

Інститут сцинтиляційних матеріалів
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЄЛІСЄЄВА ОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 678.746.2:539.1.074:539.1.04

ДИСЕРТАЦІЯ

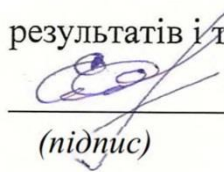
**РОЗРОБЛЕННЯ ШЛЯХІВ ПІДВИЩЕННЯ
РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРУ**

Спеціальність: 132 – Матеріалознавство

Галузь знань: 13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідеї, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



Оксана ЄЛІСЄЄВА

(підпис)

Науковий керівник:

Жмурін Петро Миколайович, доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2025

АНОТАЦІЯ

Єлісєєва О.В. Розроблення шляхів підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство (галузь знань 13 – Механічна інженерія). – Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, 2025.

Дисертація присвячена вирішенню питань підвищення радіаційної стійкості пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу.

У сучасних фізичних експериментах на Великому адронному колайдері радіаційні навантаження на сцинтилятор можуть сягати десятків Мрад, але традиційні пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу, зазвичай, мають низький поріг радіаційної стійкості. Так, у відомих комерційно доступних пластмасових сцинтиляторів типу SCSN-81T (Kuraray, Японія), BC-408 (Bicron, США), UPS-923A та UPS-98RH (Amcryst-H, Україна) радіаційна стійкість складає лише 1–5 Мрад. Тому розроблення підходів підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора є важливою задачею.

У роботі було досліджено основні шляхи підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора.

Перший шлях – це застосування люмінесцентних добавок з великим зсувом Стоксу. Відомо, що під впливом іонізуючого випромінювання в традиційних полімерних основах пластмасового сцинтилятора утворюються пастки, які ефективно поглинають енергію в діапазоні від 300 нм до 480 нм. Для створення ефективного радіаційностійкого матеріалу потрібно оминати ці пастки, що і забезпечують добавки з великим зсувом Стоксу. У рамках даного підходу синтезовано ряд сцинтиляційних добавок з великим зсувом Стоксу – фтор-, феніл- та фторфенілпохідних 3-гідроксифлавону, що містять до чотирьох атомів фтору у різних положеннях молекули. Показано, що введення атомів фтору у молекули 3-гідроксифлавону та 4'-феніл-3-гідроксифлавону суттєво не

вливає на їх спектральні властивості. Отримані добавки використано як активатори полімерної основи пластмасового сцинтилятора. Їх застосування дозволило підвищити радіаційну стійкість матеріалу та отримати сцинтилятор, доза половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ якого складає 49 Мрад.

Другий шлях ґрунтується на введенні до складу пластмасового сцинтилятора підсилювачів дифузії, що підвищують рухливість вільних радикалів і тим самим зменшують пошкодження матеріалу. Цей шлях сприяє підвищенню радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора, проте призводить до значної деградації механічних властивостей та до зниження довготривалої стабільності. Для подолання цих недоліків до складу полімерної сцинтиляційної композиції вводять зшиваючий агент. У роботі показано, що одночасне застосування зшиваючого агенту та підсилювача дифузії в пластмасовому сцинтиляторі підвищують його радіаційну стійкість при збереженні світлового виходу та механічних властивостей на рівні, придатному для функціонального застосування. Так, отримано пластмасові сцинтилятори, що містять підсилювачі дифузії та зшиваючі агенти, $D_{1/2}$ яких сягає 9,7 Мрад. Також створено сцинтиляційну композицію, що одночасно містить підсилювач дифузії, зшиваючий агент та похідне 3-гідроксифлавону. Таке поєднання дозволило суттєво підвищити радіаційну стійкість матеріалу ($D_{1/2} = 37$ Мрад).

В основі третього шляху знаходиться використання більш радіаційно-стійких полімерних основ і люмінесцентних добавок для створення пластмасових сцинтиляторів. У роботі досліджено можливість створення радіаційностійкого сцинтилятора на полісилоксановій основі. Так, отримано та вивчено ряд сцинтиляторів на полісилоксанових основах з різним вмістом фенільних груп. Також розроблено сцинтилятор на змішаних основах полістирол–поліфенілметилсилоксан, $D_{1/2}$ якого складає 22 Мрад. До того ж проведено пошук і синтез активаторів, придатних для застосування в полісилоксановій основі. Отримано новий активатор для пластмасового сцинтилятора – 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл. Розроблено полісилоксанові сцинтиляційні композиції, $D_{1/2}$ яких сягає 60 Мрад.

Наукові результати, що було отримано вперше:

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

2. Показано, що введення одного або двох атомів фтору в будь-яку частину молекули 3-гідроксифлавону 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. Часові характеристики сцинтиляційного імпульсу пластмасових сцинтиляторів, активованих фторпохідними 3-гідроксифлавону, що містять один, два або чотири атоми фтору, не зазнають змін, при цьому час загасання для всіх зразків становить 7,6 нс.

3. Продемонстровано, що використання фтор-, феніл- та фторфенілпохідних 3-гідроксифлавону як активаторів пластмасового сцинтилятора дозволяє суттєво збільшити його радіаційну стійкість та досягнути дози половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$) 49 Мрад.

4. Визначено, що одночасне застосування зшиваючого агенту та підсилювача дифузії в складі полімерної сцинтиляційної композиції приводить до підвищення радіаційної стійкості матеріалу ($D_{1/2} = 9,7$ Мрад) при збереженні його світлового виходу та механічних властивостей на рівні придатному для функціонального застосування.

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

6. Встановлено, що в ряду сцинтиляторів на основі полісилоксанів, активованих 2,5-дифенілоксазолом, 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 ($D_{1/2} = 22$ Мрад) з одночасним збереженням його механічних властивостей на рівні стандартного пластмасового сцинтилятора.

Практичні результати. Отримано активатори з великим зсувом Стоксу – похідні 3-гідроксифлаону. Досліджено їх спектрально-люмінесцентні властивості та оцінено стійкість до дії іонізуючого опромінення.

Розроблено радіаційностійкі пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу, що містять зшиваючі агенти та підсилювачі дифузії. Визначено оптимальні концентрації компонентів полімерної композиції. Запропоновано склад радіаційностійкого сцинтиляційного матеріалу на основі полістиролу, що містить зшиваючий агент, підсилювач дифузії та похідне 3-гідроксифлаону, його доза половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2} = 37$ Мрад.

Отримано новий активатор для ПС 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл, здатний розчинятися у полісилоксановій основі до 1,5 мас. %. Створено радіаційностійкий полісилоксановий сцинтилятор, що містить 1 мас. % 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл, доза половинного ослаблення світлового виходу якого складає 60 Мрад.

Розроблено пластмасові сцинтилятори на змішаних основах полістирол-поліфенілметилсилоксан, доза половинного ослаблення світлового виходу яких сягає 22 Мрад, а механічні властивості знаходяться на рівні стандартного ПС.

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

Отримані у роботі нові сцинтиляційні матеріали дозволять суттєво розширити ряд доступних радіаційностійких ПС, підібрати сцинтилятор під конкретну задачу та зможуть задовільнити зростаючим вимогам експериментів з фізики високих енергій.

Ключові слова: пластмасовий сцинтилятор, полімерна основа, активатор, шифтер, 3-гідроксифлавіон, підсилювач дифузії, зшиваючий агент, радіаційна стійкість, полісилоксан, світловий вихід, доза половинного ослаблення світлового виходу, мікротвердість

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.N., Lebedev V.N., Pereymak V.N., **Svidlo O.V.** Radiation-hard plastic scintillators with 3-hydroxyflavone derivatives. *Functional Material*. 2016. Vol. 23, No 1. P. 040-044.

DOI: <https://doi.org/10.15407/fm23.01.040> (Scopus, Q4)

2. Gurkalenko Yu.A., Eliseev D.A., Zhmurin P.N., Pereymak V.N., **Svidlo O.V.** The plastic scintillator activated with fluorinated 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2017. Vol. 24, No 2. P. 244-249.

DOI: <https://doi.org/10.15407/fm24.02.244> (Scopus, Q4)

3. Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.M., Pereymak V.M., Yeliseiev D.A., **Yeliseieva O.V.** Enhance of the polystyrene based plastic scintillator radiation hardness: using fluorine-derivatives of 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2018. Vol. 25, No 4. P. 670-674. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm25.04.670> (Scopus, Q4)

4. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Yeliseiev D.A., **Yeliseieva O.V.**, Alekseev V.D. 3-Hydroxyflavone *tert*-butyl fluorine derivative as activator of plastic scintillators. *Functional Materials*. 2021, Vol. 28, No 2. P. 241-244. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm28.02.241> (Scopus, Q4)

5. Zhmurin P.N., Yeliseiev D.A., Gurkalenko Yu.A., **Yeliseieva O.V.**, Alekseev V.D. Radiation hardness of plastic scintillators activated by *tert*-butylfluoroderivatives of 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2022. Vol. 29, No 1. P. 39-43. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm29.01.39> (Scopus, Q4)

6. Zhmurin P.M., Yeliseiev D.A., Alekseev V.D., **Yeliseieva O.V.**, Hurkalenko Yu.O., Popov V.Ph. Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators. *Problems of atomic science and technology*. 2022. Vol. 1, No 137. P. 95-98. DOI: <https://doi.org/10.46813/2022-138-038> (Scopus, Q3)

7. Zhmurin P.M., Yeliseiev D.A., Alekseev V.D., **Yeliseieva O.V.**, Hurkalenko Yu.O. Alkyl derivative of p-terphenyl as an activator of polysiloxane-based scintillator. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2022. Vol. 23, No 3. P. 212-215. DOI: <https://doi.org/10.15407/jnpae2022.03.212> (Scopus, Q3)

8. Yeliseiev D.A., **Yeliseieva O.V.**, Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.N., Alekseev V.D., Miroshnichenko L.O. Radiation-resistant plastic scintillator on a polystyrene-polyphenylmethylsiloxane mixed base. *Functional Materials*. 2025. Vol. 32, No 1. P. 166-169. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm32.01.166> (Scopus, Q4)

9. Yeliseiev D.A., Yeliseieva O.V., Hurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Alekseev V.D., Svoiakov R.P. Radiation-resistant plastic scintillators. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2025. Vol. 26, No 1. P. 86-92. DOI: <https://doi.org/10.15407/jnpae2025.01.086> (Scopus, Q3)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

10. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Pereymak V.N., Eliseev D.A., **Eliseeva O.V.** Plastic scintillators with the improved radiation hardness level // ISMART 2016 : Sixth International Conference Engineering of scintillation materials and radiation technologies, 9-12 oct. 2018. Minsk, Belarus. *Article in a collection*. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Pereymak V.N., Eliseev D.A., Eliseeva O.V. Plastic scintillators with the improved radiation hardness level. *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies : Selected Articles of ISMART2018*// eds. M. Korzhik, A. Gektin: Springer Proceedings in Physics. 2019. Vol. 227. P. 125-147. DOI: [10.1007/978-3-030-21970-3_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-21970-3_10)

11. **Єлісеєва О.В.**, Жмурін П.М., Гуркаленко Ю.О., Єлісеєв Д.А., Алексєєв В.Д. Підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора //

Міжнародна школа-семінар функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань, 9-12 верес. 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 27.

12. Єлісєєв Д.А., Гуркаленко Ю.О., **Єлісєєва О.В.** Трет-бутилфторпохідне 3-гідроксифлавону як активатор пластмасового сцинтилятора // Проблеми науково-практичної діяльності : пошук інноваційних рішень : IV всеукраїнська мультидисциплінарна науково-практична Інтернет-конференція, 20 верес. 2021 р. : тези доп. Херсон, 2021, С. 32-37.

13. Єлісєєв Д.А., **Єлісєєва О.В.**, Гуркаленко Ю.О. 2',4,4"-три-трет-бутил-п-терфеніл і його розчинність у полімерному середовищі пластмасового сцинтилятора // Актуальні проблеми науки, освіти та технологій : міжнародна науково-практична конференція, 26 листоп. 2022 р. : тези доп. Біла Церква, 2022, С.41-42.

14. Єлісєєв Д.А., **Єлісєєва О.В.**, Гуркаленко Ю.О. Алкілпохідне п-терфенілу як активатор полісилоксанового сцинтилятора // Наукові дослідження: реалії сьогодення : IX Всеукраїнська мультидисциплінарна науково-практична Інтернет-конференція, 31 берез. 2023 р. : тези доп. Полтава, С. 48-54.

15. Yelisieiev D.A., **Yelisieieva O.V.** Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators // Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions : Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference, 8-9 june 2023 : abstr. Dnipro, 2023. P. 43-48.

16. Єлісєєв Д.А., Жмурін П.М., **Єлісєєва О.В.** Збільшення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора на основі полісилоксану // XXI Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 23-25 верес. 2024 р. : тези доп. Харків, 2024. С. 48-49.

17. **Єлісєєва О.В.**, Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Єлісєєв Д.А. Підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу // XXI Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 23-25 верес. 2024 р. : тези доп. Харків, 2024. С. 50-51.

**Наукові праці, які додатково відображають
наукові результати дисертації**

18. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедев В.М., Переймак В.М., **Свидло О.В.** Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113043 Україна: МПК G01T 1/203. № 201602160; заявл. 04.03.2016; опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22. 4 с.

19. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедев В.М., Переймак В.М., **Свидло О.В.** Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113374 Україна: МПК G01T 1/203. № 201603620; заявл. 05.04.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1. 4 с.

20. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедев В.М., Переймак В.М., **Свидло О.В.** Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113605. Україна: МПК G01T 1/203. № 201603984; заявл. 12.04.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. № 3. 4 с.

21. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедев В.М., Переймак В.М., **Свидло О.В.** Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 116680 України: МПК G01T 1/203, C09K 11/06, C08L 25/06. № 201603373; заявл. 01.04.2016; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8. 3 с.

22. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Переймак В.М., **Єлісєєва О.В.** Фторпохідні 3-гідроксифлавоу: пат. 119950 Україна: МПК C07D 311/28, A61K 31/352. № 201807526; заявл. 05.07.2018; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16. 4 с.

23. Жмурін П.М., Єлісєєв Д.А., Переймак В.М., **Єлісєєва О.В.**, Гуркаленко Ю.О. Радіаційно-стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 120078 Україна: МПК G01T 1/203. № 201807527; заявл. 05.07.2018; опубл. 25.09.2019, Бюл. № 18. 3 с.

24. Жмурін П.М.; Гуркаленко Ю.О.; Єлісєєв Д.А.; **Єлісєєва О.В.** Алкілфторпохідні 3-гідроксифлавоу: пат. №126758 Україна: МПК C07D 311/28, G01T 1/203. № 202007015; заявл. 02.11.2020; опубл. 25.01.2023, Бюл. № 4. 5 с.

25. Гуркаленко Ю.О., Єлісєєв Д.А., Жмурін П.М., **Єлісєєва О.В.** 2',4,4"-Три-*трет*-бутил-п-терфеніл і спосіб його отримання: пат. 128776 Україна: МПК C07C2/00, C07C 2/54, C07C 15/27. № 202203167; заявл. 31.08.2022; опубл. 17.10.2024, Бюл. № 8. 5 с.

26. Жмурін П.М., Гуркаленко Ю.О., **Єлісєєва О.В.**, Єлісєєв Д.А., Алексєєв В.Д. Радіаційностійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 129488 Україна: МПК G01T 1/203, C09K11/06, C08L25/06. № 202306009; заявл. 12.12.2023; опубл. 07.05.2025, Бюл. № 19. 5 с.

ABSTRACT

Yelisieieva O.V. Development of ways to increase the radiation resistance of a plastic scintillator. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 132 – Materials Science (field of knowledge 13 – Mechanical Engineering). – Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2025.

The dissertation is devoted to solving the issues of increasing the radiation resistance of polystyrene-based plastic scintillators.

In modern physical experiments at the Large Hadron Collider, radiation loads on the scintillator can reach tens of Mrad, but traditional polystyrene-based plastic scintillators usually have a low radiation resistance threshold. Thus, in known commercially available plastic scintillators of the type SCSN-81T (Kuraray, Japan), BC-408 (Bicron, USA), UPS-923A and UPS-98RH (Amcrys-H, Ukraine) the radiation resistance is only 1–5 Mrad. Therefore, the development of approaches to increase the radiation resistance of a plastic scintillator is an important task.

The work investigated the main ways to increase the radiation resistance of a plastic scintillator.

The first way is the use of luminescent additives with a large Stokes shift. It is known that under the influence of ionizing radiation, traps are formed in traditional polymer bases of plastic scintillator, which effectively absorb energy in the range from 300 nm to 480 nm. To create an effective radiation-resistant material, it is necessary to bypass these traps, which is what additives with a large Stokes shift provide. Within the framework of this approach, a number of scintillation additives with a large Stokes shift were synthesized - fluoro-, phenyl- and fluorophenyl derivatives of 3-hydroxyflavone, containing up to four fluorine atoms in different positions of the molecule. It was shown that the introduction of fluorine atoms into the molecules of 3-hydroxyflavone and 4'-phenyl-3-hydroxyflavone does not significantly affect their spectral properties. The obtained additives were used as

activators of the polymer base of a plastic scintillator. Their use made it possible to increase the radiation resistance of the material and obtain a scintillator with a half-attenuation dose of the light output $D_{1/2}$ of 49 Mrad.

The second way is based on the introduction of diffusion enhancers into the plastic scintillator, which increase the mobility of free radicals and thereby reduce damage to the material. This method improves the radiation resistance of the plastic scintillator, but leads to significant degradation of mechanical properties and a decrease of long-term stability. To overcome these shortcomings, a crosslinking agent is introduced into the polymer scintillation composition. The work shows that the simultaneous use of a crosslinking agent and a diffusion enhancer in a plastic scintillator increases its radiation resistance while maintaining the light output and mechanical properties at a level suitable for functional use. Thus, plastic scintillators containing diffusion enhancers and crosslinking agents were obtained, the $D_{1/2}$ of which reaches 9.7 Mrad. A scintillation composition was also created, which simultaneously contains a diffusion enhancer, a crosslinking agent and a 3-hydroxyflavone derivative. This combination allowed to significantly increase the radiation resistance of the material ($D_{1/2} = 37$ Mrad).

The third path is based on the use of more radiation-resistant polymer bases and luminescent additives to create plastic scintillators. The work investigated the possibility of creating a radiation-resistant scintillator on a polysiloxane basis. Thus, a number of scintillators on polysiloxane bases with different contents of phenyl groups were obtained and studied. A scintillator on mixed polystyrene-polyphenylmethylsiloxane bases was also developed, the $D_{1/2}$ of which is 22 Mrad. In addition, a search and synthesis of activators suitable for use in a polysiloxane basis were carried out. A new activator for a plastic scintillator has been obtained - 2,4,4'-tri-tert-butyl-1,1':4',1''-terphenyl. Polysiloxane scintillation compositions have been developed, the light output half-attenuation dose of which reaches 60 Mrad.

Scientific results that were obtained for the first time:

1. A number of new luminescent additives with a large Stokes shift were developed and obtained - derivatives of 3-hydroxyflavone.

2. It is shown that the introduction of one or two fluorine atoms into any part of the 3-hydroxyflavone molecule and its 4'-phenyl derivative does not affect the character of the luminescence spectra. The luminescence maximum undergoes a bathoflor shift of 5–10 nm only after the replacement of four hydrogen atoms with fluorine. The time characteristics of the scintillation pulse of plastic scintillators activated by fluorine derivatives of 3-hydroxyflavone containing one, two or four fluorine atoms do not change, while the decay time for all samples is 7.6 ns.

3. It has been demonstrated that the use of fluoro-, phenyl- and fluorophenyl derivatives of 3-hydroxyflavone as activators of a plastic scintillator allows to significantly increase its radiation resistance and achieve a dose of half attenuation of the light output ($D_{1/2}$) of 49 Mrad.

4. It was determined that the simultaneous use of a crosslinking agent and a diffusion enhancer in a polymer scintillation composition leads to an increase of the material radiation resistance ($D_{1/2} = 9.7$ Mrad) while maintaining its light output and mechanical properties at a level suitable for functional use.

5. It was shown that the use of a diffusion enhancer, a crosslinking agent and a 3-hydroxyflavone derivative in one scintillation composition allows to significantly increase the radiation resistance of a plastic scintillator ($D_{1/2} = 37$ Mrad), while maintaining its microhardness and light output at a high level.

6. It was established that in a series of scintillators based on polysiloxanes activated with 2,5-diphenyloxazole, both radiation resistance and light output increase with an increase of the phenyl groups content in the polysiloxane base.

7. It is shown that the combination of two polymer bases – polystyrene and polyphenylmethylsiloxane – in one scintillation composition allows to obtain a material with high radiation resistance ($D_{1/2} = 22$ Mrad) while maintaining its mechanical properties at the level of a standard plastic scintillator.

Practical results. Activators with a large Stokes shift – derivatives of 3-hydroxyflavone – were obtained. Their spectral-luminescent properties were studied and their resistance to ionizing radiation was assessed.

Radiation-resistant plastic scintillators based on polystyrene were developed, containing crosslinking agents and diffusion enhancers. The optimal concentrations of the components of the polymer composition were determined. The composition of a radiation-resistant scintillation material based on polystyrene containing a crosslinking agent, a diffusion enhancer and a 3-hydroxyflavone derivative is proposed, its light output half-attenuation dose $D_{1/2} = 37$ Mrad.

A new activator for PS 2,4,4''-tri-tert-butyl-1,1':4',1''-terphenyl is obtained, capable of dissolving in a polysiloxane base up to 1.5 wt. %. A radiation-resistant polysiloxane-based scintillator containing 1 wt. % 2,4,4''-tri-tert-butyl-1,1':4',1''-terphenyl is created, the light output half-attenuation dose of which is 60 Mrad.

Plastic scintillators on mixed polystyrene-polyphenylmethysiloxane bases have been developed, the light output half-attenuation dose of which reaches 22 Mrad, and the mechanical properties are at the level of a standard plastic scintillator.

9 patents of Ukraine have been obtained as a result of the developments. A laboratory method "Production of a radiation-resistant plastic scintillator" has been developed.

The new scintillation materials obtained in the work will allow us to significantly expand the range of available radiation-resistant PS, select a scintillator for a specific task, and will be able to satisfy the growing requirements of high-energy physics experiments.

Keywords: plastic scintillator, polymer base, activator, shifter, 3-hydroxyflavone, diffusion enhancer, crosslinking agent, radiation resistance, polysiloxane, light output, light output half-attenuation dose, microhardness

LIST OF PUBLISHED

Articles

1. Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.N., Lebedev V.N., Pereymak V.N., **Svidlo O.V.** Radiation-hard plastic scintillators with 3-hydroxyflavone derivatives. *Functional Material*. 2016. Vol. 23, No 1. P. 040-044. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm23.01.040> (Scopus, Q4)
2. Gurkalenko Yu.A., Eliseev D.A., Zhmurin P.N., Pereymak V.N., **Svidlo O.V.** The plastic scintillator activated with fluorinated 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2017. Vol. 24, No 2. P. 244-249. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm24.02.244> (Scopus, Q4)
3. Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.M., Pereymak V.M., Yelisieiev D.A., **Yelisieieva O.V.** Enhance of the polystyrene based plastic scintillator radiation hardness: using fluorine-derivatives of 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2018. Vol. 25, No 4. P. 670-674. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm25.04.670> (Scopus, Q4)
4. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Yelisieiev D.A., **Yelisieieva O.V.**, Alekseev V.D. 3-Hydroxyflavone tert-butyl fluorine derivative as activator of plastic scintillators. *Functional Materials*. 2021, Vol. 28, No 2. P. 241-244. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm28.02.241> (Scopus, Q4)
5. Zhmurin P.N., Yelisieiev D.A., Gurkalenko Yu.A., **Yelisieieva O.V.**, Alekseev V.D. Radiation hardness of plastic scintillators activated by tert-butylfluoroderivatives of 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2022. Vol. 29, No 1. P. 39-43. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm29.01.39> (Scopus, Q4)
6. Zhmurin P.M., Yelisieiev D.A., Alekseev V.D., **Yelisieieva O.V.**, Gurkalenko Yu.O., Popov V.Ph. Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators. *Problems of atomic science and technology*. 2022. Vol. 1, No 137. P. 95-98. DOI: <https://doi.org/10.46813/2022-138-038> (Scopus, Q3)
7. Zhmurin P.M., Yelisieiev D.A., Alekseev V.D., **Yelisieieva O.V.**, Gurkalenko Yu.O. Alkyl derivative of p-terphenyl as an activator of polysiloxane-based scintillator. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2022. Vol. 23, No 3. P. 212-215. DOI: <https://doi.org/10.15407/jnpae2022.03.212> (Scopus, Q3)

8. Yeliseiev D.A., **Yeliseieva O.V.**, Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.N., Alekseev V.D., Miroshnichenko L.O. Radiation-resistant plastic scintillator on a polystyrene-polyphenylmethylsiloxane mixed base. *Functional Materials*. 2025. Vol. 32, No 1. P. 166-169. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm32.01.166> (Scopus, Q4)

9. Yeliseiev D.A., **Yeliseieva O.V.**, Gurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Alekseev V.D., Svoiakov R.P. Radiation-resistant plastic scintillators. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2025. Vol. 26, No 1. P. 86-92. DOI: <https://doi.org/10.15407/jnpae2025.01.086> (Scopus, Q3)

Theses

10. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Pereymak V.N., Eliseev D.A., **Eliseeva O.V.** Plastic scintillators with the improved radiation hardness level // ISMART 2016 : Sixth International Conference Engineering of scintillation materials and radiation technologies, 9-12 oct. 2018. Minsk, Belarus. Article in a collection. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Pereymak V.N., Eliseev D.A., Eliseeva O.V. Plastic scintillators with the improved radiation hardness level. *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies : Selected Articles of ISMART2018*// eds. M. Korzhik, A. Gektin: Springer Proceedings in Physics. 2019. Vol. 227. P. 125-147. DOI: 10.1007/978-3-030-21970-3_10

11. **Eliseeva O.V.**, Zhmurin P.M., Gurkalenko Yu.O., Eliseev D.A., Alekseev V.D. Increasing the radiation resistance of a plastic scintillator // International School-Seminar Functional Materials for Technical and Biomedical Applications, September 9-12, 2019: abstracts supplement. Kharkiv, 2019. P. 27.

12. Yeliseiev D.A., Gurkalenko Yu.O., **Yeliseieva O.V.** Tert-butylfluoroderivative of 3-hydroxyflavone as an activator of a plastic scintillator // Problems of scientific and practical activity: search for innovative solutions: IV All-Ukrainian multidisciplinary scientific and practical Internet conference, September 20, 2021: abstracts supplement. Kherson, 2021, P. 32-37.

13. Yeliseiev D.A., **Yeliseieva O.V.**, Gurkalenko Y.O. 2',4,4"-tri-tert-butyl-p-terphenyl and its solubility in the polymer medium of a plastic scintillator // Current

problems of science, education and technologies: international scientific and practical conference, November 26, 2022: abstracts of the supplement. Bila Tserkva, 2022, P. 41-42.

14. Yelisieiev D.A., **Yelisieieva O.V.**, Hurkalenko Y.O. Alkyl derivative of p-terphenyl as an activator of a polysiloxane scintillator // Scientific research: current realities: IX All-Ukrainian multidisciplinary scientific and practical Internet conference, March 31, 2023: abstracts supplement. Poltava, P. 48-54.

15. Yelisieiev D.A., **Yelisieieva O.V.** Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators // Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions : Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference, 8-9 june 2023 : abstr. Dnipro, 2023. P. 43-48.

16. Yelisieiev D.A., Zhmurin P.M., **Yelisieieva O.V.** Increasing the radiation resistance of a plastic scintillator based on polysiloxane // XXI International Conference on Physics of Radiation Phenomena and Radiation Materials Science, September 23-25, 2024: abstracts, Kharkiv, 2024. P. 48-49.

17. Yelisieieva O.V., Hurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Yelisieiev D.A. Increasing the radiation resistance of a plastic scintillator based on polystyrene // XXI International Conference on Physics of Radiation Phenomena and Radiation Materials Science, September 23-25, 2024: abstracts, Kharkiv, 2024. P. 50-51.

Patents

18. Gurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Lebedev V.M., Pereymak V.M., Svidlo O.V. Radiation-resistant plastic scintillator: pat. 113043 Ukraine: MPK G01T 1/203. No. 201602160; appl. 04.03.2016; publ. 25.11.2016, Bull. No. 22. 4 p.

19. Gurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Lebedev V.M., Pereymak V.M., Svidlo O.V. Radiation-resistant plastic scintillator: pat. 113374 Ukraine: MPK G01T 1/203. No. 201603620; appl. 05.04.2016; publ. 10.01.2017, Bull. No. 1. 4 p.

20. Gurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Lebedev V.M., Pereymak V.M., Svidlo O.V. Radiation-resistant plastic scintillator: pat. 113605. Ukraine: MPK G01T 1/203. No. 201603984; appl. 12.04.2016; publ. 10.02.2017, Bull. No. 3. 4 p.

21. Gurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Lebedev V.M., Pereymak V.M., Svidlo O.V. Radiation-resistant plastic scintillator: pat. 116680 of Ukraine: MPK G01T 1/203, C09K 11/06, C08L 25/06. No. 201603373; appl. 01.04.2016; publ. 25.04.2018, Bull. No. 8. 3 p.

22. Gurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Pereymak V.M., Yelisieieva O.V. Fluoroderivatives of 3-hydroxyflavones: pat. 119950 Ukraine: MPK C07D 311/28, A61K 31/352. No. 201807526; appl. 05.07.2018; publ. 27.08.2019, Bull. No. 16. 4 p.

23. Zhmurin P.M., Yelisieiev D.A., Pereymak V.M., Yelisieieva O.V., Gurkalenko Yu.O. Radiation-resistant plastic scintillator: pat. 120078 Ukraine: MPK G01T 1/203. No. 201807527; appl. 05.07.2018; publ. 25.09.2019, Bull. No. 18. 3 p.

24. Zhmurin P.M., Gurkalenko Yu.O., Yelisieiev D.A., Yelisieieva O.V. Alkylfluoroderivatives of 3-hydroxyflavone: pat. No. 126758 Ukraine: MPK C07D 311/28, G01T 1/203. No. 202007015; appl. 02.11.2020; publ. 25.01.2023, Bull. No. 4. 5 p.

25. Gurkalenko Yu.O., Yelisieiev D.A., Zhmurin P.M., Yelisieieva O.V. 2',4,4"-Tri-*tert*-butyl-p-terphenyl and method of its preparation: pat. 128776 Ukraine: IPC C07C2/00, C07C 2/54, C07C 15/27. No. 202203167; appl. 31.08.2022; publ. 17.10.2024, Bull. No. 8. 5 p.

26. Zhmurin P.M., Gurkalenko Yu.O., Yelisieieva O.V., Yelisieiev D.A., Alekseev V.D. Radiation-resistant plastic scintillator: pat. 129488 Ukraine: MPK G01T 1/203, C09K11/06, C08L25/06. No. 202306009; appl. 12.12.2023; publ. 07.05.2025, Bull. No. 19. 5 p.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів...	22
ВСТУП.....	24
РОЗДІЛ 1. ПОЛІПШЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА: ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ.....	31
1.1 Вплив люмінесцентних добавок з великим зсувом Стоксу на радіаційну стійкість пластмасового сцинтилятора.....	43
1.2 Вплив підсилювачів дифузії на радіаційну стійкість пластмасового сцинтилятора	47
1.3 Вплив невінілароматичних основ на радіаційну стійкість пластмасового сцинтилятора	50
Висновки до розділу 1.....	53
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	54
2.1 Синтез активаторів.....	60
2.1.1 Синтез похідних 3-гідроксифлавоноу.....	60
2.1.2 Синтез люмінесцентних добавок.....	68
2.1.2.1 Синтез 2',4,4"-три- <i>трет</i> -бутил-п-терфенілу.....	68
2.1.2.2 Синтез 2-(4- <i>трет</i> -бутилфеніл)-5-фенілоксазолу.....	69
2.1.3 Синтез зшиваючих агентів.....	72
2.1.3.1 Синтез [1,1'-біфеніл]-4,4'-дііл-біс(метилен)-біс(2-метилакрилат).....	72
2.1.3.2 Синтез 4,4'-дивінілбіфенілу.....	73
2.1.4 Синтез підсилювачів дифузії.....	74
2.1.4.1 Синтез 1-ізопропілнафталіну.....	74
2.1.4.2 Синтез 4-ізопропіл-1,1'-біфенілу.....	75
2.2 Методики отримання радіаціностійких пластмасових сцинтиляторів	76
2.2.1 Методика отримання радіаціностійких пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, що активовані	

3-гідроксифлавоном та його похідними.....	77
2.2.2 Методика отримання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, що містять зшиваючі агенти та посилювачі дифузії.....	77
2.2.3 Методика отримання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на основі полісилоксану.....	78
2.2.4 Методика отримання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на змішаній основі полістирол- поліфенілметилсилоксан.....	79
2.3 Методи дослідження пластмасових сцинтиляторів.....	79
2.3.1 Підтвердження складу та структури синтезованих сполук.....	79
2.3.2 Вимірювання спектрів збудження та люмінесценції.....	79
2.3.3 Вимірювання світлового виходу	80
2.3.4 Вимірювання часових характеристик.....	81
2.3.5 Вимірювання мікротвердості	82
2.3.6 Опромінення зразків.....	83
2.3.7 Визначення радіаційної стійкості.....	84
Висновки до розділу 2.....	85
РОЗДІЛ 3. ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА ЗА РАХУНОК ВИКОРИСТАННЯ АКТИВАТОРІВ З ВЕЛИКИМ ЗСУВОМ СТОКСУ.....	86
3.1 Пластмасові сцинтилятори з алкіл- та арилпохідними 3-гідроксифлавоном.....	86
3.2 Пластмасові сцинтилятори з фторпохідними 3-гідроксифлавоном.....	92
3.2.1 Пластмасові сцинтилятори з похідними 3-гідроксифлавоном, що містять у своєму складі від одного до чотирьох атомів фтору.....	94
3.2.2 Пластмасові сцинтилятори з <i>трет</i> -бутилфторпохідними 3-гідроксифлавоном.....	100

3.2.3 Пластмасові сцинтилятори з фторпохідними	
4'-феніл-3-гідроксифлакону.....	108
Висновки до розділу 3.....	114
РОЗДІЛ 4. ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА ЗА РАХУНОК ПІДСИЛЮВАЧІВ ДИФУЗІЇ ТА ЗШИВАЮЧИХ АГЕНТІВ.....	116
4.1 Пластмасові сцинтилятори, що містять підсилювачі дифузії та зшиваючі агенти.....	117
4.2 Пластмасові сцинтилятори, що містять підсилювачі дифузії, зшиваючі агенти та добавки з великим зсувом Стоксу.....	122
Висновки до розділу 4.....	126
РОЗДІЛ 5. ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА ЗА РАХУНОК ПОЛІСИЛОКСАНОВОЇ ОСНОВИ.....	127
5.1 Пластмасові сцинтилятори на основі полісилоксанів, що активовані похідним 3-гідроксифлакону, 2,5-дифенілоксазолом і його похідним.....	127
5.2 Пластмасові сцинтилятори на основі полісилоксанів, активовані похідним п-терфенілу.....	136
5.3 Пластмасові сцинтилятори на змішаній основі полістирол-поліфеніметилсилоксан.....	141
Висновки до розділу 5.....	144
ВИСНОВКИ.....	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147
ДОДАТКИ.....	163
Додаток А. Список наукових праць здобувача.....	164
Додаток Б. Акт впровадження.....	169
Додаток В. Лабораторна методика.....	170

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

АЦП – аналого-цифровий перетворювач;

ЗА – зшиваючий агент;

ЛД – люмінесцентна добавка;

ЛД1 – первинна люмінесцентна добавка;

ЛД2 – вторинна люмінесцентна добавка;

ПС – пластмасовий сцинтилятор;

ПД – підсилювач дифузії;

$T_{пл}$ – температура плавлення;

ФЕП – фотоелектронний помножувач;

A1 – кополімер диметилсилоксан-(15-17 % дифенілсилоксан) з кінцевими вінільними групами, 1,000-1,500 сСт;

A2 – кополімер диметилсилоксан-(22-25 % дифенілсилоксан) з кінцевими вінільними групами, 1,000-1,500 сСт;

A3 – поліфенілметилсилоксан з кінцевими вінільними групами, 300-600 сСт;

B – кополімер (45-50 % метилгідросилоксан)-фенілметилсилоксан з кінцевими гібридними групами, 75-110 сСт;

ВРО – 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3-оксаазол;

$D_{1/2}$ – доза половинного ослаблення світлового виходу;

ДММАВР – [1,1'-біфеніл]-4,4'-дііл-біс(метилен)-біс(2-метилакрилат);

DMN – 1,6-диметилнафталін;

DPA – 9,10-дифенілантрацен;

3-NF – 3-гідроксифлафон;

6F-4'TB-3NF – 2-(4-(*трет*-бутил)феніл)-6-фтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он;

6F-3NF – 6-фтор-3-гідрокси-2-феніл-4Н-хромен-4-он;

4'F-3NF – 2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он;

6F4'F-3NF – 6-фтор-2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он;

4'Ph-3NF – 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он;

бутил-PBD – 2-(4-бутил-[1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол;
 6F-4'Ph-3HF – 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-6-метил-4H-хромен-4-он;
 2'F3C-3HF – 3-гідрокси-2-(2-(трифторметил)феніл)-4H-хромен-4-он;
 6,8DF-3',4'DF-3HF – 6,8-дифтор-2-(3,4-дифторфеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он;
 6,7DF-4'TB-3HF – 2-(4-(*трет*-бутил)феніл)-6,7-дифтор-3-гідрокси-4H-хромен-4-он;
 6,8DF-4'Ph-3HF – 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-6,8-дифтор-3-гідрокси-4H-хромен-4-он;
 6,7DF-4'Ph-3HF – 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-6,7-дифтор-3-гідрокси-4H-хромен-4-он;
 2',4'DM-3HF – 2-(2,4-диметилфеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он;
 HV – мікротвердість за Вікерсом;
 IPN – 1-ізопропілнафталін;
 IPBP – 4-ізопропіл-1,1'-біфеніл;
 LY – відносний світловий вихід;
 L_0 – світловий вихід зразка ПС до опромінення;
 L – світловий вихід зразка ПС після опромінення;
 λ – довжина хвилі випромінювання;
 MN – 1-метилнафталін;
 m-TP – m-терфеніл;
 Napt – нафталін;
 [Pt] – платини карбоксил-цикловінілметилсилоксановий комплекс, 1,85-2,1 мас.
 % Pt у цикловінілметилсилоксані
 PMPS – поліметилфенілсилоксан;
 PSt – полістирол;
 PVT – полівінілтолуол;
 p-TP – p-терфеніл;
 PPO – 2,5-дифенілоксазол;
 PBD – 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол;
 POPOP – 1,4-*bis*-2-(5-фенілоксазоліл)-бензен;
 ТТВРТ – 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл;
 ТВРРО – 2-(4-(*трет*-бутил)феніл)-5-фенілоксазол.

ВСТУП

Актуальність роботи. Пластмасові сцинтилятори (ПС) широко використовують у різних галузях науки та техніки як сцинтиляційні елементи детекторів іонізуючого випромінювання. ПС є простими у виготовленні, мають високу чутливість, швидкодію і відносно низьку вартість. Однак з розвитком прискорювальної техніки постійно підвищуються вимоги до радіаційної стійкості матеріалів, що застосовують при створенні різноманітних детекторів. Так, у сучасних фізичних експериментах сцинтилятори зазнають значних радіаційних навантажень, які можуть досягати десятків Мрад. У цих умовах традиційні ПС на основі полістиролу виявляють низький рівень радіаційної стійкості. Зокрема, для комерційних ПС, таких як SCSN-81T (Kuraray, Японія), BC-408 (Bicron, США) та UPS-923A (Amcrys-H, Україна), гранична стійкість до радіаційного опромінення становить лише 1–5 Мрад. Це обумовлює актуальність пошуку ефективних шляхів підвищення радіаційної стійкості ПС.

Сьогодні існує кілька шляхів, спрямованих на покращення радіаційної стійкості ПС. Один із них полягає у введенні до складу ПС підсилювачів дифузії, які сприяють підвищенню рухливості вільних радикалів, що, у свою чергу, знижує ступінь деградації полімерної основи. Другий передбачає використання люмінесцентних добавок з великим зсувом Стокса, які дають змогу ефективно обійти пастки, що виникають у результаті впливу іонізуючого випромінювання і поглинають світло в діапазоні 300–480 нм. Таким чином подібні добавки дозволяють зменшити втрати сцинтиляційного сигналу. Третій шлях базується на застосуванні полімерних основ і люмінесцентних добавок з підвищеною радіаційною стійкістю.

Кожен з описаних шляхів має як переваги, так і обмеження, тому потребує подальших досліджень для комплексної оцінки ефективності в умовах високих радіаційних навантажень.

Отже, актуальним завданням є розроблення шляхів підвищення радіаційної стійкості ПС, які дозволять створити нові високоефективні радіаційностійкі сцинтиляційні матеріали, що зможуть задовільнити сучасним вимогам експериментів з фізики високих енергій.

Зв'язок з науковими програмами і темами. Робота виконана згідно з індивідуальним планом аспіранта та планами науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «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); 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 Agreement EU#3058, 2024-2025). У виконанні НДР у 2017-2022 рр. авторка брала участь як відповідальний виконавець, з 2023 року – як аспірант та як виконавець, працюючи за сумісництвом.

Мета дисертаційної роботи: розроблення шляхів підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора 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.

Завдання, які потрібно було вирішити для досягнення поставленої мети:

- розробити та синтезувати нові активатори ПС з великим зсувом Стоксу;
- з використанням отриманих активаторів створити ПС з підвищеною радіаційною стійкістю;
- розробити полімерні сцинтиляційні композиції з підсилювачами дифузії та зшиваючими агентами, що забезпечать підвищення радіаційної стійкості матеріалу при збереженні його світлового виходу та механічних властивостей на рівні традиційних ПС;
- підібрати та синтезувати активатори, придатні для застосування з полісилоксановою основою;
- розробити радіаційностійкі ПС на основі полісилоксанів.

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

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

Методи дослідження: фотолюмінесцентна, люмінесцентно-кінетична та сцинтиляційна спектроскопія, ЯМР ^1H -спектроскопія та елементний аналіз, вимірювання мікротвердості.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. Розроблено та отримано ряд нових люмінесцентних добавок з великим зсувом Стоксу – похідних 3-гідроксифлавону.
2. Показано, що введення одного або двох атомів фтору в будь-яку частину молекули 3-гідроксифлавону 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. Часові характеристики сцинтиляційного імпульсу пластмасових сцинтиляторів, активованих фторпохідними 3-гідроксифлавону, що містять один, два або чотири атоми фтору, не зазнають змін, при цьому час загасання для всіх зразків становить 7,6 нс.

3. Продemonстровано, що використання фтор-, феніл- та фторфенілпохідних 3-гідроксифлавону як активаторів пластмасового сцинтилятора дозволяє суттєво збільшити його радіаційну стійкість та досягнути дози половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$) 49 Мрад.

4. Визначено, що одночасне застосування зшиваючого агенту та підсилювача дифузії в складі полімерної сцинтиляційної композиції приводить до підвищення радіаційної стійкості матеріалу ($D_{1/2} = 9,7$ Мрад) при збереженні його світлового виходу та механічних властивостей на рівні придатному для функціонального застосування.

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

6. Встановлено, що в ряду сцинтиляторів на основі полісилоксанів, активованих 2,5-дифенілоксазолом, 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 ($D_{1/2} = 22$ Мрад) з одночасним збереженням його механічних властивостей на рівні стандартного пластмасового сцинтилятора.

Практична значимість роботи:

Для полімерної основи пластмасового сцинтилятора синтезовано активатори з великим зсувом Стоксу– 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.

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 $D_{1/2} = 37$ Мрад.

Отримано новий активатор 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл, розчинність якого у полімерному середовищі на основі полісилоксану досягає 1,5 мас. %. З новим активатором створено полісилоксанові сцинтиляційні композиції, $D_{1/2}$ яких сягає 60 Мрад.

Розроблено пластмасовий сцинтилятор на змішаних основах полістирол-поліфенілметилсилоксан з $D_{1/2} = 22$ Мрад та механічними властивостями на рівні традиційних пластмасових сцинтиляторів.

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

Отримані у роботі результати можуть бути використані при виробництві пластмасових сцинтиляторів із підвищеною радіаційною стійкістю, які за сукупністю характеристик перевищують існуючі комерційно доступні матеріали.

Нові радіаційностійкі пластмасові сцинтилятори знайдуть застосування в ядерній енергетиці, медицині, космічних дослідженнях та фізичних експериментах, де потрібна тривала робота детекторів у полях з високим дозовим навантаженням.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, наведені у дисертаційній роботі, отримані здобувачем самостійно наступні: у [1–5, 9, 11, 12, 17, 21–24, 26] синтез активаторів – похідних 3-гідроксифлавону, визначення їх придатності для створення радіаційностійкого пластмасового сцинтилятора, отримання зразків пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу з новими

активаторами; у [6, 7, 13–16, 25] синтез активатору для полісилоксанової основи пластмасового сцинтилятора – 2',4,4"-три-*трет*-бутил-п-терфенілу, розроблення сцинтиляційних композицій на основі полісилоксанів; у [8] – створення та дослідження зразків пластмасових сцинтиляторів на змішаних основах полістирол–полісилоксан.

Автор брав участь у підготовці наукових публікацій та тез доповідей. Постановку задач і обговорення результатів проведено спільно з науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Жмуріним П.М. Синтез люмінесцентних добавок, підсилювачів дифузії, зшиваючих агентів та вимірювання їх спектрів збудження та люмінесценції проведено спільно з с.н.с., к.т.н. Єлісеєвим Д.А. та м.н.с. Гуркаленко Ю.О. Вимірювання світлового виходу проведено спільно з к.ф.-м.н., с.н.с. Алексєєвим В.Д. Опромінення зразків пластмасових сцинтиляторів проводилося на базі ННЦ «ХФТІ» та Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

Апробація роботи. Основні положення та висновки дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних конференціях: Sixth International Conference Engineering of scintillation materials and radiation technologies (ISMART 2016): Minsk, Belarus – 9-12 October 2018, Міжнародній школі-семінарі «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань»: с. Коропове, Харків. обл., Україна, 9-12 вересня 2019, IV Всеукраїнській мультидисциплінарній науково-практичній інтернет-конференції «Проблеми науково-практичної діяльності: пошук інноваційних рішень» : Херсон, Україна, 20 вересня 2021, Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науки, освіти та технологій»: Біла Церква, Україна, 26 листопада 2022, IX Всеукраїнській мультидисциплінарній науково-практичній інтернет-конференції «Наукові дослідження: реалії сьогодення»: Полтава, Україна, 31 березня 2023, Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions: Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference: Dnipro, Ukraine, 8-9 June 2023, XXI Міжнародній

конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства: Харків, Україна, 23-25 вересня 2024.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 9 наукових робіт у спеціалізованих вітчизняних періодичних виданнях, 8 тез доповідей наукових конференцій, отримано 9 патентів України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та додатків. Загальний обсяг складає 213 сторінок друкованого тексту. Обсяг основного тексту дисертації (вступ, розділи дисертації та висновки) становить 127 сторінок друкованого тексту. Дисертація містить 24 таблиці, 35 рисунків та 3 додатки. Список використаних джерел літератури складає 148 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ПОЛІПШЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА: ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ

Пластмасові сцинтилятори (ПС) – це системи, що представляють собою тверді розчини люмінесцентних добавок у полімерній основі. Історія їх становлення починається у 1950 році, коли було отримано першу сцинтиляційну композицію на основі полістиролу з п-терфенілом [27]. Як правило, ПС складається з полімерної основи, що здатна поглинати енергію іонізуючої частинки та передавати її на первинну люмінесцентну добавку – активатор. Найбільш поширені полімерні основи ПС – це полістирол та полівінілтолуол. Невдовзі, для підвищення світлового виходу ПС було показано необхідність введення вторинної люмінесцентної добавки – шифтера або спектрозміщувача [28, 29]. Призначення шифтера полягає в зміщенні спектру випромінювання ПС в область найбільшої чутливості фотоелектронного помножувача (ФЕП). Зазвичай шифтер вводиться в сцинтиляційну композицію в концентраціях на порядок менших, ніж концентрація активатора. Зміщуючи випромінювання у більш довгохвильову область, шифтер значно знижує реабсорбцію випромінювання, тим самим збільшуючи прозорість сцинтиляційної композиції до власного випромінювання, а, отже, підвищуючи сцинтиляційну ефективність. ПС, що містять тільки полімерну основу й активатор, називають двокомпонентними, а ті, що містять додатково шифтер – трьохкомпонентними.

Основні сцинтиляційні характеристики та значення радіаційної стійкості ПС на основі полістиролу, що містить 2 мас. % активатору п-терфенілу (p-TP) та 0,02 мас. % шифтеру 1,4-біс(5-феніл-2-оксазоліл)бензолу (POPOP), представлено в табл. 1.1.

ПС є складовими елементами детекторів, що широко використовуються у калориметрії, тригерах, координатних, часопроботних і VETO-системах [30, 31].

Таблиця 1.1 – Сцинтиляційні параметри ПС на основі полістиролу [32]

Параметр	Значення
Світловий вихід, % відносно антрацену	56
Сцинтиляційна ефективність, фотон /1 MeV e ⁻	8600
Довжина хвилі випромінювання $\lambda_{\text{макс.}}$, нм	420
Число атомів Н на см ³ , $\times 10^{22}$	5,13
Число атомів С на см ³ , $\times 10^{22}$	4,86
Число електронів на см ³ , $\times 10^{23}$	3,55
Густина, г/см ³	1,06
Показник заломлення, n_D^{20}	1,59
Теплоємність, Дж/г $\times$ К	1,2–1,4
Теплопровідність, Вт/м $\times$ К	0,08–0,14
Час висвічування, нс	3
Радіаційна стійкість, Мрад	2
Мікротвердість по Вікерсу, МПа	250

ПС мають наступні переваги:

- висока швидкодія (0,5–3,0 нс);
- висока сцинтиляційна ефективність (50–70 % відносно антрацену);
- висока прозорість до власного випромінювання;
- низький власний радіаційний фон;
- технологічність, простота виробництва і обробки;
- відносно низька вартість;
- стійкість до широкого інтервалу температури (від -40 °С до +60 °С);
- стійкість до вологи, атмосферних і механічних дій;
- висока пожежна безпека;
- нетоксичність.

За сукупністю наведених параметрів знайти заміну ПС найближчим часом неможливо.

Сучасний експеримент з фізики високих енергій диктує все нові вимоги до сцинтиляційних матеріалів, що застосовуються для створення детекторів для реєстрації іонізуючого випромінювання. Найчастіше ці вимоги пов'язані з необхідністю збільшити поріг радіаційної стійкості, внаслідок значного підвищення світимості експериментів ATLAS [33], CMS [34], LHC [35] та інших. Наприклад, сьогодні світимість експерименту ATLAS LHC становить близько $10^{34} \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$, а після запланованої модернізації спектрометра вона може підвищитися до $5 \times 10^{34} \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$ (HL-LHC). Так, радіаційне навантаження за 10 років роботи LHC на адронному калориметрі HE-спектрометра CMS може скласти 10 Мрад, а на волоконний трековий детектор спектрометра LHC поблизу пучкової труби – 3,5 Мрад. Тому проводяться різноманітні спроби підвищити поріг радіаційної стійкості ПС для адаптації їх до нових вимог.

Під дією високоенергетичного іонізуючого випромінювання відбувається деградація властивостей усіх компонентів ПС. Тому для збільшення радіаційної стійкості ПС проводяться різноманітні модифікації його складових: від модифікації люмінесцентних добавок (активатор, шифтер) та варіювання їх концентрацій до зміни матеріалу полімерної матриці.

Для розуміння шляхів покращення характеристик ПС слід розглянути основні процеси утворення збуджених станів і перенесення енергії в ПС.

Найбільш поширені ПС створюються, як правило, на вінілароматичній полімерній основі – полістирол (PSt) та полівінілтолуол (PVT). Основними хромофорними групами для таких полімерних систем виступають фенільні ароматичні кільця. На рис. 1.1 а схематично зображено процес перенесення енергії збудження в ПС на основі полівінілтолуолу [36]. Енергія збудження від іонізуючої частинки (proton) локалізується на фенільних хромофорах полімерної основи (PVT chain). Енергія збудження здатна мігрувати вздовж ланцюга хромофорів полімерної молекули (exciton diffusion) доки не досягне молекул активатора (PBD), після чого завдяки диполь-дипольній взаємодії за

механізмом Форстера [37] (Foster transfer) безвипромінювально передається молекулам активатора. Після чого випромінюється, зазвичай, у діапазоні 350–450 нм (fluoresence).

На рис. 1.1 б наведено схематичне зображення енергетичних рівнів вищеписаних сцинтиляційних процесів і зазначено характерний час їх протікання.

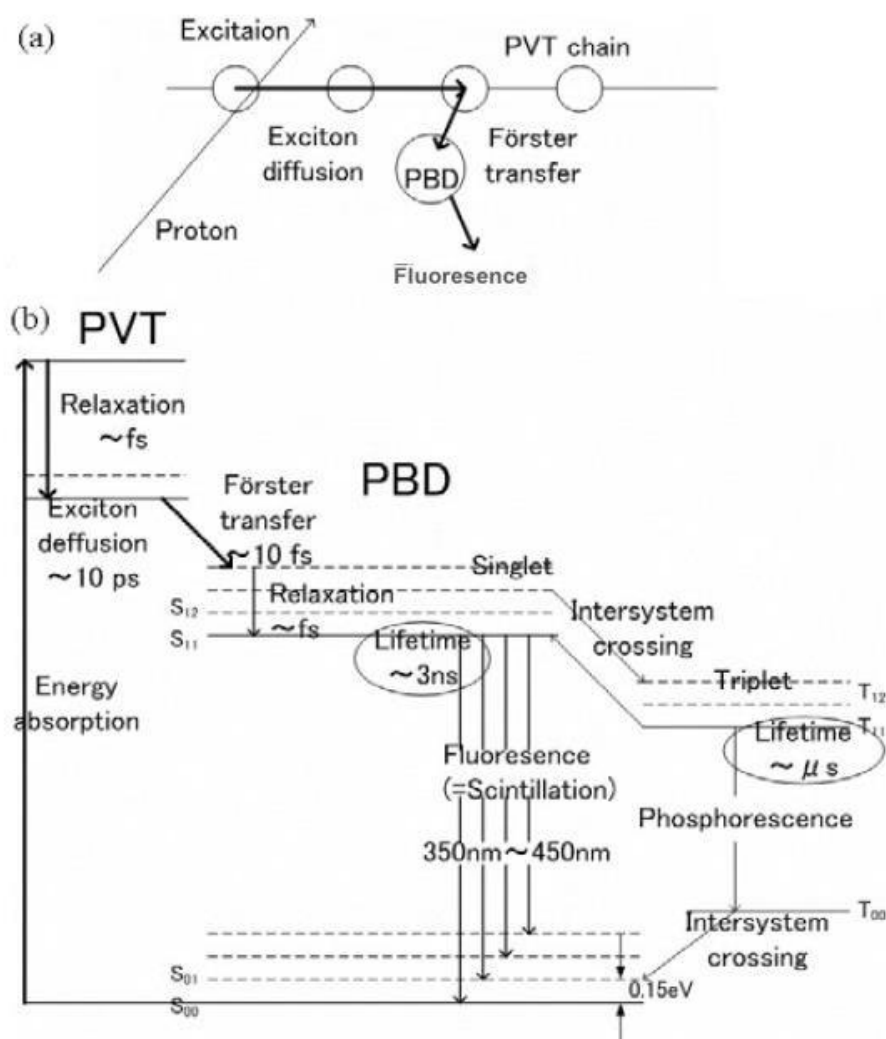


Рисунок 1.1 – Схема перенесення енергії (а) і схема енергетичних рівнів сцинтиляційного процесу (б)

Зазвичай, вміст активатора становить 1–2 мас. % від загальної маси сцинтиляційної композиції. Для того щоб виключити ефекти реабсорбції власного випромінювання молекулами активатора до складу ПС додатково

вводиться спектрозміщуюча добавка (шифтер). Шифтер до складу ПС вводиться в концентрації 0,01–0,1 мас. %. Шифтер поглинає випромінювання активатора і перевипромінює його у більш довгохвильовий діапазон. Для забезпечення максимальної сцинтиляційної ефективності склад ПС підбирають так, щоб найбільш повно перекривались спектри люмінесценції полімерної основи і поглинання активатору та відповідно люмінесценції активатору та поглинання шифтеру [38]. У табл. 1.2 наведено спектральні характеристики таких розповсюджених люмінесцентних добавок, як 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол (BPD), *трет*-бутил-2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол (b-BPD), 2,5-ди-(4-біфеніліл)-1,3,4-оксадіазол (BBD), 3-гідроксифлавіон (3-HF), 2-(4'-метоксифеніл)-3-гідроксифлавіон (m3-HF), 2,5-дифенілоксазол-1,3 (PPO), POPOP, p-TP, нафталін (Naph), 4-морфолініл-нафталевий ангідрид (X25) та 4-морфолініл-N-фенілнафталімід (X31).

