

О. В. Єлісєєва*, Д. А. Єлісєєв, Ю. О. Гуркаленко, П. М. Жмурін, В. Д. Алексєєв

*Інститут сцинтиляційних матеріалів, НТК «Інститут монокристалів» НАН України, Харків, Україна**Відповідальний автор: osvidlo@i.uaРАДІАЦІЙНОСТІЙКИЙ ПЛАСТМАСОВИЙ СЦИНТИЛЯТОР
З 4,4'-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛБІФЕНІЛОМ

У роботі розглянуто можливість створення радіаційностійкого пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу з використанням диалкілпохідного біфенілу – 4,4'-ди-трет-бутилбіфенілу. Було отримано два типи сцинтиляторів: у першому 4,4'-ди-трет-бутилбіфеніл використано як активатор, а у другому – як підсилювач дифузії. Вивчено спектрально-люмінесцентні та сцинтиляційні властивості отриманих матеріалів, визначено їхню радіаційну стійкість, а також мікротвердість. Створено пластмасовий сцинтилятор, що містить 20 мас. % 4,4'-ди-трет-бутилбіфенілу, доза половинного ослаблення світлового виходу якого становить 163 кГр.

Ключові слова: 4,4'-ди-трет-бутилбіфеніл, пластмасовий сцинтилятор, радіаційна стійкість, світловий вихід, мікротвердість.

1. Вступ

Пластмасові сцинтилятори (ПС) знайшли своє застосування у різних сферах науки й техніки як сцинтиляційні компоненти детекторів іонізуючого випромінювання. Перевагами ПС є висока чутливість і швидкодія, технологічність і простота виготовлення, а також відносно невисока собівартість. Проте зі зростанням рівня розвитку прискорювальних установок посилюються вимоги до радіаційної стійкості матеріалів, що використовуються у виробництві різних типів детекторів. У сучасних фізичних дослідженнях на Великому адронному колайдері в Європейській організації ядерних досліджень, зокрема CMS [1], ATLAS [2] та LHC [3], сцинтилятори зазнають інтенсивного радіаційного впливу, який може сягати десятків кілогрей. Традиційні ПС на основі полістиролу та полівінілтолуолу мають низьку радіаційну стійкість: 10–50 кГр для комерційно доступних ПС SCSN-81T [4], BC-408 [5] та UPS-923A [6]. У зв'язку з цим проводяться різноманітні дослідження з удосконалення радіаційної стійкості ПС для їхньої адаптації до сучасних експлуатаційних умов.

Один із способів підвищення радіаційної стійкості ПС пов'язаний із введенням до їхнього складу підсилювачів дифузії (ПД), які збільшують рухливість фрагментів полімерного ланцюга, і тим самим сприяють посиленню дифузійної рухливості радикалів, що утворюються під дією іонізуючого випромінювання в полімерній основі [7–9]. Зазвичай, як ПД використовують низькомолекулярні ароматичні сполуки рідкі за кімнатної температури, такі як 4-ізопропілбіфеніл, 1-ізопропілнафталін і 1-метилнафталін, п-ксилен і 1,6-диметилнафталін [10, 11]. Проте застосу-

вання рідких ПД призводить до значної деградації механічних властивостей ПС і до зниження його довготривалої стабільності, що зумовлена дифузією ПД з об'єму полімеру [12, 13]. Тому для подолання зазначених недоліків до складу ПС вводять зшиваючі агенти (ЗА). Це сполуки, що мають дві або більше активних функціональних груп, здатних до кополімеризації з полімерною основою ПС. Зшивання структури полімеру ЗА різко зменшує здатність полімеру до оборотних процесів, набухання в розчинниках, підвищує його твердість, теплостійкість і хімічну стійкість [14, 15]. Але використання ЗА в складі ПС пов'язано з рядом додаткових труднощів. Так воно вимагає низьких температур полімеризації та подовження часу її проведення, а також спеціальних форм для отримання полімерної композиції, до яких буде відсутня адгезія. Тому актуальним є пошук сполук, які матимуть властивості ПД та термодинамічну сумісність з полімером, але при цьому матимуть низьку схильність до дифузії з об'єму полімеру, а також забезпечать змогу отримувати радіаційностійкі ПС без використання ЗА.

