

П. М. Жмурін, Д. А. Єлісеєв, В. Д. Алексєєв,
О. В. Єлісеєва*, Ю. О. Гуркаленко

Інститут сцинтиляційних матеріалів, НТК «Інститут монокристалів» НАН України, Харків, Україна

*Відповідальний автор: osvidlo@i.ua

АЛКІЛПОХІДНЕ П-ТЕРФЕНІЛУ ЯК АКТИВАТОР ПОЛІСИЛОКСАНОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА

Однією з проблем при створенні радіаційностійкої сцинтиляційної композиції на полісилоксановій основі є пошук радіаційностійкого активатора, здатного в достатній кількості розчинятися в такій основі. З метою поліпшення розчинності молекул п-терфенілу в полісилоксановій основі проведено модифікацію його структури трет-бутильними замісниками. Отримане алкілпохідне п-терфенілу використано як активатор полісилоксанових сцинтиляторів. Вивчено оптичні та сцинтиляційні властивості отриманих сцинтиляторів, визначено їхню радіаційну стійкість.

Ключові слова: п-терфеніл, активатор, полісилоксановий сцинтилятор, світловий вихід, радіаційна стійкість.

1. Вступ

Останнє десятиліття розвитку детекторів для експериментів з фізики високих енергій характеризується пошуком нових радіаційностійких сцинтиляційних матеріалів. Це пов'язано зі значним збільшенням енергії та скороченням часу між імпульсами взаємодіючих частинок. Оскільки пластмасові сцинтилятори (ПС) широко представлені в ресструючих пристроях експериментів з фізики високих енергій (різноманітні калориметричні та вето-системи [1, 2]), то ця проблема торкнулася і пошуку нових радіаційностійких полімерних середовищ.

На початку 90-х років ХХ ст. було запропоновано полісилоксанові полімерні основи різного складу. Уже перші експерименти показали, що радіаційна стійкість ПС на полісилоксановій основі [3, 4] значно перевершує радіаційну стійкість ПС на основі полістиролу, що становить близько 3 Мрад [5]. Високу радіаційну стійкість полісилоксанів легко пояснити. Під дією опромінення у вуглець-вуглецевому остові полістиролу можуть утворюватися спряжені подвійні зв'язки – полієнові центри. Ці центри можуть бути ефективними пастками енергії збудження, що призводить до зниження світлового виходу і, як наслідок, до низької радіаційної стійкості. Остовом молекули полісилоксану є ланцюжок атомів кремнію і кисню, що чергуються. Зв'язок кремній-кисень під впливом випромінювання не утворює центрів захоплення енергії збудження, подібних полієновим центрам у полістиролі. Тому полісилоксанова основа зберігає під дією опромінення свої вихідні властивості протягом тривалого часу, що забезпечує її високу радіаційну стійкість.

Як правило, ПС складається зі сцинтиляційної полімерної основи, молекул активатора та шифтера. Тому радіаційна стійкість ПС на основі полісилоксанів багато в чому повинна визначатися радіаційною стійкістю безпосередньо активатора, який вводиться у сцинтиляційну композицію в кількості одиниць масових відсотків. Серед активаторів, що застосовуються для ПС, найбільш радіаційностійким є п-терфеніл [6]. Але через низьку розчинність використовувати його як активатор полісилоксанової основи неможливо. Тому в даній роботі проведено модифікацію молекул п-терфенілу, що сприяє їхній розчинності у полісилоксановому середовищі. Також досліджено спектрально-люмінесцентні, сцинтиляційні властивості та радіаційну стійкість ПС, що містять новий активатор.

2. Експериментальні вимірювання

2,4,4'-трис-трет-бутил-1,1':4',1'-терфеніл (ТТВРТ) отримували алкілуванням п-терфенілу третбутилхлоридом за реакцією Фріделя - Крафтса.

Кожна полімерна композиція складалася з полісилоксанової основи А, отверджувача В, платинового каталізатора (Pt), шифтера РОРОР та активатора ТТВРТ. Усі складові, їхні назви, структурні формули та умовні позначення представлено у табл. 1.