Таблиця 1.2 – Характеристики традиційних ЛД [39]

ЛД	Пікова довжина поглинання, нм	Пікова довжина емісії, нм	Різниця між піковими довжинами поглинання, нм
BPD	305	365	60
b-BPD	310	365	55
BBD	360	405/425	45/65
3-HF	350	530	180
m3-HF	350	430	80
PPO	310	365	54
POPOP	361	415	55
p-TP	290	360	70
Naph	310	325/340	15/30
X25	400	500	100
X31	400	500	100

Вінілароматичні полімерні основи ПС PSt та PVT – це ароматичні вуглеводневі полімери, що складаються з аліфатичного ланцюга (хребта макромолекули) та приєднаних до нього бічних ароматичних фенільних груп (рис. 1.2).

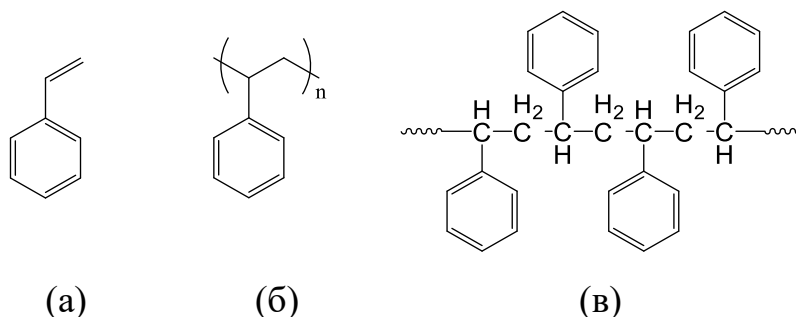


Рисунок 1.2 – Структурні формули стиролу (а), полістиролу (б) і фрагменту макромолекули полістиролу (в)

Під дією іонізуючого випромінювання, крім переходу молекул полімеру у збуджений енергетичний стан, відбувається ряд процесів (радіоліз), які негативно впливають на сцинтиляційні характеристики ПС. Відбувається руйнування молекулярних ланцюжків, розриви ланцюжків та зшивання між сусідніми ланцюжками у полімерній основі ПС. Це призводить до змін у структурі полімерів, утворенню вільних радикалів, які є ефективними пастками енергії збудження і на яких відбуваються поглинання та розсіювання сцинтиляційного світла [40, 41]. Крім того в процесі радіолізу можуть виділятися різні газоподібні продукти [42]. У результаті цих процесів погіршуються світловий вихід та пропускна здатність (світлопередача) сцинтиляторів, а також їх механічні властивості.

Дефекти вінілароматичної полімерної основи ПС, що утворюються під дією опромінення, мають широку смугу поглинання, яка простягається від 280 нм до 500 нм [43, 44] (рис. 1.3). Основна смуга люмінесценції молекул активатора зазвичай розташована у діапазоні 330–370 нм, а молекул шифтеру – 390–430 нм. Тобто смуга поглинання дефектів повністю перекриває смуги люмінесценції як активатора, так і шифтера, що призводить до значної деградації сцинтиляційних властивостей ПС.

Вільні радикали, що утворюються під дією іонізуючого випромінювання, є переважно нестабільними сполуками, які можуть рекомбінувати чи взаємодіяти один з одним, вони можуть як самі поглинати світло, так і призводити до появи нових центрів гасіння сцинтиляції.

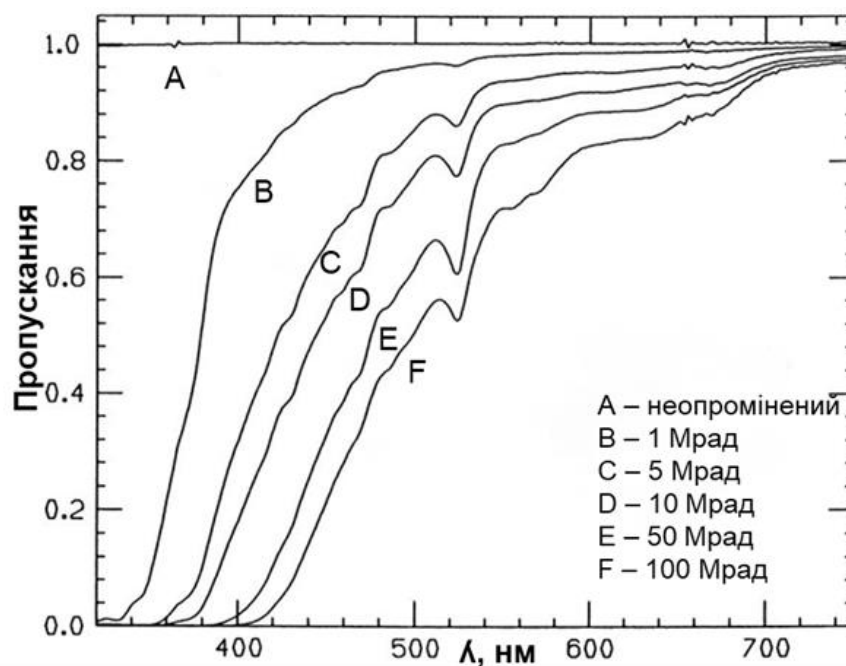


Рисунок 1.3 – Спектри пропускання чистого полістиролу до опромінення (A) та після опромінення дозами 1 Мрад (B), 5 Мрад (C), 10 Мрад (D), 50 Мрад (E) та 100 Мрад (F) [43]

Для характеристики величини радіаційної стійкості ПС у літературі зазвичай використовується відношення світлового виходу, виміряного відразу після опромінення ПС (L) та неопроміненого ПС (L_0), тобто L/L_0 [39–43]. При цьому різні автори використовують різні дози опромінення та зразки ПС різної форми. Тому для більш коректного порівняння величин радіаційної стійкості ПС, отриманих різними авторами, зручніше використовувати дозу половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ (Мрад). Це доза іонізуючого випромінювання після поглинання якої світловий вихід зменшується у 2 рази.

Радіаційна стійкість ПС залежить як від матеріалу основи, так і від люмінесцентних добавок (ЛД). До останніх виставляється ряд вимог. ЛД

повинні мати сумісні спектрально-люмінесцентні характеристики (перекривання спектрів поглинання активатору зі спектром люмінесценції полімерної основи), хімічну та технологічну сумісність добавки і полімеру (висока розчинність добавки в полімерній основі, рівномірний розподіл і максимально низька міграція добавки в об'ємі ПС), а також вони повинні бути доступні у синтетичному плані та мати відносно низьку вартість.

Спектр люмінесценції фенільного фрагменту молекули полістиролу знаходиться в далекій ультрафіолетовій області – близько 285 нм, а число органічних люмінофорів із спектром поглинання в цьому ж діапазоні є суттєво обмеженим. Одними з найбільш ефективних люмінофорів, що випромінюють світло у фіолетовій і блакитній ділянках спектру, є арилпохідні оксазолу-1,3 й оксадіазолу-1,3,4 [45, 46]. Як первинну добавку–активатор широко використовують PPO та PPD [38–40], а як шифтер розповсюдження – ROROP [47, 48, 49] та 9,10-дифенілантрацен (DPA) [50, 51, 52]. Крім цього як шифтери використовують тетафенілбутадиєн [53] і ряд похідних піразоліну [54]. У роботах [55, 56] проводилося порівняльне дослідження ефективності різноманітних люмінофорів для ПС.

Велика кількість робіт [40, 57, 58] сфокусована на підборі, дослідженню і розробці нових радіаційно стійких ЛД для одержання радіаційно стійких сцинтиляційних композицій, що відповідають сучасним вимогам.

Комплексні дослідження радіаційної стійкості ПС на основі PSt і PVT з різними ЛД та концентраціями було проведено на γ -квантах від ^{60}Co при дозах 2,3 Мрад, 3,3 Мрад, 10 Мрад та 14,3 Мрад [39]. Сцинтилятори з первинними добавками p-TP, PPO, BPD, b-BPD показали близькі та хороші характеристики по радіаційній стійкості, а сцинтилятори, що містять піразолін, бензоксазол, 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3-оксазол (BPO) та BPD, виявились менш радіаційностійкими. Підвищену радіаційну стійкість продемонстрували сцинтилятори на основі полістиролу з вторинними ЛД, що містять великі концентрації X25 та X31, а також 3-HF і m-3-HF (таблиці 1.2 і 1.3).

Таблиця 1.3 – Зведені дані ПС по відносному світловому виходу до (L_0) і після (L) опромінення, їх відношення L/L_0 при різних дозах опромінення [39]

Склад сцинтилятора, мас. %	L_0 , %	L/L_0 , % (доза, Мрад)	L/L_0 , % (доза, Мрад)
PVT + 2 % BPD + 0,01 % РОРОР	100	72 (3,3)	37 (14,3)
PSt + 2 % p-TP + 0,025% РОРОР	98	71 (2,3)	23 (10)
PSt +10 % PPO + 0,5% РОРОР	98	73 (2,3)	36 (10)
PSt+ 5 % Naph + 2 % p-TP+ 10 % PPO+ 0,5% РОРОР	71	93 (2,3)	59 (10)
PSt + 2 % p-TP + 0,025 % X25	78	72 (4)	53 (10)

У роботі [59] проведено дослідження впливу ЛД на процеси радіолізу в полімерній матриці ПС на основі полістиролу та його метилпохідних із вмістом 2 мас. % p-TP та 0,06 мас. % РОРОР. Показано, що присутність ЛД у полімерах слабо впливає на взаємодію макрорадикалів з киснем, про що свідчив збіг індукційних періодів утворення макрорадикалів у полістирольній матриці без люмінесцентних добавок та з добавками.

Стійкі до фото- та γ -опромінення ПС були отримані і для матриці на основі поліметилметакрилату (ПММА) при використанні 1,3-дифенілбензолу як вторинного розчинника [60].

Дослідження впливу первинної ЛД на радіаційну стійкість ПС проводилися через дві основні причини. По-перше, згідно з літературними даними [61, 62] при дозах 3–5 кРад концентрація стабільних (кінцевих і серединних) макрорадикалів у ПС може досягати декількох відсотків. За результатами досліджень спектральних характеристик цих радикалів можна зробити висновок, що їх поглинання конкурує з перенесенням енергії збудження від полімеру до первинної добавки [63, 64]. По-друге, вже було показано, що радіаційна стійкість такої первинної добавки, як p-TP, становить 100 Мрад [65] і збільшення її концентрації в сцинтиляційній системі не повинно призвести до зменшення радіаційної стійкості, як це спостерігали з РОРОР [59]. Також, зміна співвідношення концентрацій p-TP та стабільних

макрорадикалів повинна привести до більшої передачі енергії від полімерної основи на люмінесцентну добавку та, отже, збільшити корисне випромінювання ПС.

У роботах [66, 67] наведено результати дослідження впливу таких первинних ЛД як р-ТР, m-терфеніл (m-TP) та PBD, на показники ПС. У табл. 1.4 представлено зміну світлового виходу зразків ПС на основі PVT з різними первинними добавками після опромінення на повітрі дозою 1,8 Мрад.

Таблиця 1.4 – Відносний світловий вихід (до антрацену) до опромінення (L_0) та відношення світлових виходів до та після опромінення (L/L_0) зразків ПС з різними первинними добавками (доза опромінення 1,8 Мрад)

Склад сцинтилятора, мас. %	L_0 , %	L/L_0 , %
PSt + 10 % m-TP + 0,02 % POPOP	33	55
PSt + 20 % m-TP + 0,02 % POPOP	44	61
PSt + 30 % m-TP + 0,02 % POPOP	44	71
PSt + 6 % p-TP + 0,02 % POPOP	48	68
PSt + 2 % p-TP + 0,02 % POPOP	43	57
PSt + 1 % PBD + 0,02 % D172	50	34
SCSN-81 [68]	43	85

Схожі результати отримано і для інших терфенільних ізомерів, які досліджувалися у [66, 67]. Було показано, що збільшення концентрації р-ТР від 4 мас. % до 6 мас. % не впливає на світловий вихід, але підвищує радіаційну стійкість ПС. Збільшення концентрації р-ТР у 3,5 рази збільшує світловий вихід опромінених дозою 1,8 Мрад зразків у 1,2 рази і майже не змінює світлового виходу неопромінених зразків. Подальше збільшення концентрації р-ТР лімітується його малою розчинністю. Також автори встановили, що відразу після опромінення дозою 1,8 Мрад в області високої концентрації р-ТР деякі

параметри ПС, зокрема, пропускання, зменшуються. Зроблено припущення, що це зумовлено впливом забруднюючих речовин, оскільки порівняння зразків з комерційним і очищеним р-ТР показує, що очищення дає прозоріший і більш радіаційно стійкий ПС [59].

Крім того у роботах [66, 67] продемонстровано, що збільшення вмісту іншого ізомеру терфенілу, m-ТР від 10 мас. % до 30 мас. %, також підвищує світловий вихід і радіаційну стійкість ПС. Однак оптична прозорість ПС з високим вмістом р-ТР і особливо m-ТР 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-ТР) може бути пояснений заміною полістиролу більш радіаційно стійкою речовиною.

Автори [59] вказують, що проблема розчинності первинної добавки при її великій концентрації (більше 2 мас. %) може бути подолана за рахунок більш високих температур полімеризації. Однак не можна стверджувати, що сцинтилятори з високою концентрацією первинної добавки будуть стабільними протягом тривалого часу експлуатації і що не станеться часткового випадіння ЛД в осад та помутніння сцинтилятора.

У роботах [59, 60, 66] з метою вивчення впливу вторинної добавки на радіаційну стійкість ПС було синтезовано та перевірено люмінофори – похідні нафтилевих кислот, піразоліну та оксазолу: 4-алкоксинафталімід (Д118), 4'-(3',5'-дифенілпіразолін)-іл-1 (Д172), 4-амінонафталімід (Д122), п-фенілнафталімід (ДА) і 2,5-біс(4-дифеніл)оксазол (Д183). Результати вимірювання світлового виходу (L_0) до та після опромінення наведені у табл. 1.5. Як видно з цієї таблиці поміж синтезованих сполук не знайшлося таких, радіаційна стійкість яких була б вищою за радіаційну стійкість класичного люмінофора РОРОР. Проведені в цій же роботі дослідження з оптимізації концентрації РОРОР показали, що максимум на кривій залежності світлового виходу від концентрації вторинної ЛД до опромінення знаходиться в області менших концентрацій, тоді як після опромінення він зміщується в

область більших концентрацій. Ймовірно, збільшення концентрації люмінофора призводить до зменшення світлового виходу через реабсорбцію випромінювання.

Таблиця 1.5 – Відносний світловий вихід (до антрацену) до опромінення (L_0) та відношення світлових виходів до та після опромінення (L/L_0) зразків ПС з різними вторинними добавками (доза опромінення 1,8 Мрад)

Склад сцинтилятора, мас. %	L_0 , %	L/L_0 , %
PSt + 2 % p-TP + 0,01 % D118	37	44
PSt + 2 % p-TP + 0,01 % D122	38	42
PSt + 2 % p-TP + 0,01 % D172	39	44
PSt + 2 % p-TP + 0,01 % DA	38	40
PSt + 2 % p-TP + 0,02 % D183	35	43
PSt + 6 % p-TP + 0,02 % D172	45	63
PSt + 1 % PBD + 0,02 % D172	50	37
SCSN-81 [42]	43	85

Також у [59, 66] було показано, що оптимальна концентрація РОРОР становить 0,01–0,02 мас. %. Саме при цих значеннях концентрацій вторинного люмінофора зменшення світлового виходу ПС після опромінення дозою 1,8 Мрад (^{60}C , середовище – повітря) виявилось мінімальним і не перевищувало 40 %. Зміна прозорості ПС за тих же умов опромінення і за тих же концентрацій РОРОР (0,01–0,02 мас. %) склала не більше 25–30 %. Оптична прозорість сцинтиляторів під дією іонізуючого випромінювання монотонно зменшувалася із збільшенням концентрації РОРОР.

Отже, загалом збільшення стійкості ПС до дії іонізуючого випромінювання досягалося за рахунок оптимізації концентрацій первинної та вторинної ЛД [66–69]. Але такий підхід дозволяє варіювати характеристику

радіаційної стійкості лише в порівняно невеликому діапазоні. Для більш суттєвого підвищення радіаційної стійкості застосовують ряд інших шляхів:

- введення до складу ПС на вінілароматичній основі активаторів з великим зсувом Стоксу, спектр випромінювання яких не перетинається зі спектром поглинання центрів, що утворюються під час радіаційного пошкодження полімерної матриці сцинтилятора;
- введення до складу ПС на вінілароматичній основі посилювачів дифузії у великій концентрації, що призводить до прискорення рекомбінації радикалів утворених під час опромінення;
- використання як основи ПС більш стійких до дії іонізуючого випромінювання полімерних матриць, ніж полістирол та полівінілтолуол.

Розглянемо більш детально кожен з цих підходів.

1.1 Вплив люмінесцентних добавок з великим зсувом Стоксу на радіаційну стійкість пластмасового сцинтилятора

Як зазначалося раніше, на сьогодні відомо декілька способів підвищення порогу радіаційної стійкості ПС, і один них ґрунтується на перенесенні основної довжини люмінесценції ПС у більш довгохвильовий діапазон, в якому відсутня смуга поглинання утворених під дією опромінення дефектів.

Існують різні методи перенесення основної смуги люмінесценції ПС у більш довгохвильовий діапазон, але найбільш ефективний полягає у використанні як активаторів молекул з великим зсувом Стоксу, наприклад, 3-NF і його похідних [37–39, 41].

Слід зауважити, що після опромінення з часом відбувається певне відновлення світлового виходу та пропускання сцинтилятора, які було втрачено в результаті радіолізу під дією іонізуючого випромінювання. Значну роль у цьому відновленні відіграють вільні радикали, кількість яких залежить від матеріалу сцинтилятора, поглиненої дози та потужності дози.

Радикали – це переважно нестійкі утворення, здатні розпадатися або взаємодіяти один з одним. При великих потужностях дози швидкість утворення радикалів висока, а загальний час опромінення короткий. Процеси окислення не підтримуються через дефіцит кисню. При низьких потужностях доз ситуація протилежна. Відновлення опромінених матеріалів сильно залежить від поглиненої дози, потужності дози та середовища, і особливу роль відіграє кисень [41, 58]. Зазвичай, таке відновлення неповне і зупиняється на певному залишковому постійному рівні.

3-NF вважається однією з найбільш радіаційностійких ЛД, його спектр поглинання охоплює спектри емісії традиційних та широко-використовуваних сцинтиляторів та ЛД. Вплив іонізуючого випромінювання на світловий вихід ПС з одним тільки 3-NF як ЛД, а також трьохкомпонентних сцинтиляторів, тобто сцинтиляторів з двома ЛД – (1 мас. % p-TP+0,1 мас. % 3-NF) та (1 мас. % p-TP+0,01 мас. % 3-NF), досліджено у роботі [41]. Опромінення було проведено на γ -квантах від ^{60}Co дозами 10 Мрад і 30 Мрад залежно від концентрації 3-NF в інтервалі від 0,05 мас. % до 2 мас. %. Світлові виходи (LY) неопромінених ПС з 3-NF в залежності від концентрації добавки представлено на рис. 1.4. Також на цьому рисунку наведено світлові виходи чистого PSt та трьохкомпонентних ПС з добавками (p-TP+0,01 мас. % 3-NF) та (p-TP+0,1 мас. % 3-NF).

Спостерігається зростання втрат у світловому виході ПС, що містить 3-NF, із зменшенням концентрації активатора. При дозі опромінення 10 Мрад втрати у світловому виході відновленого сцинтилятора з 1 мас. % 3-NF склали 3 %, а з 0,1 мас. % та 0,05 мас. % відповідно 12 % та 17 % (рис. 1.5). При дозі опромінення 10 Мрад такі ж втрати у світловому виході 17 % спостерігаються у трьохкомпонентному сцинтиляторі з концентрацією 3-NF 0,01 мас. %, а з концентрацією 3-NF 0,1 мас. % – 6 %.

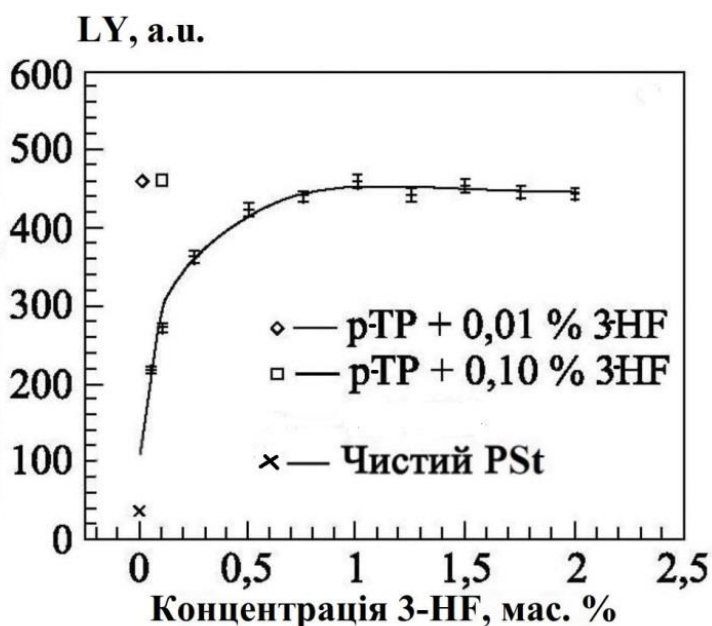


Рисунок 1.4 – Світловий вихід неопроміненого ПС на основі полістиролу в залежності від концентрації 3-НФ. Для порівняння наведено світлові виходи чистого PSt, ПС (p-TP+0,01 мас. % 3-НФ) і (p-TP+0,1 мас. % 3-НФ) [41]

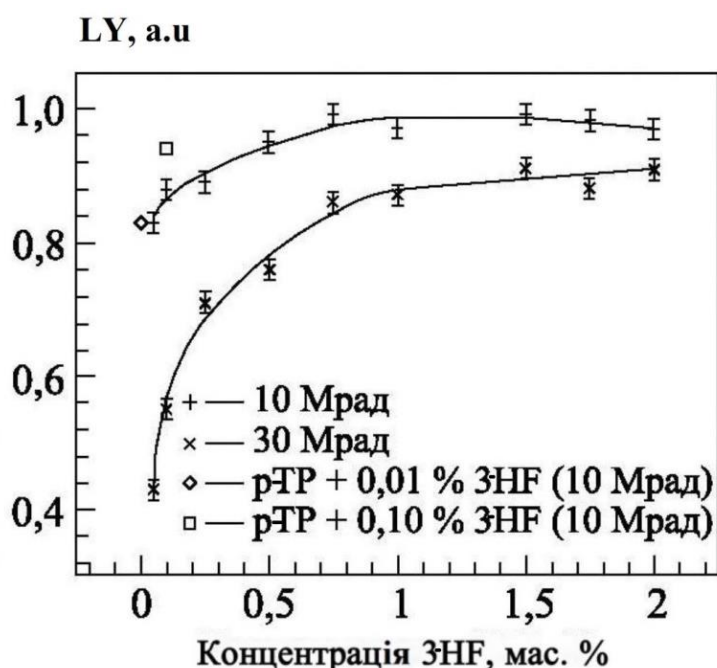


Рисунок 1.5 – Відношення світлового виходу ПС на основі полістиролу з 3-НФ, виміряного після відновлення, до світлового виходу, виміряного до опромінення, в залежності від концентрації 3-НФ при опромінення дозами 10 Мрад та 30 Мрад; теж саме для ПС (p-TP+0,01 мас. % 3-НФ) та (p-TP+0,1 мас. % 3-НФ), опромінених дозою 10 Мрад [41]

Слід зазначити, що максимальний світловий вихід ПС, що містить 3-НФ, спостерігається при концентрації 3-НФ близько 1 мас. %, як і у типових трьохкомпонентних сцинтиляторів. Втрати у світловому виході ПС, що містить 3-НФ, товщиною 10 см після відновлення залишаються порівняно невеликими ($\sim 12\%$), навіть при концентрації 3-НФ 1 мас. % (рис. 1.6).

Також у [41] для вивчення впливу радіації на ПС, що містить 3-НФ, його опромінювали дозами до 100 Мрад, а потім використовували як вторинну ЛД у трьохкомпонентному сцинтиляторі на основі PSt, що містить 1 мас. % p-TP та 0,01 мас. % 3-НФ. Порівняння світлового виходу цього сцинтилятора з трьохкомпонентним сцинтилятором, в якому вторинна добавка 3-НФ не піддавалася опроміненню 100 Мрад, не показало помітної різниці. Отже, було зроблено висновок, що основною причиною втрат світлового виходу сцинтилятора стало руйнування його основи.

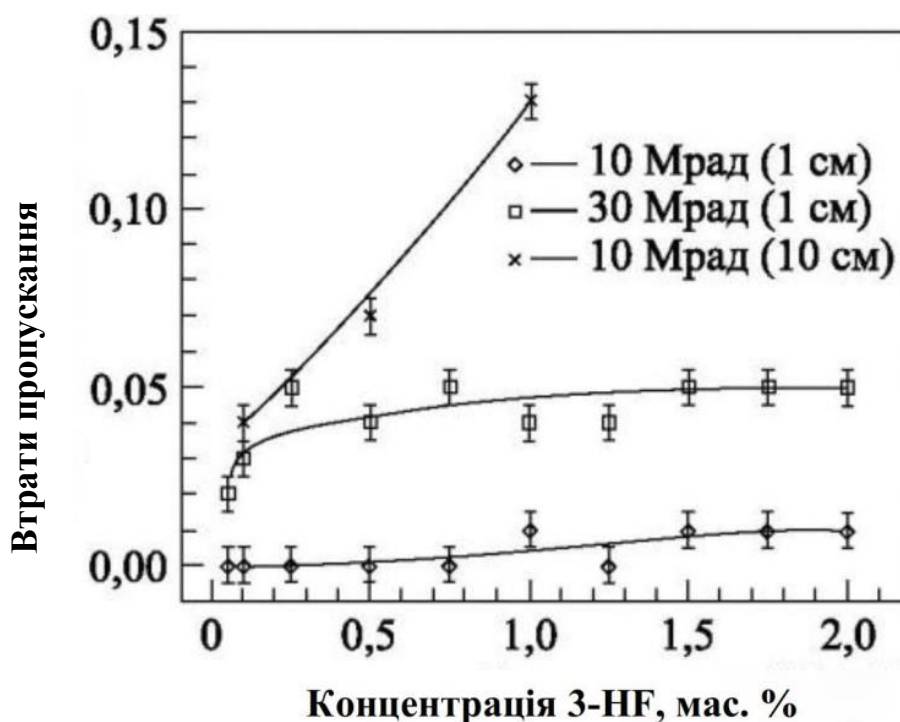


Рисунок 1.6 – Втрати пропускання на довжині хвилі $\lambda=530$ нм для ПС з 3-НФ товщиною 1 см (дві нижні криві) та 10 см (верхня крива), опромінених дозами 10 Мрад та 30 Мрад, у залежності від концентрації 3-НФ [41]

Автори [39] розробили радіаційностійкий ПС на основі полістиролу, що містив 2 мас. % р-ТР та 0,025 мас. % 3-НФ. Вимірювання радіаційної стійкості проводили на зразках діаметром 25 мм та висотою 5 мм, які опромінювали в повітрі джерелом ^{137}Cs з потужністю дози 20 крад/год. Максимум люмінесценції ПС знаходиться на довжині хвилі 530 нм, мікротвердість становить 120 МПа, а доза половинного ослаблення $D_{1/2}=6,1$ Мрад.

Дослідники [69] отримали менш сприйнятливий до радіаційних пошкоджень ПС на основі полівінілтолуолу, що містив 3-НФ. Опромінення відбувалася γ -променями ^{60}Co . Встановлено, що $D_{1/2}$ для нього склала 4,8 Мрад.

У роботах [40, 70] високу радіаційну стійкість продемонстрували сцинтилятори на основі PVT з р-ТР і 3-НФ, опромінені γ -променями ^{60}Co дозою 10 Мрад при потужності дози 0,08 Мрад/год, швидко відновлені в атмосфері аргону при температурі 50°C. Дослідження показали, що р-ТР і 3-НФ радіаційно стійкі (включаючи відновлення) при дозах до 10 Мрад, а втрати в сцинтиляторі пов'язані лише з втратою пропускання самої PVT основи сцинтилятора.

Отже, можна зробити висновок, що основною причиною втрат світлового виходу ПС на основі PSt та PVT, що містить 3-НФ, є руйнування його основи, а не активатора.

1.2 Вплив підсилювачів дифузії на радіаційну стійкість пластмасового сцинтилятора

Один із способів підвищення радіаційної стійкості ПС пов'язаний з підвищенням рухливості радикалів, що утворюються під дією іонізуючого випромінювання в полімерній основі. Для цього в полімерну основу вводять пластифікатори, які збільшують рухливість фрагментів полімерного ланцюга і тим самим сприяють посиленню дифузійної рухливості низькомолекулярних компонентів (продуктів радіолізу, кисню, стабілізаторів та інше) [71, 72]. Завдяки своїй основній дії, яку пластифікатори виконують у ПС, вони отримали назву підсилювачі дифузії (ПД). Вперше цей термін запропонований у

роботі [73]. Основні вимоги для ПД, що використовуються для підвищення радіаційної стійкості ПС, – це термодинамічна сумісність з полімером (тобто утворення істинного розчину підсилювача дифузії в полімері), низька летючість, хімічна інертність та прозорість у видимій області спектра.

Зазвичай, як ПД використовують ароматичні сполуки рідкі при кімнатній температурі, такі як 4-ізопропілбіфеніл, 1-ізопропілнафталін і 1-метилнафталін, п-ксилол і 1,6-диметилнафталін [74, 75].

З ПД, що ефективно підвищують радіаційну стійкість ПС, більшого поширення набули складні ефіри фталевої кислоти (фталати), складні ефіри аліфатичних дикарбонових кислот, складні ефіри фосфорної кислоти та низькомолекулярні поліефіри. Радіаційна стійкість складних ефірів залежить від їхнього хімічного складу. Наприклад, стійкість до випромінювання зменшується в ряду диметилфталат–диетилфталат–дибутилфталат [63].

У роботі [76] як ПД було використані 1-метилнафталін, оксібензол і поліфенілоксида. Показано, що кращий ефект дає один з поліфенілоксидів – дифенілоксид. ПС з найкращі результатами були отримані у випадку використанням 20 мас. % дифенілоксида. Ця композиція зберігає 91 % свого початкового світлового виходу після опромінення дозою 2,8 Мрад. При цьому ПС звичайного складу мав світловий вихід 55 %, а комерційний SCSN-81 (Kuraray, Японія) – 85 % відносно неопроміненого.

Автори [73] для створення радіаційностійкого ПС на основі полістиролу використали як ПД кремнійорганічне масло пентафеніл-триметилтрисилоксан (масло DC 705) у кількості 30 мас. %. Отриманий матеріал мав мікротвердість по Віккерсу $HV=8$ МПа, світловий вихід до опромінення $L_0=75$ % відносно BC408, що в перерахунку на світловий вихід відносно ПС UPS-923A дорівнює $L_0=88$ %. Розрахована доза половинного ослаблення світлового виходу становила $D_{1/2}=126$ Мрад. Але зразки ПС протягом декількох діб помітно деформувалися під дією власної ваги.

Підвищену радіаційну стійкість показали полістирольні ПС марки UPS-98RNA, UPS-98RNB, UPS-96MA, UPS-96MB, що містять ПД – похідні

нафталіну та дифенілоксиду [71, 77, 78]. Для цих ПС при опроміненні спостерігається на 10–30 % менше зниження довжини загасання і світлового виходу порівняно з ПС без ПД. Було продемонстровано, що зі збільшенням концентрації ПД від 0–5 мас. % до 15–20 мас. % значення довжини згасання після опромінення L/L_0 збільшується від 32–37 % до 50–60 %, відповідно. Це пов'язано з тим, що збільшення концентрації ПД до 15–20 % приводить до ефективної структурної пластифікації та сприяє зменшенню часу відновлення після опромінення за рахунок активізації дифузії молекулярного кисню. Проте подальше збільшення концентрації підсилювача дифузії призводить до значного зниження міцності матеріалу (до $HV = 1\text{--}5$ МПа).

Також під час вивчення впливу природи ПД на радіаційну стійкість ПС автори [76–78] встановили, що для ПС марки UPS-98RHA, UPS-98RHB з ПД типу основі похідних нафталіну та дифенілоксиду значення L/L_0 складає 58–61 %, що на 10 % більше, ніж для інших ПС марки UPS-96MA, UPS-96MB, що як пластифікатори містять похідні олігофенілметилсилоксану та естери фталевої кислоти. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що молекули дифенілоксиду та похідних нафталіну в основному складаються з фенільних та нафтильних груп і містять невелику кількість аліфатичних бічних груп, що й забезпечує молекулам пластифікаторів високу радіаційну стійкість і сприяє випромінювальній релаксації енергії збудження.

ПС марки UPS-96MA і UPS-96MB з ПД типу олігофенілметилсилоксану і похідними естерів фталевої кислоти характеризуються меншою радіаційною стійкістю у порівнянні з ПС UPS-98RHA і UPS-98RHB, проте менша міграція цих ПД робить ПС UPS-96MA та UPS-96MB більш ефективними в умовах, де очікуються великі поглинені дози (до 4–6 Мрад) та тривалі терміни експлуатації. ПД типу олігофенілметилсилоксану і похідних естерів фталевої кислоти мають параметр розчинності ($\beta_p = 16\text{--}18$ (кДж/м³)^{1/2}) близький за величиною до параметра розчинності полістиролу ($\beta_p = 18$ (кДж/м³)^{1/2}), тому вони найкраще сумісні з полістирольною матрицею.

Отже, введення в сцинтиляційну композицію ПД сприяє підвищенню радіаційної стійкості ПС. Проте даний шлях може призводити до значної деградації механічних властивостей ПС і до зниження довготривалої стабільності [79, 80], тому потрібно знаходити способи подолання цих недоліків.

1.3 Вплив невінілароматичних основ на радіаційну стійкість пластмасового сцинтилятора

Ще одним способом підвищення радіаційної стійкості ПС є застосування іншої полімерної основи, більш стійкої до високоенергетичного випромінювання.

У роботах [81, 82, 83] як основи ПС було випробувано полімери поліетилентерефталат (PET) та поліетиленнафталат (PEN). Ці матеріали мають хороші сцинтиляційні властивості. Максимуми смуги люмінесценції сцинтиляторів PEN і PET знаходяться в синій області при 450 нм і 350 нм, а їх світлові виходи складають 10500 фотонів/MeV і 2200 фотонів/MeV, відповідно. Радіаційні випробування сцинтиляторів PEN та PET проводили з використанням γ -випромінювання джерела ^{137}Cs дозами 1,4 Мрад та 14 Мрад. Втрати у світловому виході PEN відразу після опромінення при поглиненій дозі 1,4 Мрад склали 28,6 % і при 14 Мрад - 53,3 %, а для PET – 65 % та 87,8 %, відповідно. Світлові виходи після відновлення для обох сцинтиляторів при дозі опромінення 14 Мрад були практично однакові.

Автори [84] характеризували радіаційну стійкість тонкоплівкового сцинтилятора з поліетиленнафталату з точки зору втрати світлового виходу після опромінення протонами 11 MeV і електронами 1 MeV. Розподілення світлового виходу, викликаного збудженням радіоактивними джерелами, вимірювали на зразках, опромінених різними дозами, і обчислювали індуковану втрату світла. Результати показали хорошу радіаційну стійкість сцинтиляторів

на основі PEN із втратою світлового виходу $\sim 15\%$ при 10 Мрад і $\sim 35\%$ при максимальній дозі 80 Мрад.

У роботі [85] радіаційне пошкодження в ПС на основі PEN було досліджено шляхом виконання двох тестів опромінення протонами 11 МеВ і електронами 1 МеВ з максимальними дозами 15 Мрад і 85 Мрад відповідно. Опромінення не змінило спектр випромінювання світла та константи часу загасання випромінювання. Зменшення виходу світла на $\sim 40\%$ спостерігалось при максимальній доставленій дозі 85 Мрад. Вимірювання пропускання показало помітну втрату прозорості для довжин хвиль від 380 нм до 420 нм.

І хоча ПС на основі PET та PEN продемонстрували значно вищу радіаційну стійкість, ніж ПС на основі полістиролу, але через дуже високі температури переробки цих полімерів та надто низьку розчинність люмінесцентних добавок у них створити на основі поліетилентерефталату та поліетиленнафталату ефективні сцинтиляційні середовища поки що не вдалося.

У кінці 80-х років була запропонована альтернатива ПС на основі полістиролу – ПС на основі полісилоксанів [86, 87]. Оскільки зв'язок Si–O міцніший у порівнянні з C–C зв'язком, то ймовірність пошкоджень полімерного ланцюга під дією високоенергетичних частинок значно знижується. Але найголовніше – це відсутність можливості утворення подвійних зв'язків, що виключає можливість забарвлення полісилоксанової основи під дією опромінення. Ще в перших експериментах на полісилоксанових ПС було відзначено, що під дією опромінення дозою до 10 Мрад не спостерігається значного забарвлення полісилоксанової основи [88]. У більш пізніх роботах представлені результати дослідження поведінки полісилоксанових сцинтиляторів під дією опромінення іонним пучком [89], де також показано, що під дією високоенергетичних частинок у полісилоксановій полімерній основі практично не утворюється нових центрів захоплення енергії збудження.

У [90, 91] проведено дослідження органічних сцинтиляторів на основі поліметилфенілсилоксану (PMPS). Як первинну добавку було використано ряд похідних кватерфенілу (комерційно недоступні) і як вторинну добавку -

тетрафенілбутадієн (ТРВ). Світловий вихід отриманих зразків склав 25 % відносно ВС-408. Зразки продемонстрували стабільну прозорість у видимому діапазоні після дози гамма-опромінення 18 Мрад в атмосфері аргону.

Автори [92] отримали твердий сцинтилятор на основі PMPS, який продемонстрував високу радіаційну стійкість у порівнянні з аналогами з полістиролу та полівінілтолуолу [93], а також хороший світловий вихід при дії γ -променів та α -частинок у порівнянні з традиційними полімерами [94].

У роботі [95] п-терфеніл і біс-МСБ розчиняли в HARDSL® (полісилоксан) і піддавали впливу протонного випромінювання дозою 4 Мрад. Результати показали лише 7 % втрати пропускання на довжині хвилі 400 нм.

Однак основний недолік полісилоксанів як основи ПС – це їх механічні властивості. Полімери на основі полісилоксанів представляють собою желеподібні матеріали, що обмежує область їх практичного застосування. Проте нещодавно група дослідників запропонувала використовувати полісилоксани як сцинтиляційний наповнювач калориметричного модуля (сцинтиляційна композиція полімеризується безпосередньо в модулі) [96]. З одного боку такий підхід відкриває нові можливості використання полісилоксанів, минаючи проблему їх механічних властивостей, а з іншого не вирішує проблему принципово. Отримання ПС безпосередньо у досить складною технологічною задачею, до того ж далеко не у всякому випадку такий підхід може бути застосований. Тому виникає необхідність у більш детальному дослідженні властивостей полісилоксанових сцинтиляторів під дією різного виду опромінення.

Розглянуті шляхи та підходи до підвищення радіаційної стійкості ПС дозволяють суттєво покращити цю характеристику у порівнянні з традиційними ПС на вінілароматичній основі. Однак разом з розвитком науки та техніки, що постійно прискорюється, одночасно зростають і вимоги до функціональних характеристик застосовуваних матеріалів. Не оминула ця тенденція і пластмасові сцинтилятори. Так існуючі ПС перестають задовольняти новим вимогам до радіаційної стійкості сучасних матеріалів. На

цьому фоні актуальною виявляється задача більш глибокого та досконального розроблення шляхів подальшого підвищення радіаційної стійкості ПС.

Отже, метою дисертаційної роботи є розробка шляхів підвищення радіаційної стійкості ПС за рахунок введення в сцинтиляційну композицію добавок з високим зсувом Стоку, підсилювачів дифузії, а також за рахунок заміни та модифікації полімерної основи ПС.

Висновки до розділу 1

З огляду на наведені в цьому розділі дані, можна зазначити, що для підвищення радіаційної ПС застосовуються три наступні підходи:

- введення до складу ПС на вінілароматичній основі активаторів із великим зсувом Стоксу, спектр випромінювання яких не перетинається зі спектром поглинання центрів, що утворюються під час радіаційного пошкодження полімерної матриці сцинтилятора;
- введення до складу ПС на вінілароматичній основі посилювачів дифузії у великій концентрації, що призводить до прискорення рекомбінації радикалів утворених під час опромінення;
- використання як основи ПС більш стійких до дії іонізуючого випромінювання полімерних матриць, ніж полістирол та полівінілтолуол.

Кожний із наведених підходів має свої переваги і недоліки та потребує подальших досліджень.

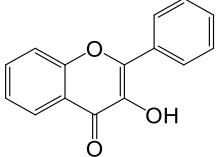
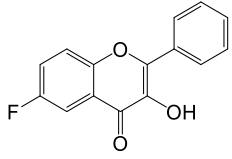
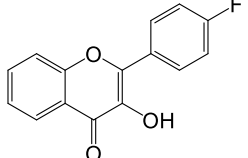
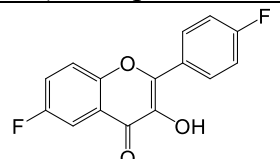
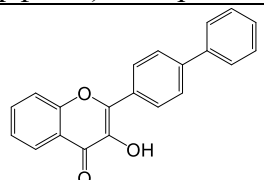
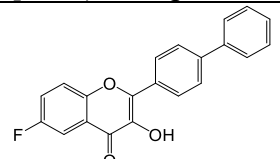
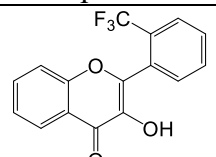
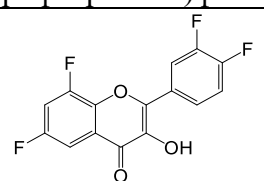
РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

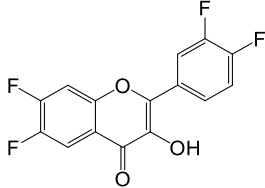
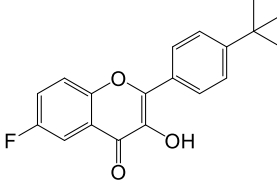
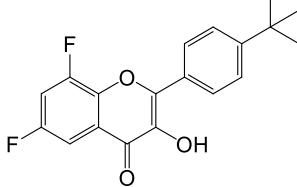
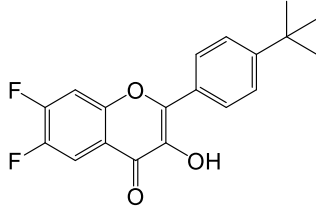
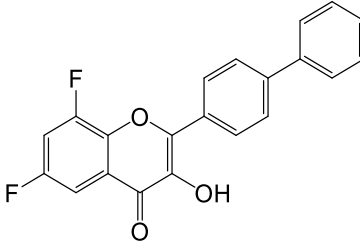
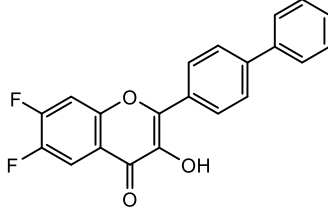
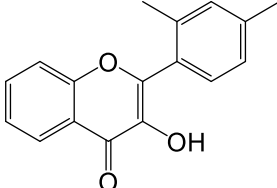
У розділі надано відомості про вихідні матеріали використані для синтезу хімічних сполук і отримання полімерних композицій. Розглянуто методи синтезу активаторів, зшиваючих агентів, підсилювачів дифузії та похідних 3-гідроксифлавону. Також наведено методики отримання полімерних композицій та ПС на основі найбільш перспективних синтезованих активуючих добавок. Крім того в даному розділі описано прилади і методики вимірювання, які було застосовано у даній роботі.

Як вихідні матеріали використовувалися: п-терфеніл (98 %, Merck), бензальдегід («ч»), 30-ий % перекис водню («ч»), трибутилхлорид («ч»), петролейний ефір («ч»), оксид алюмінію («ч.д.а») фторфенол (98 %, Merck), 2,4-дифторфенол (97 %, Merck), 3,5-дифторфенол (97 %, Merck), 4-*трем*-бутилбензойна кислота (98 %, Merck), трифенілфосфін (99 %, Merck), гліцин («ч»), біфеніл («ч»), параформ («ч»), диметилфосфамід (98 %, Aldrich), хлористий тіоніл («ч»), бромід натрію («ч»), гідроксид калію («ч»), нітрит натрію («ч»), діоксан («ч»), пентахлорид фосфору (98 %, Merck), гідроксид натрію («ч»), оксид алюмінію («ч»), циклогексан («ч.д.а.»), ацетон («ч»), бензол («ч.д.а.»), ізопропіловий спирт («ч»), кислота оцтова («ч»), нафталін («ч»), пентаоксид фосфору (98 %, Merck), метанол («ч.д.а.»), диметилдихлорсілан («ч»), диметилформамід («ч»), соляна кислота (37 %, «ч»), сірчана кислота («ч»), сілікагель (Merck), хлорид алюмінію (безводний, «ч»), натрій металічний («ч»), ортофосфорна кислота (85 %, «ч»), п-толуолсульфо кислота («ч.д.а.»), 1,4-біс-(5-фенілоксазоліл-2)бензен (99,5 %, Sigma-Aldrich), 3-гідроксифлавіон (98 %, Merck), стирол («ч»), 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил (97 %, Sigma-Aldrich), 9,10-дифенілантрацен (99 %, Merck), 2,5-дифенілоксазол-1,3 (99,5 %, Merck), 2,5-дифенілоксадізол-1,3,4 (99 %, Merck), 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3-оксазол (99 %, Merck), 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол (98 %, Merck), 1,6-диметилнафталін («ч»), 1-метилнафталін («ч»), п-ксилен («ч»).

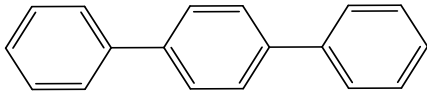
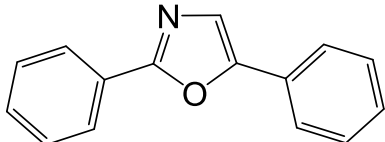
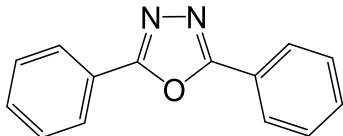
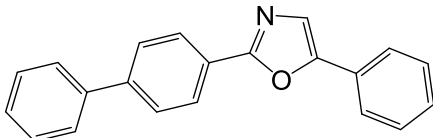
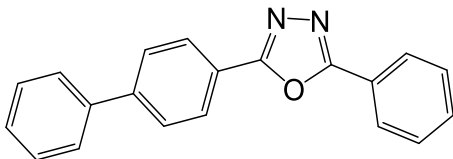
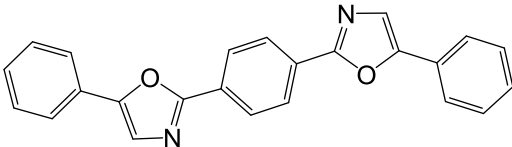
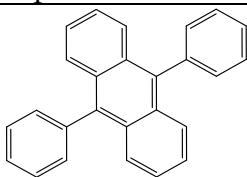
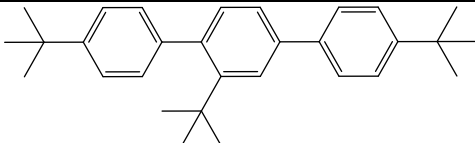
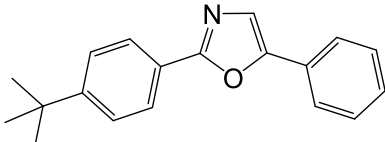
Таблиця 2.1 – Складові сцинтиляційних композицій

Умовне позначення	Структурна формула та номенклатурна назва
3-гідроксифлаван та його похідні	
3-гідроксифлаван, 3-HF	 3-гідрокси-2-феніл-4Н-хромен-4-он
6F-3HF	 6-фтор-3-гідрокси-2-феніл-4Н-хромен-4-он
4'F-3HF	 2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6F4'F-3HF	 6-фтор-2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
4'Ph-3HF	 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6F-4'Ph-3HF	 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-6-метил-4Н-хромен-4-он
2'F ₃ C-3HF	 3-гідрокси-2-(2-(трифторметил)феніл)-4Н-хромен-4-он
6,8DF-3',4'DF-3HF	 6,8-дифтор-2-(3,4-дифторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он

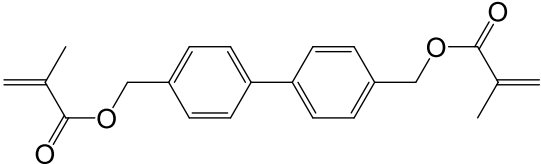
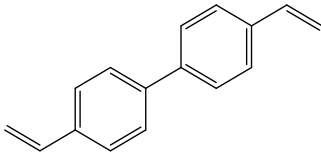
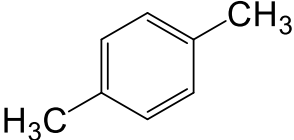
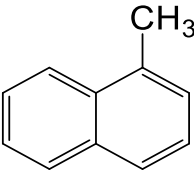
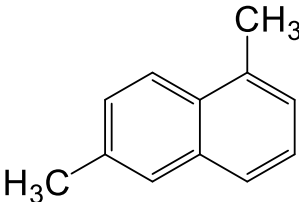
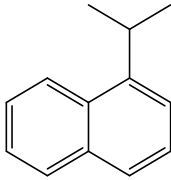
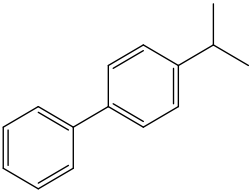
Продовження таблиці 2.1

Умовне позначення	Структурна формула та номенклатурна назва
6,7DF-3',4'DF-3HF	 6,7-дифтор-2-(3,4-дифторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6F-4'TB-3HF	 2-(4-(трет-бутил)феніл)-6-фтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,8DF-4'TB-3HF	 2-(4-(трет-бутил)феніл)-6,8-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,7DF-4'TB-3HF	 2-(4-(трет-бутил)феніл)-6,7-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,8DF-4'Ph-3HF	 2-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-6,8-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,7DF-4'Ph-3HF	 2-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-6,7-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
2',4'DM-3HF	 2-(2,4-диметилфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он

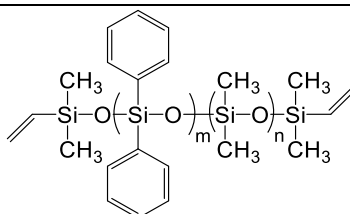
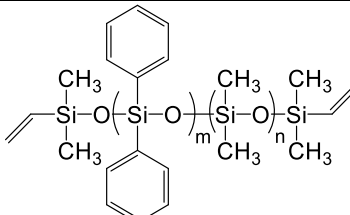
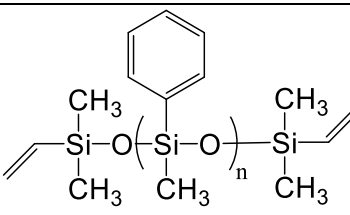
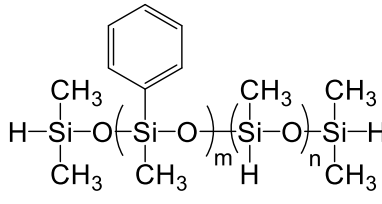
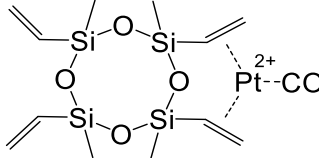
Продовження таблиці 2.1

Умовне позначення	Структурна формула та номенклатурна назва
Люмінесцентні добавки	
p-TP	 <i>p</i>-тефеніл
PPO	 2,5-дифенілоксазол-1,3
PPD	 2,5-дифенілоксадізол-1,3,4
BPO	 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3-оксазол
BPD	 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол
POPPOP	 1,4-біс-(5-фенілоксазоліл-2)бензен
DPA	 9,10-дифенілантрацен
TTBTP	 2',4,4''-три-<i>трет</i>-бутил-1,1':4,1''-терфеніл
TBPPO	 2-(4-(<i>трет</i>-бутил)феніл)-5-фенілоксазол

Продовження таблиці 2.1

Умовне позначення	Структурна формула та номенклатурна назва
Зшиваючі агенти	
DMMABP	 [1,1'-біфеніл]-4,4'-дііл-біс(метилен)-біс(2-метилакрилат)
DVBP	 4,4'-дивініл-1,1'-біфеніл
Підсилювачі дифузії	
-	 п-ксилен
MN	 1-метилнафталін
DMN	 1,6-диметилнафталін
IPN	 1-ізопропілнафталін
IPBP	 4-ізопропіл-1,1'-біфеніл

Кінець таблиці 2.1

Умовне позначення	Структурна формула та номенклатурна назва
Силоксани	
A1	 Кополімер диметилсилоксан-(15-17 % дифенілсилоксан) з кінцевими вінільними групами, 1,000-1,500 сСт
A2	 Кополімер диметилсилоксан-(22-25 % дифенілсилоксан) з кінцевими вінільними групами, 1,000-1,500 сСт
A3	 Поліфенілметилсилоксан з кінцевими вінільними 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

A1, A2, A3, B та [Pt] – виробництва фірми «Gelest» [97].

2.1 Синтез активаторів

2.1.1 Синтез похідних 3-гідроксифлавонолу

Флавоноли і хромоноли – це біологічно активні речовини, які використовують як препарати для зниження ризику серцево-судинних захворювань, протизапальних і протиракових засобів, анти-ВІЛ-агентів, а також речовин, які проявляють противірусну та антиоксидантну активність [98, 99, 100]. Іншою важливою особливістю цих сполук є цікаві спектральні властивості, зокрема, для похідних 3-гідроксифлавонолу характерний значний зсув Стоксу смуг поглинання і люмінесценції. Це обумовлює нові шляхи застосування флавоноїдів, одне з яких є використання їх як активаторів і шифтерів випромінювання у ПС [101].

Виявлення закономірностей будови молекул, які лежать в основі спектрально-люмінесцентних властивостей флавоноїдів, що містять атоми фтору, може значною мірою полегшити пошук ефективних радіаційностійких активаторів та шифтерів на основі похідних 3-НФ.

Попит на нові методи селективного введення атомів фтору для отримання необхідної фізіологічної активності як флавоноїдів [102], так і інших речовин природного походження [103], існує постійно. Проте питанню отримання фторованих флавоноїдів присвячено не так багато робіт, в яких розглянуті способи введення фтору в їх молекули [104, 105].

Тому необхідно підібрати методи синтезу фторованих флавонолів, що дозволять ввести фтор, як в фенільну, так і в хроменонову частину молекули 3-НФ. Це дасть змогу дослідити вплив атома фтору в різних фрагментах молекули на її стійкість. І в тому, і в іншому випадку найбільш придатний модифікований метод з використанням фторовмісних 2-оксіацетофенонів і бензальдегідів, який викладений, наприклад, у роботі [106]. Утворені при цьому о-гідроксифенілстирилкетони окислюються в флавоноли пероксидом водню через дигідрофлавоноли за реакцією Альгара-Флінна-Оямади [107, 108].