Ефективним ПД є похідне біфенілу – 4-ізопропілбіфеніл. За нормальних умов 4-ізопропілбіфеніл – це рідка речовина з усіма переліченими вище недоліками. Біфеніл – це кристалічна сполука, але за рахунок плоскої будови молекули швидко дифундує з об'єму ПС. Тому актуальним було отримати похідне біфенілу, яке буде кристалічною речовиною, але при цьому матиме більшу зв'язку з полімерною основою ПС. У роботі як таку сполуку обрано диалкілпохідне біфенілу – 4,4'-ди-трет-бутилбіфеніл (DtBuBPh). Оцінено його придатність для створення радіаційностійкого ПС.

© Автор(и), 2025

Стаття опублікована ІЯД НАН України за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC 4.0

2. Експериментальна частина

Для синтезу DtBuBPh у колбу Ерленмейєра засипають 5 г (0,03 моль) біфенілу, 10 мл (0,09 моль) трет-бутилхлориду та 25 мл дихлорметану. Після розчинення біфенілу додають 0,2 г безводного хлориду заліза. Встановлюють на колбу газову пастку й обережно прокручують. Іноді для прискорення реакції можна нагріти колбу на теплій водяній бані. Після припинення виділення газу (приблизно через 20 хв) виливають вміст колби в роздільну воронку, що містить 20 мл 10 %-ї холодної соляної кислоти. Три рази екстрагують органічний шар 10 %-ю соляною кислотою та висушують над безводним хлоридом кальцію. Видаляють розчинник на ротаторно-му випарнику. Продукт, що утворився, очищають перекристалізацією з 95 %-го етанолу.

Вихід – 6 г (70 %), кристалічний продукт білого кольору. $T_{пл} = 127\text{--}128\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16]. Елементний аналіз: розраховано для $C_{20}H_{26}$: С – 90,16; Н – 9,84; знайдено (%): С – 90,12; Н – 9,84. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ 7,64 – 7,57 (m, 4H), 7,52 – 7,46 (m, 4H), 1,34 (s, 18H).

Для отримання зразків ПС у скляні ампули засипають 10–20 мас. % DtBuBPh, 2 мас. % п-терфенілу (p-TP) та 0,1 мас. % 1,4-ди-2-(5-фенілоксазоліл)-бензолу (POPOP) і заливають відповідною кількістю стиролу до загальної маси розчину 5 г. Суміш продувають аргоном 10 хв з метою видалення розчиненого кисню, після чого ампули герметично закупорюють та встановлюють у термошафу за температури $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. За цієї температури зразки витримують протягом 120 год. За процесом спостерігають візуально. Після витримки знижують температуру до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{год}$, витримують 2 год, і продовжують охолодження з тією ж швидкістю до кімнатної температури. Після охолодження ампули розбивають і відокремлюють заготовки від скла. Отримані заготовки піддають механічній обробці – фрезеруванню, шліфуванню, поліруванню. Розмір готових зразків ПС: діаметр 16 мм, висота 10 мм.

Спектри ядерного магнітного резонансу вимірюють на спектрофотометрі VARIAN MR-400 (400 МГц) у розчинах DMSO-d_6 , внутрішній стандарт – тетраметилсилан.

Елементний аналіз виконано на приладі Elementar Vario Lcube (Німеччина).

Вимірювання спектрів збудження та люмінесценції DtBuBPh проведено на спектрофлуориметрі HORIBA Jobin Yvon FluoroMax-4 за кімнатної температури (концентрація у толуолі 10^{-5} моль/л).

Мікротвердість зразків ПС визначено за методом Віккерса на мікротвердомірі ПМТ-3 (похиб-

ка вимірювань $\pm 2,5\%$). Вимірювання проведено за кімнатної температури.

