

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Ковальчук Сергій Миколайович

УДК 678.746.2:539.8.535.34

ДИСЕРТАЦІЯ

**Створення пластмасових сцинтиляторів великих габаритів на основі
полістиролу з однорідними оптичними властивостями**

спеціальність: 132 Матеріалознавство

галузь знань: 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ Сергій КОВАЛЬЧУК

(підпис)

Науковий керівник: доктор технічних наук, старший дослідник
Бояринцев Андрій Юрійович

Харків – 2023

АНОТАЦІЯ

Ковальчук С.М. Створення пластмасових сцинтиляторів великих габаритів на основі полістиролу з однорідними оптичними властивостями. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство галузі знань 13 Механічна інженерія. – Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, 2023.

Дисертація присвячена питанням отримання пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу великих габаритів з однорідними оптичними та сцинтиляційними властивостями.

Створено пластмасові сцинтилятори підвищеної прозорості з однорідними оптичними властивостями. Отримані пластмасові сцинтилятори мають мінімальну кількість оптичних дефектів у вигляді свілей, технічна довжина затухання для зразків пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм складає $2 \div 2,3$ м. Також, отримані результати показують покращення мінімальної активності, що детектується, при опроміненні гама-квантами з енергією 59,2 кеВ від джерела іонізуючого випромінювання ^{241}Am на $30 \div 35$ % для сцинтиляторів розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм. Визначено умови для отримання таких пластмасових сцинтиляторів.

Також були отримано пластмасові сцинтилятори з низьким рівнем внутрішніх напружень за рахунок температурної термообробки та за рахунок антиадгезійного покриття форми для полімеризації. Це дозволило отримати однорідність спаду світлового сигналу на рівні $2 \div 3$ % для пластмасового сцинтилятора розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм. Також було отримано нейтрончутливий великогабаритний пластмасовий сцинтилятор на основі полістиролу розміром $\varnothing 100 \times 110$ мм з коефіцієнтом нейтрон-гама дискримінації на рівні 1,9.

У ході проведення дослідження за темою дисертаційної роботи було отримано наступні результати:

1. Промодельовано конвекційний рух реакційної маси у процесі полімеризації стиролу. Обчислено залежність швидкості конвекційного руху реакційної маси від ширини ампули. Показано, що зміна ширини ампули з 600 мм до 300 мм дозволяє зменшити швидкість руху реакційної маси на 20 %. Зміна ширини ампули з 600 мм до 60 мм дозволяє зменшити швидкість руху реакційної маси в 10 разів
2. Показано, що при зменшенні ширини шару реакційної маси стиролу з 500 ÷ 600 мм до 60 ÷ 80 мм при градієнті температур 3 ÷ 5 °C оптична неоднорідність, оцінена за наявністю дефектів у вигляді свілей, зменшується з 1-ї до 5-ї категорії, технічна довжина ослаблення світлового сигналу довгомірних сцинтиляторів зростає на 10 ÷ 25 %. Мінімальна активність, що детектується, при опроміненні джерелами іонізуючого випромінювання ^{241}Am з енергією гама-квантів 59,2 кеВ та ^{137}Cs з енергією гама-квантів 662 кеВ, поліпшується на 30 ÷ 35 %.
3. Відпрацьовано метод експрес-перевірки якості *n*-Терфенілу, який на етапі доочистки чи вхідного контролю дозволяє визначати придатність *n*-Терфенілу для виготовлення пластмасового сцинтилятора. Показано, що *n*-Терфеніл, придатний для отримання ПС, повинен мати показник кольоровості розплаву за платино-кобальтовою шкалою не більше 10 одиниць Хайзена.
4. Запропоновано температурні режими термообробки заготовок сцинтиляторів для отримання однорідних оптичних характеристик. Показано, що в результаті термообробки при температурі 100 °C впродовж 12 годин неоднорідність розподілу відносного світлового виходу вздовж пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу розміром Ø50×1000 мм зменшується з 10 ÷ 18 % до 3 %.
5. Запропоновано антиадгезійне покриття на основі політетрафторетилену внутрішньої поверхні металевих або скляних

форм для отримання пластмасових сцинтиляторів (у тому числі нейтрончутливих пластмасових сцинтиляторів з високим вмістом активуючої добавки), яке дозволяє знизити внутрішні напруження, обумовлені контактною адгезією між пластмасовим сцинтилятором та поверхнею форми з 2,7 МПа до 0,6 МПа, що зменшує неоднорідність розподілу значення відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора до 3 %.

6. Визначено, що зразки пластмасових сцинтиляторів розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм з категорією свільності 5 та рівнем внутрішніх напружень менш ніж 0,55 МПа мають технічну довжину ослаблення світлового сигналу $2,3 \div 2,5$ м.

Наукові результати, що були отримані вперше:

1. Промодельовано залежність поведження конвекційних потоків реакційної маси при отриманні сцинтиляційної композиції на основі полістиролу від ширини форми для полімеризації, що дозволяє визначати наявність оптичної неоднорідності у вигляді свілей в об'ємі сцинтилятора.
2. Визначено умови отримання довгомірних пластмасових сцинтиляторів без свілей. Показано, що при зменшенні ширини шару реакційної маси при полімеризації стиролу з $600 \div 500$ мм до $60 \div 80$ мм при градієнті температур $3 \div 5$ °С технічна довжина ослаблення світлового сигналу для довгомірних сцинтиляторів на основі полістиролу зростає на $10 \div 25$ %.
3. Запропоновано температурні режими термообробки для довгомірних заготовок пластмасових сцинтиляторів. Визначено, що додаткова термообробка заготовок пластмасового сцинтилятора при температурі 100 °С зменшує неоднорідність розподілу показника відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора з 18 % до 3 %.

4. Запропоновано антиадгезійне покриття на основі політетрафторетилену внутрішньої поверхні металевих або скляних форм для отримання пластмасових сцинтиляторів (у тому числі нейтрончутливих пластмасових сцинтиляторів з високим вмістом активуючої добавки). Покриття дозволяє знизити внутрішні напруження, обумовлені адгезією між пластмасовим сцинтилятором та поверхнею форми з 2,7 МПа до 0,6 МПа, що зменшує неоднорідність розподілу значення відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора до 3 %.

За результатами розробок отримано патент України на корисну модель «Пристрій для виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі вінілароматичних полімерів». Розроблено лабораторний регламент «Отримання заготовок пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу методом блочної полімеризації в алюмінієвих ампулах з перегородками». Розроблено лабораторну методику «Проведення експрес-оцінювання якості *n*-Терфенілу».

Ключові слова: сцинтилятори, органічний сцинтилятор, пластмасовий сцинтилятор, полістирол, свіль, конвекція, внутрішні напруження, неоднорідність, термообробка, антиадгезійне покриття, світловий вихід, мінімальна активність, що детектується.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Production of large-size polystyrene based plastic scintillators with uniform optical properties / A.Yu. Boyarintsev, A.V. Kolesnikov, **S.N. Kovalchuk**, I.S. Nevliudov // Functional Materials. – 2021. – v. 28, № 4. – P. 758-763. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm28.04.758> (Scopus, Q4)
2. Demonstrating a single-block 3D-segmented plastic-scintillator detector / A. Boyarintsev, A. De Roeck, S. Dolan, A. Gendotti, B. Grynyov, U. Kose, **S.**

- Kovalchuk**, T. Nepokupnaya, A. Rubbia, D. Sgalaberna, T. Sibilieva X. Y. Zhao // Journal of Instrumentation. – 2021. – v. 16. – P12010. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-0221/16/12/P12010> (Scopus, Q2)
3. Large-sized neutron-sensitive plastic scintillator / P.M. Zhmurin, D.A. Yeliseiev, O.V. Yeliseieva, V.D. Alekseev, Yu.O. Hurkalenko, **S.M. Kovalchuk** // Functional Materials. – 2023. – v. 30, № 1. – P. 115-118 DOI: <https://doi.org/10.15407/fm30.01.115> (Scopus, Q4)
4. Підвищення рівномірності характеристик пластмасового сцинтилятора за рахунок зменшення внутрішніх напружень / С.М. Ковальчук, А.Ю. Бояринцев // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». – 2021. – т. 35. – С. 34-39. DOI: <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2021-35-05>
5. Пристрій для виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі вінілароматичних полімерів / **Ковальчук С.**, Бояринцев А., Єлісеєв Д. // Корисна модель Україна №152674 від 29.03.2023, заявка № u202202885 МПК G01T 1/203 заявл. 12.08.22
6. Створення пластмасових сцинтиляторів великих габаритів на основі полістиролу з однорідними оптичними властивостями / **Ковальчук С.М.**, Бояринцев А.Ю., Нагорняк В.Т. // Book of abstracts of International Workshop for Young Scientists "Functional Materials for Technical and Biomedical Applications". – Koropovo (Kharkiv region, Ukraine), 2020. – P. 47
7. Neutron and gamma ray pulse shape discrimination with plastic scintillator and Bayes Network / V. Kolesnikov, A. Boyarintsev, P. N. Zhmurin, S. N. **Kovalchuk** // Book of abstracts of Virtual 2020 IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference (IEEE–2020). – Boston (USA), 2020. – P. N-30-108.
8. High-sensitive combined gamma detector / A. Boyarintsev, A. Kolesnikov, **S. Kovalchuk**, T. Nepokupnaya, I. Nevliudov, V. Tarasov. // Collection of

Scientific Works the XII International Scientific Conference “Functional Basis of Nanoelectronics”. – Kharkiv–Odesa (Ukraine), 2021. – P. 23-26

ABSTRACT

Kovalchuk S.M. Production of large-size polystyrene based plastic scintillators with uniform optical properties. – Manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of a Doctor of Philosophy by Programme Subject Area 132 Material Science of the Field of Study 13 Mechanical Engineering. – Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The thesis is devoted to the issues of obtaining large-size polystyrene based plastic scintillators with uniform optical and scintillation properties.

Plastic scintillators of higher transparency with uniform optical properties were developed. The obtained plastic scintillators have a minimum quantity of optical defects in the form of striae, technical attenuation length is $2 \div 2.3$ m for samples of polystyrene based plastic scintillators dimensions $\varnothing 50 \times 1000$ mm. Also, the obtained results show an improvement of the minimum detection activity during irradiation with gamma quanta with an energy of 59.2 keV from a ^{241}Am ionizing radiation source by $30 \div 35$ % for scintillators dimensions $50 \times 250 \times 1000$ mm. The conditions for obtaining such plastic scintillators were defined.

Plastic scintillators with a low level of internal stresses were also obtained due to temperature heat treatment and due to applying anti-adhesive coating to the polymerization mold. This made it possible to obtain the light signal decay uniformity at the level of $2 \div 3$ % for a $\varnothing 50 \times 1000$ mm plastic scintillator. In addition, a neutron-sensitive large-size polystyrene based plastic scintillator dimensions $\varnothing 100 \times 110$ mm was obtained with the n/γ discrimination coefficient at the level of 1.9.

During the research on the topic of the thesis, the following results were obtained:

1. The convection movement of the reaction mass during styrene polymerization was modeled. The dependence of the speed of the convection movement of the reaction mass on the ampoule width was

- calculated. It was shown that changing the width of the ampoule from 600 mm to 300 mm allows reducing the speed of the movement of the reaction mass by 20 %. Changing the width of the ampoule from 600 mm to 60 mm allows reducing the speed of the movement of the reaction mass by 10 times.
2. It was shown that with a reduced width of the layer of the styrene reaction mass from 500÷600 mm to 60÷80 mm and a temperature gradient of about 3÷5 °C, optical non-uniformity assessed by the presence of defects in the form of striae decreases from the 1st to the 5th category, technical attenuation length of the light signal of long scintillators increases by 10÷25 %. The minimum detection activity during irradiation with ^{241}Am ionizing radiation source with gamma quanta energy of 59.2 keV and ^{137}Cs ionizing radiation source with gamma quanta energy of 662 keV improves by 30÷35 %.
 3. A method of express quality control for *p*-Terphenyl was developed, which, at the stage of post-cleaning or incoming control, allows determining the suitability of *p*-Terphenyl for the production of plastic scintillator. It was shown that the *p*-Terphenyl suitable for the production of PS must have a melt color index on the platinum-cobalt scale of no more than 10 Hazen units.
 4. Temperature regimes for heat treatment scintillator blanks to obtain uniform optical characteristics were proposed. It was shown that as a result of an heat treatment at a temperature of 100 °C for 12 hours, the non-uniformity of the relative light output distribution along a polystyrene based plastic scintillator dimensions $\text{Ø}50 \times 1000$ mm decreases from 10÷18 % to 3 %.
 5. An anti-adhesive coating based on polytetrafluoroethylene for the inner surface of metal or glass molds for production of plastic scintillators (including neutron-sensitive plastic scintillators with a high content of activating additive) was proposed, which allows reducing internal stresses caused by the contact adhesion between the plastic scintillator and the surface of the mold from 2.7 MPa to 0.6 MPa, which reduces the non-

uniformity of the relative light output distribution along a long scintillator to 3 %.

6. It was determined that plastic scintillator samples dimensions $\text{Ø}50 \times 1000$ mm with striae category 5 and an internal stress level of less than 0.55 MPa have a technical attenuation length of the light signal of 2.3÷2.5 m.

Scientific results obtained for the first time:

1. The dependence of the behavior of the convection flows of the reaction mass during the production of polystyrene based scintillation composition on the width of the polymerization mold was modeled, which allows determining the presence of optical non-uniformity in the form of striae in the scintillator's volume.
2. The conditions for obtaining long plastic scintillators without striae were determined. It was shown that with a reduced width of the layer of the reaction mass during styrene polymerization from 600÷500 mm to 60÷80 mm at a temperature gradient of 3÷5 °C, technical attenuation length of the light signal of long polystyrene based scintillators increases by 10÷25 %.
3. Heat treatment temperature regimes for long blanks of plastic scintillators were proposed. It was determined that additional heat treatment of plastic scintillator blanks at a temperature of 100 °C reduces the non-uniformity of the relative light output distribution along a long scintillator from 18 % to 3 %.
4. An anti-adhesive coating based on polytetrafluoroethylene was proposed for the inner surface of metal or glass molds for production of plastic scintillators (including neutron-sensitive plastic scintillators with a high content of activating additive) is proposed. The coating allows reducing internal stresses caused by adhesion between the plastic scintillator and the surface of the mold from 2.7 MPa to 0.6 MPa, which reduces the non-

uniformity of the relative light output distribution along a long scintillator to 3 %.

Based on the results of the developments, a utility model Patent of Ukraine was obtained for the device for the manufacture of plastic scintillators based on vinylaromatic polymers. The laboratory regulation "Obtaining blanks of polystyrene based plastic scintillators by the method of block polymerization in aluminum ampoules with partitions" was developed. The laboratory techniques "Express assessment of the quality of *p*-Terphenyl" were developed.

Key words: scintillators, organic scintillator, plastic scintillator, polystyrene, striae, convection, internal stresses, non-uniformity, heat treatment, anti-adhesive coating, light output, minimum detection activity.

LIST OF THE PUBLISHED WORKS ON THE TOPIC OF THESIS:

1. Production of large-size polystyrene based plastic scintillators with uniform optical properties / A.Yu. Boyarintsev, A.V. Kolesnikov, **S.N. Kovalchuk**, I.S. Nevliudov // *Functional Materials*. – 2021. – v. 28, № 4. – P. 758-763. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm28.04.758> (*Scopus*, Q4)
2. Demonstrating a single-block 3D-segmented plastic-scintillator detector / A. Boyarintsev, A. De Roeck, S. Dolan, A. Gendotti, B. Grynyov, U. Kose, **S. Kovalchuk**, T.Nepokupnaya, A. Rubbia, D. Sgalaberna, T. Sibilieva X. Y. Zhao // *Journal of Instrumentation*. – 2021. – v. 16. – P12010. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-0221/16/12/P12010> (*Scopus*, Q2)
3. Large-sized neutron-sensitive plastic scintillator / P.M. Zhmurin, D.A. Yelisieiev, O.V. Yelisieieva, V.D. Alekseev, Yu.O. Hurkalenko, **S.M. Kovalchuk** // *Functional Materials*. – 2023. – v. 30, № 1. – P. 115-118 DOI: <https://doi.org/10.15407/fm30.01.115> (*Scopus*, Q4)
4. Increasing the uniformity of characteristics of a plastic scintillator by reducing its internal stresses / **S.M. Kovalchuk**, A.Yu. Boyaryntsev //

Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics". – 2021. – v. 35 – P. 34-39. DOI: <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2021-35-05> [in Ukrainian]

5. Device for manufacturing plastic scintillators based on vinylaromatic polymers / S. Kovalchuk, A. Boyaryntsev, D. Yeliseev. // Utility model Ukraine No152674 dated 03/29/2023, application No. u202202885 IPC G01T 1/203 Appl. 08/12/22 [in Ukrainian].
6. Creation of plastic scintillators of large dimensions based on polystyrene with uniform optical properties / **Kovalchuk S.M.**, Boyarintsev A.Yu., Nagornyak V.T. // Book of abstracts of International Workshop for Young Scientists "Functional Materials for Technical and Biomedical Applications". – Koropovo (Kharkiv region, Ukraine), 2020. – P. 47.
7. Neutron and gamma ray pulse shape discrimination with plastic scintillator and Bayes Network / V. Kolesnikov, A. Boyarintsev, P. N. Zhmurin, S. N. **Kovalchuk**. // Book of abstracts of Virtual 2020 IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference (IEEE–2020). – Boston (USA), 2020. – P. N-30-108.
8. High-sensitive combined gamma detector / A. Boyarintsev, A. Kolesnikov, **S. Kovalchuk**, T. Nepokupnaya, I. Nevliudov, V. Tarasov // Collection of Scientific Works the XII International Scientific Conference “Functional Basis of Nanoelectronics”. – Kharkiv–Odesa (Ukraine), 2021. – P. 23-26.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАСТМАСОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ. ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ.....	23
1.1. Основні характеристики оптичних полімерів	24
1.2. Оптичні втрати у прозорих полімерах.....	31
1.3. Світлорозсіювання світла у пластмасових сцинтиляторах	34
1.4. Домішкове ослаблення світла у пластмасових сцинтиляторах	35
1.5. Засоби очищення мономеру стиролу від домішок.....	45
1.6. Полімеризація у масі	47
1.6.1. Технологічна схема процесу.....	48
1.6.2. Загальні принципи полімеризації стиролу.	49
1.6.3. Тепловиділення при полімеризації стиролу.....	49
1.6.4. Конструкція полімеризатора.	50
Висновки до розділу 1	52
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЦИНТИЛЯТОРІВ	53
2.1. Виготовлення сцинтиляторів.....	53
2.1.1. Лабораторний полімеризатор для отримання пластмасових сцинтиляторів.	53
2.1.2. Полімеризатор для отримання великогабаритних пластмасових сцинтиляторів.	55
2.1.3. Загальна схема полімеризації.	56
2.1.4. Технологічна схема процесу.....	57
2.1.5. Обладнання для очищення сировини.....	59
2.1.6. Виготовлення контрольних плавів <i>n</i> -Терфенілу.....	62
2.1.7. Виготовлення контрольних зразків сцинтиляторів.....	63
2.2. Дослідження характеристик сцинтиляторів	64
2.2.1. Джерела іонізуючого випромінювання, які були використані для дослідження одержаних пластмасових сцинтиляторів.	64

2.2.2. Вимірювання відносного світлового виходу.	64
2.2.3. Вимірювання оптичного пропускання контрольних зразків пластмасових сцинтиляторів.	65
2.2.4. Вимірювання показника n/γ -розділення FOM для нейтрончутливих пластмасових сцинтиляторів.	66
2.2.5. Вимірювання прозорості стиролу.	67
2.2.6. Вимірювання технічної довжини ослаблення.	68
2.2.7. Контроль якості <i>n</i> -Терфенілу.	69
2.2.8. Обчислення неоднорідності спаду відносного світлового виходу ..	69
2.2.9. Обчислення внутрішніх напружень.	71
Висновки до розділу 2.	72
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПРОЦЕСІВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПРИ ОТРИМАННІ ПЛАСТМАСОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ВЕЛИКИХ РОЗМІРІВ.	73
3.1 Розрахунок моделі конвекційних потоків реакційної маси в процесі полімеризації стиролу.	77
3.1.1. Данні для створення моделі руху реакційної маси.	77
3.1.2. Візуалізація розрахунку моделі руху реакційної маси.	80
3.2 Вивчення впливу умов отримання пластмасових сцинтиляторів на їх оптичну рівномірність та сцинтиляційні характеристики.	82
3.2.1. Візуалізація конвекційних потоків.	83
3.2.2. Оцінка оптичної неоднорідності сцинтилятора.	84
3.2.3. Порівняння сцинтиляційних характеристик.	88
Висновки до розділу 3.	92
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ОДНОРІДНОСТІ СПАДУ СВІТЛОВОГО СИГНАЛУ ВЗДОВЖ ВЕЛИКОГАБАРИТНИХ ПЛАСТМАСОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ.	94
4.1. Вплив чистоти <i>n</i> -Терфенілу.	95
4.1.1. Оцінка якості <i>n</i> -Терфенілу методом мас-спектрометрії та газової хроматографії.	95
4.1.2. Перевірка якості <i>n</i> -Терфенілу за допомогою сцинтиляційних вимірювань.	99
4.1.3. Перевірка якості <i>n</i> -Терфенілу шляхом плавлення.	102

4.2. Перекристалізація <i>n</i> -Терфенілу.....	104
4.3. Визначення рівномірності відносного світлового виходу довгомірного сцинтилятора.....	109
4.4. Визначення локальної неоднорідності сцинтилятора.....	110
4.5. Визначення неоднорідності у складі сегментованого сцинтилятора..	111
4.5.1. <i>Дизайн сегментованого сцинтилятора.</i>	112
4.5.2. <i>Схема вимірювання сегментованого сцинтилятора.</i>	115
4.5.3. <i>Вимірювання світлового виходу сегментованого сцинтилятора.</i>	117
4.5.4. <i>Оптичні перехресні переходи.</i>	119
4.6. Вплив внутрішніх напружень на однорідність відносного світлового виходу довгомірних сцинтиляторів.....	121
Висновки до розділу 4.....	126
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВИХ ДЕФЕКТІВ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРУ НА СВІТЛОЗБИРАННЯ.....	127
5.1. Антиадгезійне покриття для полімеризації сцинтиляційної маси	128
5.2. Вплив поверхневих напружень на однорідність характеристик сцинтилятора.....	135
5.3. Великогабаритний нейтрончутливий сцинтилятор.	137
Висновки до розділу 5.....	140
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ПОСИЛАНЬ.....	144
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача.....	155
ДОДАТОК Б. Акт використання.....	157
ДОДАТОК В. Акти впровадження.....	158

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- BAL – bulk attenuation length, об'ємна довжина ослаблення;
- FOM – Figures of Merit, показник якості;
- MDA – minimum detectable activity, мінімальна активність, що детектується;
- MPPC – multi-pixel photon counters, багатопіксельний лічильник фотонів;
- POPOP – 1,4-бис-2-(5-фенілоксазоліл)-бензен;
- PPO – 2,5-дифенілоксазол;
- PS – полістирол;
- PTFE – політетрафторетилен;
- p-TP – 1,4-Diphenylbenzene, *p*-Terphenyl, *n*-Терфеніл;
- PVT – полівінілтолуол;
- TAL – technical attenuation length, технічна довжина ослаблення;
- WLS – wavelength shifting fiber, волокно зі зсувом довжини хвилі;
- АЦП - аналого-цифровий перетворювач;
- БАК – великий адронний колайдер;
- ІЧ – інфрачервоний;
- МФУ – мікрофільтраційна установка;
- НМУ – надмолекулярні утворення;
- ОПП – оптично прозорий полімер
- ПК – полікарбонат;
- ПММА – поліметілметакрилат;
- ПС – пластмасовий сцинтилятор;
- УФ – ультрафіолет;
- ФЕП – фотоелектронний помножувач;
- ЧПУ – числове програмне управління

ВСТУП

Актуальність роботи. В даний час в науці та техніці широко використовуються пластмасові сцинтилятори досить великих розмірів та з великим співвідношенням поперечного перерізу до довжини. Розвиток сучасної сцинтиляційної техніки та пошук нових сцинтиляторів не знижують актуальності застосування пластмасових сцинтиляторів завдяки малому часу висвічування ($2\div 4$ нс) і відносно високій стійкості до радіації, яка неодноразово показана в експериментах з фізики високої енергії на Великому адронному колайдері (ВБК) у ЦЕРН. Також варто врахувати, що пластмасові сцинтилятори економічно ефективні. Завдяки можливості отримувати матеріали з великою площею поверхні та досить високою механічною міцністю, пластмасові сцинтилятори мають великий попит і популярність у фізиці високих енергій, митних та металургійних порталах, систем контролю рівня розплавів. Комбіновані рішення, такі як композитні сцинтилятори, піксель-детектори великої площі, а так само 3D друк сцинтиляторів, якій набирає популярності, на сьогоднішній день не можуть конкурувати з усіма перевагами стандартного пластмасового сцинтилятора. Застосування великої площі поверхні пластмасового сцинтилятора дозволяє ефективніше збирати корисний сигнал із зони інтересу. Але збільшення площі поверхні та довжини сцинтилятора тягнуть за собою збільшення вимог щодо ефективного транспортування світла до фотоприймача. У цьому випадку прозорість пластмасового сцинтилятора є однією з важливих властивостей, що впливає на його ефективність з детектування та вимірювання радіації. Таким чином, для ефективної роботи сцинтилятора з великою площею поверхні та довжиною необхідно забезпечити ефективне транспортування світла до фотоприймача. Незважаючи на давнє та широке використання, сучасний ринок потребує поліпшення якості пластмасових сцинтиляторів та удосконалення підходів до їх виготовлення. Розробка методів створення пластмасових сцинтиляторів з великими габаритами на основі полістиролу з

однорідними оптичними властивостями є важливим завданням, яке може привести до створення більш чутливих та надійних детекторів для вимірювання та детектування радіації.

Таким чином, розробка технологічних методів, які дозволять створити великогабаритні та довгомірні пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу з покращеними характеристиками, є актуальним завданням.

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), «Сцинтиляційні матеріали з поліпшеними властивостями для фізики і промислового застосування» (шифр: «Промінь» 2020-2021 № держреєстрації 0120U102640), «Модифікація полімерної основи пластмасового сцинтилятора з метою покращення умов збору енергії збудження триплетних станів» (шифр: «Триплет» 2020-2022 № держреєстрації 0120U102655). У виконанні вказаних вище НДР здобувач брав участь як аспірант та в якості виконавця, працюючи за сумісництвом.

Метою дисертаційної роботи було визначення закономірностей процесів полімеризації полістиролу, які забезпечують однорідні оптичні (сцинтиляційні) властивості довгомірних сцинтиляторів, розробка підходів та покращення процесів виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу з поліпшеними характеристиками.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- визначити умови запобігання виникнення оптичних дефектів у вигляді свілей у об'ємі сцинтилятора;

- знайти умови отримання пластмасового сцинтилятора з однорідними оптичними властивостями;
- визначити вплив внутрішніх напружень на світлозбір у пластмасовому сцинтиляторі;
- встановити умови отримання довгомірних пластмасових сцинтиляторів з низьким рівнем внутрішніх напружень.

Об’єкт дослідження: процеси, що протікають при отриманні полімерних сцинтиляційних композицій на основі полістиролу методом термоініційованої вільнорадикальної полімеризації в масі.

Предмет дослідження: умови отримання пластмасових сцинтиляторів з однорідними оптичними властивостями, світловий вихід, прозорість, технічна довжина ослаблення світлового сигналу, внутрішні напруження, однорідність.

Методи дослідження: методи оптичної спектроскопії, радіюлюмінесцентної спектроскопії, математичного моделювання, газової хроматографії та мас-спектрометрії, оптичної поляриметрії.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в дисертаційній роботі отримані наступні нові наукові результати:

1. Промодельовано залежність поведження конвекційних потоків реакційної маси при отриманні сцинтиляційної композиції на основі полістиролу від ширини форми для полімеризації, що дозволяє визначати наявність оптичної неоднорідності у вигляді свілей в об’ємі сцинтилятора.
2. Визначено умови отримання довгомірних пластмасових сцинтиляторів без свілей. Показано, що при зменшенні ширини шару реакційної маси при полімеризації стиролу з $600 \div 500$ мм до $60 \div 80$ мм при градієнту

температур $3 \div 5$ °С, технічна довжина ослаблення світлового сигналу для довгомірних сцинтиляторів на основі полістиролу зростає на $10 \div 25$ %.

3. Запропоновано температурні режими термообробки для довгомірних заготовок пластмасових сцинтиляторів. Визначено, що додаткова термообробка заготовок пластмасового сцинтилятора при температурі 100 °С зменшує неоднорідність розподілу показника відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора з 18 % до 3 %.
4. Запропоновано антиадгезійне покриття на основі політетрафторетілену внутрішньої поверхні металевих або скляних форм для отримання пластмасових сцинтиляторів (у тому числі нейтрончутливих пластмасових сцинтиляторів з високим вмістом активуючої добавки), яке дозволяє знизити внутрішні напруження, обумовлені адгезією між пластмасовим сцинтилятором та поверхнею форми з 2,7 МПа до 0,6 МПа, що зменшує неоднорідність розподілу значення відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора до 3 %.

Практична значимість роботи. Впроваджено метод отримання сцинтиляційного полістиролу без свілей з підвищеною прозорістю. Відпрацьовано метод експрес-перевірки якості *n*-Терфенілу. Визначені умови отримання пластмасового сцинтилятора з низьким рівнем неоднорідності розподілу відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора. Запропоновано антиадгезійне покриття на основі фторопласту внутрішньої поверхні форми для полімеризації, що дозволяє знизити внутрішні напруження в приповерхневому шарі сцинтилятора, які виникають внаслідок адгезії полімеру до стінки форми.

За результатами розробок отримано патент України на корисну модель «Пристрій для виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі вінілароматичних полімерів». Розроблено лабораторний регламент

«Отримання заготовок пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу методом блочної полімеризації в алюмінієвих ампулах з перегородками». Розроблено лабораторну методику «Проведення експрес-оцінювання якості *n*-Терфенілу».

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

Особистий внесок здобувача. Основні напрямки досліджень, постановка мети і завдань були визначені спільно з науковим керівником.

Результати, які представлені та опубліковані у співавторстві, отримані за участю автора на всіх етапах роботи.

Автор брав участь в відпрацюванні технології отримання експериментальних зразків ПС, аналізі та інтерпретації експериментальних даних, узагальненні результатів та підготовці наукових публікацій та тез доповідей.

Основні наукові результати, наведені у дисертаційній роботі, отримані здобувачем самостійно. У публікаціях, написаних у співавторстві, особистий внесок здобувача такий: [1, 6, 8] вдосконалення технологічних операцій процесу виробництва ПС на основі полістиролу великих розмірів, контроль сировини для виготовлення ПС, виготовлення та контроль процесу виготовлення зразків сцинтиляторів, дослідження умов отримання великогабаритного ПС на основі полістиролу без оптичних дефектів у вигляді свілей; [2] контроль виготовлення експериментальних зразків, аналіз локальної однорідності сцинтиляційного полістиролу; [3, 4, 5, 7] контроль сировини для виготовлення полістиролу, виготовлення та контроль процесу виготовлення зразків сцинтиляторів, вивчення впливу внутрішніх напружень на однорідність збору світла, підбір параметрів полімеризації пластмасового сцинтилятора великих габаритів для n/γ дискримінації, вивчення параметрів термообробки заготовок пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу.

У всіх роботах автор брав участь в обробці та обговоренні отриманих результатів, підготовці та написанні статей.

Апробація роботи.

Основні положення та висновки дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних конференціях:

- International Workshop for Young Scientists "Functional Materials for Technical and Biomedical Applications". – Koropovo (Kharkiv region, Ukraine). – 07 – 10 September, 2020.
- Virtual 2020 IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference (IEEE–2020). – Boston (USA). – 31 October – 7 November, 2020.
- XII International Scientific Conference “Functional Basis of Nanoelectronics”. – Kharkiv–Odesa (Ukraine). – 20 – 24 September, 2021.

Публікації. По матеріалам дисертації опубліковано 8 наукових робіт, в тому числі 4 статті в спеціалізованих вітчизняних і зарубіжних періодичних виданнях, 1 патент України на корисну модель, 3 тези доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел літератури і додатків. Загальний обсяг складає 159 сторінок друкованого тексту. Обсяг основного тексту дисертації (вступ, розділи дисертації та висновки) складає 127 сторінок друкованого тексту. Дисертація містить 13 таблиць, 61 рисунок. Список використаних джерел літератури містить 107 найменувань.

РОЗДІЛ 1.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАСТМАСОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ. ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ

Широке застосування пластмасових сцинтиляторів для детектування іонізуючих випромінювань обумовлено низкою їх цінних властивостей – малим часом висвічування ($2\div 4$ нс), достатньою стійкістю до дії радіації (до 10 Мрад), температур (від -40 до $+60$ °С) і вологи, опірністю, вакуумною стійкістю і слабкою залежністю світлового виходу від температури в межах від 20 °С і аж до температури розм'якшення [1].

Також можна підкреслити технологічну можливість отримання пластмасових сцинтиляторів з великими площами поверхні та різними конфігураціями. З урахуванням такого набору властивостей, пластмасові сцинтилятори мають широку сферу застосування [2]. Незважаючи на те, що пластмасовий сцинтилятор на основі полістиролу з паратерфенілом вперше було отримано у 1952 році інтерес до пластмасових сцинтиляторів не спадає і до теперішнього часу [2]

На теперішній час, для реєстрації елементарних частинок в експериментах фізики високих енергій, митних та металургійних порталах, систем контролю рівня розплавів використовуються пластмасові сцинтилятори з досить великими розмірами [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Основною та важливою вимогою до пластмасового сцинтилятора, який має велику площу поверхні та лінійні розміри (понад 500 мм), є висока прозорість до власного випромінювання [1]. Високий рівень повного внутрішнього відбиття поверхонь пластмасового сцинтилятора так само є необхідною умовою забезпечення рівномірності світлозбору.

1.1. Основні характеристики оптичних полімерів

Висока прозорість і однорідність полімерів є основними характеристиками, що визначають їх використання як оптичних матеріалів [9]. Оптично прозорий полімер (ОПП) високої якості повинен мати інтегральний коефіцієнт світлопоглинання менший за 0,4 % на 1 см [10, 11, 12]. Однак прозорість полімерів лімітується не тільки поглинанням у них світла, але і його розсіюванням на поверхні та в об'ємі, причому це особливо суттєво для видимої та ультрафіолетової (УФ) областей спектру, оскільки інтенсивність розсіювання тим більша, чим менша довжина хвилі світла [14].

Залежно за умов технологічного синтезу полімери, що утворюються, різняться як у вмісту домішок, молекулярній структурі (молекулярна маса, молекулярно-масовий розподіл, розгалуженість), так і за розміром і структурою надмолекулярних утворень (НМУ). На оптичні властивості полімеру найбільш суттєво впливають чистота і однорідність матеріалу, які визначають його прозорість (каламутність), забарвлення (найчастіше, жовтизну) і наявність градієнта неоднорідності показника заломлення за об'ємом [14].

Отримання полімерів високої прозорості є дуже важким завданням, і для його успішного вирішення необхідно об'єднання ефективних методів очищення вихідних мономерів від домішок з оптимальними режимами полімеризації. При цьому основними вимогами до технології отримання оптично прозорих полімерів є [1, 15]:

- застосування вихідної сировини високої чистоти;
- проведення технологічного процесу в умовах, що виключають контакт реагуючої маси з киснем;
- необхідність забезпечення максимальної оптичної однорідності утвореного полімеру, а також відсутності мономера, що не прореагував (залишкового), залишкових напружень, мікровключень і, особливо, бульбашок.

При падінні світлового потоку на поверхню полімерного матеріалу, а також на його виході з нього, відбувається часткове відбиття світла на межі повітря-полімер і значне зменшення його інтенсивності при проходженні через полімер за рахунок абсорбції і розсіювання.

Якщо I_0 — інтенсивність падаючого випромінювання, а I — інтенсивність випромінювання, що пройшло, то зв'язок з-поміж них встановлюється законом Ламберта:

$$I = I_0 \times \exp(-a_t l), \quad (1.1)$$

де a_t — коефіцієнт ослаблення, l — товщина зразка.

В області малих оптичних втрат, наприклад, у разі оптичних волокон, зручніше використовувати коефіцієнт ослаблення, виражений у децибелах на кілометр, дБ/км:

$$\beta = \frac{10}{L} \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1.2)$$

де L — довжина волокна в кілометрах. Зв'язок між a_t та β виражається таким чином: β [дБ/км] = $4,342 \times 10^5 a_t$ [см⁻¹].

