

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН
України, доктору фізико-математичних наук,
старшому науковому співробітнику,
старшому науковому співробітнику відділу
гетероструктурованих матеріалів Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України
Тарасенко Олегу Анатолійовичу

ВІДГУК

Рецензента, доктора хімічних наук, професора, завідувача
лабораторії синтезу сцинтиляційних матеріалів Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України Чергинця Віктора
Леонідовича на дисертаційну роботу Єлісєєвої Оксани
Володимирівни «Розроблення шляхів підвищення радіаційної
стійкості пластмасового сцинтилятора», що подається на здобуття
наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 –
Матеріалознавство

1. Обґрунтування вибору теми дослідження та її зв'язок із планами наукових робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена необхідністю
пошуку нових радіаційно стійких пластмасових сцинтиляційних матеріалів
для використання у сучасних і майбутніх експериментах з фізики високих
енергій. Пластмасові сцинтилятори є відносно простими у виготовленні,
мають високу чутливість, швидкодію і відносно низьку вартість. Проте поступ
у науці ставить нові, вищі вимоги до радіаційної стійкості матеріалів, що
застосовують при створенні різноманітних детекторів. Сучасні сцинтилятори
зі стійкістю 1–5 Мрад вже не задовольняють вимог споживачів, сучасний
критерій стійкості для нових експериментів – 10-20 Мрад. Це робить
актуальною задачею сучасного матеріалознавства пошук шляхів підвищення
радіаційної стійкості пластмасових сцинтиляторів.

Робота виконувалась в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України
в рамках держбюджетних тем.

Метою дисертаційної роботи є розроблення шляхів підвищення
радіаційної стійкості пластмасових сцинтиляторів за рахунок використання
активаторів з великим зсувом Стоксу, одночасного введення до його складу
посилювачів дифузії та зшиваючих агентів, а також використання більш
радіаційностійких невінілароматичних полімерних основ.

Для досягнення цієї мети в роботі поставлені та вирішені такі **завдання**:

1. Розробка та синтез нових активаторів для пластмасових сцинтиляторів з
великим зсувом Стоксу і створення с з їх використанням пластмасових
сцинтиляторів з підвищеною радіаційною стійкістю;
2. Розробка полімерних сцинтиляційних композицій з підсилювачами дифу-
зії та зшиваючими агентами, що забезпечать підвищення радіаційної

- стійкості матеріалу при збереженні його світлового виходу та механічних властивостей на рівні традиційних пластмасових сцинтиляторів;
3. Підбір та синтез активаторів, придатних для застосування з полісилоксановою основою і одержання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на основі полісилоксанів.

Об'єктом дослідження є процеси модифікації складу і структури пластмасового сцинтилятора, що впливають на його радіаційну стійкість.

Предметом дослідження є залежність радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора від складу композиції, модифікацій молекул активаторів та полімерної основи.

Методи досліджень.

Фотолюмінесцентна, люмінесцентно-кінетична та сцинтиляційна спектроскопія, ЯМР ^1H -спектроскопія та елементний аналіз, вимірювання мікротвердості.

2. Формулювання наукового завдання, нове вирішення якого отримано в дисертації.

Розробка нових методів отримання складових, що забезпечують підвищення радіаційної стійкості пластмасових сцинтиляторів, їх одержання і дослідження функціональних параметрів.

3. Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку джерел літератури та додатків. Загальний обсяг складає 213 сторінок, з них 127 сторінок основного тексту. Список літературних джерел містить 148 найменувань. Дисертація містить 24 таблиці, 35 рисунків і 3 додатки.

Дисертація є завершеним дослідженням, написаним грамотною науковою мовою, її наукові положення роботи повністю викладено у дев'яти статтях у журналах, що реферуються у базах даних Scopus та Web of Science, а також у восьми тезах доповідей, одержано 9 патентів на винахід України.

У першому розділі проведено огляд літератури щодо застосування активуючих добавок з великим стоксовим зсувом, підсилювачів дифузії та застосування невінілароматичних основ з метою підвищення радіаційної стійкості пластмасових сцинтиляторів. Постановка і структура роботи чітко витікають з розглянутого літературного матеріалу.

У другому розділі описано застосовані методики отримання активуючих добавок з великим стоксовим зсувом, одержання різних пластмасових сцинтиляторів та методики їх дослідження.

Третій розділ присвячений процесам виготовлення і дослідженню сцинтиляторів, одержаних з використанням активуючих добавок, що мають великий стоксів зсув.

У четвертому розділі наведено результати щодо використання підсилювачів дифузії та зшиваючих агентів для підвищення радіаційної

міцності пластмасових сцинтиляторів і результати досліджень їх функціональних властивостей.