Світловий вихід ПС вимірюють на сцинтиляційному спектрометрі, виконаному в стандарті SAMAC. Сигнал від анода фотоелектронного помножувача (ФЕП) Hamamatsu R1307 подається безпосередньо на вхід цифрового перетворювача заряду QDC LeCroy 2249A. Зразки ПС встановлюють безпосередньо на поверхню фотокатода ФЕП, оптичний контакт забезпечують за допомогою імерсійної рідини. Опромінення проводять конверсійними електронами з енергією 975 кеВ від моноенергетичного джерела радіонукліда ^{207}Bi . Світловий вихід визначають за положенням максимуму піка амплітудного сцинтиляційного спектра. Відносний світловий вихід одержаних зразків встановлюють відповідно до світлового виходу стандартного ПС UPS-923A [6].

Опромінення зразків ПС проведено на лінійному прискорювачі LUE-40 (Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України): енергія електронів – 41,2 МеВ, потужність дози – 135 ± 9 Гр/с [17]. Інтегральна доза опромінення для всіх зразків становила 150 кГр. Вимірювання світлового виходу після опромінення проводилося наступного дня.

3. Результати та обговорення

На рис. 1 наведено структурні формули біфенілу та його похідного – DtBuBPh.

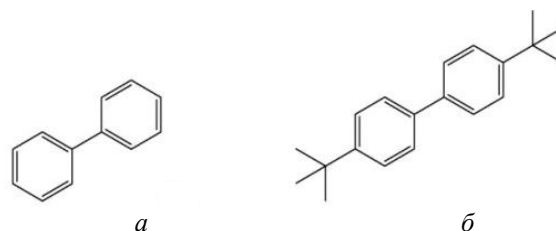


Рис. 1. Структурні формули біфенілу (а) та DtBuBPh (б).

Введення двох розгалужених алкільних замісників спрямоване на зниження здатності молекул дифундувати з об'єму полімеру. При цьому симетрична будова полегшує впорядкування молекул при кристалізації і сполука залишається кристалічною за нормальних умов – $T_{пл} = 128\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у той час як, наприклад, моно-трет-бутилпохідне за нормальних умов є рідиною).

Введення двох трет-бутильних груп до складу молекули біфенілу не призводить при цьому до суттєвої зміни спектрально-люмінесцентних властивостей (рис. 2). Характер оптичних спектрів DtBuBPh має вигляд типовий для біфенілу. Максимуми спектрів збудження та люмінесценції знаходяться приблизно в області 300 і 325 нм відповідно.

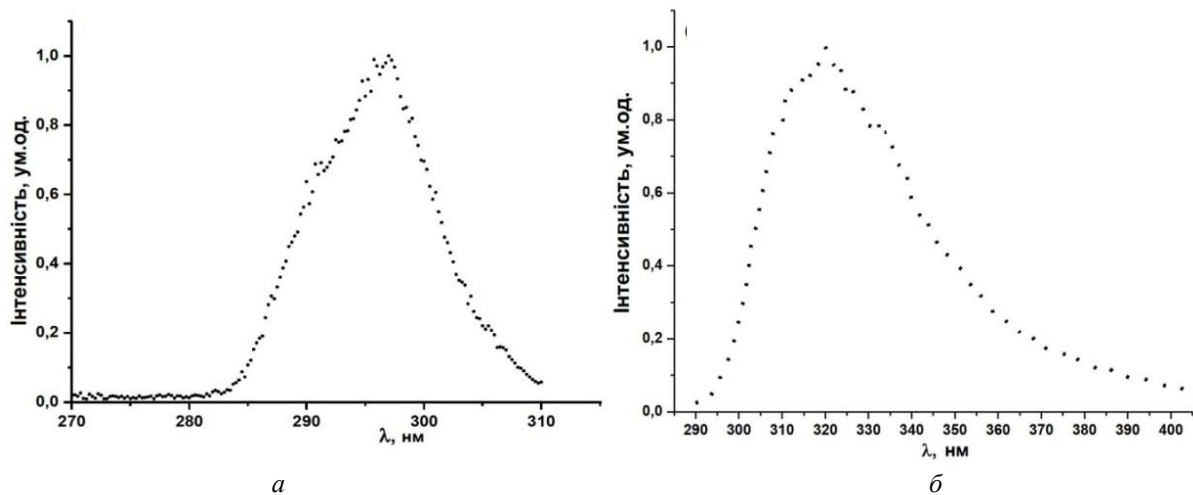


Рис. 2. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) DtBuBPh у толуолі (10^{-5} моль/л).

