спектры 2-фенилэтиленфосфоновой кислоты (*a*) и наночастиц GdF₃, стабилизированных дигексадецилдитиофосфатом аммония и 2-фенилэтиленфосфоновой кислотой (*б*).

вой кислоты и наночастиц GdF_3 , модифицированных этой кислотой. Полосы, наблюдающиеся в ИК-спектре 2-фенилэтиленфосфоновой кислоты (рис. 4, а), относятся к колебаниям ароматической $-C=C-$ ($1611, 1576, 1492 \text{ см}^{-1}$), $C-H$ монозамещённого бензольного кольца (735 и 690 см^{-1}) [29], $-P=O$ ($1124-1241 \text{ см}^{-1}$) и $-P-O(H)$ ($957-999 \text{ см}^{-1}$) [30]. Из рисунка 4, б видно, что на ИК-спектре наночастиц, модифицированных 2-фенилэтиленфосфоновой кислотой, присутствуют, как полосы характерные для 2-фенилэтиленфосфоната — ароматическая $C-H$ (3055 см^{-1}), $-P=O$ (1266 см^{-1}), $-P-O-$ (948 см^{-1}), так и полосы характерные для дигексадецилдитиофосфата — $C-H$ ($2972, 2930 \text{ см}^{-1}$).

Обнаружено, что модификация поверхности наночастиц фторида гадолиния 2-фенилэтилфосфоновой кислотой, компонентом, обладающим высоким сродством к полистиролу, приводит к существенному увеличению диспергируемости наночастиц в полистироле. Так, на основе наночастиц GdF_3 , модифицированных 2-фенилэтилфосфоновой кислотой, получен прозрачный полимерный композит, содержащий до 4,0 масс.% наночастиц. Модификация поверхности наночастиц GdF_3 2-фенилэтиленфосфоновой кислотой, компонентом, обладающим помимо сродства к полистиролу, способностью сополимеризоваться с его мономером, обеспечила получение прозрачного полистирольного композита с содержанием нанокристаллов GdF_3 до масс. 8,0%.

На основании обогащённого гадолинием полимером созданы сцинтилляторы, содержащие 0,02 масс.% 1,4-бис(2-фенилоксазолил-5)бензола, 2,0 масс.% п-терфенила и наночастицы (0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0, 7,0, 8,0, 10,0 масс.%). Зависимость относительного световыхода пластмассовых сцинтилляторов от концентрации наночастиц фторида гадолиния представлена на рис. 5. На графике видно, что относительный световыход сцинтилляторов, содержащих наночастицы GdF_3 , стабилизированных только дигексадецилдитиофосфатом аммония, быстро убывает с увеличением концентрации наночастиц в полимере. В тоже время снижение относительного световыхода у сцинтилляторов с наночастицами GdF_3 , модифицированными 2-фенилэтилфосфоновой кислотой, наблюдается только при концентрации наночастиц более 3,0 масс.%, у сцинтилляторов с наночастицами GdF_3 , модифицированными 2-фенилэтиленфосфоновой кислотой, — более 5,0 масс.%.

4. ВЫВОДЫ

Наночастицы GdF_3 , стабилизированные дигексадецилдитиофосфатом аммония, способны образовывать прозрачные высококонцентрированные дисперсии в стироле (до 20,0 масс.%). Однако в полистироле наночастицы, модифицированные таким ПАВ, дисперги-

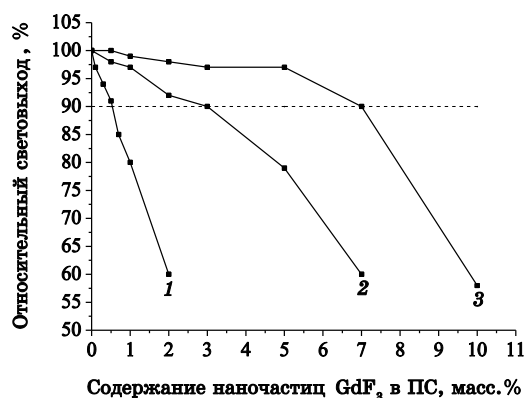


Рис. 5. Зависимость относительного светового выхода обогащённых гадолинием пластмассовых сцинтилляторов от содержания: 1 — наночастиц GdF_3 , стабилизированных дигексадецилдифосфатом аммония; 2 — наночастиц GdF_3 , стабилизированных дигексадецилдифосфатом аммония и 2-фенилэтилфосфоновой кислотой; 3 — наночастиц GdF_3 , стабилизированных дигексадецилдифосфатом аммония и 2-фенилэтилфосфоновой кислотой.

