

О. В. Єліссєва*, Д. А. Єліссєв, Ю. О. Гуркаленко,
П. М. Жмурін, В. Д. Алексєєв

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

*Відповідальний автор: osvidlo@i.ua

РАДІАЦІЙНОСТІЙКІ ПЛАСТМАСОВІ СЦИНТИЛЯТОРИ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ АКТИВАТОРА

У роботі розглянуто можливість отримання нових радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів (ПС) на основі полістиролу за рахунок використання високих концентрацій активаторів. Як активатор використано 2,5-дифенілоксазол, 2-(4-трет-бутил)феніл)-5-фенілоксазол-1,3, 2,5-біс(4-(трет-бутил)феніл)оксазол, 2-(4-трет-бутил)феніл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол та N-толїлкарбазол. Створено ряд ПС, що містять від 10 мас. % до 40 мас. % кожного з наведених активаторів, і досліджено їхню радіаційну стійкість. З використанням 2,5-дифенілоксазолу та його алкілпохідних розроблено ПС, доза половинного ослаблення світлового виходу яких сягає 280 кГр.

Ключові слова: пластмасовий сцинтилятор, активатор, світловий вихід, радіаційна стійкість.

1. Вступ

Пластмасові сцинтилятори (ПС) знаходять широке застосування як сцинтиляційні складові детекторів іонізуючого випромінювання. Вони характеризуються простотою виготовлення, високою чутливістю, швидкодією та порівняно низькою собівартістю. Однак під впливом іонізуючого випромінювання поступово знижуються оптичні характеристики матеріалу, що призводить до зменшення його світлового виходу [1, 2]. Останніми роками в експериментах з фізики високих енергій спостерігається тенденція до зростання радіаційних навантажень. Наприклад, у фізичних експериментах ATLAS [3], CMS [4] та LHC [5] радіаційні дози на сцинтилятори можуть досягати кількох сотень кілогреїв. Водночас традиційні ПС на основі полістиролу або полівінілтолуолу, активованого p-терфенілом (p-TP), мають низький рівень радіаційної стійкості [6]. У комерційно доступних ПС SCSN-81T (Kuraray, Японія), BC-408 (Bicron, США), UPS-923A та UPS-98RH (Amcryst-H, Україна) значення радіаційної стійкості становлять 10–50 кГр [7–10]. Тому проводяться різноманітні спроби збільшити радіаційну стійкість ПС.

Один з підходів до підвищення радіаційної стійкості пов'язаний з підвищенням вмісту активатора – первинної люмінесцентної добавки (ЛД). Дослідження впливу первинної ЛД на радіаційну стійкість ПС проводилися через дві основні причини. По-перше, згідно з літературними даними [11, 12] при дозах 30–50 Гр концентрація стабільних (кінцевих і серединних) макрорадикалів у ПС може досягати декількох відсотків. За результата-

ми досліджень спектральних характеристик цих радикалів можна зробити висновок, що їхнє поглинання конкурує з перенесенням енергії збудження від полімеру до первинної добавки [13, 14]. По-друге, вже було показано, що радіаційна стійкість такої первинної ЛД як p-TP становить 1 МГр [15] і збільшення її концентрації в сцинтиляційній системі не повинно призвести до зменшення радіаційної стійкості, як це спостерігалось у випадку вторинної добавки (шифтер) 1,4-біс-(5-фенілоксазоліл-2)бензену (POPOP) [16]. Також зміна співвідношення концентрацій p-TP та стабільних макрорадикалів повинна призвести до кращої передачі енергії від полімерної основи до ЛД та, отже, збільшити корисне випромінювання ПС.

Автори [17, 18] показали, що збільшення концентрації p-TP від 4 до 6 мас. % не впливає на світловий вихід, але підвищує радіаційну стійкість ПС. Збільшення концентрації p-TP у 3,5 раза збільшує світловий вихід опромінених дозою 18 кГр зразків у 1,2 раза і майже не змінює світлового виходу неопромінених зразків. Подальше збільшення концентрації p-TP лімітується його малою розчинністю.

