

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ**

Вельможна Олена Сергіївна

УДК: 678.746.2:661.866.2

**Розробка методів збагачення гадолінієм пластмасового
сцинтилятора**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Науковий керівник: доктор фізико – математичних наук
Жмурін Петро Миколайович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
завідувач відділу пластмасових сцинтиляторів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, член-кореспондент НАН
України **Рагуля Андрій Володимирович**,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.
Францевича НАН України,
заступник директора

кандидат технічних наук, професор
Авраменко В'ячеслав Леонідович
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут»,
завідувач кафедри технології пластичних мас

Захист відбудеться 4 листопада 2015 року о 14:00 годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН
України за адресою: 61001, м. Харків, пр. Леніна, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту
монокристалів НАН України (м. Харків, пр. Леніна, 60).

Автореферат розісланий «28» вересня 2015 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фізико – математичних наук

М. В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Розробка і створення детекторів з високою ефективністю реєстрації високоенергетичних частинок – одне з головних завдань експериментального забезпечення досліджень в галузі ядерної фізики, фізики елементарних частинок та астрофізики. Одним з широко поширених методів реєстрації іонізуючого випромінювання в даний час є сцинтиляційний метод, який заснований на реєстрації фотонів, що виникають у результаті взаємодії високоенергетичних частинок з середовищем. Для проведення великомасштабних експериментів, необхідних для реєстрації частинок, слабо взаємодіючих із зовнішнім середовищем, найчастіше перевага віддається органічним сцинтиляторам (рідким та пластмасовим), які володіють наступними перевагами: швидкодія; високий рівень радіаційної стійкості; простота створення детекторів будь-якої форми та конфігурації; можливість створення детекторів великих розмірів та достатньо низька вартість. На додаток до цього пластмасові сцинтилятори (ПС) характеризуються також необхідним рівнем пожежобезпечності і нетоксичності.

Але для вирішення різного роду завдань з детектування нейтронів необхідні матеріали, збагачені нейтронно чутливими елементами, зокрема гадолінієм, який володіє рекордними значеннями перетину захоплення теплових нейтронів (^{155}Gd має перетин захоплення $6,1 \times 10^4$ барн, ^{157}Gd – $2,6 \times 10^5$ барн.). Тому в даний час розробка сцинтиляційних матеріалів, що містять метал, є актуальним завданням як для фундаментальних, так і для прикладних досліджень. Інтерес до гадолінійвмісних ПС особливо сильно зріс останнім часом у зв'язку з постановкою великомасштабних експериментів з реєстрації нейтронних потоків від різних джерел, таких як ядерний реактор, вибухи наднових зірок та ін. Так, пластмасові сцинтилятори, що містять у своєму складі важкі метали, можуть бути використані в сцинтиляційній техніці для реєстрації теплових нейтронів; реєстрації сонячних нейтрино; в пошуку нейтринних осциляцій та подвійного β -розпаду.

Очевидно, що ізотопи гадолінію, з високим перетином захоплення теплових нейтронів є найбільш перспективними в даній галузі досліджень.

Для ефективного використання гадолінійвмісного пластику, особливо для реєстрації потоку нейтрино, рівень його збагачення гадолінієм повинен становити одиниці відсотків. А саме такого, зі збереженням свого світлового виходу на рівні хоча б 80 %, комерційно доступного пластмасового сцинтилятора на світовому ринку практично не існує. Це підтверджується відсутністю даних про гадолінійвмісні ПС в літературних джерелах. Крім цього, введення в полімерну сцинтиляційну композицію добавок на основі гадолінію необхідно при створенні сцинтиляторів з підвищеною ефективністю реєстрації окремих видів випромінювань, а також матеріалів, що поєднують у собі мішень і детектор.

Як правило, сполуки гадолінію, що традиційно використовуються для збагачення ПС, володіють меншою розчинністю в полімерах, у порівнянні з рідкими сцинтиляторами (РС). Збільшення їх змісту призводить до зменшення

прозорості (довжини загасання світла власної люмінесценції), і як наслідок - до зниження світлового виходу і зниження ефективності реєстрації ПС.