Коефіцієнт ослаблення залежить як від поглинання, так і від розсіювання світла та його доречно подати наступним чином:

$$a_t = a_a + a_d, \quad (1.3)$$

де a_a і a_d -коефіцієнти поглинання та розсіювання, відповідно. Хоча процеси поглинання та розсіювання зазвичай відбуваються одночасно, але є приклади, коли головну роль грає лише один з них. Розуміння цього є важливим щодо основного джерела втрат й у виборі напрями робіт з підвищення прозорості ПС.

При поглинанні світла УФ і видимої області спектра полімерним матеріалом, як і іншими речовинами, відбувається збудження електронних оболонок молекул. Для всіх насичених органічних сполук енергія збудження електронних оболонок велика і їхнє поглинання знаходиться в далекій УФ області. Сполуки, що містять ненасичені зв'язки, вибірково поглинають у ближній УФ та видимій областях спектру. Наявність у полімері саме таких груп (хромофорів), що вибірково поглинають в інтервалі довжин хвиль від 200 до 1000 нм, надає забарвлення всьому матеріалу.

Таким чином, власне електронне поглинання пов'язане з наявністю у макромолекул полімеру хромофорних груп. Найбільш поширені хромофорні групи – це етиленові $>C=C<$, карбоксильні $-COOH$, карбонільні $>C=O$, нітрильні $-C\equiv N$, бензольні тощо. Наприклад, поглинання полімерів на основі ефірів метакрилової, акрилової та інших карбонових кислот в діапазоні 190-200 нм пов'язано з поглинанням карбонільної групи [16].

Слід додати, що взаємодія хромофорних груп між собою здатне призвести до усунення смуг поглинання та зміни їх інтенсивності [13]. Поєднання вуглецевих зв'язків, тобто чергування одинарних і подвійних зв'язків, здатне призвести до зсуву поглинання в довгохвильову область [17]. Дослідження модельних сполук з простими і подвійними зв'язками, що чергуються (полієнів), дозволило встановити, що зі збільшенням довжини сполучення відбувається зміщення поглинання до граничної довжини хвилі 440 нм. Поглинання при цьому викликає жовте забарвлення. Поєднання полієнових систем з іншими хромофорами та утворення сполучених комплексів зсуває поглинання у видиму область. Автори [18] пов'язують появу додаткового поглинання і його забарвлення з умовами проведення полімеризації. На їхню думку, полієнільні структури в полімері можуть виникати при переробці і в процесі старіння матеріалу.

При використанні полімерів як оптичних матеріалів важливе значення має їх здатність заломлювати і відображати світло, яка визначається показником заломлення. Показник заломлення часто має вирішальне

значення при виборі полімерного матеріалу і є головним параметром при розрахунках оптичних систем. Діапазон змін показника заломлення для полімерних матеріалів становить $1,33 \div 1,71$ (для неорганічного скла він ширший - $1,44 \div 2,35$) [19]. На величину показника заломлення, як і на поглинання, впливають домішки та забруднення, які є в мономері: сорбційна вода, розчинники. Приміром, вміст 1 % мономеру в ПММА змінює величину показника заломлення на 8×10^{-4} [20].

Істотним недоліком оптичних полімерів є залежність показника заломлення від температури, молекулярної маси полімеру, температури склування. При переході через температуру склування показник заломлення сильно змінюється, що пов'язано зі значною зміною вільного об'єму полімеру [10].

Постійність показника заломлення по об'єму матеріалу є важливою характеристикою оптичних полімерів. Причиною порушення однорідності може бути напруження, різниця у структурі та складі. Показник заломлення полімерів може бути витриманий з точністю $\pm (0,5 \div 1,0) \times 10^{-3}$ [10]. Для полімерів, отриманих полімеризацією в блоці, характерне збільшення показника заломлення до краю зразка, що, в основному, пояснюється випаровуванням з поверхні зразка залишкового мономеру [21].

Зазвичай розглядаються два структурні фактори, що викликають неоднорідність показника заломлення. У полімерах, що кристалізуються, є кристалічні і аморфні зони, що відрізняються за густиною і показником заломлення [10]. У таких системах як графтсополімер, кополімери або полімери з взаємопроникною сітчастою структурою спостерігається мікроскопічний розподіл фаз, утворюється поліфазна структура і на межі розподілу фаз змінюється показник заломлення. Оптична прозорість таких матеріалів невисока. Для отримання полімерів з високою прозорістю необхідна наявність аморфної структури і, звичайно, незначна кількість домішок. Найбільш прозорими серед органічних сполук є: ПММА, полістирол (PS), полідіетиленглікольбісалілкарбонат (ПДЕГБАК),

полікарбонат (ПК), поліциклогексилметакрилат, полівінілхлорид, полі-(4-метилпентен-1), ефіри клітковини та ін., а також різні їх кополімери. Найбільш високі коефіцієнти пропускання у видимій області спектра серед названих сполук мають ПММА, ПДЕГБАК та поліциклогексилметакрилат, PS, ПК [22].

Втрати світла за рахунок відбиття на межі двох середовищ характеризуються коефіцієнтом відбиття R (або пропускання Γ), які визначаються рівняннями Френеля для нормального променя світла, що падає з вакууму [23]:

$$R = \frac{(n-1)}{(n+1)} \quad (1.4)$$

$$\Gamma = \frac{4n}{(n+1)^2} \quad (1.5)$$

Де n - показник заломлення середовища.

Коефіцієнт відбиття на межі повітря–полімер є великим для матеріалів з високим коефіцієнтом заломлення [24]. При нормальному падінні світла для ПММА ($n_D = 1,49$) втрати складають $\sim 3,5\%$ [24].

Для променю світла, падаючого довільним чином, рівняння Френеля ускладнюються: R і Γ у цьому випадку залежать від поляризації падаючої хвилі [23].

Коефіцієнт заломлення матеріалу визначається як [25]:

$$n = \sqrt{\frac{1+2[R]/V}{1-[R]/V}} \quad (1.6)$$

де $[R]$ – молекулярна рефракція, V – молекулярний об'єм ланки ланцюга.

Параметром, що визначає дисперсію світла, є число Аббе:

$$v_D = \frac{(n_D - 1)}{(n_F - n_C)} \quad (1.7)$$

де n_C , n_D , n_F - коефіцієнти заломлення на фраунгоферівських довжинах хвиль [23].

Великі числа Аббе відповідають малій залежності коефіцієнта заломлення від довжини хвилі. Полімери з високим коефіцієнтом показника заломлення зазвичай мають низьке значення числа Аббе, тому залежність між n та v_D зворотно пропорційна [23].

Слід зазначити, що оптичні властивості полімерів визначаються як природою і будовою макромолекул, так і типом НМУ, які формуються залежно та умов отримання полімеру, його переробки та експлуатації. Полімерні молекули, які мають ланцюгову будову, за своєю природою є анізотропними. Однак, якщо вони розподілені безладно, то через усереднення їх положень полімер буде оптично ізотропним [26]. У разі, коли макромолекули в тій чи іншій мірі впорядковані, полімер є анізотропним. Анізотропія оптичних властивостей полімерів з упорядкованою НМС проявляється в тому, що вони мають різні показники заломлення для світла, поляризованого паралельно напрямку структурної орієнтації та в перпендикулярному напрямку (подвійне променезаломлення), а також у відмінності коефіцієнтів поглинання для цих двох випадків (дихромізм) [27].

Умови формування полімерів також впливають на подвійне променезаломлення за рахунок орієнтації макромолекул, яка залежить від в'язкості розплаву, і від напружень зсуву, що виникає в процесі формування.

Для значного зменшення подвійного променезаломлення рекомендується збільшення температури формування, зниження ступеня конверсії суміші, що полімеризується, підвищення однорідності температурного поля та ін. [12]. У загальному випадку, величина подвійного променезаломлення знижується у такому ряді технологічних прийомів: спосіб формування за допомогою лиття під тиском → екструзійний спосіб

формування → спосіб формування пресуванням → спосіб полімеризації у формі. У першому випадку оптична різниця ходу променів досягає 150 ÷ 300 нм/см, яку, однак, можна знизити вибором оптимального режиму процесу до 20 ÷ 50 нм/см [11].

Двопроменезаломлення, що виникає в середовищі під впливом напруження тиску або розтягування, характеризується постійною фотопружністю (постійна Брюстера). Її визначають за величиною двопроменезаломлення в розрахунку на одиницю напруження:

$$C_p = \frac{\Delta n}{d(\sigma_0 - \sigma)}, \quad (1.8)$$

де σ і σ_0 — продовжне та поперечне напруження, d — товщина зразка.

Зазвичай, полімери мають постійну фотопружність, яка більша у порівнянні з неорганічним склом, однак для ПММА або PS ці значення близькі до таких для неорганічного скла [28].

Процес отримання полімерів пов'язаний також із виникненням локальних внутрішніх напружень, що у свою чергу збільшує оптичну неоднорідність матеріалу [24]. Можна виділити два типи таких напружень: конвекційні дефекти та дефекти у вигляді блоків та краплень. Перші зумовлені вихровими та ламінарними течіями маси в реакційній суміші за рахунок термальної конвекції. Другі – провокуються об'ємною усадкою при зниженні температури системи, Коефіцієнти усадки деяких матеріалів досить суттєві [12, 24].

Можливі шляхи зниження подібних дефектів пов'язані з вибором температурних режимів полімеризації та з урахуванням відмінності у густині мономерів та полімерів.

1.2. Оптичні втрати у прозорих полімерах

Оптичні втрати в прозорих матеріалах, у тому числі і в полімерах, визначаються поглинанням та розсіюванням світла, домішками та мікроструктурними дефектами, умовами виготовлення тощо [29].

Вплив різних включень і дефектів у більшості випадків є домінуючою причиною поглинання світла як поверхнею, так і об'ємом оптично прозорих полімерів. Ці джерела поглинання є аномальними домішковими, тобто цілком усувними.

До домішкових дефектів відносяться іони перехідних металів, гідроксильні іони, металеві та неметалеві включення. До мікроструктурних джерел світлоослаблення можна віднести порушення когерентності мікроструктури. Це можуть бути деформації мікроструктури на молекулярному рівні, розрив С—Н і С—С зв'язків, фазові переходи компонентів тощо [30].

Домішкові та мікроструктурні джерела світлоослаблення в загальному випадку зменшують оптичний сигнал, поглинаючи та розсіюючи його.

Максимуми вибіркового поглинання таких оптично прозорих полімерів, як полістирол, поліметилметакрилат, полівінілтолуол, полівінілкісилол та ін., знаходяться за межами робочого інтервалу ПС, проте «хвости» власного УФ-поглинання цих полімерів можуть потрапити в критичний спектральний діапазон (380 нм і вище). Слід зазначити, що власне УФ поглинання цих полімерів відрізняється порівняно високою інтенсивністю і дуже чутливе навіть до незначних змін складу полімерної матриці. При введенні в макромолекулу ОПП простого «прозорого» або хромофорного замісника, а також з виникненням у полімерному ланцюгу ділянок сполучення, поглинання помітно зміщується у бік менших частот, а його інтенсивність зростає [31].

Тому, хоча робоча область прозорості ОПП знаходиться у видимому діапазоні спектра, оцінка вкладу довгохвильового «хвоста» власного УФ

поглинання у сумарне ослаблення світлопрозорого середовища є необхідним.

Додатковими факторами, що впливають на поглинання світла ОПП, є синглет-триплетна абсорбція ($S_0 \rightarrow T_1$) та двоквантове поглинання [29, 33]. Процеси, відповідальні за синглет-триплетні електронні переходи, є забороненими, проте вони дуже чутливі до малих збуджуючих ефектів, які в ОПП можуть бути викликані присутністю кисню, іонів металу, тощо [32]. Процеси двофотонного поглинання залежать від довжини і конфігурації ланцюга самої макромолекули. Наприклад, показано, що зменшення довжини ланцюга полі-(1-вінілнафталіну) з 20 до 16 ланок призводить до зниження на 20% можливості поглинання двох фотонів одним ланцюгом [34, 35, 36].

Для встановлення теоретичної межі оптичних втрат у ПС та визначення в ній «вікон» прозорості, доцільно розглянути механізми, що зумовлюють кожен з можливих факторів світлопоглинання (електронне УФ-ІЧ-, двоквантове та синглет-триплетне поглинання), та оцінити їх питомий внесок у сумарні втрати світла.

Довгохвильовий «хвіст» власного УФ-поглинання в ОПП визначається молекулярними переходами і зміщується по довжині хвилі при зміні складу полімерної матриці.

Більш складним є питання про природу довгохвильової смуги поглинання прозорих ароматичних полімерів. Так, наприклад, спектр поглинання полістиролу в цій області має максимуми 37155, 37680, 38100, 38650 cm^{-1} , і, оскільки полістирол складається з великої кількості з'єднаних вуглецевими зв'язками фенільних кілець, природно було б припустити, що між фенільними кільцями існує ланцюг спряження. У такому разі довгохвильову смугу поглинання в полістиролі варто було б віднести до екситонів поглинання, запропонованих для аморфного кристала [37]. Але, як показує порівняння спектрів поглинання полістиролу з його низькомолекулярним аналогом-етилбензолом, що має максимуми при 37250, 37765, 38195 і 38650 cm^{-1} , значних відмінностей у їх положеннях не

спостерігається. Це, швидше за все, може свідчити про відсутність загального ланцюга сполучення в макромолекулах полістиролу. На користь останнього міркування можна навести і той експериментальний факт, що зі зниженням температури число, положення та ширина цих смуг поглинання не змінюється [38].

Дані, отримані в цих експериментах, свідчать про те, що довгохвильова смуга поглинання полістиролу відповідає молекулярному синглет-синглетному поглинанню. При вивченні поглинання полістиролу в довгохвильовій області спектру необхідно враховувати ще й ту обставину, що його мономер має максимум поглинання при 34218 см^{-1} , а в області краю поглинання полістиролу мономер-стирол має безперервне поглинання. Тому, як було показано [39, 40, 41], навіть незначна домішка мономеру може сильно впливати на межу поглинання полістиролу [42].

Теоретична межа прозорості ОПП (полістирол, ПММА та ін.) на довжинах хвиль $\lambda < 500 \text{ нм}$ становить менше 100 дБ/км. При цьому інтервал максимальної прозорості знаходиться у видимій та ближній ІЧ-області спектру. «Хвіст» УФ-поглинання, обумовлений електронними переходами в ОПП, робить істотний внесок в оптичні втрати матеріалу і у діапазоні довжин хвиль від 380 до 480 нм.

У роботі [29] було проведено порівняння розрахунків фундаментального оптичного поглинання з експериментально виміряними поглинаннями матеріалу. Для ПС — твердих розчинів люмінофорів у прозорих полімерних матрицях — вивчено внесок в ослаблення власної люмінесценції, що вноситься «хвостами» УФ-поглинання кожного з його компонентів. Так, для сцинтиляторів на полістирольній основі були визначені не тільки втрати, що вносяться самою полімерною матрицею — полістиролом, а й втрати, зумовлені люмінесцентними добавками, а також втрати, пов'язані з присутністю в ПС мономеру стиролу.

Оптичні втрати, які вносяться довгохвильовим «хвостом» власного УФ-поглинання для різних домішок на довжині хвилі $\lambda = 420$ нм, змінюються в діапазоні від 54 до 688 дБ/км [1].

З погляду загальних принципів оптики з достатнім ступенем ймовірності можна вважати, що прозорість пластмасових сцинтиляційних композицій до світла власного випромінювання визначатиметься оптичними втратами хімічних компонентів, що входять до їх складу, на довжині хвилі максимуму люмінесценції вторинних домішок.

Поліпшення оптичної прозорості ПС може бути досягнуто відповідним підбором люмінесцентних добавок, що мають високий квантовий вихід і зміщують емісійний пік сцинтилятора у бік великих довжин хвиль. З наведених даних випливає, що поглинання світла власної люмінесценції в сцинтиляційних композиціях визначається, головним чином, вторинною добавкою [1]. З цих даних видно, що зменшуючи концентрацію вторинної добавки від 0,02 до 0,01%, можна в 2 рази збільшити прозорість сцинтиляційної композиції.

1.3. Світлорозсіювання світла у пластмасових сцинтиляторах

Такі оптично прозорі полімери, як ПММА та полістирол, дають незначне, несуттєве для більшості застосувань розсіювання. Однак і для них прозорість більшою мірою залежить від втрат світла на розсіювання, ніж від втрат на поглинання. Причиною цього є значна оптична неоднорідність полімерних матеріалів.

У загальному випадку в масивних полімерних матеріалах можна виділити три основні види світлорозсіювання [43]:

- розсіювання Тіндаля-Релея на частках з розмірами α , меншими за довжину хвилі світла в середовищі ($\alpha < \lambda$);
- розсіювання Лява-Мі на частинках з перерізом α , порівнянними з λ ;

- променеве розсіювання на частинках $\alpha > \lambda$, що виникає на сторонніх включеннях у полімерних матеріалах та виробках.

Глибоке очищення вихідних хімічних реактивів, високий рівень синтезу оптичних полімерних матеріалів та технології виготовлення виробів, дозволяють практично повністю виключити останні два види розсіювання. Фундаментальним і неминучим залишається у нормальних умовах розсіювання Тіндаля-Релея.

У полімерах релеївське розсіювання світла пов'язане з неоднорідністю на молекулярному рівні або на рівні комплексу молекул. Внесок цього фактору ослаблення світла в повну характеристику спектральних втрат добре відомий [44, 45]:

$$\beta_{\tau} = \frac{C}{\lambda^4} \quad (1.9)$$

де β_{τ} – оптичні втрати на релеївське розсіювання, C – постійна.

Як видно з цього рівняння, $\beta_{\tau} \sim \lambda^{-4}$, і тому цей фактор втрат найбільш суттєвий у короткохвильовому діапазоні. Прецизійні вимірювання втрат, обумовлених релеївським розсіюванням у особливо чистих полістирольних волокнах на довжині 633 нм, дають значення 55 дБ/км [46]. Підставивши величину 633 нм рівняння, можна обчислити релеївські втрати за відповідної довжини хвилі.

$$\beta_{\tau} = 55 \times \frac{633}{\lambda^4} \quad (1.10)$$

Так, оцінка оптичних втрат, внутрішньо властивих полістиролу і пов'язаних з релеївським розсіюванням на довжині хвилі нижче 400 нм, дає втрати, що перевищують 350 дБ/км, а в області довжин хвиль більше 500 нм втрати становлять менше 150 дБ/ км.

1.4. Домішкове ослаблення світла у пластмасових сцинтиляторах

Негативна роль домішок, різного роду включень та дефектів структури, яка полягає у збільшенні оптичних втрат в ОПП, виявлена та досліджується

досить давно [47]. Встановлено, що дефекти, які поглинають, і включення, які завжди присутні в оптично-прозорих полімерах, у більшості випадків є домінуючими джерелами поглинання як їх поверхнею, так і в об'ємі [29].

Такі джерела світлоослаблення є аномальними, невласними і в принципі можуть бути повністю усунуті. Незважаючи на практичну значущість проблеми домішкового світлоослаблення в оптично-прозорих полімерах, повної та аргументованої інформації з цього питання немає. Так, до кінця нез'ясованим є питання про характер впливу домішок, присутніх у вихідному мономері, на прозорість готового полімеру. Визначенню впливу умов проведення самого процесу полімеризації на світлоослаблення в ОПП присвячені поодинокі роботи [10].

У роботі [29], з метою встановлення необхідних критеріїв якості вихідної сировини та оптимальних режимів синтезу, розглянуто вплив супутніх органічних та неорганічних домішок у мономері, а також домішкових груп та сполук, що виникають при його полімеризації, на світлопропускання готового полімеру.

Слід зазначити, що вихідна мономерна сировина, яка зазвичай транспортується та зберігається в металевих ємностях, розчиняє певну кількість металу [33]. Аналогічне розчинення металу відбувається, мабуть, і під час синтезу полімерного матеріалу у металевій ампулі. Деякі з металів, наприклад, платина, яка утримується у вигляді мікровключень вільного металу, викликають велике світлоослаблення в широкому діапазоні довжин хвиль. Перехідні метали, які відносяться до четвертого періоду таблиці елементів, утворюють іони, що відрізняються особливо потужним світлорозсіюванням, і мають широкі інтенсивні смуги поглинання, у тому числі смуги, що потрапляють в спектральну область світіння люмінофорів, які застосовуються в сцинтиляторах [33].

Інтенсивність поглинання окремих атомів перехідних металів визначається ступенем окислення металу, який може сильно змінюватись в залежності від умов проведення синтезу.

Іони металів Fe^{+3} , Fe^{+2} , V^{+3} , V^{+5} , Mn^{+3} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , а також домішки Ti , Co , Sn мають електронні переходи в області $0,3 \div 1,0$ мкм і призводять до появи в полімері смуг поглинання, що відрізняються значною шириною, а для окремих іонів та довжинами хвиль максимального поглинання [48].

Виходячи зі значень коефіцієнтів екстинкції цих іонів, можна стверджувати, що їх концентрація в межах $(20 \div 25) 10^{-5}$ мас. % спричиняє додаткові втрати світла до 20 дБ/км. Ретельним очищенням вихідного мономеру, як показано у [48], де вміст домішок перехідних металів у полімерах досліджувався методом нейтронно-активаційного аналізу, вдається досягти зменшення концентрації присутніх іонів металів до 10^{-7} мас. %. За таких концентрацій вплив іонів металу на оптичні втрати практично нейтралізується.

Домішки іонів гідроксилу у вихідних матеріалах і виробках є значним, а найчастіше і єдиним джерелом підвищення світлоослаблення в оптично-прозорих матеріалах.

Збільшенню оптичних втрат сприяє також і вода, адсорбована на поверхні полімеру, хоча поглинання світла водою, наприклад, у ПММА, впливає на загальні оптичні втрати у видимій області спектру майже в 100 разів слабше, ніж поглинання, пов'язане з валентними коливаннями С-Н зв'язків. Аналіз теоретичних та експериментальних даних показує, що для отримання матеріалів з втратами менше 1 дБ/км в інтервалі довжин хвиль $400 \div 1000$ нм, вміст домішки іонів гідроксилу має бути менше однієї частини на мільйон.

У молекулі стиrolу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, на відміну від бензолу та його моноалкілзаміщених, міститься не 6, а 8 з'єднаних π -електронів. У зв'язку з цим спостерігається різкий зсув всього спектра поглинання в довгохвильову область приблизно на 3000 см^{-1} порівняно зі спектром бензолу [49]. При цьому будова спектру стиrolу ідентична будові моноалкілбензолів [49], тобто його коливальна структура визначається симетрією молекул цього

типу і в ньому реалізується два електронні переходи, поляризовані в площині перпендикулярно один до одного.

Технічний стирол містить різні домішки, і тому спектри пропускання окремих партій стиролу значно відрізняються як у короткохвильовій (320 ÷ 350 нм), так і в довгохвильовій області (380 ÷ 420 нм) [48]. У процесі зберігання прозорість стиролу різко знижується, особливо в короткохвильовій частині спектру [51].

Товарний стирол містить зазвичай 99,6 ÷ 99,76 % основного продукту, органічні домішки в сумі до (0,05 ÷ 0,2) %, воду до 0,06, іони перехідних металів (0,01 ÷ 0,0001) мас.%. Основною домішкою в стиролі є етилбензол, але, крім нього, хроматографічно визначається ще присутність етилтолуолу, кумолу, α -метилстиролу та вінілтолуолу [52]. На додаток до цього, при окисленні мономеру на повітрі може виникнути і найбільш шкідлива домішка, що здатна призвести до пожовтіння готового полімеру – бензохінон [53].

У загальному випадку послідовність підготовчих операцій зі стиролом виглядає так:

- Вимірювання світлопропускання вихідної сировини промислового стиролу;
- Вакуум-перегонка мономеру;
- Очищення мономеру оксидом алюмінію;
- Вимірювання світлопропускання очищеного стиролу і визначення вмісту в ньому органічних домішок газохроматографічним методом.

Перед полімеризацією стирол, вже з розчиненими в ньому люмінесцентними добавками, продувається інертним газом. Потім суміш вакуумується і через мікрофільтраційну установку прямує в ампулу.

Дослідження впливу супутніх органічних домішок у стиролі на світлопропускання в полістиролі показало, що поглинання світла на низькочастотному крилі електронної смуги заміщених бензолу без ненасичених груп у заміснику практично не впливає на втрати в ближній УФ

та видимій області спектру. Положення смуг та молярний коефіцієнт поглинання сполук цього типу (етиленбензол, бензол, кумол, ксилол, α -метилстирол, пропілбензол) мало відрізняються від відповідних параметрів мономерної ланки полістиролу [33].

Найбільші втрати світла у видимій ділянці спектру дають такі сполуки, як бензальдегід, ацетофенон, фенілацетилен і дивінілбензол, тобто заміщені бензолу з ненасиченими групами у заміснику через батохромний зсув та гіперхромний ефект ненасиченого аукеохрому [33]. Так фенілацетилен при концентрації 0,1 мас.% може призвести до підвищення світловтрат у стиролі майже на 100 дБ/км [54].

Вивчення впливу органічних домішок на світлорозсіювання ПС показує, що такі реакційно-здатні сполуки, як дивінілбензол і фенілацетилен, які практично повністю входять в полімерний ланцюг і змінюють надмолекулярну структуру (НМС) одержуваного полімеру, значно знижують світлопропускання полістиролу у всій важливій області спектру (380 ÷ 500 нм). Додаткові світловтрати у зразках з дивінілбензолом пов'язані зі світлорозсіянням, яке обумовлено гетерогенністю системи на субмікронному рівні через утворення зшитої структури.

Експериментальні результати свідчать, що з усіх органічних домішок найсильніше погіршують оптичні властивості полістиролу дивінілбензол і фенілацетилен (навіть при незначних концентраціях 0,004 ÷ 0,006 мас.%) [16]. Бензальдегід призводить до появи кольору полістиролу при концентрації ~ 0,04 мас.%.

Зазначимо, що додаткове багаторазове очищення значно покращує прозорість стиролу в області 320 ÷ 340 нм і, таким чином, цілком задовольняє вимогам критерію якості, що існують. Проте відсутня стабільність прозорості та величини сцинтиляційного сигналу з довгих зразків ПС, отриманих із такої сировини. Якість таких полістирольних сцинтиляторів значно поступається полівінілтолуольним, виробництва фірм NE-Technology та Vicron [55, 56, 57, 58].

Формулювання критерію якості можливе, виходячи з результатів оцінки теоретичної межі прозорості стиролу, полістиролу, а також характеру люмінесцентних добавок, що входять до складу ПС. Проведений аналіз даних вказують ту область довжин хвиль, у якій прозорість стиролу найбільше чутлива до шкідливих для ПС домішок. Такою є область випромінювання вторинної добавки. Так, наприклад, для РОРОР (найбільш поширеної вторинної добавки) максимум люмінесценції припадає на 420 нм [59]. З іншого боку, область $420 \div 440$ нм – це максимум спектральної чутливості сцинтиляційних ФЕП. Саме тому практично всі вторинні сцинтиляційні добавки вибираються таким чином, щоб їх максимум люмінесценції припадав на дану область.

Для вимірювання коефіцієнта поглинання стиролу та полістиролу в області випромінювання ПС, використовується методика лазерної фотометрії [60]. Використання цієї методики має низку істотних переваг:

- Невелика розбіжність променя, що дає можливість без додаткового фокусування вимірювати пропускання об'єктів великої довжини.
- Висока потужність лазерного випромінювання, що дозволяє відносно просто вимірювати його інтенсивність.
- Монохроматичність випромінювання, що виключає необхідність використання монохроматора, який вносить додаткову розбіжність і знижує інтенсивність джерела світла.

Найважливішими перевагами методу лазерної фотометрії є його точність, висока чутливість, простота апаратурного оформлення та швидкість одержання результату. Таким чином, з повною обґрунтованістю цей метод можна вважати зручним експрес-методом в умовах масового виробництва великогабаритних ПС.

При використанні лазерної методики як характеристики прозорості матеріалу зручно використовувати не коефіцієнт оптичного поглинання α , а зворотну величину – об'ємну довжину ослаблення світла (BAL) $L = 1/\alpha$. При цьому вимірюються інтенсивності падаючого I_0 та світла що пройшов I в

кюветі довжиною x . Тоді об'ємна довжина ослаблення світла L визначиться з рівняння:

$$u = u_0 * \xi * \text{EXP}(-x/L_0), \quad (1.11)$$

де x – коефіцієнт відображення від вікон кювети [61, 62].

Саме вимірювання довжини об'ємного згасання світла (BAL) стиролу та полістиролу з використанням методу лазерної фотометрії, найчастіше, є необхідним і в багатьох випадках цілком достатнім засобом оцінки якості вихідної сировини та готового продукту (ПС). При цьому, допустима величина ефективної довжини ослаблення стиролу встановлювалася з наступних міркувань. Як відомо [63], при отриманні ПС у процесі полімеризації можливі наступні випадки поведінки домішок у стиролі:

- домішки не змінюються хімічно та їх концентрація зберігається;
- домішки зазнають якісних та кількісних змін;
- домішки генеруються у процесі полімеризації.

У першому випадку ефективна довжина ослаблення стиролу однозначно визначатиме прозорість сцинтилятора. У другому випадку можлива кореляція між ефективною довжиною ослаблення стиролу та пластмасового сцинтилятора. В останньому випадку прозорість ПС повністю визначатиметься умовами синтезу, тобто не залежить від якості мономеру.

Для визначення зв'язку між прозорістю стиролу та полістиролу, а також для з'ясування інших причин, що впливають на прозорість ПС, було проведено серію експериментів [64, 65]. Ці експерименти проводилися на лабораторних зразках (полімеризація в скляних ампулах довжиною до 65 см), а також на зразках великої довжини та об'єму, отриманих у виробничих умовах, при виконанні всіх технологічних норм процесу полімеризації (вакуумування розчину, барботаж інертним газом) полімеризація в середовищі інертного газу).

1. У області зміни L_{CT} від 0 до 90 см спостерігається приблизно лінійна залежність $L_{PC} = f(L_{CT})$ (коефіцієнт кореляції $R_2 = 0,85$), що відповідає першому випадку поведінки домішок (домішки не змінюються хімічно та їх концентрація зберігається в процесі полімеризації).

2. В області зміни L_{CT} від 90 до 180 см спостерігається кореляція між L_{PC} і L_{CT} (коефіцієнт кореляції $R_2 = 0,32$), тобто реалізується другий випадок (домішки, що існують в стиролі, зазнають зміни або, можливо, в ході полімеризації утворюються нові домішки, які визначають L_{PC}).

3. В області $L_{CT} \geq 180$ см кореляція між L_{PC} та L_{CT} відсутня ($R_2 = 0,01$). Це свідчить про те, що домішки утворюються у процесі отримання ПС, а не потрапляють із сировиною.

Таким чином, тенденція збільшення прозорості ПС з підвищенням прозорості стиролу спостерігається лише в інтервалі від 30 до 180 см. Подальше збільшення прозорості стиролу практично не впливає на прозорість ПС. З цього можна зробити висновок, що підвищення прозорості стиролу з використанням традиційних методів очищення (адсорбція на оксиді алюмінію, вакуумна перегонка, барботаж інертним газом, мікрофільтрація) не може забезпечити прозорість ПС вище $150 \div 180$ см. Традиційно вважалося, що для отримання високоякісного ПС (мається на увазі великий світловий вихід) необхідне глибоке очищення мономеру від супутніх домішок, а також від домішок, що утворюються при зберіганні стиролу через високу реакційну здатність бічної вінільної групи до окислення [65]. На повітрі відбувається утворення формальдегіду, бензальдегіду та інших домішок, велика концентрація яких може призвести до пожовтіння полімеру. Це підтверджується даними оптичних вимірювань поглинання світла в УФ-діапазоні [63, 65].

Слід зазначити, що тривале зберігання стиролу призводить також до утворення полімеру, що може спричинити значне збільшення втрат на розсіювання світла в готовому полімері.

Очищення стиролу від домішок здійснюють зазвичай послідовним використанням методів адсорбції, ректифікації та мікрофільтрації [50]. Перегонка мономеру, як правило, підвищує його прозорість, хоча є відомості [67], що багаторазова (до 4 разів) перегонка може призвести до зворотного ефекту. При спробах очищення стиролу з високою прозорістю адсорбцією на Al_2O_3 у ряді випадків також досягається зворотний результат, тобто пропускання стиролу зменшується.

Компромiсним вирішенням цієї проблеми було б очищення мономеру тільки від домішок, які знижують прозорість полімеру і впливають на скінтіляційну ефективність ПС. У роботах [60, 63, 65], присвячених дослідженню прозорості полістиролу, немає вичерпної відповіді на поставлене запитання. По-перше, у цих роботах розглядається обмежене коло добре відомих речовин. По-друге, ці речовини додаються до мономеру стиролу (модельні зразки) у великих кількостях (дивінілбензол – 0,64, фенілацетилен – 0,9, бензальдегід – 0,84, етилбензол – 1, ацетофенон – 0,55 мас.%), які на порядок і більше перевищують домішковий вміст цих речовин у промисловому стиролі.

Максимальний внесок у втрати (близько 50 дБ/км) вносить фенілацетилен при його вмісті 0,001 мас.%. При цьому, загальне домішкове поглинання дивінілбензолу, бензальдегіду та фенілацетилену на довжині хвилі 440 нм становить 55 дБ/км. Це означає, що всі ідентифіковані домішки (у виявлених концентраціях) не можуть істотно впливати на прозорість ПС.

У зв'язку з цим є цікавим питання ідентифікації саме тих домішок, які зумовлюють жовтизну стиролу і визначають величину оптичних втрат ПС. Як зазначалося вище, хроматографічно визначаються до 80 домішок, і це, переважно, заміщені бензолу. Ряд авторів намагається пояснити жовтизну стиролу та полістиролу, у рамках виробництва бензолу та стиролу, включенням кисневмісних сполук [63, 65]. Але аналіз довгохвильових країв спектрів поглинання цих речовин вказує на кількісну неможливість такого пояснення. Як впливає з розрахунків, наведених у роботі [68], теоретична

межа прозорості сцинтиляційної композиції на основі полістиролу становить 10 м, що майже на порядок більше, ніж отримана в описаному вище експерименті. Це дає підставу припустити, що причиною зменшення прозорості ПС є не присутні в стиролі домішки, а органічні сполуки та структури, наприклад, полієнільні сполуки з великим числом сполучень [69, 70], які можуть утворитися в процесі полімеризації.

Дослідження, проведені з полівініловим спиртом, який не містить хромофорних груп, показали [66], що існує зв'язок між умовами синтезу та інтенсивністю смуг поглинання з максимумами 225, 280 та 325 нм. Загальноприйнятою точкою зору є віднесення смуг 225, 280 і 325 нм до полієнільних структур типу $(-CH=CH-)_n$, де $n = 1, 2, 3$, відповідно. При дослідженні впливу різних умов утворення такого типу структур було встановлено, що інтенсивність смуг 225, 280 і 325 нм залежить від методу полімеризації, природи розчинника, температурних режимів і присутності кисню. Звідси випливає, що домішкові групи, які поглинають у полімері, не тільки вносяться вихідною погано очищеною масою мономеру, але можуть виникати і в процесі полімеризації.

Виходячи з того, що всі взяті разом операції з очищення стиролу не дають бажаного збільшення прозорості ПС, і зважаючи на літературні дані, які вказують на можливість утворення поглинаючих речовин у процесі полімеризації, був розроблений новий підхід до вирішення цієї проблеми [58].

Суть нового підходу полягає у наступному. По-перше, товарний стирол з довжиною ослаблення $L_{CT} > 180$ см можна використовувати без додаткового дорогого очищення, виключивши тим самим з технологічної схеми виробництва ПС адсорбційне очищення оксидом алюмінію і вакуумну перегонку мономеру. По-друге, необхідно проводити весь цикл полімеризації так, щоб видалити розчинені в сцинтиляційній суміші газу, повністю виключити доступ кисню до реакційної маси на всіх стадіях процесу полімеризації і не допустити, таким чином, утворення полієнільних структур.

Критерій якості стиролу полягає у відсутності домішок, які поглинають поблизу краю його власного УФ-поглинання. Крім того, стирол не повинен містити органічних сполук, здатних в результаті перетворень у процесі полімеризації викликати зменшення прозорості ПС. Цьому критерію якості відповідає стирол вищої очистки (ГОСТ 10003-91) з довжиною ослаблення не менше ніж 180 см при $\lambda = 440$ нм.

1.5. Засоби очищення мономеру стиролу від домішок

Відомі різні способи очищення вихідної мономерної сировини [63, 72]. Так, у [72] докладно описано отримання особливо чистого полістиролу для виготовлення оптичних волокон з низькими оптичними втратами (~ 114 дБ/км). Стирол очищали від інгібітору розчином лугу, а потім промивали водою до нейтральної реакції, сушили з використанням Na_2SO_4 і CaCl_2 , і поміщали в систему, з якої відкачували повітря при багаторазовому заморожуванні рідким азотом і розморожуванні гарячою водою. Найкращі результати отримували при фракціонуванні стиролу в скляній апаратурі з відбором найвищої прозорості середньої фракції [72]. Тим не менш, таке глибоке очищення мономеру є дорогим і трудомістким процесом і тому не може бути використане при великих обсягах серійного виробництва великогабаритних ПС.