Крім того у роботах [17, 18] продемонстровано, що збільшення вмісту m-терфенілу (m-TP) від 10 до 30 мас. % також підвищує світловий вихід і радіаційну стійкість ПС. Однак оптична прозорість ПС з високим вмістом p-TP і особливо m-TP знижується, що пов'язано з погіршенням розчинності цих добавок у полімері. Ефект підвищення радіаційної стійкості ПС при значному збільшенні концентрації первинної ЛД (як у випадку з m-TP) може бути пояснений заміною полістиролу більш радіаційностійкою речовиною.

© Автор(и), 2026

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

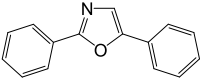
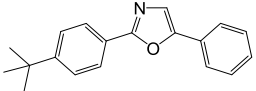
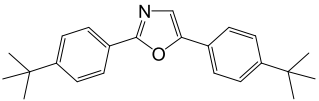
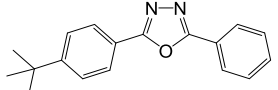
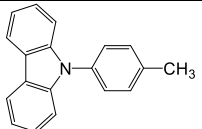
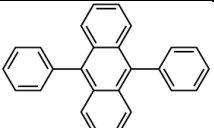
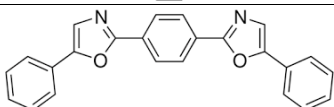
У даній роботі досліджено можливість створення нових радіаційностійких ПС на основі полістиролу за рахунок використання високих концентрацій активаторів.

2. Експериментальна частина

Активатори N-толілкарбазол (N-TCz), 2-(4-трет-бутил)феніл)-5-фенілоксазол-1,3 (tBuPPO), 2,5-біс(4-(трет-бутил)феніл)оксазол (DtBuPPO),

2-(4-(трет-бутил)феніл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол (tBuPPD) синтезовано згідно з методиками, наведеними відповідно у джерелах [19–22]. 2,5-дифенілоксазол (PPO), РОРОР та 9,10-дифенілантрацен (DPA) – це комерційно доступні продукти фірми Merck (Німеччина) [23]. Структурні формули, назви та умовні позначення активаторів і шифтерів надано у табл. 1.

Таблиця 1. Структурна формула, назва та умовне позначення активаторів та шифтерів

Умовне позначення	Структурна формула	Назва
PPO		2,5-дифенілоксазол
tBuPPO		2-(4-трет-бутил)феніл)-5-фенілоксазол-1,3
DtBuPPO		2,5-біс(4-(трет-бутил)феніл)оксазол
tBuPPD		2-(4-(трет-бутил)феніл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол
N-TCz		N-толілкарбазол
DPA		9,10-дифенілантрацен
РОРОР		1,4-біс-(5-фенілоксазоліл-2)бензен

Для очистки від інгібітора стирол пропускали на хроматографічній колонці крізь шар активованого окису алюмінію. Потім переганяли при зниженому тиску за температури не вище 80 °С. Очищений стирол продували сухим аргоном і зберігали в герметичній тарі з темного скла за температури 2–8 °С не більше трьох діб до використання.

Для отримання зразків ПС в ампули з термостійкого скла діаметром 20 мм завантажують відповідну кількість активатора (10–40 мас. %) та шифтера (0,1 мас. %) (табл. 2). Кожну ампулу заливають очищеним стиролом до загальної маси 5 г. Приготовані реакційні суміші розчиняють за температури 50 ± 5 °С. Для видалення слідів кисню реакційні суміші продувають аргоном протягом 10–12 хв, ампули герметично закупорюють і установлюють у термостат при 140 °С. Режим полімеризації: витримують 120 год за

температури 140 °С, потім ампулу охолоджують зі швидкістю 5 °С/год до кімнатної температури. Охолоджену ампулу розбивають і з отриманої заготовки вирізають зразки ПС у вигляді полірованих циліндрів діаметром 16 мм і висотою 10 мм.

Світловий вихід отриманих ПС виміряно на сцинтиляційному спектрометрі, виконаному в стандарті САМАС. Сигнал від анода фотоелектронного помножувача Hamamatsu R669 подавався безпосередньо на вхід цифрового перетворювача заряду QDC LeCroy 2249A. Світловий вихід ПС визначено по піку моноенергетичних електронів з енергією 975 кеВ від радіоізотопного джерела електронів Вi-207. Величину відносного світлового виходу зразків ПС встановлено відносно світлового виходу стандартного ПС UPS-923A [6], похибка вимірювання при цьому становила 5 %.