Для поліпшення властивостей ПС, збагачених гадолінієм, необхідно знайти такі комплексні сполуки гадолінію, які б на відміну від традиційних володіли підвищеною розчинністю в полістиролі та не мали смуги поглинання, що впливає на перенесення енергії збудження в ПС. Можливо, відсутність таких сполук і є причиною того, що до теперішнього часу не виробляються комерційно доступні ПС, що містять гадоліній.

У зв'язку з цим виникає необхідність у пошуку таких сполук і визначенні оптимальних способів отримання гадолінійвмісних полімерних композицій з максимальною концентрацією гадолінію, які мають високий світловий вихід. Актуальним виявилось вивчення залежності названих сцинтиляційних характеристик ПС від складу і методу введення гадолінійвмісних композицій, а також від технологічних режимів їх виготовлення.

Зв'язок з науковими програмами і темами. Робота виконана згідно з особистим планом аспіранта та планами науково-дослідних держбюджетних тем Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. Її результати пов'язані з дослідженнями, в яких автор був одним з виконавців та співавтором: «Дослідження і розробка органічних та неорганічних сцинтиляторів для детектування нейтронів» (шифр «Нейтрон», 2011 рр., номер держ. реєстрації № 0107U003445); «Пошук методів підвищення нейтронної чутливості пластмасового сцинтилятора» (шифр «Нуклон», 2014 - 2016 рр., номер держ. реєстрації № 112U001904).

Метою дисертаційної роботи була розробка оптимальних методів введення гадолінійвмісних сполук в полімерну основу пластмасового сцинтилятора для створення сцинтиляційного матеріалу з максимально можливим рівнем концентрації гадолінію. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- Вибір оптимального «органічного» оточення іона гадолінію, спорідненого полімерній основі ПС (полістирол).
- Вибір методів введення комплексів в полімерну матрицю: шляхом розчинення або хімічного зв'язування.
- Синтез і дослідження властивостей комплексів карбоксилатів гадолінію, що відповідають заданим вимогам.
- Встановлення оптимальних умов полімеризації полімерної основи, які сприяють ефективності введення комплексу гадолінію.
- Дослідження сцинтиляційних характеристик отриманих ПС і визначення оптимальних концентрацій комплексів гадолінію для отримання ПС з високою сцинтиляційною ефективністю.

Об'єктами досліджень стали: фізико-хімічні властивості гадолінійвмісних комплексів і процеси отримання пластмасових сцинтиляторів, збагачених гадолінієм.

Предмет дослідження: структура сполук гадолінію, розчинність комплексів гадолінію в полімері залежно від їх складу, температурно-часовий режим полімеризації для створення пластмасових сцинтиляторів, що містять гадоліній.

Методи досліджень: комплекси карбоксилатів гадолінія досліджувались за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) і термогравіметричного аналізу (ТГА); для ПС досліджувались: мікротвердість (за Вікерсом), температура фазовоагрегатних переходів (методом Гепплера), світовий вихід вимірювали за допомогою бета-джерела Bi-207 .

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

1. Встановлено, що електродонорний ліганд трифенілфосфіноксид (ТРРО) насичує координаційну сферу гадолінію і витісняє молекули води з внутрішньої координаційної сфери комплексу. Показано, що різнолігандні комплекси гадолінію з ТРРО і з аніонами ароматичних кислот мають високу спорідненість до структури мономерної ланки полістиролу, що сприяє підвищенню його розчинності в полістиролі. Встановлена залежність термічної стійкості комплексів гадолінію в залежності від природи замісників, що входять до складу цих сполук.