Як було описано вище, в якості вихідної сировини для виготовлення великогабаритних ПС використовували технічний (промисловий) стирол. Такий стирол може містити органічні домішки різного характеру до (0,05÷0,2) мас.%, воду до 0,06 % та іони заліза до 0,01÷0,0001 мас.%. На початку цього розділу вказувалося, що якщо вихідний технічний стирол має прозорість не менше 180 см, то за існуючого рівня технології виробництва ПС в очищенні немає необхідності. При $L_{\text{СТ}} < 180$ см виникає необхідність очищення. До цього слід додати, що необхідність додаткового очищення стиролу залежить від розмірів ПС, його форми та умов світлозбору. Просто і досить надійно необхідність очищення можна визначити, керуючись таким

правилом: потрібна довжина ослаблення світла ПС повинна бути не меншою за довжину виробу.

Традиційно, при необхідності покращення прозорості стиролу, його очищення від домішок виконують послідовним використанням методів адсорбції, вакуумної перегонки та мікрофільтрації.

Від інгібіторів, що мають високу температуру сублімації, наприклад *n*-трет-бутилпірокатехіну або *n*-хінондіоксиму, звільняються або вакуум-перегонкою, або шляхом попереднього пропускання мономеру через адсорбент. Гідрохінон, що застосовується в основному для стабілізації стиролу, відмивається розчином лугу.

Використання перегонки – одного з найпоширеніших методів очищення органічних рідин – дозволяє розділити рідкі речовини, які мають різницю температур кипіння до $10\div 20$ °С. Перегонка стиролу здійснюється зазвичай, у атмосфері інертного газу (аргону) при тиску $0,01\div 0,1$ атм. і за температури до 80 °С. Невисокі температури перегонки необхідні запобігання полімеризації мономеру.

Ще одним методом очищення мономеру стиролу є метод адсорбційної хроматографії. Найбільш поширеним адсорбентом, який використовується для очищення органічних речовин від домішок, є оксид алюмінію (Al_2O_3) [73]. Використання оксиду алюмінію засноване на його високій адсорбційній здатності, яка досягається шляхом активації Al_2O_3 за певних умов шляхом нагрівання до температури $300\div 400$ °С. Питома поверхня активованого оксиду алюмінію зазвичай становить $100\div 200$ м²/г, розміри частинок $10\div 50$ мк, густина 2,55 г/см³.

Для адсорбційної хроматографії використовується вертикальна скляна колонка довжиною до 100 см та діаметром до 5 см, до половини заповнена адсорбентом (Al_2O_3). Трубку закріплюють в отворі пробки конічної колби і поверх адсорбента наливають стирол. При проходженні стиролу через колонку спостерігається адсорбція окремих компонентів. Адсорбція відбувається тільки в поверхневому шарі адсорбенту і передбачає поверхневе

поглинання. Стовп адсорбенту розшарується у вигляді окремих, по-різному забарвлених зон. Оксид алюмінію різної активності розділяє альдегіди, кетони, складні ефіри, тощо. При кімнатній температурі на поверхні оксиду алюмінію легко адсорбується вода.

Перераховані вище методи очищення дозволяють підвищити чистоту стиrolу, проте найкращий результат досягається при барботажі стиrolу аргонном. Барботаж суміші стиrolу з люмінесцентними добавками інертним газом (аргонном) протягом 20-30 хвилин при температурі $80\div 90$ °C приводить до повного розчинення добавок. Ця процедура використовується на останньому етапі підготовки перед полімеризацією. Барботаж дозволяє досягти досить якісного очищення та глибокої дегазації сировини. Аргон, що розчинився, видаляють після барботажу вакуумуванням. Після вакуумування розчин стиrolу з добавками фільтрується на установці мікрофільтрації (МФУ). Фільтри для мікрофільтрації були підібрані емпіричним шляхом, які за інших рівних умов очищення забезпечували кращу прозорість ПС [74, 71].

1.6. Полімеризація у масі

Промислова технологія отримання великогабаритних сцинтиляційних пластин ґрунтується на традиційному методі вільнорадикальної полімеризації стиrolу в масі з подальшою механічною обробкою [76]. Саме цим методом можна отримати найбільш чистий полімер з рівномірним розподілом люмінесцентних добавок у всьому об'єму, оптимальними середньомолекулярними масами та молекулярно-масовим розподілом. У найзагальнішому вигляді, технологію отримання великогабаритних ПС можна представити таким чином:

- отримання сцинтиляційних заготовок (буль) методом термоініційованої полімеризації в масі;
- механічна обробка пластику.

Основною метою першого технологічного етапу є отримання полімерного блоку з високою прозорістю та оптичною однорідністю без

залишкових напружень та мікровключень, який має необхідну молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл. Складність досягнення цієї мети пов'язана з тим, що полімеризація стиролу проходить із виділенням великої кількості тепла. Через труднощі відведення тепла при полімеризації у масі відбуваються перегріву, можливе нерівномірне протікання реакції та отримання неоднорідного пластика з широким молекулярно-масовим розподілом. Досягнення в реакційній масі температур $300 \div 400$ °C призводить до деструкції та деполімеризації полістиролу та виключає можливість отримання блоку з високою оптичною однорідністю (через випаровування залишкового мономера та низькомолекулярних продуктів).

1.6.1. Технологічна схема процесу.

Для отримання високоякісної ПС найбільш важливими факторами є:

- глибока дегазація (вакуумування і барботаж розчину інертним газом, видалення газів за допомогою кипіння суміші) і виключення доступу кисню до реакційної суміші на всіх стадіях процесу;
- температурний режим процесу полімеризації стиролу, що забезпечує нормальний хід реакції при регульованому кипінні;
- режим термообробки, що забезпечує максимально можливе видалення залишкового мономера і сприяє зняттю внутрішніх напружень в готовому блоці.

Технологічна схема виробництва ПС методом блокової полімеризації складається з наступних основних стадій [64]:

- попередня підготовка стиролу та люмінесцентних добавок, контроль якості сировини;
- розчинення добавок в стиролі при температурі $70 \div 80$ °C в струмені інертного газу (барботаж суміші);
- вакуумування розчину;
- прогрів ампули в полімеризаторі та продування її інертним газом;
- мікрофільтрація розчину;

- заповнення форми в струмені інертного газу;
- початковий етап полімеризації при температурі $110 \div 130$ °С;
- кипіння та остаточна дегазація реакційної маси;
- заключна полімеризація при температурі $150 \div 160$ °С;
- термообробка;
- виїмка заготовок ПС з форми.

1.6.2. Загальні принципи полімеризації стиролу.

Полімеризація стиролу в масі вимагає застосування спеціального обладнання для проведення реакції – шаф обігріву, або, коротше, полімеризаторів. Найбільш важливою функцією полімеризатора є дотримання заданого теплового режиму проведення реакції, а саме:

- розігрів маси стиролу до початку процесу полімеризації;
- організація відведення теплоти, що виділяється під час полімеризації;
- розігрів ампули зі стиролом, що знаходиться у в'язко-пластичному стані до температури (нижче температури кипіння полістиролу), яка достатня для деполімеризації мономеру;
- витримка маси полістиролу для деполімеризації залишкового мономеру;
- охолодження маси полістиролу до температури склування із забезпеченням заданої швидкості зниження температури;
- витримка полістиролу при температурі склування;
- охолодження після завершення процесу склування із заданим темпом до температури навколишнього середовища.

1.6.3. Тепловиділення при полімеризації стиролу.

Тепловиділення при полімеризації одного молю стиролу становить $Q_M = 71 \times 10^3$ Дж/моль [75]. При адіабатичному нагріванні загального тепла, яке виділяється при реакції достатньо, щоб нагріти реакційну суміш до температури близько 500 °С. Якщо згадати, що температура кипіння і самозагорання стиролу становить відповідно близько 145 і 490 °С, стає ясно,

що адіабатичний процес реалізувати на практиці неможливо. Далі, якщо свідомо підтримувати температуру стиrolу постійною та близькою до температури поверхні ампули (суто теоретичне припущення), тепловиділення всієї маси в ампулі буде значним. Потужність тепловиділення швидко зростає з температурою, що може вимагати додаткового тепловідведення.

1.6.4. Конструкція полімеризатора.

Існуючі процеси полімеризації стиrolу засновані на використанні полімеризаторів різного типу. Так у полімеризаторах рідинного типу нагрів та охолодження ампули зі стиrolом регулюються температурою гліцеринової лазні, а пікові значення температур при скипанні стиrolу знижуються за допомогою водяного охолодження.

Основними недоліками рідинних полімеризаторів є:

- слабок регулювання через значну теплову інерційність гліцерину;
- необхідність частої зміни теплоносія внаслідок старіння гліцерину;
- кипіння гліцерину під час протікання реакції, що призводить до забруднення виробничих приміщень конденсатом і загального погіршення екологічних умов виробництва;
- значні градієнти температурного поля у об'ємі теплоносія, зокрема, на поверхні ампули зі стиrolом, через слабку вільну конвекцію гліцерину.

Особливо яскраво проявляються недоліки рідинних апаратів при виробництві великогабаритних ($\sim 10^2$ - 10^3 кг) блоків полістиrolу. Великі обсяги виробів вимагають відповідно великих обсягів теплоносія, що посилює негативний вплив перерахованих факторів.

«Сухі» шафи обігріву (полімеризатори) з повітряним теплоносієм. Проведення реакції в повітряному середовищі дозволяє вирішити більшість вищеназваних проблем, а саме:

- досягти рівномірного теплообміну вздовж поверхні ампули;
- забезпечити швидке реагування на зміну параметрів режиму;

- зменшити габарити і вагу як самого полімеризатора, так і допоміжних пристроїв;
- забезпечити виконання більш жорстких сучасних екологічних вимог.

Найбільш суттєвими перешкодами у реалізації цих потенційних можливостей є малі теплоємність та теплопровідність повітря. Порівняння цих величин з аналогічними для гліцерину показує, що можливість використання повітря в ролі теплоносія полімеризаторів не є очевидною і потребує спеціального обґрунтування.

Саме мала теплопровідність повітря призвела до того, що в деяких конструкціях обігрівальних шаф сухого типу *a priori* відмовлялися від нагрівання ампули за допомогою повітряного теплоносія, залишаючи за ним лише функцію охолоджуючого агенту на стадіях кипіння стиролу та охолодження готового виробу. У таких полімеризаторах нагрів ампули на початкових стадіях процесу здійснюється безпосередньо електричними нагрівачами за рахунок променевого механізму теплопередачі. Така конструкція, хоча, взагалі, досить перспективна, однак, не вільна від істотних недоліків, а саме:

- нерівномірність нагріву поверхні ампули (сильно залежить від конструкції та розташування нагрівачів);
- необхідність підтримки досить високої температури на нагрівачах;
- підвищені втрати тепла.

В результаті, полімеризатори з променевим обігрівом для проведення реакції у великому об'ємі не можуть бути рекомендовані в загальному випадку.

Вирішення задачі отримання умов полімеризації стиролу дозволить отримати матеріал для виготовлення пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу с покращеними характеристиками.

Висновки до розділу 1

З огляду на наведені в цьому розділі дані, можна зазначити наступне.

Основні фактори втрат світла в оптичних полімерах, які впливають на ефективність пластмасового сцинтилятора – це поглинання та розсіювання всередині полімерної матриці, які обумовлені складом та структурою полімеру. До факторів які безпосередньо впливають на якість кінцевого сцинтиляційного полістиролу відносять домішки та мікроструктурні дефекти, залишковий мономер, що не прореагував, бульбашки і мікровключення в об'ємі.

Також однією з причин виникнення неоднорідностей, які призводять до збільшення розсіювання і як наслідок до погіршення прозорості полімерного середовища ПС є внутрішні напруження всередині полімеру, обумовлені особливостями технології отримання, умовами виготовлення полімеру тощо.

Слід зазначити, що для зменшення оптичних втрат та забезпечення однорідності характеристик полістиролу проводиться контроль за прозорістю вихідного мономера, здійснюється очищення та фільтрація стирола, контроль якості сцинтиляційних добавок та кількісного складу реакційної маси стирола. Також здійснюється контроль за процесом для виключення контакту реакційної маси з киснем.

Але ж слід зазначити, що при виготовленні пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу не завжди достатньо виконання цих стандартних умов для отримання сцинтиляторів великих габаритів з характеристиками, які б задовольняли сучасним конкурентним вимогам.

Таким чином, розробка технологічних підходів, які дозволять створити великогабаритні та довгомірні сцинтилятори на основі полістиролу з покращеними характеристиками, є актуальним завданням.

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЦИНТИЛЯТОРІВ

У дисертаційній роботі були отримані та вивчені сцинтиляційні матеріали на основі полістиролу з первинними люмінесцентними добавками такими як *n*-Терфеніл (1,4-дифенілбензол), та 2,5-дифенілоксазол (РРО). Як вторинна люмінесцентна добавка (спектрозміщуюча добавка, шифтер) використовувався 1,4-біс-2-(5-фенілоксазоліл)-бензен (РОРОР).

2.1. Виготовлення сцинтиляторів

У дисертаційній роботі вивчались пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу, розміром від 10мм до 1000 мм будь якого поперечного розміру. Сцинтилятори були виготовлені шляхом радикальної термоініційованої полімеризації в масі розчину люмінесцентних добавок в стиролі.

2.1.1. Лабораторний полімеризатор для отримання пластмасових сцинтиляторів.

Для виготовлення експериментальних зразків пластмасових сцинтиляторів на основі стиролу використовувався полімеризатор лабораторний (Рис. 2.1.). Лабораторний полімеризатор повітряний, з резистивним аеродинамічним нагріванням внутрішньої порожнини. Корпус полімеризатора теплоізолюваний. Теплоізолюючий матеріал розташований між подвійними стінками корпусу. Нагрів здійснювався електронагрівачами.

Рівномірність теплового режиму полімеризатора забезпечувалася за рахунок встановленого вентилятора всередині корпусу. Режим контролювався за допомогою датчиків температури повітря, розташованих усередині робочої області полімеризатора. Температура реакційної маси

контролювалась за рахунок датчиків температури, розташованих безпосередньо на ампулі з реакційною масою.



Рисунок 2.1. Лабораторний полімеризатор для виготовлення експериментальних зразків сцинтиляторів.

Для виготовлення заготовок сцинтиляторів використовувалися ампули з боросилікатного скла діаметром 35 мм і довжиною 750 мм. В процесі полімеризації як зворотний холодильник з конденсатором парів виступала циліндрична частина боросилікатної ампули зі стиолом яка була розташована за межами лабораторного полімеризатора. Охолодження частини ампули є природним і за рахунок подачі аргону.

Продування аргонем ампули контролювалася за допомогою поплавкового витратоміру. Необхідний тиск інертного газу забезпечувався редуктором.

Управління та контроль параметрів процесу полімеризації здійснювався за допомогою універсального програмного ПІД-регулятора з виведенням поточних параметрів на екран комп'ютера.

2.1.2. Полімеризатор для отримання великогабаритних пластмасових сцинтиляторів.

Для виготовлення великогабаритних повнорозмірних пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу використовувався полімеризатор промислового типу. На рисунку 2.2. показаний промисловий полімеризатор для виготовлення пластмасових сцинтиляторів методом полімеризації в масі.



Рисунок 2.2. Полімеризатор для виготовлення пластмасових сцинтиляторів методом полімеризації в масі.

Полімеризатор повітряний, з резистивним аеродинамічним нагріванням внутрішньої порожнини. Простір між подвійними стінками корпусу заповнений теплоізолюючим матеріалом. Внутрішня стінка корпусу нагрівалася розташованими на ній електронагрівачами.

Тепловий режим полімеризатора забезпечувався за допомогою аеродинамічної системи, яка складається з низьконапірного вентилятора з електроприводом, нагрівальних каналів між стінками ампули з реакційною масою стирола і внутрішніми стінками нагрівального каналу. Режим контролювався за допомогою датчиків температури, розташованими на стінках ампули, а також датчиків температури повітря, розташованих

усередині робочої області полімеризатора. У процесі полімеризації застосовувалися зворотні холодильники з конденсатором водяного охолодження. Підключення холодильника здійснювалось до магістралі водяного охолоджувача.

Для виготовлення заготовок сцинтиляторів використовувалися алюмінієві ампули довжиною 2000 мм заввишки 2300 мм, шириною 600 та 60 мм.

Контроль витрати аргону під час продування аргонем здійснювався за допомогою поплавкового витратоміру. Необхідний тиск газу забезпечувався редуктором.

Управління та контроль параметрів процесу полімеризації здійснювався за допомогою універсального програмного ПД-регулятора з виведенням поточних параметрів на екран комп'ютера.

2.1.3. Загальна схема полімеризації.

Загальна схема полімеризації показано рисунку 2.3.

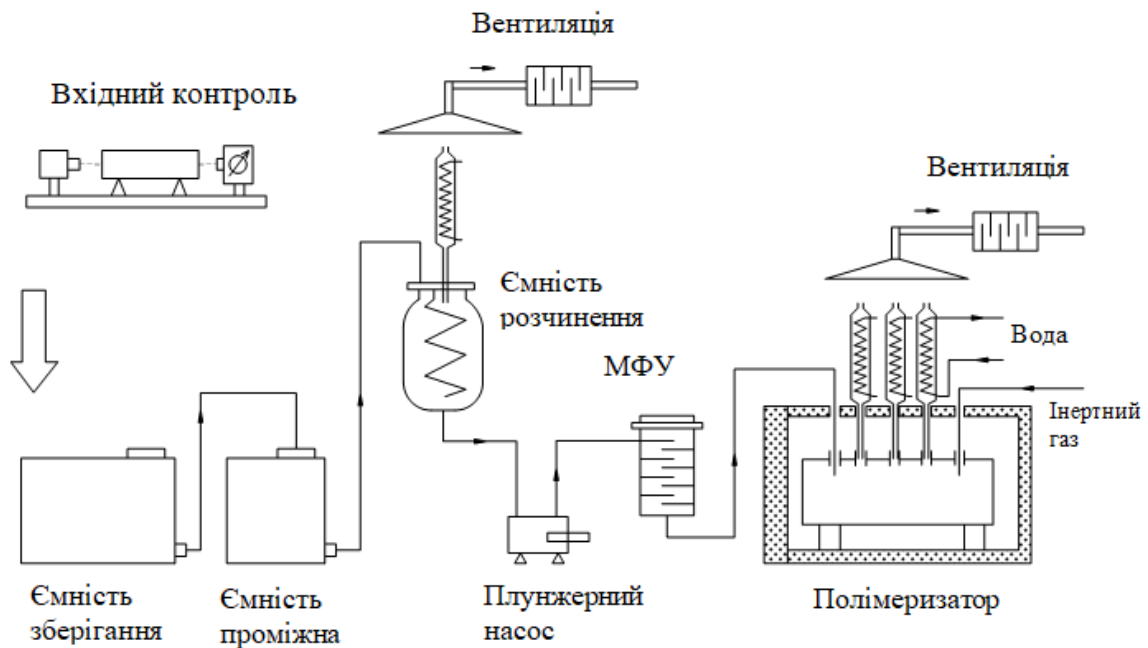


Рисунок 2.3. Загальна схема полімеризації.

Схема складалася з таких основних вузлів:

- установки для вхідного контролю якості стиролу;
- ємність для зберігання стиролу, що є закритою ємністю з атмосферою заповненою аргоном;
- проміжної ємності для дозування необхідної кількості стиролу;
- вузла розчинення та дегазації для барботування стиролу інертним газом, нагрівання стиролу та розчинення люмінесцентних добавок;
- вузла нагрівання теплоносія для нагрівання стиролу та розчинення люмінесцентних добавок;
- насоси для прокачування реакційної суміші через фільтри мікрофільтраційної установки;
- мікрофільтраційної установки для очищення реакційної суміші від механічних домішок;
- полімеризатора із встановленою формою для полімеризації та зворотними холодильниками для збору парів стиролу та повернення назад у форму для полімеризації;
- витяжки з фільтром для фільтрації повітря у приміщенні та зменшення викидів в атмосферу.

2.1.4. Технологічна схема процесу.

Для отримання пластмасових сцинтиляторів використовувалася технологічна схема зображена на Рис. 2.4.

Підготовка сировини, ампули та полімеризатора включає:

- контроль якості сировини;
- перевірка полімеризатора (нагрівачі, вентилятор);
- перевірка електричної схеми, схеми керування, та справність термопар;
- перевірка вузлів нагріву, мікрофільтраційної установки, та зворотних холодильників;
- перевірка ампули для полімеризації стиролу на герметичність;
- встановлення ампули у полімеризатор;

- встановлення зворотних холодильників для збору парів стиролу.

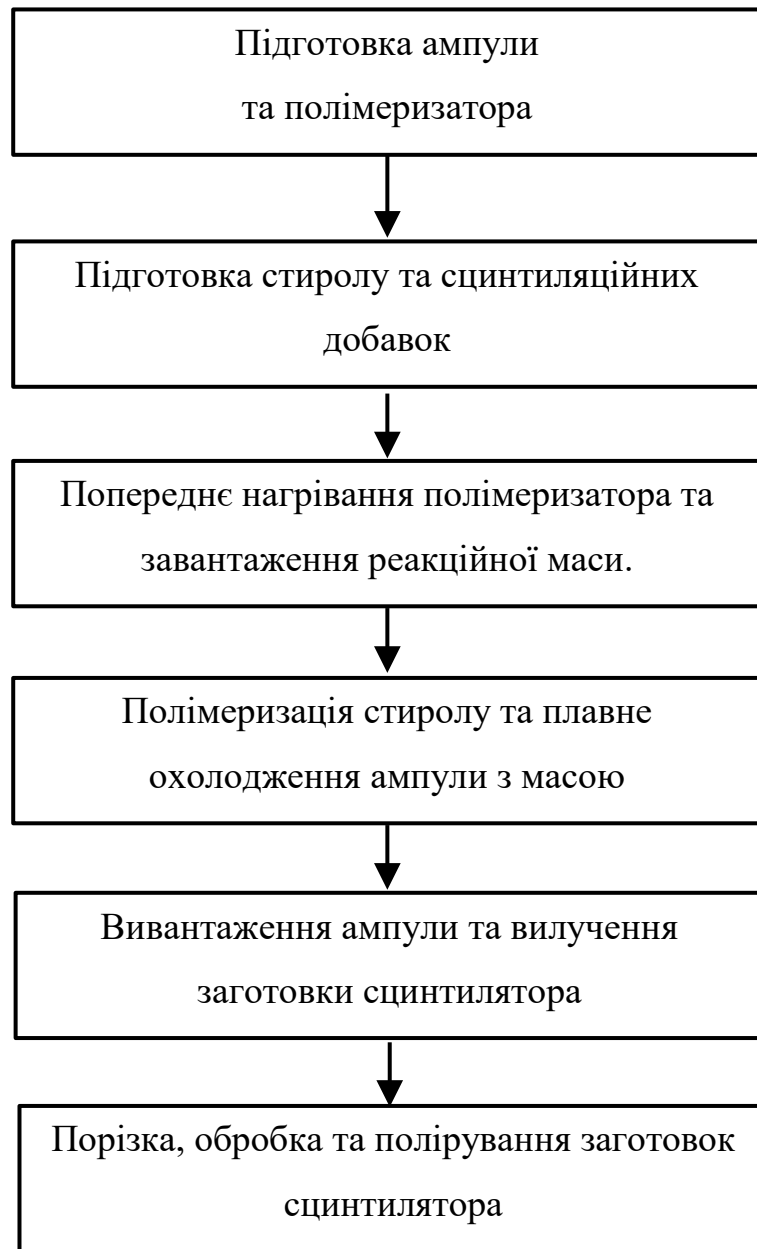


Рисунок 2.4. Технологічна схема отримання пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу.

Підготовка стиролу та сцинтиляційних добавок включає:

- завантаження стиролу у вузли розчинення за допомогою вакууму;
- завантаження сцинтиляційних добавок у вузол нагрівання стиролу

- нагрівання суміші стиролу та сцинтиляційних добавок у вузлі нагрівання;

- барботаж суміші інертним газом;

- перемішування суміші за допомогою барботажу до повного розчинення сцинтиляційних добавок;

Попереднє нагрівання полімеризатора та завантаження реакційної маси включає:

- попереднє нагрівання полімеризатора з ампулою для полімеризації;

- продування ампули інертним газом;

- фільтрація гарячого розчину стиролу з сцинтиляційними добавками через мікрофільтраційну установку;

- вивантаження розчину в ампулу для полімеризації;

Полімеризація стиролу та плавне охолодження ампули з масою включає:

- нагрів реакційної маси до температури полімеризації;

- кипіння та остаточна дегазація реакційної маси;

- теромобробка та витримка;

- плавне охолодження реакційної маси до кімнатної температури;

Вивантаження ампули та вилучення заготовки сцинтилятора включає:

- виймка форми з полімеризатора;

- вилучення заготовки пластмасового сцинтилятора з форми для полімеризації;

Після полімеризації проводилася порізка, обробка та полірування заготовок сцинтилятора для подальшого тестування.

2.1.5. Обладнання для очищення сировини.

Для доочищення *n*-Терфенілу використовувалася технологічна лінія очищення сировини, яка була зібрана в рамках цієї роботи. Доочистка *p*-ТР проводилася методом перекристалізації з трихлоретилену. Схема технологічної лінії показана на рисунку 2.5.

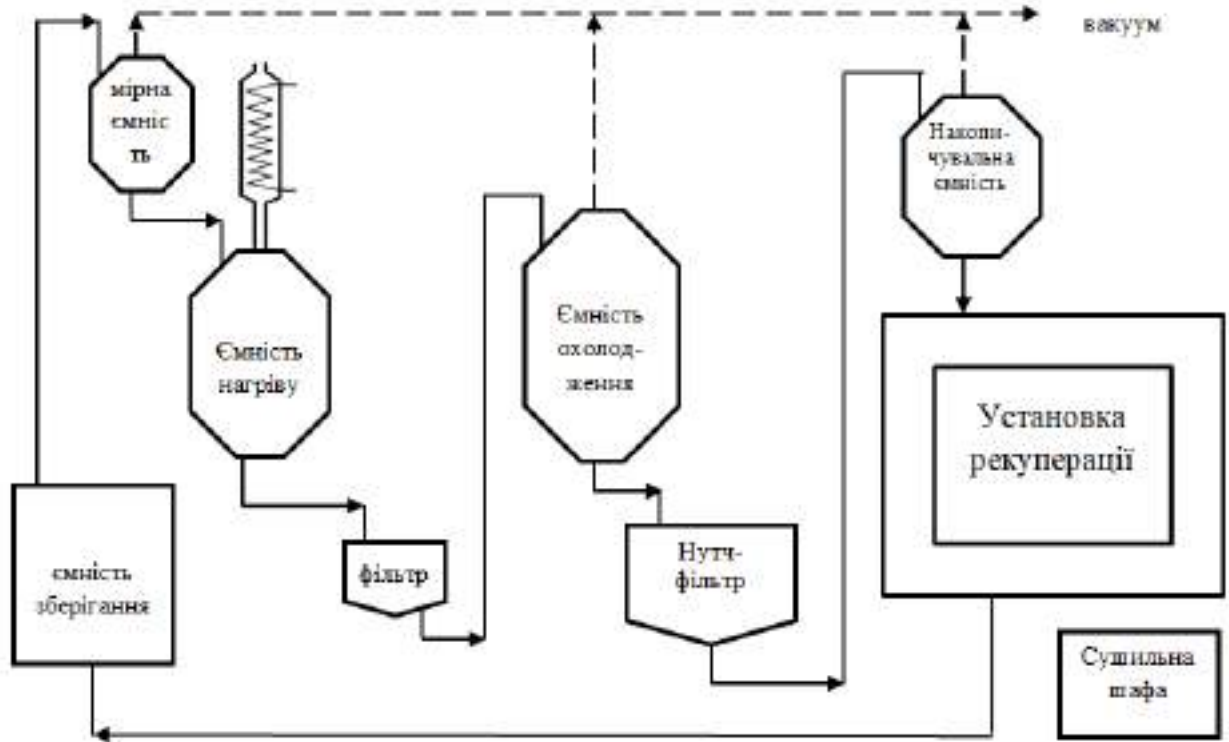


Рисунок 2.5. Схема очистки сировини.

Основні етапи доочищення *n*-Терфенілу:

- вимірювання необхідної кількості розчинника;
- нагрів розчинника, розчинення в ньому р-ТР та додавання активованого вугілля;
- фільтрування гарячої суспензії для видалення нерозчинних домішок;
- охолодження розчину для утворення кристалів р-ТР;
- фільтрація р-ТР;
- збір фільтрату у накопичувальну ємність;
- регенерація розчинника;
- сушіння кристалів р-ТР в сушильній шафі;
- упаковка р-ТР.

На рисунку 2.6 показано фото дільниці для очистки сировини.



Рисунок 2.6. Дільниця очищення сировини.

Як розчинник використовувався трихлоретилен. З ємності зберігання трихлоретилен за допомогою вакуумної лінії перекачувався у мірну ємність. Через нижній кран трихлоретилен самопливом поступав у ємність нагріву. Через верхню кришку ємності нагріву додавався *n*-Терфеніл та активоване вугілля. Нагрів розчинника у ємності нагріву проводився до за допомогою резистивного нагрівача. Перемішування рідини здійснювалося за допомогою барботування аргоном. Для запобігання випаровування трихлоретилену в атмосферу, на ємності нагріву встановлювався зворотний холодильник, який був підключений до водяної системи охолодження. Далі проводилося фільтрування суспензії від нерозчинних домішок та активованого вугілля за допомогою фільтра, та перекачка розчину до ємності охолодження за допомогою вакууму. Після охолодження розчину, та випадіння кристалів *n*-Терфенілу через донний кран ємності охолодження розчин зливався на нутч-фільтр. За допомогою вакууму трихлоретилен перекачувався у накопичувальну ємність. *n*-Терфеніл збирався з нутч-фільтру та відправлявся

до сушильної шафи. Трихлоретилен після збору у накопичувальній ємності відправлявся для очищення до установки регенерації. Очищення розчинника проводилося методом дистиляції. Після перегонки, регенований розчинник перекачувався у накопичувальну ємність. *n*-Терфеніл після сушіння упаковувався в поліетиленові пакети для подальшого використання у виготовленні пластмасового сцинтилятора.

2.1.6. Виготовлення контрольних плавів *n*-Терфенілу.

Плавлення здійснювалося наступним чином: Скляна ампула з боросилікатного скла з внутрішнім діаметром 35 мм і довжиною 750 мм промивалась етилацетатом. Після промивки етилацетатом ампулу продували аргоном впродовж 2 хвилин та сушили. Сушіння ампули проводилось в лабораторному полімеризаторі при температурі 125 °С протягом 30 хв. Після сушіння ампула вивантажувалася з печі та остиждалася до кімнатної температури. Потім проводився забір контрольного зразка *n*-Терфенілу масою приблизно 10 ÷ 15 г і завантажувався в просушену ампулу. Далі в ампулу опускалася фторопластова трубка для продування інертним газом. Як інертний газ використовувався аргон. Потім проводилось нагрівання ампули в печі до температури плавлення *n*-Терфенілу, тобто 213 ÷ 220 °С. подача аргону здійснювалася у процесі циклу плавлення. Після плавлення р-ТР ампула витягувалася з печі, розміщувалася перед аркушем білого паперу формату А4 та візуально проводили оцінку кольоровості плаву *n*-терфенілу за платино-кобальтовою шкалою Хазена. Після цього ампула остиждалася до кімнатної температури. Застиглий плав р-ТР виймали з ампули та відправляли до дільниці очищення сировини для повторної перекристалізації.

2.1.7. Виготовлення контрольних зразків сцинтиляторів.

Контрольні зразки сцинтиляторів діаметром 30 мм та довжиною 130 мм виготовлялись у лабораторному полімеризаторі (Рис. 2.1). Полімеризація проводилась у ампулах з боросилікатного скла з внутрішнім діаметром 32 мм і довжиною 750 мм. Ампули попередньо промивали хромовою сумішшю, водопровідною водою і дистильованою водою. Після промивання ампули її просушували у лабораторному полімеризаторі протягом 30 хв при температурі 150 °С. Після сушки ампули виймали з полімеризатора та охолоджували до кімнатної температури. Потім ампули заповнювали стиролом з однієї партії. Далі додавали 0,02 мас.% РОРОР у кожену ампулу та 2 мас.% р-ТР.

Ампули по черзі барботували аргоном протягом 15 хв і поміщали в полімеризатор, попередньо нагрітий до температури 125 °С. Для запобігання окислення стиролу ампули безперервно продувались аргоном. В процесі нагрівання реакційну суміш в ампулах періодично перемішували до повного розчинення сцинтиляційних добавок (поки розчин не став прозорим без будь-якого осаду).

Через 1,5 години розчини в ампулах закипіли. Процес кипіння продовжувався від 1,5 до 2,0 годин.

Після припинення кипіння (відсутність флегми і парів у верхній частині ампул), температуру в полімеризаторі піднімали до 160 °С зі швидкістю 5°С/год і проводили полімеризацію і термообробки зразків за режимом:

- витримка при 160 °С протягом 48 год;
- знижували температуру до 35 °С зі швидкістю 5 °С/год;
- відключали нагрів полімеризатора;
- після досягнення кімнатної температури витягували зразки з полімеризатора. Ампулу розбивали у поліетиленовому пакеті, знімали залишки скла. Зразки відправляли на обробку поверхні, та полірування.

2.2. Дослідження характеристик сцинтиляторів

2.2.1. Джерела іонізуючого випромінювання, які були використані для дослідження одержаних пластмасових сцинтиляторів.

У роботі, для дослідження сцинтиляційних характеристик зразків використовувалися наступні радіонуклідні джерела: ^{137}Cs , ^{241}Am (фотони гамма-випромінювання), активність джерел від 100 до 10^6 Бк.

Калібрування вимірювального тракту в енергетичній шкалі світлового виходу проводилось при опромінюванні сцинтиляторів фотонами гамма-випромінювання наступних радіонуклідних джерел (енергію E_γ наведено у дужках): ^{241}Am (59,6 кеВ), ^{137}Cs (662 кеВ) активність джерел від 100 до 10^6 Бк.

Вимірювання нейтрончутливого сцинтилятора проводилось за допомогою плутонієво-берилієвого джерела ($^{239}\text{Pu-Be}$).

2.2.2. Вимірювання відносного світлового виходу.

Кількість світла, що випромінює сцинтилятор, характеризують величиною світлового виходу, тобто числом сцинтиляційних фотонів P на одиницю втраченої частинкою енергії. У реальному експерименті вимірюють число сцинтиляційних фотонів, які пройшли крізь вихідне вікно сцинтилятора, а потім, якщо це необхідно, розраховують загальне число фотонів, які народилися у сцинтиляторі [78].

У роботі основний метод дослідження відносного світлового виходу це – амплітудний метод, який базується на вимірі амплітудних сцинтиляційних спектрів. Сутність методу полягає у вимірі електричного сигналу на виході фотоприймача, що реєструє світіння сцинтилятора. Для вимірів відносного

світлового виходу сцинтиляторів порівнювались його сцинтиляційний сигнал і сигнал від еталонного сцинтилятора.

Спектр амплітуд сцинтиляцій отримують шляхом накопичення сигналів від багатьох елементарних актів вимірів у пам'яті обладнання, що реєструє (багатоканального амплітудного аналізатора, персональної електронно-обчислювальної машини, тощо).

Значення світлового виходу обчислювалося за положенням на енергетичній шкалі середини висоти комптонівського краю амплітудного спектру.

Для вимірів амплітудних спектрів пластмасових сцинтиляторів на основі стирулу використовувався фотоелектронний помножувач (ФЕП) R1306 фірми Hamamatsu.

2.2.3. Вимірювання оптичного пропускання контрольних зразків пластмасових сцинтиляторів.

Вимірювання оптичного пропускання зразків проводилося на спектрофотометрі Shimadzu 2450 [79] із використанням інтегруючої сфери. Вимірювання були виконані в інтервалі довжин хвиль від 300 до 700 нм. На початку роботи проводили калібрування приладу, тобто прописували 100 % лінію пропускання. Потім, на шляху одного з променів, встановлювали зразок. Зразок щільно прикладали до зовнішньої поверхні сфери, так як від цього залежить точність вимірювань. Канал порівняння спектрофотометра залишався пустим, а світловий потік у ньому був таким самим, як і світловий потік, що падає на зразок у вимірювальному каналі. Похибка вимірювання складає $\pm 0,5$ %. Зразок встановлювали у вимірювальному каналі і закріплювали його на зовнішній поверхні сфери за допомогою механічного притиску. Значення оптичного пропускання T обчислювали таким чином:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

де I_0 – потік світла, що падає на зразок, I – потік світла, яке пройшло крізь зразок.

На початку кожного вимірювання було проведено регулювання світлового потоку в каналі порівняння та в порожньому каналі вимірювання, щоб вони були рівними. Фактично, значення T (рівняння 2.1) є відносним пропусканням світла, де $T = 100\%$ – це пропускання світла повітря при кімнатній температурі у фіксованих лабораторних умовах.