Попередні дослідження ПС з ПД продемонстрували, що у багатьох випадках оптимум вмісту ПД знаходиться на рівні десятків масових відсотків [10, 11]. Зважаючи на це, концентрації DtBuBPh у зразках для дослідження були обрані 10 та 20 мас. %. Збільшення концентрації DtBuBPh у сцинтиляційній композиції понад 20 мас. % не дає змоги отримати гомогенний ПС внаслідок того, що в процесі полімеризації відбувається розшарування фаз та помутніння зразка. Використання менше, ніж 10 мас. % похідного біфенілу, є недоцільним, оскільки така кількість недостатньо впливає на властивості ПС.

З використанням DtBuBPh було отримано два типи ПС. Перший тип ПС містить лише дві люмінесцентні добавки – DtBuBPh та РОРОР. Хоча спектр люмінесценції DtBuBPh має максимум у більш короткохвильовому діапазоні (325 нм), ніж у традиційного активатора ПС п-терфенілу (340 нм), але на спектрі можна спостерігати і довгохвильове плече до 380–390 нм (див. рис. 2). Ця довгохвильова частина спектра люмінесценції DtBuBPh частково перекривається з полосою поглинання шифтера (РОРОР), що забезпечує перенесення енергії збудження від полімерної основи до шифтера. Саме можливість використання DtBuBPh одночасно як активатора ПС, так і ПД було перевірено на першому типі створених ПС. Другий тип отриманих ПС містить три люмінесцентні добавки – DtBuBPh, РОРОР та р-ТР. р-ТР та РОРОР використовують як активатор та шифтер відповідно у традиційному ПС типу UPS-923A, який було взято за стандарт для оцінки впливу похідного дифенілу на механічні та сцинтиляційні характеристики ПС і, насамперед, на його радіаційну стійкість.

Для отриманих зразків ПС виміряно мікротвердість, відносний світловий вихід до та після опромінення дозою 150 кГр, розраховано дозу половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ (рис. 3, таблиця). $D_{1/2}$ не залежить від дози опро-

мінення і може бути розрахована, якщо відомо значення L/L_0 і доза опромінення [18]:

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

де L_0 та L – світловий вихід зразка ПС відповідно до та після опромінення; α – константа деградації (кГр^{-1}); D – доза опромінення (кГр).

Оскільки доза половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ визначається при $L/L_0 = 1/2$, тому з формули (1) отримуємо:

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

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

Як видно, мікротвердість усіх досліджених зразків ПС близька до значень, характерних для стандартного ПС UPS 923A. Отже, використання DtBuBPh у складі сцинтиляційної композиції в концентрації десятків мас. % не призводить до суттєвої деградації її механічних властивостей на відміну від використання рідких ПД. Отже, технологія одержання й обробки таких сцинтиляторів не потребує модифікації відносно традиційних полістирольних ПС та передбачає їхню довготривалу стабільність.

У сцинтиляторів з використанням тільки DtBuBPh та шифтеру (див. таблицю, зразки 1-10 та 1-20) світловий вихід, як і очіувалося, виявився нижчим, ніж у стандартного ПС внаслідок гіршого перекриття спектрів похідного біфенілу та шифтеру. Але при цьому незалежно від концентрації DtBuBPh світловий вихід знаходиться на відносно високому рівні, достатньому для функціонального застосування матеріалу (70 % від UPS-923A). Можна зробити висновок, що DtBuBPh здатний виконувати роль активатора ПС у діапазоні концентрацій 10–20 мас. %.