руются незначительно (до 0,5 масс. %). Введение в состав поверхности наночастиц GdF_3 компонента, обладающего высоким физико-химическим сродством к полистиролу (2-фенилэтилфосфоновая кислота), позволило получить пластмассовый сцинтиллятор с содержанием наночастиц 3,0 масс. % и относительным световыходом 91%. Использование полимеризующегося компонента (2-фенилэтилфосфоновая кислота) в качестве модификатора поверхности наночастиц GdF_3 обеспечило возможность ввести в пластмассовый сцинтиллятор 7,0% масс. наночастиц и сохранить его световыход на уровне 90% от световыхода стандартного ПС. Полученные результаты свидетельствуют о возможности дальнейшего увеличения диспергируемости наночастиц в полимерной основе пластмассового сцинтиллятора путём введения в состав их поверхности модификаторов, обладающих одновременно как сродством к полимеру, так и способностью вступать в реакцию сополимеризации с его мономером.

Авторы благодарят сотрудников НТК «Институт монокристаллов» к.х.н. Сафронова Д. С. за измерения ИК-спектров и к.х.н. Вовка О. М. за исследования образцов методом ПЭМ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Piepke, V. M. Novikov, and S. W. Mozer, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **432**: 392 (1999).

2. I. V. Nemchenok, N. A. Gundorin, E. A. Shevchik, and A. A. Shurenkova, *Functional Materials*, **20**, No. 3: 470 (2011).
3. Ю. Я. Марков, О. Г. Рязская, *Приборы и техника эксперимента*, № 4: 50 (1970).
4. Б. В. Гринев, В. Г. Сенчишин, *Пластмассовые сцинтилляторы* (Харьков: Акта: 2003).
5. И. Г. Бритвич, В. Г. Васильченко, В. Н. Кириченко, С. И. Купцов, В. Г. Лапшин, А. П. Солдатов, А. С. Соловьев, В. И. Рукалин, С. К. Черниченко, И. В. Шейн, *Приборы и техника эксперимента*, № 5: 66 (2002).
6. В. П. Семиноженко, В. Г. Сенчишин, Б. В. Гринев, *Високі технології в машинобудуванні*, **1**: 226 (2000).
7. В. Б. Битеман, В. Г. Сенчишин, Ю. М. Галич, Н. И. Воронкина, *Способ получения крупноблочных пластмассовых сцинтилляторов* (Patent 1460968 RU, МКИ С 08 F2/44 (1993)).
8. Н. З. Галунов, В. П. Семиноженко, *Теория и применение радиолюминесценции органических конденсированных сред* (Киев: Наукова думка: 1997).
9. V. B. Taraban, I. P. Shelukhov, G. S. Zhdanov, and N. I. Voronkina, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, Nos. 4–6: 1321 (1995).
10. М. М. Котон, *Журнал технической физики*, **26**, № 8: 1741 (1956).
11. I. B. Gzirr, *Nucl. Instrum. Methods*, **108**: 613 (1973).
12. Z. W. Bell, C. Heei-Ho, G. M. Brown, and C. Hurlbut, *Method of Loading Organic Materials with Group III Plus Lanthanide and Actinide Elements* (US Patent 6.544.422 (2003)).
13. V. B. Brudanin, V. I. Bregadze, N. A. Gundorin, D. V. Filossofova, O. I. Kochetova, I. B. Nemtchenoka, A. A. Smolnikova, and S. I. Vasilieva, *Particles and Nuclei Letters*, **109**, No. 6: 69 (2001).
14. L. Ovechkina, K. Riley, S. Miller, Zane Bell, and V. Nagarkar, *Physica Procedia*, **2**: 161 (2009).
15. A. J. Bedrik, Y. S. Velmozhnaya, P. N. Zhmurin, A. F. Adadurov, V. A. Lebedev, and V. D. Titskaya, *Functional Materials*, **18**, No. 4: 470 (2011).
16. L. G. Jacobsohn, K. B. Sprinkle, S. A. Roberts, C. J. Kucera, T. L. James, E. G. Yukihara, T. A. DeVol, and J. Ballato, *Journal of Nanomaterials*, **2011**: 1 (2011).
17. Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, J. Zhang, and Y. Jin, *J. of Rare Earths*, **26**: 40 (2008).
18. J. W. Stouwdam and F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir*, **20**: 11763 (2004).
19. J. W. Stouwdam, M. Raudsepp, and F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir*, **21**: 7003 (2005).
20. J. W. Stouwdam, G. A. Hebbink, J. Huskens, and F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.*, **15**: 4604 (2003).
21. A. Meffert and K. Henkel, *Preparation of 2-Phenylethylene Phosphonic Acid* (US Patent 4.324.740 (1982)).
22. К. Вейганд, *Методы эксперимента в органической химии* (Москва: Из-во иностранной лит-ры: 1952) (пер. с нем.).
23. Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии* (Москва: Изд-во Моск. ун-та: 1979).
24. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул* (Москва: Изд-во