Для отримання зразків полімерних композицій у скляні ампули завантажували розраховану кількість усіх компонентів (табл. 2). Суміш ретельно перемішували, встановлювали у вакуумний ексикатор і витримували під вакуумом (5 - 10 мм рт. ст.) протягом 30 хв при кімнатній температурі (для видалення бульбашок повітря). Далі зразки переставляли в термошафу і витримували 8 год при 60 °С.

Таблиця 1. Умовне позначення (символ), структурна формула та назва компонентів полімерної композиції

Символ	Структурна формула	Назва компонента
A2		Кополімер диметилсилоксан-(22 - 25 % дифенілсилоксан) з кінцевими винільними групами, 1,000 - 1,500 сСт
A3		Поліфенілметилсилоксан з кінцевими винільними групами, 300 - 600 сСт
B		Кополімер (45 - 50 % метилгідросилоксан) - фенілметилсилоксан з кінцевими гідридними групами, 75 - 110 сСт
(Pt)		Платини карбоксил - цикловінілметилсилоксановий комплекс; 1,85 - 2,1 % Pt у цикловінілметилсилоксані
РОРОР		1,4-біс(5-феніл-2-оксазоліл)бензол
ТТВРТ		2,4,4''-трис- <i>трет</i> -бутил-1,1':4',1''-терфеніл

Таблиця 2. Склад полімерних композицій

№	Склад полімерних композицій, мас. %
S1	A2 = 91,4; B = 7,5; (Pt) = 0,1; ТТВРТ = 1,0
S2	A3 = 91,4; B = 7,5; (Pt) = 0,1; ТТВРТ = 1,0
S3	A2 = 91,35; B = 7,5; (Pt) = 0,1; РОРОР = 0,05; ТТВРТ = 1,0
S4	A3 = 91,35; B = 7,5; (Pt) = 0,1; РОРОР = 0,05; ТТВРТ = 1,0

Спектри збудження та люмінесценції отриманих зразків було досліджено при кімнатній температурі на спектрофлуориметрі FluoroMax-4 (Horiba Jobin Yvon-Edison).

Прилад визначення світлового виходу ПС складався з фотоелектронного помножувача Hamamatsu R1307 (ФЕУ) і перетворювача заряду LeCroy 2249A. Зразки ПС встановлювали безпосередньо на поверхню фотокатода ФЕУ, оптичний контакт забезпечувався за допомогою імерсійної рідини. Опромінення проводилося конвер-

сійними електронами з енергією 975 кеВ від моноенергетичного джерела радіонукліда ^{207}Bi .

Світловий вихід встановлювали за положенням максимуму піка амплітудного сцинтиляційного спектра. Відносний світловий вихід одержаних зразків визначали відповідно до світлового виходу стандартного ПС UPS923A [7].

Для визначення радіаційної стійкості зразки ПС опромінювали на лінійному прискорювачі ЛУ-40 з енергією електронів 40 МеВ (Національний науковий центр «Харківський фізикотехнічний інститут» НАН України). Інтегральна доза опромінення для всіх зразків становила 25 Мрад. Вимірювання світлового виходу зразків проводили відразу після опромінення.

3. Результати та обговорення

Для поліпшення розчинності молекул п-терфенілу в полісилоксановій основі була проведена модифікація їхньої структури введенням *трет*-

бутильних замісників. Введення розгалуженого алкільного замісника істотно не впливає на спектрально-люмінесцентні властивості активатора, але при цьому підвищує його розчинність у неполярних розчинниках і полімерних середовищах типу полістиролу та полісилоксанів [8, 9]. Незаміщений *p*-терфеніл нам не вдалося ввести у сцинтиляційну композицію в кількості більше, ніж 0,05 мас. %. Така кількість недостатня для активації полімерної основи. Модифікація *p*-терфенілу *трет*-бутильними замісниками дала змогу значно підвищити його розчинність у полісилоксановому середовищі (до одиниць масових відсотків). Це дало можливість використовувати ТТВРТ як активатор полісилоксанових ПС.