Виходячи з цього методу, для введення замісників в фенільну частину молекули 3-НГ можна використовувати комерційно доступні похідні бензальдегіду. А щоб отримати замісники в бензольному кільці хроменового фрагмента, необхідно використати похідні 2-оксіацетофенону.

Фторпохідні 2-оксіацетофенону були отримані шляхом ацилювання відповідного фторфенолу з подальшим перегрупуванням Фріса у присутності безводного хлориду алюмінію [109, 110] за наступною схемою:

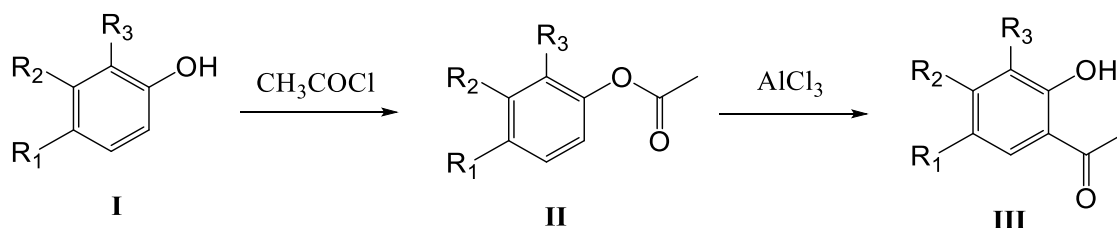


Рисунок 2.1 – Схема синтезу фтор-2-гідроксіацетофенонів

Фенілацетат (II). У трьохгорлу круглодонну колбу об'ємом 1 л, оснащену магнітною мішалкою з підігрівом і зворотнім холодильником, поміщали 1 моль відповідного фенолу (I). При постійному перемішуванні при кімнатній температурі до суміші поступово додавали 1,75 моль хлористого ацетику і нагрівали зі зворотнім холодильником до припинення виділення хлористого водню. Потім при атмосферному тиску відганяли надлишок хлористого ацетику, а отриманий фенілацетат (II) переганяли під вакуумом.

Вихід фенілацетатів: 95–98 %, жовтуваті маслянисті рідини.

2-Гідроксіацетофенон (III). У круглодонну трьохгорлу колбу об'ємом 1 л, встановлену на магнітну мішалку з підігрівом та оснащену зворотнім холодильником і термометром, завантажували 0,585 моль відповідного фенілацетату (II). При постійному перемішуванні при кімнатній температурі декількома порціями додавали 93 г (0,7 моль) безводного хлориду алюмінію ($AlCl_3$), при цьому реакційна маса розігрівалася. Вмикали нагрів і при інтенсивному перемішуванні повільно підвищували температуру реакційної маси до 150–155 °С. Під час нагріву відбувалося інтенсивне виділення

хлороводню (HCl), реакційна маса поступово загусала і набувала коричнево-помаранчевого кольору. Коли маса сильно загусла, перемішування продовжували за допомогою шпателя з нержавіючої сталі або скляної палички. Витримували реакційну масу при температурі 150–155 °C протягом 1 год, час від часу перемішуючи. Потім вимикали нагрів і охолоджували колбу до кімнатної температури, після чого додавали до реакційної маси суміш 300 г колотого льоду зі 100 мл концентрованої соляної кислоти. Колбу залишали при кімнатній температурі до повного гідролізу комплексу з AlCl_3 , що затвердів при охолодженні. Цільовий продукт збирався у вигляді смолистого легкоплавкого осаду і його відганяли з реакційної колби з водяним паром. Відігнаний продукт збирався у вигляді кристалічної маси, яку відділяли від води на воронці Бюхнера і сушили при кімнатній температурі на повітрі.

Очищення продукту проводили шляхом хроматографування на силікагелі (елюент: бензол – гексан, 1:2).

2-Гідроксіацетофенон (III, $R_1, R_2, R_3 = \text{H}$). Вихід – 33,4 г (42 %), масляниста речовина, $T_{\text{кип}} = 91\text{--}93\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 13 мм.рт.ст., $T_{\text{пл}} = 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (%): C – 70,58; H – 5,92; O – 23,50; знайдено (%): C – 70,46; H – 5,90; O – 23,53. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 11.94 (s, 1H), 7.84 (dd, $J = 7.5, 1.5\text{ Hz}$, 1H), 7.46 (td, $J = 7.5, 1.5\text{ Hz}$, 1H), 6.98 (td, $J = 7.5, 1.5\text{ Hz}$, 1H), 6.90 (dd, $J = 7.5, 1.5\text{ Hz}$, 1H), 2.56 (s, 3H).

5-Фтор-2-гідроксіацетофенон (III, $R_1 = \text{F}, R_2, R_3 = \text{H}$). Вихід – 81,1 г (90 %), безбарвна кристалічна речовина, $T_{\text{пл}} = 65\text{--}66\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_8\text{H}_7\text{FO}_2$ (%): C – 62,34; H – 4,58; O – 20,76; знайдено (%): C – 62,3; H – 4,6; O – 18,4. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 11.94 (s, 1H), 7.42 (dd, $J = 8.0, 1.5\text{ Hz}$, 1H), 7.15 (td, $J = 7.8, 1.5\text{ Hz}$, 1H), 6.92 (dd, $J = 7.5, 5.0\text{ Hz}$, 1H), 2.59 (s, 3H).

3,5-Дифтор-2-гідроксіацетофенон (III, $R_1, R_3 = \text{F}; R_2 = \text{H}$). Вихід – 45,3 г (45 %), безбарвна кристалічна речовина, $T_{\text{пл}} = 108\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_2\text{O}_2$ (%): C – 55,82; H – 3,51; F – 22,07; O – 18,59; знайдено (%): C – 55,59; H – 3,52; F – 22,37; O – 18,34. ^1H NMR (400 MHz,

DMSO-d6) δ 11.83 (s, 1H), 7.18 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.01 (td, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 2.63 (s, 3H).

4,5-Дифтор-2-гідроксіацетофенон (III, R₁, R₂ = F; R₃ = H). Вихід – 97,6 г (97 %), кристалічна безбарвна речовина, $T_{пл}$ = 50–52 °С. Елементний аналіз: розраховано для C₈H₆F₂O₂ (%): C – 55,82; H – 3,51; F – 22,07; O – 18,59; знайдено (%): C – 54,9; H – 3,62; F – 21,96; O – 18,34. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ 11.83 (s, 1H), 7.62 (dd, J = 8.0, 5.0 Hz, 1H), 6.81 (dd, J = 8.0, 5.0 Hz, 1H), 2.59 (s, 3H).

Похідні 3-НФ загальною формулою **VI** (рис. 2.2) синтезовані відомим способом, що включає взаємодію еквімолярних кількостей відповідних похідних 2-оксіацетофенону та бензальдегіду в спиртовому середовищі у присутності лугу з виділенням халкону та його наступне окислення пероксидом водню за реакцією Альгара-Флінна-Оямади. Схема та узагальнена методика проведення синтезу похідних 3-НФ наведена на рис. 2.2.

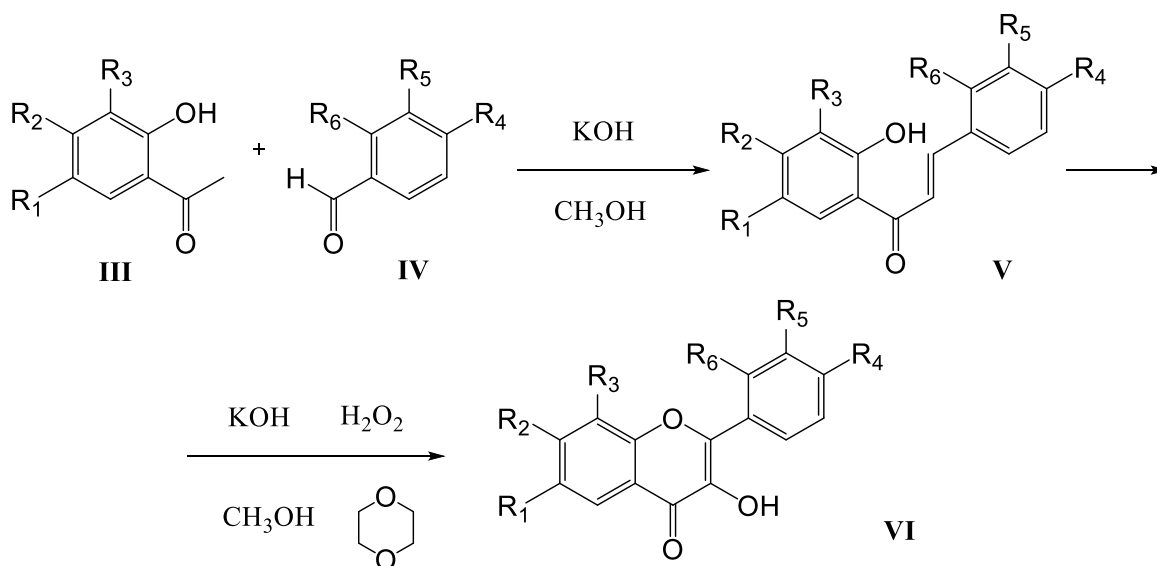


Рисунок 2.2 – Схема синтезу похідних 3-НФ

Халкон (V). До розчину 0,2 моль відповідного 2-гідроксіацетофенону (III) та 48 г (0,86 моль) KOH у 300 мл метанолу при кімнатній температурі і перемішуванні додавали 0,22 моль альдегіду (IV). Перемішували протягом

22 год при кімнатній температурі, 8 год при температурі 40 °С і потім ще 18 год при кімнатній температурі. Далі виливали на суміш 1 л холодної води та 100 мл HCl (37 %). Одержаний осад халкона (V) збирали фільтрацією, промивали на фільтрі декілька разів порціями по 150 мл гарячої води, ретельно віджимали і сушили при кімнатній температурі. Технічний продукт – порошок жовто-помаранчевого кольору. Очистка – перекристалізація з бензолу.

Вихід халконів: 75–80 %, кристалічні речовини жовтого кольору.

3-Гідроксифлакон (VI). 0,1 моль відповідного халкону (V) розчиняли у суміші 200 мл діоксану, 200 мл метанолу і 17,4 г (0,31 моль) КОН. Помаранчево-червоний розчин охолоджували до 5-10 °С і при перемішуванні повільно по краплям додавали суміш 15 мл H₂O₂ (30 %) та 15 мл метанолу. Реакційну масу перемішували протягом 0,5 год при температурі 5–10 °С, після чого охолодження прибирали і продовжували перемішування при кімнатній температурі. Через 1 год додавали суміш ще 4 мл перекису і 10 мл метанолу. Перемішування вели до освітлення розчину, зникнення червоного відтінку. Потім виливали реакційну масу у суміш 1 л холодної води та 50 мл HCl (37 %). Осад 3-гідроксифлакону (IV), що утворився, фільтрували, промивали на фільтрі водою, ретельно віджимали і сушили при кімнатній температурі. Технічний продукт – дрібнодисперсний порошок блідо-жовтого кольору.

Технічний продукт очищували подвійним хроматографуванням на силікагелі (елюент – циклогексан), з наступною перекристалізацією з бензолу.

6-Фтор-3-гідрокси-2-феніл-4Н-хромен-4-он або 6F-3HF (VI, R₁ = F; R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ = H). Вихід – 15,6 г (61 %), дрібнокристалічний порошок блідо-жовтого кольору, T_{пл} = 169–170 °С. Елементний аналіз: розраховано для C₁₅H₉FO₃ (%): C – 70.31; H – 3.54; O – 18.43; знайдено (%): C – 70,35; H – 3,50; O – 18,44. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.04 (s, 1H), 7.98 (ddd, *J* = 7.4, 1.6, 0.8 Hz, 2H), 7.56 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.56–7.40 (m, 4H), 7.17 (ddd, *J* = 8.0, 7.5, 1.5 Hz, 1H).

2-(4-Фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он або 4'F-3HF (VI, R₄ = F; R₁, R₂, R₃, R₅, R₆ = H). Вихід – 15,4 г (60 %), дрібнокристалічний порошок блідо-жовтого кольору, T_{пл} = 151–152 °С. Елементний аналіз: розраховано для C₁₅H₉FO₃ (%): C – 70,31; H – 3,54; O – 18,43; знайдено (%): C – 70,28; H – 3,57; O – 18,25. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.33 (s, 1H), 8.22–8.14 (m, 2H), 8.04 (dd, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 1H), 7.75 (ddd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.53–7.43 (m, 2H), 7.31–7.22 (m, 2H).

6-Фтор-2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он або 6F4'F-3HF, (VI, R₁, R₄ = F; R₂, R₃, R₅, R₆ = H). Вихід – 17,4 г (64 %), дрібнокристалічний продукт блідо-жовтого кольору, T_{пл} = 190–193 °С. Елементний аналіз: розраховано для C₁₅H₈F₂O₃ (%): C – 65,70; H – 2,94; O – 17,50; знайдено (%): C – 65,73; H – 3,00; O – 17,47. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.04 (s, 1H), 8.21–8.12 (m, 2H), 7.58 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.45 (dd, *J* = 7.5, 5.0 Hz, 1H), 7.31–7.22 (m, 2H), 7.18 (ddd, *J* = 8.0, 7.5, 1.5 Hz, 1H).

2-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он або 4'Ph-3-HF, (VI, R₁ = F; R₄ = Ph; R₂, R₃, R₅, R₆ = H). Вихід – 25,1 г (80 %), дрібнокристалічний продукт блідо-жовтого кольору, T_{пл} = 222–224 °С. Елементний аналіз: розраховано для C₂₁H₁₄O₃ (%): C – 80,24; H – 4,49; O – 15,27; знайдено (%): C – 80,27; H – 4,50; O – 15,30. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.35 (s, 1H), 8.03 (td, *J* = 7.7, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 7.80–7.71 (m, 3H), 7.71–7.60 (m, 4H), 7.52–7.42 (m, 4H), 7.41–7.33 (m, 1H).

2-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-6-фтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он або 6F4'Ph-3-HF, (VI, R₄ = Ph; R₁, R₂, R₃, R₅, R₆ = H). Вихід – 19,3 г (59 %), дрібнокристалічний продукт блідо-жовтого кольору, T_{пл} = 232–234 °С. Елементний аналіз: розраховано для C₂₁H₁₃FO₃ (%): C – 75,90; H – 3,94; O – 14,4; знайдено (%): C – 75,40; H – 3,90; O – 14,35. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.21 (s, 1H), 7.76–7.59 (m, 6H), 7.59 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.52–7.34 (m, 4H), 7.20 (ddd, *J* = 8.0, 7.5, 1.5 Hz, 1H).

3-Гідрокси-2-(2-(трифторметил)феніл)-4Н-хромен-4-он або 2'F₃C-3HF (VI, R₆ = CF₃; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ = H). Вихід – 21,4 г (70 %), дрібнокристалічний

продукт блідо-жовтого кольору, $T_{\text{пл}} = 168\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3$ (%): C – 62,75; H – 2,96; O – 15,67; знайдено (%): C – 62,55; H – 2,95; O – 15,34. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 9.02 (s, 1H), 8.02 (dd, $J = 7.3, 1.6$ Hz, 1H), 7.80–7.71 (m, 2H), 7.71–7.60 (m, 2H), 7.53–7.44 (m, 2H), 7.37 (td, $J = 7.5, 1.6$ Hz, 1H).

6,8-Дифтор-2-(3,4-дифторфеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он або 6,8DF-3,4'DF-3HF (VI, $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5 = \text{F}$; $\text{R}_2, \text{R}_6 = \text{H}$). Вихід – 16,1 г (52 %), продукт блідо-жовтуватого кольору, дрібнокристалічний, $T_{\text{пл}} = 165\text{--}167\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{F}_4\text{O}_3$ (%): C – 58,08; H – 1,95; O – 15,47; знайдено (%): C – 58,12; H – 1,91; O – 15,55. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 9.15 (s, 1H), 7.82–7.78 (m, 1H), 7.58 (ddd, $J = 8.1, 5.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.39 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.25 (ddd, $J = 8.0, 7.5, 5.0$ Hz, 1H), 7.04 (td, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H).

6,7-Дифтор-2-(3,4-дифторфеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он або 6,7DF-3,4'DF-3HF (VI, $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_5 = \text{F}$; $\text{R}_3, \text{R}_6 = \text{H}$). Вихід – 17,1 г (55 %), продукт блідо-жовтуватого кольору, кристалічний, $T_{\text{пл}} = 225\text{--}128\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{F}_4\text{O}_3$ (%): C – 58,08; H – 1,95; O – 15,47; знайдено (%): C – 58,02; H – 1,95; O – 15,49. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 9.09 (s, 2H), 7.80 (ddd, $J = 7.5, 5.0, 1.5$ Hz, 2H), 7.72 (dd, $J = 8.1, 5.0$ Hz, 2H), 7.57 (ddd, $J = 8.1, 5.0, 1.5$ Hz, 2H), 7.27 (ddd, $J = 8.1, 7.5, 5.0$ Hz, 2H), 7.17 (dd, $J = 8.0, 5.0$ Hz, 2H).

2-(4-(*tert*-Бутил)феніл)-6-фтор-3-гідрокси-4H-хромен-4-он або 6F-4'TB-3HF (VI, $\text{R}_1 = \text{F}$; $\text{R}_4 = \text{tert-Bu}$; $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_6 = \text{H}$). Вихід – 15,2 г (46 %), дрібнокристалічний продукт блідо-жовтуватого кольору, $T_{\text{пл}} = 212\text{--}215\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{FO}_3$ (%): C – 73,06; H – 5,49; O – 15,37; знайдено (%): C – 72,86; H – 5,47; O – 15,24. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 9.11 (s, 1H), 7.97–7.90 (m, 2H), 7.59 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.48–7.39 (m, 1H), 7.43 – 7.36 (m, 2H), 7.24–7.15 (m, 1H), 1.36 (s, 9H).

2-(4-(*tert*-Бутил)феніл)-6,8-дифтор-3-гідрокси-4H-хромен-4-он або 6,8DF-4'TB-3HF (VI, $\text{R}_1, \text{R}_3 = \text{F}$; $\text{R}_4 = \text{tert-Bu}$; $\text{R}_2, \text{R}_5, \text{R}_6 = \text{H}$). Вихід – 12,9 г (39 %), кристалічний майже безбарвний продукт, $T_{\text{пл}} = 180\text{--}182\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_3$ (%): C – 69,08; H – 4,88; O – 14,53; знайдено

(%): C – 69,09; H – 4,96; O – 14,49. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.09 (s, 1H), 7.97–7.89 (m, 2H), 7.46–7.36 (m, 3H), 7.04 (td, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 1.36 (s, 9H).

2-(4-(*tert*-Бутил)феніл)-6,7-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он *або* **6,7DF-4'TB-3HF (VI, R₁, R₂ = F; R₄ = *tert*-Bu; R₃, R₅, R₆ = H)**. Вихід – 8,3 г (25 %), дрібнокристалічний майже безбарвний продукт, $T_{\text{пл}}$ = 270–272 °C. Елементний аналіз: розраховано для C₁₉H₁₆F₂O₃ (%): C – 69,08; H – 4,88; O – 14,53; знайдено (%): C – 69,11; H – 4,91; O – 14,54. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.19 (s, 1H), 7.99–7.92 (m, 2H), 7.72 (dd, J = 7.9, 5.0 Hz, 1H), 7.45–7.38 (m, 2H), 7.15 (dd, J = 8.0, 5.0 Hz, 1H), 1.36 (s, 9H).

2-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-6,8-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он *або* **6,8DF-4'Ph-3HF (VI, R₁, R₃ = F; R₄ = Ph; R₂, R₅, R₆ = H)**. Вихід – 15,1 г (43 %), дрібнокристалічний продукт блідо-жовтого кольору, $T_{\text{пл}}$ = 208–210 °C. Елементний аналіз: розраховано для C₂₁H₁₂F₂O₃ (%): C – 72,00; H – 3,45; O – 13,70; знайдено (%): C – 71,92; H – 3,44; O – 13,68. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.14 (s, 1H), 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.71–7.61 (m, 4H), 7.52–7.43 (m, 2H), 7.43–7.34 (m, 2H), 7.04 (td, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H).

2-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-6,7-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он, 6,7DF-4'Ph-3HF, (VI, R₁, R₂ = F; R₄ = Ph; R₃, R₅, R₆ = H). Вихід – 16,5 г (47 %), дрібнокристалічний продукт блідо-жовтого кольору, $T_{\text{пл}}$ = 226–228 °C. Елементний аналіз: розраховано для C₂₁H₁₂F₂O₃ (%): C – 72,00; H – 3,45; O – 13,70; знайдено (%): C – 71,97; H – 3,39; O – 13,72. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.26 (s, 1H), 7.80–7.59 (m, 7H), 7.52–7.43 (m, 2H), 7.43–7.34 (m, 1H), 7.15 (dd, J = 8.0, 5.0 Hz, 1H).

2-(2,4-Диметилфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он (VI, R₄, R₆ = Me; R₁, R₂, R₃, R₅ = H). Вихід – 13,8 г (52 %), дрібнокристалічний продукт блідо-жовтого кольору, $T_{\text{пл}}$ = 170–172 °C. Елементний аналіз: розраховано для C₁₇H₁₄O₃ (%): C – 76,68; H – 5,30; O – 18,02; знайдено (%): C – 76,76; H – 5,32; O – 18,00. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.34 (s, 1H), 8.02 (dd, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.75 (td, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.53–7.43 (m, 2H), 7.37 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.03 (ddd, J = 7.5, 1.5, 0.7 Hz, 1H), 6.94–6.89 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.31 (s, 3H).

2.1.2 Синтез люмінесцентних добавок

2.1.2.1 Синтез 2',4,4''-три-*трет*-бутил-п-терфенілу

На рис. 2.3 наведено схему синтезу 2',4,4''-три-*трет*-бутил-п-терфенілу.

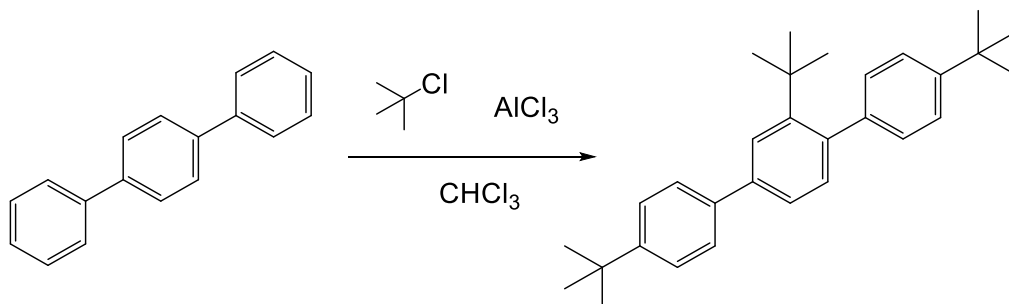


Рисунок 2.3 – Схема синтезу 2',4,4''-три-*трет*-бутил-п-терфенілу (ТТВРТ)

У трьохгорлу колбу об'ємом 0,25 л, оснащену зворотнім холодильником і термометром, встановлену на магнітну мішалку з підігрівом, засипали 60 мл хлороформу, 4 г (0,0173 моль) п-терфенілу і нагрівали при кипінні до повного розчинення п-терфенілу. Після цього розчин охолоджували при перемішуванні до кімнатної температури і додавали до нього невеликими порціями 6,7 г (0,0724 моль) *трет*-бутилхлориду. Потім невеликими порціями обережно завантажували 0,5 г безводного хлористого алюмінію. Реакційна маса при цьому забарвлювалася в червоний колір, а водень, що виділяється, виносився через холодильник. Перемішували суміш при кімнатній температурі протягом 20 хв.

Далі при інтенсивному перемішуванні до розчину додавали 50 мл холодної води, перемішували 10 хв і при зниженому тиску (30 мм.рт.ст., 35 °С) відганяли з водою хлороформ. Отриманий смолоподібний залишок розчиняли у петролейному етері і хроматографували на силікагелі.

З отриманого жовтуватого прозорого розчину алкільованого п-терфенілу при зниженому тиску водоструминного насоса відганяли петролейний етер. До залишку після відгонки додавали 30 мл ацетону та залишали на ніч у холодильнику. Безбарвний осад алкільованого п-терфенілу відфільтровували на

воронці Бюхнера, промивали невеликою кількістю холодного ацетону і сушили при кімнатній температурі.

Вихід – 3,4 г (50 %), безбарвна кристалічна речовина, $T_{\text{пл}} = 170\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{30}\text{H}_{38}$ (%): C – 90,39; H – 9,61; знайдено (%): C – 90,34; H – 9,51. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.81 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.66–7.42 (m, 9H), 7.32 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 1.35 (d, $J = 0.7$ Hz, 18H), 1.29 (s, 9H).

2.1.2.2 Синтез 2-(4-*трет*-бутилфеніл)-5-фенілоксазолу

На рис. 2.4 наведено схему синтезу 2-(4-*трет*-бутилфеніл)-5-фенілоксазолу (ТВРРО).

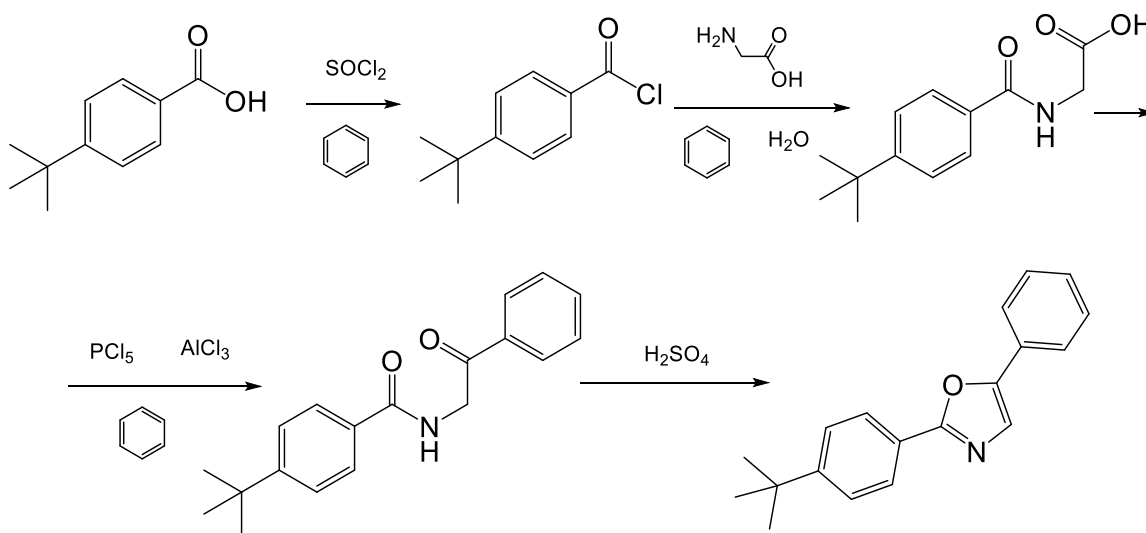


Рисунок 2.4 – Схема синтезу 2-(4-*трет*-бутилфеніл)-5-фенілоксазолу

4-*трет*-Бутилбензоїлхлорид. У круглодонну колбу (0,25 л) засипали 35,6 г (0,2 моль) 4-*трет*-бутилбензойної кислоти, 70 мл бензолу, 17,4 мл (0,24 моль) тіонілхлориду і 0,1 мл диметилформаміду. У колбу вставляли зворотній холодильник, після чого колбу з сумішшю нагрівали на киплячій водяній бані до повного розчинення осаду і припинення помітного виділення газоподібних продуктів реакції. Бензол і надлишок хлористого тіонілу відганяли під вакуумом з використанням водоструминного насоса. Отриману речовину використовували на наступній стадії без додаткового очищення.

Вихід – 45 мл (90 %) , рідина світло-жовтого кольору.

N-(4-*трет*-Бутилбензоїл)гліцин. У круглодонну колбу об'ємом 0,25 л, що містить 25 мл (0,2 моль) отриманого на першій стадії 4-*трет*-бутилбензоїлхлориду додавали 100 мл сухого бензолу та ретельно перемішували до утворення однорідного розчину. У трьохгорлу круглодонну колбу об'ємом 1 л, встановлену на водяну баню, оснащену термометром та магнітною мішалкою, засипали попередньо зважені навіски 20 г (0,24 моль) гліцину та 12 г (0,3 моль) NaOH, приливали 300 мл води і перемішували реакційну масу до повного розчинення компонентів. Потім охолоджували реакційну масу на крижаній бані до температури 5–10 °С і при інтенсивному перемішуванні, підтримуючи температуру реакційної маси на рівні 5–10 °С, невеликими порціями підливали розчин 0,2 моль 4-*трет*-бутилбензоїлхлориду в 100 мл бензолу. Додавання усього розчину проводили за 1 год, підтримуючи $\text{pH} \geq 7$ додаванням 10 % водного розчину NaOH. Після додавання усієї кількості 4-*трет*-бутилбензоїлхлориду прибирали охолодження і продовжували перемішувати реакційну масу при кімнатній температурі, підтримуючи $\text{pH} \geq 7$ додаванням 10 % водного розчину NaOH невеликими порціями (за необхідністю). pH середовища контролювали за допомогою універсального індикаторного паперу. Коли після внесення порції лугу pH реакційної маси не змінюється протягом 15 хв, продовжували перемішування ще 1 год при кімнатній температурі. Потім приєднували до колби прямий холодильник, заливали у водяну баню воду та вмикали нагрів і нагрівали її до кипіння. На киплячій водяній бані відганяли з реакційної маси бензол. Після відгону усієї кількості бензолу реакційну масу охолоджували до кімнатної температури і підкислювали концентрованою HCl (~ 10–20 мл). Утворений осад фільтрували на воронці Бюхнера (фільтр – фільтрувальний папір та тканина бязь), ретельно віджимали, промивали на фільтрі трьома порціями холодної води по 150 мл, знову віджимали і вивантажували з фільтру у випарювальну чашу для сушки. Отриманий продукт сушать при 50–90 °С до постійної маси.

Вихід – 44 г (82 %), дрібнодисперсний порошок білого кольору, $T_{\text{пл}} = 187$ °С.

4-трет-Бутил-N-(2-окси-2-фенілетил)-бензамід. У круглодонну трьохгорлу колбу, оснащену зворотнім холодильником, термометром і магнітною мішалкою, засипали 47 г N-(4-трет-бутилбензоїл)гліцину, 300 мл бензолу і декілька крапель піридину. Реакційну масу охолоджували на крижаній бані і при температурі 5–15 °С впродовж 1 год невеликими порціями при перемішуванні присипали 43 г PCl_5 , після чого перемішували реакційну масу ще 2 год при тій же температурі. До отриманої суміші при інтенсивному перемішуванні і при температурі 10–15 °С впродовж 1 год невеликими порціями присипали 80 г AlCl_3 . Після додавання AlCl_3 реакційну масу перемішували 2 год при температурі 10–15 °С, після чого охолодження припиняли, а перемішування продовжували ще 2 год при кімнатній температурі. Далі нагрівали до температури 40 °С і продовжували перемішування при цій температурі до припинення помітного виділення HCl (3–4 год), після чого колбу охолоджували до кімнатної температури. Окремо в одnogорлій колбі (об'єм 1 л) готували суміш, що складається з 300 г колотого льоду і 30 мл концентрованої соляної кислоти. У колбу з приготованою сумішшю тонким струменем вливали отриману суміш при перемішуванні. Після цього в колбу вставляли холодильник для перегонки і відганяли з суміші бензол. У колбі випадав осад, який фільтрували, ретельно промивали на фільтрі холодною водою, віджимали і сушили при 90 °С до постійної маси.

Вихід – 58 г (80 %), порошок світло-бежевого кольору, $T_{\text{пл}} = 135$ °С.

2-(4-трет-Бутилфеніл)-5-фенілоксазол. При кімнатній температурі та перемішуванні 58 г 4-трет-бутил-N-(2-оксо-2-фенілетил)бензаміду вносили невеликими порціями в 150 мл 100 %-ої сірчаної кислоти і перемішували до повного розчинення осаду. Реакційну масу залишали при кімнатній температурі на 2 год, після чого виливали її в стакан (об'єм 1 л), в якому заздалегідь приготована суміш холодної води (400 мл) з колотим льодом (300 г). Осад, що випав, фільтрували, ретельно промивали на фільтрі холодною водою, потім 5 %-им водним розчином Na_2CO_3 , і знову холодною водою, після чого ретельно віджимали і сушили на повітрі при кімнатній температурі. Отримують 56 г

технічного продукту з $T_{пл} = 60\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Очищення проводили хроматографуванням на окису алюмінію (елюент: петролейний етер).

Вихід – 42 г (68 %), безбарвні кристали, $T_{пл} = 68\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$ (%): С – 82,28; Н – 6,90; N – 5,05; О – 15,47; знайдено (%): С – 82,34; Н – 6,95; N – 5,12; О – 15,42. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.91–7.84 (m, 2H), 7.83–7.75 (m, 3H), 7.51–7.36 (m, 5H), 1.35 (s, 9H).

2.1.3 Синтез зшиваючих агентів

2.1.3.1 Синтез [1,1'-біфеніл]-4,4'-дііл-біс(метилен)-біс(2-метил-акрилату)

[1,1'-біфеніл]-4,4'-дііл-біс(метилен)-біс(2-метилакрилат) (DMMABP) отримували згідно з методикою [111] за схемою, представленою на рис. 2.5.

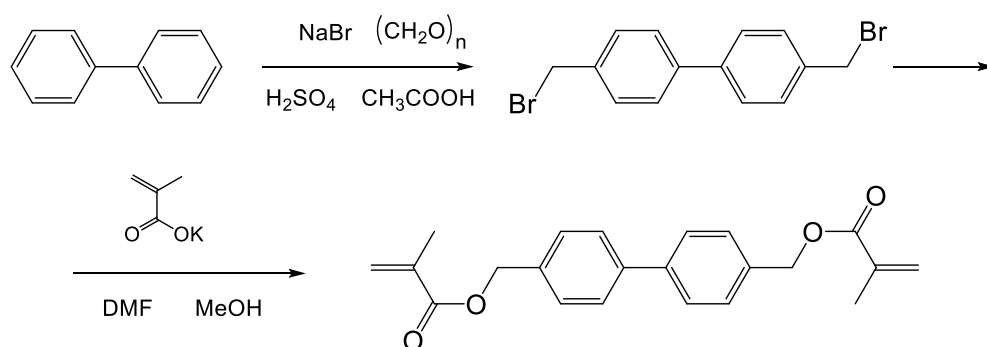


Рисунок 2.5 – Схема отримання DMMABP

4,4'-Біс(бромметил)біфеніл. У трьохгорлу круглодонну колбу об'ємом 500 мл, оснащену зворотнім холодильником, крапельною воронкою, магнітною мішалкою з підігрівом і водяною банею поміщали 77 г (0,5 моль) дифенілу, 60 г (1 моль) параформу, 100 мл крижаної оцтової кислоти (CH_3COOH) і 155 г (1,5 моль) броміду натрію (NaBr). Реакційну масу нагрівали до $95\text{--}97\text{ }^{\circ}\text{C}$ на киплячій водяній бані і при перемішуванні повільно по краплям додавали суміш 130 мл концентрованої H_2SO_4 і 70 мл крижаної CH_3COOH . Після закінчення додавання кислоти реакційну масу витримували на киплячій водяній бані при перемішуванні протягом 4 год, потім охолоджували до кімнатної

температури і виливають на 1,2 л води. Осад, що випав, фільтрували на воронці Бюхнера, промивають на фільтрі водою до нейтральної реакції (лакмусовий папір), віджимали і сушили на повітрі при кімнатній температурі. Отриманий технічний продукт очищували перекристалізацією з бензолу.

Вихід – 28,9 г (85 %), безбарвні голчасті кристали, $T_{пл} = 169–170,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[1,1'-Біфеніл]-4,4'-дііл-біс(метилен)-біс(2-метилакрилат). В одnogорлу круглодонну колбу (об'єм 250 мл), оснащену магнітною мішалкою з підігрівом та зворотним холодильником, поміщали 43 г (0,126 моль) 4,4'-біс(бромметил)-біфенілу, 37,2 г (0,3 моль) калієвої солі метилметакрилату, 300 мл ДМФА і 50 мл метанолу. Реакційну масу нагрівали до $50–55\text{ }^{\circ}\text{C}$ та витримували при перемішуванні 8 год, після чого виливали на воду і залишали до утворення осаду. Осад фільтрували на воронці Бюхнера і ретельно промивали водою та висушували в ексикаторі під вакуумом при кімнатній температурі.

Вихід – 43 г (55 %), безбарвний кристалічний продукт, $T_{пл} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (%): C – 75,41; H – 6,33; O – 18,26; знайдено (%): C – 75,47; H – 6,22; O – 18,17. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.62–7.54 (m, 4H), 7.33 (dt, $J = 7.5, 1.0\text{ Hz}$, 4H), 5.93 (dq, $J = 1.9, 1.0\text{ Hz}$, 2H), 5.64 (dq, $J = 2.1, 1.0\text{ Hz}$, 2H), 5.30 (t, $J = 0.9\text{ Hz}$, 4H), 1.95 (t, $J = 0.9\text{ Hz}$, 6H).

2.1.3.2 Синтез 4,4'-дивінілбіфенілу

Синтез мономера 4,4'-дивінілбіфеніла (DVBP) проводили за реакцією Віттіга [112] за схемою наведеною на рис. 2.6.

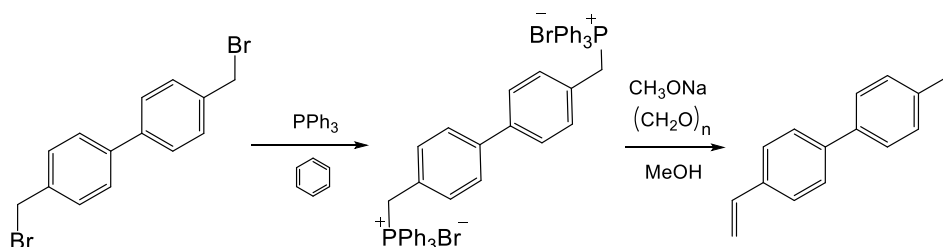


Рисунок 2.6 – Схема синтезу 4,4'-дивінілбіфеніла

Сіль фосфонію 4,4'-дибромметилбіфенілу. В одnogорлу круглодонну колбу об'ємом 500 мл, оснащену магнітною мішалкою з підігрівом та зворотнім

холодильником, поміщали 34 г 4,4'-біс(бромметил)біфенілу, 52,4 г трифенілфосфіну та 150 мл сухого бензолу. Реакційну масу при перемішуванні кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 4 год. Потім реакційну масу охолоджували до кімнатної температури і осад солі фосфонію, що випав, фільтрували, промивали на фільтрі бензолом, сушать на повітрі при кімнатній температурі. Вихід – 84 г (95 %), кристалічний порошок.

4,4'-дивінілбіфеніл. У трьохгорлу круглодонну колбу об'ємом 250 мл, оснащену магнітною мішалкою та зворотним холодильником, поміщали 34 г (0,1 моль) солі фосфонію 4,4'-дибромметилбіфенілу, 6 г (0,5 моль) параформу, 100 мл метанолу. До реакційної маси при перемішуванні при кімнатній температурі поступово краплями додавали розчин 2,1 г натрію в 40 мл метанолу. Реакційну масу перемішували при кімнатній температурі протягом 10–12 год. Потім осад, що утворився, фільтрували, промивали на фільтрі холодним метанолом до нейтральної реакції (лакмусовий папір), сушили на повітрі при кімнатній температурі. Очистку технічного продукту проводили хроматографуванням на оксиді алюмінію (елюент – бензол).

Вихід – 4 г (50 %), безбарвний кристалічний продукт, $T_{\text{пл}} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{пл}}(\text{літ.}) = 153\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15]). Елементний аналіз: розраховано для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (%): C – 93,16; H – 6,84; знайдено (%): C – 93,22; H – 6,79. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.63–7.56 (m, 4H), 7.53–7.45 (m, 4H), 6.71 (dd, $J = 13.7, 13.1$ Hz, 2H), 5.56 (dd, $J = 13.4, 2.7$ Hz, 2H), 5.45 (dd, $J = 13.4, 2.7$ Hz, 2H).

2.1.4 Синтез підсилювачів дифузії

2.1.4.1 Синтез 1-ізопропілнафталіну

Синтез 1-ізопропілнафталіну (IPN) проводили за наступною схемою:

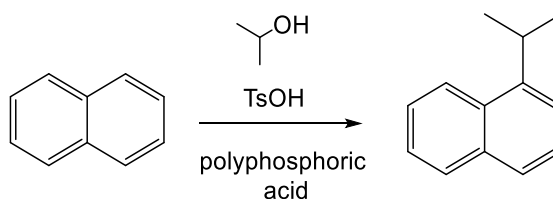


Рисунок 2.7 – Схема синтезу 1-ізопропілнафталіну

У трьохгорлу колбу об'ємом 2 л, оснащену мішалкою, термометром, зворотнім холодильником та крапельною лійкою, засипали 230 г (140 мл) 85 %-ної ортофосфорної кислоти, 10 г (0,05 моль) п-толуолсульфокислоти, і при охолодженні та розмішуванні додавали 170 г (1,2 моль) P_2O_5 і 128 г (1 моль) нафталіну. Температуру доводили до 80 °С і протягом 3 год додавали по краплям 104 мл (1,5 моль) ізопропілового спирту. Реакційну масу, яка має вигляд емульсії, витримували при 75–85 °С не менш ніж 1 год. Після завершення реакції, масу охолоджували, відокремлювали верхній органічний шар, промивали водою, сушили над зневодненим хлоридом кальцію.

Очистку технічного продукту проводили хроматографуванням на оксиді алюмінію.

Вихід – 105 мл (98 %), безбарвна рідина, $T_{\text{кип}} = 245\text{--}250$ °С. Елементний аналіз: розраховано для $C_{16}H_{14}$ (%): С – 93,16; Н – 6,84; знайдено (%): С – 93,02; Н – 6,85. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ 7.99–7.92 (m, 1H), 7.81 (ddt, $J = 17.4$, 7.5, 1.5 Hz, 2H), 7.54–7.46 (m, 1H), 7.46–7.34 (m, 2H), 7.34–7.27 (m, 1H), 3.66 (td, $J = 6.7$, 0.6 Hz, 1H), 1.34 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H).

2.1.4.2 Синтез 4-ізопропіл-1,1'-біфенілу

Синтез 4-ізопропіл-1,1'-біфенілу (IPBP) проводили за наступною схемою:

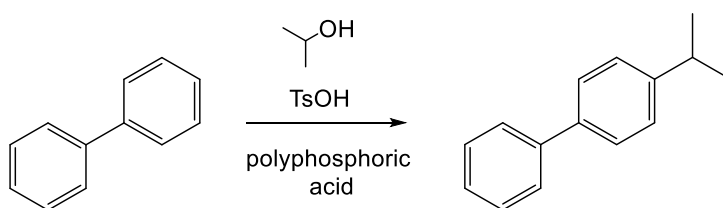


Рисунок 2.8 – Схема синтезу 4-ізопропіл-1,1'-біфенілу

4-Ізопропіл-1,1'-біфеніл. Синтез проводили за методикою наведеною для 1-ізопропілнафталіну, використовуючи як вихідну сировину дифеніл замість нафталіну. Вихід – 80 мл (95 %), безбарвна рідина, $T_{\text{кип}} = 290\text{--}291$ °С. Елементний аналіз: розраховано для $C_{15}H_{16}$ (%): С – 91,78; Н – 8,22; знайдено

(%): C – 91,79; H – 8,27. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.70–7.62 (m, 2H), 7.61–7.53 (m, 2H), 7.52–7.43 (m, 2H), 7.42–7.33 (m, 1H), 7.37–7.27 (m, 2H), 3.00–2.86 (m, 1H), 1.28 (d, J = 6.8 Hz, 6H).

2.2 Методики отримання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів

Зразки ПС отримували методом вільно-радикальної термоініційованої полімеризації стиролу в масі [113].

Підготовка мономеру (стирол). Для подовшення строку зберігання вінілароматичні мономери стабілізують додаванням інгібітору полімеризації. Зазвичай, як інгібітор використовують гідрохінон або *трет*-бутилгідрокатехін. Попри використання інгібітору з часом при тривалому зберіганні у стиролі протікає процес полімеризації, і поступово утворюються олігомери.

Від інгібітору, вологи та можливих забарвлених домішок стирол очищали пропусканням крізь активований оксид алюмінію. Потім для видалення олігомерів переганяли стирол при зниженому тиску при температурі не вище 80 °C [114]. Очищений стирол продували сухим аргонem і зберігали в герметичній тарі з темного скла при температурі від 2 °C до 8 °C не більше трьох діб до використання.

Підготовка ампул (силілірування). Для отримання ПС використовували скляні циліндричні ампули виготовлені з боросилікатного скла марки «Пірекс», діаметром 22 мм, висотою 250 мм. Для зменшення адгезії полістиролу до скла внутрішню поверхню ампули піддавали силіліруванню [115]. Це забезпечує полегшене вилучення зразка сцинтилятора зі скляної ампули, тим самим зменшує кількість пошкоджень поверхні полімеру.

Як силіліруючий розчин використовували суміш диметилдихлорсилану та хлороформ у відношенні 1:5.

Чисті та сухі скляні ампули на 10 % заповнювали силіліруючим розчином, щільно закривали пробкою і залишали на 8 год, періодично їх

збовтуючи. Після чого зливали розчин і промивали ампули 3 рази невеликими порціями хлороформу, 2 рази ізопропіловим спиртом і висушували у сушильній шафі при температурі 90 °С. Безпосередньо перед використанням ампули продували сухим аргоном впродовж 3–5 хв.

2.2.1 Методика отримання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, що активовані 3-гідроксифлавоном та його похідними

У скляні ампули засипали 1–3 мас. % 3-HF (або його похідного) та заливали відповідною кількістю стиролу до загальної маси розчину 5 г. Суміш продували аргоном протягом 10 хв з метою видалення розчиненого кисню, після чого ампули герметично закупорювали та встановлювали у термошафу при 145 °С. При цій температурі зразки витримували протягом 72 год.

За процесом спостерігали візуально.

Після витримки знижували температуру до 90 °С зі швидкістю 5 °С/год, витримували 2 год, і продовжували охолодження з тією ж швидкістю до кімнатної температури.

Після охолодження ампули розбивали і відокремлювали заготовки від скла. Отримані заготовки піддавали механічній обробці – фрезеруванню, шліфовці, поліровці. Розмір готових зразків ПС: діаметр 16 мм, висота 10 мм.

2.2.2 Методика отримання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, що містять зшиваючі агенти та підсилювачі дифузії

У скляні ампули засипали 0,02 мас. % N,N'-азоізобутилонітрилу (AIBN), відповідну кількість ЛД, ЗА та ПД і заливали стиролом до загальної маси розчину 5 г. Суміші продували аргоном протягом 10 хв для видалення розчиненого кисню, після чого ампули герметично закупорювали та встановлювали у термошафу, попередньо розігріту до 70 °С. При цій температурі зразки витримували 24 год. Далі температуру підіймали до 150 °С

зі швидкістю 5°C/год і витримували 48 год. За процесом спостерігали візуально. Після витримки знижували до 80 °C зі швидкістю 5 °C/год, витримували 2 год, і продовжували охолодження з тією ж швидкістю до кімнатної температури.

Після охолодження ампули розбивали й відокремлювали заготовки від скла. Отримані заготовки піддавали механічній обробці – фрезеруванню, шліфовці, поліровці. Розмір готових зразків ПС: діаметр 16 мм, висота 10 мм.

2.2.3 Методика отримання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на основі полісилоксанів

Кожна полімерна композиція складалася з полісилоксанової основи А1–А3, затверджувача В і платиного каталізатора [Pt] (табл. 2.1), а також шифтеру РОРОР і відповідного активатора – РРО, ТВРРО, ТВF-3-НF та ТТВРТ.

У скляні ампули завантажували по 2,8 г полісилоксанової основи А, 0,22 г затверджувача В, 0,003 г (0,1 мас. %) платиного каталізатора [Pt], 0,0015 г (0,05 мас. %) шифтеру РОРОР і 0,03 г (1 мас. %) відповідного активатора. Суміш ретельно перемішували. Зразки встановлювали в ексикатор, до якого підключали вакуумний насос і відкачували повітря. Витримували суміш протягом 1 год при кімнатній температурі і тиску 10–30 мбар (для видалення пухирців повітря). Далі від'єднували вакуумний насос та наповнювали ексикатор аргоном, герметизували, та переставляли у термошафу, в якій витримували впродовж 8 год при температурі 60 °C.

Після витримки зразки охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 10 °C/год та відокремлювали заготовки від скла. Розмір готового зразку ПС: діаметр 20 мм, висота 4 мм.

2.2.4 Методика отримання радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на змішаній основі полістирол-поліфенілметилсилоксан

В ампули завантажували 2 мас. % п-терфенілу, 0,1 мас. % РОРОР, 0,1 мас. % AIBN і 5–35 мас. % поліфенілметилсилоксану (А3) та заливали

очищеним стиролом до загальної маси 5 г. Приготовану суміш збовтували при температурі 55 ± 2 °С до повного розчинення компонентів. Для видалення розчиненого кисню отриманий розчин продували аргоном протягом 10 хв, ампули герметично закупорювали і встановлювали в термошафу при 60 °С.

Режим полімеризації: 24 год – 60 °С, 12 год – 75 °С, 12 год – 95 °С, 12 год – 110 °С, 12 год – 125 °С, 2 год – 140 °С, потім ампулу охолоджували зі швидкістю 10 °С/год до кімнатної температури.

Після охолодження ампули розбивали і відокремлювали заготовки від скла. Отримані заготовки піддавали механічній обробці – фрезеруванню, шліфовці, поліровці. Розмір готових зразків ПС: діаметр 16 мм, висота 10 мм.

2.3 Методи дослідження пластмасових сцинтиляторів

2.3.1 Підтвердження складу та структури синтезованих сполук

Для підтвердження складу та структури синтезованих сполук було використано ЯМР ^1H -спектроскопію та елементний аналіз.

Спектри ЯМР ^1H знімали на установці Varian Mercury VX-400 (США), робоча частота 400 МГц, розчинник – дейтерований диметилсульфоксид ($\text{DMSO-}d_6$), внутрішній стандарт – тетраметилсилан (ТМС).

Елементний аналіз виконано на приладі Elementar Vario L cube (Німеччина).

2.3.2 Вимірювання спектрів збудження та люмінесценції

Вимірювання спектрів збудження та люмінесценції отриманих активаторів та зразків ПС проводили при кімнатній температурі на спектрофлюориметрі Fluoromax-4 (HORIBA, Jobin Ivon Inc.). Спектри збудження та люмінесценції отриманих активаторів вимірювали у толуолі при концентрації 10^{-5} моль/л.

2.3.3 Вимірювання світлового виходу

Для вимірювання світлового виходу ПС була створена спектрометрична установка, в основу роботи якої покладений метод сцинтиляційної спектрометрії гамма- і бета-випромінювання.

Основу спектрометричної установки складає фотоелектронний помножувач (ФЕП) Hamamatsu R1307 та аналого-цифровий перетворювач (АЦП) Lecroy 2249a. ФЕП працював у режимі амплітудного аналізу (з рівномірним дільником). Живлення ФЕП здійснювалося джерелом високої напруги з низьким рівнем шуму (20 мВ/1000 В). Сигнал з анода ФЕП подавався одночасно на вхід формувача часової прив'язки і на лінію затримки. На вимірювальний вхід АЦП подавалися імпульс тривалістю 200 нс, сформований формувачем часової прив'язки, та імпульс після проходження лінії затримки. Вихідний сигнал АЦП подавався на вхід блоку контролера, по сигналу якого відбувався запис коду АЦП в буфер персонального комп'ютера.

Дана методика дозволяє проводити вимірювання світлового виходу зразків ПС у вигляді циліндрів і паралелепіпедів з максимальними розмірами вихідного вікна до 75 мм. Як джерело моноенергетичних електронів з енергією $E_e = 0,975$ кеВ використано радіонуклід ^{207}Bi , який розташовувався на відстані 40 мм від поверхні досліджуваного ПС. Зразок сцинтилятора встановлювали безпосередньо на вхідне вікно ФЕП. Оптичний контакт зразка з вікном ФЕП забезпечувався імерсійною рідиною з показником заломлення $n = 1,5$.

Світловий вихід визначали за положенням максимуму піку амплітудного сцинтиляційного спектру. Відносний світловий вихід зразків ПС встановлювали відповідно до світлового виходу стандартного ПС типу UPS-923A [32].

2.3.4 Вимірювання часових характеристик

ПС відносяться до класу «швидких» сцинтиляторів, оскільки час наростання і час спаду сцинтиляційної спалаху знаходяться в наносекундному діапазоні. Так для пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу UPS-923A час наростання (від 0,1 амплітуди до 0,9 амплітуди) складає 0,9 нс, а час спаду – 3 нс, у той час як для найшвидших неорганічних сцинтиляторів аналогічні характеристики мають значення десятків наносекунд.

Для вимірювання часових параметрів розвитку сцинтиляційного спалаху у діапазоні декількох наносекунд і менше необхідні пристрої, що використовують метод часово-корельованого рахунку. Тільки такі установки дозволяють отримувати необхідну часову роздільну здатність.

Основна проблема для вимірювання часових характеристик сцинтиляційного спалаху зазначеним методом пов'язана з формуванням так званого «стартового імпульсу». При прольоті через зразки ПС міліметрової товщини високоенергетичні електрони не тільки викликають сцинтиляційний спалах, а і зберігають достатньо енергії, щоб створити черенковський сигнал у кварцовій або поліметилметакрилатній підкладці. Саме черенковський сигнал і використовується в установці для вимірювання часових характеристик ПС як стартовий імпульс.

Вимірювання часових характеристик було організоване наступним чином. Високоенергетичні конверсійні електрони джерела ^{90}Sr з максимальною енергією 2,4 МеВ формують сцинтиляційний спалах у зразку ПС товщиною близько 1 мм. Сцинтиляційний спалах реєструється швидким ФЕП Hamamatsu R9800 (фронт наростання 0,9 нс, розкид часів прольоту 270 пс). При проходженні крізь зразок ПС електрони втрачають тільки незначну частину енергії (на рівні 10–25 %). Інша частина енергії йде на формування імпульсу черенковського випромінювання в циліндричній кварцовій підкладці, який теж реєструється швидким ФЕП Hamamatsu R9800 і служить для формування стартового імпульсу. Сигнал від зразка ПС також служить для формування стопового імпульсу. Відношення стопових сигналів до стартових під час

вимірювання не перевищувало 2 %. Форми сцинтиляційних імпульсів у цифровій формі записувалися в пам'ять осцилографа, потім визначався часовий інтервал між стартовим і стоповим імпульсом і здійснюється часова прив'язка на половині висоти кожного імпульсу. Після цього записується форма сцинтиляційного імпульсу з часовою прив'язкою.

Якщо замість ПС використовувати в установці пластинку несцинтиляційного поліметилметакрилату, який може створювати тільки черенковський імпульс, то установку можна відкалібрувати і визначити її часову роздільність.

Із результатів підгонки експериментальної кривої функцією Гауса випливає, що напівширина апаратної функції не перевищує 490 пс, σ складає 210 пс і таким чином час наростання імпульсу від рівня 0,1 до 0,9 дорівнює 350 пс. Такі апаратні показники дають можливість проводити прямі вимірювання часових характеристик сцинтиляційного спалаху з часом наростання більш 400 пс без врахування апаратної роздільної здатності.

2.3.5 Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість (HV) вимірювалась за методом Віккерса за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3 з чотиригранною алмазною пірамідою.

Вимірювання мікротвердості проводились при кімнатній температурі. Часи навантаження, витримки під навантаженням і зняття навантаження для серій вимірювань наведених у розділі 4 дорівнювали 10 с, для інших розділів – 20 с.