2.2.4. Вимірювання показника n/γ -розділення FOM для нейтрончутливих пластмасових сцинтиляторів

Параметр n/γ -дискримінації для нейтрончутливих пластмасових сцинтиляторів FOM визначався шляхом порівняння загального заряду сигналу (Q_{total}) та його відношення до повільної складової (Q_{total}/Q_{slow}). Для цього зразки ПС опромінювалися швидкими нейтронами і γ -квантами від плутонієво-берилієвого джерела ($^{239}\text{Pu-Be}$) через свинцеву пластину товщиною 20 мм. Після цифрової обробки вихідний файл для кожного реєстрованого імпульсу зберігалися форма імпульсу і значення площі повільної складової (Q_{slow}) в діапазоні від 50 нс до 200 нс і сумарний імпульс (Q_{total}). Початковий момент інтегрування для розрахунку Q_{slow} вибирався для кожного зразка індивідуально. Потім для кожної події обчислювалося відношення:

$$D = \frac{Q_{slow}}{Q_{total}} \quad (2.2)$$

і будувався розподіл числа подій по D , з якого визначалася FOM. Докладніше метод описаний у [80].

2.2.5. Вимірювання прозорості стиролу

Якість стиролу оцінювалась за значенням коефіцієнта ослаблення світла $K_{\lambda S}$, що характеризує поглинаючу здатність стиролу, який вимірювали на лазерній фотометричній установці в кюветі з товщиною поглинаючого шару 100 см і довжині хвилі $\lambda = 441$ нм. На рисунку. 2.7. зображена кювета зі стиролом у фотометричній установці.

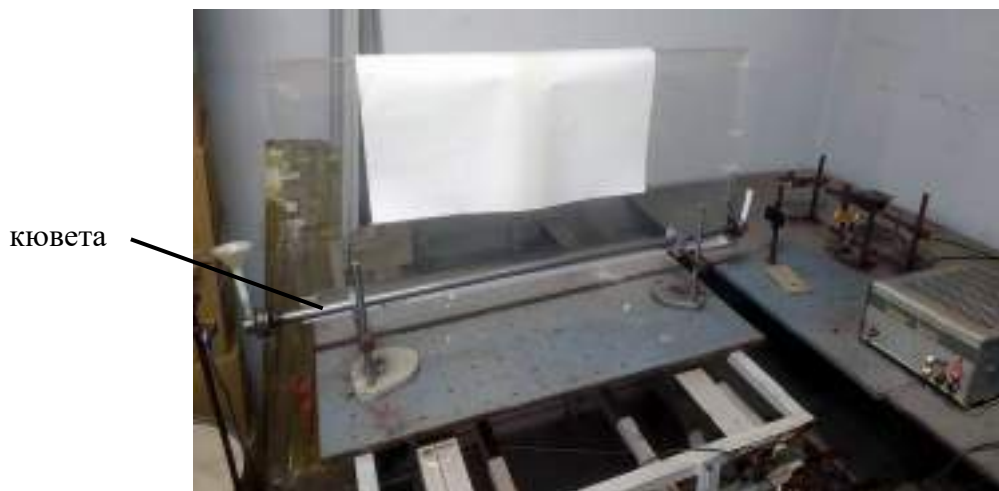


Рисунок 2.7. Кювета зі стиролом у фотометричній установці.

Коефіцієнт ослаблення світла $K_{\lambda S}$ обчислюють за формулою:

$$K_{\lambda S} = \frac{1}{100} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (2.3)$$

де I_0 – інтенсивність світла в відсутності поглинаючої речовини, %;

I – інтенсивність світла, що пройшло через шар стиролу, %;

100 – товщина поглинаючого шару, см.

Прозорість стиrolу L_s (довжина ослаблення світла в стиrolі на довжині хвилі 441 нм) розраховують за формулою:

$$L_s = \frac{1}{K_{\lambda s}} \quad (2.4)$$

Для виготовлення заготовок значення L_s стиrolу має бути не менше 180 см.

2.2.6. Вимірювання технічної довжини ослаблення

Величина TAL як Технічна довжина ослаблення світла пластмасового сцинтилятора визначалася як довжина, на якій відносний світловий вихід зменшується в e разів. Та визначалась за допомогою рівняння

$$I = I_0 \times e^{\left(-\frac{x}{\lambda}\right)} \quad (2.5)$$

яке представляє собою закон загасання інтенсивності світла при проходженні через середовище, де x – відстань, яке світло пройде через середовище, I – інтенсивність світла після проходження відстані x , I_0 – початкова інтенсивність світла (коли $x = 0$), а λ – технічна довжина загасання (TAL).

Це рівняння використовується для опису того, як світло, що проходить через середовище, поглинається на певній відстані, де λ – це довжина, яку інтенсивність світла зменшується в природному логарифмічному масштабі, тобто. на цій довжині інтенсивність світла зменшується в e раз.

2.2.7. Контроль якості *n*-Терфенілу.

Для хімічного аналізу проб *n*-Терфенілу використовували метод газової хроматографії/мас-спектрометрії. Як засіб вимірювання застосовували газовий хроматограф фірми Agilent 7890A GC System 5975C Inert з мас-селективним детектором. Поділ компонентів суміші проводили на капілярній колонці HP-5MS (5 % Diphenyl) 30 м×0,25 мм×0,25 мкм.

Для ідентифікації основної речовини в наданих зразках, наважки проб розчиняли в органічному розчиннику (дихлорметан) та проводили хроматографування екстрактів.

2.2.8. Обчислення неоднорідності спаду відносного світлового виходу

Заготовки пластмасових сцинтиляторів було отримано методом термоініційованої радикальної полімеризації в масі [1]. Зразки ПС необхідного розміру вирізались із отриманого блоку. Заготовки, шліфувались та полірувались до оптичної прозорості.

Для вимірювання неоднорідності спаду відносного світлового виходу використовувались сцинтилятори на основі полістиролу розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм.

Відносний світловий вихід полістирольних сцинтиляторів вимірювали на сцинтиляційному спектрометрі. У якості фотоприймачі використовувався ФЕП Hamamatsu 2" R1306. Зразки ПС встановлювали безпосередньо на поверхню фотокатода ФЕП (оптичний контакт забезпечувався за допомогою імерсійної рідини). Джерело іонізуючого випромінювання ^{137}Cs встановлювалося по черзі в п'яти точках (Рис. 2.8) впритул до сцинтилятору на відстані 20, 35, 50, 65, 80 см від ФЕП. Як відбивач використовувався відбивач типу Тувек. Світловий вихід S_i визначали по положенню максимуму піку амплітудного сцинтиляційного спектру.

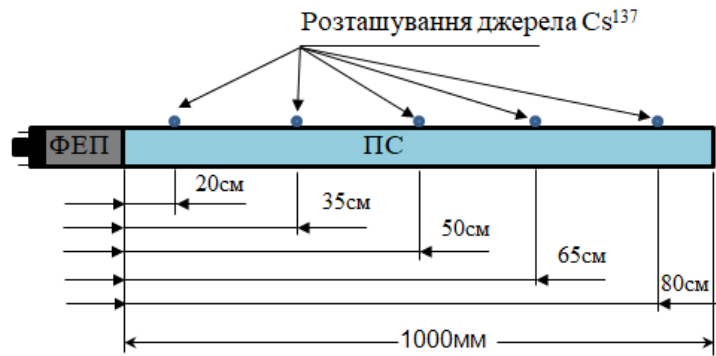


Рисунок 2.8. Схема вимірювання неоднорідності спаду відносного світлового виходу.

Далі отримані значення світлового виходу за допомогою комп'ютера були апроксимовані за допомогою експоненційної функції методом найменших квадратів.

$$C(x) = C_0 \times e^{\alpha x}, \quad (2.6)$$

де C_0 початковий світловий вихід у каналах, α – коефіцієнт експоненційного згасання, x – товщина матеріалу, через який проходить світло (розташування джерела іонізуючого випромінювання відносно ФЕП). Дані вимірювань нормувалися відносно отриманої функції

$$C_i(x)_n = \frac{C_i(x)}{C(x)} \quad (2.7)$$

Неоднорідність спаду відносного світлового виходу обчислювалася за формулою

$$\Delta C = \frac{C(x)_{nmax} - C(x)_{nmin}}{C(x)_{avg}} \times 100\% \quad (2.8)$$

2.2.9. Обчислення внутрішніх напружень

Визначення внутрішніх напружень здійснювалось за допомогою полярископу ПКС-250М (Рис. 2.9). Зразки пластмасового сцинтилятора у формі плоских пластин для вимірювань мали розміри 10×50×300 мм, та були виготовлені з того ж матеріалу що і зразки Ø50×1000 мм.



Рисунок 2.9. Круговий полярископ ПКС-250М.

За виміряним на круговому полярископі ПКС-250М значенням оптичної різниці ходу (δ), відповідно до рівняння Вертгейма [81] розраховувалася різниця головних напружень у плоских пластинах пластмасового сцинтилятора:

$$n_1 - n_2 = \frac{\delta}{cd} \quad (2.9)$$

де δ – оптична різниця ходу, C – оптичний коефіцієнт напруження в полістиролі ($C=5,57 \times 10^{-7}$ см²/кг), $n_1 - n_2$ – різниця головних напружень у поздовжньому і поперечному напрямку пластини, d – товщина пластини в см. Максимальні тангенційні напруження (τ_{max}) обчислювались за формулою

$$\tau_{max} = \frac{(n_1 - n_2)}{2} \quad (2.10)$$

Обчислення внутрішніх напружень та однорідності світлового виходу здійснювалось до та після термообробки. Також вимірювання проводились для зразків які були виготовлені у стандартній формі та у формі з використанням антиадгезійного покриття.

Висновки до розділу 2

У другому розділі надано деталі технологічних прийомів отримання матеріалів, методів характеризації цих матеріалів та обладнання для досягнення основної мети: розробити методологію отримання сцинтиляторів на основі полістиролу великої площі та великим співвідношенням поперечного перерізу до висоти з покращеними характеристиками.

РОЗДІЛ 3.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПРОЦЕСІВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПРИ ОТРИМАННІ ПЛАСТМАСОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ВЕЛИКИХ РОЗМІРІВ.

Для реєстрації гамма-квантів у митних та металургійних порталах, у системах контролю рівня розплавів, використовуються пластмасові сцинтилятори великих розмірів [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Пластмасові сцинтилятори зручні і безпечні в експлуатації, технологічні у виробництві, мають короткий час висвітлювання, низьку ціну і дозволяють охопити великі площі реєстрації там, де це необхідно [1, 107].

До пластмасових сцинтиляторів, як і для будь-якого матеріалу, призначеного для передачі або перетворення світла у різних ділянках спектрального діапазону, пред'являють досить жорсткі вимоги. Одними з важливих вимог до всіх пластмасових сцинтиляторів, а насамперед до тих, що мають великі площі поверхні та лінійні розміри, є висока однорідність оптичних та сцинтиляційних характеристик та висока прозорість до власного випромінювання.

Оптичну однорідність можна охарактеризувати як відсутність помітних змін хвильового фронту випромінювання при проходженні через шар матеріалу у довільно вибраному напрямку. Відмінною особливістю склоподібних речовин, до яких відносяться і полімерні основи ПС, є повна ізотропність властивостей і оптична однорідність, що обумовлено випадковою неупорядкованістю структури склоподібного стану речовини.

Високомолекулярні сполуки, що використовуються як полімерна основа ПС, характеризуються високою прозорістю. Так, максимальна прозорість полістиролу (найпоширеношої полімерної основи ПС) у видимому діапазоні спектру досягає 95 %.

Спільним для всіх ПС є те, що вони виготовляються з сировини максимально очищеної від домішок. Для максимального пропускання світлових променів концентрація домішок у сировині не має перевищувати 10^{-2} мас.% [82].

Основні недоліки, що обумовлюють зменшення оптичної однорідності ПС – відносно великий температурний коефіцієнт розширення та температурний коефіцієнт показника заломлення.

До ПС, окрім високих світлопропускання та прозорості до власного випромінювання, стійкості до вологи, атмосферних і механічних дій, відсутності сторонніх включень та забарвлення, висуваються високі вимоги щодо оптичної однорідності. Під оптичною однорідністю розуміють абсолютну сталість показника заломлення у будь-якій точці оптичного матеріалу. Відповідно, для оцінки однорідності можна проводити вимірювання різниці показника заломлення у різних точках оптичного матеріалу.

Прямий контроль є складним, тривалим і трудомістким процесом, що здійснюється за допомогою інтерферометрів різних конструкцій, в яких плоский хвильовий фронт проходить через зразок один раз (інтерферометри типу Маха-Цендера) або два рази (інтерферометри типу Майкельсона). У виробничих умовах з метою оцінки неоднорідності показника заломлення використовується система непрямих оцінок.

Основний вплив на оптичні властивості твердих речовин надають два види неупорядкованості: дискретна та континуальна. Дискретна неупорядкованість обумовлена наявністю у складі матеріалу домішкових атомів чи іонів, і, навіть, точкових власних дефектів у досить високих концентраціях. Для склоподібних полімерних матеріалів даний вид неупорядкованості має лише вторинне значення. Основну роль у формуванні оптичних властивостей склоподібних матеріалів грає континуальна неупорядкованість, яка проявляється у безперервних малих варіаціях

параметрів мікроструктури матеріалу в міру віддалення від будь-якої точки, прийнятої за початок відліку.

Неоднорідність показника заломлення створюється хвильовими аберациями, які зумовлені такими факторами [83]:

1. Неоднорідністю своєї структури матеріалу за об'ємом.
2. Залишковими термопружними напруженнями, не усуненими при термообробці.
3. Свілі.

До свілей відносять прозорі дефекти, обумовлені взаємодією компонентів синтезованих матеріалів з поверхнею полімеризаційних форм (або зі стінками реакторів), а також вибірконим випаровуванням окремих компонентів.

Полімерні основи ПС – макромолекулярні сполуки, які з точки зору фізики твердого тіла є одними з найбільш неупорядкованих систем. Тому одна з основних відмінностей полімерів від інших склоподібних матеріалів – це вища оптична неоднорідність. Середнє значення флуктуацій густини для зразка поліметилметакрилату (ПММА) дорівнює $2,76 \times 10^{-4}$, що відповідає показнику заломлення $1,7 \times 10^{-4}$. Коефіцієнт розсіювання даного полімеру становить $9,53 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ [83]. Це на порядок більше розсіювання на малих неоднорідностях і на два порядки більше за розсіювання, яке обумовлене тепловими флуктуаціями. На відміну від інших показників оптичних властивостей, які залежать від хімічної структури та надмолекулярної організації полімерного матеріалу, оптичні неоднорідності, крім того, визначаються геометричною формою робочих поверхонь готового сцинтилятора. А також, значною мірою, формою ємності та самими умовами отримання полімерного блоку.

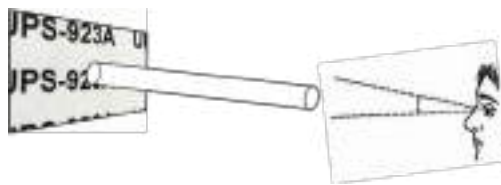
Однією з проблем, що погіршує прозорість сцинтилятора, є оптична неоднорідність, тобто наявність оптичних свілей в об'ємі сцинтилятора. На

рисунку 3.1 показано зміна напрямку променя лазера внаслідок оптичної неоднорідності в об'ємі сцинтилятора.



Рисунок 3.1. Зміна напрямку променя лазера в об'ємі сцинтилятора.

При візуальному огляді полірованого довгомірного пластмасового сцинтилятора згідно схеми на рисунку 3.2(а) можна спостерігати оптичну неоднорідність в об'ємі (Рис. 3.2(б, в)).



а)



б)



в)

Рисунок 3.2. Візуальна наявність оптичних дефектів в об'ємі довгомірного сцинтилятора. а) Схема візуального визначення оптичної неоднорідності; б) Свіль у сцинтиляторі $\varnothing 50 \times 1000$ мм; в) сцинтилятор $\varnothing 50 \times 1000$ мм без свілей.

Така оптична неоднорідність в об'ємі, відрізняється від зразка до зразка навіть у межах однієї блокової полімеризації. Ці оптичні дефекти називають свілями.

Такі ефекти спостерігаються у великогабаритних пластмасових сцинтиляторах на основі полістиролу, виготовлених методом полімеризації стиролу в масі. Зазвичай, така полімеризація проводиться в алюмінієвих ампулах, габарити яких досягають декількох метрів [1].

3.1 Розрахунок моделі конвекційних потоків реакційної маси в процесі полімеризації стиролу

Характер конвекційних течій рідини або газів у загальному випадку визначається термогравітаційною конвекцією. Цей процес супроводжується складною течією низхідних і висхідних потоків, що залежать від теплофізичних характеристик рідини, градієнта температури, форми ампули та її геометричних розмірів [84].

3.1.1. Данні для створення моделі руху реакційної маси

На початковій стадії полімеризації в'язкість стиролу при температурі 60 °C дорівнює $\mu = 4,53 \times 10^{-4}$ Па·с [85]. У процесі нагрівання стиролу, а також з часом перебігу реакції полімеризації, змінюється в'язкість реакційної маси. При цьому слід зазначити, що даний процес має нелінійний характер. Так підвищення температури реакційної маси зменшує її в'язкість. Протікання процесу полімеризації та збільшення ступеня конверсії мономеру сильно збільшує і в'язкість реакційної маси. До кінця процесу полімеризації в'язкість може досягати $\mu = 1 \times 10^3 \div 1 \times 10^4$ Па·с [86, 82]. Такий складний процес важко описати математично, зважаючи на складність контролю та

прямого визначення в'язкості реакційної маси на кожному етапі процесу полімеризації. На початку полімеризації конвекція не впливає на утворення свілей. На цьому етапі відбувається бурхливе кипіння та перемішування стиролу з інтенсивним виділенням тепла [1]. На фінальній стадії полімеризації, при високих ступенях конверсії мономеру, реакційна маса складається переважно з полістиролу, що утворився, та незначної кількості мономеру, що залишився [87]. На цьому етапі реакційна маса має високу в'язкість і не утворює конвекційних потоків. Отже, є потреба у проведенні розрахунків для проміжної стадії процесу полімеризації стиролу.

Для створення моделі руху реакційної маси використовувався метод кінцевих об'ємів. Для обчислення за даним методом використовувалися такі параметри:

- густина реакційної маси $\rho_0 = 1,05 \text{ кг/дм}^3$;
- температура реакційної маси $T_0 = 440 \text{ К}$;
- коефіцієнт теплового розширення $\beta = 6,2 \times 10^{-4} \text{ 1/К}$;
- теплоємність стиролу $C_v = 1100 \text{ Дж/(кг} \times \text{°C)}$;
- динамічна в'язкість, $\mu = 1 \text{ Па} \times \text{с}$;
- критерій Прандля, $Pr = 1 \times 10^3$.

Згідно з обраним методом розрахунку об'єм реакційної маси розділявся на комірки рівномірною прямокутною сіткою розміром $500 \times 50 \times 30 \text{ мм}$.

Розрахунок проведений для ампули довжиною 2000 мм , висотою стиролу 400 мм та різною шириною 600 мм , 300 мм , 150 мм , 100 мм , 60 мм . Варіювання шириною ампули було проведено з метою визначення геометрії, коли конвекція буде пригнічена.

Для розрахунку руху рідини використовувався нестационарний вирішувач `buoyantPimpleFoam` з відкритого CFD коду `OpenFOAM` [88]. Він

реалізує метод кінцевих об'ємів. У цьому розрахунку реакційна маса, яка являє собою розчин полістиролу в мономері, що не прореагував, сприймається як нестискаєма й однорідна рідина.

Для моделювання конвекції в реакційній масі в відокремлений проміжок часу використано наближення Бусінеска, де густина розчину ρ є лінійною функцією температури T :

$$\rho = \rho_0(1 - \beta T) \quad (3.1)$$

де $\rho_0 = 1,05$ кг/дм³ – густина реакційної маси, $\beta = 6,2 \times 10^{-4}$ 1/К – коефіцієнт теплового розширення.

Для вирішення рівнянь Нав'є-Стокса використано алгоритм PISO-SIMPLE [89]. З огляду на низькі температури радіаційний теплообмін не враховувався. Розрахункова область представлена власне об'ємом полістиролу без врахування стінок ампули. Температурні граничні умови представлені у вигляді «fixedValue» граничних умов:

$$T(x) = F(x) \quad (3.2)$$

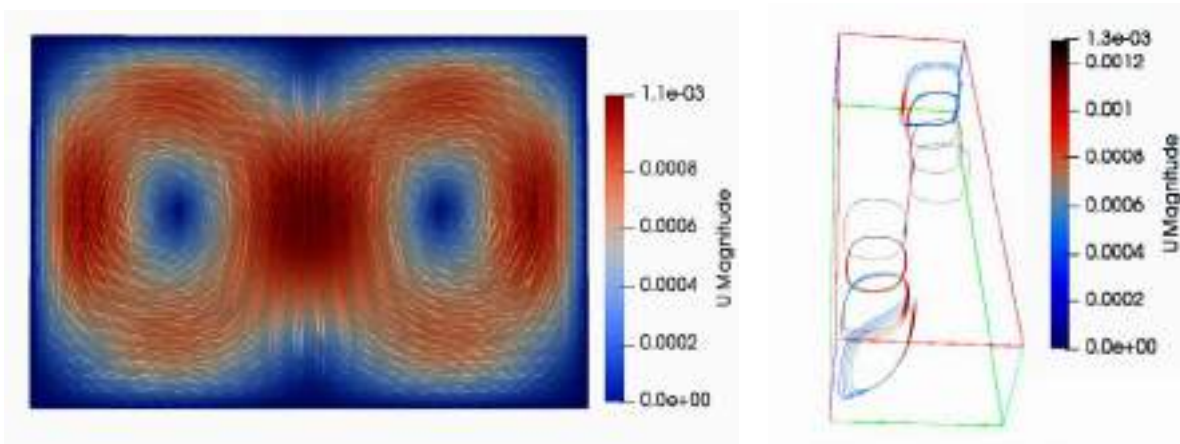
Конкретні значення цих граничних умов отримані експериментально за допомогою термодатчиків та пірометричних вимірів.

Для поля швидкостей руху реакційної маси на межі зі стінками ампули прийнято граничні умови:

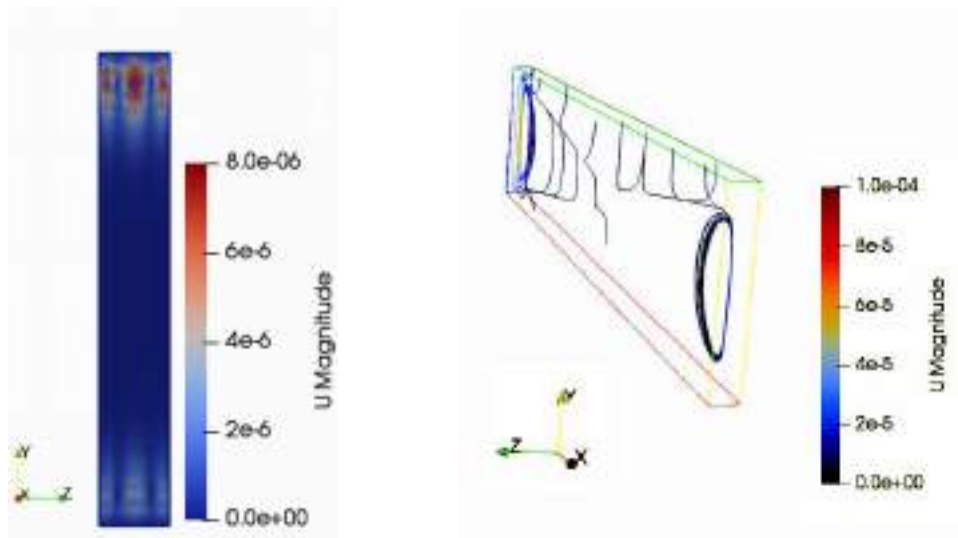
$$u_x = u_y = u_z = 0 \quad (3.3)$$

3.1.2. Візуалізація розрахунку моделі руху реакційної маси

У результаті проведених розрахунків були отримані візуальні картини течій у процесі полімеризації для ширини ампули 600 мм та 60 мм (Рис. 3.3). Перерізи вертикальні, огляд з торця ампули. Вектори показують напрямок потоку частинок, кольором магнітуда швидкості.



а)



б)

Рисунок 3.3. Обчислені схеми руху конвекційних потоків при різних об'ємах реакційної маси: а) 2000×400×600 мм, б) 2000×400×60 мм

Також було проведено розрахунок максимальної швидкості потоків реакційної маси для різної ширини ампули. Розрахунок проводився для ширини ампули 600 мм, 300 мм, 150 мм, 100 мм і 60 мм. Результати розрахунків представлені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Результати розрахунку швидкості руху конвекційних потоків реакційної маси стиролу.

Ширина ампули, мм	Швидкість руху конвекційних потоків реакційної маси стиролу, м/с
60	6×10^{-6}
100	$2,4 \times 10^{-5}$
150	$4,6 \times 10^{-5}$
300	$8,3 \times 10^{-5}$
600	1×10^{-4}

Також результати відображені у вигляді графіка (Рис. 3.4).

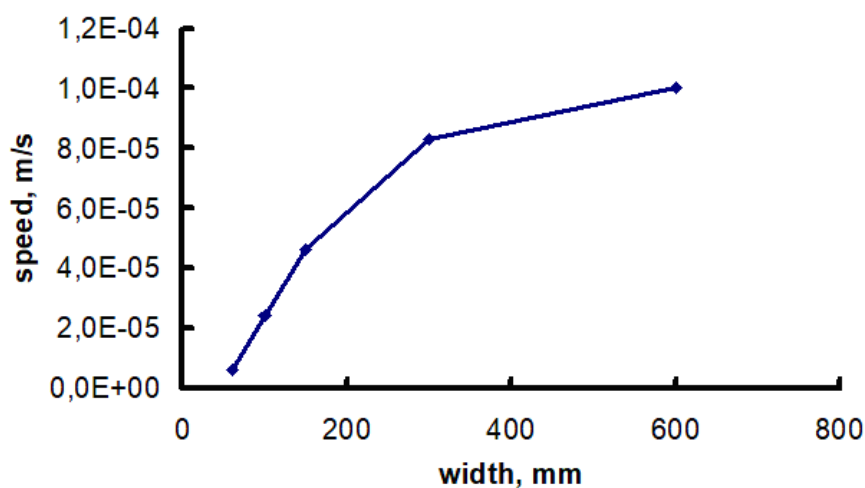


Рисунок 3.4. Залежність розрахованої швидкості руху конвекційних потоків реакційної маси стиролу від ширини ампули.

Як видно з графіка (Рис. 3.4) максимальні швидкості руху реакційної маси різко падають при зменшенні ширини ампули до $60 \div 100$ мм. Результат математичного моделювання показав, що при ширині ампули 600 мм основна реакційна маса має швидкість потоків, близька до максимальних значень і дорівнює приблизно 1×10^{-4} м/с (рис. 3.3а). При ширині алюмінієвої ампули 60 мм основний об'єм реакційної маси має швидкість потоків близьку до нульових значень. І лише в окремих місцях швидкість руху може досягати значень приблизно 6×10^{-6} м/с (рис. 3.3б), що на два порядки менше, ніж у випадку ампули шириною 600 мм.

3.2 Вивчення впливу умов отримання пластмасових сцинтиляторів на їх оптичну рівномірність та сцинтиляційні характеристики

Для визначення характеру руху конвекційних потоків та утворення свілей при полімеризації в масі було проведено модельні експерименти. Для цього був виготовлений блок полістиролу розміром $600 \times 400 \times 2000$ мм. Для проведення полімеризації використовувалася ємність у вигляді алюмінієвої ампули [1] розміром $600 \times 2300 \times 2000$ мм. Після попереднього розігріву до 80 °С у вузлах розчинення стирол вивантажувався в алюмінієву ампулу. Режими полімеризації представлено на Рис. 3.5. Як видно з графіка, після заливання ампули, проводилося нагрівання стиролу до 165 °С зі швидкістю 5 °С/год. Після кипіння стиролу проводилася витримка при 165 °С протягом 48 годин. Далі проводилося охолодження маси до кімнатної температури зі швидкістю $0,75$ °С/годину [90, 91]. Температура реакційної маси контролювалася двома термопарами, встановленими на торцях алюмінієвої ампули.

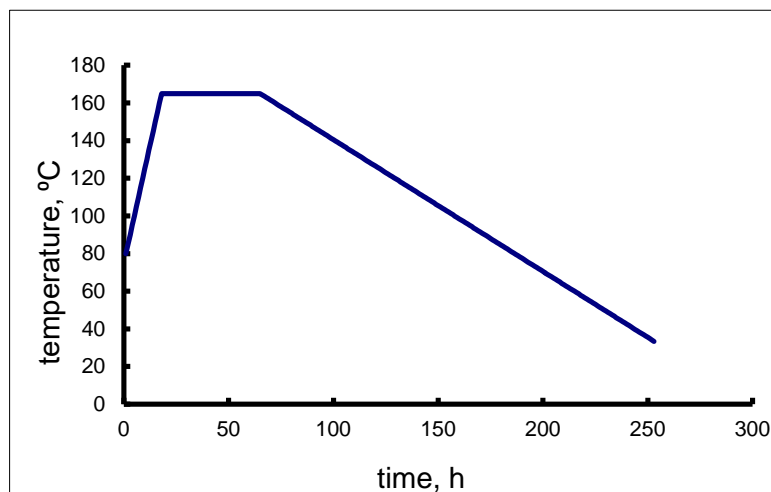


Рисунок 3.5. Температурний графік полімеризації стиролу.

3.2.1. Візуалізація конвекційних потоків

Для візуалізації конвекційних потоків у реакційній масі в процесі полімеризації на стадії кипіння модельний експеримент проведено з доступом кисню з навколишнього повітря. При високих температурах проведення полімеризації відбувається часткове окислення стиролу з утворенням забарвлених продуктів окислення [1]. Це забарвлення як своєрідний контраст дозволяє візуалізувати області реакційної маси з різною густиною, які утворюються на межі конвекційних комірок. Области з різною густиною мають різний коефіцієнт заломлення, і саме цей факт обумовлює виникнення таких неоднорідностей оптичних властивостей, які проявляються у вигляді свілей.

Спроба візуалізації конвекційних потоків за рахунок забарвлення блоку продуктами окислення дала цілком позитивний результат. Зображення забарвленого блоку полімеру отриманого в ампулі шириною 600 мм наведено на Рис. 3.6а. З рисунку видно, що характер розподілу нерівномірностей у блоці, які проявило забарвлення, має закономірний характер течі, як показано на схемах Рис. 3.6б та досить точно відповідає характеру руху конвекційних потоків розрахованих згідно моделі (Рис. 3.3а).

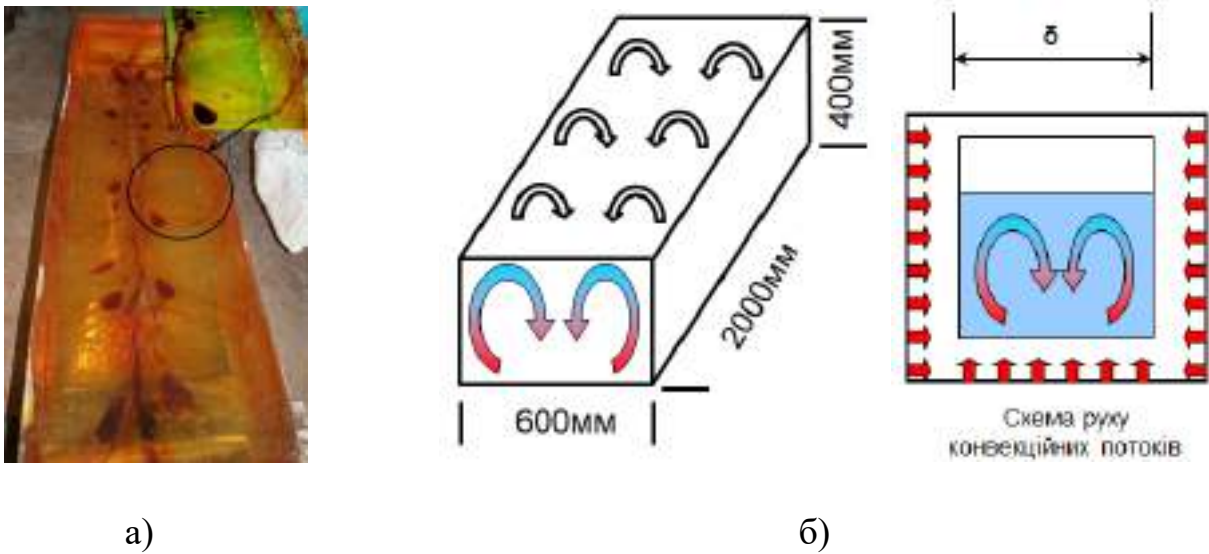


Рисунок 3.6. Забарвлений блок ПС на основі полістиролу а) ширина ампули 600 мм в присутності кисню у ампулі, б) візуальна схема руху конвекційних потоків в ампулі

3.2.2. Оцінка оптичної неоднорідності сцинтилятора

Наступні експерименти були проведені у стандартних умовах без доступу кисню. Був виготовлений стандартний блок шириною 600 мм та довжиною 2000 мм. Стандартний блок показаний на Рис. 3.7а. Також були виготовлені блоки в ампулі шириною 60 мм. Виготовлені блоки зі зменшеною шириною показані на Рис. 3.7б.

Для порівняння однорідності оптичних характеристик були отримані зразки ПС в ампулах шириною 600 мм і 60 мм. Склад отриманих зразків був еквівалентним складу стандартного сцинтилятора UPS-923А. Режими полімеризації були такими ж, як описано вище.

З блоків отриманих у ампулах різного розміру були виготовлені пластмасові сцинтилятори прямокутної форми розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм та циліндри розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм.



а)

б)

Рисунок 3.7. Блок ПС на основі полістиролу а) ширина ампули 600 мм, стандартні умови полімеризації, б) ширина ампули 60 мм, стандартні умови полімеризації.

Далі було проведено тестування на свільність.

У подальшому у цієї роботі було запропоновано оцінювати свільність за допомогою тіньового метода [93, 94] за категорією від 1 до 5 згідно ISO 10110-4 [94]. Зразок, якій оцінюється, розташовується між лампою з рівномірним освітленням та екраном. Схематично принцип оцінювання свільності показано на рисунку 3.8.

За рисунком, якій зображений на екрані (Screen) (Рис.3.8), оцінюється категорія свільності зразка. Для кращої візуалізації на екрані була розташована чорно-біла сітка. Розмір комірки сітки приблизно 10×10 мм, товщина лінії сітки 1 мм. Огляд проводився з протилежної від сітки сторони сцинтилятора.

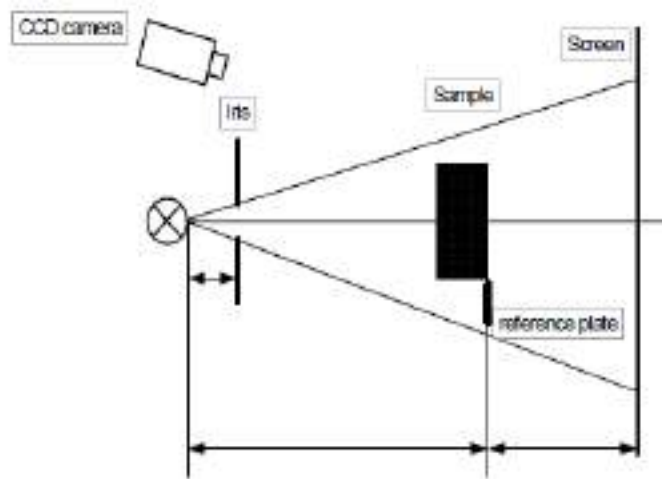
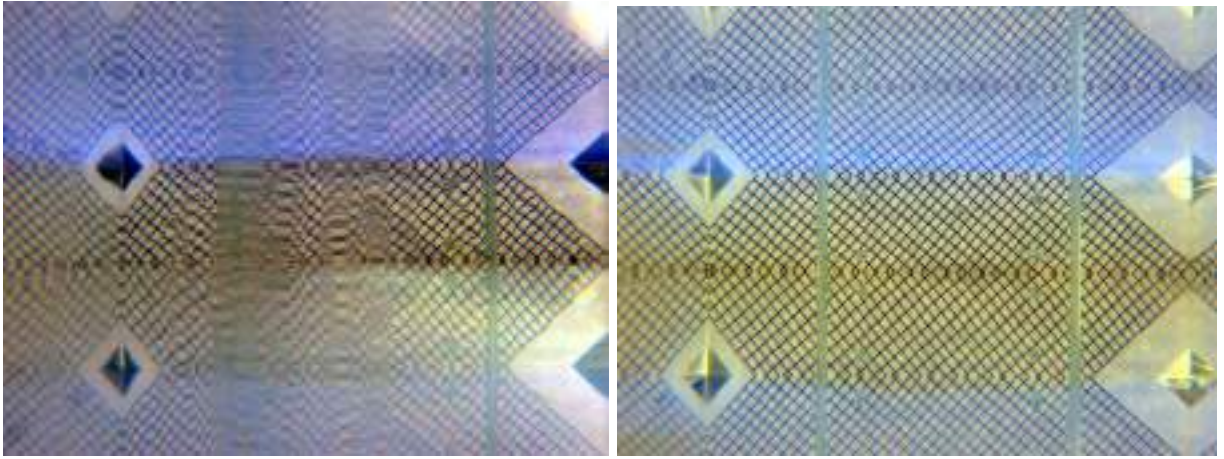


Рисунок 3.8. Схема тіньового методу визначення свілей.