Таблиця 2. Склад зразків ПС, їх відносний світловий вихід до (L_0) і після (L) опромінення дозою 150 кГр, значення $D_{1/2}$

Склад ПС на основі полістиролу*, мас. %	L_0		L		$D_{1/2}$
	канал	%	канал	%	кГр
UPS-923А	4850	100	1035	21,3	67
10 PPO + 0,1 DPA	3600	74,2	1750	48,6	144
20 PPO + 0,1 DPA	4200	86,6	2150	51,2	155
30 PPO + 0,1 DPA	4575	94,3	2875	62,8	224
40 PPO + 0,1 DPA	4750	97,9	3250	68,4	274
10 tBuPPO + 0,1 DPA	4575	94,3	2100	46	134
20 tBuPPO + 0,1 DPA	5025	103,6	2350	46,8	137
30 tBuPPO + 0,1 DPA	5175	106,7	2850	55	174
40 tBuPPO + 0,1 DPA	5400	111,3	3700	68,5	275
10 DtBuPPO + 0,1 DPA	4100	84,5	1900	46,3	135
20 DtBuPPO + 0,1 DPA	4375	90,2	2050	47	137
30 DtBuPPO + 0,1 DPA	4625	95,4	2625	56,8	184
40 DtBuPPO + 0,1 DPA	4850	100	3350	69	281
10 tBuPPD + 0,1 РОРОР	4300	88,7	175	4,1	32
20 tBuPPD + 0,1 РОРОР	4375	90,2	250	5,7	36
30 tBuPPD + 0,1 РОРОР	4525	93,3	850	18,8	62
40 tBuPPD + 0,1 РОРОР	4625	95,4	1400	30,3	87
10 N-TCz + 0,1 РОРОР	4900	101	205	4,2	33
20 N-TCz + 0,1 РОРОР	5075	105	700	13,8	53
30 N-TCz + 0,1 РОРОР	5525	114	1625	29,4	85
40 N-TCz + 0,1 РОРОР	6125	126	4000	65,3	244
*полістирол – решта					

Опромінення зразків ПС проведено на лінійному прискорювачі електронів LUE-40 (ННЦ «ХФТІ» НАН України): енергія електронів 41,2 МеВ, потужність дози 135 ± 9 Гр/с [24]. Інтегральна доза опромінення для всіх зразків становила 150 кГр.

Для характеристики радіаційної стійкості ПС у роботі використано дозу половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$, кГр), яку можна розрахувати, якщо відомо відношення світлового виходу ПС до (L_0) та після опромінення (L), тобто L/L_0 і доза опромінення [25]:

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

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

Оскільки $D_{1/2}$ 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).

Слід зауважити, що для ПС характерно відновлення світлового виходу протягом деякого часу після опромінення. Ступінь та швидкість цього відновлення різняться залежно від складу

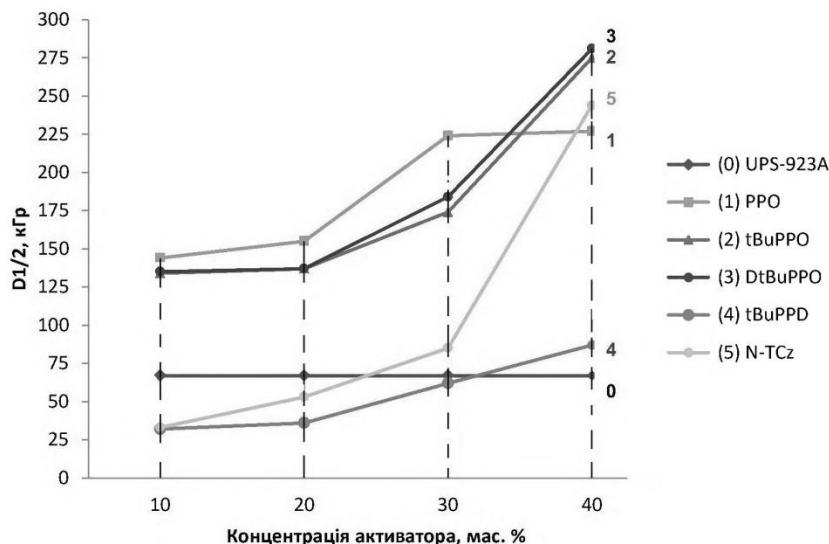
ПС та умов опромінення. Тому для уникнення впливу додаткових факторів на параметр $D_{1/2}$ вимірювання світлового виходу після опромінення проводять якомога швидше. У даній роботі внаслідок опромінення високоенергетичними електронами зразки набувають певної наведеної радіоактивності, тому з огляду на техніку безпеки, вимірювання світлового виходу після опромінення проводилося не відразу, а наступного дня.