Для дослідження оптичних властивостей молекул ТТВРТ у полісилоксановому середовищі було отримано полімерні композиції на основі полісилоксанів А2 та А3 з концентрацією добав-

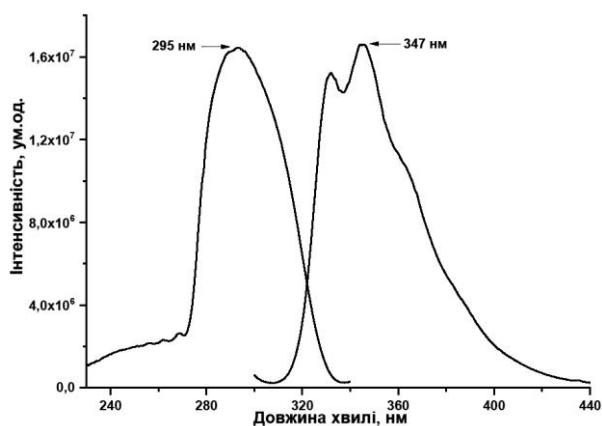


Рис. 1. Спектри збудження та люмінесценції полімерної композиції на основі полісилоксану А2, що містить 0,01 мас. % ТТВРТ. Довжина хвилі збудження люмінесценції 295 нм, довжина хвилі спостереження збудження 347 нм.

Для дослідження сцинтиляційних властивостей і радіаційної стійкості полісилоксанових ПС, що містять модифікований *p*-терфеніл, була обрана концентрація добавки 1,0 мас. %, достатня для активації полімерної основи.

Амплітудно-сцинтиляційні спектри одержаних зразків показано на рис. 3. Відносний світловий вихід зразків визначався за положенням максимуму на цих спектрах. Еталоном був стандартний ПС типу UPS923А.

Як і очікувалося, світловий вихід ПС на основі полісилоксану А3 майже втричі перевищує світловий вихід ПС на основі А2, що, звичайно ж, пов'язано зі значно більшим вмістом хромофорних фенільних груп у полісилоксановій основі А3. Але при цьому світловий вихід ПС на основі А3 майже у чотири рази поступається світловому виходу стандартного ПС на основі полістиролу.

ки 0,01 мас. %. Спектри збудження та люмінесценції отриманих композицій представлено на рис. 1 і 2. Спектр люмінесценції молекул ТТВРТ при збудженні світлом з довжиною хвилі 295 нм має характер типовий для незаміщених молекул *p*-терфенілу з двома максимумами на довжині хвилі 330 і 347 нм [10] (див. рис. 1), що підтверджує зовсім незначний вплив *трет*-бутильних замісників на спектрально-люмінесцентні властивості модифікованої молекули.

Хоча характер спектрів люмінесценції та збудження ТТВРТ для полімерних середовищ А2 та А3 однаковий, у середовищі А3 спектральні смуги дещо розширюються, особливо смуга збудження (див. рис. 2). Це може свідчити про значний вплив середовища за рахунок взаємодії люмінофора з бічними фенільними групами полісилоксану, вміст яких у полімерній основі А3 вдвічі більший, ніж в основі А2.

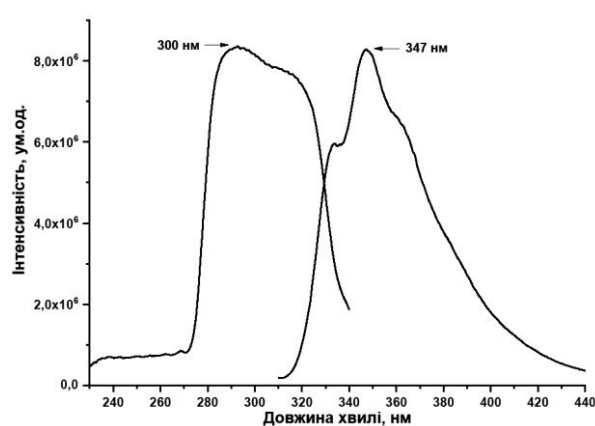


Рис. 2. Спектри збудження та люмінесценції полімерної композиції на основі полісилоксану А3, що містить 0,01 мас. % ТТВРТ. Довжина хвилі збудження люмінесценції 300 нм, довжина хвилі спостереження збудження 347 нм.