Візуальне визначення наявності свілей показано на рисунках 3.9 та 3.10. На Рис. 3.9а можна спостерігати суттєве викривлення ліній тестової сітки при спостереженні крізь товщу ПС вздовж великої осі (1000 мм) зразка отриманого в ампулі шириною 600 мм. Таке спотворення зображення може відноситися, до свілей категорії 1 [94]. Тобто в даному випадку інтенсивні конвекційні потоки призвели до створення областей в об'ємі сцинтилятора з різними фізико-хімічними властивостями (такими як густина) і, як наслідок, до великої оптичної нерівномірності. Саме ця нерівномірність і проявляється у вигляді свілей і викривляє потік світла, що проходить через товщу матеріалу. На Рис. 3.9б зображено зразок отриманий в ампулі шириною 60 мм і на ньому можна спостерігати відсутність будь-якого викривлення тестової сітки. Таке зображення може відноситися до 5 категорії згідно ISO 10110-4 [94]. Цей факт свідчить на користь того, що пригнічення конвекційних потоків на стадії полімеризації дозволяє отримати матеріал з рівномірними оптичними властивостями.

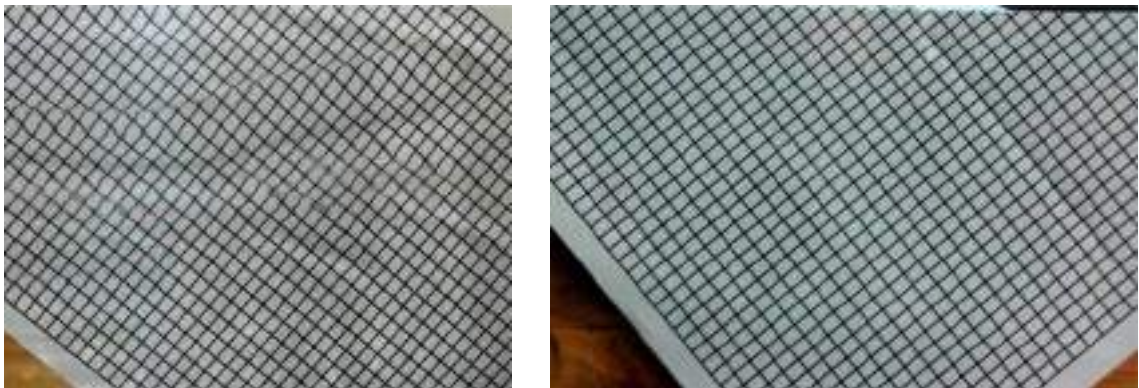
Аналогічну картину можна спостерігати і при огляді зразків ПС крізь товщу матеріалу вздовж малої осі зразка (50 мм). На Рис. 3.10а чітко видно викривлення тестової сітки в той час як на Рис. 3.10б викривлення відсутні.



а)

б)

Рисунок 3.9. Контроль свільності на тлі чорно-білої сітки. Огляд уздовж довжини сцинтиляційної пластини розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм:
 а) сцинтилятор отриманий в ампулі шириною 600 мм (зі свілями категорії 1),
 б) сцинтилятор отриманий в ампулі шириною 60 мм (без свілей категорії 5)



а)

б)

Рисунок 3.10. Контроль свільності на тлі чорно-білої сітки. Огляд через товщину сцинтиляційної пластини розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм а) сцинтилятор отриманий в ампулі шириною 600 мм (зі свілями), б) сцинтилятор отриманий в ампулі шириною 60 мм (без свілей).

3.2.3. Порівняння сцинтиляційних характеристик

Для сцинтиляторів розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм проводилося порівняння мінімальної активності, що детектується (MDA) [92] (тестування проводилося при опроміненні джерелом ^{241}Am), технічної довжини ослаблення TAL. Вимірювання TAL проводилося за допомогою джерела Cs^{137} . Також проводилося порівняння відносного світлового виходу. Вимірювання проводилися з використанням джерела ^{137}Cs , поміщеного в коліматор. Джерело розташовувалося на відстані 20 см від переднього та заднього торців циліндричного сцинтилятора. Як фотоприймач використовувався ФЕП R1306 виробництва Hamamatsu. Відбивач PTFE. Схема вимірів наведена на схемі (Рис. 3.11).

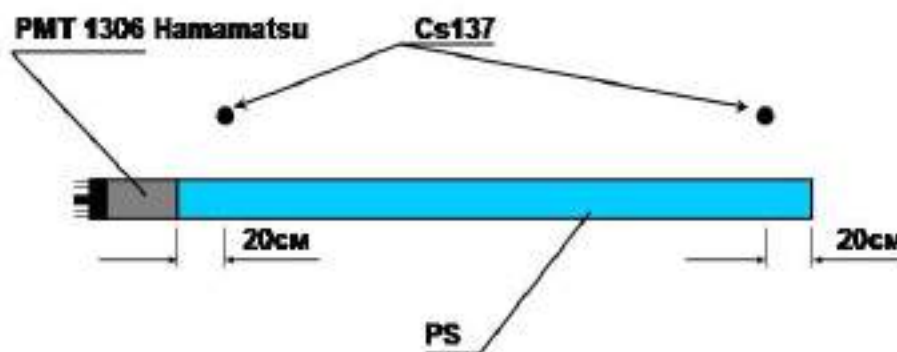


Рисунок 3.11. Схема вимірювання відносного світлового виходу циліндрів $\varnothing 50 \times 1000$ мм. Відбивач PTFE.

До певного періоду часу пластмасові сцинтилятори розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм виготовлялися за стандартною технологією шляхом полімеризації стиролу в масі в алюмінієвих ампулах шириною 600 мм. Далі в рамках цієї роботи була застосована технологія полімеризації в ампулах шириною близько 60 мм.

Статистичне порівняння значень мінімальної активності, що детектується для сцинтиляторів розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм, які були виготовлені за стандартною технологією та які були виготовлені у вузьких ампулах показані на графіках (рисунки 3.12 і 3.13). Вимірювання MDA проводилося при опроміненні джерелами іонізуючого випромінювання ^{241}Am та ^{137}Cs . Як видно на графіках, після застосування технології полімеризації в ампулах шириною близько 60 мм, при опроміненні сцинтиляторів розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм джерелом ^{241}Am та ^{137}Cs MDA знизилося приблизно на $30 \div 35\%$ у порівнянні зі стандартною технологією в алюмінієвих ампулах шириною 600мм.

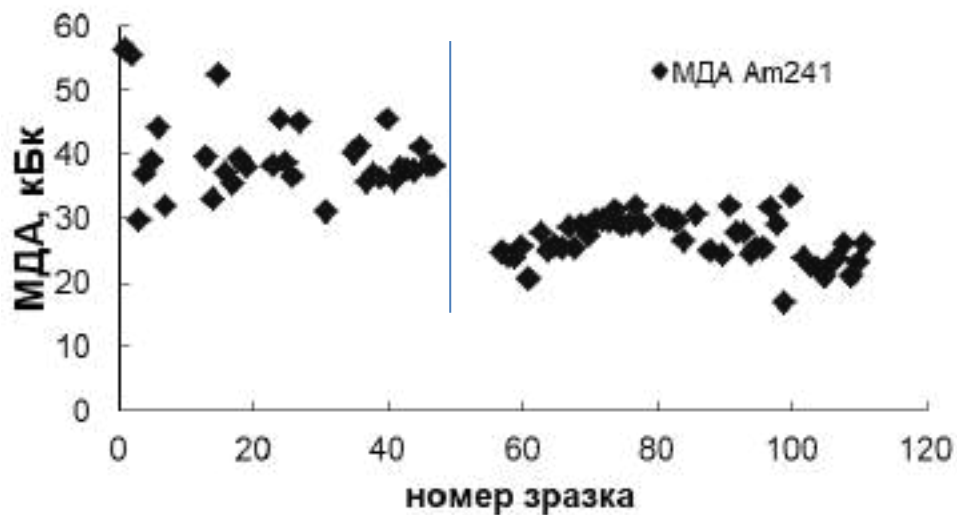


Рисунок 3.12. Статистика вимірювань MDA сцинтиляторів розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм при опроміненні джерелом ^{241}Am .

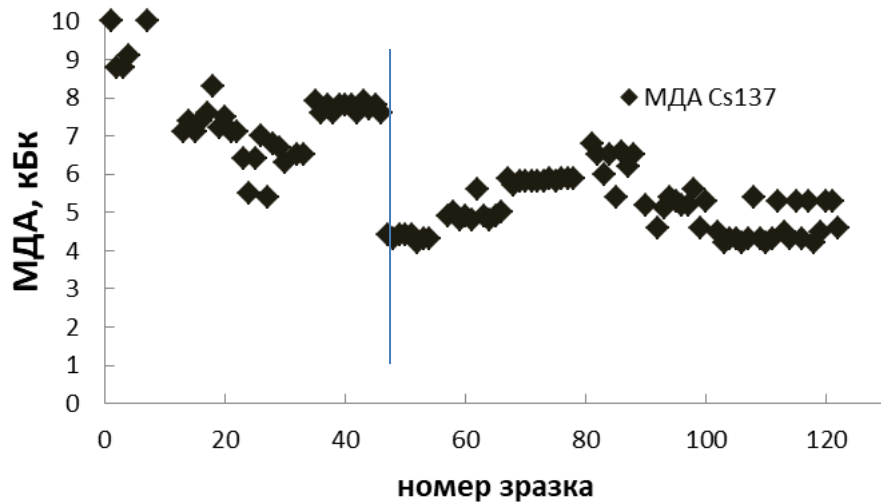


Рисунок 3.13. Статистика вимірювань МДА сцинтиляторів розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм при опроміненні джерелом ^{137}Cs .

Порівняльні характеристики пластмасових сцинтиляторів розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм занесені до Таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Порівняльні характеристики циліндрів із сцинтиляційного полістиролу розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм зі свілями та без свілей.

	Зі свілями	Без свілей
Розмір сцинтилятора	$\varnothing 50 \times 1000$	$\varnothing 50 \times 1000$
TAL	175	198 ÷ 230
МДА (^{241}Am , 50 cm center), pps-kBq	246	126

Як видно з порівняльної таблиці 3.2 TAL сцинтиляторів на основі полістиролу без свілей краще на 10 ÷ 25 % ніж зі свілями. Мінімальна активність, що детектується, для сцинтиляторів розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм при опроміненні джерелом ^{241}Am краще в 2 рази без свілей ніж з оптичними дефектами у вигляді свілей.

Порівняльний спектр вимірювань світлового виходу циліндрів розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм при опроміненні джерелом ^{137}Cs показаний на рисунку 3.14. На рисунку 3.14а показано амплітудні спектри при розташуванні джерела випромінювання на відстані 20 см від переднього торця циліндричного зразка сцинтилятора. У випадку коли джерело випромінювання знаходиться біля торця зразка ПС ближчого до фотоелектронного помножувача, інтенсивність сцинтиляційного сигналу не дуже відрізняється для сцинтиляторів зі свілями та без свілей. Але при розміщенні джерела випромінювання на відстані 20 см від заднього (дальнього відносно ФЕП) торця циліндричного сцинтилятора (Рис. 3.14б) відносний світловий вихід відрізняється суттєво.

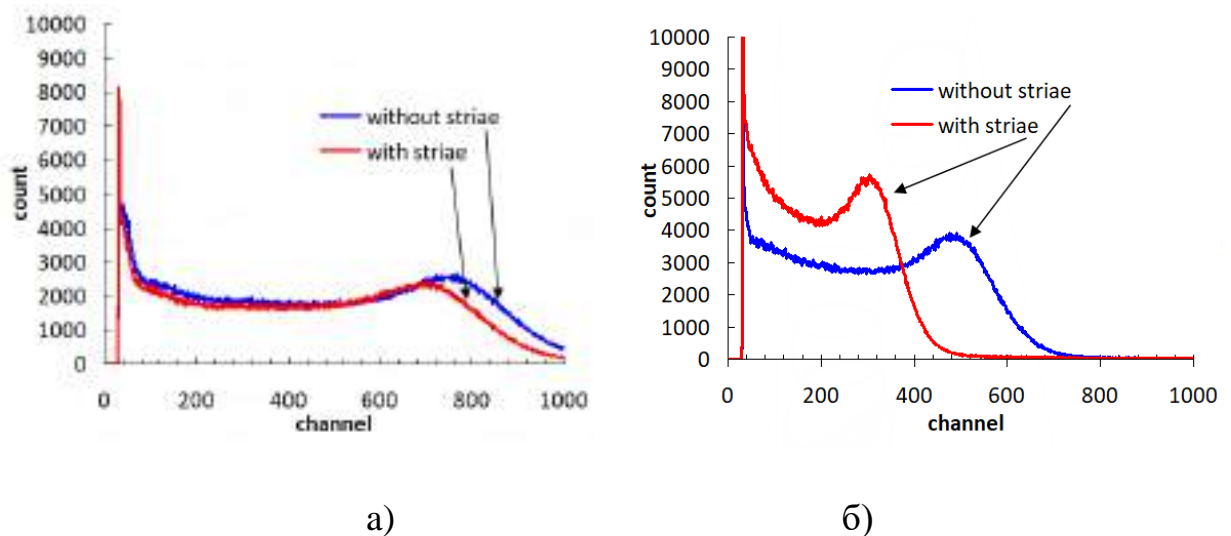


Рисунок 3.14. Сцинтиляційні амплітудні спектри циліндрів $\varnothing 50 \times 1000$ мм. а) джерело 200 мм від ближчого до ФЕП, б) джерело 200 мм від торця протилежного до ФЕП. Відбивач РТФЕ.

Відносний світловий вихід при розташуванні джерела випромінювання біля далекого торця від ФЕП для циліндра без свілей краще приблизно в 1,5 рази, ніж для циліндра зі свілями.

Також на Рисунку 3.15 показано промінь лазера, який проходить скрізь сцинтилятор без відхилень.



Рисунок 3.15. Промінь лазера, який проходить скрізь сцинтилятор без оптичних дефектів у вигляді свілей.

Висновки до розділу 3

1. Досліджено та порівняно характеристики пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, що виготовлені з блоків, які отримані полімеризацією в масі в ампулах різної ширини.

2. Промодельовано і досліджено передбачуваний характер конвекційного перебігу реакційної маси стиролу при різній ширині ампули для полімеризації в масі. Визначено оптимальний розмір ширини ампули, який дорівнює $60 \div 100$ мм.

3. Запропоновано метод порівняльного візуального визначення свільності у сцинтиляторах великих розмірів.

4. Показано, що ТАС пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм без свілей краще на $10 \div 25$ % ніж при наявності свілей. Мінімальна активність, що детектується, при опроміненні

джерелом ^{241}Am краще вдвічі. Також показано, що світловий вихід при розташуванні джерела біля далекого торця від ФЕП для циліндра без свілей розміром $\text{Ø}50 \times 1000$ мм краще приблизно в 1,5 рази, ніж для циліндра зі свілями. Статистично показано покращення MDA сцинтиляторів розміром $50 \times 250 \times 1000$ мм при опроміненні джерелами ^{241}Am та ^{137}Cs приблизно на $30 \div 35 \%$ у порівнянні з сцинтиляторами, які мають оптичні дефекти у вигляді свілей.

Головні висновки, отримані в розділі 3, опубліковані в роботах [1, 6, 9].

РОЗДІЛ 4.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДНОРІДНОСТІ СПАДУ СВІТЛОВОГО СИГНАЛУ ВЗДОВЖ ВЕЛИКОГАБАРИТНИХ ПЛАСТМАСОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ

Окрім оптичних дефектів у вигляді свілей у об'ємі сцинтилятора, які були розглянуті у попередній главі, одним із важливих факторів, що впливають на якість реєстрації частинок, є чистота вихідної сировини, що застосовується для виготовлення сцинтиляторів. Особливе значення чистота сировини має для великогабаритних та довгомірних виробів.

Огляд якості сировини промислових партій різних виробників показує, що для покращення стабільності якості пластмасового сцинтилятора необхідне додаткове очищення активатора ПС – *n*-Терфенілу, який входить до складу полімерної композиції в кількості 2 мас.%. Попередньо, для визначення якості *n*-Терфенілу різних виробників були проведені фізико-хімічні дослідження зразків *n*-Терфенілу.

Слід повторити, що важливою вимогою до ПС при їх використанні є вимога високої прозорості та однорідність збору світла. Особливо це важливо в калориметрії при вимірюванні енергії частинок адронної зливи, що проходить через широкі смуги ПС(довжиною до 5 м). Також для вирішення таких завдань, як визначення рівня розплаву [96] однією з необхідних вимог є однорідність спаду світлового сигналу вздовж довгомірного сцинтилятора.

Природно, що тільки при дуже високій прозорості такого довгомірного сцинтилятора, та гарної однорідності світлозбору можна досягти високої енергетичної роздільної здатності детектора. Також в експериментах з нейтрино використовуються пластмасові сцинтилятори, які потребують високу однорідність та роздільну здатність.

Таким чином, причиною зниження прозорості та однорідності світлозбору існуючих ПС є, по-перше, оптична абсорбція, по-друге, різного

роду центри, що розсіюють (структурні дефекти, включення, пористість і т.п.), що виникають в процесі отримання ПС, а також внутрішніх напружень, що виникають у процесі полімеризації стиролу в масі.

4.1. Вплив чистоти *n*-Терфенілу

4.1.1. Оцінка якості *n*-Терфенілу методом мас-спектрометрії та газової хроматографії.

Попередньо, для виготовлення контрольних зразків пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу було проведено визначення якості *n*-Терфенілу різних виробників. Були проведені фізико-хімічні дослідження зразків р-ТР методом мас-спектрометрії та газової хроматографії.

Нижче у таблицях 4.1 та 4.2 показані параметри мас-селективного детектора та газового хроматографа.

Таблиця 4.1. Параметри мас-селективного детектора

Параметр	Значення параметра
Температура джерела іонів	280 °С
Температура інтерфейсної лінії	280 °С
Детектування по іонам	Сканування в діапазоні масових чисел 45 ÷ 500

Таблиця 4.2. Параметри газового хроматографа

Параметр	Значення параметра
Об'єм введеної проби	1 мкл
Режим	Без поділу потоку
Газ носій	Гелій
Швидкість потоку газу-носія	1 см ³ /хв
Температура випарника	280 °С
Температурний режим	Початкова температура 100 °С

	Час витримки при 60 °С – 2 хв. Швидкість нагріву -10 °С/хв. Кінцева температура-280 °С Час витримки при 280 °С – 10 хв.
--	--

Дослідження проби: ідентифікацію речовини (p-TP) проводили порівнянням відповідного мас-спектру із стандартним спектром з електронної бібліотеки Nist 08.

Нижче на рисунках 4.1 – 4.5 представлені спектри фізико-хімічного дослідження зразків p-TP.

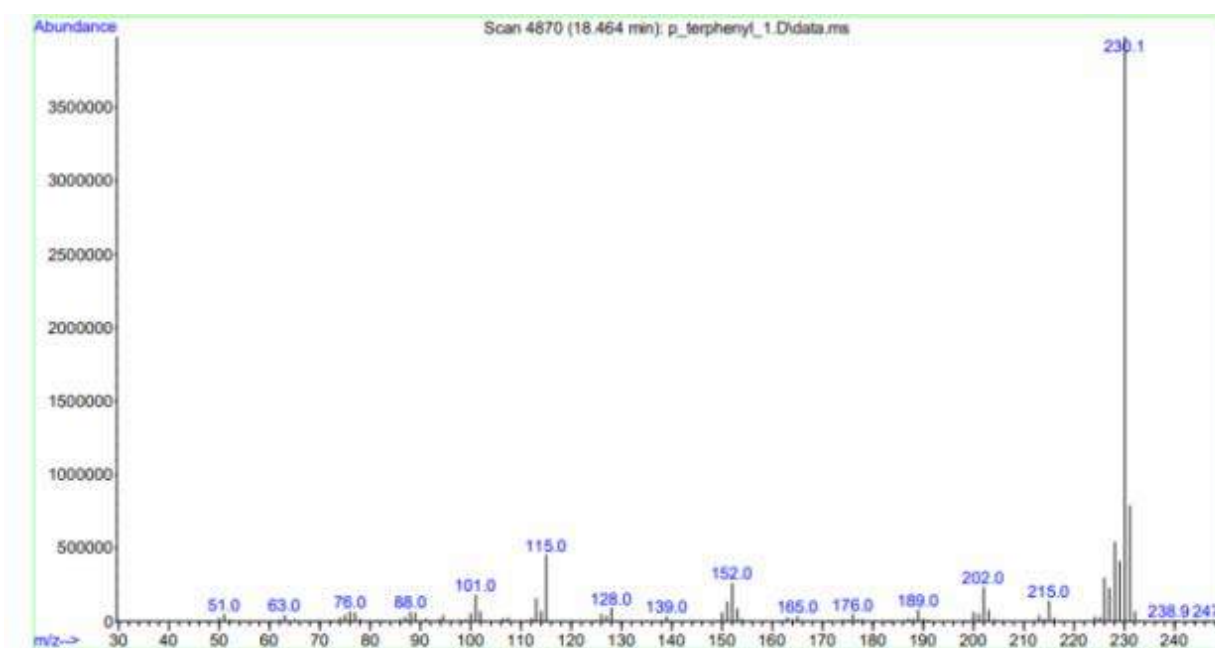


Рисунок 4.1. Хроматограма зразка 1 *n*-Терфенілу;

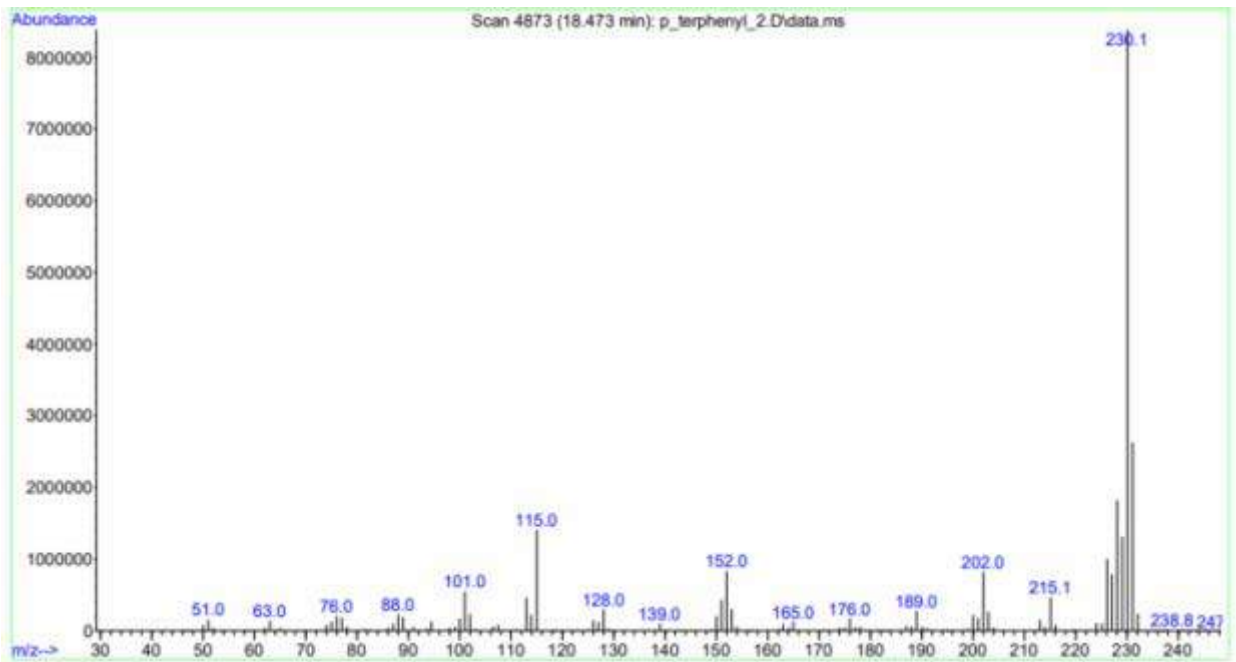


Рисунок 4.2. Хроматограма зразка 2 *p*-Терфенілу (партія №1)

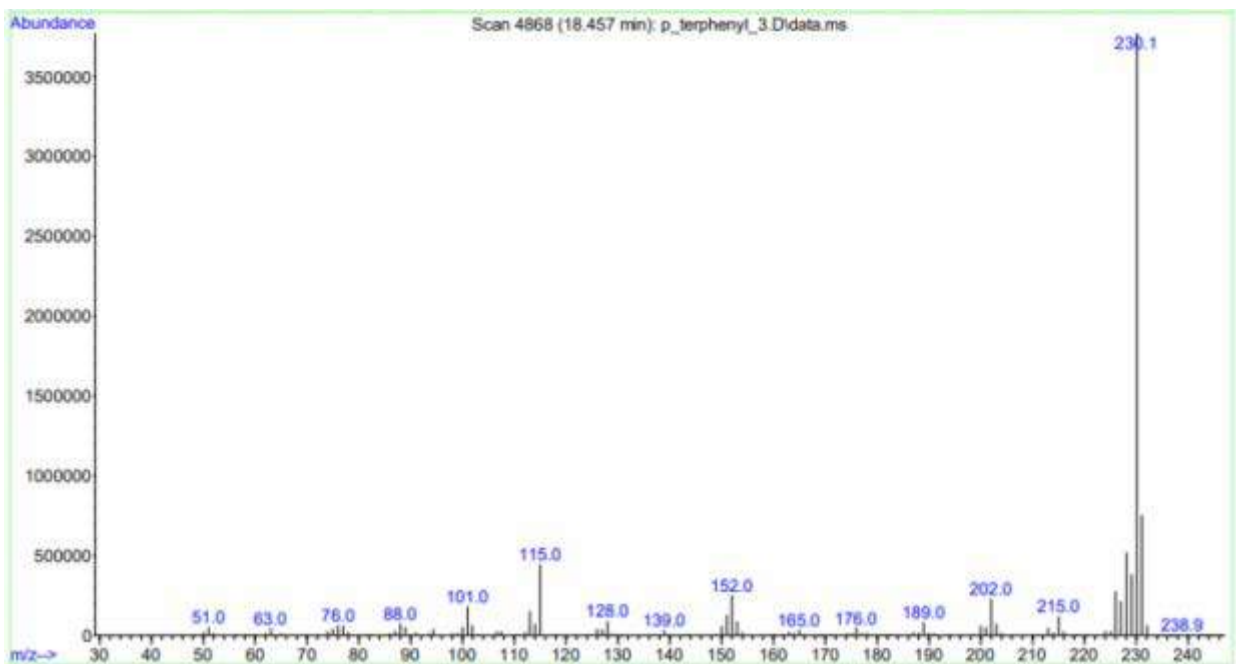
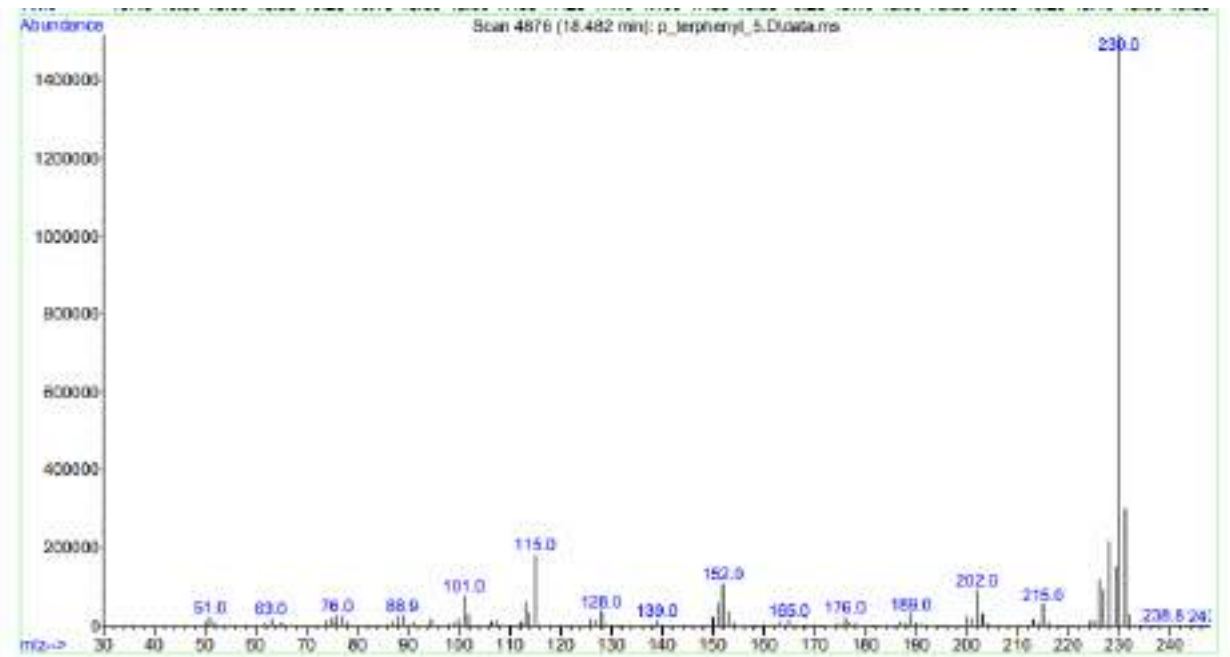
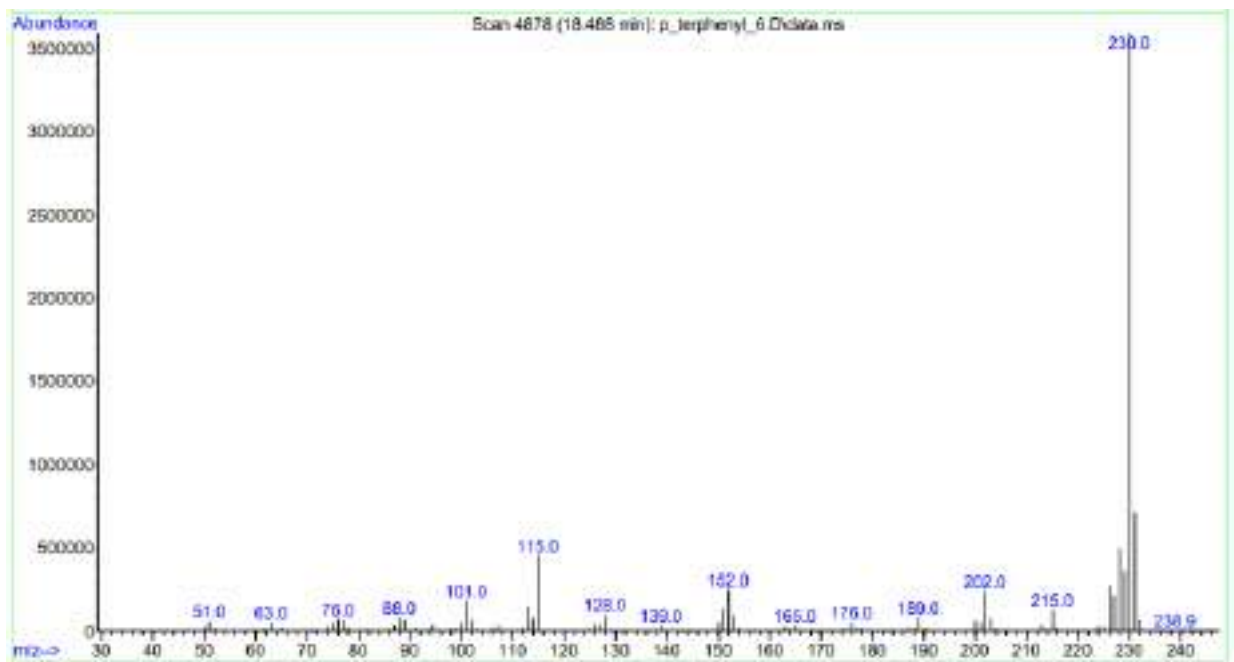


Рисунок 4.3. Хроматограма зразка 3 *p*-Терфенілу (партія №2)

Рисунок 4.4. Хроматограма зразка 4 *p*-ТерфенілуРисунок 4.5. Хроматограма зразка 5 *p*-Терфенілу

Дані про масовий вміст основної речовини у зразках *p*-Терфенілу показані у таблиці 4.3

Таблиця 4.3. Масовий вміст основної речовини у зразках *n*-Терфенілу різних виробників.

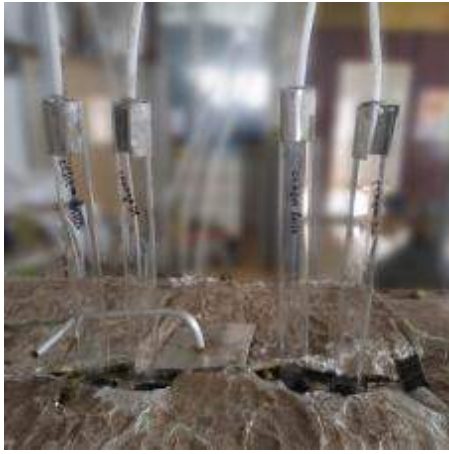
№ п/п	Найменування зразка	Заявлений вміст основної речовини, мас. %	Вміст основної речовини встановлений хроматографією, мас. %
1	Зразок 1	99,9	99,79
2	Зразок 2 (партія №1).	99,9	94,02
3	Зразок 3 (партія №2).	99,9	93,86
4	Зразок 4	99,0	97,17
5	Зразок 5	99,0	99,57

Як видно з таблиці, показники якості заявлені виробником відрізняються від показників встановлених за допомогою хроматографії при відповідному контролі. Можливо це пов'язано з різними методиками оцінки якості у виробників, та хроматографічним методом оцінки якості.

4.1.2. Перевірка якості *n*-Терфенілу за допомогою сцинтиляційних вимірювань.

Після перевірки якості *n*-Терфенілу хроматографічним методом були виготовлені контрольні зразки сцинтиляторів діаметром 30 мм та довжиною 130 мм. Виготовлення зразків проводилося у лабораторному полімеризаторі як було сказано у п. 2.1.6. У скляні ампули наливали стирол з однієї партії. Додавали 0,02 мас.% РОРОР у кожену ампулу теж з однієї партії та 2 мас.% р-ТР з різних партій, які були перевірені на хроматографі.

Ампули встановлені у лабораторний полімеризатор показані на рисунку 4.6.



а)



б)

Рисунок 4.6. а) Ампули, встановлені у лабораторний полімеризатор.

б) ампули після полімеризації

Як видно на рисунку 4.6, у встановлених скляних ампулах зверху розміщені трубки для подачі аргону. Ті частини самих ампул, які знаходяться поза зоною внутрішньої частини камери нагріву, виконують роль зворотних холодильників для запобігання інтенсивного випаровування стиролу під час кипіння реакційної маси.

Контрольні зразки після обробки поверхні показані на Рис. 4.7.



Рисунок 4.7. Контрольні зразки пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу після обробки поверхні

Після обробки поверхні контрольних зразків проводилося вимірювання сцинтиляційних характеристик (Рис. 4.8, Табл. 4.4) та прозорості (Рис. 4.9).

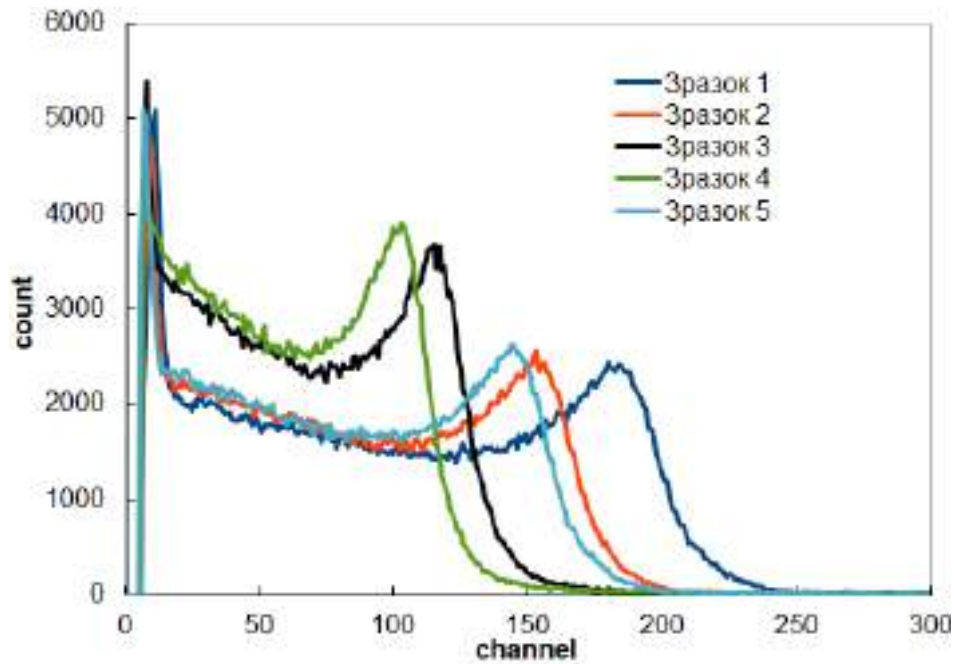


Рисунок 4.8. Амплітудно-сцинтиляційні спектри зразків ПС виготовлених з використанням *n*-Терфенілу різних виробників.