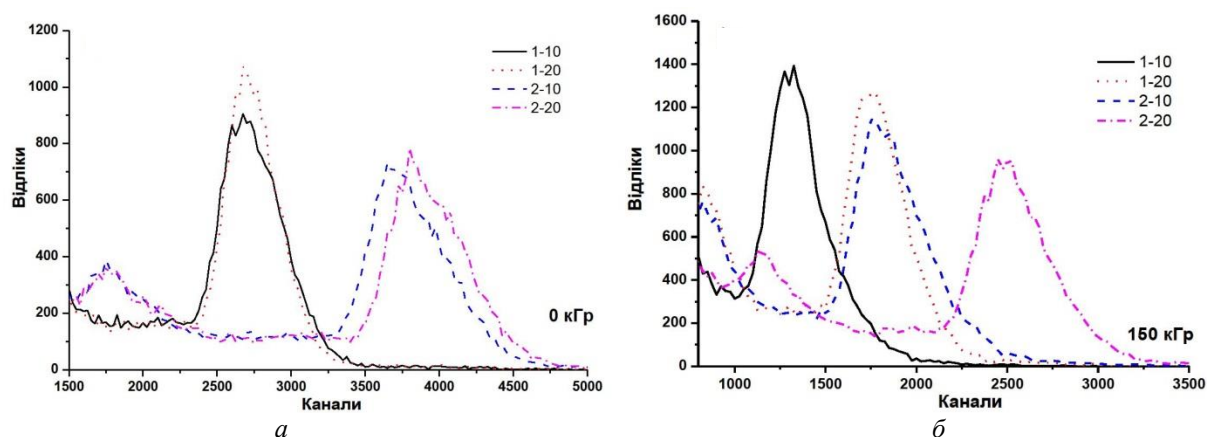


Рис. 3. Амплітудно-сцинтиляційні спектри ПС до (а) та після (б) опромінення дозою 150 кГр: 1-10 – 10 мас. % DtBuBPh + 0,1 мас. % РОРОР; 1-20 – 20 мас. % DtBuBPh + 0,1 мас. % РОРОР; 2-10 – 10 мас. % DtBuBPh + 2 мас. % р-ТР + 0,1 мас. % РОРОР; 2-20 – 20 мас. % DtBuBPh + 2 мас. % р-ТР + 0,1 мас. % РОРОР. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Склад зразків, відносний світловий вихід ПС до (L_0) та після опромінення (L) дозою 150 кГр, доза половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$), мікротвердість за Віккерсом (HV)

Номер зразка	Склад ПС на основі полістиролу, мас. %	L_0 , %	L , %	HV, МПа	$D_{1/2}$, кГр
1-10	10 DtBuBPh + 0,1 РОРОР	69	33,5	232	96
1-20	20 DtBuBPh + 0,1 РОРОР	70,1	45,9	211	163
2-10	10 DtBuBPh + 2 р-ТР + 0,1 РОРОР	96,4	46,4	230	95
2-20	20 DtBuBPh + 2 р-ТР + 0,1 РОРОР	99	64,4	209	162
UPS-923A	2 р-ТР + 0,02 РОРОР	100	24,5	250 [6]	74

Сцинтилятори з використанням як DtBuBPh, так і р-ТР продемонстрували світловий вихід практично ідентичний до стандартного сцинтилятора UPS-923A. Тобто додаткове введення DtBuBPh до складу сцинтиляційної композиції практично не впливає на її світловий вихід.

Застосування DtBuBPh у складі ПС призвело до підвищення його радіаційної стійкості. При цьому підвищення радіаційної стійкості було однаковим як у ПС з використанням р-ТР, так і без нього, і зростало зі збільшенням концентрації похідного біфенілу. Так, у випадку 10 мас. % DtBuBPh $D_{1/2}$ становила 96 кГр, а при 20 мас. % – 163 кГр. Тобто введення DtBuBPh до складу сцинтиляційної композиції як ПД дає змогу отримати ПС з підвищеною радіаційною стійкістю при збереженні їхніх механічних та сцинтиляційних

характеристик. До того ж DtBuBPh можна застосовувати самостійно як активатор ПС.