3. Результати та обговорення

Як активатори ПС у роботі обрано органічні люмінофори з високою розчинністю у полістиролі. По-перше, це PPO та його алкілпохідні – tBuPPO та DtBuPPO. Також досліджено ПС з N-TCz та tBuPPD. Розчинність використаних активаторів у полістиролі становить щонайменше 40 мас. %, що було продемонстровано в роботах зі створення нейтроночутливих ПС [19–22]. Також слід зазначити, що введення в молекулу алкільних замісників, яке мало на меті підвищення їхньої розчинності в неполярному середовищі, суттєво не впливає на спектрально-люмінесцентні характеристики активатора. З PPO та його похідними як шифтер використано DPA, а з N-TCz та похідним PPD – РОРОР. У обох випадках концентрація шифтера становила 0,1 мас. %. Було створено ряд ПС, що містить 10,

20, 30 та 40 мас. % кожного з обраних активаторів. Отримані результати у робітах [19–22] дають змогу стверджувати, що навіть при концентрації використаних активаторів 40 мас. % зразки ПС залишаються візуально гомогенними і оптично прозорими протягом тривалого часу (декілька років). Для всіх отриманих зразків виміряно відносний світловий вихід до опромінення та після

опромінення дозою 150 кГр. На основі отриманих даних розраховано дозу половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ (див. табл. 2, рисунок). Як стандарт, що відповідає 100 % світлового виходу, використано ПС на основі полістиролу UPS-923A (2 мас. % *p*-терфенілу та 0,02 мас. % РОРОР).



Залежність дози половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$) від типу та концентрації активатора.

З отриманих даних можна бачити, що для всіх досліджених зразків спостерігаються однакові тенденції – з ростом концентрації активатора підвищуються як початковий світловий вихід, так і радіаційна стійкість ПС. Однак конкретні значення характеристик при цьому відрізняються, іноді дуже суттєво.

РРО та його DtBuPPO з підвищенням концентрації активатора продемонстрували майже однакове зростання світлового виходу від 80 до 100 %. Дещо більші значення демонструє tBuPPO, а саме 95–110 %. При цьому ПС з РРО та його двома похідними мають дуже схожі значення радіаційної стійкості. При концентрації активаторів 10–20 мас. % радіаційна стійкість ПС становить 130–150 кГр, що більш ніж удвічі перевищує радіаційну стійкість стандартного ПС. При збільшенні концентрації цих активаторів до 40 мас. % радіаційна стійкість ПС сягає 280 кГр. Суттєве підвищення радіаційної стійкості у даному випадку можна пояснити сукупним впливом декількох факторів. По-перше, з ростом концентрації активатора знижується відносний вміст самої нерадіаційностійкої полімерної основи – полістиролу. По-друге, зі зростанням вмісту активатора, який є ефективним люмінофором, зростає частка енергії збудження, що перетворюється на випромінювання, а не витрачається на радіоліз полімерної основи і самих ЛД. До речі, цим можна пояснити і зростання світлового виходу при збільшенні вмісту активатора.