Джерело випромінювання – ^{137}Cs

Таблиця 4.4. Відносний світловий вихід зразків ПС виготовленими з використанням *n*-Терфенілу різних виробників

№п /п	Найменування зразка p-TP	Вміст p-TP встановлений хроматографією, мас.%	Відносний світловий вихід контрольних зразків ПС
1	Зразок 1	99,79	207
2	Зразок 2 (партія №1).	94,02	170
3	Зразок 3 (партія №2).	93,86	130
4	Зразок 4	97,17	116
5	Зразок 5	99,57	168

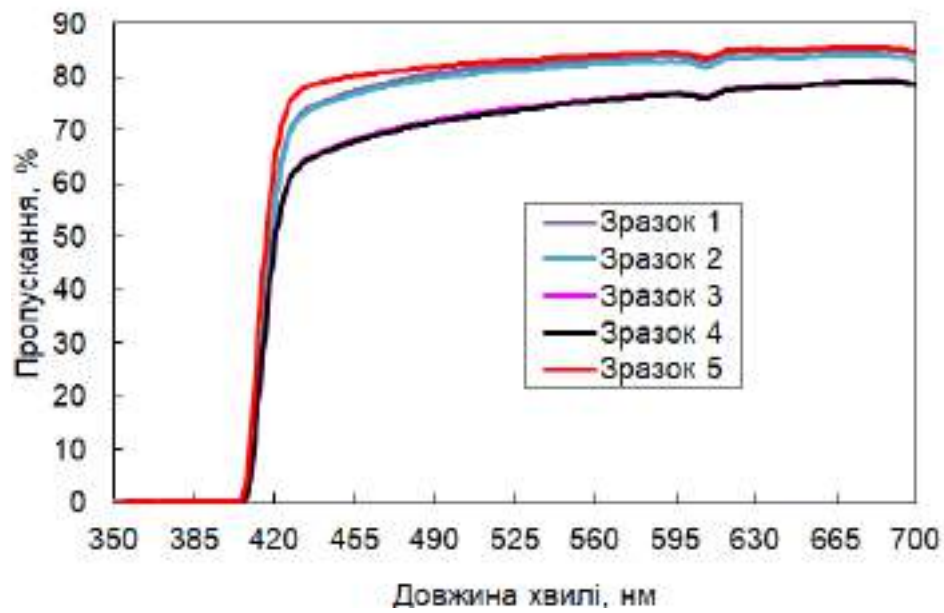


Рисунок 4.9. Спектри пропускання зразків ПС, виготовлених із використанням *n*-Терфенілу різних виробників.

4.1.3. Перевірка якості *n*-Терфенілу шляхом плавлення.

У цій роботі було запропоновано спосіб перевірки якості *n*-Терфенілу шляхом плавлення контрольного зразка в скляній ампулі.

Для оцінки критерію запропоновано проводити контроль кольоровості розплаву *n*-Терфенілу за платино-кобальтовою Pt-Co шкалою [97]. Ця шкала (Рис. 4.10) застосовується з метою оцінки кольоровості рідини від світлого до темно-бурштинового. Такий спосіб контролю дозволяє оцінити якість *n*-Терфенілу, як кажуть «на місці».



Рисунок 4.10. Платино-кобальтова шкала Хайзена.

Виготовлення контрольних плавів (Рис. 4.11) показало наявність відтінку, каламутності контрольних зразків розплавів, а також наявність осаду в деяких зразках.

Таким чином, одним із критеріїв відбору сировини може бути оцінка кольоровості плаву контрольних партій *n*-Терфенілу.

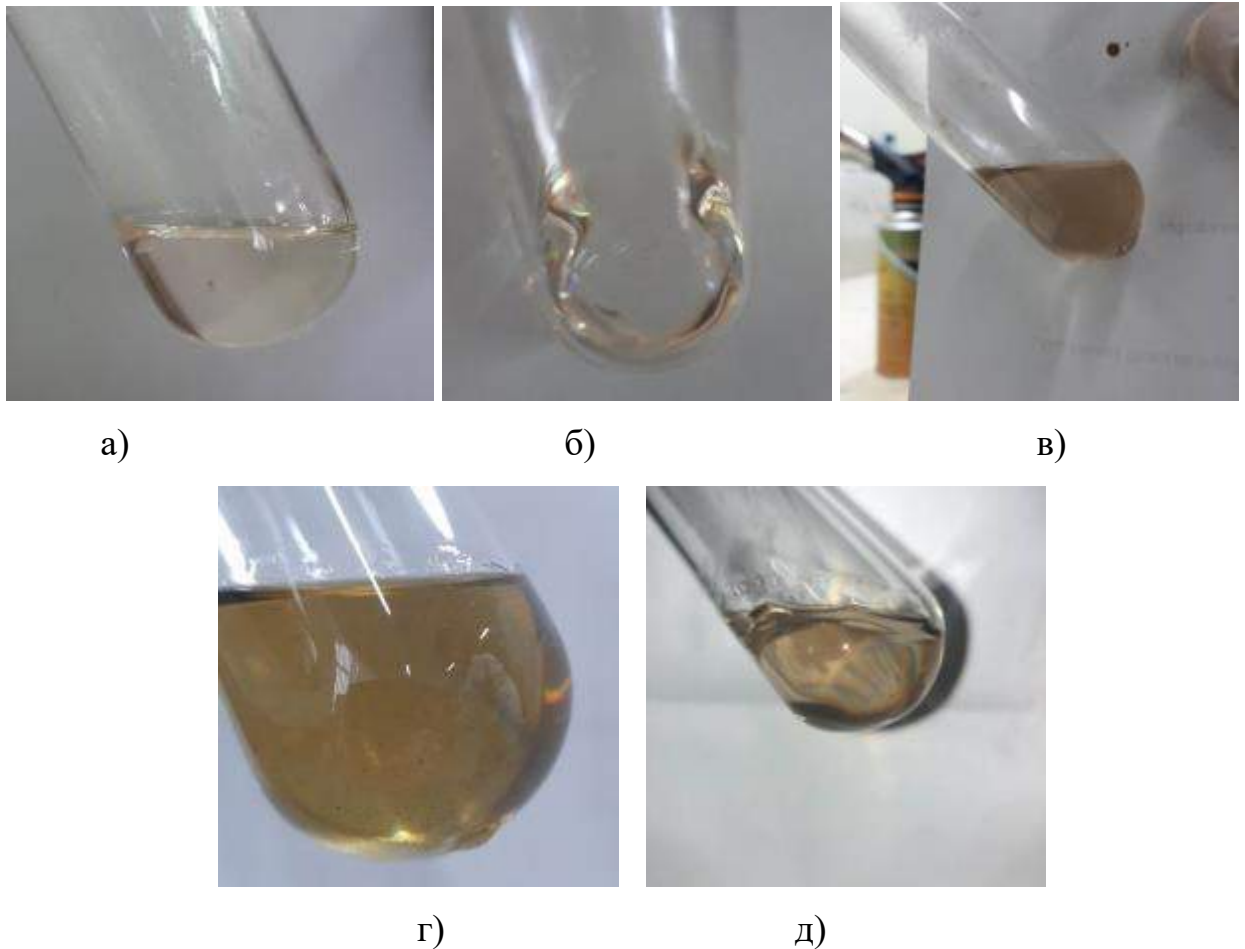


Рисунок 4.11. Зовнішній вигляд плавів *n*-Терфенілу різних виробників:

- а) зразок 1; б) зразок 2 (партія №1);
в) зразок 3 (партія №2); г) зразок 4; д) зразок 5.

Якщо порівняти кольоровість плавів з різних партій зразків з *n*-Терфенілу з кривими вимірювання відносного світлового виходу і кривими прозорості, то можна говорити про закономірність, що спостерігається. Отже,

можна сказати, різні партії *n*-Терфенілу мають різний домішковий склад, що впливає на кольоровість розплаву контрольних зразків.

Таким чином, виникає необхідність доочищення *n*-Терфенілу.

4.2. Перекристалізація *n*-Терфенілу

Існує безліч методів очищення речовин, такі як перекристалізація, сублімація, перегонка або дистиляція.

Перекристалізація – це метод очищення, який ґрунтується на використанні залежності розчинності речовин від температури. Зазвичай перекристалізація зводиться до розчинення речовини в підбраному розчиннику при одній температурі і потім осадженні кристалічної речовини за іншої температури, коли розчин стає перенасиченим.

Сублімація та десублімація – це безпосереднє перетворення твердої речовини в пар (зазвичай, при нагріванні) минаючи рідкий стан. Надалі пара конденсується у кристали на охолодженій поверхні. Лікування проводять при температурі нижче температури плавлення речовини. Здібністю до сублімації зазвичай мають тверді речовини з молекулярною структурою (йод, нафталін, нашатир, бензойна кислота). Очищення методом сублімації стає можливим у тому випадку, коли домішки не виганяються. Сублімація – це досить тривалий процес, у зв'язку з цим його зазвичай використовують для очищення невеликої кількості речовини.

Перегонка або дистиляція – це метод очищення, який ґрунтується на перетворенні рідини на пару та з подальшою конденсацією пари на рідину. Цей метод зазвичай використовують для відокремлення рідини від розчинених у ній твердих речовин або інших нелетючих домішок. За допомогою цього методу неможливо розділити компоненти з близькими здібностями до пароутворення.

Таким чином, перекристалізація це досить простий і один із найефективніших методів очищення твердих сполук. Як розчинник для

перекристалізації *n*-Терфенілу використовувався трихлоретилен. Трихлоретилен було обрано, тому що р-ТР у ньому має гарну розчинність, він має відносно невелику температуру кипіння, що полегшує його регенерацію, та є негорючою рідиною.

Зразки різних партій *n*-Терфенілу проходили доочищення на лінії перекристалізації.

Хроматографія зразків *n*-Терфенілу після доочищення перекристалізацією (Рис. 4.12) показала значне підвищення вмісту основної речовини (Табл. 4.5), що свідчить про ефективність обраного методу очищення сировини.

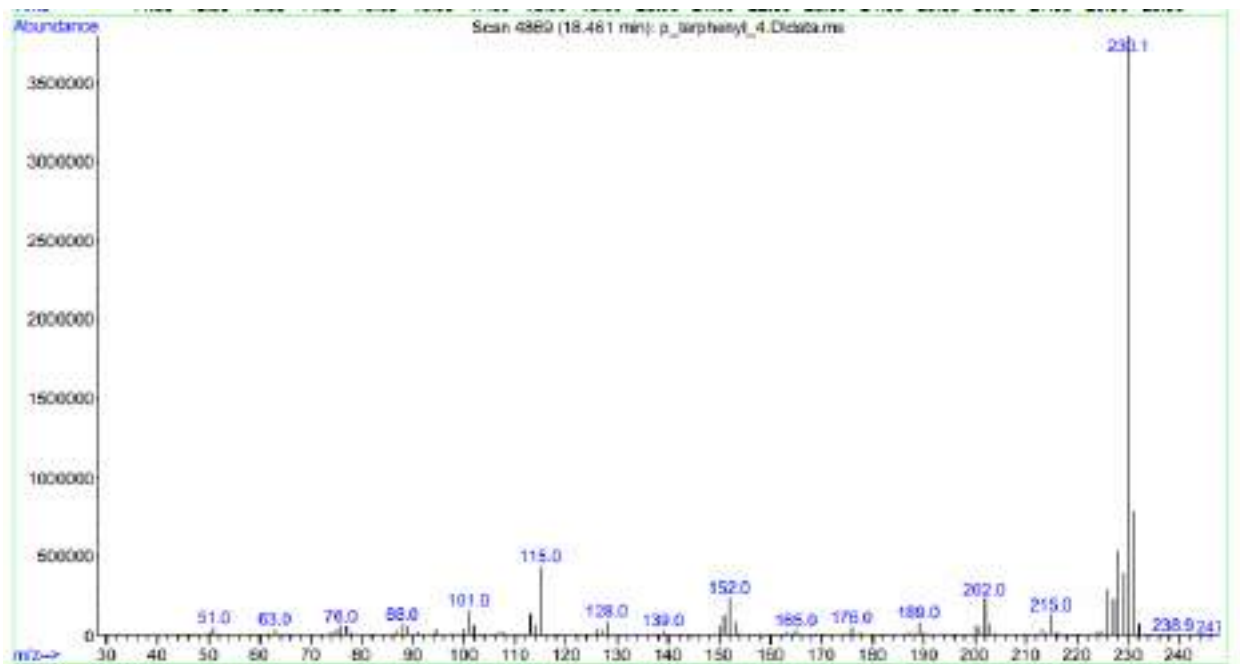


Рисунок 4.12. Хроматограма зразка *n*-Терфенілу після перекристалізації з трихлоретилену.

Таблиця 4.5. Масовий вміст основної речовини у зразках *n*-Терфенілу різних виробників до і після перекристалізації з трихлоретилену.

№ п/п	Найменування зразка	Вміст основної речовини до перекристалізації, мас. %	Вміст основної речовини після перекристалізації, мас. %
1	Зразок 1	99,79	99,95
2	Зразок 2 (партія №1).	94,02	99,91
3	Зразок 3 (партія №2).	93,86	99,89
4	Зразок 4	97,17	99,93
5	Зразок 5	99,57	99,96

Після доочищення *n*-Терфенілу всі зразки проходили тестування шляхом плавлення в боросилікатній ампулі. Після перекристалізації в трихлоретилені відзначено відсутність відтінку у контрольних плавів та відсутність осаду. Після перекристалізації плав виглядає як показано на рисунку 4.13.



Рисунок 4.13. Зовнішній вигляд плаву *n*-Терфенілу після додаткової перекристалізації з трихлоретилену.

Після додаткової перекристалізації *n*-Терфенілу з трихлоретилену були виготовлені стандартні зразки порівняння пластмасового сцинтилятора для вимірювання сцинтиляційних характеристик.

У якості зразків для тестування були виготовлені полістирольні пластмасові сцинтилятори діаметром 30 мм і довжиною 130 мм з вмістом *n*-Терфенілу 2 мас.% та РОРОР 0,02 мас.%. Виготовлення зразків здійснювалося у скляних ампулах у лабораторному полімеризаторі. На рисунку 4.14 та таблиці 4.6 показано результати вимірювання світлового виходу зразків ПС отриманих з використанням *n*-Терфенілу очищеного перекристалізацією.

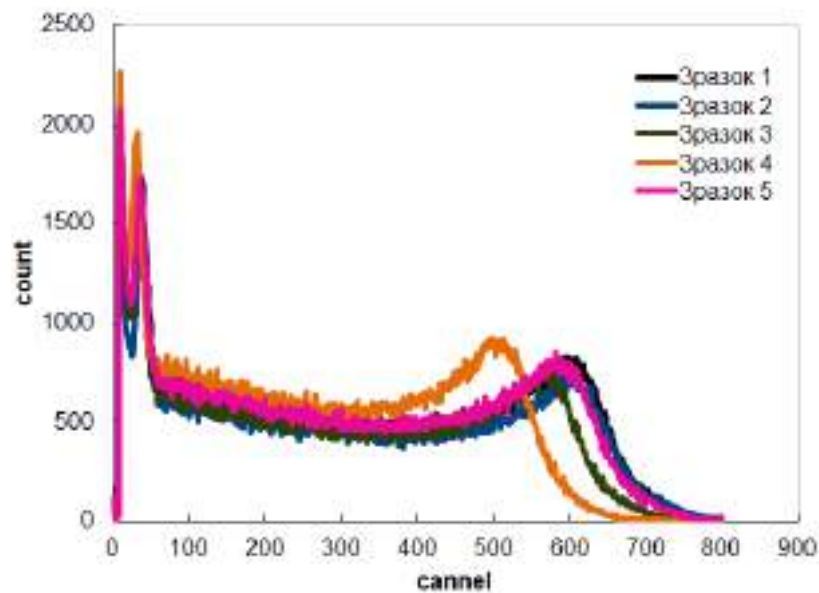


Рисунок 4.14. Амплітудні спектри зразків ПС виготовлених з використанням *n*-Терфенілу очищеного перекристалізацією з трихлоретилену. Джерело випромінювання – ^{137}Cs

Так само, на рисунку 4.15 показані спектри вимірювання пропускання зразків ПС виготовленими з використанням доочищеного *n*-Терфенілу порівняно із зразками без доочищення.

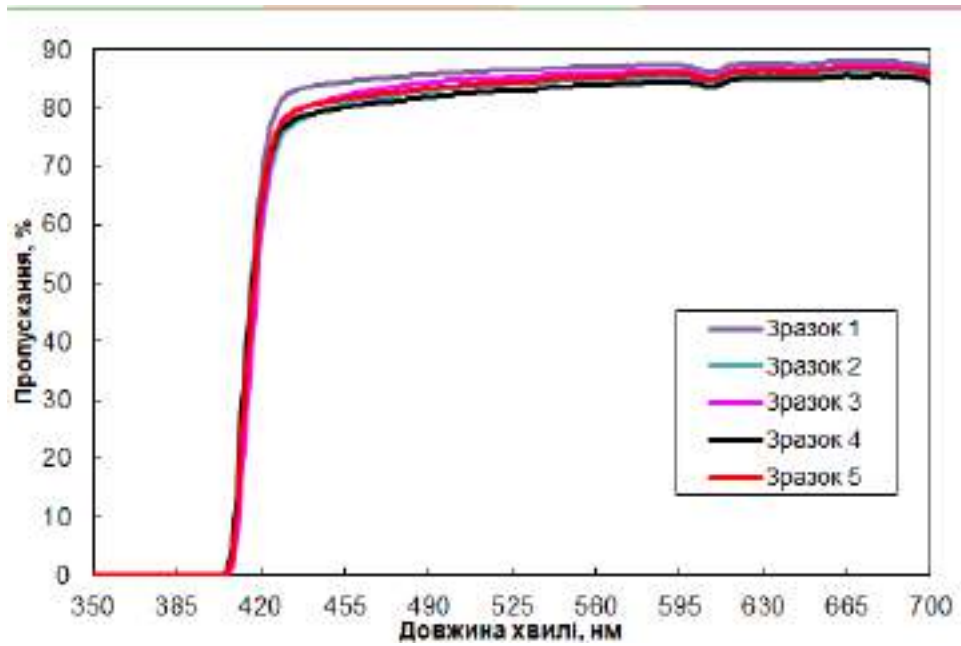


Рисунок 4.15. Спектри пропускання зразків ПС виготовлених з використанням доочищеного *n*-Терфенілу.

Таблиця 4.6. Відносний світловий вихід зразків ПС виготовленими з використанням *n*-Терфенілу різних виробників

№п /п	Найменування зразка <i>n</i> -Терфенілу	Відносний світловий вихід/кольоровість розплаву контрольних зразків ПС з неочищеним <i>n</i> -Терфенілом	Відносний світловий вихід/кольоровість розплаву контрольних зразків ПС з очищеним <i>n</i> -Терфенілом
1	Зразок 1	207 / 50	655 / 0
2	Зразок 2 (партія №1).	170 / 120	645 / 0
3	Зразок 3 (партія №2).	130 / 250	615 / 0
4	Зразок 4	116 / 300	557 / 0
5	Зразок 5	168 / 150	640 / 0

Як видно з Рис. 4.14 та Таблиці 4.6 спостерігається кореляція між кольоровістю розплавів вихідного *n*-Терфенілу, пропусканням та значенням

відносного світлового виходу зразків пластмасових сцинтиляторів з великим співвідношенням поперечного перерізу до довжини.

Таким чином визначення кольоровості плаву може бути використано, як експрес-метод оцінки якості *n*-Терфенілу при вхідному контролі сировини і експрес-метод оцінки якості партій сировини після доочищення *n*-Терфенілу.

4.3. Визначення рівномірності відносного світлового виходу довгомірного сцинтилятора

Як було зазначено раніше, прозорість та однорідність збору світла це важливі параметри, які впливають на якість вихідного сигналу у таких системах, як датчики вимірювання рівня розплаву та у калориметрії. При обчисленні рівномірності згасання сигналу, довгомірних сцинтиляторів розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм, можна спостерігати неоднорідність падіння відносного світлового виходу вздовж його довжини до 18 % при переміщенні джерела випромінювання вздовж зразка сцинтилятора. Схема розташування джерела випромінювання показано на рисунку 4.16.

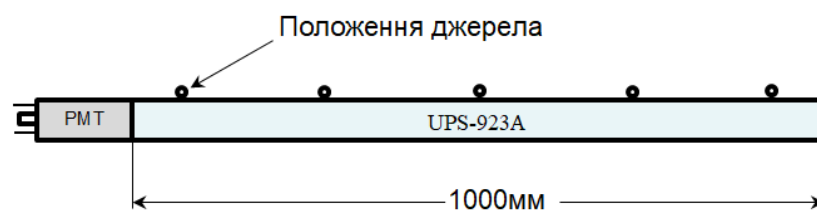


Рисунок 4.16. Схема вимірювання неоднорідності падіння відносного світлового виходу вздовж зразка сцинтилятора розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм.

При вимірюванні використовувалось джерело іонізуючого випромінювання ^{137}Cs . У якості фотоприймача використовувався ФЕП R1307 виробник Hamamatsu. Світловідбивач Тувек. Оптичний контакт між ФЕП та сцинтилятором – імерсійна рідина.

4.4. Визначення локальної неоднорідності сцинтилятора

Для визначення локальної неоднорідності відносного світлового виходу з довгомірного сцинтилятора з різних частин сцинтилятора розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм були вирізані зразки розміром $10 \times 10 \times 10$ мм. Зразки шліфувались та полірувались до оптичної прозорості з усіх сторін (рис. 4.17) У якості відбивача використовувався дифузний відбивач на основі РТФЕ.

У якості фотоприймача ФЕП Hamamatsu R1306. Відносний світловий вихід вимірювався на сцинтиляційному спектрометрі з використанням джерела іонізуючого випромінювання ^{137}Cs . Зразки сцинтиляторів встановлювали безпосередньо на поверхню фотокатоду ФЕП. Оптичний контакт забезпечувався за допомогою імерсійної рідини. Відносний світловий вихід визначали за положенням максимуму піку амплітудного сцинтиляційного спектру.



Рисунок 4.17. Сцинтилятор розміром $10 \times 10 \times 10$ мм для тестування однорідності.

Неоднорідність відносного світлового виходу обчислювалась за формулою (4.1).

$$\Delta C = \frac{C_{max} - C_{min}}{C_{avg}} \times 100\% \quad (4.1)$$

Для вимірювання неоднорідності відносного світлового виходу було використано 3 сцинтилятори. Всього було виготовлено по 5 зразків з різних частин кожного сцинтилятора (Табл. 4.7).

Таблиця 4.7. Відносний світловий вихід зразків сцинтиляторів розміром 10×10×10мм.

	Відносний світловий вихід , %		
	Сцинтилятор 1	Сцинтилятор 2	Сцинтилятор 3
Зразок 1.	100	99	99,8
Зразок 2.	99,5	100	97,7
Зразок 3.	95,2	98,7	96,2
Зразок 4.	96,4	95,5	100
Зразок 5.	95,7	99,1	94,3
$\Delta C, \%$	4,93	4,57	5,84

Для кожного сцинтилятора контрольний зразок з максимальним відносним світловим виходом приймався за 100 %. Відносний світловий вихід решти 4 зразків розраховувався відносно зразка з максимальним світловим виходом.

Як видно з Таблиці 4.7 неоднорідність зразків сцинтиляторів розміром 10×10×10 мм складає близько 5 ÷ 6 %, що обумовлено більшою мірою похибкою вимірювань та пакування сцинтиляторів.

4.5. Визначення неоднорідності у складі сегментованого сцинтилятора.

Для визначення неоднорідності пластмасового сцинтилятора було виготовлено сегментований сцинтилятор. Запропонований дизайн дозволив не тільки провести обчислення локальної неоднорідності пластмасового сцинтилятора але і створити дизайн великогабаритного сцинтилятора з 3D-оптичною сегментацією для експериментів з нейтрино.

4.5.1. Дизайн сегментованого сцинтилятора.

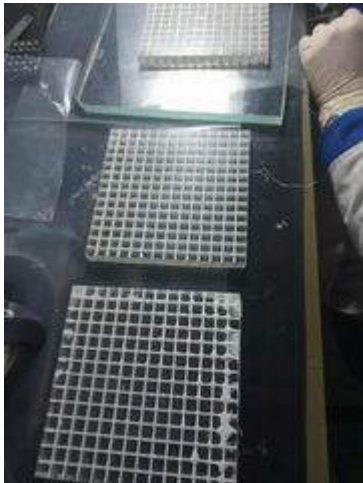
Щоб поліпшити роздільну здатність втрат енергії частинок, тривимірна сегментація сцинтилятора забезпечувалася оптичним відбивачем, так що сцинтиляційне світло поширювалося в межах одного об'єму сцинтилятора і уловлювалося волокнами зі зміщенням довжини хвилі (WLS). Слід зазначити, що сцинтилятор з оптичною сегментацією вимагає високої прозорості, щоб уникнути сильної кореляції між кількістю сцинтиляційних фотонів, захоплених волокнами WLS, і положенням і шляхом проходження частинок всередині активного об'єму, оскільки така кореляція спотворює спроби ідентифікації частинок.

Ідеальна конфігурація повинна складатися з тривимірної матриці великої кількості оптично ізольованих об'ємів, з'єднаних разом, щоб сформувати єдиний блок сцинтилятора. Така конструкція також буде механічно міцнішою, ніж кілька мільйонів незалежних кубів. Потенційно це може бути досягнуто за допомогою адитивного виробництва, коли матриця пластикових кубів сцинтиляційних друкується на 3D-принтері [95]. Однак необхідні додаткові дослідження та розробки, щоб зробити 3D-друк пластмасового сцинтилятора досить ефективним для створення великого детектора для реєстрації частинок.

Запропонований дизайн засновано на стандартній технології виробництва сцинтиляторів, такий як термоініційована полімеризація в масі, змінена для великих шарів склеєних і оптично ізольованих сцинтиляційних кубів. Такий варіант виготовлення закладає основу для побудови потужних тривимірних дрібнозернистих детекторів на основі пластмасових сцинтиляторів.

У цій роботі розглянуто пластмасовий сцинтилятор [99], що складається з полістиролу, легованого 2 мас.% *n*-Терфенілу і 0,05 мас.% PPOP. Блок сцинтилятора виготовлявся методом термоініційованої полімеризації [100]. Отриманий сцинтиляційний шар потім оброблявся на

верстаті з ЧПУ за технологією виготовлення масивів: нарізка пазів в 1 мм, що визначають матрицю кубів. Потім зазори заповнювалися відбиваючою епоксидною смолою. В результаті виходить матриця із склеєних між собою оптично ізолюваних кубів. Епоксидна смола забезпечує як механічну міцність, так і жорсткість тривимірної матриці, а також оптичну ізоляцію між кубами матриці. На Рисунку 4.18 показано прототип сегментованого сцинтилятора, як під час склеювання кубічних об'ємів, так і після завершення виготовлення. Він складається з жорсткого блоку із оптично ізолюваних кубиків ($14 \times 14 \times 3$), де кожен кубик виконаний з ребром 10 мм.



а)



б)

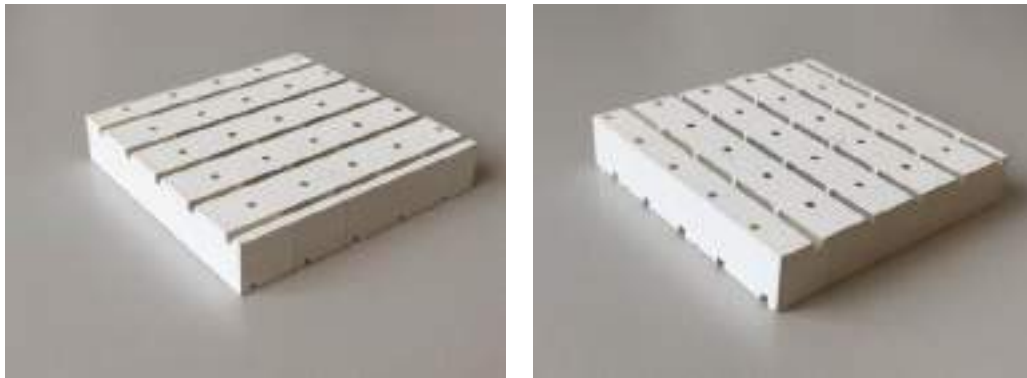
Рисунок 4.18. Прототип сегментованого сцинтилятора.

а) процес склеювання кількох сцинтиляційних кубиків у різні шари.

б) виготовлений об'єм сцинтилятора з $14 \times 14 \times 3$ оптично ізолюваних кубів, склеєних у єдиний суцільний блок.

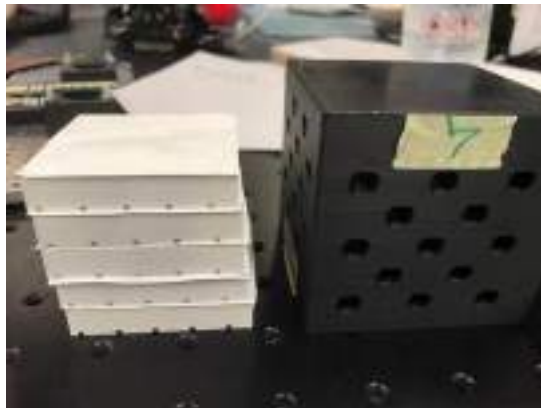
Описана вище процедура вперше дає можливість виробляти великі матриці дрібносегментованих об'ємів сцинтиляторів (до кількох тисяч), об'єднаних у єдиний жорсткий блок. Однак свердлити отвори завдовжки кілька сантиметрів і діаметром 1 мм технічно дуже складно. Тому була запропонована конструкція, що складається зі стопки кількох окремих шарів склеєних кубиків, так що немає необхідності свердлити довгі отвори. Три

ортогональні волокна WLS можна вставити через дві горизонтальні квадратні канавки (1,5×1,6 мм) та вертикальний отвір (діаметром 1,5 мм) (Рис. 4.19а,б). Допуски на положення отворів та канавок, розмір кубів та товщину відбивача знаходяться в межах 0,1 ÷ 0,2 мм. Між шарами містився білий лист світловідбивача типу Tyvek, щоб оптично ізолювати горизонтальні волокна (Рис. 4.19в).



а)

б)



в)

Рисунок 4.19. Фотографія шару склеєного куба 5×5×5 елементів. а) шар склеєного куба 5×5, вид зверху; б) шар склеєного куба 5×5 вид знизу; в) стопка із п'яти шарів клеєного куба.

Таку техніку можна легко масштабувати до шарів щонайменше 50×100 см². Фактично обмеження розмір шару склеєних кубиків задається розміром вихідного об'єму сцинтилятора і потужністю верстата з ЧПУ.

Далі був виготовлений прототип, що складається з п'яти шарів кубиків склеєних 5×5 (також показано на Рис. 4.19), що перемежувався тонкими білими листами світловідбивача типу Tyvek. Розмір пазу становив $1,6(\text{ширина}) \times 1,5(\text{глибина})$ мм, а його центр розташований на відстані 3 мм від краю.

4.5.2. Схема вимірювання сегментованого сцинтилятора.

Вимоги до характеристик пластмасового сегментованого сцинтилятора включають: високий світловий вихід сцинтиляції, високу прозорість, дрібну сегментацію (у поєднанні з оптичною ізоляцією), довготривалу стабільність і швидке отримання сцинтиляційного світла. Описана конструкція прототипу дозволяє легко зібрати безліч сегментованих об'єктів сцинтилятора в тривимірній матриці. Перевірка продуктивності матричного сцинтилятора прототипу оцінювалася за світловим виходом та ймовірністю міграції сцинтиляційного світла з одного кубічного об'єму до сусіднього (оптичні перехресні перешкоди) при використанні мюонів космічних променів. Можна передбачити, що низький світловий вихід впливатиме на роздільну здатність при втраті енергії частинок, вносячи великі флуктуації у вимірювання, а відносно великі перехресні перешкоди зменшуватимуть здатність детектора відстежувати та ускладнять дискримінацію треків сусідніх частинок. Це особливо вірно, якщо йдеться про високоіонізуючі частинки, такі як адрони низької енергії.

Для реєстрації сцинтиляційного світла, зміщення його в зелену смугу та передачі на багатопіксельні лічильники фотонів (MPPC) Hamamatsu S13360-1350CS використовували волокна Kuraray Y11 WLS з одинарною оболонкою [98] діаметром 1 мм. Довжина волокна WLS була приблизно 5 см, тому загасання світла незначне. Кількість фотоелектронів визначали після вимірювання коефіцієнта посилення MPPC, що визначається як кількість відліків АЦП до числа перетворення фотоелектронів. Активна область MPPC

(1.3×1.3 мм) була безпосередньо з'єднана з полірованим кінцем волокна WLS за допомогою чорних оптичних з'єднувачів, слідуючи конструкції, аналогічної як описано у роботі [102]. Невелика кількість м'якої чорної піни EPDM була поміщена усередину роз'єму, щоб притиснути MPPC до кінця волокна WLS та покращити оптичний контакт.

Після розміщення шарів сцинтилятора у світлонепроникний пластиковий темний ящик, волокна WLS вставлялися в пази шарів склеєного куба, а оптичні роз'єми фіксувалися в отворах на стінках темного ящика (з одностороннім зчитуванням). Потім конструкцію помістили в іншу темну коробку та накрили чорною тканиною. Щоб одержувати високу щільність каналів для кожного виду зчитування (розділених на 1 см), отвори обох сторін чорного ящика були зроблені в шаховому порядку, щоб забезпечити відстань між сусідніми оптичними роз'ємами 2 см. Результуюча установка показана на Рис. 4.20. Сигнал MPPC зчитується інтерфейсною платою CAEN DT5702 [103]. Усього для вимірювань був підготовлений пакет із трьох проміжних шарів. Шести каналів (два види) у кожному з трьох шарів було достатньо для запуску по мюонам космічних променів і отримання хорошої якості даних для оцінки, як світлового виходу, так і ймовірності перехресних перешкод.



Рисунок 4.20. Зовнішній вигляд установки, яка використовувалась для оцінки продуктивності сцинтиляційних шарів склеєних кубів.

4.5.3. Вимірювання світлового виходу сегментованого сцинтилятора.

Світловий вихід сегментованого сцинтилятора вимірювався з використанням мюонів космічних променів. Реєструвалися мюони, що входять тільки ортогонально через верхню площину матриці. Ці мюони вибиралися при двох попаданнях на кожен шар (по одному на шар) вище попередньо визначеного порога АЦП, щоб визначити координату XYZ космічної точки перетину. Поріг АЦП обраний таким чином, щоб звести до мінімуму збіги через фоновий шум, при цьому майже не відкидаючи мюони космічних променів, які проходять через очікуваний шар завтовшки 1 см. Приклад вибору космічного мюона показаний на Рис. 4.21.

Для аналізу даних використовували вертикальні мюони, тобто. ті, які перетинають три шари в тому самому горизонтальному положенні XY. Попадання, спричинене космічними променями, дає близько 2000 АЦП, тоді як поріг встановлено на 500 АЦП. Після відбору в аналізі розглядаються 2039 кандидатів у мюони з космічних променів гарної якості.

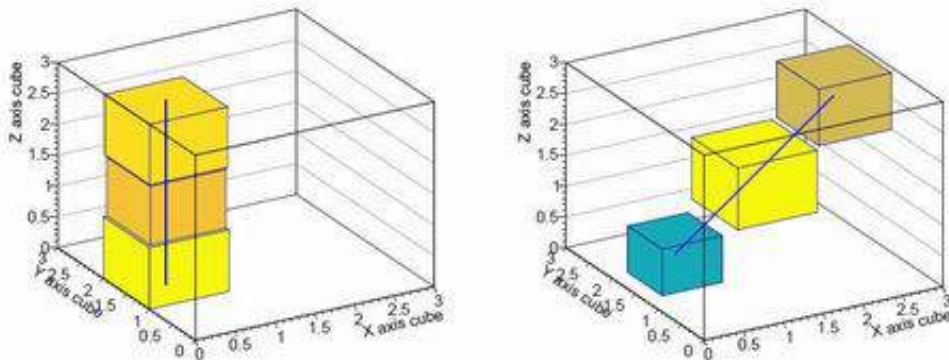


Рисунок 4.21. Два приклади відображення подій, що показують кандидатів у мюони космічних променів. Вісь Z орієнтована перпендикулярно поверхні Землі. Синя суцільна лінія показує траєкторію суміщеного треку. Лівий графік є прикладом події, що використовується в цьому експерименті (кандидат у вертикальні космічні промені).