2. Показано, що застосування зшиваючого агента DPDMA в концентраціях від 0,5 до 2,0 мас. %, дозволяє знизити температуру полімеризації стирола до 60°C і скоротити час полімеризації до 48 годин для отримання прозорих бездефектних ПС. Із застосуванням DPDMA і комплексів $\text{Gd(PhB)}_3 \cdot 2\text{TRPO}$ та $\text{Gd(PhV)}_3 \cdot 2\text{TRPO}$ отримані полістирольні ПС з вмістом гадолінію до 3,0 мас.% із збереженням світлового виходу до 75 %.

3. Показано, що змішаний комплекс гадолінію з ТРРО, аніонами ароматичної і ненасиченої кислот утворює ковалентні зв'язки з полімерною основою ПС. Отримані нові ПС на основі полістиролу і сополімеру стирола з метилметакрилатом з використанням комплексу $\text{Gd(PhB)}_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TRPO}$. Встановлено, що максимальна концентрація гадолінію із застосуванням цього комплексу в ПС становить 1,5 мас.% при збереженні світлового виходу до 75 – 78 % по відношенню до ПС з такою ж полімерною основою, але з нульовим вмістом гадолінію.

4. Показано, що використання гадолінійвмісного полістирольного олігомеру $[\text{Gd(PhB)}_2(\text{MA})2\text{TRPO}]_{\text{PS}}$ дозволяє створювати ПС на основі полістиролу з рівнем збагачення гадолінієм до 1,0 мас.% із збереженням світлового виходу до 70 % по відношенню до незбагачених зразків.

Практична значимість роботи. Розроблено склади і методи отримання гадолінійвмісних пластмасових сцинтиляторів з концентрацією гадолінію до 3,0 мас.%, що мають високий рівень світлового виходу, в порівнянні з кращими існуючими аналогами.

Розроблено методики синтезу різнолігандних карбоксилатів гадолінію. Визначено оптимальні концентрації гадолінійвмісних сполук, залежно від їх складу і способів введення в ПС. Розроблено температурно-часові режими полімеризації полімерних основ ПС.

Всі отримані гадолінійвмісні ПС можуть бути використані для дозиметрії, створення нейтронно-чутливих детекторів, а так само для експериментів з фізики високих енергій.

Розроблена лабораторна методика отримання гадолінійвмісних пластмасових сцинтиляторів з високим світловим виходом, яка впроваджена у виробництво у відділі пластмасових сцинтиляторів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, що підтверджено відповідним актом.

За результатами розробок отримано патенти України на спосіб отримання карбоксилатів РЗЕ, а також на виготовлення пластмасового сцинтилятора, збагаченого гадолінієм.

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 отриманні ПС, аналізі та інтерпретації експериментальних даних, узагальненні результатів та підготовці наукових публікацій та тез доповідей.

У роботах [1, 3-5, 8-16, 18] автором були синтезовані деякі комплекси гадолінію, в роботах [3-5, 7, 12] дисертантом були досліджені структурні особливості комплексів гадолінію, в [2, 3, 6, 7] автором був синтезований зшиваючий агент DPDMA, експерименти із синтезу, дослідженню та визначенню структурних характеристик комплексів гадолінію проводилися спільно з кандидатом хім. наук Бедрик О. І.

У роботах [3-5, 7, 12] ІЧ-спектри комплексів карбоксилатів гадолінію отримані Сафроновим Д. С. Полімеризація полімерних основ ПС в роботах [7, 9, 10, 12-14, 17], а також вимір мікротвердості зразків [4, 5, 11, 13, 16] проведені у співпраці з кандидатом хім. наук Тицькою В. Д. Вимірювання світлового виходу були проведені Переймаком В.М. та Лебедевим В.М. Вимірювання термостабільності гадолінійвмісних сполук проводилися кандидатом фіз.- мат. наук Ващенко О.В. і кандидатом тех. наук Дорошенко А.Г.

Апробація роботи.