Значення HV (МПа) розраховували за наступними формулами [116]:

1) для квадратних відбитків:

$$HV = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin^{\alpha}/2}{d^2} = \frac{1,854 \cdot P}{d^2} = \frac{9,8 \cdot 1854 \cdot P}{d^2}, \quad (2.1)$$

2) для ромбовидних відбитків:

$$HV = \frac{1854 \cdot P}{d_{min} d_{max}}, \quad (2.2)$$

де P – навантаження на індентор, МПа;

F – площа бокової поверхні відбитку, мм²;

α – кут на вершині алмазної піраміди (136°);

d – діагональ відбитку, мм;

$d_{\min}$ і $d_{\max}$ – мінімальна і максимальна діагоналі відбитку, мм.

Для серії зразків, описаних у розділі 4, вимірювання проводили при навантаженні 31 г, у інших розділах – 60 г.

2.3.6 Опромінення зразків

Опромінення зразків ПС проводилося на базі Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» (ННЦ ХФТІ) та Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (ХНУ).

У ННЦ ХФТІ опромінення зразків проводилося на лінійному прискорювачі LUE-40. Енергія електронів – 41,2 МеВ, потужність дози – 135 ± 9 Гр/с [117]. Далі в роботі у випадку опромінення ПС на лінійному прискорювачі разом з дозою опромінення буде вказана примітка (LUE-40). У результаті опромінення ПС набувають наведеної радіоактивності. Безпосередньо після опромінення потужність випромінювання від зразків перевищує 1500–2000 мкЗв/год (потужність за якої дозволяється виносити зразки без спеціального устаткування становить 0,3 мкЗв/год). Активність визначається накопиченням ізотопу ^{11}C , період напіврозпаду якого становить близько 20 хв. Тобто, проводити вимірювання у лабораторних умовах можна лише через 6–7 год після опромінення. Зважаючи на це вимірювання світлового виходу після опромінення проводилося наступного дня.

У ХНУ опромінення зразків ПС проводилося в полі випромінювання джерела ^{60}Co потужністю дози 50 рентген/хв у повітряному середовищі. Вимірювання світлового виходу зразків проводили відразу після опромінення. Далі в роботі у випадку опромінення ПС джерелом ^{60}Co разом з дозою опромінення буде вказана примітка (^{60}Co).

2.3.7 Визначення радіаційної стійкості

Для характеристики величини радіаційної стійкості ПС у літературі зазвичай використовується відношення світлового виходу, виміряного відразу після опромінення ПС (L) та неопроміненого ПС (L_0), тобто L/L_0 . При цьому різні автори використовують різні дози опромінення та зразки ПС різної форми. Тому для більш коректного порівняння величин радіаційної стійкості ПС, отриманих різними авторами, зручніше використовувати дозу половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$, Мрад), яка не залежить від дози опромінення і може бути розрахована, якщо відомо значення L/L_0 і доза опромінення [118]. $D_{1/2}$ – це доза іонізуючого випромінювання після опромінення якою значення світлового виходу ПС знижується в 2 рази:

$$L = L_0 \times \exp(-\alpha D), \quad (2.3)$$

де L та L_0 – світловий вихід зразка ПС до та після опромінення,

α – константа деградації (Мрад⁻¹, кГр⁻¹),

D – доза опромінення (Мрад, кГр).

Оскільки доза половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ визначається при $L/L_0 = 1/2$, тому з рівняння виходить:

$$D_{1/2} = (\ln 2)/\alpha. \quad (2.4)$$

Значення константи деградації α розраховується шляхом апроксимації експериментальних даних, виходячи з формули 2.3:

$$\alpha = \ln(L_0/L)/D.$$

Саме доза половинного ослаблення світлового виходу використана у даній роботі, як параметр, що характеризує радіаційну стійкість матеріалу.

Слід зазначити, що при опроміненні у присутності кисню полімерна композиція зазнає більших радіаційних пошкоджень, ніж за відсутності кисню. При низькій інтенсивності опромінення (як у випадку ^{60}Co) ПС зазнають більшої шкоди, ніж у випадку опромінення з високою інтенсивністю (як у випадку з високоенергетичними електронами), оскільки та ж сама доза набирається більш довгий час за який кисень, що міститься у повітрі, встигає дифундувати у глибок зразка. Тому при однаковій поглиненій дозі при інтенсивному опроміненні розраховане значення $D_{1/2}$ буде вище, ніж у випадку низькоінтенсивного опромінення. Зважаючи на це, коректне порівняння радіаційної стійкості матеріалів за параметром $D_{1/2}$ може бути лише при збігу умов опромінення зразків, в іншому випадку необхідно враховувати особливості радіаційного пошкодження матеріалу при різних типах та умовах опромінення.

Висновки до розділу 2

Синтезовано активатори для радіаційностійких ПС. Досліджено їх розчинність у полістирольній та полісилоксанових матрицях.

Відпрацьовано умови отримання сцинтиляційних композицій на основі полістиролу та полісилоксану, що містять синтезовані активатори. Підібрано оптимальні режими полімеризації радіаційностійких ПС.

Створено нові радіаційностійкі ПС з використанням активаторів з великим зсувом Стоксу, посилювачів дифузії та зшиваючих агентів, а також з застосуванням полісилоксанових основ. Досліджено їх сцинтиляційні та фізико-механічні властивості.

РОЗДІЛ 3

ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ

ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА ЗА РАХУНОК

ВИКОРИСТАННЯ АКТИВАТОРІВ З ВЕЛИКИМ ЗСУВОМ СТОКСУ

Як зазначено у розділі 1, основною причиною зниження світлового виходу ПС на основі PSt та PVT під дією іонізуючого випромінювання є утворення продуктів радіолізу (пасток енергії), які ефективно поглинають світло на довжині хвилі від 300 нм до 480 нм, тобто в області випромінювання більшості люмінесцентних добавок, що використовуються для активації полімерної основи ПС [43]. Тому одним із шляхів підвищення радіаційної стійкості ПС є застосування ЛД, смуга випромінювання яких розташована в більш довгохвильовому діапазоні (поза смугою поглинання продуктів радіолізу). Найбільш ефективним способом реалізації цієї ідеї є використання люмінофорів з великим зсувом Стоксу. Одним із таких люмінофорів є 3-гідроксифлавіон (табл. 3.1), який використовується для отримання радіаційностійких ПС [41].

3.1 Пластмасові сцинтилятори з алкіл- та арилпохідними 3-гідроксифлавіону

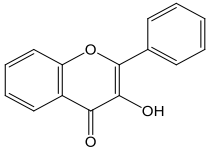
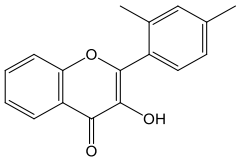
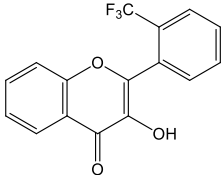
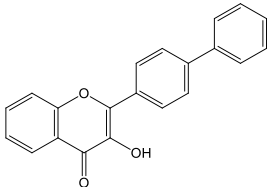
У роботах [41, 43] двокомпонентні ПС на основі полістиролу, що містить 3-NF як активатор, продемонстрували вищу радіаційну стійкість порівняно з трикомпонентними ПС на основі полістиролу, що містить 3-NF як шифтер і р-ТР як активатор. Для усунення впливу продуктів радіолізу 3-NF краще використовувати як активатор, ніж як шифтер. Проте 3-NF є недостатньо ефективним активатором, оскільки його максимум смуги поглинання припадає на довжину хвилі 360 нм і лише частково перекривається смугою випромінювання полістиролу з максимумом на 285 нм. Цей факт і відносно малий квантовий вихід 3-NF (близько 40 %) призводять до зниження світлового

виходу ПС з 3-НФ відносно трикомпонентного пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу, що містить 3-НФ як шифтер і р-ТР як активатор. Тому для створення ефективної радіаційностійкої сцинтиляційної композиції необхідно знайти найбільш вдалу конфігурацію складу ПС. До того ж актуальним є оцінити вплив модифікації молекул активатора на характеристики ПС.

З цією метою було досліджено двокомпонентні та трикомпонентні ПС на основі полістиролу з рядом алкіл- та арилпохідних 3-НФ для підвищення, перш за все, радіаційної стійкості та світлового виходу отриманих сцинтиляційних полімерних композицій.

Методики синтезу алкіл- та арилпохідних 3-НФ наведено у розділі 2. У табл. 3.1 представлено умовні позначення, структурні формули та назви 3-НФ та його похідних.

Таблиця 3.1 – Умовні позначення, структурні формули та назви алкіл- та арилпохідних 3-гідроксифлавонон

Умовні позначення	Структурна формула	Назва
3-гідроксифлавонон, 3-НФ		3-гідрокси-2-феніл-4Н-хромен-4-он
2',4'DM-3НФ		2-(2,4-диметилфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
2'F ₃ C-3НФ		3-гідрокси-2-(2-(трифтор-метил)феніл)-4Н-хромен-4-он
4'Ph-3НФ		2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он

Як згадувалось вище, молекули 3-NF мають особливість – наявність великого зсуву Стокса за рахунок переносу протону у збудженому стані. Максимум смуги поглинання 3-NF знаходиться в області 350 нм, у той же час смуга люмінесценції має максимум при 530 нм. Введення до складу молекули 3-NF різних замісників здатне приводити до зміни її спектрально-люмінесцентних властивостей.

Як уже зазначалося, похідні 3-NF можна використовувати у складі ПС або як активатор, для цього основна смуга збудження повинна збігатися зі смугою люмінесценції полістиролу, або як шифтер, у цьому випадку їх смуга збудження повинна збігатися з максимум смуги люмінесценції активатора. Традиційно як активатор ПС використовують р-ТР з максимумом випромінювання 360 нм.

На рис. 3.1 а наведено спектри збудження отриманих похідних 3-NF. Вимірювання проводили в розчині толуолу при концентрації 10^{-5} моль/л, довжині хвилі спостереження 530 нм, що відповідає смузі люмінесценції досліджуваних сполук. З рисунку видно, що шляхом модифікації молекул 3-NF можна змінити ширину смуги збудження від вузького піку (сполука 2'F₃C-3NF) до значного його розширення (сполука 4'Ph-3NF). Спектри збудження показують, що найширшу смугу збудження має сполука 4'Ph-3NF, яка найкраще підходить для використання як активатора ПС на основі полістиролу.

На рис. 3.1 б показано спектри люмінесценції 3-NF та його похідних. Можна побачити, що смуга люмінесценції 3-NF при модифікації істотно не змінюється. Максимум смуги люмінесценції зміщується в довгохвильовий діапазон на 20 нм лише при введенні фенільного замісника (тобто замісника, який розширює спряжену π -електронну систему молекули) у випадку сполуки 4'Ph-3NF. В інших випадках спектр люмінесценції залишається практично незмінним.

З використанням 3-NF та його похідних як активаторів та шифтерів було отримано ряд ПС на основі полістиролу.

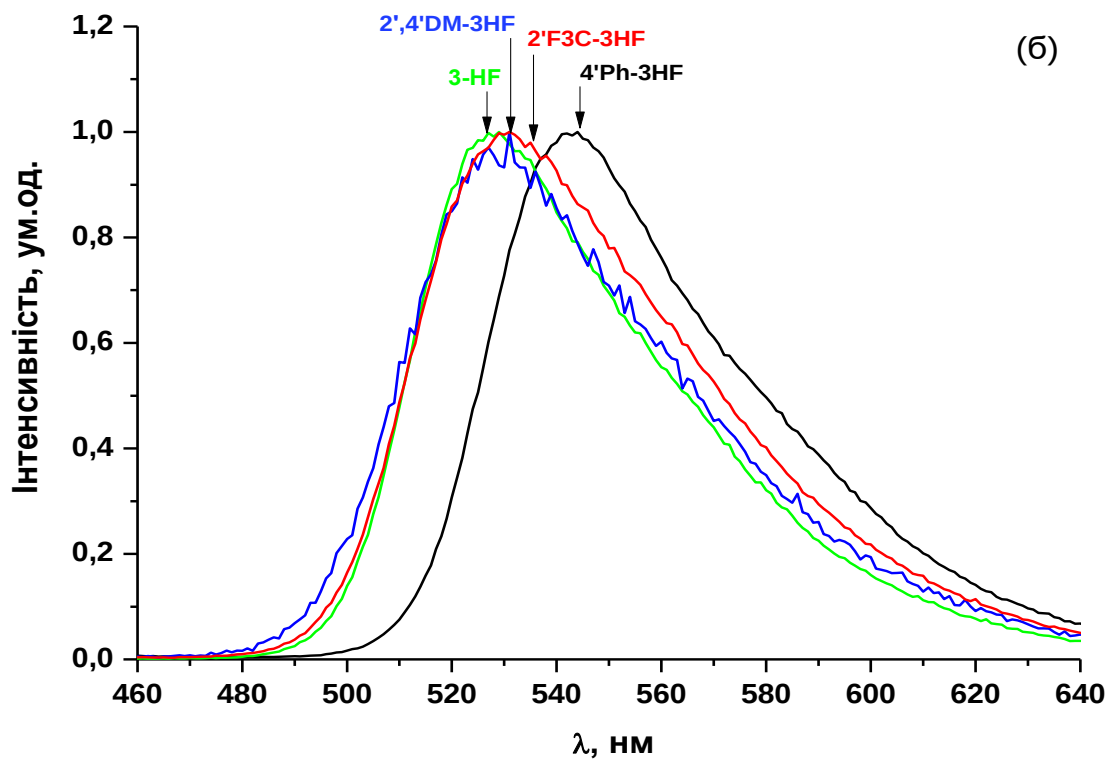
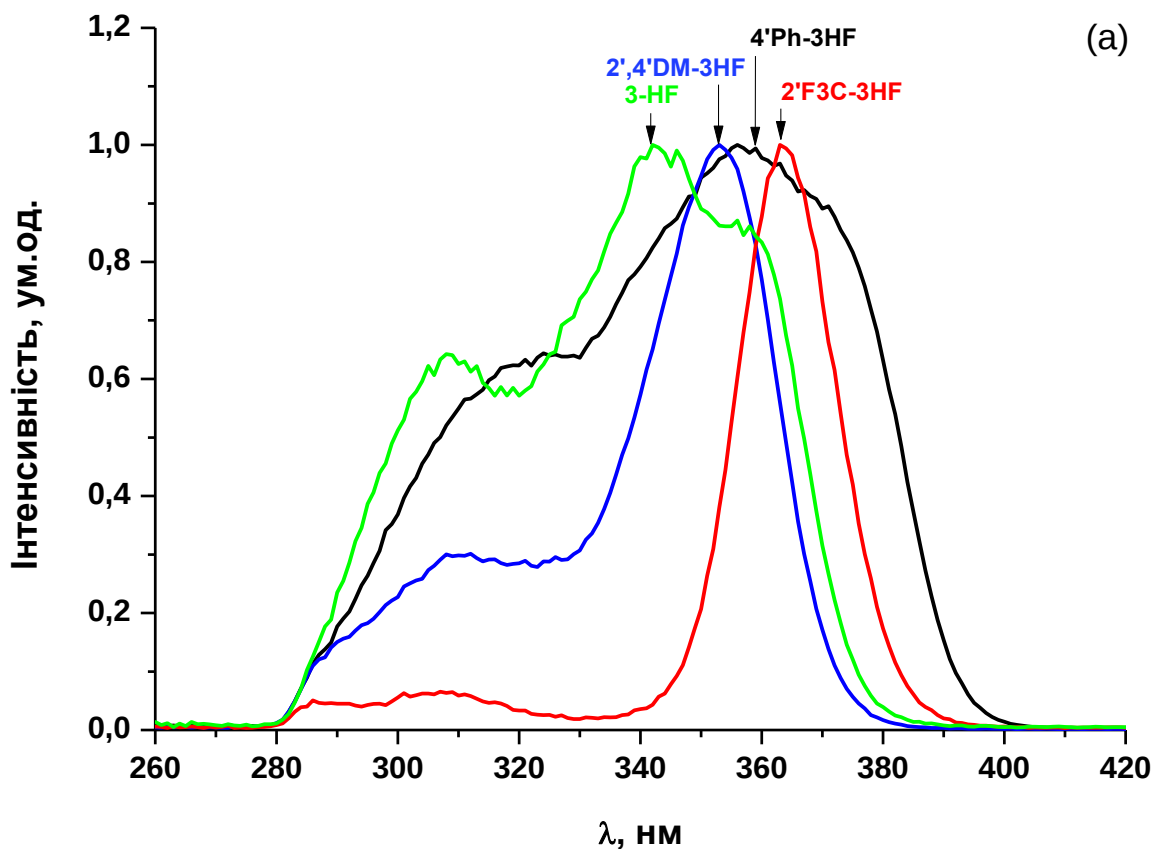


Рисунок 3.1 – Спектри збудження та люмінесценції молекул 3-НФ та його похідних в толуолі (концентрація 10^{-5} моль/л, довжина хвилі спостереження – 530 нм, довжина хвилі збудження – 360 нм)

У табл. 3.2 наведені склади досліджуваних ПС та їх відносні світлові виходи до (L_0) і після опромінення дозою 3,3 Мрад (L) (^{60}Co), а також розрахована доза $D_{1/2}$. На рис. 3.2 показані амплітудно-сцинтиляційні спектри отриманих ПС.

Таблиця 3.2 – Склад ПС, що містять 3-гідроксифлавіон та його похідні, їх відносні світлові виходи до (L_0) та після (L) опромінення дозою 3,3 Мрад (^{60}Co), доза половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$)

Номер зразка	Склад ПС на основі полістиролу, мас. %	L_0 , %	L , %	$D_{1/2}$, Мрад
1214	2 3-HF	32	23	7,2
1227	2 2',4'DM-3HF	23,5	14,5	4,3
1229	2 2'F ₃ C-3HF	20	14,5	6,5
1231	2 4'Ph-3HF	34	27,5	9,8
1214-1	2 p-TP + 0,05 3-HF	28	19	5,4
1227-1	2 p-TP + 0,05 2',4'DM-3HF	28	13,5	2,9
1229-1	2 p-TP + 0,05 2'F ₃ C-3HF	28	19,5	5,7
1231-1	2 p-TP + 0,05 4'Ph-3HF	29	21	6,9
UPS-923A	2 p-TP + 0,02 POPOP	100	47	2,8

Аналізуючи отримані значення світлового виходу, слід враховувати той факт, що максимальна чутливість ФЕП знаходиться в області 420 нм, тоді як максимальна люмінесценція похідних 3-HF лежить у діапазоні 530–550 нм. У цьому діапазоні довжин хвиль чутливість ФЕП вдвічі нижча (рис. 3.3), що пропорційно відображається на фактично виміряному значенні світлового виходу. З рис. 3.2 видно, що світловий вихід у ПС з активатором 4'Ph-3HF більший, ніж у ПС з немодифікованим 3-HF (табл. 3.2, зразки 1231 та 1214). Цей результат є певною мірою передбачуваним, оскільки похідна 4'Ph-3HF має найширший спектр збудження (рис. 3.1).

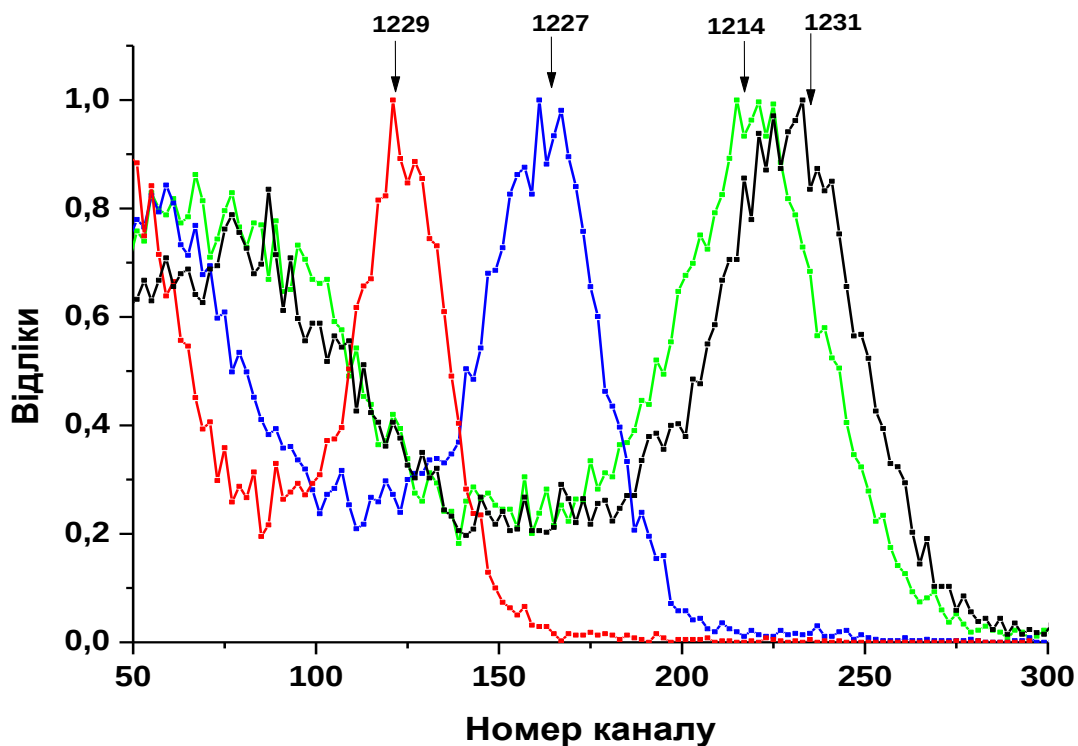


Рисунок 3.2 – Амплітудні сцинтиляційні спектри ПС з 2 мас. % 3-НФ та його похідних (джерело ^{207}Bi , табл. 3.2, зразки 1214, 1227, 1229, 1231)

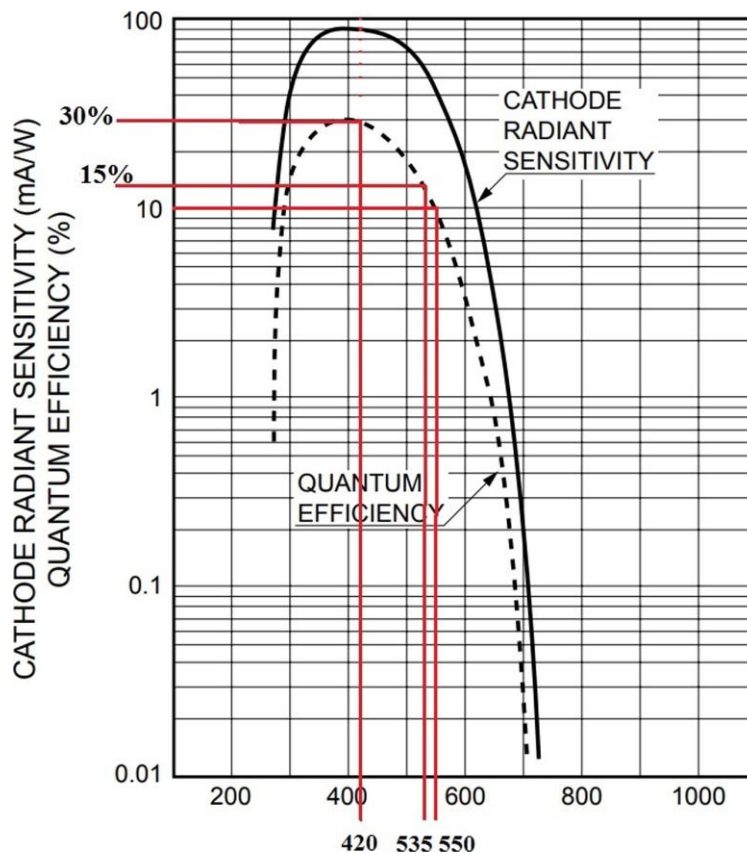


Рисунок 3.3 – Чутливість ФЕП Hamamatsu R1307 [119]

З даних табл. 3.2 видно, що усі досліджені двокомпонентні ПС (зразки 1214, 1227, 1229, 1231), в яких 3-NF та його похідні використані як активатори, демонструють кращу радіаційну стійкість порівняно з трикомпонентними ПС (зразки 1214-1, 1227-1, 1229-1, 1231-1) та стандартним ПС UPS-923A. Найвищі значення світлового виходу та радіаційної стійкості має ПС, що містить 2 мас. % 4'Ph-3NF (зразок 1231).

Отже, проведені дослідження [1, 10] продемонстрували, що використання похідних 3-NF дозволяє підвищити параметри ПС.

Також отримані результати підтвердили, що для поліпшення властивостей ПС краще використовувати молекули похідних 3-гідроксифлавону як активатор, ніж як шифтер.

3.2 Пластмасові сцинтилятори з фторпохідними 3-гідроксифлавону

Як відомо, радіаційна деградація ПС є тривалим процесом, який залежить від ряду факторів: інтенсивність іонізуючого випромінювання, природа полімерної матриці, концентрація люмінесцентних добавок і наявність домішок. Для традиційних ПС важливим фактором деградації сцинтиляційних характеристик є утворення пасток енергії збудження в наслідок пошкодження самої полімерної основи. Але у випадку коли вдається оминати ці пастки за рахунок великого зсуву Стокса активатора, одним із важливих факторів, що впливають на радіаційну стійкість ПС, стає радіаційна стійкість самих активуючих добавок.

Властивості активаторів визначаються їх хімічною будовою, і оскільки люмінофори безумовно взаємодіють з полімерною матрицею, структура їх молекул повинна забезпечувати інертність по відношенню до низки деструктивних реакцій, що виникають у даному середовищі під впливом іонізуючого випромінювання.

У реальних умовах одночасна дія декількох факторів часто створює передумови для складного перебігу ряду фотохімічних реакцій, що не дає

можливості провести детальний аналіз процесу деструкції сцинтиляційної добавки. З цієї причини досить важко інтерпретувати експериментальний матеріал і виявити безпосередній вплив хімічної будови на радіаційну стійкість люмінесцентних добавок. Але якщо припустити, що процеси фотодеструкції органічних барвників, що відбуваються під дією квантів світла ультрафіолетового та видимого діапазонів, і процеси радіаційної деструкції багато в чому тотожні, слід зупинитися на закономірностях будови молекул барвника, що визначають їх високу світлостійкість.

Основним чинником, що сприяє підвищенню світлостійкості молекул, є відсутність в їх структурі електронодонорних замісників (наприклад, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), і навпаки наявність електроноакцепторних груп ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) [120].

Починаючи з 30-х років ХХ ст. проблему підвищення світлостійкості органічних барвників почали успішно вирішувати шляхом введення в їх молекули атома фтору, як найбільш електронегативного елемента. Існує багато робіт, в яких розглянуто вплив атомів фтору на властивості органічних барвників. Наприклад, безпосереднє заміщення атомів водню атомами фтору в ароматичному ядрі часто призводить до змін властивостей цих сполук. Це в значній мірі обумовлено високою електронегативністю і малим Ван-дер-Ваальсовим радіусом атома фтору. Так, при послідовному заміщенні атомів водню на атоми фтору молекулярна маса сполук збільшується, але температури плавлення і кипіння майже не змінюється. Більш того, у багатьох сполук фтору з'являється летючість і здатність до сублімації. Це пояснюється слабкістю міжмолекулярних зв'язків фтору, що визначаються в основному Ван-дер-Ваальсовими силами, а не диполь-дипольною взаємодією. Цим також пояснюється те, що при введенні атомів фтору у молекулу органічної сполуки відбувається підвищення її ліпофільності, тобто спорідненості до мастил. Подібні властивості спостерігаються також і у хлоровмісних барвниках, однак у фторовмісних сполуках ці властивості виражені значно сильніше.

На практиці при наведеному синтезі молекул барвників і люмінофорів для підвищення світлостійкості в них завжди вводять електроноакцепторні групи. Однак, оскільки замісники типу нітрогрупи впливають на розподіл електронів у системі подвійних зв'язків, відповідальної за колір, доводиться в якійсь мірі жертвувати яскравістю забарвлення. З цієї точки зору атом фтору як замісник проявляє сильний *-I*-ефект, що поширюється через σ -зв'язки, але майже не проявляє *-M*-ефекту по відношенню до електронів π -зв'язків. У цьому відношенні він істотно відрізняється від таких замісників, як нітрогрупи, ціаногрупи, групи $-\text{COR}$ або $-\text{SO}_2\text{R}$, які впливають на подвійні зв'язки та виявляють сильний електроноакцепторний ефект [121].

Також досліджувався ефект введення атома фтору у структуру азобарвників [122], кумаринових барвників [123], антрахінонових барвників [124], похідних перилентетракарбонової кислоти [125] та інших.

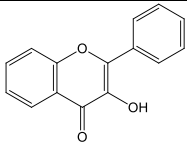
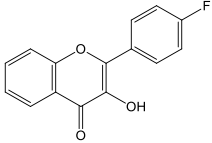
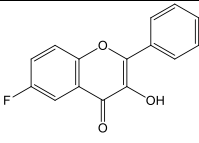
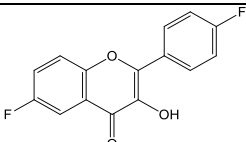
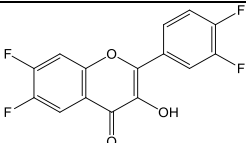
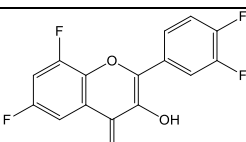
У багатьох випадках введення атомів фтору, крім збільшення світлостійкості, призводить також до збільшення квантового виходу люмінесцентних барвників, наприклад флуоресцеїну [126], 4,4'-дифтор-4-бор-3а,4а-діаза-*s*-індацену [127], ціанінових барвників, що використовуються у медичних та біологічних дослідженнях [128, 129].

Отже, на підставі вище викладеного актуальною є розроблення радіаційностійкого ПС на основі полістиролу, який активований фторпохідними 3-НФ.

3.2.1 Пластмасові сцинтилятори з похідними 3-гідроксифлаону, що містять у своєму складі від одного до чотирьох атомів фтору

Синтезовано фторпохідні 3-НФ з різним числом атомів фтору, як у хроменовому фрагменті, так і у фенільній частині молекули. Структурні формули, назви та умовні позначення отриманих сполук представлені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Умовні позначення, формули і назви фторпохідних 3-НФ

Умовне позначення	Структурна формула	Назва
3-НФ		3-гідрокси-2-феніл-4Н-хромен-4-он
4'F-3НФ		2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6F-3НФ		6-фтор-3-гідрокси-2-феніл-4Н-хромен-4-он
6F4'F-3НФ		6-фтор-2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,7DF-3',4'DF-3НФ		6,7-дифтор-2-(3,4-дифторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,8DF-3',4'DF-3НФ		6,8-дифтор-2-(3,4-дифторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он

Вивчено вплив заміщення атомів водню на атоми фтору у молекулі 3-НФ на спектрально-люмінесцентні характеристики нових активаторів. На рис. 3.4 наведені спектри збудження (а) та люмінесценції (б) молекули 3-НФ та її фторпохідних у розчині толуолу. З рис. 3.4 б видно, що заміщення одного або двох атомів водню фтором у молекулі 3-НФ практично не впливає на характер спектрів її люмінесценції. Максимум спектру люмінесценції починає дещо зміщуватися в довгохвильову область тільки після заміни чотирьох атомів водню фтором. Отже, положення основного максимуму люмінесценції в районі 530 нм фторпохідних 3-НФ, як і у незаміщених молекул, забезпечує зменшення втрат енергії збудження на пастках, утворених при опроміненні полістиролу.

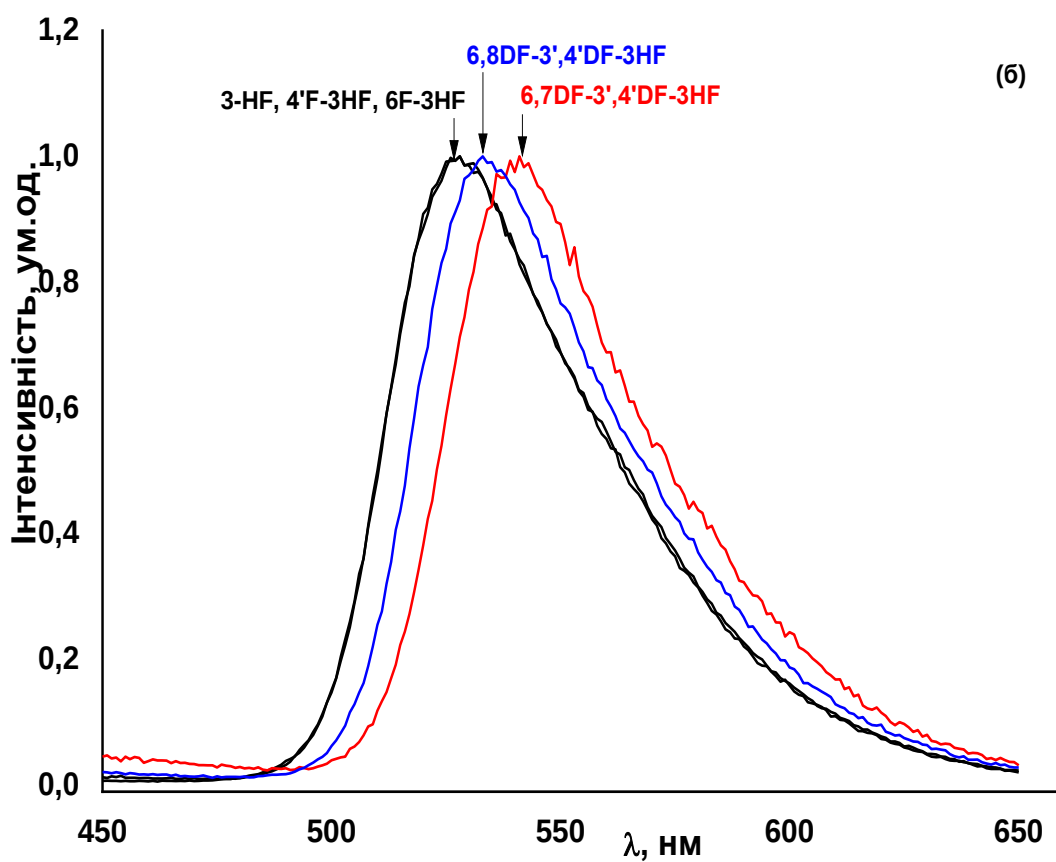
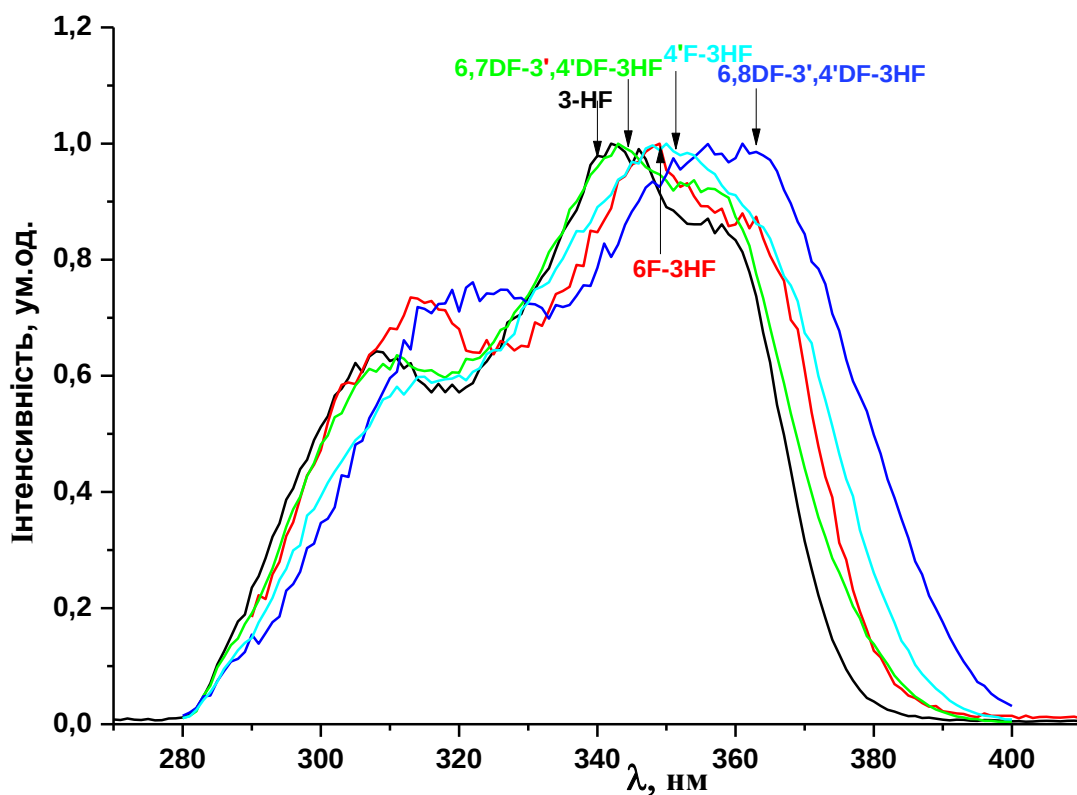


Рисунок 3.4 – Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) молекул 3-НФ та його похідних у розчині толуолу (концентрація сполук – 10^{-5} моль/л)

Фторпохідні 3-HF використовували як активатор полістирольної основи ПС. Було отримано ряд ПС з концентрацією відповідного активатора 2 мас. %. Для визначення радіаційної стійкості зразків ПС було проведено вимірювання їх відносного світлового виходу до і після опромінення дозою 8 Мрад (LUE-40) (рис. 3.5).

У табл. 3.4 представлені склади ПС, їх світловий вихід до та після опромінення дозою 8 Мрад, а також значення $D_{1/2}$.

Таблиця 3.4 – Склад ПС, що містять 3-HF та його фторпохідних, їх відносний світловий вихід (L_0) до та після (L) опромінення дозою 8 Мрад (LUE), доза половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$)

Номер зразка	Склад ПС на основі полістиролу, мас. %	L_0 , %	L , %	$D_{1/2}$, Мрад
1214	2 3-HF	31,5	20,3	12,6
1272	2 4'F-3HF	30,6	20,9	14,5
1278	2 6F-3HF	31,5	21,4	14,3
1280	2 6F4'F-3HF	30,4	21,4	15,8
1301	2 6,7DF-3',4'DF-3HF	28,0	21,4	20,6
1309	2 6,8DF-3',4'DF-3HF	20,9	16,1	21,3
UPS-923A	2 p-TP + 0,02 POPOP	100	-	-

З отриманих даних видно, що нові сцинтиляційні полімерні склади демонструють більш високу радіаційну стійкість у порівнянні з ПС, в якому як активатор використаний незаміщений 3-HF (табл. 3.4, 1214). Заміна водню атомами фтору в молекулах 3-HF призводить до підвищення радіаційної стійкості активованих ними ПС. Залежно від положення та кількості атомів фтору в молекулі 3-HF вдалося досягти збільшення радіаційної стійкості сцинтиляційного матеріалу в межах від 15 % до 69 % (з 12,6 Мрад до 21,3 Мрад).

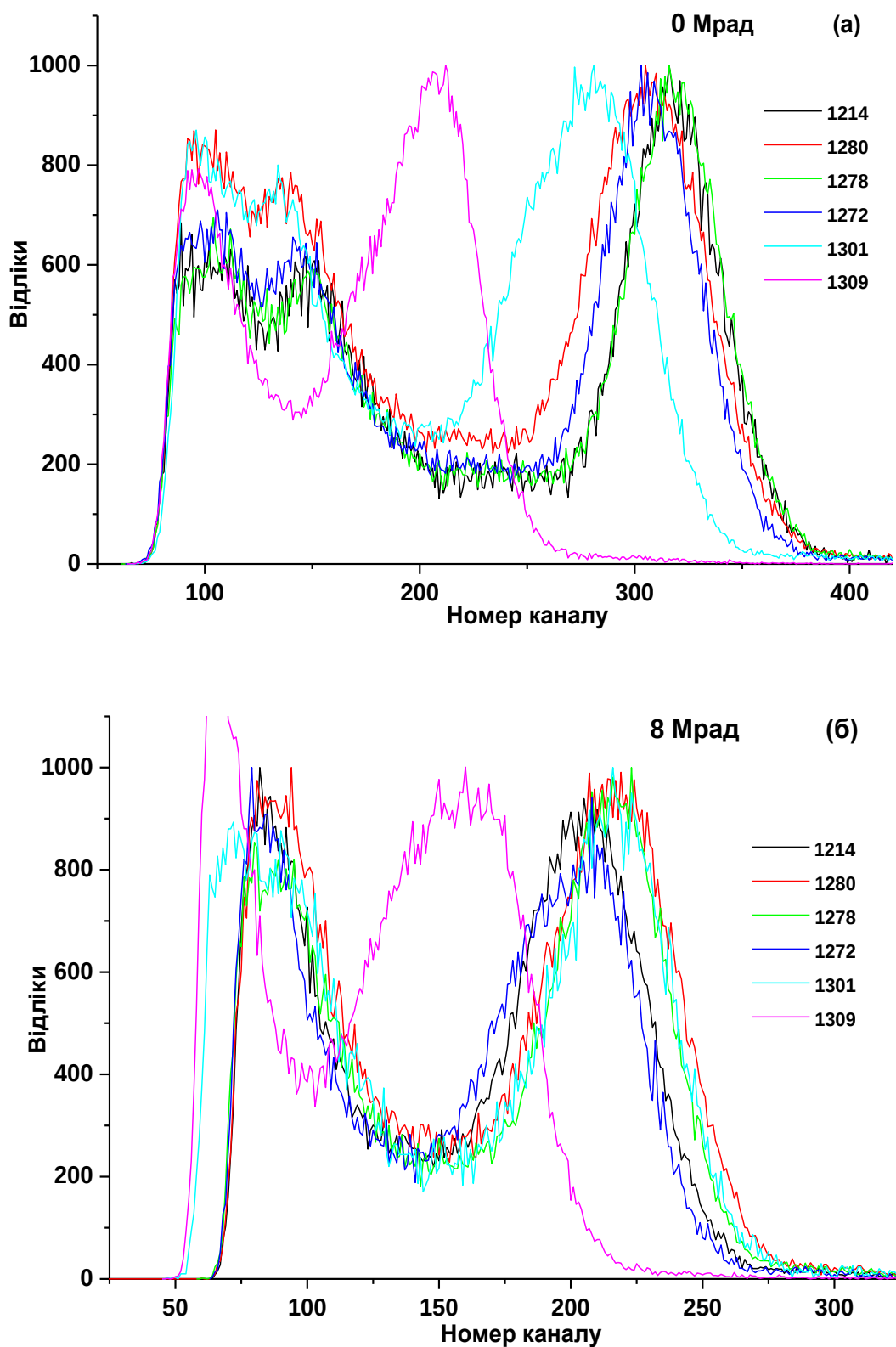


Рисунок 3.5 – Амплітудні сцинтиляційні спектри ПС на основі полістиролу, що містять 2 мас. % 3-НФ та його фторпохідних, до (а) та після (б) опромінення дозою 8 Мрад

Також було проведено дослідження часових характеристик одержаних сцинтиляторів, яке показало, що вони мають практично однаковий час наростання сцинтиляційного імпульсу, що становить 0,9 нс (рис. 3.6). Таке значення є типовим для ПС на полістирольній основі, оскільки воно в основному пов'язане з часом розсмоктування зарядів у треку, створеному при прольоті високоенергетичної частки.

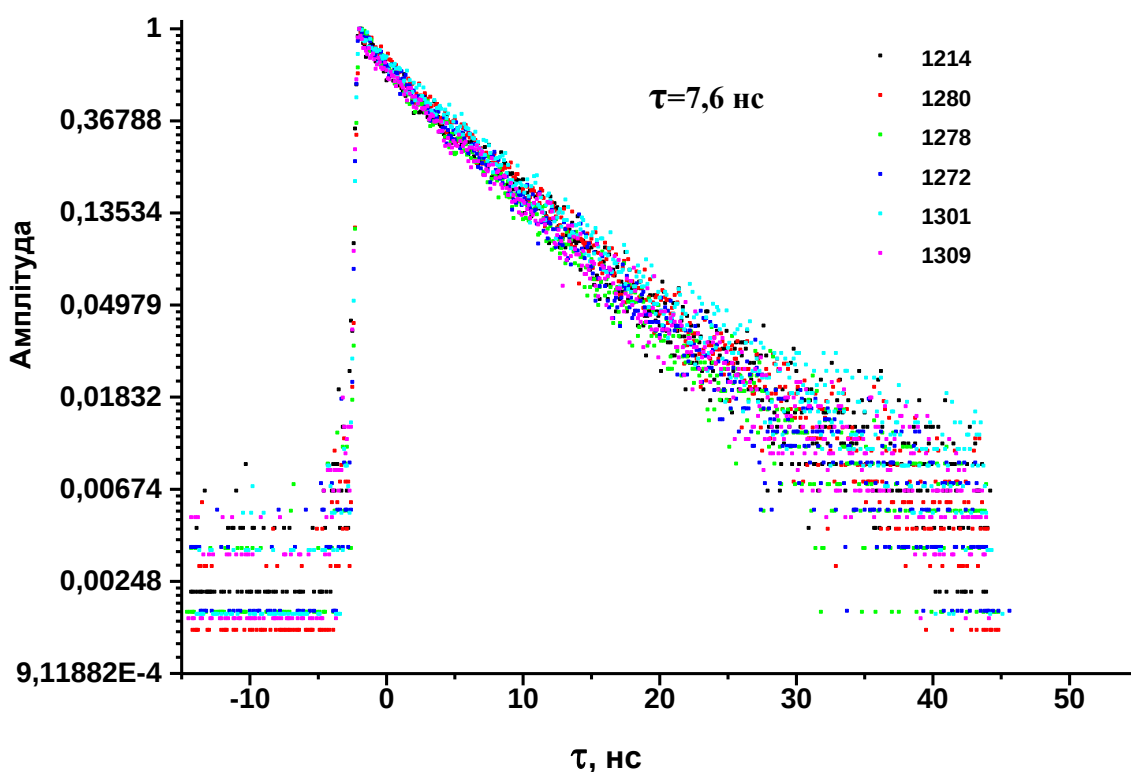


Рисунок 3.6 – Криві загасання сцинтиляційного спалаху ПС, що містять фторпохідні 3-NF

Як видно із рис. 3.6 модифікація молекули 3-NF не призводить до зміни часу загасання сцинтиляційного імпульсу, значення якого становить 7,6 нс. Слід зазначити, що спектри загасання молекул активатора не зазнавали змін і після опромінення дозою 8 Мрад. Вони і після опромінення зберігають експоненційний характер і числове значення. Це свідчить про відсутність безвипромінювального гасіння люмінесценції молекул активатора на пастках, що утворюються під час опромінення.

Отже, показано, що заміна водню атомами фтору в молекулах 3-NF призводить до підвищення радіаційної стійкості ПС, де ці сполуки використано як активатори [2, 3, 10, 11, 23]. Залежно від положення та кількості атомів фтору в молекулі 3-NF вдалося досягти збільшення радіаційної стійкості ПС до $D_{1/2} = 21,3$ Мрад.

3.2.2 Пластмасові сцинтилятори з *трет*-бутилфторпохідними 3-гідроксифлавону

Раніше вже згадувались роботи в яких показано, що підвищення концентрації активатора в полімерній основі ПС приводить до підвищення порогу радіаційної стійкості [39]. Тому актуально перевірити можливість збільшення радіаційної стійкості ПС, активованого 3-NF, за рахунок збільшення його концентрації. Але розчинність 3-NF і його похідних у полістиролі зазвичай не перевищує 1,5–2 мас. % [130], що обмежує подальше поліпшення властивостей ПС. Тому доцільним є розглянути способи підвищення розчинності молекул активатора в основі ПС.

Недостатня розчинність багатьох органічних люмінофорів є серйозним обмежуючим фактором при їх використанні як сцинтиляційних добавок. Так, велике число потенційних люмінофорів різних класів з високим квантовим виходом можуть давати насичені розчини в сцинтиляційних композиціях у концентраціях значно нижче оптимальної. На сьогоднішній день не існує повного теоретичного пояснення розчинності органічних сполук в органічних середовищах, яке враховувало б, крім енергетики, також і зміну ентропії під час процесу розчинення. На практиці частіше користуються простими емпіричними правилами, які дозволяють впливати на розчинність шляхом структурних модифікацій у даному класі сполук. Так, розчинність органічних сполук у неполярних вуглеводневих розчинниках можна збільшити, наприклад, замінивши один або кілька атомів водню у відповідних положеннях на розгалужені аліфатичні замісники.

Структурна модифікація молекул активаторів ПС була раніше досліджена в роботах [131, 132]. Підвищення розчинності молекул активатора в полістирольній основі ПС досягали шляхом модифікації їх структури за рахунок введення алкільних замісників різної довжини, що істотно не впливає на спектрально-люмінесцентні характеристики активатора [131].

У роботі [132] вивчено вплив алкільних замісників на розчинність і сцинтиляційні характеристики відомих сцинтиляторів – бензоксазолітїофену (BOT), 1,3,4-оксадіазол і PBD. Показано, що введення двох і більше метильних груп у молекулу BOT знижує її розчинність. У той же час, розчинність різко зростає при введенні розгалужених алкілів, таких як ізопропілової і особливо *трет*-бутильної групи. Наприклад, *ди-трет*-бутил-заміщений бензоксазолітїофен, відомий як сцинтилятор BBOT, у 12 разів більш розчинний у толуолі, ніж незаміщена сполука. При цьому введення алкільних груп призводить до очікуваних незначних батохромних зсувів. Аналогічні ефекти спостерігаються у *трет*-бутил-1,3,4-оксадіазолу і бутил-PBD. Останній має у 8 разів більшу розчинність, ніж вихідний PBD, і є однією з кращих первинних добавок у сцинтиляційні композиції.

Автори [133] навели результати вимірювання відносних виходів сцинтиляції кількох складів, в які входили як немодифіковані, так і модифіковані сцинтиляційні добавки – диалкілоксипаракватерфеніл, 2,5-дифенілоксазол (PPO) та інші. Результати корелювали зі здатністю молекул вступати у взаємодію між собою. Показано, що в складах, які містять молекули з незахищеними компланарними хромофорами, відбувається самогасіння люмінесценції при високих концентраціях. І навпаки некомпланарні хромофорні системи і хромофори, захищені об'ємними замісниками, при збільшенні концентрації виявляли ефект самогасіння значно менше.

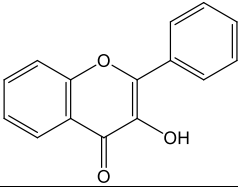
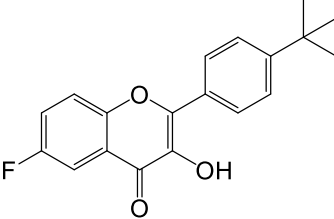
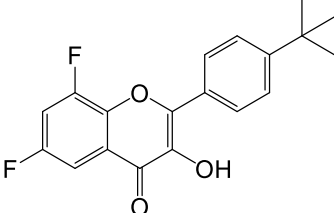
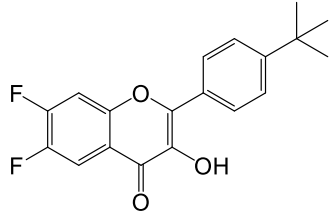
У роботах [134, 135, 136] розглянуто вплив об'ємних алкільних замісників на світлостійкість PPO та PPOP. Показано, що незаміщені добавки досить чутливі до дії світла в розчинах толуолу, тоді як їх алкілзаміщені BBOT, PBBO і бутил-PBD практично не змінюються під дією опромінення.

Фотохімічна стабільність РВВО і бутил-РВД настільки високою, що розчини цих сполук були використані як шифтери для оптичного накачування лазерів на відповідних довжинах хвиль.

Аналіз цих робіт показує, що введення *трет*-бутильних груп є найефективнішою модифікацією молекул добавки за кількома показниками – розчинності, квантовому виходу, світлостійкості. Цей шлях дозволяє підвищити концентрацію активатора, і як наслідок, радіаційну стійкість ПС.

У роботі було одержано фторпохідні 3-НФ, що містять *трет*-бутильний замісник у положенні 4 фенільного фрагмента молекули. У табл. 3.5 представлені структурні формули, назви та умовні позначення отриманих сполук.

Таблиця 3.5 – Умовні позначення , структурні формули та назви *трет*-бутилфторпохідних 3-НФ

Абревіатура	Структурна формула	Назва
3-НФ		3-гідрокси-2-феніл-4Н-хромен-4-он
6F-4'ТВ-3НФ		2-(4-(<i>трет</i> -бутил)феніл)-6-фтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,8DF-4'ТВ-3НФ		2-(4-(<i>трет</i> -бутил)феніл)-6,8-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,7DF-4'ТВ-3НФ		2-(4-(<i>трет</i> -бутил)феніл)-6,7-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он

Як і очікувалося, введення *трет*-бутильної групи в похідні молекул 3-НФ дозволило підвищити їх розчинність в полістиролі до 3 мас. %, що в півтора рази перевищує розчинність немодифікованих молекул 3-НФ [131].

Введення *трет*-бутильної групи у фторпохідні 3-НФ не спричинило суттєвої зміни їх спектрально-люмінесцентних характеристик. Так на прикладі 6F-4'ТВ-3НФ можна бачити, що спектр люмінесценції у полістиролі має слабкий пік на 465 нм і основну смугу люмінесценції з максимумом на 536 нм (рис. 3.7). Спектри люмінесценції усіх активаторів практично ідентичні та збігаються зі спектром люмінесценції молекул незаміщеного 3-НФ.

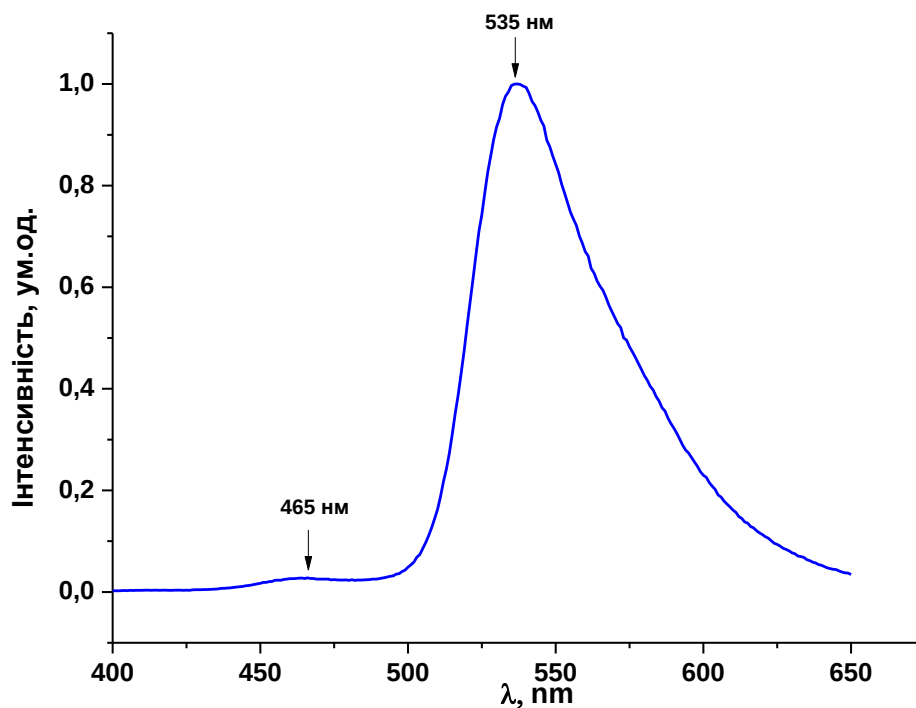


Рисунок 3.7 – Спектр люмінесценції 6F-4'ТВ-3НФ при концентрації 0,01 мас. % у полістиролі

Спектри люмінесценції та збудження зберігали зазначений вигляд у всьому доступному інтервалі концентрацій молекул 6F-4'ТВ-3НФ у полістиролі. Не спостерігалось ні розширення смуги люмінесценції, ні зміни її положення, що говорить про відсутність будь-якої агрегації молекул 6F-4'ТВ-3НФ до 3 мас. % у полістиролі.