Перед визначенням світлового виходу, для кожного каналу виконувалося віднімання п'єдесталу та корекція посилення. П'єдестал

встановлювався шляхом взяття середнього числа АЦП з подій, в яких немає попадань вище порога в каналі, що цікавить, або в будь-якому сусідньому каналі (щоб уникнути перехресних перешкод, що впливають на оцінку п'єдесталу). Виявлено, що типовий п'єдестал становив близько $100 \div 120$ АЦП із середньоквадратичним відхиленням $15 \div 30$ АЦП.

Коефіцієнт посилення кожного каналу визначалося як кількість відліків АЦП, що позначають виявлені фотоелектрони. Це визначалося з використанням даних спеціального калібрування, в яких матриця піддається впливу позитронів із джерела ^{90}Sr . Сцинтиляційне світло від електронів забезпечує дані високої інтенсивності фотоелектронів. Аналіз відліків АЦП для кожного каналу показує розділені піки фотоелектронів. Середня відстань між піками дає коефіцієнт посилення. Типові значення підсилення було визначено як 35-40 ADC на фотоелектрон.

Після того, як для кожного каналу знайдено посилення і п'єдестал, світловий вихід визначався шляхом взяття кожного ідентифікованого космічного удару, віднімання п'єдесталу з АЦП, що спостерігається, і подальшого застосування корекції посилення.

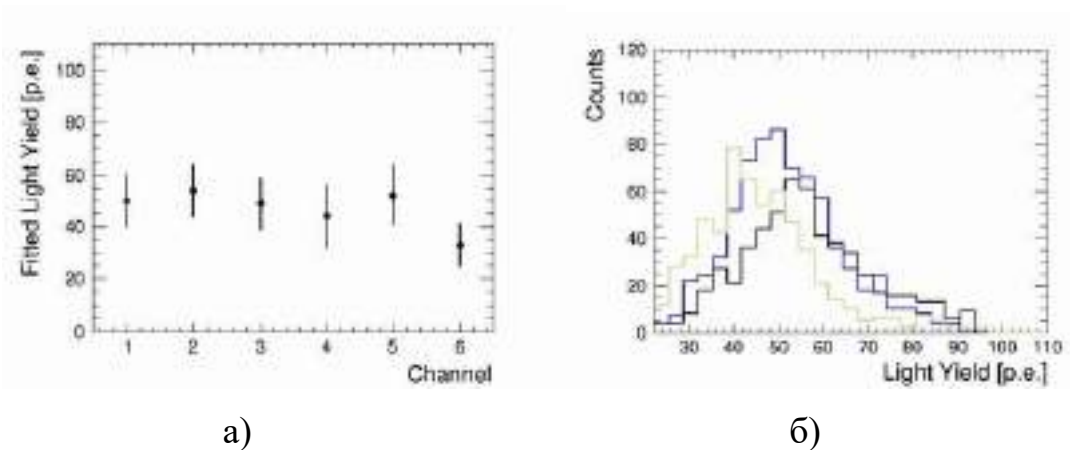


Рисунок 4.22. Розподіл світлового виходу сегментованого сцинтилятора.

а) результати апроксимації розподілу світлового виходу для шести каналів центрального шару; б) три приклади розподілу світлового виходу, які відповідають графіку на (а).

Хоча це можна зробити для всіх каналів, для каналів у верхньому і нижньому шарах мюон може лише частково входити або виходити через елемент сцинтилятора (в такий спосіб, що довжина шляху, пройденого в шарі, становить менше 1 см), тому для визначення світлового виходу використовувалося тільки шість каналів у центральному шарі. Розподіл світлового виходу вимірювався для кожного каналу, і виконувалася апроксимація за розподіленням Гаусу для визначення найбільш ймовірного значення і розкиду. Результати цього експерименту, разом із прикладами розподілу світлового виходу, показані на Рис. 4.22.

Результати апроксимації розподілу світлового виходу для шести каналів центрального шару зображено на рисунку 4.22а. Центральне значення показує середнє значення, а смуга помилок показує стандартне відхилення. Менше значення в останньому каналі, ймовірно, пов'язане з недосконалим з'єднанням волокна МРРС. Три приклади розподілу світлового виходу, які відповідають графіку, зображеному на Рис. 4.22а показують неоднорідність між каналами прототипу великогабаритного сегментованого сцинтилятора при реєстрації світла за допомогою волокон WLS.

4.5.4. Оптичні перехресні перешкоди.

Оптичні перехресні перешкоди всередині сцинтиляційного блоку вимірювалися з використанням мюонів, що вертикально рухаються відповідно до тих же процедур, які описані в розділі 4.6, також з використанням тільки центрального шару.

На Рис. 4.23 схематично показано, як вимірювалися перехресні перешкоди. Спочатку в кожному шарі вимірювався сцинтиляційний сигнал (з вирахуванням п'єдесталу і поправкою на підсилення) для треку, що спостерігається (позначається M_{tk}).

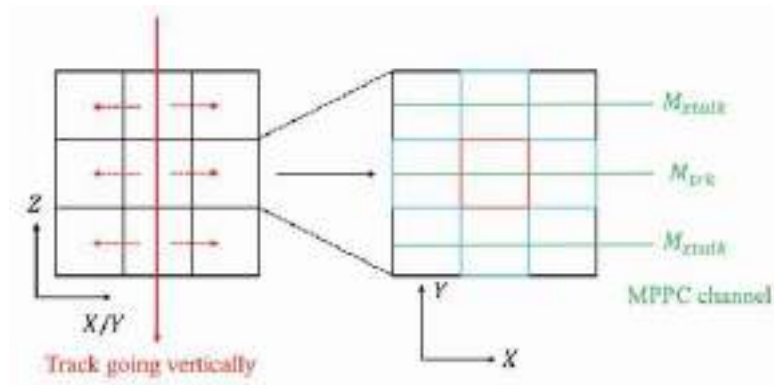


Рисунок 4.23. Ескіз, що ілюструє вимірювання оптичних перехресних перешкод вертикального космічного мюона, що проходить через матрицю.

Очікувалося, що перехресні перешкоди виникнуть у сусідніх елементах, сигнал яких вимірювався з використанням їх відповідних каналів (M_{xtalk}). Частка перехресних перешкод вимірювалася як M_{xtalk}/M_{trk} для кожного спостереження M_{xtalk} у шарі. Вимірювання частки перехресних перешкод повторювалися для великої кількості космічних треків. На Рисунку 4.23 кубики показані оптично ізольованими елементами. Перехресні перешкоди вимірювалися вздовж осі X або осі Y . Кубики з червоними межами показують, де проходить трек, і сусідні сині кубики, на які, як очікується, впливатимуть перехресні перешкоди. Зелені лінії показують, які елементи детектування яким каналам відповідають і який сигнал використовується для вимірювання світла від основної доріжки (M_{trk}), а який повинен записувати перехресні перешкоди (M_{xtalk}). Для кожного каналу виявлено, що перехресні перешкоди були настільки низькими, що неможливо було відрізнити від п'єдесталу. Після врахування систематичних ефектів та шуму в установці перехресні перешкоди не перевищили 2%.

У цій роботі вимірювання проводилися для невеликого зразку сцинтилятора. Але такий метод можна легко масштабувати принаймні для розміру до $50 \times 100 \text{ см}^2$, тобто одного блоку із 5000 оптично ізольованих кубів по 1 см^3 . Загалом метод, запропонований у цій роботі, розширює можливості виробництва та складання компактних сцинтиляційних детекторів, які складаються з дуже великої кількості оптично ізольованих тривимірних

об'ємів. Це, у свою чергу, дозволяє спростити масштабування дрібнозернистих сцинтиляційних детекторів для створення детекторів з великими масами та спростити виробництво детекторів з меншими тривимірними оптично ізольованими об'ємами.

Обчислення локальної неоднорідності, а також неоднорідність у складі сегментованого сцинтилятора показало низький рівень розкиду світлового виходу між локальними точками сцинтилятора.

4.6. Вплив внутрішніх напружень на однорідність відносного світлового виходу довгомірних сцинтиляторів

Однією з суттєвих причин виникнення неоднорідностей, які призводять до збільшення розсіювання і, як наслідок, до погіршення прозорості полімерного середовища ПС є внутрішні напруження всередині полімеру. Сам процес полімеризації супроводжується суттєвими змінами густини полімерного середовища внаслідок конвекційних потоків, температурних флуктуацій, усадки полімеру, створення глобул макромолекул. При цьому неоднорідності розподіляються за всім об'ємом сцинтилятора. Внутрішні напруження можуть викликати подвійне променезаломлення у прозорих матеріалах, особливо в кристалічних структурах. Це може призвести до поділу одного падаючого променя світла на два промені, що поширюються з різними швидкостями та напрямками. Такі ефекти можуть змінювати оптичні властивості матеріалу та впливати на його прозорість.

Величини внутрішніх напружень обчислювалися за допомогою полярископу ПКС-250М. Для оцінки величини внутрішніх напружень були виготовлені зразки розміром $10 \times 50 \times 300$ мм. Зразки попередньо були оброблені та відполіровані. Для оцінки впливу напружень на однорідність сцинтиляційних характеристик також було виготовлено низку довгомірних зразків розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм. Зразки $10 \times 50 \times 300$ мм та $\varnothing 50 \times 1000$ мм виготовлялись з однієї частини блочної заготовки.

Під час дослідження зразків ПС за допомогою полярископу в аналізаторі можна спостерігалось нерівномірне інтерференційне забарвлення (Рис. 4.24), яке свідчить про наявність значних внутрішніх напружень в матеріалі.

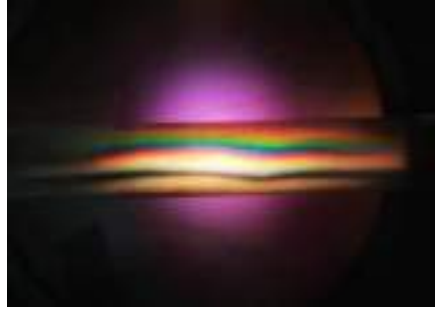


Рисунок 4.24. Зовнішній вигляд зразка ПС 10×50×300 мм у полярископі (після полімеризації).

Згідно з кольоровою таблицею полярископу, для кожного зразка було визначено максимальну різницю ходу та обчислено відповідно до (2.9, 2.10) значення максимального внутрішнього напруження в зразку ПС. Отримані дані наведені в Таблиці 4.8.

Таблиця 4.8. Різниця ходу та внутрішнє напруження в зразках ПС після стандартної полімеризації.

	До термообробки		
	1	2	3
Різниця ходу, нм	325	260	200
внутрішнє напруження, МПа	2,9	2,3	1,8

Отримані данні дають значення внутрішнього напруження порядку 1,8 ÷ 2,9 МПа. Це доволі суттєві значення на практиці проявляються у вигляді нерівномірності сцинтиляційних характеристик в об'ємі ПС. Так, якщо зразок ПС розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм встановити одним торцем безпосередньо на ФЕП і переміщувати джерело випромінювання вздовж

зразка, то при вимірюванні відносного світлового виходу ми повинні отримати чітку експоненційну залежність від відстані джерела до ФЕП. Але при наявності значних нерівномірностей в матеріалі реально виміряні показники відносного світлового виходу будуть значно відрізнятися від показників очікуваних згідно експоненціальної залежності. Ступінь нерівномірності характеристик ПС можна оцінити за допомогою цих відхилень від експоненти (2.6, 2.7, 2.8).

Для зразків $\varnothing 50 \times 1000$ мм після стандартної полімеризації був виміряний відносний світловий вихід при різній відстані джерела випромінювання від ФЕП вздовж зразка ПС. Отримані точки на графіку апроксимовані експоненціальною кривою (Рис. 4.25). На графіку можна спостерігати значне відхилення фактичних результатів від очікуваної залежності. Обчислене значення нерівномірності склало $\Delta C = 18\%$.

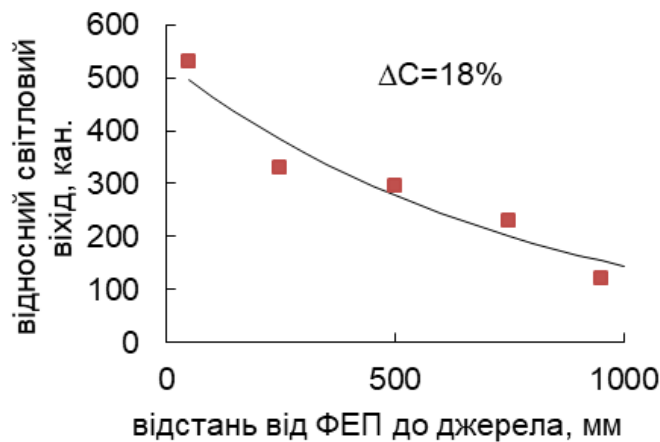


Рисунок 4.25. Залежність зменшення відносного світлового виходу при переміщенні джерела випромінювання вздовж зразка скінтілятора $\varnothing 50 \times 1000$ мм.

Із отриманих результатів можна зробити висновок, що наявність внутрішніх напружень викликає нерівномірність характеристик в ПС.

Для зменшення внутрішніх напружень в полістирольній полімерній основі ПС проводилась термообробка зразків скінтіляторів при температурі

100 °С з наступним охолодженням зі швидкістю 2,5 °С/год. Режим термообробки приведений на Рис. 4.26.

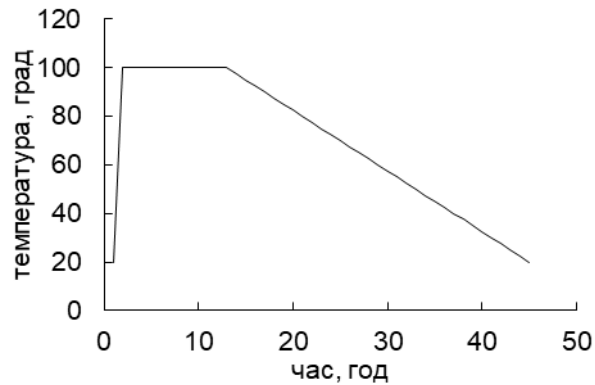


Рисунок 4.26. Режим термообробки зразків сцинтилятора

Термообробка була проведена для всіх зразків після чого було виміряно ті самі характеристики, що і до термообробки. Так, в аналізаторі полярископу після термообробки зразків можна спостерігати значне зменшення інтерференційного забарвлення (Рис. 4.27). Це свідчить про суттєве зменшення внутрішніх напружень в результаті термообробки зразка.

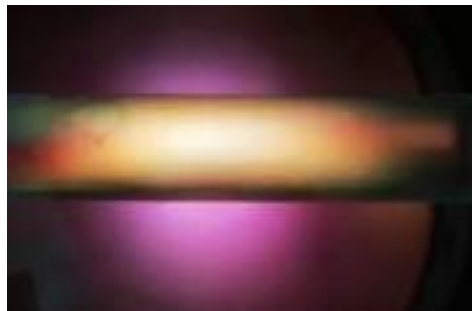


Рисунок 4.27. Зовнішній вигляд зразка ПС 10×50×300 мм у полярископі (після стандартної полімеризації і додаткової термообробки при 100 °С)

Різниця ходу та обчислені внутрішні напруження в зразках ПС після термообробки при 100 °С наведені в Таблиці 4.9.

Таблиця 4.9. Різниця ходу та внутрішнє напруження в зразках ПС після стандартної полімеризації і додаткової термообробки при 100 °С.

Номер зразка	Після термообробки		
	1.1	2.1	3.1
Різниця ходу, нм	60	60	115
внутрішнє напруження, МПа	0,55	0,55	1,0

Отримані дані свідчать про те, що в результаті термообробки зразків вдалося знизити внутрішні напруження в матеріалі більш ніж в 5 разів до значень 0,55 ÷ 1,0 МПа. Цей факт повинен сприятливо вплинути на рівномірність характеристик ПС.

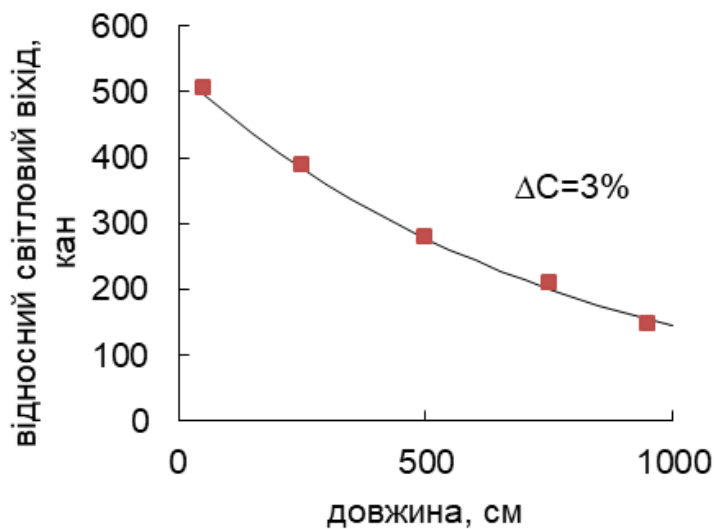


Рисунок 4.28. Залежність зменшення відносного світлового виходу при переміщені джерела випромінювання вздовж зразка сцинтилятора Ø50×1000 мм після полімеризації та додаткової термообробки при 100 °С.

На рис. 4.28 приведена залежність відносного світлового виходу при переміщені джерела випромінювання вздовж зразка сцинтилятора після додаткової термообробки при 100 °С. Можна бачити, що в цьому випадку отримані експериментальні дані набагато краще відповідають теоретичній експоненціальній залежності. Обчислена нерівномірність характеристики

відносного світлового виходу складає $\Delta C = 3 \%$, що знаходиться майже в межах похибки вимірювання. Таким чином, запропонований режим термообробки заготовок пластмасових сцинтиляторів дозволив знизити неоднорідність спаду відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора з 18 % до 3 %.

Висновки до розділу 4

У цьому розділі запропоновано як експрес-метод оцінки якості *n*-Терфенілу при вхідному контролі сировини і експрес-метод оцінки якості партій після доочищення *n*-Терфенілу для виробництва великогабаритних сцинтиляторів, оцінювати кольоровість плаву *n*-Терфенілу за допомогою платино-кобальтової шкали.

Також у цьому розділі обґрунтовано отримання ПС великих розмірів з оптично ізольованих кубиків невеликих розмірів, які склеєні разом. Показано, що такі сегментовані сцинтилятори є ефективними у детектуванні іонізуючого випромінювання, а їх характеристики відповідають вимогам, які висіваються до сучасних детекторів. Визначено, що сегментовані ПС є більш економічно вигідні у виробництві та можуть стати основою для виготовлення у майбутньому сцинтиляторів великої маси.

Також визначено, що додаткова термообробка заготовок пластмасового сцинтилятора на основі полістиролу при температурі 100 °C впродовж 12 годин зменшує неоднорідність розподілу відносного світлового виходу вздовж сцинтилятора розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм з 10 ÷ 18 % до 3 %.

Головні висновки, отримані в розділі 4, опубліковані в роботах [2, 5].

РОЗДІЛ 5.

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВИХ ДЕФЕКТІВ ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРУ НА СВІТЛОЗБИРАННЯ

Світлозбирання в сцинтиляторах визначається не тільки прозорістю самого сцинтилятора до власного випромінювання, а й його структурною гомогенністю та чистотою. З часом у пластмасових сцинтиляторах відбуваються процеси, які призводять до деградації хімічної та фізичної структури. Це призводить до виникнення на поверхні точкових дефектів, мікротріщин та утворення «сріблення» поверхні. Внаслідок цього, поверхня набуває матового відтінку з втратою прозорості сцинтилятора та зменшення світлового виходу. Причинами такого ефекту можуть бути дифузія низькомолекулярних сполук з об'єму сцинтилятора до поверхні, а також поява напружень, що виникають у полімерній матриці сцинтилятора в процесі полімеризації внаслідок адгезії полімеру до поверхні ємності, в якій відбувається полімеризація. Значна адгезія ПС до стінки форми внаслідок усадки полімеру після полімеризації призводить до пошкодження поверхневого шару заготовки сцинтилятора за рахунок виникнення багатьох мікророзривів полімеру. На рисунку 5.1 показано «сріблення» поверхні пластмасового сцинтилятора.



Рисунок 5.1. «Сріблення» поверхні пластмасового сцинтилятора.

Однією з причин виникнення внутрішніх напружень є усадка реакційної маси при полімеризації (Рис. 5.2а), а також прилипання до стінок ампули.

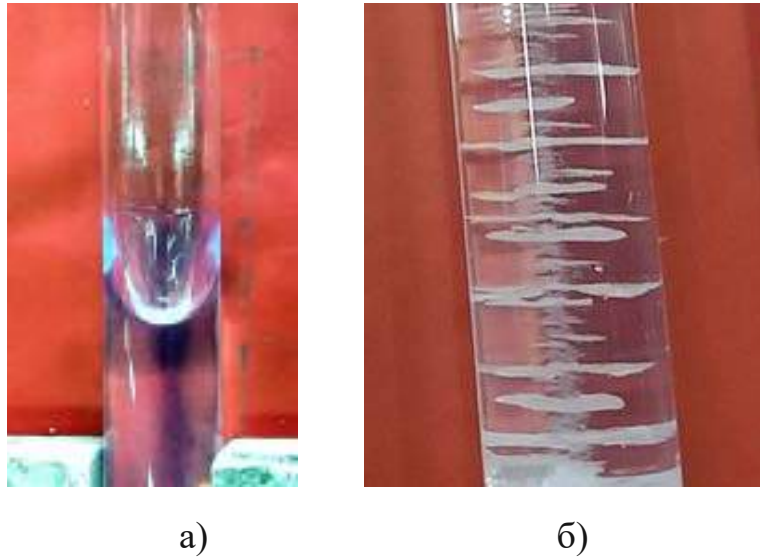


Рисунок 5.2. Виникнення внутрішніх напружень
 а) усадка полімеру під час полімеризації;
 б) розтріскування внаслідок залипання полімеру до стінок ампули.

При проведенні полімеризації довгомірних зразків в ампулах малого діаметра, було виявлено навіть перевищення межі міцності полістиролу внаслідок внутрішніх напружень з виникненням тріщин в об'ємі сцинтилятора (Рис. 5.2б).

5.1. Антиадгезійне покриття для полімеризації сцинтиляційної маси

При виготовленні спеціальних сцинтиляторів, таких як нейтрончутливі пластмасові сцинтилятори, використовується велика кількість добавок. Наприклад, у випадку поширеного активатора для нейтрончутливого ПС 2,5-

дифенілоксазолу (РРО), кількість сцинтиляційної добавки може досягати 36 мас. %, що робить структуру полімерної матриці більш нестійкою та підвищує вимоги до процесу полімеризації. Так само варто врахувати, що оскільки вартість активатора щонайменше на два порядки вище вартості полімерної основи (зазвичай полістиролу або полівінілтолуолу), це суттєво підвищує кінцеву вартість нейтрончутливого пластмасового сцинтилятора. Також при виготовленні сцинтиляторів можуть використовуватися додаткові компоненти, такі як агенти, що зшивають [104, 101]. Необхідність видалення пошкодженого поверхневого шару призводить до збільшення розмірів форми відносно розмірів кінцевого сцинтилятора, що, у свою чергу, призводить до збільшення кількості відходів при подальшій механічній обробці та підвищення собівартості сцинтилятора. Цінний активатор у більшості випадків неможливо або недоцільно вилучати з відходів, що залишилися після механічної обробки заготівлі ПС. Зважаючи на вищезгадане, для зменшення кінцевої собівартості готового сцинтиляційного нейтрончутливого елемента важливо максимально скоротити втрати матеріалу при механічній обробці. Для зменшення втрат матеріалу при обробці необхідно отримувати ПС у формі для полімеризації з внутрішніми розмірами, близькими до кінцевих розмірів сцинтилятора.

Таким чином, виникає необхідність у розробці нових підходів до процесу полімеризації пластмасових сцинтиляторів.

Для вирішення проблеми виникнення внутрішніх напружень, що виникли внаслідок адгезії полімеру, до поверхні алюмінієвої форми в процесі полімеризації було запропоновано нанесення антиадгезійного покриття на поверхню алюмінієвої форми.

Для виготовлення пластмасового сцинтилятора на основі вінілароматичного полімеру, був розроблений пристрій для виготовлення сцинтилятора, який складається з форми для полімеризації та кришки з алюмінію з штуцерами для подачі аргону та встановлення зворотного

холодильнику. Додатково пристрій містить трубки по периметру пристрою. Пристрій для виготовлення пластмасового сцинтилятора, схема якого зображена на Рисунку 5.3а, складається з форми для полімеризації (8) з покриттям на основі фторопласту (7) та кришки з алюмінію (5) зі штуцером (3) для продування аргоном та штуцером (2) для встановлення зворотного холодильника (1), фторопластового ущільнення кришки (6) та трубок (4).

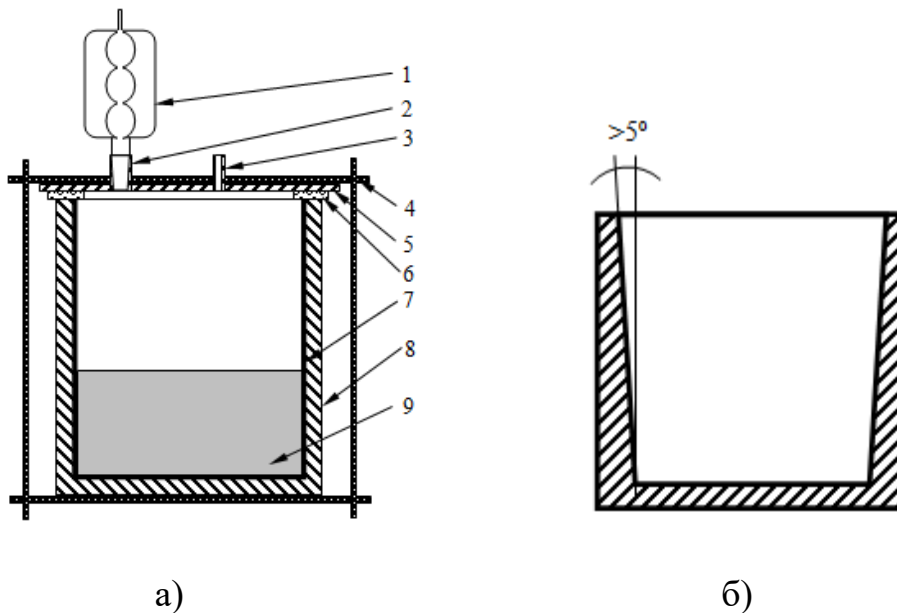


Рисунок 5.3. Схема пристрою для отримання пластмасового сцинтилятора
 а) Схема пристрою: зворотний холодильник (1), штуцер для зворотного холодильника (2), штуцер для продування аргоном (3), трубки (4) кришка з алюмінію (5) фторопластове ущільнення кришки (6) покриття на основі фторопласту (7) форма для полімеризації (8);
 б) схема форми для полімеризації з ухилом вертикальної стінки.

Для герметичності форми використовували фторопластове ущільнення між кришкою та формою для полімеризації. Ця форма має ухил її вертикальних стінок $5-6^\circ$ (Рис. 5.3б), що формується назовні та покриття на основі фторопласту товщиною 25-27 мкм, нанесене на її внутрішню поверхню. Внутрішні розміри форми для полімеризації близькі до кінцевих розмірів сцинтилятора, що потрібно для мінімізації втрат матеріалу при подальшій обробці. Покриття на основі фторопласту забезпечує суттєве

зменшення адгезії полімерної композиції до стінки форми у процесі полімеризації, що дозволяє витягти готовий сцинтилятор після полімеризації без руйнування форми та уникнути пошкодження поверхневого шару заготовки, яке виникає в результаті прилипання полімеру до стінки форми.

Ухил на вертикальних стінках форми більш ніж 5° дозволяє витягувати виріб із форми після полімеризації без заклинювання. Якщо кути ухилу менш ніж 5° , то можливе заклинювання сцинтилятора в формі за рахунок шорсткості поверхні та різнотовщинності нанесеного покриття. Збільшення кутів ухилу більш ніж 6° призводить лише до збільшення втрат матеріалу під час наступної механічної обробки. Виготовлену форму показано на рисунку 5.4.



Рисунок 5.4. Виготовлена форма для полімеризації з кришкою.

Товщина покриття форми для полімеризації не менш ніж 25 мкм забезпечує рівномірне покриття внутрішньої поверхні форми та антиадгезійні властивості. Товщина покриття форми для полімеризації більш

ніж 27 мкм недоцільна, оскільки призводить до збільшення вартості покриття. Використання фторопласту як ущільнювача для кришки забезпечує герметичність з'єднання форми з кришкою в процесі полімеризації. Фіксація та щільність прилягання кришки з ущільнювачем до країв форми забезпечується встановленням струбцин.

Кількість проведених полімеризацій з використанням однієї форми залежить від стійкості та адгезивної міцності покриття на основі фторопласту нанесеного на внутрішню поверхню форми. Визначена експериментально ця кількість становить 10-15 разів. При подальшому використанні відбуваються локальні відриви покриття від поверхні форми і вилучення заготовки ПС стає важким. Форму для полімеризації можливо використовувати повторно після механічного видалення старого покриття та нанесення нового.

Пристрій (Рис. 5.3) працює таким чином. Перед завантаженням компонентів внутрішня поверхня форми для полімеризації (8) з нанесеним покриттям на основі фторопласту (7) очищається від пилу та інших можливих забруднень. Потім у форму для полімеризації (8) завантажуються компоненти сцинтиляційної композиції (вінілароматичний мономер, сцинтиляційні добавки, агенти, що зшивають, ініціатор тощо). Потім форму для полімеризації (8) через ущільнювач (6) закривають кришкою (5) і притискають струбцинами (4). На штуцер (2) встановлюють зворотний холодильник (1) із примусовим охолодженням. Після цього поміщають пристрій в термічну шафу і до зворотного холодильника (1) підключають подачу холодоагенту. Через штуцер (3) під поверхню суміші компонентів сцинтиляційної композиції занурюється скляна трубка по якій подається аргон. За рахунок барботування аргоном відбувається розчинення та перемішування компонентів сцинтиляційної композиції і, насамперед, видалення кисню з форми для полімеризації. Після закінчення барботування скляну трубку видаляють і одразу підключають до штуцера (3) подачу аргону. Далі проводиться нагрівання термічної шафи у режимі, який

передбачений для полімеризації конкретної сцинтиляційної композиції. Після процедури полімеризації шафу охолоджують. Відключають трубку подачі аргону від штуцера (3) та подачу холодоагенту від холодильника (1). Пристрій виймають із термічної шафи та знімають холодильник (1). Знімають струбцини (4) та кришку (5) з ущільнювачем (6). Далі форму для полімеризації (8) перевертають і витягують заготовку отриманого сцинтилятора. Заготовка сцинтилятора відправляється на подальшу обробку. Кришку (5), форму для полімеризації (8) та фторопластове ущільнення кришки (6) з використанням органічних розчинників очищають від залишків пластмаси для наступного циклу полімеризації.

Як видно з рисунку 5.5, отримана заготовка ПС не має тріщин, мікророзривів або інших видимих дефектів поверхні. При цьому поверхня заготовки рівномірно повторює форму внутрішньої поверхні форми для полімеризації, що свідчить про можливість отримання з використанням розробленого пристрою заготовок, які максимально наближені за розмірами до кінцевих розмірів готового сцинтиляційного елементу. Невелика різниця між розмірами заготовки та готового виробу дозволяє мінімізувати втрати матеріалу при механічній обробці.



а)



б)

Рисунок 5.5. Сцинтилятор, виготовлений у формі з покриттям:
а) заготовка сцинтилятора; б) пластмасовий сцинтилятор після механічної обробки.

Перевагою над існуючими полімеризаторами є те, що у даному разі немає необхідності механічно видаляти пошкоджений поверхневий шар, який виникає внаслідок адгезії полімеру до поверхні алюмінієвої ампули. Чим більше співвідношення поверхні заготовки до її об'єму, тим більші втрати матеріалу при подальшій обробці. Отже, в залежності від кінцевих габаритів та форми ПС, за рахунок зменшення припусків на обробку заготовки сцинтилятора, втрати матеріалу при механічній обробці заготовки можна скоротити з 15-30 % (а іноді більше 50 %), характерних для алюмінієвої ампули, до одиниць відсотків, які можна отримати при використанні даного пристрою. Найбільш значний ефект пристрій має при виготовленні нейтрончутливого сцинтилятора з високим вмістом активатора, оскільки висока вартість активатора складає значну частину собівартості кінцевого ПС. Також, знизити витрати на виготовлення кожного окремого ПС можна при виготовленні партії з багатьох однотипних сцинтиляційних елементів відносно невеликого розміру (подібні завдання типові для експериментів з ядерної фізики та фізики високих енергій). Вартість виготовлення однієї або навіть декількох форм багаторазового використання значно менша за вартість виготовлення багатьох одноразових алюмінієвих ампул складної форми.

Внаслідок схожості фізико-хімічних властивостей вінілароматичних полімерів та умов виготовлення ПС на їх основі, розроблений пристрій може бути використаний для виготовлення сцинтиляторів не тільки на основі полістиролу, але і на основі інших вінілароматичних полімерів, таких як полівінілтолуол чи полівінілкісилоли.

Розроблений пристрій багаторазового використання для виготовлення пластмасового сцинтилятора на основі вінілароматичних полімерів дозволяє отримувати ПС будь-якого складу, у тому числі нейтрончутливі ПС з високим вмістом активуючої добавки. Використання пристрою дозволяє

мінімізувати кількість відходів при механічній обробці та суттєво спростити виготовлення партії з багатьох однотипних сцинтиляційних елементів відносно невеликого розміру. Також це покриття можна використовувати для отримання великогабаритних сцинтиляторів. Для цього покриття наноситься на внутрішню поверхню ампули для полімеризації. Це дозволяє знизити внутрішні напруження в приповерхневому шарі сцинтилятора. Що у свою чергу збільшує стабільність характеристик пластмасового сцинтилятора з часом.

5.2. Вплив поверхневих напружень на однорідність характеристик сцинтилятора.

Як згадувалося раніше, одним із значних джерел виникнення напружень в полімерній основі ПС (особливо в поверхневому шарі заготовки сцинтилятора) є адгезія до стінок форми для полімеризації. Зазвичай, для виготовлення ПС використовують форми, виготовлені зі скла або алюмінію. Скляні форми використовуються для виготовлення відносно невеликих сцинтиляторів циліндричної форми. Для отримання довгомірних сцинтиляторів використовують, зазвичай, прямокутні форми з алюмінію. Полістирол має велику адгезію до алюмінієвих стінок форми, що при усадці полімеру призводить до виникнення значних внутрішніх напружень. Подібні напруження, як вже показано, викликають нерівномірність характеристик ПС. Для нівелювання впливу цього недоліку було запропоновано використання внутрішнього покриття форми для полімеризації матеріалом, що значно зменшує адгезію. Як такий матеріал обрано політетрафторетилен, який має необхідну термічну стабільність та [1].

Було виготовлено ряд зразків ПС розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм в однакових стандартних умовах в алюмінієвих формах та в формах з антиадгезійним (композит на основі політетрафторетилену) покриттям. За допомогою

поляриметра встановлено середнє значення внутрішніх напружень для зразків отриманих в формах з покриттям та без нього (Таблиця 5.1, Рис. 5.6).

Таблиця 5.1. Різниця ходу та внутрішнє напруження в зразках ПС, виготовлених за стандартною технологією в алюмінієвій формі та в формі з антиадгезійним (композит на основі політетрафторетилену) покриттям.

	алюмінієва форма	форма з антиадгезійним покриттям
Різниця ходу, нм	300	70
внутрішнє напруження, МПа	2,7	0,6



а)



б)

Рисунок 5.6. Зовнішній вигляд в аналізаторі полярископу зразків ПС виготовлених за стандартною технологією в алюмінієвій формі (а) та в формі з антиадгезійним (композит на основі політетрафторетилену) покриттям (б).

Отримані значення внутрішніх напружень для різних типів форм (з покриттям та без), які дорівнюють 0,6 та 2,7 МПа, відповідно, дуже близькі до результатів, отриманих при дослідженні впливу термообробки на рівномірність характеристик ПС (0,55 та 2,9 МПа, відповідно). Цей факт дозволяє сподіватися, що і нерівномірність сцинтиляційних характеристик при використанні форми для полімеризації з антиадгезійним покриттям зменшиться до розміру декількох відсотків. І дійсно, нерівномірність

розподілу відносного світлового виходу для зразків, виготовлених в алюмінієвих ампулах, складала $\Delta C = 6 \div 8 \%$, а для зразків, отриманих в ампулах з антиадгезійним покриттям, цей показник зменшився і склав $\Delta C = 2 \div 3 \%$.