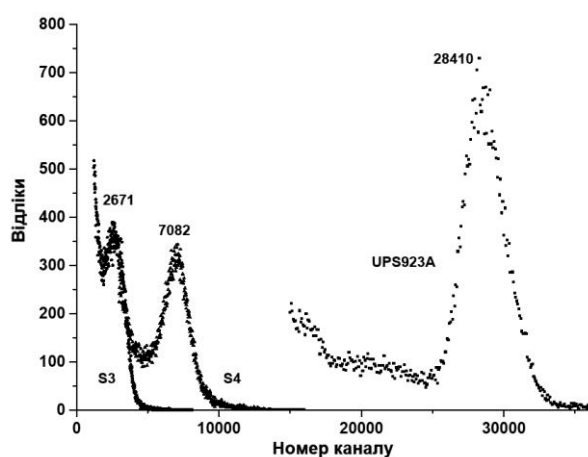


Рис. 3. Амплітудно-сцинтиляційні спектри зразків S3, S4 і UPS923A.

Було досліджено радіаційну стійкість отриманих зразків. Критерієм радіаційної стійкості служить доза, при якій світловий вихід сцинтилято-

ра знижується вдвічі – доза половинного ослаблення $D_{1/2}$. $D_{1/2}$ розраховується з отриманих експериментальних даних за формулою:

$$L = L_0 \exp(-\alpha D), \quad (1)$$

де L_0 і L – світловий вихід зразку ПС до та після опромінення; α – константа деградації (Мрад⁻¹), D – доза опромінення (Мрад).

Оскільки доза половинного ослаблення $D_{1/2}$ обчислюється при $L/L_0=1/2$, то з формули (1) отримуємо:

$$D_{1/2} = (\ln 2) / \alpha. \quad (2)$$

Значення константи деградації α розраховується з експериментальних даних виходячи з формули (1).

У табл. 3 представлено позначення зразків ПС, їхній відносний світловий вихід до (L_0) і після опромінення (L), а також співвідношення світлових виходів після і до опромінення (L/L_0), яке характеризує ступінь впливу опромінення на сцинтиляційні характеристики ПС.

Таблиця 3. Результати опромінення зразків на полісилоксановій основі

Зразок	L_0	L	L/L_0	$D_{1/2}$, Мрад
UPS923A	28410	–	–	–
S3	2671	2003	0,75	60
S4	7082	1841	0,26	12

Результат визначення радіаційної стійкості одержаних сцинтиляційних композицій виявився дещо несподіваним. З одного боку – отримане високе значення порога радіаційної стійкості 60 Мрад підтверджує наше припущення про те, що радіаційна стійкість полісилоксанових ПС багато в чому повинна визначатися радіаційною

стійкістю власне активатора (п-терфеніл у цьому відношенні один із радіаційностійких активаторів). Але з іншого боку очікувалося, що радіаційна стійкість полісилоксанової основи з більшим вмістом фенільних хромофорів буде вищою. Як вказували автори роботи [11], це пов'язано з тим, що енергія збудження полімерної основи значною мірою локалізується на хромофорних групах, а не витрачається ні на її руйнування, ні на руйнування молекул активатора, що містяться в ній. Подібна залежність була підтверджена і нами у роботі [12]. Однак у даному випадку ситуація зворотна: для ПС на силосановій основі А3, де кількість фенільних хромофорних груп значно більша, ніж у полімерному середовищі А2, отримано менше значення радіаційної стійкості. Поки що пояснення цього феномену ми не маємо, і отриманий результат вимагає подальшого вивчення.