Максимуми спектрів люмінесценції полістиролу розташовані в районі 290 нм (максимум спектру люмінесценції фенільних груп полістиролу) та 320 нм (максимум спектру люмінесценції ексимерів молекул полістиролу). У спектрі збудження молекул 6F-4'TB-3HF у полістиролі присутня лише слабка смуга збудження (максимум – 300 нм), що збігається зі смугою люмінесценції полістиролу. Максимум основної лінії збудження 6F-4'TB-3HF – 362 нм. Такий характер спектру збудження свідчить про те, що 6F-4'TB-3HF не оптимально підходить для активації полістирольної основи, оскільки не може забезпечити ефективне збирання енергії збудження з полістирольної матриці через механізм безвипромінювального перенесення енергії. Але незважаючи на це, полістирол, активований 6F-4'TB-3HF, демонструє перенесення енергії збудження від полістирольної матриці до молекул активатора. Тому виникає питання про шлях цього процесу. Традиційно вважається, що це безвипромінювальне перенесення енергії за рахунок диполь-дипольної взаємодії. Однак відсутність перекриття спектрів люмінесценції полістиролу та спектрів поглинання молекул 6F-4'TB-3HF свідчить про малу ймовірність такого механізму. І в цьому випадку перенесення енергії збудження, мабуть, відбувається за рахунок перенесення електрона від полістиролу до активатора за механізмом, описаним у [137].

Криву загасання сцинтиляційного імпульсу ПС, активованого 6F-4'TB-3HF, наведено на рис. 3.8. Для зразків ПС, що містять 6,7DF-4'TB-3HF та 6,8DF-4'TB-3HF, криві загасання мають схожий характер, константа загасання сцинтиляційного імпульсу для всіх ПС становила 6,53 нс.

Слід зазначити, що криві згасання сцинтиляційного імпульсу зберігали ідентичний характер у всьому дослідженому інтервалі концентрацій молекул 6F-4'TB-3HF, 6,7DF-4'TB-3HF та 6,8DF-4'TB-3HF у полістиролі (від 1 мас. % до 3 мас. %). Така поведінка кривих згасання також свідчить про відсутність здатних до люмінесценції агрегатів молекул 6F-4'TB-3HF.

Відносний світловий вихід вимірювався за допомогою ФЕП R1307, максимум чутливості якого знаходиться в області 420 нм, що відповідає

довжині сцинтиляції хвилі стандартного пластмасового сцинтилятора. Максимум сцинтиляції ПС із 6F-4'TB-3HF розташований на довжині хвилі 538 нм. У цій області чутливість ФЕП R1307 майже вдвічі нижча, ніж в області 420 нм. Враховуючи чутливість ФЕП, можна говорити, що світловий вихід нових ПС знаходиться на рівні світлового виходу стандартного ПС.

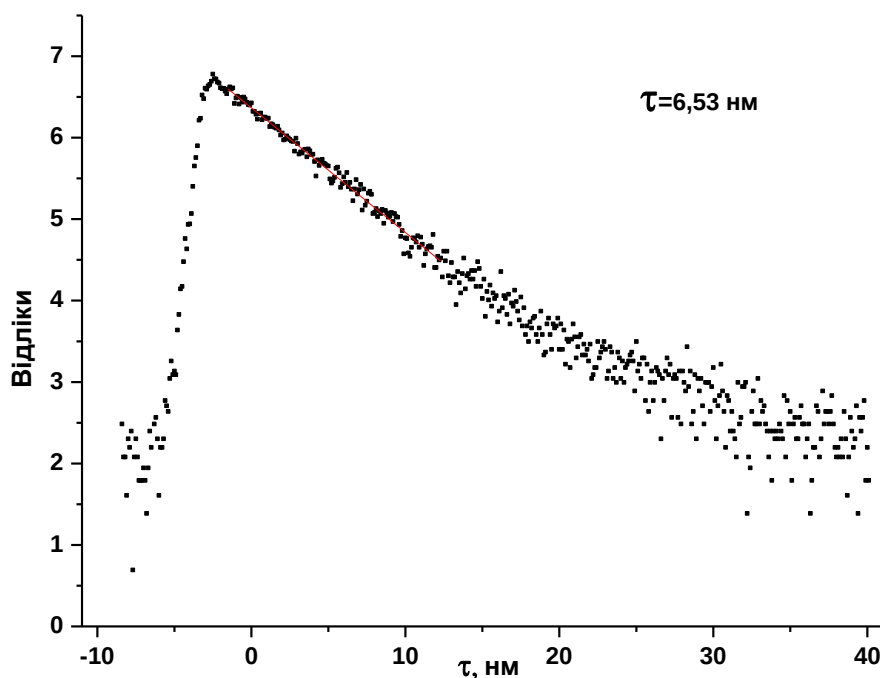


Рисунок 3.8 – Крива загасання сцинтиляційного імпульсу ПС з 2 мас. % 6F-4'TB-3HF (джерело – ^{90}Sr)

Для зразків ПС, активованих молекулами 6F-4'TB-3HF та 6,7DF-4'TB-3HF, максимум світлового виходу спостерігався при концентрації активатора 2 мас. %. При більших концентраціях активатора відносний світловий вихід ПС починає знижуватися, однак і при вмісті 3 мас. % зразки зберігають світловий вихід на достатньому для практичного застосування рівні.

ПС, активований 6,8DF-4'TB-3HF, демонстрував поступове збільшення світлового виходу при підвищенні вмісту активатора до 3 мас. %. Максимальний світловий вихід був у зразка з 2 мас. % 6,7DF-4'TB-3HF. При цьому він був майже на 20 % вище, ніж для ПС з 2 мас. % незаміщеного 3-HF (рис. 3.9, табл. 3.6).

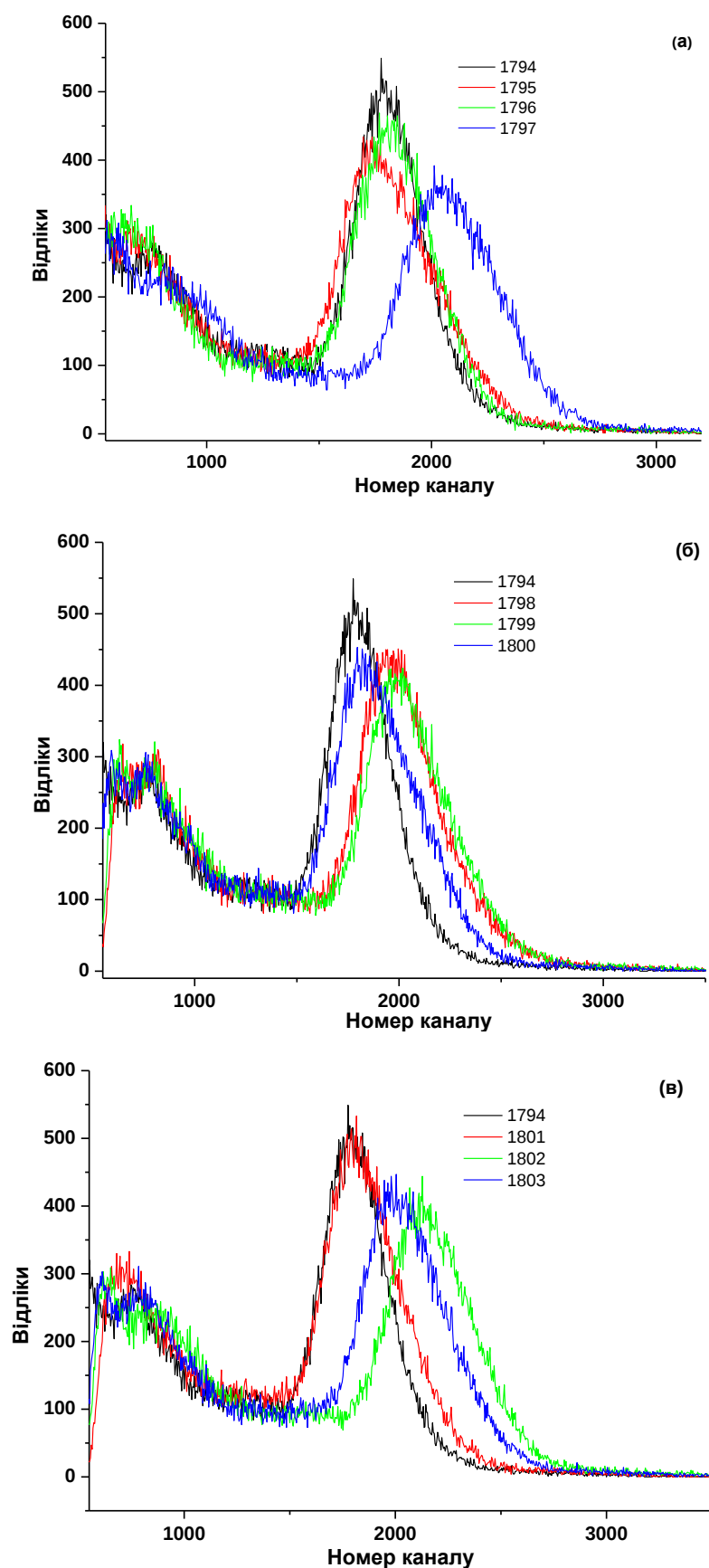


Рисунок 3.9 – Амплітудні сцинтиляційні спектри ПС з різною концентрацією *трет*-бутилфторпохідних 3-НФ (джерело ^{207}Bi): (а) 6,8DF-4'ТВ-3НФ; (б) 6F-4'ТВ-3НФ; (в) 6,7DF-4'ТВ-3НФ

Для визначення радіаційної стійкості отриманих ПС було проведено вимірювання відносного світлового виходу до і після опромінення дозою 7 Мрад (^{60}Co). У табл. 3.6 дано склади ПС, їх світловий вихід до та після опромінення, параметр $D_{1/2}$.

Таблиця 3.6 – Склад ПС, що містять отримані *трет*-бутилфторпохідні 3-НФ, їх відносні світлові виходи до (L_0) та після (L) опромінення дозою 7 Мрад (^{60}Co), $D_{1/2}$

Номер зразка	Склад ПС на основі полістиролу, мас. %	L_0 , %	L , %	$D_{1/2}$, Мрад
1794	2 3-НФ	100	49	6,9
1795	1 6,8DF-4'ТВ-3НФ	97	51	7,5
1796	2 6,8DF-4'ТВ-3НФ	101	47	6,6
1797	3 6,8DF-4'ТВ-3НФ	115	53	6,4
1798	1 6F-4'ТВ-3НФ	110	54	6,9
1799	2 6F-4'ТВ-3НФ	110	43	5,4
1800	3 6F-4'ТВ-3НФ	103	46	6,1
1801	1 6,7DF-4'ТВ-3НФ	101	49	7,0
1802	2 6,7DF-4'ТВ-3НФ	120	58	6,7
1803	3 6,7DF-4'ТВ-3НФ	112	53	6,4

Як видно з табл. 3.6, радіаційна стійкість ПС, активованих *трет*-бутилфторпохідними 3-НФ, становить близько 7 Мрад. Це значення близьке до радіаційної стійкості ПС, активованих незаміщеним 3-НФ. Незначне збільшення радіаційної стійкості спостерігається лише для активатора 6,8DF-4'Ph-3НФ. Несподіваним виявилось те, що для зразків ПС спостерігається зменшення радіаційної стійкості зі збільшенням концентрації молекул активатора. Цей результат суперечить початковій передумові дослідження.

Отримані дані і той факт, що відхилення радіаційної стійкості варіюються в межах 15 %, свідчить про те, що передбачуване поліпшення властивостей радіаційної стійкості ПС зі збільшенням концентрації активатора не є універсальним. Ймовірно, зміна радіаційної стійкості залежно від концентрації активатора багато в чому залежить від властивостей та структури самих молекул активатора. Насамперед від здатності продуктів деградації молекул активатора ефективно поглинати сцинтиляційне випромінювання полімерної основи ПС. У даному випадку можна припустити, що чим вища концентрація активатора, тим більше продуктів деградації, що негативно впливають на світловий вихід ПС після опромінення. Виділити смугу поглинання подібних продуктів на фоні основного поглинання молекул активатора практично важко.

Отже, введення *трет*-бутильної групи до складу молекул фторпохідних 3-NF дозволило підвищити їх розчинність у полістирольній основі ПС [4, 5, 12]. При цьому спектрально-люмінесцентні властивості нових ПС зберігаються незмінними у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій, що свідчить про відсутність агрегації молекул активатора. Збільшення концентрації активатора до 3 мас. % дозволило отримати ПС, світловий вихід якого на 20 % вище, ніж світловий вихід ПС, активованого незаміщеним 3-NF. Проте всупереч очікуванням підвищення концентрації активаторів не призвело до поліпшення радіаційної стійкості ПС.

3.2.3 Пластмасові сцинтилятори з фторпохідними 4'-феніл-3-гідроксифлавоном

На прикладі 4'Ph-3-NF (рис. 3.10), який є фенілзаміщеним аналогом 3-NF, встановлено, що додача фенільного кільця у 4'-положення молекули 3-NF викликає батохромний і батофлорний зсуви спектрів поглинання та люмінесценції, який більш ніж удвічі підвищує інтенсивність поглинання, а також помітно підвищує квантовий вихід люмінесценції [138]. Введення 2 мас. % 4'Ph-3-NF у склад ПС забезпечує більш високі значення світлового виходу і радіаційної стійкості у порівнянні з незаміщеним 3-NF і деякими його

похідними [1, 10]. Показано, що введення атомів фтору у положення 6, 7 та 8 молекул 3-НФ підвищує радіаційну стійкість ПС, в яких ці фторпохідні використовувались як первинна ЛД [2, 3, 11, 23, 24].

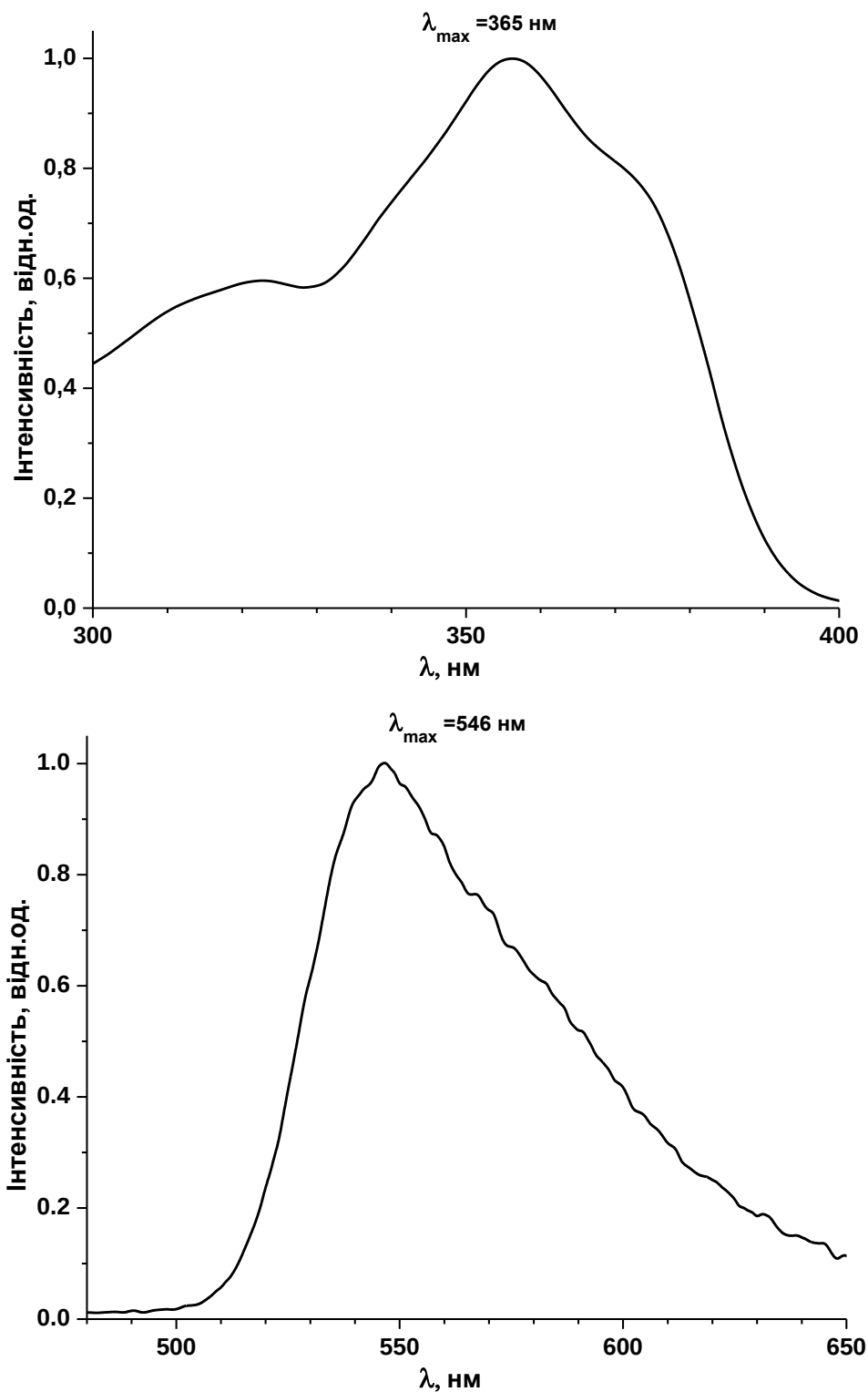
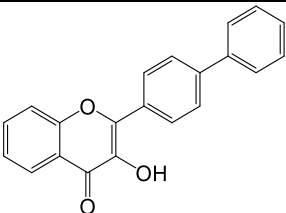
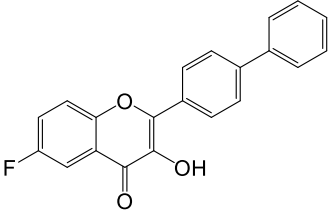
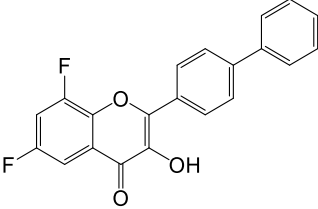
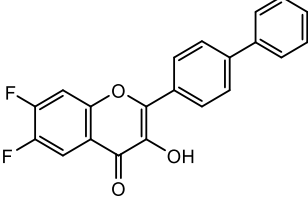


Рисунок 3.10 – Спектри збудження (а) та люмінесценції 4'-феніл-3-гідроксифлавону (б) у толуолі (концентрація добавки – 10^{-5} моль/л)

Враховуючи наведене вище було зроблено припущення, що одночасне введення в молекулу 3-НФ фенільного замісника та атомів фтору має привести до ще більшого підвищення радіаційної стійкості. Для перевірки цього припущення отримано ряд фторпохідних 4'Ph-3-НФ, що містять різну кількість атомів фтору у положенні 6, 7, 8 хроменового фрагменту молекули (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Умовне позначення, структурні формули та хімічні назви отриманих фторпохідних 4'Ph-3-НФ

Умовне позначення	Структурна формула	Назва
4'Ph-3НФ		2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6F-4'Ph-3НФ		2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-6-метил-4Н-хромен-4-он
6,8DF-4'Ph-3НФ		2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-6,8-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
6,7DF-4'Ph-3НФ		2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-6,7-дифтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он

Введення одного чи двох атомів фтору практично не впливає ні на характер, ні на положення максимумів поглинання та люмінесценції фторпохідних у порівнянні з незаміщеним 4'Ph-3НФ (рис. 3.11). Максимуми поглинання отриманих фторпохідних лежать в області 360 нм, а максимуми люмінесценції залишилися в районі 550 нм.

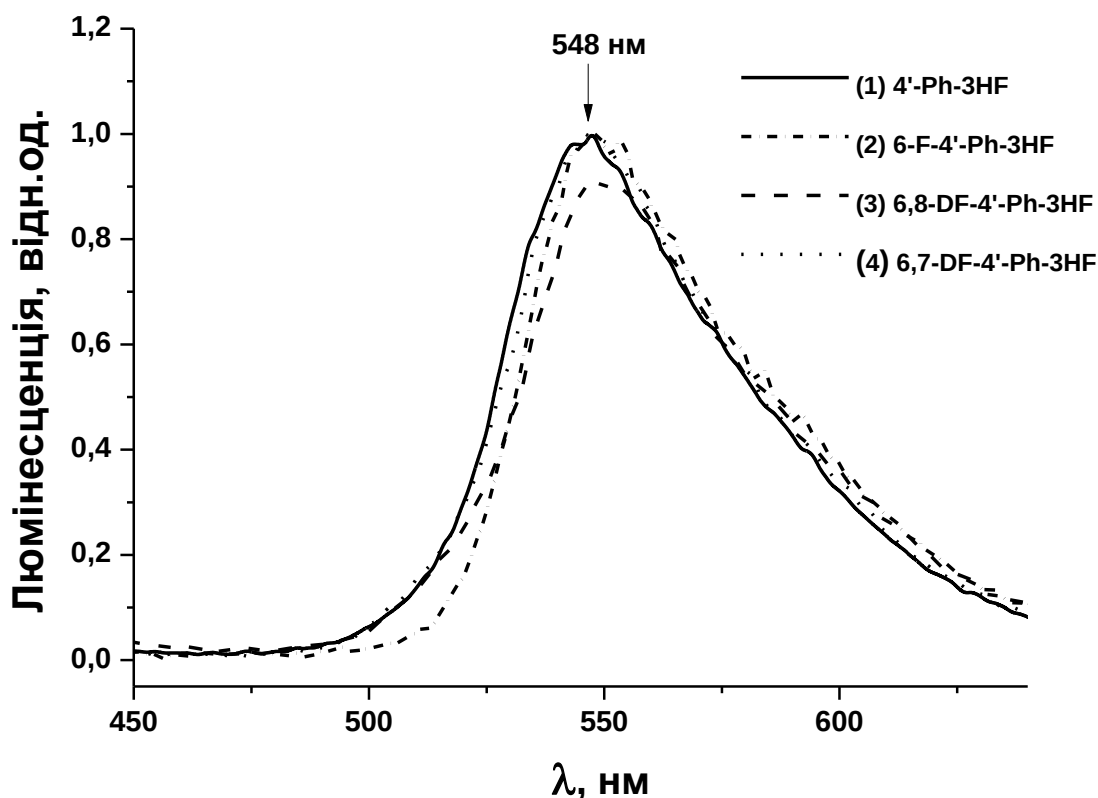


Рисунок 3.11 – Спектри люмінесценції у толуолі (10^{-5} моль/л): 4'Ph-3HF (1); 6F-4'Ph-3HF (2); 6,8DF-4'Ph-3HF (3); 6,7DF-4'Ph-3HF (4)

Фторпохідні 4'Ph-3HF використано для отримання зразків радіаційностійких ПС на основі полістиролу. Концентрація активатору становила 1 мас. %. При більш високих концентраціях можливе випадіння осаду добавки внаслідок їх відносно низької розчинності в полістиролі. При меншій концентрації добавки її кількості не вистачає для ефективного перетворення енергії збудження полімерної основи в сцинтиляційний сигнал, що призводить до падіння світлового виходу і суттєвого зменшення ефективності сцинтилятора.

Досліджено спектрально-люмінесцентні та сцинтиляційні властивості отриманих ПС, визначено рівень їх радіаційної стійкості.

Відносний світловий вихід одержаних ПС знаходився в діапазоні від 22 % до 33 % світлового виходу стандартного ПС UPS-923A [30] (рис. 3.12). Максимальний світловий вихід при концентрації добавки 1 мас % досягався для незаміщеного 4'Ph-3HF та становив 33 %.

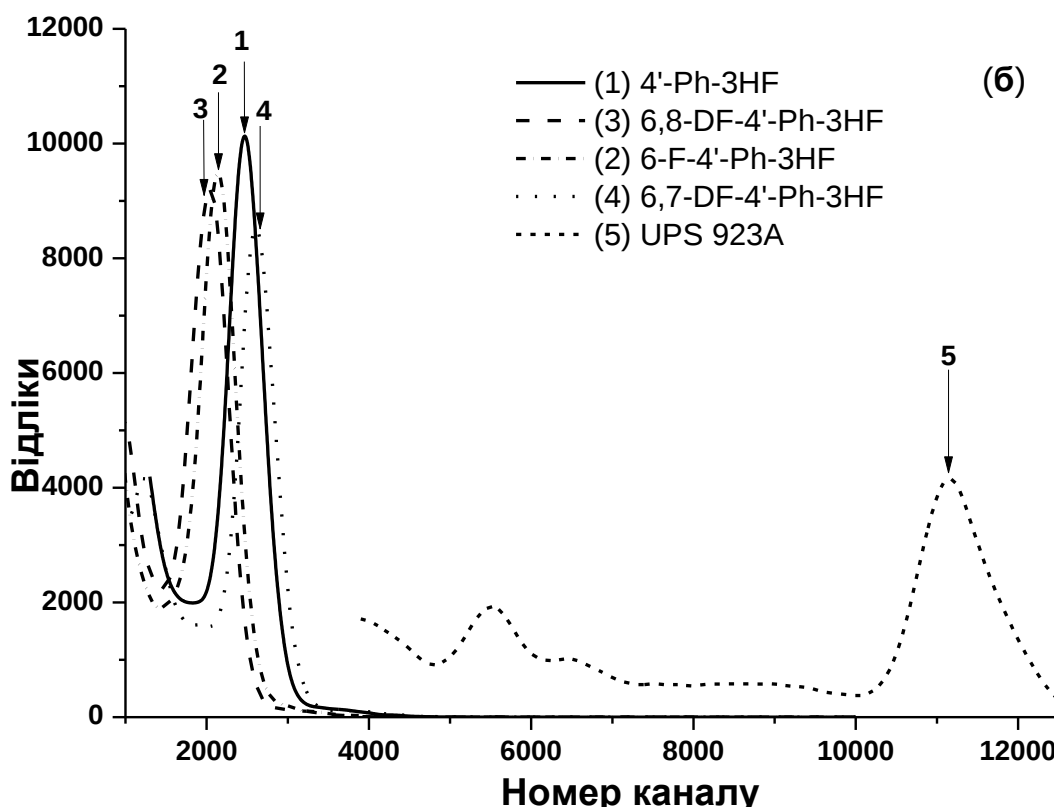
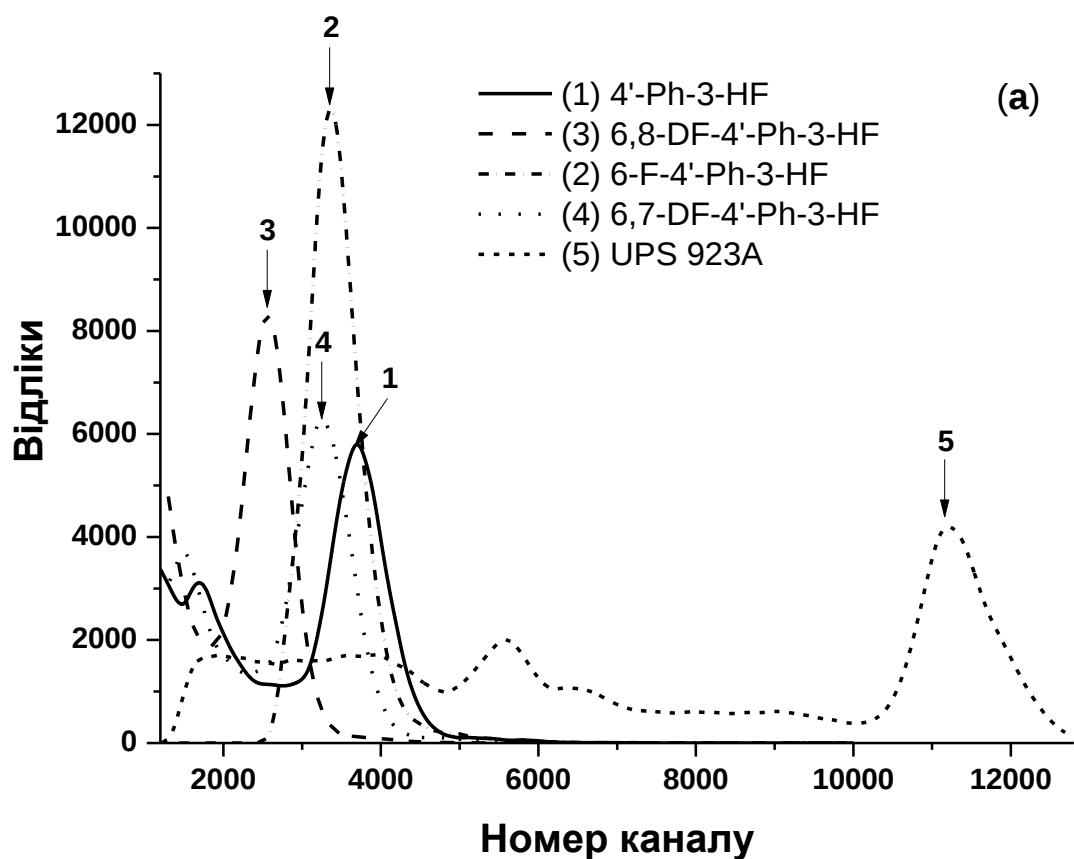


Рисунок 3.12 – Амплітудно-сцинтиляційні спектри ПС з фторпохідними 4'Ph-3HF до (а) та після (б) опромінення дозою 15 Мрад

Слід зазначити, що відносний світловий вихід вимірювався за допомогою ФЕП R1307, максимум чутливості якого знаходиться в області 420 нм, що відповідає довжині хвилі сцинтиляції стандартного ПС. Максимум люмінесценції ПС із фторпохідними 4'Ph-3HF розташований на довжині хвилі 550 нм. У цій області чутливість ФЕП R1307 майже втричі нижча, ніж в області 420 нм. Враховуючи це, можна говорити, що абсолютний світловий вихід отриманих ПС знаходиться на рівні світлового виходу стандартного ПС. У табл. 3.8 представлені склади ПС, їх відносний світловий вихід до (L_0) та після опромінення дозою 15 Мрад (L) (LUE-40), та розраховане значення дози половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$).

Таблиця 3.8 – Склад ПС, що містять отримані фторпохідними 4'Ph-3HF, їх відносні світлові виходи до (L_0) та після (L) опромінення дозою 15 Мрад (LUE-40), доза $D_{1/2}$

Номер зразку	Склад ПС на основі полістиролу, мас. %	L_0 , %	L, %	$D_{1/2}$, Мрад
3001	1 4'Ph-3HF	33,2	21,2	23,29
3002	1 6F-4'Ph-3HF	30,0	20,3	26,28
3003	1 6,8DF-4'Ph-3HF	22,6	18,3	49,07
3004	1 6,7DF-4'Ph-3HF	29,0	23,4	47,21
UPS-923A	2 p-TP + 0,02 POPOP	100	-	-

З отриманих даних видно, що нові склади ПС демонструють більш високу радіаційну стійкість у порівнянні з ПС, де як активатор використаний незаміщений 4'Ph-3HF (табл. 3.8). Заміна водню атомами фтору в молекулах 4'Ph-3HF призводить до підвищення радіаційної стійкості активованих ними пластмасових сцинтиляторів. Введення одного атому фтору приводить до підвищення радіаційної стійкості лише на декілька Мрад.

У випадку ж заміщення двох атомів водню на фтор у положенні 6,7- або 6,8- хроменового фрагменту молекули 4'Ph-3HF радіаційна стійкість ПС підвищується в два рази. Для ПС з вмістом 1 мас. % в молекулі 6,8DF-4'Ph-3HF, $D_{1/2}$ сягає 49 Мрад.

Отже, встановлено, що заміна водню атомами фтору в молекулах 4'Ph-3HF призводить до підвищення радіаційної стійкості активованими ними ПС [9, 17, 21]. Залежно від положення та кількості атомів фтору в молекулі вдалося досягти збільшення радіаційної стійкості матеріалу з 23 Мрад до 49 Мрад.

Висновки до розділу 3

Використання похідних 3-HF як активаторів полімерної основи ПС забезпечує підвищення радіаційної стійкості матеріалу.

Введення одного або двох атомів фтору в будь-яку частину молекули 3-HF практично не впливає на характер спектрів люмінесценції. Максимум люмінесценції починає зміщуватися в довгохвильову область на 5-10 нм лише після заміни чотирьох атомів водню на фтор. Часові характеристики ПС, активованих похідними 3-HF, що містять від одного до чотирьох атомів фтору, не зазнають змін, при цьому час згасання сцинтиляційного імпульсу для всіх зразків становить 7,6 нс.

Заміна водню атомами фтору в молекулах 3-HF приводить до підвищення радіаційної стійкості ПС, де ці молекули є активаторами. Залежно від положення та кількості атомів фтору в молекулі 3-HF вдалося досягти збільшення радіаційної стійкості матеріалу на 69 % (21,3 Мрад).

Введення *трет*-бутильної групи до складу молекул фтор-похідних 3-HF підвищує їх розчинність у полістиролі. Збільшення концентрації активатора до 3 мас. % дозволило отримати ПС світловий вихід якого на 20 % вище світлового виходу ПС, активованого незаміщеним 3-HF. Підвищення концентрації активаторів не призвело до зміни радіаційної стійкості ПС.

Введення атомів фтору у положення 6, 7, 8 хроменового фрагменту молекули 4'Ph-3HF суттєво не впливає на його спектральні властивості. Встановлено, що заміна водню атомами фтору в молекулах 4'Ph-3HF призводить до підвищення радіаційної стійкості активованими ними ПС. З фторпохідними 4'Ph-3HF отримано ПС, $D_{1/2}$ якого сягає 49 Мрад.

Результати, отримані у розділі 3, опубліковано у роботах [1–5, 9–11, 21, 23, 24].

РОЗДІЛ 4

ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА ЗА РАХУНОК ПІДСИЛЮВАЧІВ ДИФУЗІЇ ТА ЗШИВАЮЧИХ АГЕНТІВ

У розділі 1 зазначалося, що один із способів підвищення радіаційної стійкості ПС пов'язаний з підвищенням рухливості радикалів, які утворюються під дією високоенергетичного випромінювання в полімерній основі. Для цього в полімерну основу ПС вводять підсилювачі дифузії (ПД), що збільшують рухливість фрагментів полімерного ланцюга і тим самим сприяють посиленню дифузійної рухливості низькомолекулярних компонентів. Однак, хоча введення в основу ПС підсилювачів дифузії сприяє підвищенню його радіаційної стійкості [71–78], цей спосіб може призводити до значної деградації механічних властивостей і до зниження довготривалої стабільності ПС [79–80]. Тому для забезпечення можливості повноцінної функціональної експлуатації радіаційностійких ПС з підсилювачами дифузії потрібно знаходити шляхи подолання цих недоліків. Одним з таких шляхів може бути введення до складу ПС зшиваючих агентів. Це сполуки, що мають дві активні функціональні групи, здатні до кополімеризації з полімерною основою ПС.

Зшиваючий агент (ЗА) здатний безповоротно перетворювати термопластичні полімери або олігомери у тверді неплавкі та нерозчинні сітчасті полімери (реактопласти). Процес отримання сітчастих полімерів може здійснюватися в молекулах за рахунок функціональних груп або основного ланцюга полімеру [139]. Утворення в матриці вінілароматичного полімеру (полістиролу, полівінілтолуолу) зшитої структури здійснюється шляхом кополімеризації основного мономеру з мономерами, що містять дві вінільні групи. Зшивання структури полімеру ЗА різко зменшує здатність полімеру до оборотних процесів, набухання в розчинниках, підвищує його твердість, теплостійкість і хімічну стійкість [140, 141].

Також використання ЗА дозволяє суттєво знизити температуру полімеризації полімерної композиції [30, 142, 143], що є дуже важливим у випадку застосування добавок з низькою термічною стійкістю, наприклад, комплексами та солями гадолінію [144, 145, 146].

Крім того потрібно зазначити, що введення ЗА до складу ПС на основі полістиролу практично не впливає на його світловий вихід [141, 143–145].

Також сьогодні відомі комерційно зшиті ПС на основі полівінілтолуолу типу SCSN-61 та SCSN-81 [147], які виробляються компанією Kuraray Co. Ltd. Світлові виходи цих матеріалів становлять відповідно 55 % та 50 % відносно антрацену (~78 % і ~71 % відносно стандартного ПС). На жаль, виробник не наводить склади ПС SCSN-61 та SCSN-81, у тому числі назву і кількість ЗА.

Отже, для підвищення радіаційної стійкості ПС та збереження на достатньому рівні його функціональних властивостей доцільним є більш детальне вивчення одночасного введення в основу ПС посилювача дифузії та зшиваючого агенту.

4.1 Пластмасові сцинтилятори, що містять підсилювачі дифузії та зшиваючі агенти

У табл. 4.1 наведено речовини (їх умовні позначення, хімічні назви та структурні формули), які використано для створення радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, що описані в даному розділі: підсилювачі дифузії (ПД), зшиваючі агенти (ЗА), первинні (ЛД1) та вторинні люмінесцентні добавки (ЛД2).

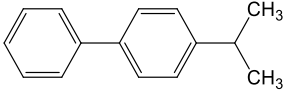
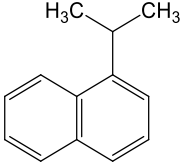
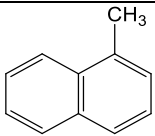
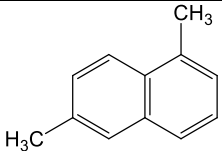
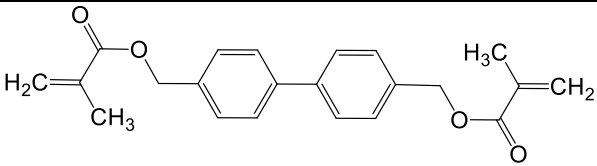
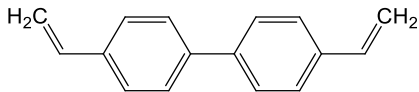
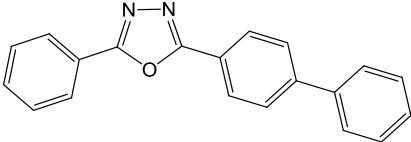
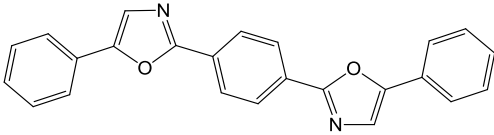
У роботі [72] показано можливість поліпшення механічних властивостей радіаційностійкого ПС, що містить ПД, за допомогою просторової зшивки його полімерної основи – полістиролу. Це дозволило поліпшити механічні властивості ПС, зберігаючи його світловий вихід і прозорість. Зшита структура формувалася у матриці сцинтилятора в процесі кополімеризації основного мономеру (стирол) та зшиваючого агента 4,4'-біс-(метилен-2-метакрилат)-

біфенілу (ВММАВР). Як ПД використано похідні біфенілу та нафталіну. Найвищий відносний світловий вихід 76 % та мікротвердість 78 МПа продемонстрував склад, що містить 25 мас. % 1-ізопропілнафталіну (ІРН) в поєднанні з 15 мас. % зшиваючого агенту ВММАВР. Доза половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ цього ПС склала 5,7 МРад (табл. 4.2, зразок 1339). При цьому кращу радіаційну стійкість мав ПС в якому як ПД виступав 1-ізопропілбіфеніл (ІРВР) (табл. 4.2, зразок 1334). Однак, як показує емпіричний досвід, такий рівень механічної міцності недостатній для високоякісного різання та полірування матеріалу. Тому дослідження щодо підвищення механічної міцності радіаційностійкого полістирольного матеріалу з підсилювачами дифузії було продовжено.

Було створено і досліджено ряд ПС на основі полістиролу з різними ПД та іншим зшиваючим агентом 4,4'-дивініл-1,1'-біфенілом (DVBP). Як первинну люмінесцентну добавку використано 2 мас. % PBD, як вторинну люмінесцентну добавку (шифтер) – 0,1 мас. % РОРОР. DVBP має менші розміри молекули у порівнянні з використаним раніше ВММАВР, а, отже, при зшиванні полістиролу може утворювати структурні комірки меншого розміру. Емпірично встановлено, що DVBP утворює прозорі, стабільні сцинтиляційні композиції з підсилювачами дифузії в діапазоні концентрацій до 12 мас. %. При цьому оптимум сукупності сцинтиляційних та механічних властивостей знаходиться в діапазоні від 3 мас. % до 8 мас. % вмісту ЗА. Так, найкращі механічні властивості продемонстрував зразок, що містить 25 мас. % ІРВР та 8 мас. % DVBP (табл. 4.2, зразок 1400). Мікротвердість цього ПС (149 МПа) перевищила відповідну характеристику ПС UPS-923A (122 МПа) [72].

Найкращі, як світловий вихід, так і радіаційну стійкість, продемонстрував зразок, що містить 25 мас. % п-ксилену та 8 мас. % DVBP (табл. 4.2, зразок 1402). Його відносний світловий вихід та радіаційна стійкість склали 80 % та 9,7 МРад відповідно. При цьому механічні властивості цього зразка ПС залишились на рівні, достатньому для якісної механічної обробки та полірування (мікротвердість – 105 МПа) [18].

Таблиця 4.1 – Умовні позначення, хімічні назви та структурні формули ПД, ЛД та ЗА

Умовне позначення	Назва та структурна формула
IPBP	 4-ізопропілбіфеніл
IPN	 1-ізопропілнафталін
MN	 1-метилнафталін
DMN	 1,6-диметилнафталін
п-ксилен	 1,4-диметилбензол
BMMABP	 4,4'-біс-(метилєн-2-єтєкрилат)-біфєніл
DVBP	 4,4'-дивініл-1,1'-біфєніл
PBD	 2-([1,1'-біфєніл]-4-іл)-5-фєніл-1,3,4-оксєдієзол
p-TP	 п-терфєніл
POPOP	 1,4-біс(5-фєнілєксєзол-2-іл) бензол

Таблиця 4.2 – Склади ПС на основі полістиролу, їх мікротвердість (HV), відносний світловий вихід (до UPS-923A) до опромінення (L_0) дозою 3,3 Мрад (^{60}Co), $D_{1/2}$

№ зразку ПС	ПД, мас. %	ЗА, мас. %	ЛД1, мас. %	ЛД2, мас. %	HV, МПа	L_0 , %	$D_{1/2}$, Мрад
1334	25 IPBP	15 ВММАВР	2 РВД	0,1 РОРОР	72	65	6,4
1339	25 IPN	15 ВММАВР	2 РВД	0,1 РОРОР	78	76	5,7
1350	25 MN	15 ВММАВР	2 РВД	0,1 РОРОР	67	63	6,2
1360	25 BMN	15 ВММАВР	2 РВД	0,1 РОРОР	70	46	5,9
1399	25 IPBP	5 DVBP	2 РВД	0,1 РОРОР	107	49	7,3
1400	25 IPBP	8 DVBP	2 РВД	0,1 РОРОР	149	45	6,7
1402	25 п-ксилен	3 DVBP	2 РВД	0,1 РОРОР	105	80	9,7
1404	25 п-ксилен	8 DVBP	2 РВД	0,1 РОРОР	139	61	8,0
1462	25 IPBP	8 DVBP	2 p-TP	0,1 РОРОР	147	51	5,3
UPS-923A	—	—	2 p-TP	0,1 РОРОР	122	100	3,0

Зважаючи на отримані позитивні результати з використанням як підсилювача дифузії п-ксилену, було вирішено провести дослідження сцинтиляційних та механічних характеристик пластмасового сцинтилятора в більш широкому діапазоні концентрацій як ЗА, так і ПД. Було створено ряд ПС з концентрацією ЗА від 2 мас.% до 12 мас.% при фіксованому вмісті ПД п-ксилену 25 мас. %, а також з різною концентрацією ПД при фіксованому вмісті ЗА (табл. 4.3).

З отриманих даних можна бачити, що застосування як підсилювача дифузії п-ксилену в складі пластмасового сцинтилятора сприяє як збільшенню світлового виходу, так і радіаційної стійкості ПС порівняно з 4-ізопропілбіфенілом. Оскільки хромофорна група молекули п-ксилену, як і стирола, складається з одного бензольного кільця, це робить їх спектральними аналогами і дозволяє активно брати участь у сцинтиляційному процесі як

донору. Окрім того малі розміри молекули п-ксилену надають їй високу рухливість у полімерній матриці, що сприяє прискоренню дифузії кисню і продуктів радіолізу у полімерній основі.

Таблиця 4.3 – Склади ПС на основі полістиролу, їх мікротвердість (HV), відносний світловий вихід (до UPS-923A) до опромінення (L_0) дозою 3,3 Мрад (^{60}Co), $D_{1/2}$

№ зразку ПС	ПД, мас. %	ЗА, мас. %	ЛД1, мас. %	ЛД2, мас. %	HV, МПа	L_0 , %	$D_{1/2}$, Мрад
1404-2	25 п-ксилен	2 DVBP	2 PBD	0,1 РОРОР	80	85	11,0
1402	25 п-ксилен	3 DVBP	2 PBD	0,1 РОРОР	105	80	9,7
1404-5	25 п-ксилен	5 DVBP	2 PBD	0,1 РОРОР	149	69	8,9
1404	25 п-ксилен	8 DVBP	2 PBD	0,1 РОРОР	139	61	8,0
1404-10	25 п-ксилен	10 DVBP	2 PBD	0,1 РОРОР	130	60	6,9
1404-12	25 п-ксилен	12 DVBP	2 PBD	0,1 РОРОР	124	58	5,4
1404-20	20 п-ксилен	3 DVBP	2 PBD	0,1 РОРОР	125	79	5,2
1404-30	30 п-ксилен	3 DVBP	2 PBD	0,1 РОРОР	64	69	16,4
UPS-923A	—	—	2 % p-TP	0,1 РОРОР	122	100	3,0

Використання DVBP у складі ПС як ЗА сприяло більшому підвищенню механічної міцності ПС, ніж використання ВММАВР. Ймовірно, це відбувається завдяки значно коротшій молекулі DVBP у порівнянні з молекулою ВММАВР, що надає лінійній полістирольній матриці більш жорсткої просторовозшитої структури. До того ж молекули зшиваючих агентів ВММАВР та DVBP – це ароматичні сполуки, що містить хромофорну групу (біфеніл) з більш високим квантовим виходом, ніж у фенільних груп полістиролу. При цьому у випадку DVBP хромофорна група приєднується безпосередньо до хребта полімерної молекули, що дозволяє їй більш ефективно

приймати участь у формуванні сцинтиляційного імпульсу і зберігає світловий вихід на рівні, досить близькому до стандартну ПС.

Також слід зазначити, що зменшення вмісту DVBP менше ніж 3 мас. % призводить до суттєвого зниження мікротвердості матеріалу ПС до $HV=80$ МПа, незначного збільшення світлового виходу до $L_0=85$ % та радіаційної стійкості до $D_{1/2}=11$ Мрад (табл. 4.3, зразок 1404-2). Підвищення концентрації ЗА більше ніж 10 мас. % призводить до невеликого збільшення мікротвердості $HV=124$ МПа, але при цьому спостерігаються значні зниження радіаційної стійкості (до $D_{1/2}=5,4$ Мрад) та світлового виходу (до $L_0=58$ %). Крім того спостерігається помутніння матеріалу ПС в результаті неповного розчинення ЗА (табл. 4.3, зразок 1404-12). Отже, оптимальна кількість ЗА становить від 3 мас. % до 10 мас. %.

Дослідження показали, що використання підсилювача дифузії у складі ПС менше ніж 25 мас. % приводить до збільшення мікротвердості до $HV=125$ МПа, але при цьому значно зменшується радіаційна стійкість до $D_{1/2}=5,2$ Мрад та дещо зменшується світловий вихід $L_0=79$ % (табл. 4.3, зразок 1404-20). Збільшення вмісту ПД призводить до збільшення радіаційної стійкості до $D_{1/2}=16,4$ Мрад, але при цьому спостерігається значне погіршення мікротвердості до $HV=64$ МПа і зменшення світлового виходу до $L_0=69$ % (табл. 4.3, зразок 1404-30) [11].

Отже, введення ЗА в основу ПС, що містить ПД, приводить до покращення механічних властивостей матеріалу, підвищення його радіаційної стійкості та збереження світлового виходу на рівні, придатному для функціонального застосування.

4.2 Пластмасові сцинтилятори, що містять підсилювачі дифузії, зшиваючі агенти та добавки з великим зсувом Стоксу

Вище обговорювались дані про два шляхи підвищення радіаційної стійкості ПС. Із них один ґрунтується на використанні сцинтиляційних добавок

з великим зсувом Стоксу, таких як 3-гідроксифлавіон та його похідні, інший – на введенні до складу ПС підсилювачів дифузії. Тому доцільним є вивчення можливості поєднання цих двох шляхів.

Як показано в розділі 3, використання похідних 3-НФ як первинної добавки в складі ПС сприяє підвищенню радіаційної стійкості ПС за рахунок того, що такі молекули мають високу фотостійкість та максимум люмінесценції на довжині хвилі 530–550 нм, що дозволяє уникати поглинання світла продуктами радіолізу. Для дослідження було обрано два похідних 3-НФ, а саме 2-([1,1'-біфеніл]-4-іл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он (4'Ph-3НФ) та 2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он (4'F-3НФ), які показали непогані результати по співвідношенню радіаційної стійкості та простоті синтезу. У якості підсилювача дифузії було застосовано 4-ізопропіл-1,1'-біфеніл (IPBP), який продемонстрував більш стабільне поведіння з точки зору довготривалої стабільності у порівнянні з п-ксиленом. Порівняно з іншими підсилювачами дифузії IPBP має кращі показники радіаційної стійкості. Як зшиваючий агент використано 4,4'-дивініл-1,1'-біфеніл (DVBP), який також показав кращі характеристики при застосуванні.

Було отримано ряд ПС на основі полістиролу в яких варіювався вміст таких компонентів як ЗА, ПД та первинна люмінесцентна добавка. Результати дослідження механічних та сцинтиляційних характеристик отриманих ПС наведено в табл. 4.4.

Як показали випробування, оптимальний вміст первинної люмінесцентної добавки – похідного 3-гідроксифлавіону – знаходиться в діапазоні від 1 мас. % до 2 мас. %. Вміст ЛД1 менше 1 мас. % призводить до значного зменшення радіаційної стійкості ПС (табл. 4.4, зразок 2). Підвищення концентрації ЛД1 більше ніж 2 мас. % недоцільне, оскільки перевищує межу розчинності похідного 3-гідроксифлавіону у полістиролі, що містить від 20 мас. % до 30 мас. % IPBP, і призводить до випадіння добавки окремою фазою і відповідно до помутніння ПС та зниження його прозорості.

Таблиця 4.4 – Склади ПС на основі полістиролу, їх мікротвердість (HV), відносний світловий вихід (до UPS-923A) до опромінення (L_0) дозою 3,3 Мрад (^{60}Co), $D_{1/2}$

№ зразку ПС	IPBP, мас. %	DVBP, мас. %	ЛД1, мас. %	ЛД2, мас. %	HV, МПа	$D_{1/2}$, Мрад
1	25	2	1,5 4'Ph-3HF	–	80	17,5
2	25	3	0,5 4'Ph-3HF	–	105	11,5
3	25	3	1 4'Ph-3HF	–	105	15,8
4	25	3	1,5 4'Ph-3HF	–	105	16,4
5	25	5	1,5 4'Ph-3HF	–	149	15,0
6	20	3	1,5 4'Ph-3HF	–	125	9,8
7	30	5	1,5 4'Ph-3HF	–	85	19,2
1460	25	8	2 p-TP	0,1 4'Ph-3HF	149	4,6
1456	–	–	2 4'Ph-3HF	–	121	10,9
1457-1	25	2	1,5 4'F-3HF	–	80	39,5
1457-4	25	3	0,5 4'F-3HF	–	105	25,9
1457-5	25	3	1 4'F-3HF	–	105	35,6
1457-6	25	3	1,5 4'F-3HF	–	105	37,0
1457-7	25	5	1,5 4'F-3HF	–	149	33,8
1457-2	20	3	1,5 4'F-3HF	–	125	22,1
1457-3	30	5	1,5 4'F-3HF	–	85	43,2
1461	25	8	2 p-TP	0,1 4'F-3HF	148	4,8
1457	–	–	2 4'F-3HF	–	120	8,8
1452	–	–	2 3-HF	–	122	8,3
1462	25	8	2 p-TP	0,1 POPOP	147	5,3
UPS-923A	–	–	2 p-TP	0,1 POPOP	122	3,0

Як і у випадку п-ксилену (див. п. 4.1), зі збільшенням вмісту ПД зростає і радіаційна стійкість ПС, при цьому оптимальне значення концентрації складає 25 мас. %. При вмісті ПД менше ніж 25 мас. % значення радіаційної стійкості ПС значно менші за максимально досяжні, а при вмісті ПД вище ніж 25 мас. % спостерігається значне погіршення механічних властивостей (табл. 4.4, зразок 1457-3) та довготривалої стабільності, а саме протягом двох місяців зразок ПС по своєму об'єму стає каламутним.

Із введенням до складу полімерної композиції ЗА суттєво покращуються механічні властивості ПС, при чому тим більше, чим більше вміст ЗА. Однак з огляду на максимум радіаційної стійкості оптимум концентрації ЗА складає 3 мас.%. Концентрація ЗА менше ніж 3 мас. % призводить до суттєвого зниження мікротвердості матеріалу до $HV=80$ МПа (табл. 4.4, зразок 1457-1), а вміст ЗА більше ніж 3 мас. % – до зниження радіаційної стійкості (табл. 4.4, зразок 1460).

Можна зробити висновок, що за співвідношенням сцинтиляційних та механічних характеристик оптимальним є ПС, що містить 25 мас.% ПД, 3 мас. % ЗА та 1,5 мас. % ЛД1 – похідного 3-гідроксифлавоу. $D_{1/2}$ ПС з таким складом у випадку використання $4'Ph-3HF$ становить 16,4 Мрад, а для $4'F-3HF$ – 37 Мрад (табл. 4.4, зразки 4 та 1457-6 відповідно). Отримані показники радіаційної стійкості ПС, як і очікувалось, перевищують аналогічні показники ПС, як з використанням тільки відповідних похідних 3-НФ (без ПД), так і ПС зі звичайними активаторами (без великого зсуву Стокса) [19, 20].

Отже, результати досліджень показують, що використання ПД, ЗА та ЛД1 з великим зсувом Стоксу (похідних 3-гідроксифлавоу) в одній сцинтиляційній композиції дозволяє суттєво підвищити радіаційну стійкість ПС, при цьому зберегти мікротвердість та світловий вихід на рівні достатньому для функціонального використання.

Висновки до розділу 4

Визначено, що одночасне застосування зшиваючого агенту та посилювача дифузії в складі полімерної сцинтиляційної композиції приводить до підвищення радіаційної стійкості матеріалу при збереженні його світлового виходу та механічних властивостей на рівні придатному для функціонального застосування. Отримано ПС, що містить підсилювач дифузії та зшиваючий агент, $D_{1/2}$ якого складає 16,4 Мрад.

Показано, що використання підсилювача дифузії, зшиваючого агенту та похідного 3-гідроксифлавону в одній сцинтиляційній композиції дозволяє суттєво підвищити радіаційну стійкість ПС, при цьому зберегти його мікротвердість та світловий вихід на високому рівні. Отримано матеріал, $D_{1/2}$ якого становить 37 Мрад.

Результати, отримані у розділі 2, опубліковано в роботах [10, 18–20].

РОЗДІЛ 5

ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА ЗА РАХУНОК ПОЛІСИЛОКСАНОВОЇ ОСНОВИ

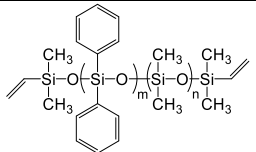
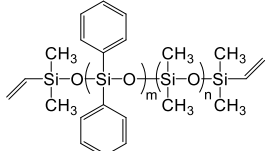
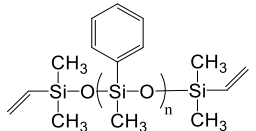
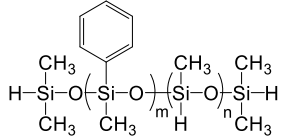
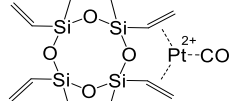
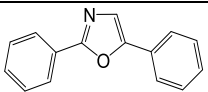
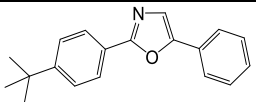
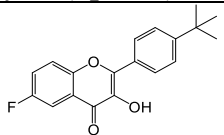
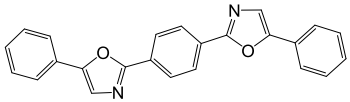
Як зазначалося в розділі 1, ще один шлях поліпшення радіаційної стійкості ПС пов'язаний з використанням невінілароматичної полімерної основи, більш стійкої до іонізуючого випромінювання. Прикладом такої основи можуть бути полісилоксани, які продемонстрували значно вищу радіаційну стійкість, ніж полістирол [88]. Оскільки зв'язок Si-O у полісилоксані більш міцний, ніж C-C зв'язок у полістиролі, то ймовірність пошкоджень полімерного ланцюга під впливом високоенергетичних частинок значно знижується [86, 87, 89]. У полісилоксанових основах ПС (у тому числі і поліфенілметилсилоксані) під дією іонізуючого випромінювання практично не утворюється нових центрів захоплення енергії збудження, і їх радіаційна стійкість може сягати десятків Мрад [90–92]. Тому доцільною є розробка ПС на основі полісилоксанів, вивчення їх сцинтиляційних властивостей та радіаційної стійкості.