Світловий вихід сцинтиляторів, активованих tBuPPD, як і у випадку з похідними РРО, при збільшенні концентрації активатора рівномірно зростає від 89 до 95 %. Зовсім інша картина спостерігається для радіаційної стійкості. Так з ростом концентрації tBuPPD від 10 до 30 мас. % радіаційна стійкість хоча поступово і збільшується, але залишається на рівні нижчому, ніж у стандартного ПС. Лише при вмісті tBuPPD 40 мас. % радіаційна стійкість, активованого ним сцинтилятора, дещо перевищує показник UPS-923A (87 та 67 кГр відповідно). З огляду на отримані дані можна припустити, що продукти радіолізу tBuPPD є значно ефективнішими пастками енергії збудження, ніж у випадку РРО та його похідних. Саме це може призводити до більш значної деградації сцинтиляційних характеристик у результаті опромінення і відповідного зменшення радіаційної стійкості. Також причиною низької радіаційної стійкості ПС у цілому може бути низька радіаційна стійкість самого активатора. У цьому випадку при радіолізі tBuPPD буде утворюватися більше пасток енергії збудження, ніж при радіолізі більш стійкого активатора і, як наслідок, у ПС буде спостерігатися менша радіаційна стійкість.

Світловий вихід ПС, активованих N-TCz, при концентрації активатора 10–40 мас. % перевищує світловий вихід стандартного сцинтилятора, що узгоджується з попередніми дослідженнями [19,

26]. Проте радіаційна стійкість ПС з N-TCz є проміжним варіантом попередніх двох випадків. Так при вмісті N-TCz 10–30 мас. % радіаційна стійкість ПС є нижчою або знаходиться на рівні радіаційної стійкості UPS-923A, як у випадку tBuPPD. При концентрації N-TCz 40 мас. % радіаційна стійкість ПС у декілька разів перевищує стійкість стандартного ПС і становить 240 кГр, як у випадку PPO та його похідних. Отриманий результат можна пояснити сукупним впливом описаних вище факторів. У діапазоні концентрацій активатора N-TCz 10–30 мас. % спостерігається суттєва деградація сцинтиляційних характеристик унаслідок або більш низької радіаційної стійкості самого активатора, або утворення більш ефективних пасток енергії збудження. При досягненні вмісту N-TCz в ПС 40 мас. % утворюються умови більш ефективного перетворення енергії збудження у сцинтиляційний сигнал, що

починає переважати над впливом радіолізу середовища.

Отже, отримані результати показують, що з використанням великої кількості активатора (10–40 мас. %) можна створити ПС, радіаційна стійкість яких у декілька разів перевищує стійкість традиційного ПС на основі полістиролу (UPS-923A) і сягає 280 кГр.

4. Висновки

Показано, що з ростом концентрації активатора від 10 до 40 мас. % в ПС підвищуються як початковий світловий вихід, так і радіаційна стійкість.

З використанням PPO та його алкілпохідних створено ПС, $D_{1/2}$ яких сягає 280 кГр.