4. Висновки

У роботі синтезовано алкілпохідне п-терфенілу ТТВРТ, здатне розчинятися у полісилоксановому середовищі в кількості одиниць масових відсотків. Отримано полісилоксанові сцинтилятори з новим активатором, досліджено їхні сцинтиляційні властивості та радіаційну стійкість. Показано, що використання модифікованих молекул п-терфенілу дає змогу отримати ПС на полісилоксановій основі з радіаційною стійкістю до 60 Мрад.

Автори висловлюють подяку співробітнику Національного наукового центру «Харківського фізико-технічного інституту» НАН України В. П. Попову за участь у роботі з опромінення дослідних зразків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. A. Artikov et al. Design and construction of new central and forward muon counters for CDF II. *Nucl. Instrum. Meth. A* 538(1-3) (2005) 358.
2. D.G. Michael et al. The magnetized steel and scintillator calorimeters of the MINOS experiment. *Nucl. Instrum. Meth. A* 596(2) (2008) 190.
3. J.K. Walker, A.R. Katritzky, Z. Degaszfaran. Radiation resistance of polysiloxane based scintillators doped with oxadiazole fluors. *Chemica Scripta* 29(3) (1989) 245.
4. J. Harmon et al. Linear polydiorganosiloxanes as plastic bases for radiation hard scintillators. *Nucl. Instrum. Meth. B* 53(3) (1991) 309.
5. J.B. Birks. *The Theory and Practice of Scintillation Counting* (London: Pergamon Press, 1964) 684 p.
6. Б.В. Гриньов, В.Г. Сенчишин. *Пластмасові сцинтилятори* (Харків: Акта, 2003) 324 с. / В.В. Grynyov, V.G. Senchyshyn. *Plastic Scintillators* (Kharkiv: Akta, 2003) 324 p. (Ukr)
7. V.G. Senchishin et al. Radiation resistance investigation of SCSN-81T, BC-408, UPS923A and UPS98RH plastic scintillators. *Functional Materials* 10(2) (2003) 281.
8. Б.В. Гриньов та ін. Пластмасовий сцинтилятор. Патент UA 103443. Опубліковано 10.10.2013. Бюл. № 19/2013 / В.В. Grynyov et al. Plastic scintillator. Patent UA 103443. Published on 10.10.2013. Bull. No. 19/2013. (Ukr)
9. E. Kowalski, R. Anliker, K. Schmid. Performance parameters of some new efficient and highly soluble solutes for liquid scintillators. *Molecular Crystals* 4(1-4) (1968) 403.

10. I. Berlman. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. 2nd ed. (Academic Press, 1971) 488 p.
11. A. Quaranta et al. Characterization of polysiloxane organic scintillators produced with different phenyl containing blends. *Materials Chemistry and Physics* 137(3) (2013) 951.
12. P.M. Zhmurin et al. Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators. *Problems of Atomic Science and Technology* 2 (2022) 38.

**P. M. Zhmurin, D. A. Yeliseiev, V. D. Alekseev,
O. V. Yeliseieva*, Yu. O. Hurkalenko**

*Institute of Scintillation Materials, STC "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkiv, Ukraine*

*Corresponding author: osvidlo@i.ua

ALKYL DERIVATIVE OF P-TERPHENYL AS AN ACTIVATOR OF POLYSILOXANE-BASED SCINTILLATOR

One of the problems in creating a radiation-hard scintillation composition on a polysiloxane base is the search for a radiation-hard activator capable of dissolving in such a base in sufficient quantity. In this work, in order to improve the solubility of p-terphenyl molecules in a polysiloxane base, its structure was modified with tert-butyl substituents. The obtained alkyl derivative of p-terphenyl was used as an activator of polysiloxane-based scintillators. The optical and scintillation properties of the obtained polysiloxane-based scintillators were studied, and their radiation hardness was determined.

Keywords: p-terphenyl, activator, polysiloxane scintillator, light yield, radiation hardness.

Надійшла/Received 26.07.2022