П'ятий розділ присвячений опису результатів роботи, одержаних з використанням полісилоксанової основи як одного з основних компонентів матриць пластмасових сцинтиляторів і впливу таких добавок на радіаційну стійкість пластмасових сцинтиляторів.

4. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна.

Вперше:

1. Розроблено та отримано ряд нових люмінесцентних добавок з великим зсувом Стоксу – похідні 3-гідроксифлакону.

2. Показано, що ведення одного або двох атомів фтору в будь-яку частину молекули 3-гідроксифлакону та його 4'-фенілпохідного не впливає на характер спектрів люмінесценції. Максимум люмінесценції зазнає батофлорного зсуву на 5–10 нм лише після заміни чотирьох атомів водню на фтор. При цьому час загасання сцинтиляційного імпульсу для всіх сполук становить 7,6 нс.

3. Показано, що використання фтор- та фторфенілпохідних 3-гідроксифлакону як активаторів пластмасового сцинтилятора дозволяє суттєво збільшити його радіаційну стійкість (доза половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ сягає 49 Мрад).

4. Встановлено, що одночасне застосування зшиваючого агенту та посилювача дифузії у складі полімерної сцинтиляційної композиції приводить до підвищення радіаційної стійкості матеріалу при збереженні його світлового виходу та механічних властивостей на рівні, придатному для функціонального застосування ($D_{1/2} = 16,4$ Мрад).

5. Показано, що використання підсилювача дифузії, зшиваючого агенту та похідного 3-гідроксифлакону в одній сцинтиляційній композиції дозволяє суттєво підвищити радіаційну стійкість пластмасового сцинтилятора, при цьому зберегти його мікротвердість та світловий вихід на високому рівні ($D_{1/2} = 37$ Мрад).

6. Встановлено, що в ряду сцинтиляторів на основі полісилоксанів, як радіаційна стійкість, так і світловий вихід, збільшуються з підвищенням вмісту фенільних груп у полісилоксановій основі.

7. Показано, що поєднання в одній сцинтиляційній композиції одночасно двох полімерних основ – полістиролу та поліфенілметилсилоксану – дозволяє отримати матеріал з високою радіаційною стійкістю з одночасним збереженням його механічних властивостей на рівні стандартного пластмасового сцинтилятора ($D_{1/2} = 22$ Мрад).

5. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

Обґрунтованість та достовірність наукових положень, результатів і висновків дисертації забезпечена тим, що вони одержані з використанням таких

добре відомих і апробованих методів синтезу, одержання пластмасових сцинтиляторів, і дослідження методами фотолюмінесцентної, люмінесцентно-кінетичної та сцинтиляційної спектроскопії, ЯМР ^1H -спектроскопії та інших. Отримані результати мають чітку наочну інтерпретацію та узгоджуються із сучасними уявленнями фізики та матеріалознавства. Їх високий науковий рівень підтверджується тим, що вони оприлюднені в журналах, які застосовують ретельну перевірку коректності та наукового значення робіт, що подаються.

6. Рівень теоретичної підготовки здобувача, його особистий внесок у вирішення конкретного наукового завдання. Рівень обізнаності здобувача з результатами наукових досліджень інших учених.

Здобувач показав високий рівень теоретичної підготовки. Теоретичну основу дослідження складають органічний синтез, фізика та матеріалознавство. Узагальнення одержаних даних, проведене здобувачем, дозволило встановити закономірності отримання нових пластмасових сцинтиляторів з підвищеною радіаційною стійкістю, розробити і реалізувати напрями оптимізації їх функціональних характеристик.

Здобувач показав високий рівень обізнаності з результатами наукових досліджень інших учених за темою дисертації.

7. Практичне значення роботи.

1. Синтезовано активатори для полімерної основи пластмасового сцинтилятора – похідні 3-гідроксифлавону. Досліджено їх спектрально-люмінесцентні властивості та оцінено стійкість до дії іонізуючого опромінення. Створено пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу, що містять похідні 3-гідроксифлавону, доза половинного ослаблення світлового виходу яких сягає до 49 Мрад.
2. Розроблено радіаційностійкі пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу, що містять зшиваючі агенти та посилювачі дифузії. Визначено оптимальні концентрації компонентів полімерної композиції. Запропоновано склад радіаційностійкого сцинтиляційного матеріалу, що містить зшиваючий агент, посилювач дифузії та похідне 3-гідроксифлавону, з дозою половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}=37$ Мрад.
3. Отримано новий активатор 2,4,4''-трис-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл, розчинність якого у полімерному середовищі на основі полісилоксану досягає 1,5 мас. %. Створено полісилоксанові сцинтиляційні композиції, доза половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ яких сягає 60 Мрад.
4. Розроблено пластмасові сцинтилятори на змішаних основах полістирол-поліфенілметилсилоксан з $D_{1/2}=22$ Мрад та механічними властивостями на рівні стандартних пластмасових сцинтиляторів.