5.3. Великогабаритний нейтрончутливий сцинтилятор.

На сьогоднішній день є обмежений набір матеріалів для створення різних типів детекторів, придатних для реєстрації нейтронів. Найбільш поширеними та високоефективними з точки зору реєстрації нейтронів за наявності гамма-фону є детектори на основі газорозрядних лічильників, що містять ізомери гелію-3 [106, 107]. Альтернативою створення детекторів швидких нейтронів можуть бути органічні кристали.

Зразки нейтрончутливого сцинтилятора на основі полістиролу були отримані термічно ініційованою об'ємною полімеризацією. Розраховані кількості компонентів сцинтиляційної композиції завантажували у підготовлену ємність. Отриману суміш продували аргоном протягом 10-15 хв; потім ампули герметизували. У таблиці 5.2 показано склад та співвідношення компонент завантажувальної суміші.

Таблиця 5.2. Склад і режим полімеризації зразка нейтрончутливого ПС масою 1,0 кг.

Компонент PS	Концентрація, мас. %
Полімерна основа — стирол	59.4
Активатор — ТВРРО	40.0
Спектрозміщувальна добавка - РОРОР	0.05
Ініціатор — АІВН	0.05
Зшиваючий агент — НДДА	0.5

При початковій температурі 80 °С тріщини у зразках з'являлися через кілька годин після початку полімеризації. Зниження початкової температури до 70 °С призводило до аналогічного результату. Доцільним було знизити

температуру до 60 °С. Однак за такої температури швидкість термічного ініціювання стиролу невелика. Крім того, активатор високої концентрації додатково діє як інгібітор полімеризації. Тому, для забезпечення реакції полімеризації, до полімерної композиції додавали 0,05 мас.% ініціатора N,N'-азоізобутилонітрилу (AIBN). Робоча температура AIBN складає 50-70 °С.

Таким чином, було обрано режим полімеризації зображений на рисунку 5.7 На графіку зображено зростання температури до 60 °С та витримка впродовж 120 годин. Далі температуру було збільшено до 75 °С та проводилася витримка протягом 24 годин. Наступна витримка здійснювалась при температурі 90 °С впродовж 24 годин. Далі проводилася витримка при температурі 110 °С впродовж 24 годин та при температурі 125 °С впродовж 48 годин. Після останньої витримки проводилося охолодження до кімнатної температури. Зміна температури здійснювалась зі швидкістю 5 °С/год.

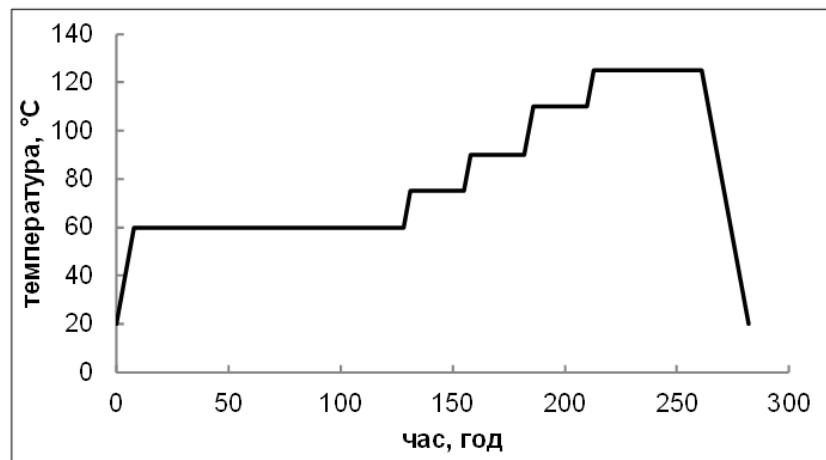


Рисунок 5.7. Графік режимів полімеризації нейтрончутливого ПС.

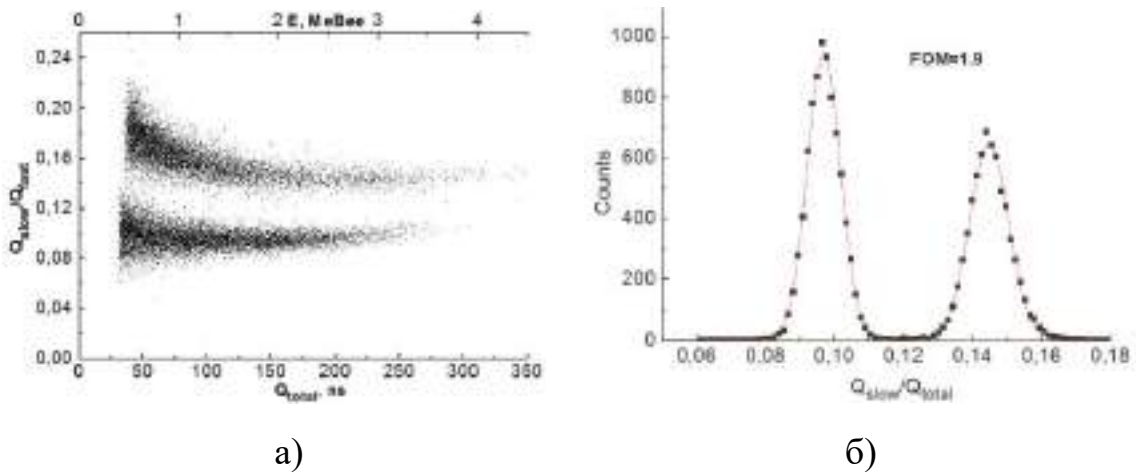
Було отримано три серії прозорих зразків без дефектів. Після полімеризації зразка нейтрончутливого ПС масою 1 кг було проведено його фрезерування, шліфування та полірування. Після обробки було отримано

циліндричний ПС діаметром 100 мм і висотою 110 мм та досліджено його n/γ -дискримінаційні властивості (фото зразка представлено на Рис. 5.8).



Рисунок 5.8. Фото зразка нейтрончутливого ПС діаметром 100 мм і висотою 110 мм

На Рис. 5.9 показано розподіл сцинтиляційних сигналів нейтронів γ -квантів, індукованих у зразку під дією випромінювання джерела $^{239}\text{Pu-Be}$.



а)

б)

Рисунок 5.9. n/γ дискримінація ПС:

а) розподіл сцинтиляційних сигналів нейтронів і γ -квантів у зразку під дією випромінювання джерела $^{239}\text{Pu-Be}$; б) результат обробки розподілу сигналу і його апроксимація двома контурами Гауса

На Рис. 5.9б показаний результат обробки розподілу сигналу та його апроксимація двома контурами Гауса. За даними Рис. 5.9 коефіцієнт дискримінації n/γ FOM був розрахований як 1,9.

Таким чином, отримані значення внутрішніх напружень для різних типів форм (з покриттям та без) в 0,6 та 2,7МПа дуже близькі до результатів отриманих при дослідженні впливу термообробки на рівномірність характеристик ПС (0,55 та 2,9МПа відповідно). Цей факт дозволяє сподіватися, що і нерівномірність сцинтиляційних характеристик при використанні форми для полімеризації з антиадгезійним покриттям зменшиться до розміру декількох відсотків. І дійсно нерівномірність розподілу відносного світлового виходу для зразків виготовлених в алюмінієвих ампулах склала $\Delta C = 8 \div 6 \%$, а для зразків отриманих в ампулах з антиадгезійним покриттям цей показник зменшився і склав $\Delta C = 3 \div 2 \%$. Також, вдалося отримати великогабаритній нейтрончутливий сцинтилятор масою 1 кг з великим вмістом активуючих добавок.

Висновки до розділу 5

У цьому розділі запропоновано антиадгезійне покриття на основі политетрафторетілену для полімеризації довгомірних сцинтиляторів та, у тому числі, нейтрончутливих пластмасових сцинтиляторів з високим вмістом активуючої добавки у металевих або скляних формах. Таке покриття дозволяє знизити внутрішні напруження, обумовлені контактною адгезією між пластмасовим сцинтиляційним матеріалом та поверхнею форми з 2,7 МПа до 0,6 МПа, що зменшує неоднорідність розподілу відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора до 3%.

Запропоновано режим полімеризації для отримання нейтрончутливої сцинтиляційної композиції на основі полістиролу масою 1 кг з високим

вмістом активатора (40 мас.%). Запропонований режим полімеризації ПС дозволяють отримувати нейтрончутливі ПС великих розмірів.

Головні висновки, отримані в розділі 5, опубліковані в роботах [3, 4, 5, 7].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі була вирішена поставлена наукова задача та визначені закономірності процесів полімеризації полістиролу, які забезпечують однорідні оптичні (сцинтиляційні) властивості довгомірних сцинтиляторів, розроблені підходи та покращено процеси виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу з поліпшеними характеристиками.

Основні наукові та практичні результати є такими:

1. Показано, що при зменшенні ширині шару реакційної маси стирола з $500 \div 600$ мм до $60 \div 80$ мм та градієнту температур близько $3 \div 5$ °С свільність зменшується з 1-ї до 5-ї категорії, технічна довжина ослаблення світлового сигналу довгомірних сцинтиляторів зростає на $10 \div 25$ %, мінімальна активність, що детектується, для джерела випромінювання ^{241}Am та ^{137}Cs поліпшуються на $30 \div 35$ %.
2. Побудовано залежність швидкості конвекційного руху реакційної маси у процесі полімеризації стирола від ширини ампули. Зміна ширини ампули з 600 мм до 300 мм дозволяє зменшити швидкість руху реакційної маси на 20 %. Зміна ширини ампули з 600 мм до 60 мм дозволяє зменшити швидкість руху реакційної маси в 10 разів.
3. Запропоновано температурні режими термообробки заготовок сцинтиляторів для отримання однорідних характеристик. Показано, що при температурі термообробки 100 °С впродовж 12 годин неоднорідність розподілу відносного світлового виходу вздовж сцинтилятора розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм зменшується з $10 \div 18$ % до 3%.
4. Запропоновано антиадгезійне покриття на основі політетрафторетілену для полімеризації довгомірних сцинтиляторів та, у тому числі,

нейтрончутливих пластмасових сцинтиляторів з високим вмістом активуючої добавки у металевих або скляних формах. Покриття дозволяє знизити внутрішні напруження, обумовлені контактною адгезією між пластмасовим сцинтиляційним матеріалом та поверхнею форми з 2,7 МПа до 0,6 МПа, що зменшує неоднорідність розподілу відносного світлового виходу вздовж довгомірного сцинтилятора до 3 %.

5. Відпрацьовано метод експрес-перевірки якості *n*-Терфенілу, який дозволяє визначати якість сировини на етапі доочистки чи вхідного контролю, та приймати рішення, що до можливості використання *n*-Терфенілу для виготовлення сцинтиляційного полістиролу. Показано, що кольоровість розплаву *n*-Терфенілу за платино-кобальтовою шкалою повинна бути не більше 10 одиниць Хайзена.
6. Розроблено низку технологічних прийомів виготовлення довгомірних сцинтиляторів для портальних моніторів з довжиною від 1000 мм, з мінімальною активністю, що детектується, для ^{241}Am – 59 кеВ та ^{137}Cs – 662 кеВ краще на 30 ÷ 35 % у порівнянні зі стандартною технологією..
7. Визначено, що зразки сцинтиляторів розміром $\varnothing 50 \times 1000$ мм з категорією свільності 5 та рівнем внутрішніх напружень менш ніж 0,55 МПа мають технічну довжину ослаблення світлового сигналу 2,3 ÷ 2,5 м.

СПИСОК ПОСИЛАНЬ

1. Б.В. Гринев, В.Г. Сенчишин, *Пластмассовые сцинтилляторы*. Арка, Харьков, 2003.
2. Matthieu Hamel Editor, *Plastic Scintillators. Chemistry and Applications. Topics in Applied Physics V. 140* Springer, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-73488-6>.
3. The ATLAS Collaboration. The ATLAS Experiment at the CERN Large Hadron Collider. *Journal of Instrumentation*. Vol.3. P. S08003, 2008.
4. Grinyov B.V., Gurdzhyan N.R., Zelenskaya O.V., Lyubynskiy V.R., Mitsay L.I., Molchanova N.I., Tarasov V.A. «Detectors based on plastic scintillators for portal monitors – the evaluation of sensitivity uncertainty», *Ukrainian Metrological Journal*, No. 2, p. 46 – 54, 2018.
5. Deyglun C. «Testing and performances of Spectroscopic Radiation Portal Monitor for homeland security», *EPJ Web of Conferences ANIMMA 2019*, Vol. 225. P.07008, 2020.
6. Дубина В.Н., Ковтун В.Е. «Концепция радиационного портального монитора нового поколения», *Вісник Харківського університету*, № 845, с. 108 – 121, 2009.
7. GCS-1500 SERIES Radiation Portal Monitor URL: <https://www.rapiscan-ase.com/radiation-detection-products/portal-monitors/gcs-1500-series>
8. Vehicle Portal Monitor FRPM-B. URL: <https://www.arktis-detectors.com/de/security-radiation-portal-monitors/>
9. Sneha Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi, Igor Krupa, «Polymer Science and Innovative Applications Materials, Techniques, and Future», *Developments Polymer Science and Innovative Applications Chapter 13 -*

Polymers in optics, pp. 423-455, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816808-0.00013-5>

10. Сперанская Т. А. Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. - Л.: Химия, 136 с, 1976.
11. Шепурев Э. И. Полимерные оптические материалы - Л.: ЛДНТП, 136 с. 1987.
12. Пахомов П. М., Зубков А. И., Хижняк С. Д. и др., «Влияние конфигурационного состава и структуры полимера на прозрачность оптического волокна», *Высоко-молек. соед. Серия А*, Т. 40. - №9, с. 1451-1457, 1998.
13. Бермас Т. Б., Парамонов Ю. М., Барашков Н. Н. и др., «Спектрально-люминесцентные характеристики и генерационные свойства лазерных красителей», *Фотохимия лазерных сред на красителях*, Луцк: Изд-во Луцкого пед. ин-та, с. 13-14, 1990.
14. В.А. Каргин редкол. та др., *Энциклопедия полимеров*, М: Советская Энциклопедия, Т.1-3, 1972
15. H. Ma, A.Y. Jen, L.R. Dalton, «Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices» *Advanced Material*, 14 (19) , pp. 1339-1365, 2002
16. Dr. W. Schnabe, *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2007.
17. Рао Ч. Н. Р., *Электронные спектры в химии*, Пер, с англ. - М.: Мир., 264 с., 1964.
18. Рэнби Б., Рабек Я., *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*. - М.: Мир, 376 с., 1978.
19. Энциклопедия полимеров, Аппен А. А. Химия стекла. Л., 1974

20. Дебский В., Полиметилметакрилат. М: Химия,. 151 с., 1972
21. Wunsch, J.R. Polystyrene – Synthesis, Production and Applications. iSmithers Rapra Publishing, 2000
22. Барашков Н. Н., Сахно Т. В., Хахель О. А, Данилевский И, П, *Полимеры в волоконной оптике.* - М.: НИИТЭХИМ, 93 с., 1995.
23. Борн М.. Вольф Е. *Основы оптики.* - М.: Наука., 324 с., 1973.
24. Б.Т. Елеусинов, Т.В. Сахно, А.А. Семенов, свойства и применение полимерных оптических волокон. Монография. Кызылорда-Полтава, 229 с., 2023.
25. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. *Химическое строение и физические свойства полимеров.* - М.: Химия, 215 с., 1983.
26. Gert Strobl. The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
27. М. Born and E. Wolf, 2002, Principles of Optics, *7th Ed., Cambridge University Press*, 1999.
28. Smith, William F.; Hashemi, Javad, Foundations of Materials Science and Engineering (4th ed.). McGraw-Hill., 2006.
29. Сенчишин В. Г., «Фундаментальные оптические потери в прозрачных полимерных матрицах», *Вісник ХДУ. Серія: «Фізика»*. Т. 3, №440, с. 62-66, 1999
30. James Mark, Kia Ngai, William Graessley, Leo Mandelkern, Edward Samulski, Jack Koenig, George Wignall. Physical Properties of Polymers. *3rd Edition. Cambridge University Press & Assessment*, 2004.
31. Walter Klöpffer. Introduction to Polymer Spectroscopy. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 192 p., 1984.

32. Krzysztof Matyjaszewski, Martin Möller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Ten Volume Set. Elsevier B.V., 2012.
33. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О., *Спектральный анализ полимеров*. - Л.: Химия., 248 с., 1986.
34. Горелик В. С., Кудрявцева А. Д., Соколовская А. И., Чернега Н. В., «Энергетические характеристики двухфотонно-возбуждаемой люминесценции в органических средах», *Оптика и спектроскопия*, Т. 81. № 3., с. 409-413., 1996.
35. Kogej T., Beljonne D., Meyers F., Perry J. W, Marder S. R, Br dasJ. L., «Mechanisms for enhancement of two-photon absorption in donor - acceptor conjugated chromophores», *Chemical Physics Letters.*, Vol. 298. No. 1-3. pp. 1-6., 1998.
36. Norman P., Luo Yi, Gren H. «Structure-to-property relations for two-photon absorption of hydrocarbon oligomers», *Chemical Physics Letters.*, Vol. 296. № 1-2., pp. 8-18., 1998.
37. Urbach F. «The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids», *Phys. Rev.*, Vol. 92., p. 1324, 1953.
38. Сенчишин В. Г., Везуб Н. В., Лавриненко С. Н. *Технология производства полимерных оптических изделий* (брошюра). – Киев, с. 79, 1992.
39. Барашков Н. Н., Глобус М. Е., Ищенко А. А, Крайнов И. П., Муравьева Т.М., Померанцев В. В., Попов В. В., Россихина О. К., Сенчишин В. Г., Сидельникова А. В., Шершуков В. М., «Современное состояние исследований в области люминесцентных концентраторов», *Журнал прикладной спектроскопии*, Т. 55., №6, с. 906-918, 1991.
40. Цирлин Ю. А., Соколовская Т. И., Померанцев В. В. и др. «Конвертирующие полимерные композиции», *Сцинтилляторы и*

- органические люминофоры*, - Харьков: ВНИИ монокристаллов, Вып. 3., с. 113-118, 1974.
41. Сахно Т. В., Барашков Н. Н., Крайнов И. П., Сенчишин В. Г., Хахель О. А., Шершуков В. М. *Органические материалы для люминесцентных солнечных концентраторов*. М., 1992.
 42. Чухчин Д. Г. «Способ выделения индивидуальных полос в спектрах поглощения», *Журнал прикладной спектроскопии*, Т. 64. № 3, с. 400-404, 1997.
 43. Craver, C., et al., «Polymer Characterization», *Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC*, 1990
 44. Борен К., Хофмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*, М.:Мир,. 644 с., 1986.
 45. Марюков М. А. «Рассеяние света в полимерных световодах», *Квантовая электроника*, Т. 15, №5., с. 1080-1083, 1988.
 46. Такааки Ishigure, Eisuke Nihei, Yasuhiro Koike. «High-bandwidth (2GHz km) low-loss (56dB/km) GI polymer optical fiber», *SPIE Proceedings.*, Vol. 1799, pp. 67-78, 1993.
 47. Под ред. С.В. Свешникова, Л.М. Андрушко, *Справочник по волоконно-оптическим линиям связи*, Киев, 1987.
 48. Emslie C. J., «Polymer optical fibers», *J. Mater. Sci.*, Vol. 23, pp. 2281-2285, 1988.
 49. Свердлова О. В. *Электронные спектры в органической химии*. - Л.: Химия, 248 с., 1985.
 50. Барашков Н. Н., Сахно Т. В. *Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе*. М.: Химия, 124 с., 1992.

51. Гундер О. А. *Физико-химические основы получения пластмассовых сцинтилляторов*. - М.: НИИТЭХИМ, 59 с., 1979.
52. ГОСТ 9.706-81 ЕСЗКС Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к радиационному старению. - М.:Изд-во стандартов, 15 с., 1979.
53. Polystyrene: properties, performance, and applications. Editors, James E. Gray. Nova Science Publishers, Inc. New York. 2011
54. Auronet C., Blumenfeld H., Bosc G. et al. «New low cost acrylic scintillators», *Nucl. Instrum.and Meth.*, Vol. 169, №1., pp.57-64, 1980.
55. *Bicron scintillation products*. Bicron,. 46 p. 1993.
56. Harshow O. S. *Scintillation detectors*. Saint-Gobain,. 111 p., 1997.
57. *Сцинтилляционные материалы и детекторы на их основе*. Каталог. - Черкассы: НПО «Монокристаллреактив»,. 36 с., 1989
58. Институт монокристаллов НАН Украины. Каталог продукции. - Харьков: ДНЕВИ,. 20 с., 1992.
59. Красовицкий Б.М. Болотин Б.М., *Органические люминофоры*. 2-е изд. перераб. - М: Химия, 336 с., 1984.
60. Байрамов Ю. Ю. *Влияние количества и распределения хромофорных групп на фотостабильность некоторых макромолекул*. Автореф. дис. канд. хим. наук. – М:, 21 с., 1974.
61. Е. Е. Барони, И. М. Розман и В. М. Шония, *Способ получения пластмассовых сцинтилляторов*, А. С. 139830 № 14., с. 48., 1961.
62. Оудиан Дж., *Основы химии полимеров*. - М.: Мир,. 614 с., 1977.

63. Строкач Н. С., Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А., *Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул*. М: Наука, 143 с., 1982.
64. Сенчишин В. Г., Современные технологии получения пластмассовых сцинтилляторов, Резание и инструмент в технологических системах. ХГПУ-2000. - Харьков: Изд-во ХГПУ. -Т. 57., с. 205-216., 2000.
65. Семиноженко В. П., Сенчишин В. Г., Гринев Б. В., Грабченко А. И., Вереzub Н. Б., «Технология получения крупногабаритных пластмассовых сцинтилляторов для исследований физики высоких энергий», *Високі технології в машинобудуванні*. - Харків: Видавн. ХДПУ. -2000. - Вип. 1(3). - С. 226-230., 2000.
66. Майо Ф., *Химия и технология полимеров*. М.: Химия, 327 с., 1967.
67. Гундер О. А., *Полимерные системы и их сцинтилляционные свойства*. - Обзор. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 60 с., 1975.
68. Фихтенгольц В. С., Золотарева Р. В., Львов Ю. А., *Атлас ультрафиолетовых спектров веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков*, М.; Л.: Химия, 114 с., 1965.
69. Калверт Дж., Питтс Дж., *Фотохимия*, Пер. с англ. - М.: Мир, 396 с., 1968.
70. Грасси Н., Скотт Дж., *Деструкция и стабилизация полимеров*, Пер. с англ. - М.: Химия, 247 с., 1988.
71. Позднякова Ф. О., «Влияние условий синтеза поливинилового спирта на УФ-спектры поглощения», *Полимерные материалы*. №8., с. 7-9. 1974.
72. Kaino T., Fujiki M., Nara S., «Low-loss polystyrene core-optical fibers», *J. Appl. Phys.* Vol. 52. №12. pp. 7061-7067., 1981.

73. Певцев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. -М.: Мир, 260 с., 1987.
74. Сенчишин В. Г. «Модифицирование технологического процесса получения пластмассовых сцинтилляторов», *Физика и химия оптических и сцинтилляционных материалов.*, Т. 14., с. 211-215., 1985
75. Сенчишин В. Г., Корнеева О. Г., Галич Ю. М., Померанцев И. И., *Способ изготовления пластмассового сцинтиллятора*, Пат. 1596939, МКИ G 01 T 1/203., Институт монокристаллов АН Украины. № 4666648; Заявл. 27.03.1989; Оpubл. 26.03.1993; НКИ. - 6 с.
76. Сенчишин В. Г., Галич Ю. М., Корнеева О. Г. *Способ получения крупногабаритных пластмассовых сцинтилляторов* Пат. 2031902 Россия, МКИ 6 C 08 F 22/00, 2/44. (Украина) Институт монокристаллов АН Украины. - № 4945411; Заявл. 17.06.1991; Оpubл. 27.03.1995; НКИ. - 6 с.
77. Elvers, Barbara, ed., *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes. Wiley-VCH Verlag GmbH & Company KGaA*, 2016.; Vol. 1.
78. National State Standard 17038.7-79. Scintillation detectors of ionizing radiation. Methods for measuring effective scintillation light attenuation coefficient in a detector.
79. Спектрофотометры фирмы Shimadzu UV-2450 и UV-2550. "Руководство по эксплуатации" Корпорация SHIMADZU, Отдел аналитического оборудования, Киото, Япония.
80. P.N.Zhmurin, D.A.Eliseev, V.N.Pereymak, O.V.Svidlo, Yu.A.Gurkalenko. «The plastic scintillator for n/γ-discrimination with alkyl-substituted PPO derivative». *Functional Materials*, 24, No.3, pp. 476-480., 2017.
81. Z.Foppl, E.Monch. *Praktische Spannungsoptik*, Berlin: Springer, 300 p., 1972.

82. Серова, В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография., Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. унт. - Казань: КГТУ, 540 с., 2010.
83. Ефимов, А.М. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования., СПб: С.-Петер. гос. ун-т информац. технологий, механики и оптики, 103 с., 2008.
84. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. Изд.2, М: Энергия, 1977.
85. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8. Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой., Л: Химия, 1983.
86. В.В.Коршак, Технология пластических масс. М: Химия, 3-е издание, 1985.
87. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М: Химия, 1975.
88. Chai X, Liu X, Xiong J and Cheng X. «Numerical Investigation of Turbulent Heat Transfer Properties at Low Prandtl Number», *Front. Energy Res.*, 03 July 2020.
89. O.Penttinen, E.Yasari, H.Nilsson. A pimpleFoam tutorial for channel flow, with respect to different LES models. *Practice Periodical on Structural Design and Construction*, (v. 23, n.2, 2011. 4)
90. Cheol Ho Lee, Jaebum Son, Tae-Hoon Kim, Yong Kyun Kim, *Nuclear Engineering and Technology*, Volume 49, Issue 3, pp.592-597, April 2017.
91. Łukasz Kapłan, Andrzej Kochanowski, Marcin Molenda et al., *Bio-Algorithms and Med-Systems*, 10, pp.27-31, 2014.

92. G. S. Settles, «Schlieren and Shadowgraph Techniques», *Springer*, Berlin, 2001.
93. J. S. Stroud, «Striae quality grades for optical glass», *Opt. Eng.* 42, 1618, 2003.
94. ISO 10110-4, Optics and optical instruments – Preparation of drawings for optical elements and systems – Part 4: Material imperfections – Inhomogeneity and striae.
95. Б. Гринев, Н. Гурджян, О. Зеленская и др. Метрологія та прилади. Харків, стр.3-9, 4’2019
96. Mohammad E. Shohani, Ali Olfateh, Seyedmohammad Golgoun, Mojtaba Aminipour, «A new method of gamma level gauge using a position-sensitive sensor with rod plastic scintillator», *Measurement* V. 214, 15 June 2023, 112648
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2023.112648>
97. ISO 2211:1973 Liquid chemical products. Measurement of colour in Hazen units (platinum-cobalt scale)
98. S. Berns, A. Boyarintsev, S. Hugon, U. Kose, D. Sgalaberna, A. De Roeck et al., «A novel polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturing», *JINST* 15P10019, 2020
<https://arxiv.org/abs/2011.09859>.
99. A. Artikov, J. Budagov, I. Chirikov-Zorin, D. Chokheli, M. Lyablin, G. Bellettini et al., «Properties of the ukrainian polystyrene-based plastic scintillator UPS 923A», *Nucl. Instrum. Meth. A* 555, 125, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.09.021>
100. C. Harper and E. Petrie, In *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*, John Wiley & Sons, 2003.

101. Kuraray catalogue, <http://kuraraypsf.jp/psf/ws.html>.
102. Baby MIND collaboration, Baby MIND: «A Magnetized Segmented Neutrino Detector for the WAGASCI Experiment», *JINST* 12 C07028, 2017, <https://arxiv.org/abs/1705.10406>].
103. CAEN catalogue, <https://www.caen.it/products/dt5702/>
104. I.G. Britvich, V.G. Vasil'chenko, V.N. Kirichenko, S.I. Kuptsov, V.G. Lapshin, A. P. Soldatov, A.S. Solov'ev, V.I. Rykalin, S.K. Chernichenko, I.V. Shein, «New polystyrene-based scintillators», *Instrum. Exp. Tech.* 45 (2002) 644–654, <https://doi.org/10.1023/A:1020402001190>
105. J.J. Simonetti, W.P. Ziegler, E.F. Durner Jr., C.D.M. Busser, Scintillateurs Pour Hautes Temperatures, French Patent Application FR2844885, 2003.
106. G.Hull, N.Zaitseva, N.Cherepy et al., *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 56, 899, 2009.
107. R.T.Kouzes, A.T.Lintereur, E.R.Siciliano, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 784, 172, 2015.

ДОДАТОК А.

Список публікацій здобувача

1. Production of large-size polystyrene based plastic scintillators with uniform optical properties / A.Yu. Boyarintsev, A.V. Kolesnikov, **S.N. Kovalchuk**, I.S. Nevliudov // *Functional Materials*. – 2021. – v. 28, № 4. – P. 758-763. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm28.04.758> (*Scopus*, Q4)
2. Demonstrating a single-block 3D-segmented plastic-scintillator detector / A. Boyarintsev,³ A. De Roeck,⁴ S. Dolan,⁴ A. Gendotti,⁵ B. Grynyov,³ U. Kose,⁴ **S. Kovalchuk**,³ T.Nepokupnaya,³ A. Rubbia,⁵ D. Sgalaberna,⁵ T. Sibilieva³ X. Y. Zhao,⁵ // *Journal of Instrumentation* 2021. *JINST* 16 P12010 DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-0221/16/12/P12010> (*Scopus*, Q2)
3. Large-sized neutron-sensitive plastic scintillator / **Kovalchuk, S.M.**, Zhmurin, P.M., Yelisieiev, D.A.,...Yelisieieva, O.V., Hurkalenko, Yu.O.// *Functional Materials* , 2023. V 30. No.1 P. 115-118 doi: <https://doi.org/10.15407/fm30.01.115> (*Scopus*, Q4)
4. С.М. Ковальчук, А.Ю. Бояринцев. Підвищення рівномірності характеристик пластмасового сцинтилятора за рахунок зменшення внутрішніх напружень. Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика» № 35 (2021) <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2021-35>
5. Корисна модель Україна №152674 від 29.03.2023, заявка № u202202885 МПК G01T 1/203 заявл. 12.08.22 Пристрій для виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі вінілароматичних полімерів / **Ковальчук С.**, Бояринцев А., Єлісеєв Д.
6. **Ковальчук С.М.**, Бояринцев А.Ю., Нагорняк В.Т. «Створення пластмасових сцинтиляторів великих габаритів на основі полістиролу з однорідними оптичними властивостями» *Functional materials for technical and biomaterial applications*, School seminar ISMA 2020, p.47

7. V. Kolesnikov, A. Boyarintsev, P. N. Zhmurin, S. N. **Kovalchuk**. Neutron and gamma ray pulse shape discrimination with plastic scintillator and Bayes Network, IEEE-2020.
8. A. Boyarintsev, A. Kolesnikov, **S. Kovalchuk**, T. Nepokupnaya, I. Nevliudov, V. Tarasov. High-sensitive combined gamma detector. XII International Scientific Conference, Functional Basis of Nanoelectronics, September 20 - September 24, 2021, Odesa, Ukraine P. 23-26

ДОДАТОК Б.

Акт використання

Інститут сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України
 організація
 ідентифікаційний
 код ЄДРПОУ 23756522

Форма N ІВ-6
 ЗАТВЕРДЖЕНО
 наказом Держкомтату України
 від 10 серпня 2004 р. N 469

Акт про використання об'єкта права інтелектуальної власності

"12" квітня 2023 р.

Назва і номер охоронного документа Патент на корисну модель № 152674

«Пристрій для виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі
 вінілароматичних полімерів»

Назва об'єкта права інтелектуальної власності (винаходу, корисної моделі, промислового зразка, композивання інтегральних мікросхем, раціоналізаторської пропозиції) Пристрій для виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі вінілароматичних полімерів

Технічний або інший об'єкт (виріб, технологія виробництва, процес організації виробництва тощо), в якому використано винахід, корисну модель, промисловий зразок, композивання ІМС або раціоналізаторську пропозицію Технологія виготовлення пластмасових сцинтиляторів на основі вінілароматичних полімерів будь-якого складу, в тому числі нейтроночутливих пластмасових сцинтиляторів з високим вмістом активуючої добавки

Дата початку використання "29" березня 2023 р.

Директор



Борис ГРИНЬОВ

Члени комісії
 Зав.сект. 2803

Констятин КРИКУН

Звідувач відділу 2307

Петро ЖМУРІН

Провідний інженер 2905

Юлія ДАНИЛЕНКО

З актом ознайомлено
 (винахідники):
 дата "12" квітня 2023 р.

Андрія БОЯРИНЦЕВ

Сергій КОВАЛЬЧУК

Дмитро ЄЛІСЄВ

ДОДАТОК В.

Акти впровадження

ЗАТВЕРДЖУЮ:
 Директор
 Інститута синтетичних матеріалів
 Національної академії наук України



Борис ГРИНЬОВ

Акт впровадження пластмасових синтиляторів на основі полістиролу результатів дисертаційної роботи Ковальчука С. М. "12" квітня 2023 р.

Представники відділу №2830 - Бояринцев А. Ю., Ковальчук С. М., відділу №2803- Крикун К.Ю., відділу №2307 - Жмурін П. М. та сестера №2802 Шпилінська О. Л склали цей АКТ про те, що у період з 05 жовтня 2021 по 12 квітня 2023 року були проведені роботи по отриманню заготовок пластмасових синтиляторів (далі – ПС) на основі полістиролу. Отримання ПС проводилося методом полімеризації в масі в алюмінієвих ампулах з перегородками.

Технологічний процес отримання ПС розроблено сумісно представниками відділу №2830 - Бояринцевим А.Ю., Ковальчуком С.М. та відділу №2803 - Крикуном К. Ю. та зафіксовано в «ЛАБОРАТОРНИЙ РЕГЛАМЕНТ 05:2021 «Отримання заготовок пластмасових синтиляторів на основі полістиролу методом блочної полімеризації в алюмінієвих ампулах з перегородками».

В означений період згідно впровадженню регламенту було виготовлено 3000 кг ПС на основі полістиролу для дослідницьких потреб та вимог господарських договорів.

Подальший об'єм випуску ПС по впровадженню технологічному процесу буде визначатися потребою у даних ПС при виконанні господарських договорів.

Зав. відділу 2307  Петро ЖМУРІН

Зав.сест. 2803  Константин КРИКУН

В.о. зав. сест. 2802  Олександр ШПИЛІНСЬКА

В.о. наук. співр.  Сергій КОВАЛЬЧУК

В.о.ст. наук. співр.  Андрій БОЯРИНЦЕВ

ЗАТВЕРДЖУЮ:
 Директор
 Інститута сцинтиляційних матеріалів
 Національної академії наук України



Борис ГРИНЬОВ

**Акт впровадження
 методики проведення експрес-оцінювання якості п-терфенілу
 результатів дисертаційної роботи Ковальчука С. М.
 "12" квітня 2023 р.**

Представники відділу №2830 - Бояринцев А. Ю., Ковальчук С. М., відділу №2803-Крикун К.Ю., лабораторії №2304- Чергинец В. Л. та Реброва Н. В. склали цей АКТ про те, що у період з 05 жовтня 2021 року по 12 квітня 2023 р роботи по експрес-оцінюванню якості вихідної сировини, а саме активатору п-терфенілу, призначеного для отримання заготовок пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, проводиться шляхом плавлення та встановлення кольоровості розплаву п-Терфенілу за платино-кобальтовою (Pt-Co) шкалою.

Процес експрес-оцінювання якості п-терфенілу проводиться згідно лабораторній методиці 06:2021 «Проведення експрес-оцінювання якості п-терфенілу», яку розроблено сумісно представниками відділу №2830 - Бояринцевим А.Ю., Ковальчуком С.М. та відділу №2803 - Крикуном К. Ю.

В означений період згідно впровадженної методики було протестовано 214 партій п-терфенілу при виконанні господарських договорів та для дослідницьких потреб.

Подальше використання методики експрес-оцінювання якості п-терфенілу буде визначатися потребою у нових партіях активатору п-терфенілу, призначеного для отримання заготовок пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, при виконанні господарських договорів та для дослідницьких цілей.

Зав. лаб. 2304  Віктор ЧЕРГІНЕЦ

Зав. сект. 2803  Костянтин КРИКУН

Ст. наук. співр  Надія РЕБРОВА

В.о. наук. співр  Сергій КОВАЛЬЧУК

В.о.ст. наук. співр  Андрій БОЯРИНЦЕВ