5.1 Пластмасові сцинтилятори на основі полісилоксанів, що активовані похідним 3-гідроксифлавону, 2,5-дифенілоксазолом і його алкілпохідним

Як полісилоксанові основи для створення ПС використовувались поліфенілметилсилоксани з кінцевими вінільними групами з різним вмістом фенільних замісників у полімері (табл. 5.1, А1-А3). Компонент А зшивається у жорстку полімерну структуру за рахунок взаємодії кінцевих вінільних груп з гідридними групами кополімеру метилгідросилоксан-фенілметилсилоксану (компонент В) за участі платинового каталізатору [Pt].

У табл. 5.1 представлено умовні позначення, структурні формули та назви компонентів полісилоксанових композицій.

Таблиця 5.1 – Складові полісилоксанових сцинтиляційних композицій

Умовне позначення	Структурна формула та номенклатурна назва
A1	 Кополімер диметилсилоксан-(15-17 % дифенілсилоксан) з кінцевими вінільними групами, 1,000-1,500 сСт
A2	 Кополімер диметилсилоксан-(22-25 % дифенілсилоксан) з кінцевими вінільними групами, 1,000-1,500 сСт
A3	 Поліфенілметилсилоксан з кінцевими вінільними групами, 300-600 сСт
B	 Кополімер (45-50 % метилгідросилоксан)-фенілметил-силоксан з кінцевими гідридними групами, 75-110 сСт
[Pt]	 Платини карбоксил-цикловінілметилсилоксановий комплекс; 1,85-2,1% Pt у цикловінілметилсилоксані
PPO	 2,5-Дифенілоксазол-1,3
TBPPO	 2-(4-(<i>трет</i>-Бутил)феніл)-5-фенілоксазол
6F-4'ТВ-3НФ	 2-(4-(<i>трет</i>-Бутил)феніл)-6-фтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он
POPOP	 1,4-Біс-(5-фенілоксазоліл-2)бензен

Для ефективного перетворення енергії збудження полімерної основи у сцинтиляційний сигнал концентрація активатору повинна сягати 1–2 мас. %. Тому для створення сцинтиляційної композиції необхідно використовувати активатори з достатньою розчинністю в полісилоксановій матриці. Для проведення дослідження було обрано активатори PPO, TBPPO і 6F-4'ТВ-3НФ, розчинність яких у полісилоксані складає мінімум 1 мас. %.

У табл. 5.2 надано склади полісилоксанових сцинтиляторів та зовнішній вигляд отриманих зразків.

Таблиця 5.2 – Склад сцинтиляційних композицій на основі полісилоксанів, що активовані PPO, TBPPO і 6F-4'ТВ-3НФ, та їх зовнішній вигляд

№	Склад полімерних композицій, мас. %	Зовнішній вигляд зразку ПС
S1	A1=91,35; B=7,5; [Pt]=0,1; POPOP=0,05; PPO=1	
S2	A2=91,35; B=7,5; [Pt]=0,1; POPOP=0,05; PPO=1	
S3	A3=91,35; B=7,5; [Pt]=0,1; POPOP=0,05; PPO=1	
S4	A3=90,35; B=7,5; [Pt]=0,1; POPOP=0,05; TBPPO=2	
S5	A3=91,35; B=7,5; [Pt]=0,1; POPOP=0,05; 6F-4'ТВ-3НФ=1	

У роботі одержано ряд сцинтиляторів, що містять 1 мас. % PPO та 0,05 мас. % POPOP, у полісилоксанових основах A1-A3 (зразки S1-S3). На спектрах люмінесценції зразків наявні відповідні смуги активатора (PPO) з максимумами на 360 нм і 379 нм і шифтера (POPOP) з максимумами на 394 нм, 416 нм і 438 нм (рис. 5.1). У спектрах збудження молекул PPO в полісилоксанах

A1-A3 простежується смуга збудження через хромофорні фенільні групи полімерного середовища з максимумом при 260 нм. Спостережувані спектри люмінесценції при збудженні на 260 нм демонструють ефективність переносу енергії збудження від полімерної основи полісилоксанового сцинтилятора до молекул активатора і шифтера. Спектри збудження і люмінесценції зберігали свій вигляд і положення максимумів незалежно від вмісту фенільних груп, тобто були практично ідентичними для всіх полісилоксанових основ A1-A3.

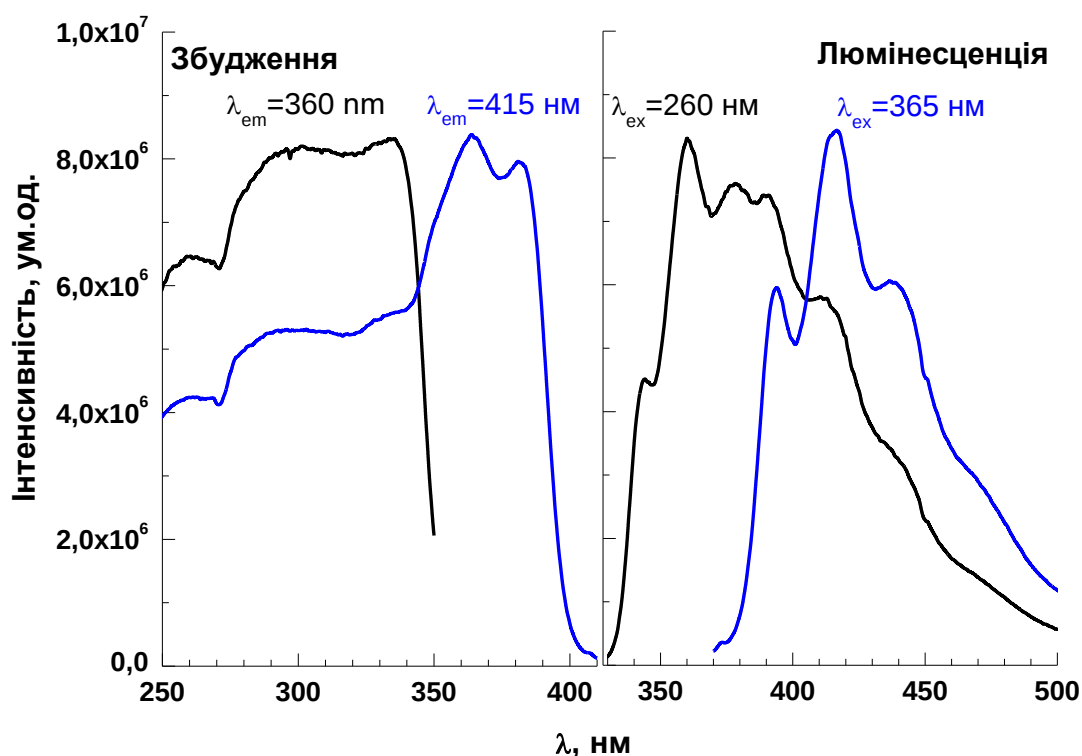


Рисунок 5.1 – Спектри збудження та люмінесценції ПС на основі полісилоксану А3, що містить 1 мас. % активатору РРО та 0,05 мас. % шифтеру РОРОР

Необхідно відзначити, що оптичні спектри ПС на основі полісилоксанів А1-А3 практично не зазнали змін і після опромінення (рис. 5.2). Це може свідчити про те, що під дією іонізуючого випромінювання ймовірна деструкція активатора не призводить до утворення продуктів з іншими спектральними характеристиками.

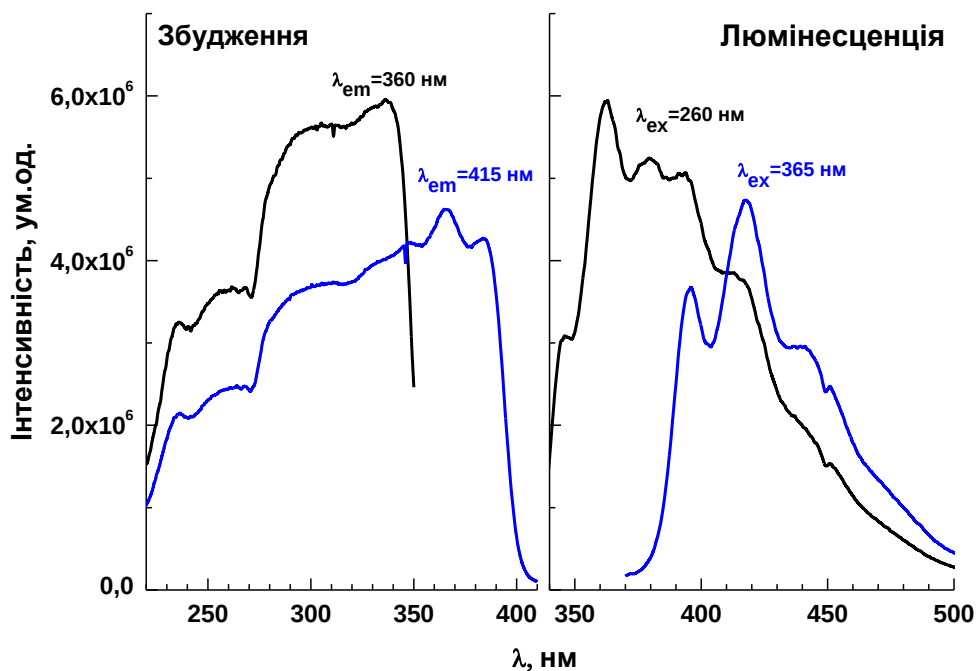


Рисунок 5.2 – Спектри збудження та люмінесценції ПС на основі полісилоксану А3, що містить 1 мас. % активатору РРО та 0,05 мас. % шифтеру РОРОР після опромінення дозою 10 Мрад

Зі зразків ПС, активованих РРО, найкращий світловий вихід до опромінення мав зразок на полісилоксановій основі, що містить максимальну кількість фенільних хромофорних груп – А3, зразок S3 (табл. 5.1). Такий результат є цілком очікуваним, оскільки полімерна основа А3 містить найбільшу кількість люмінесцентних центрів, здатних збирати енергію збудження від високоенергетичних частинок. Далі для отримання зразків S4 і S5 з іншими активаторами використано саме цю полісилоксанову основу.

Для підвищення розчинності РРО в полісилоксановій основі проведено модифікацію структури молекули шляхом введення *трет*-бутильного замісника. Введення розгалуженого алкільного радикала істотно не впливає на спектрально-люмінесцентні властивості активатора, але при цьому підвищує його розчинність у неполярних розчинниках і полімерних середовищах [131, 132]. Збільшення розчинності активатора дозволило підвищити його концентрацію в ПС до 2 мас. %, що позитивно позначилось на його сцинтиляційних характеристиках (рис. 5.3).

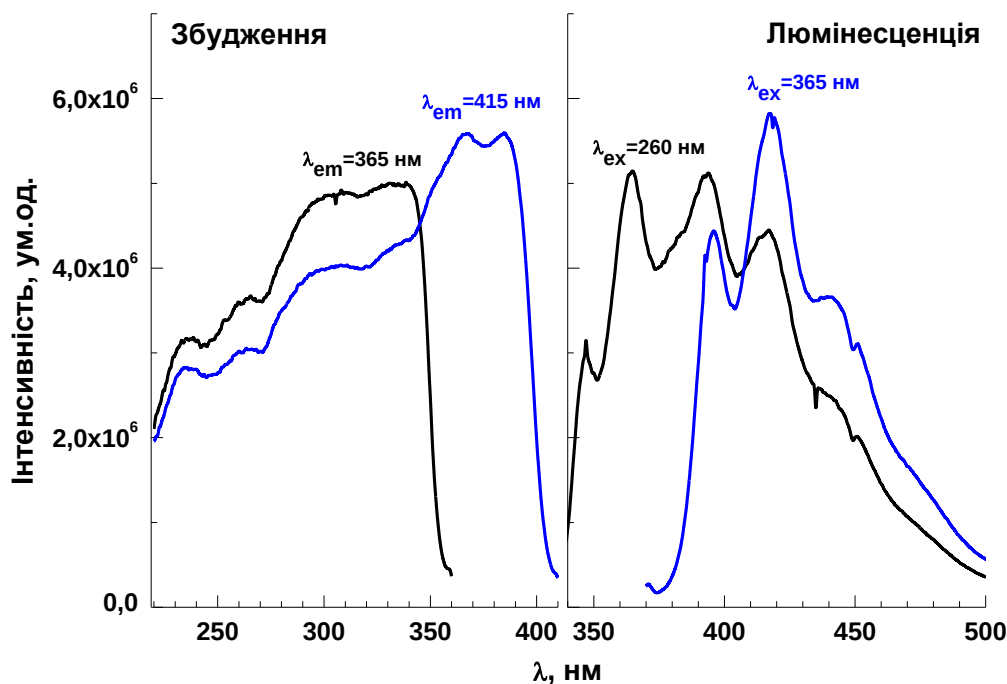


Рисунок 5.3 – Спектри збудження та люмінесценції ПС на основі полісилоксану А3, що містить 2 мас. % активатору ТВРРО та 0,05 мас. % шифтеру РОРОР

Як описано в попередньому розділі, для зміщення спектра люмінесценції в довгохвильову область і надання ПС більшої радіаційної стійкості часто використовують активатор з великим зсувом Стоксу, а саме 3-гідроксифлавіон (3-HF) і його похідні [1, 37–39]. Однак незаміщений 3-HF і його фторпохідні мають низьку розчинність у полісилоксановій основі. Саме тому в роботі як активатор використано *трет*-бутилфторпохідне 3-HF – 2-(4-(*трет*-бутил)феніл)-6-фтор-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он (6F-4'TB-3HF), розчинність якого за рахунок введення розгалуженого *трет*-бутильного замісника знаходиться на достатньому рівні.

Сцинтиляційна композиція, отримана на основі полісилоксану А3 і активатора 6F-4'TB-3HF, демонструє здатність збудження через фенільні хромофорні групи полімерної основи в області 260 нм (рис. 5.4). Даний сцинтилятор має смугу люмінесценції з максимумом на довжині хвилі 530 нм, що притаманно для молекул 3-HF.

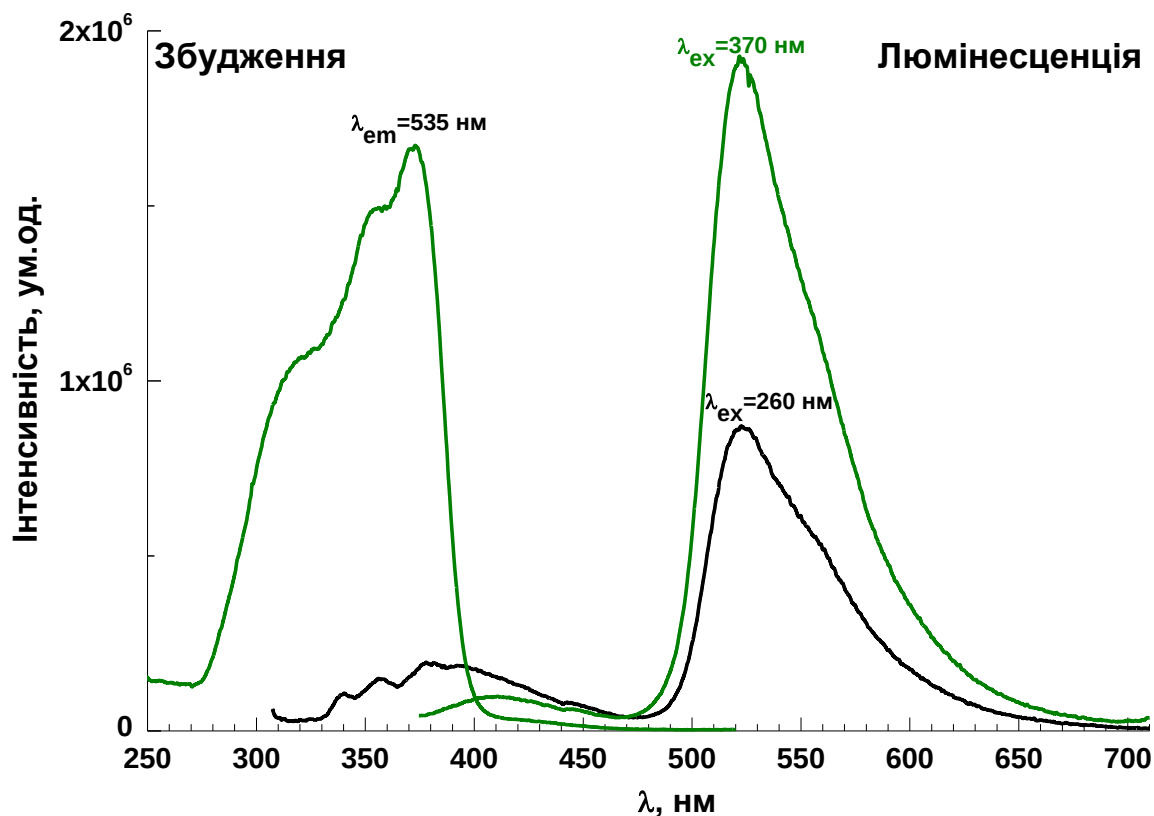


Рисунок 5.4 – Спектри збудження та люмінесценції ПС на основі полісилоксану А3 з 1 мас. % активатору TBF-3-HF

Усі зразки сцинтиляторів опромінювалися на лінійному прискорювачі LUE-40 з енергією електронів 40 МеВ (ННЦ ХФТІ). Інтегральна доза опромінення становила 10 Мрад. Вимірювання світлового виходу зразків проводили через добу після опромінення.

Амплітудно-сцинтиляційні спектри зразків ПС S3 і S4 до і після опромінення представлено на рис. 5.5.

У табл. 5.3 надано відносний світловий вихід ПС 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. Значення $D_{1/2}$ отримано екстраполяцією наявних даних (формули 1.1 і 1.2 розділу 1).

Як і очікувалося, в ряду ПС S1-S3, активованих РРО, світловий вихід підвищується при зростанні вмісту фенільних груп у композиції (табл. 5.3).

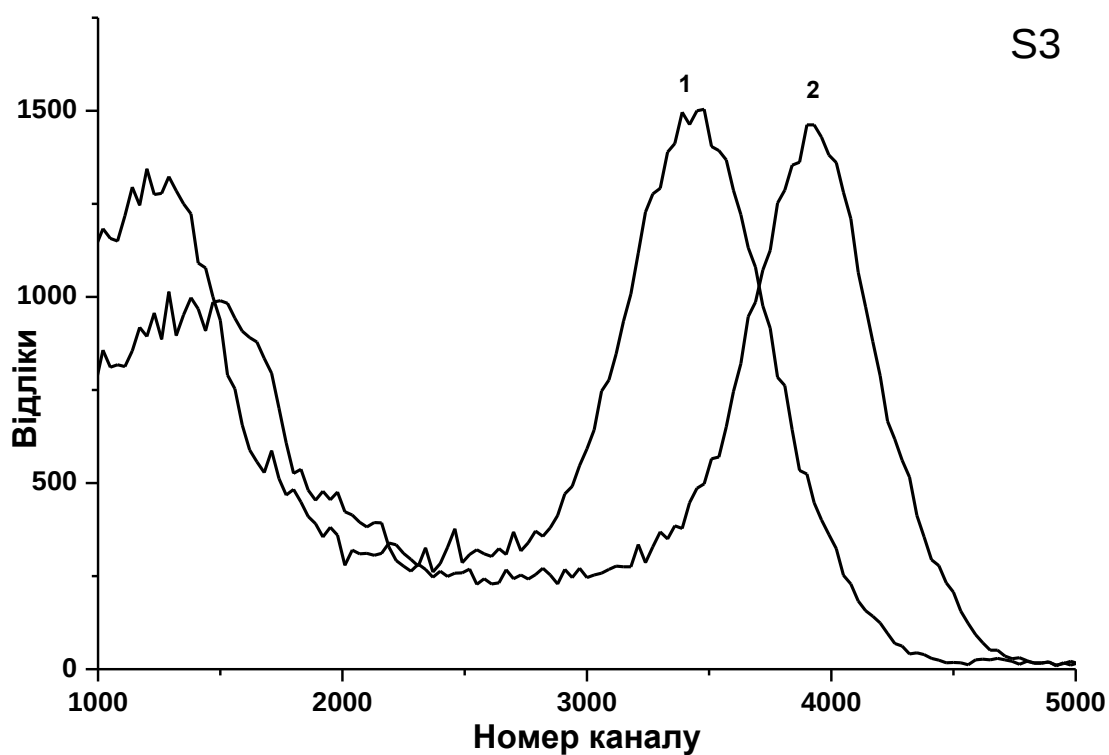


Рисунок 5.5 – Амплітудно-сцинтиляційні спектри зразків ПС S3 і S4 до (1) і після (2) опромінення дозою 10 Мрад

Таблиця 5.3 – Відносний світловий вихід зразків ПС, що активовані РРО, ТВРРО і 6F-4'ТВ-3НФ, до (L_0) і після (L) опромінення дозою 10 Мрад (LUE-40), доза $D_{1/2}$

№ зразку	L_0 , %	L , %	$D_{1/2}$, Mrad
UPS-923A	100	—	—
S1	45	25	12,3
S2	47	37	29,8
S3	67	60	51,4
S4	74	43	12,7
S5	8	5	15,2

З усіх зразків найбільший початковий світловий вихід спостерігався у ПС, активованого ТВРРО (S4). Модифікація структури РРО *трет*-бутильним замісником дозволила підвищити його розчинність у полісілоксановій основі до 2 мас. %, і, як наслідок, поліпшити умови безвипромінювального перенесення енергії збудження з фенільних груп полімерної основи на молекули активатора. Так, світловий вихід зразка з 2 мас. % ТВРРО в АЗ (S4) є на 7 % вищим, ніж у сцинтилятора з 1 мас. % РРО.

Низький початковий світловий вихід продемонстрував зразок, активований 6F-4'ТВ-3НФ. Частково це пояснюється тим, що максимум люмінесценції даного активатора знаходиться в області 535 нм, тоді як максимум чутливості використаного ФЕП розташований на 420 нм. В області 535 нм чутливість ФЕП нижче в 2 рази в порівнянні з максимальною. До того ж у полісілоксановій полімерній основі АЗ вміст фенільних хромофорних груп у два рази менший, ніж у полістиролі, і концентрації 6F-4'ТВ-3НФ 1 мас.% недостатньо для ефективного безвипромінювального перенесення енергії збудження з фенільних груп на активатор.

Після опромінення дозою 10 Мрад світловий вихід всіх зразків ПС очікувано знизився. У ряду ПС, активованих РРО, радіаційна стійкість, як і

світловий вихід, збільшується з підвищенням вмісту фенільних груп у полісилоксановій основі. При цьому радіаційна стійкість сцинтилятора на основі полісилоксану з максимальним вмістом фенільних груп (A3), активованого 1 мас. % PPO (S3), склала 51,4 Мрад. Як було показано авторами [93], це пов'язано з тим, що енергія збудження полімерної основи значною мірою локалізується на фенільних хромофорних групах, тому не йде на руйнування молекул активатора і самої полімерної основи.

Отже, ПС з основою A3 демонструють обнадійливі результати щодо перспективи їх використання в полях з великим дозовим навантаженням. А ПС, активований молекулами ТВРРО, який демонстрував найкращий початковий світловий вихід, у результаті опромінення значно деградував. Його радіаційна стійкість склала всього близько 13 Мрад.

Радіаційна стійкість полісилоксанового ПС, активованого 6F-4'ТВ-3НФ, вище ніж у аналогічного ПС на основі полістиролу [4, 5]. Доза $D_{1/2}$ ПС на основі полісилоксану активованого 6F-4'ТВ-3НФ складає близько 15 Мрад. Однак низький світловий вихід отриманої сцинтиляційної композиції ставить під сумнів доцільність використання 3-НФ і його похідних як активаторів полісилоксанових сцинтиляторів.

Для отримання повної картини поведінки полісилоксанових ПС у радіаційних полях необхідно більш детальне їх вивчення, як у широкому діапазоні дозових навантажень, так і при різній інтенсивності опромінення, щоб визначити вплив дифузії кисню на стійкість молекул активатора.

5.2 Пластмасові сцинтилятори на основі полісилоксанів, активованих 2',4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфенілом

Як зазначалося вище, однією з проблем при створенні радіаційностійкої сцинтиляційної композиції на полісилоксановій основі є пошук радіаційно-стійкого активатора, здатного в достатній кількості розчинятися в такій основі. У роботі з метою поліпшення розчинності п-терфенілу в полісилоксановій

основі проведено модифікацію його структури *трет*-бутильними замісниками. Отримане алкілпохідне п-терфенілу – 2',4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл (ТТВТР) (рис. 5.6) – було використано як активатор полісилоксанових сцинтиляторів. У табл. 5.4 наведено склади сцинтиляційних композицій на основі полісилоксанів, що містять новий активатор, та їх зовнішній вигляд.

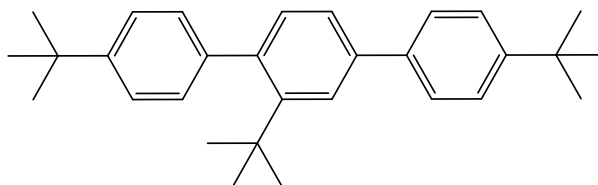


Рисунок 5.6 – Структурна формула активатору 2',4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфенілу (ТТВТР)

Таблиця 5.4 – Склад полісилоксанових сцинтиляційних композицій, що активовані ТТВРТ, та їх зовнішній вигляд

№ зразку	Склад полімерної композиції, мас. %	Зовнішній вигляд отриманого зразку
S6	A2=90,35; B=7,5; [Pt]=0,1; РОРОР=0,05; ТТВРТ=1,0	
S7	A3=90,35; B=7,5; [Pt]=0,1; РОРОР=0,05; ТТВРТ=1,0	

Для дослідження оптичних властивостей молекул ТТВТР у полісилоксановому середовищі отримано полімерні композиції на основі полісилоксанів А2 та А3 з концентрацією добавки 0,01 мас. %. Спектри збудження та люмінесценції отриманих композицій представлено на рисунках 5.7 і 5.8. Спектр люмінесценції молекул ТТВТР при збудженні світлом з довжиною хвилі 295 нм має вигляд, типовий для незаміщених молекул п-терфенілу з двома максимумами на довжині хвилі 330 нм і 345 нм [148], що свідчить про незначний вплив *трет*-бутильних замісників на спектрально-люмінесцентні властивості модифікованої молекули.

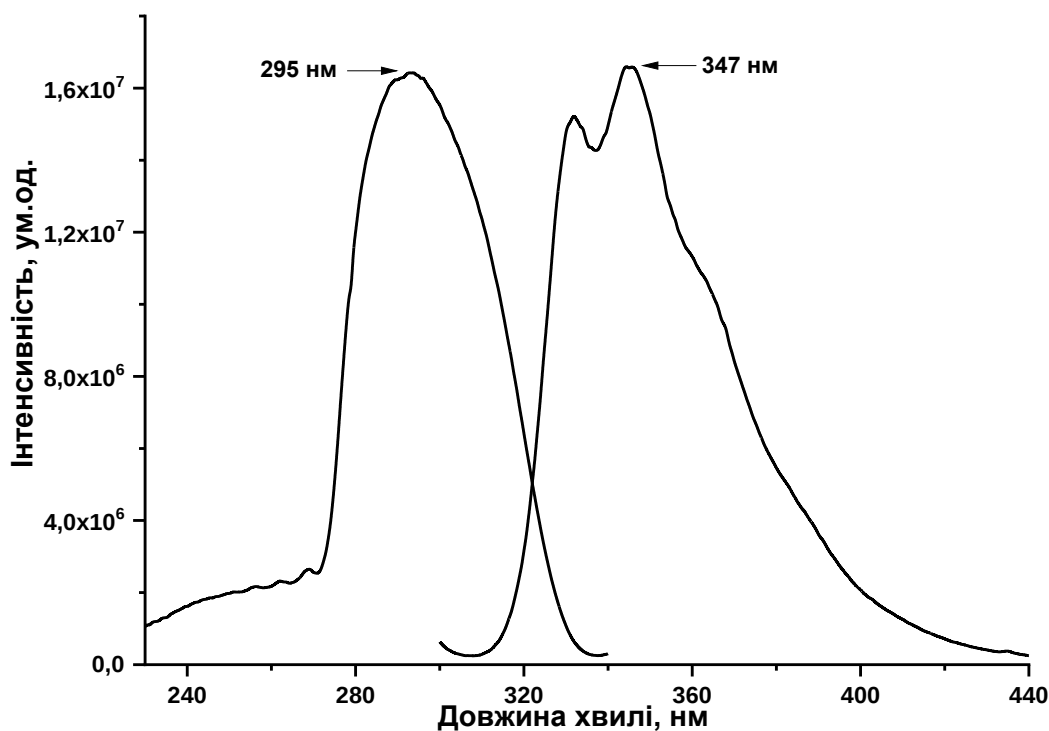


Рисунок 5.7 – Спектри люмінесценції та збудження полімерної композиції на основі полісилоксану А2, що містить 0,01 мас. % ТТВРТ

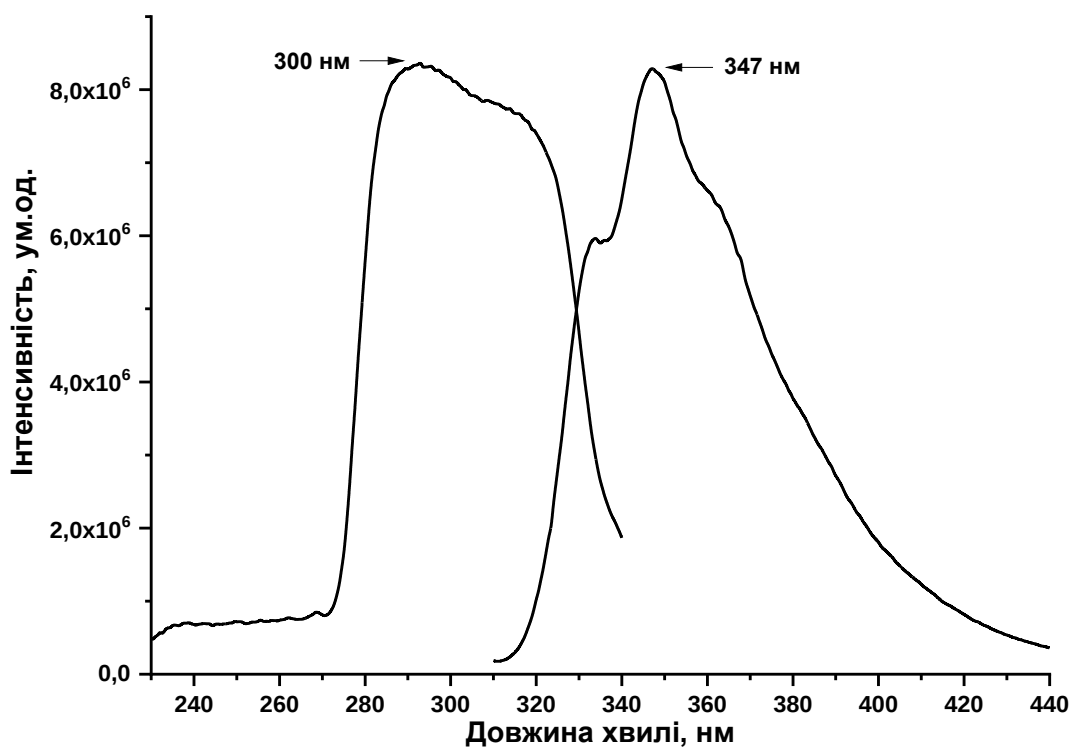


Рисунок 5.8 – Спектри люмінесценції та збудження полімерної композиції на основі полісилоксану А3, що містить 0,01 мас. % ТТВРТ

Хоча характер спектрів люмінесценції та збудження *трет*-бутилпохідного п-терфенілу для полімерних середовищ А2 та А3 однаковий, у середовищі А3 спектральні смуги дещо розширюються (рис. 5.8). Це може свідчити про вплив середовища за рахунок взаємодії люмінофора з бічними фенільними групами полісилоксану, вміст яких у полімерній основі А3 вдвічі вищий, ніж у полісилоксані А2.

Введення розгалужених алкільних замісників дозволила істотно підвищити розчинність молекул 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфенілу в полісилоксанових середовищах до 1,5 мас. %. Було отримано оптично прозорі сцинтиляційні композиції з вмістом ТТВРТ 1 мас. %. Амплітудно-сцинтиляційні спектри зразків представлено на рис. 5.9. Відносний світловий вихід зразків визначався за положенням максимуму на цих спектрах. Еталоном виступав стандартний ПС типу UPS-923А [32].

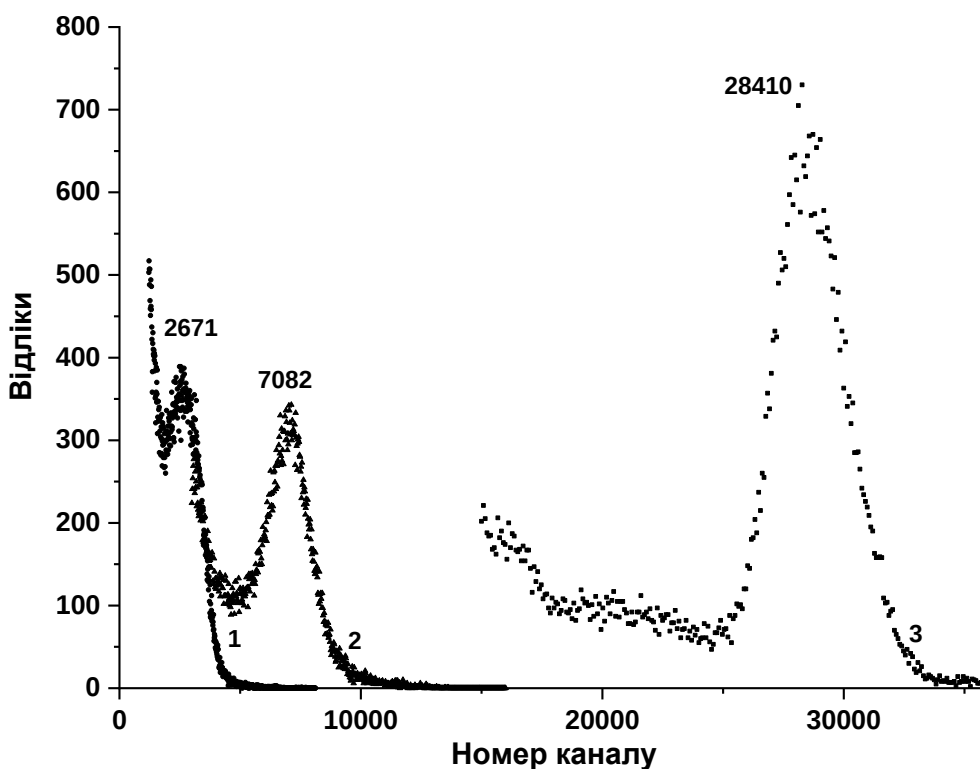


Рисунок 5.9 – Амплітудно-сцинтиляційні спектри зразків ПС на полісилоксанових основах А2 (1) і А3 (2), що містять 1,0 мас. % ТТВРТ та 0,05 мас. % РОРОР

Як і очікувалося, світловий вихід ПС на основі полісилоксану А3 (S7) майже втричі перевищує світловий вихід ПС на основі А2 (S6), що, вочевидь, пов'язано зі значно більшим вмістом фенільних груп у полісилоксановій основі А3. Однак при цьому світловий вихід ПС S7 є майже вчетверо нижчим ніж у стандартного ПС на основі полістиролу.

Отримані зразки ПС S6 і S7 були опромінені високоенергетичними електронами з енергією 40 МеВ на прискорювачі LUE-40 (ННЦ ХФТІ). Доза опромінення становила 25 Мрад. У табл. 5.5 представлено характеристики отриманих ПС.

Таблиця 5.5 – Відносний світловий вихід зразків ПС на основі полісилоксанів А2 та А3, що активовані ТТВРТ, до (L_0) і після (L) опромінення дозою 25 Мрад (LUE-40), доза $D_{1/2}$

Зразок	L_0 , %	L , %	$D_{1/2}$, Mrad
UPS-923A	100	—	—
S6	9,5	7	60
S7	25	6,5	12

Результат визначення радіаційної стійкості одержаних сцинтиляційних композицій виявився дещо несподіваним. З одного боку – отримане високе значення порогу радіаційної стійкості 60 Мрад підтверджує припущення про те, що радіаційна стійкість полісилоксанових полімерних сцинтиляційних композицій багато в чому повинна визначатися радіаційною стійкістю власне активатора (п-терфеніл у цьому відношенні один із радіаційностійких активаторів). Але з іншого боку – значно менше значення радіаційної стійкості у полісилоксановому середовищі А3 (S7), де кількість фенільних хромофорних груп значно вища, ніж у полісилоксановому середовищі А2 (S6). Хоча, як було показано в роботі [6], енергія збудження повинна тим ефективніше переходити в випромінювання, а не витрачатися на деградацію полімерної основи, чим

більше ароматичних хромофорів міститься в полісилоксановому середовищі. Поки виразного пояснення цій суперечності не має, але цей результат вимагає більш уважного подальшого вивчення.

Отже, модифіковані молекули п-терфенілу можуть бути використані як активатор пластмасового сцинтилятора на полісилоксановій основі для створення радіаційностійких сцинтиляторів з порогом радіаційної стійкості на рівні 60 Мрад [7, 14–16, 25].

5.3 ПС на змішаній основі полістирол-поліфенілметилсилоксан

Стандартні ПС на основі полістиролу мають механічні властивості (мікротвердість за Віккерсом $HV = 250$ МПа [32]), які забезпечують їм ряд технологічних переваг: легкість обробки, можливість отримання сцинтиляторів будь-яких форм і розмірів, стійкість до зовнішнього фізичного впливу. Але вони мають досить низьку радіаційну стійкість на рівні 1–5 Мрад [32, 76]. У той же час більш радіаційностійкі полімерні основи ПС, полісилоксани, мають суттєвий недолік, а саме незадовільні механічні властивості. Полімери на основі полісилоксанів – це желеподібні, м'які та крихкі матеріали, що потребують специфічних умов застосування, таких як, наприклад, полімеризація сцинтиляційної композиції безпосередньо в місці застосування [96]. Ці властивості обмежують використання полісилоксанів як основ для створення радіаційно стійких пластмасових сцинтиляторів.

У роботі зроблено спробу поєднати переваги двох полімерних основ – фізико-механічні характеристики полістиролу та радіаційну стійкість полісилоксанів. Методом термічно ініційованої радикальної полімеризації в масі отримано ряд ПС на основі, що містить одночасно дві полімерні матриці – полістирол та поліфенілметилсилоксан (рис. 5.9). РРО і РОРОР використано відповідно як первинна та вторинна люмінесцентні добавки. Ініціатором полімеризації обрано N,N'-азоізобутилонітрил (AIBN), який забезпечує технологічну можливість отримання гомогенного кополімеру, придатного для

створення ПС (концентрація AIBN обумовлена загальноприйнятими умовами його використання і суттєво не впливає на характеристики ПС). Формування полістирольної частини полімерної основи ПС відбувається безпосередньо під час отримання зразків за рахунок радикальної полімеризації. Розмір ланцюгу полісилоксанової частини визначено заздалегідь структурою введеного в композицію поліфенілметилсилоксану. У роботі використано поліфенілметилсилоксан з середньою молекулярною масою 2000 – 3000 г/моль (основа АЗ, таблиці 2.1 та 5.1). Поєднання полістиролу та поліфенілметилсилоксану АЗ у єдину полімерну основу відбувається за рахунок кінцевих вінільних груп поліфенілметилсилоксану, які можуть приймати участь у радикальній кополімеризації зі стирилом.

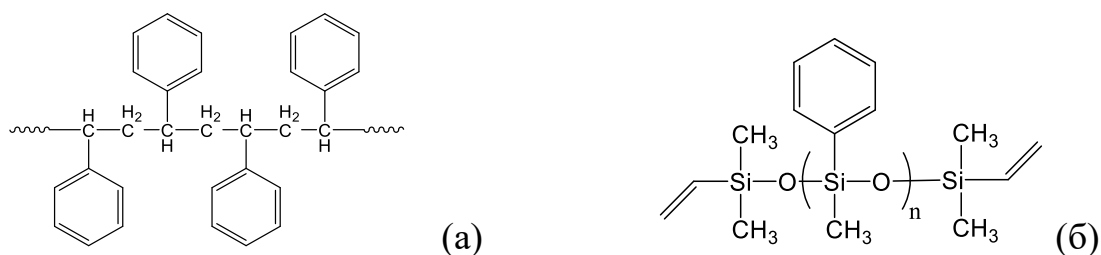


Рисунок 5.10 – Схематичне зображення структури полістиролу (а) та поліфенілметилсилоксану з кінцевими вінільними групами (б)

Було отримано ряд ПС на основі кополімеру стиролу з полісилоксаном АЗ з різним співвідношенням компонентів. Для кожного отриманого зразка ПС було виміряно відносний світловий вихід до та після опромінення дозою 15 Мрад (LUE-40), розраховано дозу $D_{1/2}$. Склад, характеристики отриманих та зовнішній вигляд сцинтиляційних композицій наведені у табл. 5.6.

Вміст поліфенілметилсилоксану в сцинтиляційній композиції варіювали в межах 5–35 мас.% (табл. 5.6). Збільшення вмісту поліфенілметилсилоксану в сцинтиляційній композиції більше 30 мас. % не дозволяє отримати гомогенний ПС внаслідок того, що при полімеризації відбувається розшарування фаз та помутніння зразка (табл. 5.6, зразок 5).

Таблиця 5.6 – Склад зразків ПС, їх відносний світловий вихід до (L_0) і після (L) опромінення дозою 15 Мрад (LUE-40), доза $D_{1/2}$, мікротвердість за

Номер зразку	Склад ПС, мас. %	L_0	L	$D_{1/2}$, Мрад	HV, МПа	Зовнішній вигляд зразку
1	PSt + 5 A3 + 2 PPO + 0,02 POPOP	80,1	15	6,2	230	
2	PSt + 10 A3 + 2 PPO + 0,02 POPOP	69,2	25	10,2	215	
3	PSt + 20 A3 + 2 PPO + 0,02 POPOP	52,5	30,6	19,3	192	
4	PSt + 30 A3 + 2 PPO + 0,02 POPOP	49	30,5	21,9	174	
5	PSt + 35 A3 + 2 PPO + 0,02 POPOP	–			Неоднорідний зразок	
UPS-923A	2 p-TP + 0,02 POPOP	100	–	2 [30]	250	

Віккерсом (HV)

З наведених даних можна бачити, що зі збільшенням вмісту полісилоксану знижуються механічні властивості сцинтиляційної композиції. Але при цьому мікротвердість за Віккерсом залишається на рівні вище 170 МПа (табл. 5.5). Таке значення цього параметру дозволяє забезпечити легкість обробки матеріалу та можливість отримання сцинтиляторів будь-яких форм і розмірів.

Також зі збільшенням вмісту полісилоксану очікувано знижується і світловий вихід ПС. Проте його значення зберігається на рівні, достатньому для функціонального використання ПС. Радіаційна стійкість досліджених зразків в свою чергу зростає зі збільшенням вмісту полісилоксану в сцинтиляційній композиції, що теж є очікуваним результатом. Так для ПС, що містить 30 мас.% поліфенілметилсилоксану доза $D_{1/2}$ складає майже 22 Мрад.

Отже, як видно з отриманих даних, використання в одній сцинтиляційній композиції одночасно двох полімерних основ – полістиролу та поліфенілметилсилоксану – дозволило об'єднати потрібні властивості кожної полімерної основи поодиноці [8, 26]. Використання поліфенілметилсилоксану як вторинної полімерної основи у складі ПС дозволило створити ПС з $D_{1/2} = 22$ Мрад, що у 10 разів вище, ніж у ПС на основі полістиролу. Первинна полімерна основа – полістирол – надала необхідний рівень механічної міцності ПС, який складає у всіх зразках не менше ніж $HV = 170$ МПа, що в подальшому забезпечить змогу отримувати матеріал будь-яких форм і розмірів, який буде легко оброблятися та буде менш чутливим до негативного зовнішнього впливу.

Висновки до розділу 5

Показано, що в ряду сцинтиляторів на основі полісилоксанів, активованих РРО, як радіаційна стійкість, так і світловий вихід збільшуються з підвищенням вмісту фенільних хромофорних груп у полісилоксановій основі. Отримано ПС на основі поліметилфенілсилоксану з $D_{1/2} = 50$ Мрад.

Отримано новий активатор для ПС 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл, здатний розчинятися у полісилоксановій основі до 1,5 мас. %. Створено полісилоксановий сцинтилятор, що містить 1 мас. % 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфенілом, $D_{1/2}$ якого складає 60 Мрад.

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 ПС. На змішаних основах полістирол-поліфенілметилсилоксан створено ПС, доза половинного ослаблення світлового виходу яких сягає 22 Мрад, а механічна міцність знаходиться на рівні стандартного ПС.

Результати, отримані у розділі 2, опубліковано в роботах [6–8, 14–16, 25, 26].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено поставлену наукову задачу розроблення шляхів підвищення радіаційної стійкості ПС.

Основні наукові та практичні результати є такими:

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 практично не впливає на характер спектрів люмінесценції. Максимум люмінесценції починає зміщуватися в довгохвильову область на 5–10 нм лише після заміни чотирьох атомів водню на фтор. Часові характеристики сцинтиляційного імпульсу пластмасових сцинтиляторів, активованих фторпохідними 3-гідроксифлакону, що містять один, два або чотири атоми фтору, не зазнають змін, при цьому час загасання для всіх зразків становить 7,6 нс.
3. Показано, що заміна водню атомами фтору в молекулах 3-гідроксифлакону та 4'-феніл-3-гідроксифлакону призводить до підвищення радіаційної стійкості пластмасових сцинтиляторів, де ці молекули є активаторами. Залежно від положення та кількості атомів фтору в молекулах 3-гідроксифлакону та його фенілпохідного отримано пластмасові сцинтилятори, доза половинного ослаблення світлового виходу ($D_{1/2}$) яких сягає 49 Мрад.
4. Продемонстровано, 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. У випадку одночасного застосування підсилювача дифузії та зшиваючого агенту отримано пластмасовий сцинтилятор з $D_{1/2}=9,7$ Мрад, у випадку одночасного застосування підсилювача дифузії, зшиваючого агенту та похідного 3-гідроксифлакону – з $D_{1/2}=37$ Мрад.
5. Встановлено, що в ряду сцинтиляторів на основі полісилоксанів, активованих 2,5-дифенілоксазолом, як радіаційна стійкість, так і світловий

вихід, збільшується з підвищенням вмісту фенільних хромофорних груп у полісилоксановій основі. Отримано пластмасовий сцинтилятор на основі поліметилфенілсилоксану, $D_{1/2}$ якого становить 51,4 Мрад.

6. Одержано новий активатор для ПС 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл, здатний розчинятися у полісилоксановій основі до 1,5 мас. %. Створено радіаційностійкий полісилоксановий сцинтилятор, що містить 1 мас. % 2,4,4''-три-*трет*-бутил-1,1':4',1''-терфеніл, $D_{1/2}$ якого складає 60 Мрад.

7. Показано, що поєднання в одній сцинтиляційній композиції одночасно двох полімерних основ – полістиролу та поліфенілметилсилоксану – дозволяє отримати матеріал з високою радіаційною стійкістю та одночасним збереженням його механічних властивостей на рівні стандартного пластмасового сцинтилятора. На змішаних основах полістирол–поліфенілметилсилоксан створено пластмасові сцинтилятори, $D_{1/2}$ яких сягає 22 Мрад.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕЛЕР

1. Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.N., Lebedev V.N., Pereymak V.N., Svidlo O.V. Radiation-hard plastic scintillators with 3-hydroxyflavone derivatives. *Functional Material*. 2016. Vol. 23, No 1. P. 040-044.
2. Gurkalenko Yu.A., Eliseev D.A., Zhmurin P.N., Pereymak V.N., Svidlo O.V. The plastic scintillator activated with fluorinated 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2017. Vol. 24, No 2. P. 244-249.
3. Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.M., Pereymak V.M., Yeliseiev D.A., Yeliseieva O.V. Enhance of the polystyrene based plastic scintillator radiation hardness: using fluorine-derivatives of 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2018. Vol. 25, No 4. P. 670-674.
4. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Yeliseiev D.A., Yeliseieva O.V., Alekseev V.D. 3-Hydroxyflavone tert-butyl fluorine derivative as activator of plastic scintillators. *Functional Materials*. 2021, Vol. 28, No 2. P. 241-244.
5. Zhmurin P.N., Yeliseiev D.A., Gurkalenko Yu.A., Yeliseieva O.V., Alekseev V.D. Radiation hardness of plastic scintillators activated by tert-butylfluoroderivatives of 3-hydroxyflavone. *Functional Materials*. 2022. Vol. 29, No 1. P. 39-43.
6. Zhmurin P.M., Yeliseiev D.A., Alekseev V.D., Yeliseieva O.V., Hurkalenko Yu.O., Popov V.Ph. Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators. *Problems of atomic science and technology*. 2022. Vol. 1, No 137. P. 95-98.
7. Zhmurin P.M., Yeliseiev D.A., Alekseev V.D., Yeliseieva O.V., Hurkalenko Yu.O. Alkyl derivative of p-terphenyl as an activator of polysiloxane-based scintillator. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2022. Vol. 23, No 3. P. 212-215.
8. Yeliseiev D.A., Yeliseieva O.V., Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.N., Alekseev V.D., Miroshnichenko L.O. Radiation-resistant plastic scintillator on a

polystyrene-polyphenylmethylsiloxane mixed base. *Functional Materials*. 2025. Vol. 32, No 1. P. 166-169.

9. Yeliseiev D.A., Yeliseieva O.V., Hurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Alekseev V.D., Svoiakov R.P. Radiation-resistant plastic scintillators. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2025. Vol. 26, No 1. P. 86-92.

10. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Pereymak V.N., Eliseev D.A., Eliseeva O.V. Plastic scintillators with the improved radiation hardness level // ISMART 2016 : Sixth International Conference Engineering of scintillation materials and radiation technologies, 9-12 oct. 2018. Minsk, Belarus. *Article in a collection*. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Pereymak V.N., Eliseev D.A., Eliseeva O.V. Plastic scintillators with the improved radiation hardness level. *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies : Selected Articles of ISMART2018*// eds. M. Korzhik, A. Gektin: Springer Proceedings in Physics. 2019. Vol. 227. P. 125-147. DOI: 10.1007/978-3-030-21970-3_10

11. Єлісеєва О.В., Жмурін П.М., Гуркаленко Ю.О., Єлісеєв Д.А., Алексєєв В.Д. Підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора // Міжнародна школа-семінар функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань, 9-12 верес. 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 27.

12. Єлісеєв Д.А., Гуркаленко Ю.О., Єлісеєва О.В. Третбутилфторпохідне 3-гідроксифлавоноу як активатор пластмасового сцинтилятора // Проблеми науково-практичної діяльності : пошук інноваційних рішень : IV всеукраїнська мультидисциплінарна науково-практична Інтернет-конференція, 20 верес. 2021 р. : тези доп. Херсон, 2021, С. 32-37.

13. Єлісеєв Д.А., Єлісеєва О.В., Гуркаленко Ю.О. 2',4,4"-три-третбутил-п-терфеніл і його розчинність у полімерному середовищі пластмасового сцинтилятора // Актуальні проблеми науки, освіти та технологій : міжнародна науково-практична конференція, 26 листоп. 2022 р. : тези доп. Біла Церква, 2022, С. 41-42.

14. Єлісєєв Д.А., Єлісєєва О.В., Гуркаленко Ю.О. Алкілпохідне п-терфенілу як активатор полісилоксанового сцинтилятора // Наукові дослідження: реалії сьогодення : IX Всеукраїнська мультидисциплінарна науково-практична Інтернет-конференція, 31 берез. 2023 р. : тези доп. Полтава, С. 48-54.

15. Yelisieiev D.A., Yelisieieva O.V. Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators // Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions : Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference, 8-9 june 2023 : abstr. Dnipro, 2023. P. 43-48.

16. Єлісєєв Д.А., Жмурін П.М., Єлісєєва О.В. Збільшення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора на основі полісилоксану // XXI Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 23-25 верес. 2024 р. : тези доп. Харків, 2024. С. 48-49.

17. Єлісєєва О.В., Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Єлісєєв Д.А. Підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу // XXI Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 23-25 верес. 2024 р. : тези доп. Харків, 2024. С. 50-51.

18. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедєв В.М., Переймак В.М., Свидло О.В. Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113043 Україна: МПК G01T 1/203. № 201602160; заявл. 04.03.2016; опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22. 4 с.

19. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедєв В.М., Переймак В.М., Свидло О.В. Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113374 Україна: МПК G01T 1/203. № 201603620; заявл. 05.04.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1. 4 с.

20. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедєв В.М., Переймак В.М., Свидло О.В. Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113605.

Україна: МПК G01T 1/203. № 201603984; заявл. 12.04.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. № 3. 4 с.

21. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедєв В.М., Переймак В.М., Свидло О.В. Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 116680 України: МПК G01T 1/203, C09K 11/06, C08L 25/06. № 201603373; заявл. 01.04.2016; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8. 3 с.

22. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Переймак В.М., Єлісєєва О.В. Фторпохідні 3-гідроксифлавону: пат. 119950 Україна: МПК C07D 311/28, A61K 31/352. № 201807526; заявл. 05.07.2018; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16. 4 с.

23. Жмурін П.М., Єлісєєв Д.А., Переймак В.М., Єлісєєва О.В., Гуркаленко Ю.О. Радіаційно-стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 120078 Україна: МПК G01T 1/203. № 201807527; заявл. 05.07.2018; опубл. 25.09.2019, Бюл. № 18. 3 с.

24. Жмурін П.М.; Гуркаленко Ю.О.; Єлісєєв Д.А.; Єлісєєва О.В. Алкілфторпохідні 3-гідроксифлавону: пат. №126758 Україна: МПК C07D 311/28, G01T 1/203. № 202007015; заявл. 02.11.2020; опубл. 25.01.2023, Бюл. № 4. 5 с.

25. Гуркаленко Ю.О., Єлісєєв Д.А., Жмурін П.М., Єлісєєва О.В. 2',4,4"-Три-третбутил-п-терфеніл і спосіб його отримання: пат. 128776 Україна: МПК C07C2/00, C07C 2/54, C07C 15/27. № 202203167; заявл. 31.08.2022; опубл. 17.10.2024, Бюл. № 8. 5 с.

26. Жмурін П.М., Гуркаленко Ю.О., **Єлісєєва О.В.**, Єлісєєв Д.А., Алексєєв В.Д. Радіаційностійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 129488 Україна: МПК G01T 1/203, C09K11/06, C08L25/06. № 202306009; заявл. 12.12.2023; опубл. 07.05.2025, Бюл. № 19. 5 с.

27. Schorr M.G., Torney F.L. Solid non-cristalline scintillation phosphors. *Physical Review*. 1950. Vol. 11, No 3. P. 474-477.

28. Buck W.L. Swank R.K. Preparation and performance efficient plastic scintillators. *Nucleonics*. 1953. Vol. 11, № 11. P. 48-52.