За результатами розробок отримано 9 патентів України на винахід. Розроблено лабораторну методику «Виготовлення радіаційностійкого пластмасового сцинтилятора».

Отримані у роботі результати використані при виробництві пластмасових сцинтиляторів з підвищеною радіаційною стійкістю, які є конкурентними на світовому ринку сцинтиляційних детекторів.

8. Використання результатів роботи.

Результати роботи Єлісеєвої О.В. були використані при виконанні тем відомчого замовлення НАН України «Пластмасові сцинтилятори з модифікованою полімерною основою» (шифр: «Активатор» 2017-2019 № держреєстрації 0117U001285), «Модифікація полімерної основи пластмасового сцинтилятора з метою покращення умов збору енергії збудження триплетних станів» (шифр: «Триплет» 2020-2022 № держреєстрації 0120U102655), «Пошук нових радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів для експериментів з фізики високих енергій та потреб атомної промисловості» (шифр «Мегарад» 2023-2025 № держреєстрації 0112U001906); тем програмно-цільової та конкурсної тематики «Сцинтиляційні матеріали з поліпшеними властивостями для фізики і промислового застосування» (шифр: «Промінь» 2020-2021 № держреєстрації 0120U102640), «Розробка детекторних систем для експериментів на прискорювачах та технологій для фізики прискорювачів» (шифр: «Силоксан» 2020-2021 № держреєстрації 0120U105672); міжнародної конкурсної грантової програми EURIZON «Remote Research Grants for Ukrainian researchers» (ID#252, Project grant agreement №871072, Grant

9. Повнота викладу матеріалів дисертації в публікаціях та особистий внесок здобувача в публікації.

Основні положення дисертації опубліковані в 17 наукових працях, серед яких 9 статей у періодичних наукових виданнях, що реферуються у міжнародних наукометричних базах Scopus та Web of Science, 8 праць, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації, 9 патентів на винахід України.

10. Дискусійні моменти та зауваження до дисертації

1. Яким чином посилювачі дифузії сприяють підвищенню радіаційної стійкості.
2. Чи є збільшення Стоксового зсуву обов'язковою умовою для збільшення радіаційної стійкості?
3. При синтезі добавок для підвищення їх розчинності у пластмасових сцинтиляторах у якості вуглеводневого радикалу використовували трет-бутил. А чи можливо використання замісників з довшим вуглецевим ланцюгом?
4. Що виглядає більш перспективним для покращення функціональних властивостей пластмасових сцинтиляторів: застосування фтор- та фтор-фенілпохідних 3-гідроксифлаону чи використання зшивки та підсилювача дифузії.
5. Стор. 141. «Полімери на основі полісилоксанів – це желеподібні, м'які та крихкі матеріали...». А як желеподібне може бути крихким?

6. Для характеристики функціональних властивостей радіаційно стійких пластмасових сцинтиляторів використовуються доза половинного ослаблення світловиходу і мікротвердість. Який з цих параметрів є більш важливим для практичного застосування розроблених матеріалів.

11. Відсутність порушень академічної доброчесності.

У представленій до захисту роботі Єлісєєвої Оксани Володимирівни порушень академічної доброчесності немає.

12. Відповідність змісту дисертації спеціальності з відповідної галузі знань, з якої вона подається до захисту.

За своїм фаховим спрямуванням, науковою новизною і практичною значимістю дисертаційна робота Єлісєєвої О.В. відповідає спеціальності 132 – Матеріалознавство. Здобувачем повністю виконано освітню та наукову складову освітньо-наукового рівня вищої освіти.

13. Рекомендація дисертації до захисту.

Дисертаційна робота Єлісєєвої Оксани Володимирівни «Розроблення шляхів підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора» відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Враховуючи високий рівень виконаних досліджень, а також актуальність теми роботи, наукову новизну результатів та їх наукове і практичне значення, рекомендую дисертацію Єлісєєвої О. В. «Розроблення шляхів підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора» до захисту в спеціалізованій ученій раді для здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство з галузі знань 13 – Механічна інженерія.

Рецензент

завідувач лабораторії синтезу
сцинтиляційних матеріалів Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН
України, д. х. н., проф.

Підпис

В. Чергинця засвідчую

Учений секретар Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН
України
к.т.н., ст. досл.

Віктор ЧЕРГИНЕЦЬ



Юрій Дацько