Розроблено ПС, що містить 40 мас. % N-TCz, його радіаційна стійкість становить 244 кГр.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. A.D. Bross, A. Pla-Dalmau. Radiation-induced hidden-absorption effects in polystyrene-based plastic scintillator. In: *Radiation Effects on Polymers*. Chapter 37. *ACS Symp. Ser.* 475 (1991) 578.
2. A.D. Bross, A. Pla-Dalmau. Radiation damage of plastic scintillators. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 39(5) (1992) 1199.
3. G. Aad et al. (ATLAS Collaboration). The ATLAS experiment at the CERN Large Hadron Collider. *JINST* 3 (2008) S08003.
4. S. Chatrchyan et al. (The CMS Collaboration). The CMS experiment at the CERN LHC. *JINST* 3 (2008) S08004.
5. A.A. Alves Jr. et al. (The LHCb Collaboration). The LHCb detector at the LHC. *JINST* 3 (2008) S08005.
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. Kuraray's Scintillation Materials.
8. Plastic Scintillators: General Purpose. *Luxium Solutions*.
9. A. Artikov et al. Properties of the Ukraine polystyrene-based plastic scintillator UPS 923A. *Nucl. Instrum. Methods A* 555(1-2) (2005) 125.
10. V.G. Senchishin et al. Radiation resistance investigation of SCSN-81T, BC-408, UPS923A and UPS98RH plastic scintillators. *Funct. Mater.* 10(2) (2003) 281.
11. R. Bolt, J. Carroll. *Radiation Effects on Organic Materials* (German: Academic Press, 1963) 576 p.
12. P.C. Trimmer, J.B. Schlenoff, K.F. Johnson. Spatially resolved uv-vis characterization of radiation-induced color centers in poly(styrene) and poly(vinyltoluene). *Radiat. Phys. Chem.* 41(1-2) (1993) 57.
13. Н.І. Воронкіна. Радіаційні та фоторадіаційні процеси у вінілароматичних полімерах та плівках Ленгмюра-Блоджетт органічних люмінофорів. Автореф. дис. ... канд. хім. наук (Харків: Інститут монокристалів НАН України, 1995) 23 с. / N.I. Voronkina. Radiation and photoradiation processes in vinylaromatic polymers and Langmuir-Blodgett films of organic phosphors. Thesis Abstract for the degree of Candidate of Sciences in Chemistry (Kharkiv: Institute of Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, 1995) 23 p. (Ukr)
14. T. Kaino, M. Fujiki, S. Nara. Low-loss polystyrene core-optical fibers. *J. Appl. Phys.* 52(12) (1981) 7061.
15. N. Zaitseva et al. Neutron detection with single crystal organic scintillators. In: *Proc. SPIE 7449. Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI, 744911, 11 September 2009, San Diego, California, United States*.
16. N.I. Voronkina et al. Radiation and photoradiation processes in methyl derivatives of polystyrene and in scintillation compositions based on them. *Funct. Mater.* 1(1) (1994) 118.
17. В.Г. Сенчишин и др. Способы повышения радиационной стойкости сцинтилляторов на основе полистирола. Приборы и техника эксперимента 5 (1995) 76. / V.G. Senchishin et al. Methods for improving the radiation resistance of polystyrene-based scintillators. *Instruments and Experimental Techniques* 5 (1995) 76. (Rus)
18. V.G. Senchishin et al. A new radiation stable plastic scintillator. *Nucl. Instrum. Methods A* 364 (1995) 253.
19. P.N. Zhmurin et al. Fast plastic scintillator with the high light yield. *Funct. Mater.* 23(3) (2016) 408.
20. P.N. Zhmurin et al. Investigation of the scintillation properties of plastic scintillator based on 2,5-diaryl-oxadiazole alkyl derivative. *Funct. Mater.* 26(1) (2019) 65.
21. P.N. Zhmurin et al. The plastic scintillator for n/γ -discrimination. *Funct. Mater.* 26(2) (2019) 419.

22. P.N. Zhmurin et al. Polystyrene-based plastic scintillator for n/ γ -discrimination. *Funct. Mater.* 21(3) (2014) 282.
23. Merck Products.
24. 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. Sc. Technol.* 3(91) (2014) 60.
25. J.B. Birks. *The Theory and Practice of Scintillation Counting* (London: Pergamon Press, 1964) 664 p.
26. Б.В. Гриньов та ін. Пластмасовий сцинтилятор. Патент UA 111126. Опубліковано 25.03.2016, бюл. № 6, 2016. / В.В. Hrynyov et al. Plastic scintillator. Patent UA 111126. Published 25.03.2016, Bull. No. 6, 2016. (Ukr)

**O. V. Yeliseieva*, D. A. Yeliseiev, P. M. Zhmurin,
Yu. O. Hurkaleiko, 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 SCINTILLATORS WITH HIGH ACTIVATOR CONTENT

The article considers the possibility of obtaining new radiation-resistant polystyrene-based plastic scintillators by using high concentrations of activators. 2,5-diphenyloxazole, 2-(4-*tert-butyl*)phenyl)-5-phenyloxazole-1,3, 2,5-bis(4-(*tert-butyl*)phenyl)oxazole, 2-(4-*tert-butyl*)phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole and N-tolylcarbazole were used as activators. A number of PSs containing from 10 to 40 wt. % of each of the above activators was created, and their radiation resistance was investigated. Using 2,5-diphenyloxazole and its alkyl derivatives, PSs were developed, the light output half-attenuation dose of which reaches 280 kGy.

Keywords: plastic scintillator, activator, light output, radiation resistance.

Надійшла / Received 08.12.2025