Основні результати дисертації доповідались на наступних наукових конференціях:

Люминесцентные процессы в конденсированных средах «ЛЮМКОС», 14-18 листопада, Харків, 2011, Україна;

The Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials 17-22 July 2011, Gdańsk, Poland;

International conference “Functional materials” ICFM- 2013. Ukraine, Crimea, Partenit 2013;

VII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук. ВМС-2012, 15-18 жовтня 2012, Київ;

Школа – семінар «Сцинтиляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», вересень 2010, 2011, 2012, 2013 рр., Харків, Україна.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 наукових праць, у тому числі 7 статей у спеціалізованих вітчизняних та закордонних періодичних виданнях, 3 патенти України, 8 тез доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел літератури і додатків. Загальний обсяг складає 184 сторінки друкованого тексту. Дисертація містить 25 таблиць, 38 рисунків. Список використаних джерел літератури містить 135 найменувань.

Основний зміст роботи

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, наведено структуру дисертації, сформульовано мету роботи, визначено шляхи її досягнення і основні задачі, визначено наукову новизну й практичну значимість отриманих результатів, особистий внесок автора, а також наведено інформацію щодо апробації й публікацій автора.

У першому розділі проведено аналіз наукових праць, присвячених методам створення органічних сцинтиляторів (пластмасових і рідких), що містять гадоліній. Розглянуто існуючі пластмасові та рідкі гадолінійвмісні сцинтилятори, з використанням різних гадолінійвмісних сполук. Так, в РС часто використовуються аліфатичні карбоксилати гадолінію, в пластмасових ж навпаки - комплекси на основі нітрату або β -дікетонати металу. Підбір елементвмісних домішок (ЕД) є важливою частиною процесу створення сцинтиляційного детектора. Експлуатаційні характеристики органічних сцинтиляційних матеріалів не повинні погіршуватися після введення до їх складу ЕД. Тому, до таких домішок висуваються певні вимоги: розчинність в неполярному та в слабополярному середовищі мономеру і полімеру; оптична прозорість в діапазоні 300-600 нм; термічна стійкість при температурах полімеризації; стійкість до гідролізу.

Розглянуто основні причини, які призводять до погіршення характеристик полістирольного РС при введенні таких комплексних сполук як $Gd(NO_3)_3 \cdot 3TBP$, бензоілацетонат гадолінію та $Gd(TMHD)_3$ (трис-тетра-метил-гептадіонат гадолінію) в невеликих концентраціях, які можна виділити серед незначної кількості публікацій, присвячених отриманню гадолінійвмісних РС.

Показана необхідність вивчення впливу структури і складу гадолінійвмісних сполук, а також методів їх введення в полімерну матрицю на основні характеристики РС.

Дослідження у визначеній області розвиваються настільки швидко, що в цілому ряді широкомасштабних експериментів: вже завершених (Красноярськ, Chooz, Palo Verde), що розвиваються (Daya Bay, Double Chooz) і планованих (Angra, Kaska, Braidwood і Reno) використані або будуть використовуватися Gd-вміщуючі РС. Комерційно доступні гадолінійвмісні РС виробляються фірмами «Saint-Gobain Crystals» і «Eljen technology». Гадолінійвмісні домішки розробляються і виробляються такими інститутами як BNL, Bicron, Chooz, Palo Verde і Eljen Technology. На ринку на сьогоднішній день відсутні пропозиції Gd-вмісного пластика з рівнем збагачення Gd 2,0 мас.%, хоча потреба існує. Тому

отримання ПС, збагаченого гадолінієм, є актуальною задачею на сьогоднішній день.

Другий розділ містить опис експериментальних методів отримання та аналізу сполук, а також експериментальних пристроїв, які використовувалися в дисертаційній роботі.

Описано методики отримання різнолігандних сполук гадолінію з монокарбоновими кислотами і фосфорвмісними нейтральними лігандами.