- иностранный лит-ры: 1963) (пер. с англ.).
25. R. Gomes, A. Hassinen, A. Szczygiel, Q. Zhao, A. Vantomme, J. C. Martins, and Z. Hens, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**: 145 (2011).
 26. С. В. Шульдин, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов, *Успехи химии*, **50**, № 9: 1653 (1981).
 27. I. L. Medintz, H. T. Uveda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, *Nature Materials*, **4**: 435 (2005).
 28. N. A. Chiviryova, O. N. Lasovskaya, V. P. Antonovich, V. F. Zinchenko, and N. N. Golik, *Functional Materials*, **8**, No. 3: 555 (2001).
 29. К. Наканиси, *Инфракрасные спектры и строение органических соединений* (Москва: Мир: 1965) (пер. с англ.).
 30. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, *Спектрометрическая идентификация органических соединений* (Москва: Мир: 1977) (пер. с англ.).

REFERENCES

1. A. G. Piepke, V. M. Novikov, and S. W. Mozer, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **432**: 392 (1999).
2. I. B. Nemchenok, N. A. Gundorin, E. A. Shevchik, and A. A. Shurenkova, *Functional Materials*, **20**, No. 3: 470 (2011).
3. Yu. Ya. Markov and O. G. Ryazhskaya, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 4: 50 (1970) (in Russian).
4. B. V. Grinev and V. G. Senchishin, *Plastmassovye Scintilljatory* [Plastic Scintillators] (Kharkov: Act: 2003) (in Russian).
5. I. G. Britvich, V. G. Vasil'chenko, V. N. Kirichenko, S. I. Kuptsov, V. G. Lapshin, A. P. Soldatov, A. S. Solov'ev, V. I. Rykalin, S. K. Chernichenko, and I. V. Shein, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 5: 66 (2002) (in Russian).
6. V. P. Seminozhenko, V. G. Senchishin, and B. V. Grinev, *Vysoki Tekhnologii v Mashynobuduvanni*, No. 1: 266 (2000) (in Ukrainian).
7. V. B. Biteman, V. G. Senchishin, Yu. M. Galich, and N. I. Voronkina, *Sposob Polucheniya Krupnoblochnykh Plastmassovykh Scintillyatorov* [The Method for Producing Coarse-Plastic Scintillators] (Patent 1460968 RU, MKI C 08 F2/44 (1993)) (in Russian).
8. N. Z. Galunov and V. P. Seminozhenko, *Teoriya i Primenenie Radiolyuminestsentsii Organicheskikh Kondensirovannykh Sred* [Theory and Application Radioluminescence of Organic Condensed Media] (Kiev: Naukova Dumka: 1997) (in Russian).
9. V. B. Taraban, I. P. Shelukhov, G. S. Zhdanov, and N. I. Voronkina, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, Nos. 4–6: 1321 (1995).
10. M. M. Koton, *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **26**, No. 8: 1741 (1956) (in Russian).
11. I. B. Gzirr, *Nucl. Instrum. Methods*, **108**: 613 (1973).
12. Z. W. Bell, C. Heei-Ho, G. M. Brown, and C. Hurlbut, *Method of Loading Organic Materials with Group III Plus Lanthanide and Actinide Elements* (US Patent 6.544.422 (2003)).
13. V. B. Brudanin, V. I. Bregadze, N. A. Gundorin, D. V. Filossofova, O. I. Kochetova, I. B. Nemtchenoka, A. A. Smolnikova, and S. I. Vasilieva, *Particles and Nuclei Letters*, **109**, No. 6: 69 (2001).