29. Birks J.B. Scintillation Counters. London: Pergamon Press, 1953. 148 p.
30. CDF-II Collaboration. Design and construction of new central and forward muon counters for CDF II. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 2005. Vol. 538, Is. 1-3. P. 358-371.
31. MINOS Collaboration. The magnetized steel and scintillator calorimeters of the MINOS experiment. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 2008. Vol. 596, No 2. P. 190-228.
32. Гринев Б.В., Сенчишин В.Г. Пластмассовые сцинтилляторы. Харків : Акта, 2003. 324 с.
33. ATLAS Collab. The ATLAS Experiment at the CERN Large Hadron Collider. *Journal of Instrumentation*. 2008. Vol. 3. Art. S08003.
34. CMS Collab. The CMS experiment at the CERN Large Hadron Collider. *Journal of Instrumentation*. 2008. Vol. 3. Art. S08004.
35. LHCb Collab. The Large Hadron Collider beauty experiment at the CERN Large Hadron Collider. *Journal of Instrumentation*. 2008. Vol. 3. Art. S08005.
36. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York : Springer, 2006. 954 p.
37. Förster T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik*. 1947. Vol. 437, No 1-2. P. 55-75.
38. White T.O. Scintillating Fibers. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 1988. Vol. 273. P. 820-825.
39. Radiation Damage Studies on Polystyrene-Based Scintillators / Britvich G.I. et al. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 1993. Vol. 326. P. 483-488.
40. Zorn C.A. Pedestrian guide to radiation damage in plastic scintillators. *Nuclear Physics B – Proceedings Supplements*. 1993. Vol. 32. P. 377-383.
41. Bross A.D., Pla-Dalmau A. Radiation Effects in Intrinsic 3HF Scintillator. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*. 1993. Vol. 327, No 2-3. P. 337-345.

42. Wood R.J., Pikaev A.K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. New York: Wiley, 1994. 552 p.
43. Bross A.D., Pla-Dalmau A. Radiation induced hidden absorption effects in polystyrene based plastic scintillator. *ACS Symposium Series*. 1991. Vol. 475. P. 578-590.
44. Bross A.D., Pla-Dalmau A. Radiation damage of plastic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1992. Vol. 39, No 5. 1199-1204.
45. Гундер О.А. Люминесцирующие добавки в пластмассовых сцинтилляторах / Від. у Черкасах ОНІТЕХІМА. – Черкаси, №1307/77 //Антон. У БУ ВІНІТІ «Зберігання рукопису», 1978. №2. С. 111.
46. Kumasaki I. Rubber scintillators using industrial solvents. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1974. Vol. 13, No 1. P. 195-196.
47. Properties of the ukraine polystyrene-based plastic scintillator UPS 923A / Artikov A. et al. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 2005. Vol. 555, No 1-2. P. 125-131.
48. Plastic Scintillators : GENERAL PURPOSE. *Luxium Solutions*. URL: <https://luxiumsolutions.com/radiation-detection-scintillators/plastic-scintillators/bc400-bc404-bc408-bc412-bc416> (дата звернення 26.04.2025)
49. Plastic Scintillators : GENERAL PURPOSE. *Eljen Technology*. URL: <https://eljentechnology.com/products/plastic-scintillators/ej-200-ej-204-ej-208-ej-212> (дата звернення 26.04.2025)
50. Preston R.M., Eberhardt J.E., Tickner J.R. Neutron-gamma pulse shape discrimination using organic scintillators with silicon photomultiplier readout. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2014. Vol. 6, No 4. P. 2410-2418.
51. Brinen J.S., Koren J.G. The lowest triplet state of 9,10-diphenylanthracene. *Chemical Physics Letters*. 1968. Vol. 2, No 8. P. 671-672.
52. Hartman J., Barzilov A., Peters E.E., Yates S.W. Measurements of response functions of EJ-299-33A plastic scintillator for fast neutrons. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 2015. Vol. 804. P. 137-143.

53. Swank R.K. Characteristics of Scintillators. *Annual Review of Nuclear Science*. 1954. Vol. 4. P. 111-140.

54. Heterocyclic analogs of 1,3,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazoline as first and second solutes in plastic scintillators / Tsukerman S.V. et al. *Journal of Applied Spectroscopy*. 1968. Vol. 8, No 1. P. 90-92.

55. Безуглый В.Д., Грачев Н.П., Петрова И.Б. Высокоэффективные пластмассовые сцинтилляторы. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Харків : Вид-во Харк. Ун-та, 1963. Вип. 3. С. 80-84.

56. Walter G., Coche A. Mesure de la composante lente de l'emission de lumiere dans les scintillateurs organiques; application a la discrimination des particules selon leur pouvoir ionisant. *Nuclear Instruments and Methods*. 1963. Vol. 23. P. 147-151.

57. Bross A.D., Pla-Dalmau A. Radiation damage of plastic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1992. Vol. 39, No 5. 1199-1204.

58. Zorn C. A pedestrian's to radiation damage in plastic scintillators. *Radiation Physics and Chemistry*. 1993. Vol. 41, No 1-2. P. 37-43.

59. Voroncina N.I., Gunder O.A., Zhdanov G.S., Miunchuk V.K. Radiation and photoradiation processes in methyl derivatives of polystyrene and in scintillation compositions based on them. *Functional materials*. 1994. Vol. 1, No 1. P. 118-127.

60. Гундер О.А. Исследование радиационной стойкости пластмассовых сцинтилляторов. Харків: Інститут монокристалів, 1991. 18 с. (Препринт. Інститут монокристалів; 91-15).

61. Bolt R., Carroll J. Radiation Effects on Organic Materials. German : Academic Press, 1963. 576 p.

62. Trimmer P.C., Schlenoff J.B., Johnson K.F. Spatially resolved uv-vis characterization of radiation-induced color centers in poly(styrene) and poly(vinyltoluene). *Radiation Physics and Chemistry*. 1993. Vol. 41, No 1-2. P. 57-64.

63. Воронкина Н.И. Радиационные и фоторадиационные процессы в винилароматических полимерах и пленках Лэнгмюра-Блоджетт органических люминофоров: автореф. дис.... канд. хім. наук.: спец. 02.00.04, 02.00.06; Національна академія наук України, Інститут монокристалів. Харків, 1995. 23 с.
64. Kaino T., Fujiki M., Nara S. Low-loss polystyrene core-optical fibers». J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52. No 12. P. 7061-7067.
65. Neutron detection with single crystal organic scintillators / Zaitseva N. et al. *SPIE Conference Proceedings*. 2009. Vol. 7449. P. 1-10.
66. Способы повышения радиационной стойкости сцинтилляторов на основе полистирола / Сенчишин В.Г. та ін. *Прибори та техніка експерименту*. 1995. Т. 5. С. 76-84.
67. A new radiation stable plastic scintillator / Markley F. et al. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A. 1995. Vol. 364. P. 253-257.
68. Kuraray's Scintillation Materials. *Kuraray. Chemicals Manufacturer*. URL: https://www-he.scphys.kyoto-u.ac.jp/~nakaya/T2K280m/FGD/kuraray_fiber.pdf (дата звернення 27.04.2025)
69. Alex L., Paulraj R., Sonu M. Tyagi. A radiation resistant 3HF doped polystyrene based intrinsic plastic scintillator. *AIP Conference Proceedings*. 2024. Vol. 2995. Art. 020063.
70. A new polyvinyltoluene-based, radiation-resistant plastic scintillator / Zorn C. et al. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A. 1998. Vol. 271. P. 701-703.
71. Radiation resistance investigation of SCSN-81T, BC-408, UPS923A and UPS98RH plastic scintillators/ Senchysin V.G. et al. *Functional materials*. 2003. Vol. 10, No 3. P. 80-84.
72. Radiation-hard plastic scintillator with increased mechanical strength / Zhmurin P.N. et al. *Functional Materials*. 2015. Vol. 22, No 2. P. 280-285.

73. Markley F., Woods D., Pla-Dalmau A., Foster G. Development of radiation hard scintillators. *Radiation Physics and Chemistry*. 1993. Vol. 41. No 1-2. P. 135-152.

74. Investigation of the behavior of gadolinium complexes in plastic scintillators / Velmozhnaya E.S. et al. *Functional materials*. 2013. Vol. 20, No 4. P. 494-499.

75. The new radiation-hard plastic scintillators with diffusion enhancers and 3-hydroxyflavone derivatives / Velmozhnaya E.S. et al. *Functional Materials*. 2016. Vol. 23, No 4. P. 650-656.

76. Investigation of radiation hardness of plastic scintillators SCSN-81T, BC-408, UPS923A and UPS98RH / Senchishin V.G. et al. *Functional Materials*. 2003. Vol. 10, No 2. P. 281-287.

77. Сенчишин В.Г., Лебедев В.М., Хлапова Н.П., Ададуров О.Ф. Новий радіаційно-стійкий пластмасовий сцинтилятор UPS-98RH для адронних калориметрів. *Питання атомної науки та техніки*. 2005. № 3. с. 160-163.

78. Khlapova N.P., Senchyshyn V.G., Lebedev V.N., Adadurov A.F. Study of radiation and natural aging of plastic scintillators. *Problems of atomic science and technology*. 2006. № 3. P. 142-144.

79. Effects of neutron radiation on the optical and structural properties of blue and green emitting plastic scintillators / Baranov V. et al. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. 2018. Vol. 436, 236-243.

80. Using LEDs to stimulate the recovery of radiation damage to plastic scintillators / Wetzel J. et al. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. 2017. Vol. 395. P. 13-16.

81. Radiation damage and recovery properties of common plastics PEN (Polyethylene Naphthalate) and PET (Polyethylene Terephthalate) using a ^{137}Cs gamma ray source up to 1.4 Mrad and 14 Mrad / Wetzel J. et al. *Journal of Instrumentation (JINST)*. 2016. Vol. 11, No 2. P.08023.

82. Development of radiation-hard scintillators and wavelength-shifting fibers / Bilki B. et al. *Journal of Instrumentation (JINST)*. 2018. Vol. 13, No 2. C02052.
83. New radiation-hard wavelength shifting fibers / Bilki B. et al. *IEEE Symposium on Nuclear Science (NSS/MIC)*. 2016. Strasbourg, France : 29 Oct. – 06 Novem. 2016. DOI: 10.1109/NSSMIC.2016.8069808
84. Campajola M., Di Capua F., Sarnelli E., Aloisio A. Characterization of the radiation-induced damage in a PEN (Polyethylene Naphthalate) scintillation detector. *Engineering Proceedings*. 2021. Vol., No 2. P. 61.
85. Radiation damage in polyethylene naphthalate thin-film scintillators / Campajola M. et al. *Materials*. 2022. Vol. 15, No 19. P. 6530.
86. Walker J.K., Katritzky A.R., Degaszfaran Z. Radiation resistance of polysiloxane based scintillators doped with oxadiazole fluors. *Chemica Scripta*. 1989. Vol. 29, No. 3. P. 245-248.
87. Harmon J., Gaynor J., Feygelman V., Walker J. Linear polydiorgano-siloxanes as plastic bases for radiation hard scintillators. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. 1991. Vol. 53, No 3. P. 309-314.
88. A new radiation-resistant plastic scintillator / Bowen M. et al. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1989. Vol. 36, No 1. P. 562-566.
89. Radiation hardness of polysiloxane scintillators analyzed by ion beam induced luminescence / Quaranta A. et al. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. 2010. Vol. 268, No 19. P. 3155-3159.
90. Feygelman V.M., Walker J.K., Harmon J.P. Polysiloxane-based scintillators doped with oligophenylenes: Effect of color centers on radiation stability. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 1990. Vol. 290. P. 131-136.
91. Feygelman V.M., Walker J.K., Harmon J.P. Polysiloxane-based scintillators: 1,1,4,4-tetraphenylbutadiene. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 1990. Vol. 295. P. 94-98.
92. Optical properties and pulse shape discrimination in siloxane-based scintillation detectors / Marchi T. et al. *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. Art. 9154.

93. Characterization of polysiloxane organic scintillators produced with different phenyl containing blends / Quaranta A. et al. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 137. P. 951-958.

94. Novel polysiloxane-based scintillators for neutron detection / Carturan S. et al. *Radiation Protection Dosimetry*. 2011. Vol. 143. P. 471-476.

95. Radiation Hard Plastic Scintillators for a New Generation of Particle Detectors / Dettmann M. et al. *Journal of Instrumentation*. 2017. Vol. 12. P03017.

96. Polysiloxane-based scintillators for shashlik calorimeters / Acerbi F. et al. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 2020. Vol. 956. P. 163379-163390.

97. Silicones. Silanes and Silicon compounds. *Gelest.*: URL: <https://www.gelest.com/product-lines/silicones/> (дата звернення 29.04.2025)

98. Synthesis and anti-rhinovirus properties of fluoro-substituted flavonoids / Conti C. et al. *Antiviral Chemistry & Chemotherapy*. 2005. Vol. 16. P. 267-276.

99. Allen A. Biological Applications of Organofluorine Compounds. MacMillan Group Meeting : 5 November 2009. URL: https://macmillan.princeton.edu/wp-content/uploads/AEA_Organofluorine.pdf (дата звернення 29.04.2025)

100. Wang S., Disting G.J., May C.N., Woodman O.L. 3',4'-Dihydroxyflavonol reduces infarct size and injury associated with myocardial ischemia and reperfusion in sheep. *British Journal of Pharmacology*. 2004. Vol. 142. P. 443-452.

101. A Precision Experiment On Electrons, Photons and Muons at LHC / Aziz T. et al. *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research, A*. 1994. Vol. 325, Is. 1-2. P. 23-91

102. Dumas A.M., Bode J.W. Synthesis of Acyltrifluoroborates. *Organic Letters*. 2012. Vol. 14, No 6. P. 2138-2141.

103. Patonay T., Levai A., Nemes C. Synthesis and cyclization of 1-(2-hydroxyphenyl)-2-propen-1-one epoxides: 3-hydroxychromanones and -

flavanones versus 2-(1-hydroxyalkyl)-3-coumaranones. *Journal of Organic Chemistry*. 1996. Vol. 61, No 16, P. 5375-5383.

104. Joo Y.H., Kim J.K. A facile synthetic method of 3-bromoflavones. *Synthetic Communications*. 1998. Vol. 28, Is. 22. P. 4287-4293.

105. Pfister J.R., Wymann W.E., Schuler M.E., Roszkowski A.P. Inhibition of histamine-induced gastric secretion by flavone-6-carboxylic acids. *Journal of Medicinal Chemistry*. 1980. Vol. 23, No 3. P. 335-338.

106. Patil V.C. Synthesis and in vitro antiplaque activity of chalcone, flavonol and flavanol derivatives. *IJPSR*. 2012. Vol. 3, No 12. P. 5006-5014.

107. Algar J., Flynn J.P. A new method for the synthesis of flavonols. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section B: Biological, Geological, and Chemical Science*. 1934. Vol. 42. P. 1-8.

108. Oyamada T. A New General Method for the Synthesis of Flavonolderivatives. *J-STAGE Nippon Kagaku Kaishi*. 1934. Vol. 55, Is. 12. 1256-1260.

109. Holtje H.-D., Kier L.B. A theoretical approach to structure-activity relationships of chloramphenicol and congeners. *Journal of Medicinal Chemistry*. 1974. Vol. 17, No 8. P. 814-819.

110. A convenient synthesis of 1-[6-fluoro-(2s)-3*h*,4*h*-dihydro-2*h*-2-chromenyl] -(1*r*)-1,2-ethanediol and 1-[6-fluoro-(2*r*)-3*h*,4*h*-dihydro-2*h*-2-chromenyl]-(1*r*)-1,2-ethanediol / An-Guang Yu et al. *Synlett*. 2005. Vol. 2005, No 9. P. 1465-1467.

111. Matynia T., Wojcik A., Penczek P. Acrylic and methacrylic esters from chlormethyl derivatives of polycyclic aromatic compounds. Part II. Derivatives of diphenyl and diphenylmethane. *Roczniki chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum*. 1975. Vol. 49. P. 1411-1414.

112. Мінакова Р.А., Бедрик О.І., Шершуков В. М. Спосіб одержання 4,4'-бісарил- та діарилпохідних дивінілбіфенілу: пат. 33555 Україна: МПК

C07C 15/14, C09K 11/06. № 99031292; заявл. 09.03.1999, опубл. 15.02.2001. Бюл. № 1. 4 с.

113. «Промислові полімери» та «Основи технології виробництва полімерних матеріалів» : навчальний посібник до дисципліни та практикумів для студентів хімічного факультету / уклад.: І.О. Савченко, В.Г. Сиромятніков. Київ : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2012. 112 с.

114. Практикум з хімії і технології мономерів / уклад.: Л.П. Підгорна, В.Л. Авраменко, Г.М. Черкашина, О.Г. Карандашов. Харків : НТУ «ХПІ», 2023. 170 с.

115. Barton D., Jones D., Ollis W.D. Comprehensive organic chemistry : the synthesis and reactions of organic compounds. Oxford : Pergamon Press, 1979. 1323 p.

116. ДСТУ ISO 6507-1:2007. Матеріали металеві. Визначення твердості за Вікерсом. Частина 1. Метод випробування. Київ, 2010. 16 с. ГОСТ 9450-76.

117. State and prospects of the linac of nuclear-physics complex with energy of electrons up to 100 MeV / Aizatskyi M.I. et.al. *Problems of atomic science and technology*. 2014. Vol. 91, No 3. P. 60-63.

118. Birks J.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting. London : Pergamon Press, 1964. 212 p.

119. Photomultiplier TUBE R1307. *Hamamatsu Photonics*. URL: https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/etd/R1307_TPMH1214E.pdf (дата звернення 13.05.2025)

120. Ягупольський Л.М., Ягупольський Ю.Л., Матюшечева Г.І. Хімія фторорганічних сполук. *Журнал орг. та фарм. хімії*. 2009. Т. 7. Вип. 2, № 26. С. 47-61.

121. Haupt A. Organic and Inorganic Fluorine Chemistry: Methods and Applications. Berlin : De Gruyter, 2021. 642 p.

122. Хімія барвників: навчальний посібник / уклад.: Ягодинець П.І., О.В. Скрипська, Ю.М. Андрійчук. Чернівці : Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2019. 92 с.
123. Schimitschek E.J., Trias J.A., Hammond P.R., Atkins R.L. Laser performance and stability of fluorinated coumarin dyes. *Optics Communications*. 1974. Vol. 11, No 4, P. 352-355.
124. Gandelsman L.Z., Khomenko L.A., Yagupolskii L.M. Polyfluoroalkyl substituted anthraquinone dyes. *Dyes and Pigments*. 1983. Vol. 4. P. 41-48.
125. Rudiger Schmidt, Joon Hak Oh., Ya-Sen Sun. High-Performance Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors Based on Halogenated Perylene Bisimide Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131, Is. 17, P. 6215-6228.
126. Wei-Chuan Sun, Gee K.R., Klaubert D.H., Haugland R.P. Synthesis of Fluorinated Fluoresceins. *Journal of Organic Chemistry*. 1997. Vol. 62. P. 6469-6475.
127. Asymmetric Synthesis of Both Mirror Images of 3'-Fluorothalidomide by Enantiodivergent Fluorination Using a Single, Cinchona Alkaloid / Takeshi Yamamoto et al. *Organic Letters*. 2011. Vol. 13, No 3. P. 470-473.
128. Improved Photostability and Fluorescence Properties through Polyfluorination of a Cyanine Dye / Babu Rao Renikuntla et al. *Organic Letters*. 2004. Vol. 6, No 6. P. 909-912.
129. Emeleus H.J. The Chemistry of Fluorine and its Compounds. New York and London : Academic Press. 2013. 144 p.
130. Joseph B. Schlenoff, Jayesh Dharia, Kurtis F. Johnson. Low self-absorbing, intrinsically scintillating polymers : pat. 93/22306 WO : Int. Cl. C07D 311/04, C08F 216/36, C08F 220/14, 220/08, 220/42. № 07/874,748; filed. 27.04.1992; publ. 20.04.1993.
131. Гриньов Б.В., Єлісєєв Д.А., Жмурін П.М., Лебедєв В.М., Переймак В.М., Тицька В.Д. Пластмасовий сцинтилятор: пат. 103443 Україна:

МПК G01T 1/203. № 201213387; заявл. 23.11.2012; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19. 5 с.

132. Kowalski E., Anliker R., Schmid K. Performance Parameters of some New Efficient and highly soluble Solutes for Liquid Scintillators. *Molecular Crystals*, 1968. Vol. 4. P. 403-413.

133. Donald L. Horrocks, Hermann O. Wirth. Scintillation Measurements at Very High Solute Concentrations; Self Quenching-Structure Correlatios. *Molecular Crystals*. 1968. Vol. 4. P. 375-383.

134. Walker D., Waugh D.T. 2,2'-P-phenylenebis(4-methyl-5-phenyloxazole) and other solutes for scintillation counting. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1964. Vol. 1. P. 72-73.

135. Cyclic Ether Auxofluors on Oligophenylene Laser Dyes / Kauffman J. et al. *Laser Chemistry*. 1988. Vol. 8. P. 335-348.

136. Leggate P., Owen D. The Fluorescence and Scintillation Properties of New Oxazoles, Oxadiazoles and Pyrazolines. *Molecular Crystals*. 1968. Vol. 4. P. 357-373.

137. Zhang G., Thomas J.K. Energy Transfer via Ionic Processes in Polymer Films Irradiated by 0.4 MeV Electrons. *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, No 27. P. 11438.

138. Pla-Dalmau A. Design of Fluorescent Compounds for Scintillation Detection: Thesis PhD: Northern Illinois University, DeKalb, IL, 1990, 200 p.

139. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія високомолекулярних сполук: підручник. Львів : Львівська політехніка, 2008. 460 с.

140. Масленнікова Л.Д., Іванов С.В., Фабуляк Ф.Г., Грушак З.В. Фізико-хімія полімерів : підручник. Київ : НАУ-друк, 2009. 312 с.

141 Adadurov A.F., Zhmurin P.N., Lebedev V.N., Titskaya V.D. Efficiency improvement of polystyrene-based plastic scintillators. *Functional materials*. 2009. Vol. 16, No 4. P. 475-480.

142. Гриньов Б.В., Жмурін П.Н., Єлісєєв Д.А., Лебедєв В.М., Тицька В.Д. Пластмасовий сцинтилятор з просторово зшитою структурою: пат. 96533 Україна: МПК G01T 1/203. № 201012333; заявл. 19.10.2010; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 21. 5 с.

143. Сшивающие агенты для полистирольной матрицы / Жмурин П.Н. и др. *Полімерний журнал*. 2015. Т.37, №1. С. 81-84.

144. Mixed-ligand complexes of gadolinium carboxylates containing unsaturated bonds in plastic scintillators / Bedrik A.I. et al. *Functional materials*. 2015. Vol. 22, No 2. P. 274-279.

145. Zane W. Bell, Chuen Huei-Ho, Gilbert M. Brown, Charles Hurlbut. Method of loading organic materials with group III plus lanthanide and actinide elements : pat. 6,544,442 B1 US : Int. Cl. C09K 11, C09K11/06, C07F 9/535. № 09/400,796; filed. 22.09.1999; publ. 08.04.2003.

146. Бедрик О.І., Вельможна О.С., Гриньов Б.В., Жмурін П.М., Лебедєв В.М., Тицька В.Д. Пластмасовий сцинтилятор з гадолінієм : пат. 102463 Україна: МПК G01T 1/203. № 201201449; заявл. 13.02.2012; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13. 5 с.

147. Scintillation materials : Catalogue. *Kuraray Co. Ltd.* URL: https://www.kuraray.com/uploads/5a717515df6f5/PR0150_psf01.pdf (дата звернення: 10.04.2025)

148. Berlman I. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. 2nd edition. New York: Academic Press, 1971. 478 p.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

НАУКОВІ ПРАЦІ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.N., Lebedev V.N., Pereymak V.N., **Svidlo O.V.** Radiation-hard plastic scintillators with 3-hydroxyflavone derivatives. *Functional Material.* 2016. Vol. 23, No 1. P. 040-044. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm23.01.040> (Scopus, Q4)
2. Gurkalenko Yu.A., Eliseev D.A., Zhmurin P.N., Pereymak V.N., **Svidlo O.V.** The plastic scintillator activated with fluorinated 3-hydroxyflavone. *Functional Materials.* 2017. Vol. 24, No 2. P. 244-249. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm24.02.244> (Scopus, Q4)
3. Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.M., Pereymak V.M., Yelisieiev D.A., **Yelisieieva O.V.** Enhance of the polystyrene based plastic scintillator radiation hardness: using fluorine-derivatives of 3-hydroxyflavone. *Functional Materials.* 2018. Vol. 25, No 4. P. 670-674. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm25.04.670> (Scopus, Q4)
4. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Yelisieiev D.A., **Yelisieieva O.V.**, Alekseev V.D. 3-Hydroxyflavone *tert*-butyl fluorine derivative as activator of plastic scintillators. *Functional Materials.* 2021, Vol. 28, No 2. P. 241-244. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm28.02.241> (Scopus, Q4)
5. Zhmurin P.N., Yelisieiev D.A., Gurkalenko Yu.A., **Yelisieieva O.V.**, Alekseev V.D. Radiation hardness of plastic scintillators activated by *tert*-butylfluoroderivatives of 3-hydroxyflavone. *Functional Materials.* 2022. Vol. 29, No 1. P. 39-43. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm29.01.39> (Scopus, Q4)
6. Zhmurin P.M., Yelisieiev D.A., Alekseev V.D., **Yelisieieva O.V.**, Gurkalenko Yu.O., Popov V.Ph. Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators. *Problems of atomic science and technology.* 2022. Vol. 1, No 137. P. 95-98. DOI: <https://doi.org/10.46813/2022-138-038> (Scopus, Q3)

7. Zhmurin P.M., Yeliseiev D.A., Alekseev V.D., **Yeliseieva O.V.**, Hurkalenko Yu.O. Alkyl derivative of p-terphenyl as an activator of polysiloxane-based scintillator. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2022. Vol. 23, No 3. P. 212-215. DOI: <https://doi.org/10.15407/jnpae2022.03.212> (Scopus, Q3)

8. Yeliseiev D.A., **Yeliseieva O.V.**, Gurkalenko Yu.A., Zhmurin P.N., Alekseev V.D., Miroshnichenko L.O. Radiation-resistant plastic scintillator on a polystyrene-polyphenylmethylsiloxane mixed base. *Functional Materials*. 2025. Vol. 32, No 1. P. 166-169. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm32.01.166> (Scopus, Q4)

9. Yeliseiev D.A., Yeliseieva O.V., Hurkalenko Yu.O., Zhmurin P.M., Alekseev V.D., Svoiakov R.P. Radiation-resistant plastic scintillators. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2025. Vol. 26, No 1. P. 86-92. DOI: <https://doi.org/10.15407/jnpae2025.01.086> (Scopus, Q3)

НАУКОВІ ПРАЦІ, ЯКІ ЗАСВІДЧУЮТЬ АПРОБАЦІЮ МАТЕРІАЛІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Pereymak V.N., Eliseev D.A., **Eliseeva O.V.** Plastic scintillators with the improved radiation hardness level // ISMART 2016 : Sixth International Conference Engineering of scintillation materials and radiation technologies, 9-12 oct. 2018. Minsk, Belarus. *Article in a collection*. Zhmurin P.N., Gurkalenko Yu.A., Pereymak V.N., Eliseev D.A., Eliseeva O.V. Plastic scintillators with the improved radiation hardness level. *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies : Selected Articles of ISMART2018*// eds. M. Korzhik, A. Gektin: Springer Proceedings in Physics. 2019. Vol. 227. P. 125-147. DOI: 10.1007/978-3-030-21970-3_10

Очна конференція, виступ з усною доповіддю.

2. **Єлісєєва О.В.**, Жмурін П.М., Гуркаленко Ю.О., Єлісєєв Д.А., Алексєєв В.Д. Підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора // Міжнародна школа-семінар функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань, 9-12 верес. 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 27.

Очна конференція, виступ з усною доповіддю.

3. Єлісєєв Д.А., Гуркаленко Ю.О., **Єлісєєва О.В.** Трет-бутилфторпохідне 3-гідроксифлакону як активатор пластмасового сцинтилятора // Проблеми науково-практичної діяльності : пошук інноваційних рішень : IV всеукраїнська мультидисциплінарна науково-практична Інтернет-конференція, 20 верес. 2021 р. : тези доп. Херсон, 2021, С. 32-37.

Інтернет-конференція з публікацією тез.

4. Єлісєєв Д.А., **Єлісєєва О.В.**, Гуркаленко Ю.О. 2',4,4"-три-трет-бутил-п-терфеніл і його розчинність у полімерному середовищі пластмасового сцинтилятора // Актуальні проблеми науки, освіти та технологій : міжнародна науково-практична конференція, 26 листоп. 2022 р. : тези доп. Біла Церква, 2022, С.41-42.

Заочна конференція, публікація тез.

5. Єлісєєв Д.А., **Єлісєєва О.В.**, Гуркаленко Ю.О. Алкілпохідне п-терфенілу як активатор полісилоксанового сцинтилятора // Наукові дослідження: реалії сьогодення : IX Всеукраїнська мультидисциплінарна науково-практична Інтернет-конференція, 31 берез. 2023 р. : тези доп. Полтава, С. 48-54.

Інтернет-конференція з публікацією тез.

6. Yelisieiev D.A., **Yelisieieva O.V.** Radiation hardness of polysiloxane-based scintillators // Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions : Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference, 8-9 june 2023 : abstr. Dnipro, 2023. P. 43-48.

Інтернет-конференція з публікацією тез.

7. Єлісєєв Д.А., Жмурін П.М., **Єлісєєва О.В.** Збільшення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора на основі полісилоксану // XXI Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 23-25 верес. 2024 р. : тези доп. Харків, 2024. С. 48-49.

Заочна конференція, публікація тез.

8. **Єлісєєва О.В.,** Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Єлісєєв Д.А. Підвищення радіаційної стійкості пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу // XXI Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 23-25 верес. 2024 р. : тези доп. Харків, 2024. С. 50-51.

Заочна конференція, публікація тез.

НАУКОВІ ПРАЦІ, ЯКІ ДОДАТКОВО ВІДОБРАЖАЮТЬ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедев В.М., Переймак В.М., **Свидло О.В.** Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113043 Україна: МПК G01T 1/203. № 201602160; заявл. 04.03.2016; опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22. 4 с.

2. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедев В.М., Переймак В.М., **Свидло О.В.** Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113374 Україна: МПК G01T 1/203. № 201603620; заявл. 05.04.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1. 4 с.

3. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедев В.М., Переймак В.М., **Свидло О.В.** Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 113605. Україна: МПК G01T 1/203. № 201603984; заявл. 12.04.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. № 3. 4 с.

4. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Лебедев В.М., Переймак В.М., **Свидло О.В.** Радіаційно стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 116680 України: МПК G01T 1/203, C09K 11/06, C08L 25/06. № 201603373; заявл. 01.04.2016; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8. 3 с.

5. Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Переймак В.М., **Єлісєєва О.В.** Фторпохідні 3-гідроксифлавоноу: пат. 119950 Україна: МПК C07D 311/28, A61K 31/352. № 201807526; заявл. 05.07.2018; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16. 4 с.

6. Жмурін П.М., Єлісєєв Д.А., Переймак В.М., **Єлісєєва О.В.**, Гуркаленко Ю.О. Радіаційно-стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 120078 Україна: МПК G01T 1/203. № 201807527; заявл. 05.07.2018; опубл. 25.09.2019, Бюл. № 18. 3 с.

7. Жмурін П.М.; Гуркаленко Ю.О.; Єлісєєв Д.А.; **Єлісєєва О.В.** Алкілфторпохідні 3-гідроксифлакону: пат. №126758 Україна: МПК C07D 311/28, G01T 1/203. № 202007015; заявл. 02.11.2020; опубл. 25.01.2023, Бюл. № 4. 5 с.

8. Гуркаленко Ю.О., Єлісєєв Д.А., Жмурін П.М., **Єлісєєва О.В.** 2',4,4"-Три-*трет*-бутил-п-терфеніл і спосіб його отримання: пат. 128776 Україна: МПК C07C2/00, C07C 2/54, C07C 15/27. № 202203167; заявл. 31.08.2022; опубл. 17.10.2024, Бюл. № 8. 5 с.

9. Жмурін П.М., Гуркаленко Ю.О., **Єлісєєва О.В.**, Єлісєєв Д.А., Алексєєв В.Д. Радіаційностійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 129488 Україна: МПК G01T 1/203, C09K11/06, C08L25/06. № 202306009; заявл. 12.12.2023; опубл. 07.05.2025, Бюл. № 19. 5 с.

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України

Борис ГРИНЬОВ

«06» 05 2025 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

у дослідне виробництво радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів
результатів дисертаційної роботи Єлісєєвої О.В.

«06» 05 2025 р.

Представники відділу №2307 – Жмурін П.М., Гуркаленко Ю.А., Єлісєєва О.В., Мірошніченко Л.О., склали цей Акт тому, що в період з 01.03.2023 р. по 03.03.2025 р. були проведені роботи по виготовленню радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів (ПС).

В основу процесу, що впроваджували, покладено спосіб синтезу 6-фтор-2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону та виготовлення радіаційностійкого ПС з його використанням, які розроблено у відділі №2307 ІСМА НАНУ та захищено патентами України:

1) Гуркаленко Ю.О., Жмурін П.М., Переймак В.М., Єлісєєва О.В. Фторпохідні 3-гідроксифлавоу: пат. 119950, Україна: МПК C07D 311/28, A61K 31/352. № 201807526; заявл. 05.07.2018; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16.

2) Жмурін П.М., Єлісєєв Д.А., Переймак В.М., Єлісєєва О.В., Гуркаленко Ю.О. Радіаційно-стійкий пластмасовий сцинтилятор: пат. 120078 Україна: МПК G01T 1/203. № 201807527; заявл. 05.07.2018; опубл. 25.09.2019, Бюл. № 18.

Технологічний процес отримання радіаційностійкого ПС включає наступні етапи: 1) синтез активатору – 6-фтор-2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону; 2) приготування сцинтиляційної композиції, яка складається з активатору та мономеру (стирол) для виготовлення ПС; 3) полімеризація сцинтиляційної композиції для створення ПС.

У процесі проведення робіт було виготовлено дослідну партію ПС у кількості 20 штук, діаметром 16 мм та висотою 10 мм, з концентрацією активатора 2 мас. %.

Об'єм випуску ПС по впровадженому технологічному процесу буде визначатися потребою у даних ПС при виконанні господарчих договорів.

Зав. відділу 2307

М.н.с. відділу 2307

М.н.с. відділу 2307

Пров. інженер відділу 2307

Петро ЖМУРІН

Юрій ГУРКАЛЕНКО

Оксана ЄЛІСЄЄВА

Людмила МІРОШНИЧЕНКО

ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ІСМА НАН України

Борис ГРИНЬОВ

« 15 » травня 2025 р.

ЛАБОРАТОРНА МЕТОДИКА № 01:2025**ВИГОТОВЛЕННЯ РАДІАЦІЙНОСТІЙКИХ
ПЛАСТМАСОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ**ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
(ІСМА НАН України)

РОЗРОБЛЕНО

Завідувач відділу дослідження
люмінесцентних властивостей
матеріалів ІСМА НАН України

Петро ЖМУРІН

« 14 » травня 2025 р.

Чинна до 2029 р.

Харків

ЗМІСТ

	С.
1 Загальні положення.....	3
2 Характеристика продукту, що отримується.....	3
3 Характеристика вхідної сировини, матеріалів та напівпродуктів.....	5
4 Опис технологічного процесу.....	7
5 Норми витрат всіх видів сировини та матеріалів	23
6 Норми технологічного режиму.....	24
7 Можливі неполадки в роботі та способи їх ліквідації.....	26
8 Відходи, стоки і викиди в атмосферу.....	27
9 Безпечна експлуатація.....	31
10 Перелік обов'язкових інструкцій.....	36
11 Правила зберігання та транспортування вихідної сировини та кінцевого продукту.....	37
12 Специфікація основного технологічного обладнання.....	39
13 Перелік нормативних документів, на які є посилання.....	42

1 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Назва лабораторної методики (технологічного процесу) — виготовлення радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів.

Організація-розробник лабораторної методики Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України (ІСМА НАН України).

Загальний цикл технологічного процесу виготовлення радіаційностійких пластмасових сцинтиляторів складає 274 год.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТУ, ЩО ОТРИМУЄТЬСЯ

2.1 Технічна назва кінцевого продукту

Радіаційностійкі пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу (далі – ПС), що містять 6-фтор-2-(4-фторфеніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он (далі – 6F4'F-3HF)

2.2 Основні фізико-хімічні властивості та константи

ПС, що містять 6F4'F-3HF, – це циліндри заданих розмірів: діаметр 16 мм, висота 10 мм.

Характеристики ПС, що містять 6F4'F-3HF, обумовлені технологією їх виготовлення і хімічною природою матеріалу (полімерною матрицею та люмінесцентною добавкою).

ПС, що містять 6F4'F-3HF, отримують методом термоініційованої вільнорадикальної полімеризації в масі.

Основні характеристики ПС, що містять 6F4'F-3HF:

- максимум люмінесценції від 530 нм до 540 нм;
- світловий вихід та сцинтиляційна ефективність не менше ніж 30 % відносно стандартного пластмасового сцинтилятора (UPS-923A);
- доза половинного ослаблення світлового виходу $D_{1/2}$ не менше ніж 10 Мрад;
- стійкість до короткочасної дії вологи (атмосферних осідань, туману);

- нестійкість до дії ароматичних і хлорованих вуглеводнів, нафтопродуктів;
- робочий інтервал температур до 80 °С (уточнюється в процесі роботи).

2.3 Технічні вимоги

Зовнішній вигляд ПС, що містять 6F4'F-3HF, – прозорі тверді циліндри, що мають світло-жовтий або інший відтінок кольору, який обумовлений вживаною люмінесцентною добавкою. Не мають сторонніх включень, розривів та повітряних бульбашок.

2.4 Галузь застосування

ПС, що містять 6F4'F-3HF, призначені для експлуатації в умовах підвищених радіаційних навантажень.

3 ХАРАКТЕРИСТИКА ВХІДНОЇ СИРОВИНИ, МАТЕРІАЛІВ ТА НАПІВПРОДУКТІВ

Характеристика вхідної сировини, матеріалів та напівпродуктів, які використовують у технологічному процесі виготовлення ПС, що містять 6F4'F-3HF, наведена в таблиці 1.

Таблиця 1 – Характеристика вхідної сировини, матеріалів та напівпродуктів

Назва та хімічна формула (для хімічних речовин) сировини, матеріалів та напівпродуктів	Позначення та (або) назва нормативного документа, якому повинна відповідати сировина, матеріали, напівпродукти	Показники, обов'язкові для перевірки (назва і одиниця вимірювання)	Норми показників, що регламентуються з допустимими відхиленнями
1	2	3	4
Метиловий спирт (CH_3OH)	ДСТУ 3057	Вміст основної речовини, %	Не менше ніж 98
Бензол (C_6H_{12})	ДСТУ 8776	Те саме	Не менше ніж 98
Гідроксид калію (KOH)	Випускається за документацією, яку затверджено в установленому порядку	– » –	Не менше ніж 99
1,4-Діоксан ($C_4H_8O_2$)	Те саме	– » –	Не менше ніж 99
Метилен хлористий (CH_2Cl_2)	– » –	– » –	Не менше ніж 98
Алюміній хлористий безводний ($AlCl_3$)	– » –	– » –	Не менше ніж 99,95
Алюмінію оксид (Al_2O_3)	– » –	– » –	Не менше ніж 99,95
Силікагель (SiO_2)	– » –	– » –	Не менше ніж 99,95
Ацетил хлористий (CH_3COCl)	– » –	– » –	Не менше ніж 99,95
4-Фторбензальдегід	– » –	– » –	Не менше ніж 99,5
4-Фторфенол	– » –	– » –	Не менше ніж 99,5
Гексан (C_6H_{14})	– » –	– » –	Не менше ніж 98
Перекис водню 30 % (H_2O_2)	– » –	– » –	Не менше ніж 30
Стирол (C_8H_8)	– » –	– » –	Не менше ніж 99,95
Соляна кислота (HCl)	ДСТУ 2904	Густина, г/см ³	1,19
Вода водопровідна (H_2O)	ДСТУ 7525	Приймається відповідно до ДСТУ	Згідно з ДСТУ

Назва та хімічна формула (для хімічних речовин) сировини, матеріалів та напівпродуктів	Позначення та (або) назва нормативного документа, якому повинна відповідати сировина, матеріали, напівпродукти	Показники, обов'язкові для перевірки (назва і одиниця вимірювання)	Норми показників, що регламентуються з допустимими відхиленнями
1	2	3	4
Скляна форма, діаметр 20 мм, висота 200 мм	Випускається за документацією, яку затверджено в установленому порядку	Приймається відповідно до документації, за якою випускається	Згідно з документацією, за якою випускається
Вата гігроскопічна медична	Те саме	Вміст основної речовини, %	99,95
Аргон (Ar)	ДСТУ ГОСТ 10157	Об'ємна доля аргону, %	Не менше ніж 99,987
Рукавички бавовняні	ДСТУ EN 407	Приймається відповідно до ДСТУ	Згідно з ДСТУ
Рукавички латексні	ДСТУ EN ISO 374-1	Те саме	Те саме
Халат лабораторний	ДСТУ EN ISO 13688	— » —	— » —
Медична маска	ДСТУ EN 14683	— » —	— » —
Захисні окуляри	ДСТУ EN 166	— » —	— » —
Папір індикаторний універсальний лакмусовий (рН 0-12)	ДСТУ ISO 2470	— » —	— » —
Пакети пакувальні поліпропіленові або поліетиленові	ДСТУ 7275	— » —	— » —
Рукавички гумові	ГОСТ 20010	Приймається відповідно до ГОСТУ	Згідно з ГОСТУ

4 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

7

Технологічний процес виготовлення ПС, що містять 6F4'F-3HF, складається з п'яти стадій:

- синтез 4-фторфенілацетату;
- синтез 5-фтор-2-гідроксіацетофенону;
- синтез халкону;
- синтез 6F4'F-3HF;
- отримання ПС, що містять 6F4'F-3HF.

На рисунку 1 представлено схему синтезу 6F4'F-3HF і його структурну формулу.

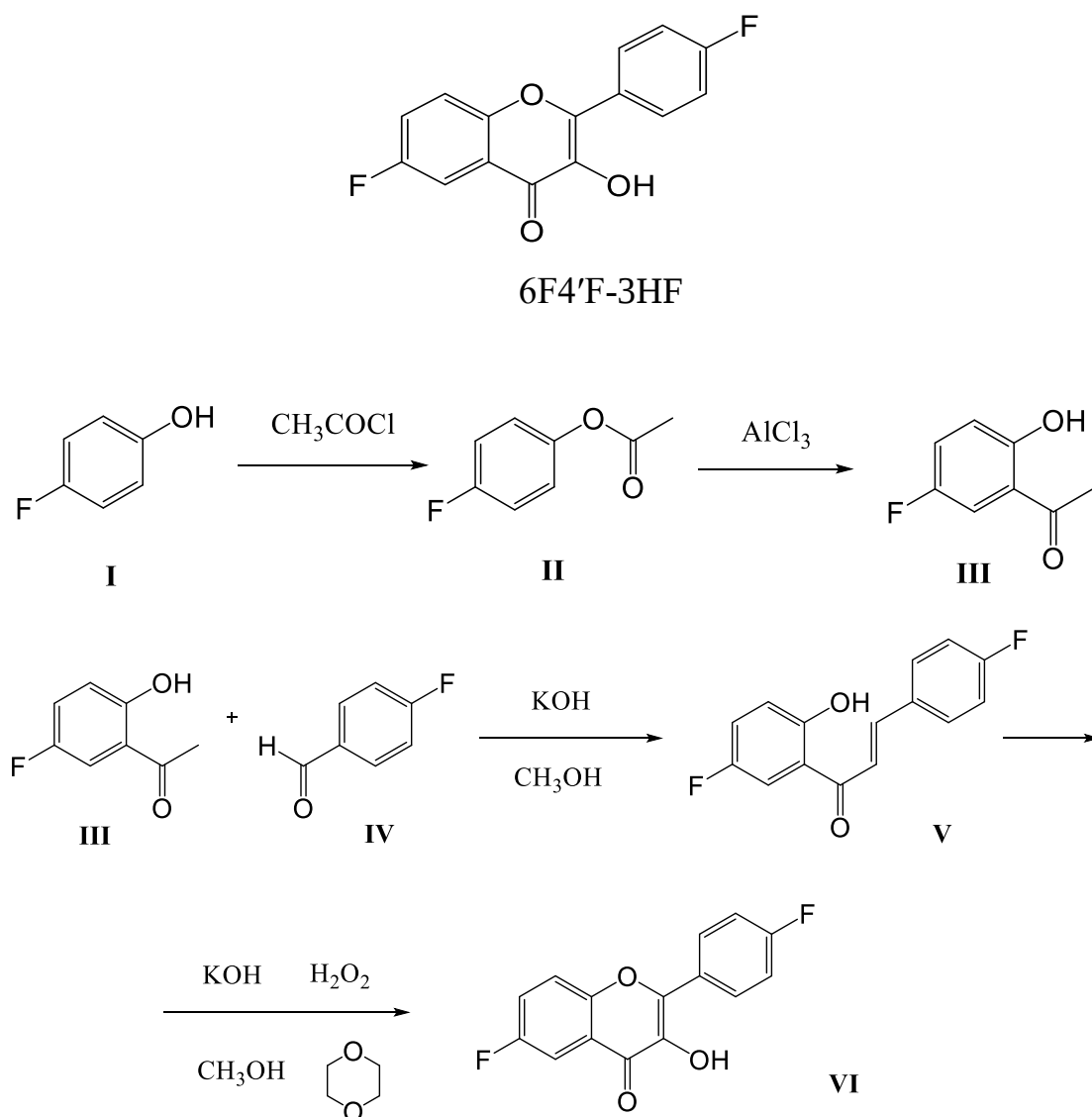


Рисунок 1 – Схема синтезу 6F4'F-3HF

4.1 Синтез 4-фторфенілацетату (II)

4.1.1 Роботи з вагами лабораторними електронними ТВЕ-0,5-0,01, магнітною мішалкою з підігрівом RCT, мембранним вакуумним насосом НМ-4, низькотемпературною лабораторною електропідігрівом SNOL 58/350 та балоном з аргоном виконують відповідно до інструкцій з їх експлуатації.

4.1.2 Наважку кожної сухої речовини, що використовують у технологічному процесі виготовлення ПС, що містять 6F4'F-3HF, беруть наступним способом: на ваги лабораторні електронні ТВЕ-0,5-0,01 ставлять сухий і чистий скляний мірний стакан, об'ємом 100 мл, натискають кнопку «Тара» для того щоб при зважуванні не враховувалась маса стакану, після чого вносять у стакан необхідну кількість відповідної речовини за допомогою сухого чистого лабораторного шпателя зі нержавіючої сталі.

4.1.3 Для відбору рідких речовини, що використовують у технологічному процесі виготовлення ПС, що містять 6F4'F-3HF, застосовують сухі і чисті мірні циліндри з носиком та скляною основою (клас А) відповідного об'єму.

4.1.4 Отримання 4-фторфенілацетату

4.1.4.1 У круглодонну колбу з трьома шліфованими горловинами КГУ-3-1-250-29-14-14, об'ємом 250 мл, засипають попередньо зважену наважку 50 г (0,446 моль) 4-фторфенолу (рисунок 1, I) та встановлюють на нагрівальну поверхню магнітної мішалки з підігрівом RCT (далі – магнітна мішалка).

Комплектація 2 штатива Бунзена лабораторного універсального представлена на рисунку 2.

Цю колбу прикріплюють до лабораторного універсального штативу Бунзена, фіксуючи за середню горловину вертикально за допомогою тримача великого трипальцевого 2 (далі – затискач), який приєднують через вузол кріплення 5 до основи-стійки штативу 1.



Умовні позначки:

- 1 – основа-стійка штатива 300 мм × 150 мм × 650 мм;
- 2 – тримач великий трипальцевий;
- 3 – тримач великий вільчатий;
- 4 – кільце підтримуюче (наб. 3 шт.);
- 5 – вузол кріплення (2 шт.).

Рисунок 2 – Штатив Бунзена лабораторний універсальний, комплектація 2

У колбу поміщують магніт для перемішування з покриттям ПТФЕ (далі – магнітний якір), після чого до середньої горловини приєднують зворотній холодильник ХСВ-300-29/32-29/32, що охолоджується водопровідною водою (далі – зворотній холодильник). В одну із горловин, що залишилися, вставляють крапельну воронку ВК-100 ТС (далі – крапельна воронку), в яку завантажено попередньо відміряні 55 мл (0,77 моль) ацетилену хлористого (CH_3COCl), останню горловину закривають скляною пробкою КШ 14/23.

Вмикають магнітну мішалку, використовують режим «Без нагріву», регулятор (кількість оборотів) виставляють у положення 300 об/хв та при перемішуванні за кімнатної температури до реакційної суміші з крапельної воронки протягом 30 хв додають CH_3COCl .

Після додавання останнього прибирають крапельну воронку, горловину закривають скляною кришкою КШ 14/23, вмикають на магнітній мішалці режим «Нагрів» і кип'ятять реакційну суміш зі зворотнім холодильником впродовж двох годин до припинення виділення хлористого водню.

Як індикатор використовують папір індикаторний універсальний лакмусовий (рН 0-12): під час виділення хлористого водню колір лакмусового паперу рожевий, після припинення виділення хлористого водню – забарвлення зникає.

Після припинення виділення хлористого водню нагрів та перемішування реакційної суміші вимикають (повністю вимикають магнітну мішалку).

4.1.4.2 Для відгону надлишку CH_3COCl від колби від'єднують зворотній холодильник, встановлюють на його місце насадку Вюрца Н1-14/23-29/32-14/23 (далі – насадка Вюрца), до якої приєднують прямий холодильник ХПТ-1-300-14/23-14/23 (далі – прямий холодильник). Останній з'єднують з колбою-приймачем (круглодонна колба К-250 зі шліфом 29/32), об'ємом 250 мл, за допомогою вигнутого алонжу АІ-14/23.

Знову вмикають нагрів і перемішування магнітної мішалки (300 об/хв), після того як реакційна суміш закипить, конденсат CH_3COCl через прямий холодильник буде потрапляти до колби-приймача.

Відгін надлишку CH_3COCl потрібно вести до зупинки утворення конденсату в прямому холодильнику.

По закінченню вимикають нагрів та перемішування магнітної мішалки.

4.1.4.3 Після відгону надлишку CH_3COCl в колбі залишається технічний 4-фторфенілацетат (рисунк 1, II). Для очищення його переганяють під вакуумом з використанням насоса водоструминного пропіленового (далі – водоструминний насос).

Для цього від прямого холодильника від'єднують вигнутий алонж АІ-14/23 та колбу-приймач з відігнаним CH_3COCl , на їх місце встановлюють алонж вигнутий АВВ-14/23-14/23 50ТС (далі – алонж з бічним відводом), з'єднаний з новою колбою-приймачем (круглодонна колба К-250 зі шліфом 29/32), об'ємом 250 мл. До бічного відводу алонжа приєднують водоструминний насос через гумовий шланг, довжиною 500 мм.

Вмикають нагрів і перемішування магнітної мішалки (300 об/хв), потім подають напір водопровідної води на водоструминний насос.

Відгін 4-фторфенілацетату ведуть до зупинки утворення конденсату в прямому холодильнику.

4.1.4.4 Чистий 4-фторфенілацетат з колби-приймача переливають у скляний бутель для реагентів з гвинтовою кришкою, об'ємом 100 мл, наклеюють етикетку з назвою і датою отримання та зберігають у лабораторії (у шафі без доступу прямих сонячних променів).

Вихід 4-фторфенілацетату – 67,25 г (97,9 %), жовтувата масляниста рідина.

4.2 Синтез 5-фтор-2-гідроксіяцетофенону (III)

Роботи з вагами лабораторними електронними TBE-0,5-0,01, магнітною мішалкою з підігрівом RCT, мембранним вакуумним насосом НМ-4, низькотемпературною лабораторною електропечю SNOL 58/350 та балоном з аргоном виконують відповідно до інструкцій з їх експлуатації.

Взяття наважок сухих та відбір рідких речовин – згідно з 4.1.2 та 4.1.3.

4.2.1 Отримання 5-фтор-2-гідроксіяцетофенону

4.2.1.1 У круглодонну колбу з трьома шліфованими горловинами КГУ-3-1-1000-29-14-14, об'ємом 1000 мл, завантажують отримані на попередній стадії 67,27 г (0,435 моль) 4-фторфенілацетату (рисунок 1, II) та встановлюють на нагрівальну поверхню магнітної мішалки.

Цю колбу прикріплюють до лабораторного універсального штативу Бунзена (рисунок 2). Колбу фіксують за середню горловину вертикально за допомогою затискача 2, який приєднують через вузол кріплення 5 до основної стійки штативу 1.

В колбу поміщують магнітний якір, після чого до середньої горловини приєднують зворотній холодильник. В одну з горловин, що залишилися, вставляють лабораторний термометр КШ 14/23 (далі – термометр), а в іншу горловину – лійку скляну лабораторну (далі – скляна лійка).

Вмикають магнітну мішалку, використовують режим «Без нагріву», регулятор (кількість оборотів) виставляють у положення 300 об/хв та при

перемішуванні за кімнатної температури до реакційної суміші через скляну лійку протягом 30 хв додають декількома порціями 69 г (0,52 моль) алюміній хлористий безводний ($AlCl_3$) (від 5 порцій до 6 порцій від 10 г до 15 г кожні від 5 хв до 6 хв).

Обережно, при додаванні $AlCl_3$ реакційна маса розігрівається!

Після додавання $AlCl_3$ виймають з колби скляну лійку та закривають горловину скляною пробкою КШ 14/23, вмикають нагрів магнітної мішалки і при інтенсивному перемішуванні (350 об/хв) повільно підвищують температуру реакційної маси до 150 °C (за 1 год). Під час нагріву відбувається інтенсивне виділення хлористого водню, реакційна маса поступово загусає і набуває коричнево-помаранчевого кольору.

Коли маса сильно загусне, перемішування магнітної мішалки вимикають і продовжують перемішувати час від часу вручну за допомогою шпателя зі нержавіючої сталі через одну з горловин колби.

Витримують реакційну масу при температурі від 150°C до 155 °C протягом 1 год, час від часу перемішуючи.

Потім вимикають магнітну мішалку і залишають охолоджуватися колбу з реакційною масою до кімнатної температури.

4.2.1.2 Після охолодження від колби від'єднують зворотній холодильник і через цю горловину завантажують 300 г колотого льоду і 70 мл концентрованої соляної кислоти (HCl).

4.2.1.3 Лід готують заздалегідь наступним способом: у поліпропіленовий або поліетиленовий бутель з широким горлом та гвинтовою кришкою, об'ємом 500 мл, наливають 400 мл водопровідної води, загвинчують кришкою та ставлять у морозильну камеру холодильника ATLANT MXM 2835-95 (далі – холодильник).

4.2.1.4 Після утворення льоду його подрібнюють, зважують необхідну кількість та додають до реакційної маси. Після додавання льоду та HCl колбу залишають на 4 год при кімнатній температурі до повного гідролізу комплексу з $AlCl_3$, що затвердів при охолодженні.

4.2.1.5 Після цього у колбі утворюється два шари: цільовий продукт 5-фтор-2-гідроксіяцетофенон збирається у вигляді смолистого легкоплавкого осаду, а над ним знаходиться водний шар, який обережно зливають.

У колбу додають 100 мл холодної водопровідної води, перемішують скляною паличкою протягом 2 хв і залишають поки знову в колбі не утворяться два шари – смолистий та водний, останній знову зливають. Процедуру повторюють ще 2 рази.

4.2.1.6 Отриманий смолистий продукт вивантажують у чашу скляну випарну плоскодонну з носиком, діаметром 120 мм та висотою 60 мм (далі – скляна чаша для випарювання), та сушать при кімнатній температурі на повітрі (12 год).

Вихід технічного 5-фтор-2-гідроксіяцетофенону – 66,5 г, порошок світло-жовтого кольору. Температура плавлення від 50°C до 55 °C.

4.2.2 Очищення 5-фтор-2-гідроксіяцетофенону

4.2.2.1 Очищення технічного 5-фтор-2-гідроксіяцетофенону проводять шляхом перекристалізації з гексану.

Для цього у круглодонну колбу К-500 зі шліфом 29/32, об'ємом 500 мл, засипають 66,5 г отриманого на попередній стадії сухого технічного продукту і приливають 150 мл гексану.