4. Висновки

Використання DtBuBPh у складі сцинтиляційної композиції в концентрації десятків масових відсотків не призводить до суттєвої деградації її механічних властивостей. Додаткове введення DtBuBPh до складу ПС практично не впливає на його світловий вихід. При цьому радіаційна стійкість матеріалу підвищується при застосуванні DtBuBPh як у ролі активатора, так і ПД. $D_{1/2}$ ПС, що містить 20 мас. % DtBuBPh, становила 162–163 кГр. Тобто використання DtBuBPh як ПД у складі сцинтиляційної композиції дає можливість отримати ПС з підвищеною радіаційною стійкістю при збереженні їхніх механічних та сцинтиляційних характеристик.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. S. Chatrchyan et al. (The CMS Collaboration). The CMS experiment at the CERN LHC. *JINST* 3 (2008) S08004.
2. G. Aad et al. (The ATLAS Collaboration). The ATLAS experiment at the CERN Large Hadron Collider. *JINST* 3 (2008) S08003.
3. A.A. Alves Jr. et al. (The LHCb Collaboration). The LHCb detector at the LHC. *JINST* 3 (2008) S08005.
4. Kuraray's Scintillation Materials.
5. Plastic Scintillators: General Purpose. Luxium Solutions.
6. Б.В. Гриньов, В.Г. Сенчишин. *Пластмасові сцинтилятори* (Харків: Акта, 2003) 324 с. / B.V. Hrynyov, 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. *Funct. Mater.* 10(2) (2003) 281.

8. P.N. Zhmurin et al. Radiation-hard plastic scintillator with increased mechanical strength. *Funct. Mater.* 22(2) (2015) 280.
9. F. Markley et al. Development of radiation hard scintillators. *Radiat. Phys. Chem.* 41 (1-2) (1993) 135.
10. E.S. Velmozhnaya et al. Investigation of the behavior of gadolinium complexes in plastic scintillators. *Funct. Mater.* 20(4) (2013) 494.
11. E.S. Velmozhnaya et al. The new radiation-hard plastic scintillators with diffusion enhancers and 3-hydroxyflavone derivatives. *Funct. Mater.* 23(4) (2016) 650.
12. V. Baranov et al. Effects of neutron radiation on the optical and structural properties of blue and green emitting plastic scintillators. *Nucl. Instrum. Methods B* 436 (2018) 236.
13. J. Wetzel et al. Using LEDs to stimulate the recovery of radiation damage to plastic scintillators. *Nucl. Instrum. Methods B* 395 (2017) 13.
14. Л.Д. Масленнікова та ін. *Фізико-хімія полімерів* (Київ: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009) 312 с. / L.D. Maslennikova et al. *Physical Chemistry of Polymers* (Kyiv: National Aviation University Publishing House "NAU-druk", 2009) 312 p. (Ukr)
15. A.F. Adadurov et al. Efficiency improvement of polystyrene-based plastic scintillators. *Funct. Mater.* 16(4) (2009) 475.
16. S. Melkhanova et al. Thermochemical studies of 4-tert-butylbiphenyl and 4,4'-di-tert-butylbiphenyl. *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 651.
17. M.I. Aizatskyi et al. State and prospects of the linac of nuclear-physics complex with energy of electrons up to 100 MeV. *Probl. At. Sci. Technol.* 3(91) (2014) 60.
18. J.B. Birks. *The Theory and Practice of Scintillation Counting* (London: Pergamon Press, 1964) 664 p.

O. V. Yelisieieva*, D. A. Yelisieiev, Yu. O. Hurkalenko, P. M. Zhmurin, V. D. Alekseev

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

*Corresponding author: osvidlo@i.ua

RADIATION RESISTANT PLASTIC SCINTILLATOR WITH 4,4'-DI-*TERT*-BUTYLBIPHENYL

The article considers the possibility of creating a radiation-resistant plastic scintillator based on polystyrene using a dialkyl derivative of biphenyl – 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl. Two types of scintillators were obtained: in the first, 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl was used as an activator, and in the second as a diffusion enhancer. The spectral-luminescent and scintillation properties of the obtained materials were studied, and their radiation resistance, as well as microhardness, were determined. A plastic scintillator containing 20 wt. % 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl was created, the light output half-attenuation dose of which is 163 kGy.

Keywords: 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl, plastic scintillator, radiation resistance, light output, microhardness.

Надійшла / Received 10.09.2025