14. L. Ovechkina, K. Riley, S. Miller, Zane Bell, and V. Nagarkar, *Physics Procedia*, **2**: 161 (2009).
15. A. J. Bedrik, Y. S. Velmozhnaya, P. N. Zhmurin, A. F. Adadurov, V. A. Lebedev, and V. D. Titskaya, *Functional Materials*, **18**, No. 4: 470 (2011).
16. L. G. Jacobsohn, K. B. Sprinkle, S. A. Roberts, C. J. Kucera, T. L. James, E. G. Yukihara, T. A. DeVol, and J. Ballato, *Journal of Nanomaterials*, **2011**: 1 (2011).
17. Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, J. Zhang, and Y. Jin, *J. of Rare Earths*, **26**: 40 (2008).
18. J. W. Stouwdam and F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir*, **20**: 11763 (2004).
19. J. W. Stouwdam, M. Raudsepp, and F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir*, **21**: 7003 (2005).
20. J. W. Stouwdam, G. A. Hebbink, J. Huskens, and F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.*, **15**: 4604 (2003).
21. A. Meffert and K. Henkel, *Preparation of 2-Phenylethylene Phosphonic Acid* (US Patent 4.324.740 (1982)).
22. C. Weygand, *Metody Eksperimenta v Organicheskoi Khimii* [Organisch-Chemische Experimentierkunst] (Moscow: Izd. Inostrannoi Literatury: 1952) (Russian translation).
23. L. A. Kazicyna and N. B. Kupletskaya, *Primenenie UF-, IR-, YaMR- i Mass-Spektroskopii v Organicheskoi Khimii* [Application of UV, IR, NMR and Mass-Spectrometry in Organic Chemistry] (Moscow: Izd. Moscow University: 1979) (in Russian).
24. L. J. Bellamy, *Infrakrasnye Spektry Slozhnykh Molekul* [The Infrared Spectra of Complex Molecules] (Moscow: Izd. Inostrannoi Literatury: 1963) (Russian translation).
25. R. Gomes, A. Hassinen, A. Szczygiel, Q. Zhao, A. Vantomme, J. C. Martins, and Z. Hens, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**: 145 (2011).
26. S. V. Shulyndin, Ya. A. Levin, and B. E. Ivanov, *Uspekhi Khimii*, **50**, No. 9: 1653 (1981) (in Russian).
27. I. L. Medintz, H. T. Uveda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, *Nature Materials*, **4**: 435 (2005).
28. N. A. Chiviryova, O. N. Lasovskaya, V. P. Antonovich, V. F. Zinchenko, and N. N. Golik, *Functional Materials*, **8**, No. 3: 555 (2001).
29. K. Nakanishi, *Infrakrasnyye Spektry i Stroenie Organicheskikh Soedineniy* [Infrared Spectra and the Structure of Organic Compounds] (Moscow: Mir: 1965) (Russian translation).
30. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spektrometricheskaya Identifikatsiya Organicheskikh Soedineniy* [Spectrometric Identification of Organic Compounds] (Moscow: Mir: 1977) (Russian translation).