4.2.2.2 Цю колбу встановлюють на нагрівальну поверхню магнітної мішалки та прикріплюють до лабораторного універсального штативу Бунзена (рисунок 2). Колбу фіксують за горловину вертикально за допомогою тримача великого вільчатого 3, який приєднують через вузол кріплення 5 до основистійки штативу 1.

В колбу поміщують магнітний якір, після чого до горловини приєднують зворотній холодильник. Далі вмикають режими нагріву і перемішування (300 об/хв) на магнітній мішалці. Вміст колби нагрівають до кипіння при перемішуванні та кип'ятять зі зворотнім холодильником до повного розчинення осаду. Після цього колбу з розчищеною речовиною охолоджують на «льодяній бані».

4.2.2.3 Для «льодяної бані» потрібен скляний стакан низький з носиком та градуванням, об'ємом 2000 мл, в який засипають 300 г льоду та наливають 100 мл водопровідної води. Для приготування льоду у поліпропіленовий або поліетиленовий бутель з широким горлом та гвинтовою кришкою, об'ємом 1000 мл, наливають 500 мл водопровідної води, загвинчують кришкою та ставлять у морозильну камеру холодильника. Після утворення льоду його подрібнюють і використовують для «льодяної бані».

4.2.2.4 У «льодяну баню» ставлять термометр, при досягненні на ньому температури $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ опускають колбу з реакційної сумішшю і витримують за цієї температури 3 год. Температуру регулюють за допомогою додавання шматочків льоду.

Після витримки на дні колби утворюється осад. Його фільтрують на воронці фільтрувальній Шота ВФ-1 (далі – фільтр Шота), яку за допомогою адаптера для колб Бунзена Гуко 29/16 (далі – гумовий адаптер) приєднують до колби Бунзена з горловиною 34 мм, об'ємом 500 мл, (далі – колба Бунзена). Боковий відвід колби Бунзена за допомогою гумового шлангу (довжина 500 мм) приєднують до водоструминного насосу і подають напір водопровідної води. Після фільтрації осад вивантажують з фільтра Шота в скляну чашку для випарювання. Сушать осад при кімнатній температурі впродовж 6 год.

4.2.2.5 Отриманий сухий продукт пересипають у поліпропіленовий або поліетиленовий бутель з широким горлом та гвинтовою кришкою, об'ємом 100 мл, наклеюють етикетку з назвою і датою отримання та зберігають у лабораторії (у шафі без доступу прямих сонячних променів).

Вихід 5-фтор-2-гідроксіацетофенону – 62 г (92 %), безбарвна кристалічна речовина. Температура плавлення від 65°C до 66°C .

4.3 Синтез халкону (V)

Роботи з вагами лабораторними електронними ТВЕ-0,5-0,01, магнітною мішалкою з підігрівом RCT, мембранним вакуумним насосом НМ-4,

низькотемпературною лабораторною електропеччю SNOL 58/350 та балоном з аргоном виконують відповідно до інструкцій з їх експлуатації.

Взяття наважок сухих та відбір рідких речовин – згідно з 4.1.2 та 4.1.3.

4.3.1 Отримання халкону

4.3.1.1 У круглодонну колбу з трьома шліфованими горловинами КГУ-3-1-1000-29-14-14, об'ємом 1000 мл, завантажують 30,8 г (0,2 моль) 5-фтор-2-гідроксиацетофенону, отриманого згідно з 4.2, та 48 г (0,86 моль) гідроксиду калію (KOH), попередньо розчиненого у 300 мл метилового спирту (CH_3OH).

Цю колбу встановлюють на нагрівальну поверхню магнітної мішалки та прикріплюють до лабораторного універсального штативу Бунзена (рисунок 2). Колбу фіксують за середню горловину вертикально за допомогою затискача 2, який приєднують через вузол кріплення 5 до основи-стійки штативу 1.

В колбу поміщують магнітний якір, після чого до середньої горловини приєднують зворотній холодильник. В одну з горловин, що залишилися, вставляють термометр, а в іншу горловину – скляну ліжку.

Вмикають магнітну мішалку, використовують режим «Без нагріву», регулятор (кількість оборотів) виставляють у положення 300 об/хв та при перемішуванні за кімнатної температури до реакційної суміші через скляну ліжку додають 27,3 г (0,22 моль) 4-фторбензальдегіду (рисунок 1, IV).

Після додавання 4-фторбензальдегіду виймають із колби скляну ліжку та закривають горловину скляною пробкою КШ 14/23, реакційну масу продовжують перемішувати протягом 22 год за кімнатної температури.

Далі вмикають нагрів магнітної мішалки і підвищують температуру до 40 °С, за цієї температури при інтенсивному перемішуванні ведуть перемішування ще 8 год. Потім знову вимикають нагрів магнітної мішалки і перемішують ще впродовж 18 год за кімнатної температури.

4.3.1.2 Після чого реакційну масу виливають у скляний стакан високий з носиком та градуванням, об'ємом 2000 мл, в якому заздалегідь міститься

1000 мл холодної водопровідної води та 100 мл концентрованої HCl . Отриману суміш ретельно перемішують скляною паличкою.

4.3.1.3 Халкон, що утворився, осідає на дно скляного стакану. Його фільтрують на фільтрі Шота, який за допомогою гумового адаптера приєднаний до колби Бунзена. Боковий відвід колби Бунзена за допомогою гумового шлангу, довжиною 500 мм, приєднують до водоструминного насосу і подають напір водопровідної води.

4.3.1.4 Одержаний осад халкону промивають на фільтрі трьома порціями по 150 мл гарячої води (температура води $80\pm 5^{\circ}C$), ретельно віджимають, вивантажують з фільтра в скляну чашку для випарювання та сушать при кімнатній температурі на повітрі (12 год).

Вихід технічного продукту – 50,5 г, порошок жовто-помаранчевого кольору. Температура плавлення від $130^{\circ}C$ до $135^{\circ}C$.

4.3.2 Очистка халкону

4.3.2.1 Очистка технічного продукту халкону – це перекристалізація з бензолу.

Для цього у круглодонну колбу К-500 зі шліфом 29/32, об'ємом 500 мл, засипають 50,5 г отриманого на попередній стадії сухого технічного продукту і приливають 200 мл бензолу.

Далі всі операції ведуть згідно з 4.2.2.2 – 4.2.2.4.

4.3.2.2 Отриманий сухий продукт пересипають у поліпропіленовий або поліетиленовий бутель із широким горлом та гвинтовою кришкою, об'ємом 100 мл, наклеюють етикетку з назвою і датою отримання та зберігають у лабораторії (у шафі без доступу прямих сонячних променів).

Вихід халкону – 46,6 г (90 %), порошок жовто-помаранчевого кольору. Температура плавлення від $153^{\circ}C$ до $155^{\circ}C$.

4.4 Синтез 6F4'F-3HF (VI)

Роботи з вагами лабораторними електронними ТВЕ-0,5-0,01, магнітною мішалкою з підігрівом RCT, мембранним вакуумним насосом НМ-4,

17
низькотемпературною лабораторною електропеччю SNOL 58/350 та балоном з аргоном виконують відповідно до інструкцій з їх експлуатації.

Взяття наважок сухих та відбір рідких речовин – згідно з 4.1.2 та 4.1.3.

4.4.1 Отримання 6F4'F-3HF

4.4.1.1 У круглодонну колбу з трьома шліфованими горловинами КГУ-3-1-1000-29-14-14, об'ємом 1000 мл, завантажують 24,2 г (0,1 моль) халкону, 200 мл 1,4-діоксану, 200 мл CH_3OH та 17,4 г (0,31 моль) KOH .

На нагрівальну поверхню магнітної мішалки ставлять «льодяну баню», яку готують згідно з 4.2.2.3. Температура «льодяної бані» повинна бути від 3°C до 8°C (регулюють за допомогою додавання подрібненого льоду).

У «льодяну баню» опускають термометр та колбу з реакційною сумішшю, яку приєднують до лабораторного універсального штативу Бунзена (рисунок 2). Колбу фіксують за середню горловину вертикально за допомогою затискача 2, який приєднують через вузол кріплення 5 до основи-стійки штативу 1.

У колбу поміщують магнітний якір, після чого до середньої горловини приєднують зворотній. В одну з горловин, що залишилися, вставляють крапельну воронку, в якій заздалегідь завантажено 15 мл 30-ого % перекису водню (H_2O_2) та 15 мл CH_3OH , а іншу горловину закривають скляною пробкою КШ 14/23.

Вмикають магнітну мішалку, використовують режим «Без нагріву», регулятор (кількість оборотів) виставляють у положення 350 об/хв і при перемішуванні повільно протягом 20 хв з крапельної воронки додають суміш H_2O_2 та CH_3OH . Реакційну масу перемішують 30 хв, витримуючи температуру у «льодяній бані» від 5 °C до 10 °C, після чого «льодяну баню» прибирають і продовжують перемішування за кімнатної температури. Через 1 год у крапельну воронку заливають 4 мл H_2O_2 та 10 мл CH_3OH , і впродовж 10 хв додають до реакційної суміші. Після цього крапельну воронку прибирають та горловину закривають скляною пробкою КШ 14/23. Перемішування ведуть до освітлення розчину, зникнення красного відтінку ($2 \pm 0,5$ год).

4.4.1.2 Далі реакційну масу виливають у скляний стакан високий з носиком та градуванням, об'ємом 2000 мл, в якому заздалегідь міститься 1000 мл холодної водопровідної води та 50 мл концентрованої HCl . Отриману суміш ретельно перемішують скляною паличкою.

4.4.1.3 Осад $6F4'F-3HF$, що утворився, опускається на дно стакану. Його фільтрують на фільтрі Шота, який за допомогою гумового адаптера приєднують до колби Бунзена. Бічний відвід колби Бунзена за допомогою гумового шлангу, довжиною 500 мм, приєднують до водоструминного насосу і подають напір водопровідної води.

Одержаний осад промивають на фільтрі трьома порціями по 100 мл холодної водопровідної води, ретельно віджимають, вивантажують з фільтра Шота в скляну чашку для випарювання та сушать при кімнатній температурі на повітрі (12 год).

Вихід технічного продукту – 26 г (95 %), дрібнодисперсний порошок блідо-жовтого кольору.

4.4.2 Очистка $6 F4'F-3HF$

4.4.2.1 Очистку технічного $6F4'F-3HF$ проводять хроматографуванням на силікагелі (елюент – метилен хлористий : гексан у пропорції 3:1). На дно хроматографічної скляної колонки зі шліфами ХК-300-29/32-29/32 (далі – скляна хроматографічна колонка) поміщують 5 г вати гігроскопічної медичної, на неї насипають 26 г силікагелю та 26 г з технічного $6F4'F-3HF$ (з розрахунку 1 г силікагелю на 1 г технічного продукту).

4.4.2.2 У круглодонну колбу К-500 зі шліфом 29/32, об'ємом 500 мл, поміщують якір для магнітної мішалки та приливають 200 мл елюенту, що складається з 150 мл метилену хлористого та 50 мл гексану.

Цю колбу встановлюють на нагрівальну поверхню магнітної мішалки та приєднують до лабораторного універсального штативу Бунзена (рисунок 2). Колбу фіксують за горловину вертикально за допомогою тримача великого вільчатого 3, який приєднують через вузол кріплення 5 до основи-стійки штативу 1.

У горловину вставляють скляну хроматографічну колонку, до якої¹⁹ приєднують зворотний холодильник. Вмикають магнітну мішалку, встановлюють перемішування 300 об/хв та нагрівають елюент до кипіння. За рахунок регулювання потужності нагріву інтенсивність кипіння встановлюють так, щоб сконденсовані в зворотному холодильнику пари елюенту з максимальною швидкістю проходили крізь шари силікагелю та речовини, що очищується, і при цьому не переповнювали хроматографічну колонку.

Хроматографування ведуть до того часу поки вся речовина, що очищується, не буде вимита крізь шар силікагелю з хроматографічної колонки у колбу з елюентом (8 год).

Після цього колбу з розчищеною речовиною охолоджують на «льодяній бані», яку готують згідно з 4.2.2.3. Далі всі операції ведуть згідно з 4.2.2.2 – 4.2.2.4.

4.4.2.3 Отриманий сухий продукт пересипають у пересипають у поліпропіленовий або поліетиленовий бутель з широким горлом та гвинтовою кришкою, об'ємом 50 мл, наклеюють етикетку з назвою і датою отримання та зберігають у лабораторії (у шафі без доступу прямих сонячних променів).

Вихід чистого 6F4'F-3HF – 15,9 г (6 %), дрібнодисперсний порошок блідо-жовтого кольору. Температура плавлення від 169 °C до 170 °C.

4.5 Отримання ПС, що містить 6F4'F-3HF

4.5.1 Роботи з вагами лабораторними електронними ТВЕ-0,5-0,01, магнітною мішалкою з підігрівом RCT, мембранним вакуумним насосом НМ-4, низькотемпературною лабораторною електропідігрівом SNOL 58/350 та балоном з аргоном виконують відповідно до інструкцій з їх експлуатації.

Взяття наважок сухих та відбір рідких речовин – згідно з 4.1.2 та 4.1.3.

4.5.2 Для отримання ПС, що містить 6F4'F-3HF, використовують очищений стирол.

Від інгібітору та інших низькомолекулярних домішок стирол очищають хроматографуванням на алюмінію оксиду (Al_2O_3). Для цього стирол

пропускають крізь скляну хроматографічну колонку заповнену Al_2O_3 , з розрахунку одна частина адсорбенту на десять частин стиролу (1:10). На дно скляної хроматографічної колонки поміщують 5 г вати гігроскопічної медичної та на неї насипають 5 г Al_2O_3 .

У колбу круглодонну з трьома горловинами по кутам зі шліфом КГУ-3-1-250-29-14-14 поміщують магнітний якір та приєднують її до лабораторного універсального штативу Бунзена (рисунок 2). Колбу встановлюють у кільце підтримуюче 4 і фіксують за горловину вертикально за допомогою тримача великого вільчатого 3, який приєднують через вузол кріплення 5 до основи-стійки штативу 1.

У середню горловину колби вставляють скляну хроматографічну колонку, в яку вставляють скляну лійку. Дві горловини, що залишилися, закривають скляними пробками КШ 14/23. Через лійку у хроматографічну колонку обережно наливають 50 мл стиролу, так щоб не сильно скаламутити Al_2O_3 . Весь процес протікає за кімнатної температури. Стирол крізь Al_2O_3 потрапляє до колби. Коли весь стирол опиниться у колбі (1 год), від неї від'єднують скляну хроматографічну колонку, а горловину закривають скляною кришкою КШ 29/32.

Колбу зі стиролом використовують на наступній стадії – перегонка стиролу, яку потрібно проводити цього ж дня.

4.5.3 Для очистки від олігомерів стирол переганяють при зниженому тиску 0,01 Бар та температурі 85 °С.

Для цього в колбу зі стиролом, що отримано на попередні стадії, поміщують магнітний якір, встановлюють її на нагрівальну поверхню магнітної мішалки та приєднують до лабораторного універсального штативу Бунзена (рисунок 2). Колбу фіксують за середню горловину вертикально за допомогою затискача 2, який приєднують через вузол кріплення 5 до основи-стійки штативу 1.

В одну з менших горловин, вставляють термометр, а іншу залишають закритою скляною пробкою. У середню горловину колби встановлюють

насадку Вюрца, до якої приєднують прямий холодильник. Останній з'єднують з колбою-приймачем (круглодонна колба К-100 зі шліфом 29/32), об'ємом 100 мл, за допомогою алонжа з бічним відводом, до якого буде під'єднано мембранний вакуумний насос НМ-4 (далі – вакуумний насос).

Вмикають нагрів і перемішування магнітної мішалки (300 об/хв). Коли температура на термометрі в колбі буде 85 °С, то спочатку вмикають вакуумний насос, задають на ньому тиск 0,01 Бар, і тільки потім з'єднують його через гумовий шланг, довжиною 500 мм, з бічним відводом алонжу. Відгін стиролу потрібно вести до зупинки утворення конденсату в прямому холодильнику. По закінченню вимикають нагрів та перемішування магнітної мішалки.

Перегнаний стирол з колби-приймача переливають у скляний бутель для реагентів з гвинтовою кришкою, об'ємом 50 мл, і продувають аргоном з метою видалення розчиненого кисню. Для цього у колбу вставляють скляну трубку, довжиною 300 мм, один край якої приєднаний за допомогою гумового шлангу, довжиною 1000 мм, до балону з аргоном. На балоні відкривають клапан і продувають аргоном протягом 10 хв.

Після продувки бутель закривають гвинтовою кришкою, наклеюють етикетку з назвою і датою отримання, та зберігають у холодильнику за температури від 2 °С до 8 °С не довше ніж 72 год.

Вихід очищеного стиролу сумарно після двох стадій 4.5.1 та 4.5.2 – 35 мл (70 %).

4.5.4 Для отримання ПС, що містить 6F4'F-3HF, у скляну форму, діаметром 20 мм та висотою 200 мм, засипають 0,1 г (2 мас. %) 6F4'F-3HF та заливають 5,4 мл (4,9 г) очищеного стиролу (загальна маса розчину 5 г).

Для повного розчинення 6F4'F-3HF скляну форму нагрівають на «водяній бані» від 70 °С до 90 °С (це займає від 3 хв до 5 хв).

«Водяна баня» – це стакан високий з носиком та градусуванням, об'ємом 100 мл, що містить 50 мл водопровідної води. Його встановлюють на нагрівальну поверхню магнітної мішалки і вмикають нагрів. Температуру визначають за допомогою термометра, який опускають у стакан.

Скляну форму час від часу вручну вносять до «водяної бані», до повного розчинення 6F4'F-3HF.

Після розчинення 6F4'F-3HF у скляну форму вставляють скляну трубку, довжиною 300 мм, один край якої приєднаний до балону з аргоном за допомогою гумового шлангу, довжиною 1000 мм. На балоні відкривають клапан і вміст скляної форми продувають аргоном протягом 5 хв.

4.5.5 Потім ампулу герметично закривають пробкою силіконовою конічною 24/18 за допомогою затискача для шліфувань пластикового 19/26 та установлюють у електропіч SNOL 58/350 за температури 140 °C. За цієї температури витримують протягом 120 год.

За процесом спостерігають візуально.

Температуру на всіх стадіях задають вручну, а час відстежують за годинником.

4.5.6 Після витримки знижують температуру до 90 °C зі швидкістю 5 °C/год, витримують 2 год, і продовжують охолодження з тією ж швидкістю до кімнатної температури.

4.5.7 Після охолодження ампули розбивають й відокремлюють заготовки від скла.

4.5.8 Отримані заготовки підлягають механічній обробці – фрезеруванню, шліфовці та поліровці.

Розмір готових ПС, що містять 6F4'F-3HF: діаметр 16 мм, висота 10 мм.

4.5.9 ПС, що містять 6F4'F-3HF, кладуть у поліпропіленовий або поліетиленовий бутель з широким горлом та гвинтовою кришкою, об'ємом 50 мл, наклеюють етикетку з назвою і датою отримання та зберігають у лабораторії (у шафі без доступу прямих сонячних променів).

5 НОРМИ ВИТРАТ ВСІХ ВИДІВ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ

Норми витрат усіх видів сировини та матеріалів, необхідних для виготовлення 1 одиниці ПС, що містить 6F4'F-3HF, наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Норми витрат сировини та матеріалів

Найменування сировини та матеріалів	Найменування показників та одиниця-вимірювання	Норми витрат
4-Фторфенол	Маса, г	0,081
4-Фторбензальдегід	Маса, г	0,09
Алюміній хлористий безводний	Маса, г	0,112
Алюмінію оксид	Маса, г	5
Гідроксид калію	Маса, г	0,26
Перекис водню 30 %	Об'єм, мл	0,12
1,4-Діоксан	Об'єм, мл	1,25
Метиловий спирт	Об'єм, мл	2,4
Соляна кислота	Об'єм, мл	0,45
Метилен хлористий	Об'єм, мл	1,0
Гексан	Об'єм, мл	0,97
Силікагель	Маса, г	26
Бензол	Об'єм, мл	1,76
Ацетил хлористий	Маса, г	0,09
Стирол	Маса, г	4,9
Скляна форма, розмір діаметр 20 мм, висота 200 мм	Кількість, шт.	1
Аргон	Об'єм, м ³	0,01
Вата гігроскопічна медична	Маса, г	10
Вода водопровідна	Об'єм, л	0,5
Рукавички бавовняні	Кількість, пар	2
Рукавички латексні	Кількість, пар	10
Халат лабораторний	Кількість, шт.	1
Рукавички гумові	Кількість, пар	2
Гумовий шланг	Довжина, м	2
Медична маска	Кількість, шт.	5
Захисні окуляри	Кількість, шт.	1
Папір індикаторний універсальний лакмусовий (рН 0-12)	Кількість, шт.	10
Пакети пакувальні поліпропіленові або поліетиленові	Кількість, шт.	5

6 НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ

Норми технологічного режиму для безперервних та періодичних процесів виготовлення ПС, що містить 6F4'F-3HF, наведені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Норми технологічного режиму

Найменування стадій технологічного процесу	Найменування параметру та одиниця виміру	Номінальне значення з припустимими відхиленнями або діапазон регулювання	Межі допустимих значень параметрів
Синтез 4-фенілацетату			
Отримання	Час, год Температура, °C	4,0±1 Від 20±1 до 20±5	Від 3 до 5 Від 19 до 25
Синтез 5-фтор-2-гідроксіяцетофенону			
Отримання	Час, год Температура, °C	18±2 Від 150±1 до 155±1	Від 16 до 20 Від 149 до 156
Очистка	Час, год Температура, °C	10±2 Від 65±5 до 70±5	Від 8 до 12 Від 60 до 75
Синтез халкону			
Отримання	Час, год Температура, °C	60±5 Від 15±5 до 25±5	Від 55 до 65 Від 10 до 30
Очистка	Час, год Температура, °C	10±1 Від 78±1 до 80±1	Від 9 до 11 Від 77 до 81
Синтез 6F4'F-3HF			
Отримання	Час, год Температура, °C	14±1 Від 5±1 до 10±5	Від 13 до 15 Від 4 до 15
Очистка	Час, год Температура, °C	15±1 Від 60±2 до 65±1	Від 14 до 16 Від 58 до 66

Найменування стадій технологічного процесу	Найменування параметра та одиниця виміру	Номінальне значення з припустимими відхиленнями або діапазон регулювання	Межі допустимих значень параметрів
Отримання ПС, що містить 6F4'F-3HF			
Хроматографування стиролу	Час, год Температура, °C	1±0,5 Від 60±1 до 85±1	Від 0,5 до 1,5 Від 15 до 30
Перегонка стиролу	Час, год Температура, °C Тиск, Бар	1±0,5 Від 20±5 до 25±5 Від 0,01±0,001 до 0,03±0,001	Від 0,5 до 1,5 Від 59 до 86 Від 0,009 до 0,031
Витримка	Час, год Температура, °C	120±1 Від 139±1 до 140±1	Від 119 до 121 Від 138 до 141
Зниження температури	Час, год Температура, °C	10±0,5 Від 140±1 до 90±1	Від 9,5 до 11,5 Від 139 до 91
Охолодження	Час, год Температура, °C	2±0,1 Від 89±1 до 90±1	Від 1,9 до 2,1 Від 88 до 92
Повне охолодження	Час, год Температура, °C	12±1 Від 90±1 до 20±5	Від 11 до 13 Від 91 до 15
Виготовлення ПС необхідного розміру: діаметр 16 мм, висота 10 мм	Час, год	1±0,1	Від 0,9 до 1,1

Загальний цикл технологічного процесу виготовлення ПС, що містить 6F4'F-3HF, складає 274 год.

7 МОЖЛИВІ НЕПОЛАДКИ В РОБОТІ ТА СПОСОБИ ЇХ ЛІКВІДАЦІЇ

Можливі неполадки у технологічному процесі виготовлення ПС, що містить 6F4'F-3HF, а також причини їх виникнення та способи ліквідації наведені в таблиці 4.

Таблиця 4 – Можливі неполадки, причини їх виникнення та способи ліквідації

Неполадка	Можливі причини виникнення	Дії персоналу та спосіб усунення неполадок
Відсутність нагріву та/або перемішування реакційної суміші	Поломка магнітної мішалки з підігрівом	Вимкнути магнітну мішалку з підігрівом та замінити її
Нерівномірна подача аргону	Неполадки в роботі редуктора	Замінити редуктор, перевірити шланг підводу газу на тріщини
Відключення низькотемпературної лабораторної електропечі	Збій у роботі електричної мережі	Перепрограмувати налаштування електропечі згідно інструкції з експлуатації
Відсутність охолодження реакційної суміші	Відсутність теплоносія у системі охолодження	Перевірити наявність води у центральній системі водопостачання. Перевірити всі місця з'єднань на герметичність, а з'єднувальні гумові шланги на наявність дефекту. У разі необхідності замінити шланги.
Відсутність вакууму	Розгерметизація вакуумної системи	Перевірити всі місця з'єднань вакуумного обладнання на герметичність, а з'єднувальні гумові шланги на наявність дефекту. У разі необхідності замінити шланги.
	Забруднення резинового шлангу, за допомогою якого насос приєднують до реакційної установки	Перевірити гумовий шланг присутність у ньому осаду. Замінити гумовий шланг
	Неполадки в роботі насоса	Замінити вакуумний насос

8 ВІДХОДИ, СТОКИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

Види відходів, що утворюються під час технологічного процесу виготовлення 1 одиниці ПС, що містить 6F4'F-3HF, наведені в таблицях 5 та 6.

Таблиця 5 – Норми утворення відходів

Найменування відходів. Апарат або стадія, де утворюється	Напрямок використання, утилізації. Метод очищення або знешкодження	Норми утворення відходів, найменування показника (одиниці вимірювання)
1	2	3
Тверді відходи		
Силікагель, очистка 5-фтор- 2-гідроксіацетофенону та 6F4'F-3HF	Збирають у скляні поліпропіленові або скляні бутелі та здають на місце тимчасового зберігання відходів	0,026 кг
Алюмінію оксид, очистка стиролу	Те саме	0,005 кг
Стружка ПС, що містить 6F4'F-3HF, обробка ПС, що містять 6F4'F-3HF	Збирають у скляні поліпропіленові пакети або ящики та здають на місце тимчасового зберігання відходів	0,001 кг
Скляна форма (бій), увесь процес	Те саме	0,1 кг
Гумові рукавички, увесь процес	– » –	2 шт.
Гумовий шланг, увесь процес	– » –	2 м
Латексні рукавички, увесь процес	– » –	10 шт.
Бавовняні рукавички, увесь процес	– » –	2 шт.
Вата гігроскопічна медична, синтез 6F4'F-3HF, очистка стиролу	– » –	0,01 кг
Папір індикаторний універсальний лакмусовий (рН 0-12), увесь процес	– » –	10 шт.
Медична маска, увесь процес	– » –	5 шт.

Найменування відходів. Апарат або стадія, де утворюється	Напрямок використання, утилізації. Метод очищення або знешкодження	Норми утворення відходів, найменування показника (одиниці вимірювання)
1	2	3
Рідкі відходи		
Метиловий спирт, <i>синтез халкону,</i> <i>синтез 6F4'F-3HF,</i>	Регенерація перегонкою. Кубовий залишок збирають у скляний або пластмасовий бутель для реагентів з гвинтовою кришкою та здають на місце тимчасового зберігання відходів	0,05 л
Бензол, <i>синтез халкону</i>	Те саме	0,02 л
Метилен хлористий, <i>синтез халкону</i>	– » –	0,025 л 0,020 л
1,4-Діоксан, <i>синтез 6F4'F-3HF</i>	– » –	0,01 л
Гексан, <i>синтез</i> <i>5-фтор-</i> <i>2-гідроксіацетофенону</i>	– » –	0,02 л
Ацетил хлористий <i>синтез</i> <i>4-фтор-фенілацетату</i>	– » –	0,005 л
Стирол, <i>отримання ПС, що</i> <i>містять 6F4'F-3HF</i>	– » –	0,005 л

8.1 Викиди в атмосферу

Газоподібні викиди в атмосферу відсутні.

8.2 Стоки

Стічні води відсутні.

8.3 Тверді відходи

Таблиця 6 – Тверді відходи

Найменування відходів	Де складується; тара	Кількість, кг/рік	Періодичність	Характеристика відходів		
				Склад		фізичні показники
				найменування показників	значення показників	
Вата гігроскопічна медична	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові пакети, коробки або ящики	0,010	1 раз на рік	відходи бавовни	мало небезпечні	вата
Силікагель	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові діжки або скляні пляшки	0,026	1 раз на рік	відходи солей	помірно небезпечні	порошок
Алюмінію оксид	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові діжки або скляні пляшки	0,005	1 раз на рік	відходи солей	помірно небезпечні	порошок
Стружка ПС, що містить 6F4'F-3HF	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові пакети та ящики	0,001	1 раз на рік	відходи пластмаси	помірно небезпечні	порошок
Скляна форма (бій)	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові або дерев'яні ящики	0,15	1 раз на рік	відходи скла	мало небезпечні	скло
Гумові рукавички та шланги	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові пакети, коробки або ящики	0,5	1 раз на рік	відходи гуми	мало небезпечні	гума
Бавовняні рукавички	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові пакети, коробки або ящики	0,5	1 раз на рік	відходи бавовни	мало небезпечні	бавовна
Папір індикаторний універсальний лакмусовий (рН 0-12)	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові пакети, коробки або ящики	0,001	1 раз на рік	відходи паперу	мало небезпечні	папір
Медична маска	місце тимчасового зберігання відходів; поліпропіленові пакети або коробки	0,3	1 раз на рік	відходи бавовни	мало небезпечні	бавовна

8.4 Рідкі відходи

30

Рідкі відходи метилового спирту, 1,4-діоксану, бензолу, гексану, метилен хлористого, ацетилену хлористого та стиролу, а також суміші деяких з цих речовин, зберігають окремо та регенерують перегонкою. Рідкі відходи та регенеровані перегонкою із них речовини зберігають у скляних бутелях для реагентів з гвинтовою кришкою, на які наклеєно назви речовин та їх стан.

Кубові залишки збирають або у скляні бутелі для реагентів з гвинтовою кришкою, або у поліпропіленові чи поліетиленові бутелі з широким горлом і гвинтовою кришкою, на які наклеєно назви залишок.

Відходи у встановленому порядку здають на місце тимчасового зберігання відходів для подальшого видалення в централізованому порядку.

Рідкі відходи складають 5 мл на виготовлення однієї одиниці ПС, що містить 6F4'F-3HF.

9 БЕЗПЕЧНА ЕКСПЛУАТАЦІЯ

У таблицях 7, 8 та 9 надано класифікацію приміщень та зовнішніх установок по вибухо-, пожежонебезпеці та електроустаткуванню, представлено пожежовибухонебезпечні та токсичні властивості сировини, напівпродуктів, кінцевого продукту та відходів.

9.1 Класифікація по вибухопожежонебезпеці та електроустаткуванню

Таблиця 7 – Класифікація приміщень та зовнішніх установок по вибухо-, пожежонебезпеці та електроустаткуванню

Найменування цеху, відділення, установи	Категорія приміщення за вибухопожежною та пожежною безпекою згідно з ДСТУ Б В.1.1-36	Класифікація приміщень та зовнішніх установок з електрообладнання НПАОП 40.1-1.32-01	
		клас приміщення	категорія та група вибухо-небезпечних сумішей
Хімічна лабораторія	В	П-І	22

9.2 Пожежовибухонебезпечні властивості речовин

Таблиця 8 – Пожежовибухонебезпечні властивості сировини, напівпродуктів, кінцевого продукту та відходів

Найменування сировини, напівпродуктів, кінцевого продукту та відходів	Температура, °С			Концентраційна межа вибухонебезпеки при 20 °С, %		Засоби гасіння
	спалахи	займання	самозаймання	нижня	верхня	
Гідроксид калію	-	-	-	-	-	
Гексан	-22	-	223	1	6	вогнегасник
Соляна кислота	-	-	-	-	-	
Алюмінію оксид	-	-	-	-	-	
Стирол	31	67	490	1	6	вогнегасник
Бензол	-11	13	560	1,5	8	вогнегасник
Метиловий спирт	11	13	385	6	37	вогнегасник
Алюміній хлористий безводний	-	-	-	-	-	
Силікагель	-	-	-	-	-	
1,4-Діоксан	11	375	-	1,97	22,5	вогнегасник
Перекис водню, 30 %	-	-	-	-	-	
Метилен хлористий	14	245	-	12	24	вогнегасник

Найменування сировини, напів-продуктів, кінцевого продукту та відходів	Температура, °C			Концентраційна межа вибухонебезпеки при 20 °C, %		Засоби гасіння
	спалахи	займання	самозаймання	нижня	верхня	
4-фторфенол	-	-	-	-	-	
4-фторбензальдегід	-	-	-	-	-	
Ацетил хлористий	4	-	390	-	-	вогнегасник
6F4'F-3HF	-	-	-	-	-	
Стружка ПС, що містить 6F4'F-3HF	-	-	-	-	-	
Примітка. Позначення «-» – не займистий та не вибухонебезпечний.						

9.3 Токсичні властивості речовин

Таблиця 9 – Токсичні властивості сировини, напівпродуктів, кінцевого продукту та відходів

Найменування продукту	Характеристика токсичності речовин згідно з Державними медико-санітарними нормативами допустимого вмісту хімічних речовин у повітрі робочої зони, затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 09.07.2024 № 1192, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 24.07.2024 за №1107/42452. Зі змінами.			
	ГДК, мг/м ³	агрегатний стан*	клас небезпеки	особливості дії на організм**
1	2	3	4	5
4-Фторфенол	5	п	3	
Ацетил хлористий	0,1	п	2	
Гексан	300	п	4	
Бензол+	5	п	2	К
Алюміній хлористий безводний	2	а	3	Ф
4-фтор-бензальдегід	5	п	3	
1,4-Діоксан	10	п	3	
Метиловий спирт +	5	п	3	
Гідроксид калію	0,5	п	2	
Перекис водню, 30 %	1,4	п	3	
Соляна кислота	10	п	2	Г, П
Метилен хлористий	50	п	4	
Силікагель	2	а	3	Ф
Алюмінію оксид	6	а	4	Ф

Найменування продукту	Характеристика токсичності речовин згідно з Державними медико-санітарними нормативами допустимого вмісту хімічних речовин у повітрі робочої зони, затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 09.07.2024 № 1192, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 24.07.2024 за №1107/42452. Зі змінами.			
	ГДК, мг/м ³	агрегатний стан*	клас небезпеки	особливості дії на організм**
1	2	3	4	5
Стирол	30	п	3	
6F4'F-3HF	-	п	4	
Стружка ПС, що містить 6F4'F-3HF	27	п+а	3	
Примітка. Умовні позначення в колонках 3 та 5: * а — аерозоль; п — пари, та або газ; п+а — суміш пару та аерозолі; + — потребує спеціального захисту шкіри та очей. ** А — алерген; Г — гостроспрямований механізм дії; К — канцероген; П — подразнююча дія; Ф — фіброгенна дія.				

9.4 Вимоги безпеки та засоби індивідуального захисту

Безпечне ведення технологічного процесу забезпечують дотриманням норм і показників технологічного процесу, вимог обов'язкових інструкцій.

До роботи допускаються особи не молодше 18 років, навчені прийомам і методам безпечного ведення робіт, які пройшли навчання, інструктаж і перевірку знань з питань охорони праці та пожежної безпеки на робочому місці, пройшли попередній при вступі на роботу і періодичні медичні огляди.

Під час виконання робіт потрібно дотримуватись правил техніки безпеки, загальних санітарно-технічних умов, вимог щодо пожежної безпеки відповідно до ДСТУ 8828.

Лабораторні приміщення, де проводяться роботи по синтезу 6F4'F-3HF, очистки стиролу та одержанню ПС, що містять 6F4'F-3HF, повинні бути оснащені припливно-витяжною вентиляцією згідно з ДСТУ EN 13053.

У хімічній лабораторії забороняється працювати у верхньому одязі.

Для попередження загорянь, опіків і отруєнь робота повинна проводитися у витяжній лабораторній шафі ШВЛ-01 за працюючої вентиляції з використанням спецодягу та засобів індивідуального захисту – халат

лабораторний, захисні латексні та гумові рукавички, медичні маски та захисні окуляри. Спецодяг повинен бути чистим і сухим. Працювати в пошкодженому, брудному, мокрому або промасленому спецодязі забороняється.

Перед початком роботи необхідно ретельно перевірити прилади та посуд на наявність дефектів. Лабораторний посуд має бути виготовлений із термостійкого скла та не мати тріщин. Щоб запобігти травмуванню рук, надівання гумових шлангів на скляні частини вакуумної установки треба проводити обережно, руки повинні бути захищені бавовняними рукавичками.

Усі електропровідні конструкції, комунікації та обладнання в лабораторії повинні бути заземленими. Роботи в лабораторії повинні проводитися за наявності справного електрообладнання. При виявленні дефектів в ізоляції проводів, несправності рубильників, штепселів, розеток, вилок, а також заземлення, слід повідомити про це керівника робіт для прийняття ним відповідних заходів. Усі несправності електроприладів, електромережі та електрообладнання повинні усуватися тільки електромонтером. У разі перерви подачі електроенергії електроприлади мають бути негайно вимкнені. У разі загоряння дротів або електроприладів необхідно негайно їх знеструмити, вимкнути вентиляцію і гасити полум'я за допомогою азбестової ковдри або вуглекислотного вогнегасника.

Під час роботи з вакуумним насосом необхідно дотримуватись наступних умов. Розміщення насосу в лабораторії повинно забезпечувати зручний та безпечний доступ до нього. Перед включенням насосу необхідно перевірити усі з'єднання у реакційній системі та цілісність гумового шлангу за допомогою якого він з'єднується з нею. Перед запуском насосу треба закрити запірний кран магістралі. Для завершення роботи насосу спочатку перекрити запірний кран, а потім відключити насос від мережі.

Для виключення можливості отримання термічних опіків необхідно всі роботи з гарячими печами, технологічною оснасткою проводити у бавовняних рукавичках та лабораторному халаті.

Також під час роботи зі скляними колбами, що містять гарячі розчини, їх потрібно обертати азбестовою тканиною.

У випадку отримання термічного опіку охолодити місце опіку прохолодною водою та наложити на вражене місце стерильну пов'язку.

Для попередження отруєнь робота повинна проводитись виключно у витяжній шафі за працюючої вентиляції з використанням засобів індивідуального захисту – лабораторного халату, латексних та гумових рукавичок, захисних окулярів та медичної маски для захисту від аерозольних речовин та пилу.

Роботи з бензолом повинні здійснюватися в провітрюваних приміщеннях, де температура повітря не вище ніж 30 °C.

Метиловий спирт – це отрута! При роботі з метиловим спиртом потрібно працювати в гумових рукавичках, які після роботи повинні бути ретельно промиті водою з милом. Забороняється пити та пробувати на смак метиловий спирт, мити руки або прати ним спецодяг. Забороняється також робота з метиловим спиртом, коли вентиляція не працює.

У випадку проливу соляної кислоти вдягнути протигаз марки В згідно з ДСТУ EN 14387 і змити кислоту великою кількістю води. У випадку проливу стиролу, бензолу та гексану потрібно засипати пролив піском, прибрати забруднений пісок інструментом, який виготовлено з матеріалу, що не дає іскри.

У випадку відсутності охолодження реакційної маси через відключення води у центральній системі водопостачання потрібно вимкнути нагрів установки з реакційною масою.

10 ПЕРЕЛІК ОБОВ'ЯЗКОВИХ ІНСТРУКЦІЙ

- 1 Інструкція з охорони праці №37-20 для працівників Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України від 20.01.2020 №16
- 2 Інструкція з охорони праці №20 - 21 при роботі в хімічній лабораторії від 26.02.2021 №49
- 3 Інструкція №01/15 про заходи пожежної безпеки в ІСМА НАНУ (загально об'єктова) від 20.05.2015 №50
- 4 Інструкція з охорони праці №22/21 при роботі з легкозаймистими рідинами та горючими рідинами від 19.02.2021 №44
- 5 Інструкція з охорони праці №01-21 при експлуатації балонів зі зрідженими, стисненими і розчиненими газами від 19.02.2021 №44
- 6 Інструкція з охорони праці №22/19 під час виконання робіт з кислотами та лугами від 27.06.2019 №73
- 7 Інструкція з охорони праці №22 під час виконання робіт в умовах надзвичайної ситуації (військового стану) від 28.02.2022 №37
- 8 НПАОП 73.1-1.11-12. Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях, затверджені наказом МНС від 11.09.12 №1192
- 9 Інструкція з експлуатації вагів лабораторних електронних ТВЕ-0,5-0,01
- 10 Інструкція з експлуатації магнітної мішалки RCT
- 11 Інструкція з експлуатації мембранного вакуумного насосу НМ-4
- 12 Інструкція з експлуатації низькотемпературної лабораторної електропечі SNOL 58/350

11 ПРАВИЛА ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ ВХІДНОЇ СИРОВИНИ ТА КІНЦЕВОГО ПРОДУКТУ

Вхідні речовини для виготовлення ПС, що містять 6F4'F-3HF, потрібно зберігати згідно з вимогами відповідних правил та норм.

Бензол, метилен хлористий, ацетил хлористий, гексан, 1,4-діоксан, перекис водню, метиловий спирт потрібно зберігати в прохолодному, сухому, добре вентильованому приміщенні подалі від джерел відкритого вогню або тепла за температури не вище ніж 25° С. Метиловий спирт слід зберігати у поліетиленовій тарі (бутелі, каністри), а хімічно чистий (та вищих кваліфікацій) – у скляних бутелях з гвинтовими кришками. Тару після кожного використання потрібно герметично загвинчувати.

Гідроксид калію та алюміній хлористий безводний необхідно зберігати в поліпропіленових або поліетиленових бутелях з широким горлом з гвинтовою кришкою, щільно закритих, у місцях захищених від потрапляння прямого сонячного світла та високих температур. Приміщення для зберігання гідроксиду калію та алюмінію хлористого безводного не має бути з підвищеною вологістю.

Силікагель та алюмінію оксид необхідно зберігати в критому приміщенні, захищеному від вологи, прямих джерел світла та вогню.

Соляну кислоту слід зберігати у темному і прохолодному місці, у скляному або поліетиленовому посуді об'ємом не більше ніж два літри.

Стирол потрібно зберігати в прохолодному (не вище ніж 15° С), сухому, добре провітрюваному місці подалі від джерел тепла, іскор і полум'я, в щільно закритій скляній або поліетиленовій тарі, захищеній від дії прямих сонячних променів. Очищений від інгібітору та низькомолекулярних домішок стирол слід зберігати у скляному бутелі щільно закритому гвинтовою кришкою за температури від 2 °С до 8 °С не довше ніж 72 год.

6F4'F-3HF необхідно зберігати в закритій тарі, захищеній від вологи та дії прямих джерел світла.

Кінцевий продукт, ПС, що містить 6F4'F-3HF, зберігають у закритій тарі, в сухому та добре вентильованому приміщенні, захищеному від дії прямих сонячних променів і високих температур.

Небезпечні речовини підлягають екологічному маркуванню та спецмаркуванню при транспортуванні згідно з ДСТУ 4500-3 та ДСТУ 4500-5.

Таблиця 10– Специфікація основного технологічного обладнання

Найменування обладнання, тип, марка	Кількість	Основні технічні характеристики	Матеріал ДСТУ або ТУ
Круглодонна колба К-250 зі шліфом 29/32	2	Об'єм 250 мл	Скло ДСТУ ISO 4787
Круглодонна колба К-500 зі шліфом 29/32	2	Об'єм 500 мл	
Круглодонна колба К-100 зі шліфом 29/32	2	Об'єм 100 мл	
Колба круглодонна з трьома горловинами по кутам зі шліфом КГУ-3-1-250-29-14-14	2	Об'єм 250 мл	Те саме
Колба круглодонна з трьома горловинами по кутам зі шліфом КГУ-3-1-1000-29-14-14	2	Об'єм 1000 мл	
Воронка крапельна ВК-100 ТС	1	Об'єм 100 мл	– » –
Лійка скляна лабораторна	1	Загальна висота лійки 150 мм Діаметр верхньої частини 100 мм Діаметр нижньої частини 14 мм	– » –
Колба Бунзена	1	Об'єм 500 мл Горловина 34 мм	– » –
Насадка Вюрца Н1-14/23-29/32-14/23	1	Нижній керн 29/32 Верхня муфта 14/23 Боковий керн 14/23	– » –
Холодильник зворотній ХСВ-300-29/32-29/32	2	Довжина 300 мм	– » –
Холодильник прямий ХПТ-1-300-14/23-14/23	2	Довжина 300 мм	– » –
Чаша скляна випарна плоскодонна з носиком	2	Діаметр 120 мм Висота 60 мм	– » –
Хроматографічна скляна колонка зі шліфами ХК-300-29/32-29/32		Довжина 300 мм	– » –
Скляна форма	5	Довжина 200 мм Діаметр 20 мм	– » –
Трубка скляна	2	Довжина 300 мм Діаметр зовнішні 10 мм Товщина стінки 1,2 мм	– » –

Продовження таблиці 10

Найменування обладнання, тип, марка	Кількість	Основні технічні характеристики	Матеріал ДСТУ або ТУ
Пробка скляна КШ 29/32	2	Конусна конструкція 29/32	– » –
Пробка скляна КШ 14/23	4	Конусна конструкція 14/23	– » –
Паличка скляна	2	Довжина 200 мм Діаметр 4 мм	– » –
Бутель для реагентів з гвинтовою кришкою	5	Об'єм 100 мл	Скло ДСТУ ISO 4787
	5	Об'єм 50 мл	
	5	Об'єм 500 мл	
	5	Об'єм 1000 мл	
Алонж вигнутий АІ-14/23	1	Шліф 14/23	Те саме
Алонж вигнутий АВВ-14/23-14/23 50ТС	1	Керн 14/23 Муфта 14/23	– » –
Стакан високий з носиком та градуванням	3	Об'єм 100 мл	Скло ДСТУ EN ISO 1042
	3	Об'єм 1000 мл	
	1	Об'єм 2000 мл	
Стакан низький з носиком та градуванням	3	Об'єм 100 мл	Те саме
	3	Об'єм 1000 мл	
	1	Об'єм 2000 мл	
Циліндр мірний з носиком та скляною основою, клас А	1	Об'єм 25 мл	– » –
	1	Об'єм 100 мл	
	1	Об'єм 250 мл	
	1	Об'єм 500 мл	
Мірний стакан скляний	2	Об'єм 100 мл	– » –
Воронка фільтрувальна Шота ВФ-1	2	Діаметр 65 мм Пористість 40-80 мкм Об'єм 130 мл	Скло ДСТУ 4468
Насос водоструминний поліпропіленовий	1	Довжина 330 мм	Поліпропілен ДСТУ ISO 6706
Штатив Бунзена лабораторний універсальний, комплектація 2	2	Основа-стійка штатива 300 мм × 150 мм × 650 мм 1 шт. Тримач великий трипальцевий 1 шт. Тримач великий вільчатий 1 шт. Кільце підтримуюче (набор 3 шт.) 1 шт. Вузол кріплення 2 шт.	Нержавіюча сталь ДСТУ 2128
Магніт для перемішування з покриттям ПТФЕ	3	Довжина 14,8 мм Діаметр 4,57 мм	Магнітний матеріал ДСТУ EN 60404-8-1
Пробка силіконова конічна 24/18	5	Верхній діаметр: 24 мм Нижній діаметр: 18 мм Висота: 30 мм	Силікон ДСТУ ISO 6706
Шпатель	3	Довжина 150 мм	Нержавіюча сталь ДСТУ Б В.2.8-22

Кінець таблиці 10

Найменування обладнання, тип, марка	Кількість	Основні технічні характеристики	Матеріал ДСТУ або ТУ
Термометр лабораторний КШ 14/23	3	Температура від 0 °С до 250 °С	ДСТУ ISO 386
Ваги лабораторні електронні TBE-0,5-0,01	1	Найбільша межа зважування 500 г Дискретність 0,01 г Клас II високий	ДСТУ EN 45501
Магнітна мішалка з підігрівом RCT	1	Швидкість обертання від 50 об/хв до 1300 об/хв з плавним регулюванням Максимальна температура нагріву 370 °С; Потужність 800 Вт	ДСТУ EN 61010-2-020
Низькотемпературна лабораторна електропіч SNOL 58/350	1	Температура нагріву від 0 °С до 350 °С	ДСТУ EN 50156-1
Мембранний вакуумний насос НМ-4	1	Номинальна напруга 220 Вт Номинальна потужність 60 Вт Номинальна частота струму 50 Гц	ДСТУ 3063
Адаптер для колб Бунзена Гуко 29/16	1	Верхній діаметр 36 мм Нижній діаметр 22 мм Висота 25 мм Товщина 3,5 мм	Те саме
Бутель з широким горлом ПЕ (або ПП)	10	Об'єм 50 мл	Пластик (поліетилен або поліпропілен) ДСТУ 4260
	5	Об'єм 100 мл	
	5	Об'єм 500 мл	
	5	Об'єм 1000 мл	
Затискач для шліфувань 19/26 пластиковий	2	Діаметр внутрішній 19 мм Діаметр зовнішній 26 мм	Те саме
Холодильник ATLANT MXM 2835-95	1	Тип: двокамерний Клас енергоживлення: А+	ДСТУ 2295
Шафа витяжна лабораторна ШВЛ-01	1	Ширина 1800 мм Висота 2200 мм Глибина 850 мм	ГОСТ 22360

13 ПЕРЕЛІК НОРМАТИВНИХ ДОКУМЕНТІВ, НА ЯКІ Є ПОСИЛАННЯ⁴²

Перелік нормативних документів, на які є посилання у цій лабораторній методиці, наведений в таблиці 11.

Таблиця 11 – Список нормативних документів (НД), на які є посилання

Позначка НД (ДСТУ, ГОСТ, ТУ тощо)	Найменування НД	Номер розділу
1	2	3
ДСТУ 3057-95 (ГОСТ 2222-95)	Метанол технічний. Технічні умови	3
ДСТУ 8776:2018	Бензол кам'яновугільний та сланцевий. Технічні умови	3
ДСТУ 2904-94 (ГОСТ 857-95)	Кислота соляна синтетична технічна. Технічні умови	3
ДСТУ ГОСТ 10157:2019 (ГОСТ 10157-2016, IDT)	Аргон газоподібний та рідкий. Технічні умови	3
ДСТУ EN ISO 1042:2022 (EN ISO 1042:1999, IDT; ISO 1042:1998, IDT)	Посуд лабораторний. Колби мірні однієї мітки	12
ДСТУ ISO 4787:2009 (ISO 4787:1984, IDT)	Посуд лабораторний скляний. Посуд мірний. Методи використання та перевіряння місткості	12
ДСТУ 4468:2005 (ISO 5598:1985)	Фільтри та очисні сепаратори для рідин. Терміни та визначення понять	12
ДСТУ EN 45501:2017 (EN 45501:2015, IDT)	Метрологічні аспекти неавтоматичних зважувальних приладів	12
ДСТУ ISO 386:2018 (ISO 386:1977, IDT)	Термометри рідинні скляні лабораторні. Принципи проектування, конструкція та використання	12
ДСТУ 4260:2003	Тара і пакування спожиткові. Маркування. Загальні вимоги	12
ДСТУ ISO 6706:2014	Пластиковий лабораторний посуд. Мірні градуйовані циліндри	12
ДСТУ EN 853:2022 (EN 853:2015, IDT)	Гумові шланги та шланги в збірці. Гідравлічний тип із дротяною опліткою. Специфікація	12
ГОСТ 20010-93	Рукавички гумові технічні. Технічні умови	3
ДСТУ EN 61010-2-020:2014	Вимоги безпеки до електричного устаткування для вимірювання, керування та лабораторного застосування. Частина 2-020. Додаткові вимоги до лабор. центрифуг	12
ДСТУ 3063-95	Насоси. Класифікація. Терміни та визначення	12
ДСТУ 2128-93 (ГОСТ 21424-93)	Муфти пружні втулково-пальцеві. Параметри та розміри	4
ДСТУ Б В.2.8-22:2009	Шпателі. Технічні умови	12
ДСТУ ISO 2470:2005	Папір, картон і целюлоза. Вимірювання коефіцієнта дифузного відбиття в синьому світлі (білість за ISO)	3
ДСТУ EN 13053:2022 (EN 13053:2019, IDT)	Вентиляція будівель. Припливно-витяжні установки. Номінальні характеристики та продуктивність блоків, компонентів і секцій	9

Продовження таблиці 11

Позначка НД (ДСТУ, ГОСТ, ТУ тощо)	Найменування	Номер розділу
1	2	3
ДСТУ EN 50156-1:2019 (EN 50156-1:2015, IDT)	Електрообладнання печей і допоміжне обладнання. Частина 1. Вимоги щодо проектування та монтажування	12
ДСТУ 4500-3:2008	Вантажі небезпечні. Класифікація	11
ДСТУ 4500-5:2005	Вантажі небезпечні. Маркування	11
ДСТУ Б В.1.1-36:2016	Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною безпекою	9
ДСТУ 8828:2019	Пожежна безпека. Загальні положення	9
ДСТУ EN 60404-8-1:2022 (EN 60404-8-1:2015, IDT; ІЕС 60404-8-1:2015, IDT)	Магнітні матеріали. Частина 8-1. Специфікації для окремих матеріалів. Магнітно-тверді матеріали	12
НПАОП 40.1-1.32-01 (ДНАОП 0.00-1.32-01)	Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок	9
ДСТУ 7525:2014	Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості	3
ДСТУ EN 14683:2014	Маски хірургічні. Вимоги та методи випробування	3
ДСТУ EN ISO 374-1:2018 (EN ISO 374-1:2016; A1:2018, IDT; ISO 374-1:2016; Amd. 1:2018, IDT)	Рукавички захисні від небезпечних хімічних речовин та мікроорганізмів. Частина 1. Термінологія та вимоги до експлуатаційних характеристик щодо ризиків від хімічних речовин	3
ДСТУ EN ISO 13688:2016 (EN ISO 13688:2013, IDT; ISO 13688:2013, IDT)	Одяг захисний. Загальні вимоги	3
ДСТУ 2295-93 (ГОСТ 16317-95)	Прилади холодильні електричні побутові. Загальні технічні умови	12
ГОСТ 22360-95	Шафи демонстраційні й лабораторні витяжні. Типи і функціональні розміри	12
ДСТУ EN 166:2017 (EN 166:2001, IDT)	Засоби індивідуального захисту очей. Технічні умови	3
ДСТУ 7275:2012	Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови	3
НПАОП 73.1-1.11-12	Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях, затверджені наказом МНС від 11.09.2012 № 1192	10
ДСТУ EN 407:2022 (EN 407:2020, IDT)	Засоби індивідуального захисту рук. Спеціальні рукавички для захисту від термічного впливу (тепла та/чи полум'я)	3
ДСТУ EN 14387:2021 (EN 14387:2021, IDT)	Засоби індивідуального захисту органів дихання. Фільтри протигазові і фільтри скомбіновані. Вимоги, випробовування, маркування	9

Кінець таблиці 11

Позначка НД (ДСТУ, ГОСТ, ТУ тощо)	Найменування НД	Номер розділу
1	2	3
—	Державні медико-санітарні нормативи допустимого вмісту хімічних речовин у повітрі робочої зони, затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 09.07.2024 № 1192, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 24.07.2024 за №1107/42452. Зі змінами	9

РОЗРОБЛЕНО

Старший науковий співробітник відділу
дослідження люмінесцентних властивостей
матеріалів


« 04 » 05 2025 р.

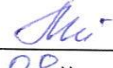
Молодший науковий співробітник відділу
дослідження люмінесцентних властивостей
матеріалів


« 18 » 05 2025 р.

Молодший науковий співробітник відділу
дослідження люмінесцентних властивостей
матеріалів


« 07 » 05 2025 р.

Провідний інженер відділу дослідження
люмінесцентних властивостей матеріалів


« 08 » 05 2025 р.

УЗГОДЖЕНО

Головний інженер


« 13 » 05 2025 р.

Провідний інженер відділу патентно-
ліцензійної, винахідницької роботи та
стандартизації


« 14 » травня 2025 р.

Провідний інженер відділу
охорони праці і екології


« 14 » травня 2025 р.