Синтез карбоксилатів гадолінію здійснювався за розробленою нами методикою, в результаті якої були отримані наступні карбоксилати $Gd(Carb)_3$, де Carb – аніони кислот: $-C_4H_9$, $-C_7H_{15}$, $-C_{17}H_{35}$, $-C_2H_5$, -цикло- $-C_7H_{14}$, $-C_7H_8$, $-tert-C_{10}H_{17}$, $-C_8H_{10}$, $-C_9H_{12}$, $-C_{10}H_{14}$.

Експериментально встановлено, що, не зважаючи на безліч отриманих карбоксилатів, в матрицю полістиролу можливо ввести тільки солі жирноароматичних кислот, тому важливим параметром ще на початковій стадії процесу є розчинність гадолінійвмісних сполук в мономері. Солі ароматичних і аліфатичних кислот цим вимогам не відповідають. Так, солі ароматичних кислот не розчинялися в мономері, а навіть при достатній розчинності стеарату гадолінію в стиролі під час полімеризації відбувалося розшарування компонентів. Дослідження розчинності фенілкарбоксилатів гадолінію в стиролі проводилися для гідрокомплексів з числом CH_2 -груп в зарядових лігандах від 1 до 4. У табл.1 представлені результати досліджень розчинності, які доводять, що розчинність комплексів в стиролі збільшується з ростом довжини аліфатичного ланцюга в лігандах комплексу.

Таблиця 1

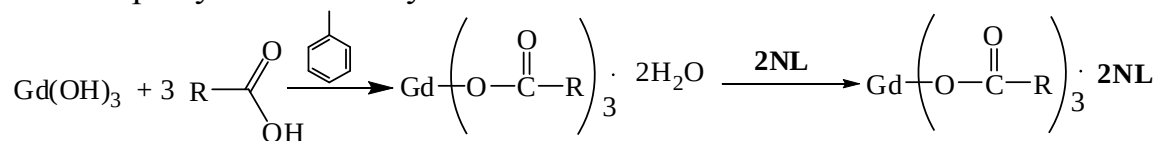
Розчинність фенілкарбоксилатів гадолінію в стиролі

Гідрокомплекс	Скорочена назва	Розчинність по Gd, мас. %
$Gd(OOC(CH_2)C_6H_5)_3 \cdot 2H_2O$	$Gd(PhEt)_3$	0,28
$Gd(OOC(CH_2)_2C_6H_5)_3 \cdot 2H_2O$	$Gd(PhPr)_3$	0,52
$Gd(OOC(CH_2)_3C_6H_5)_3 \cdot 2H_2O$	$Gd(PhB)_3$	2,43
$Gd(OOC(CH_2)_4C_6H_5)_3 \cdot 2H_2O$	$Gd(PhV)_3$	3,46

Наявність полярних молекул води в карбоксилатах гадолінію при температурах полімеризації може призвести до гідролізу сполуки, а також до карбоксилатної полімеризації, яка здійснюється за рахунок COO^- груп, які функціонують як мостикові ліганди. Тому до гідрокомплексу вводять електронодонорні фосфорорганічні сполуки, які здатні витіснити молекули води і наситити координаційну сферу гадолінію.

Для синтезу комплексів гадолінію похідних ароматичних кислот був обраний ряд нейтральних лігандів різних класів (трифенілфосфіноксиду (ТРПО), трифенілфосфата (ТРР), трибутилфосфату (ТБР), третбутилтрифенілфосфата (tert-ТРР)). Вони володіють, з одного боку, високою донорною активністю, а з іншого боку, досить розгалуженою структурою, щоб перевести полімерну структуру карбоксилатів в розчинну в стиролі форму комплексів.

Комплекси з нейтральним лігандом $\text{Gd}(\text{Carb})_3 \cdot 2\text{NL}$ були отримані взаємодією $\text{Gd}(\text{Carb})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з відповідною кількістю фосфорорганічної сполуки. Комплекси отримували за наступною схемою:



де R- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_8$, NL –TPP, tert-TPP, TBP, TPPO.

Координація молекул нейтральних лігандів до атома гадолінію в отриманих комплексах здійснюється через атоми функціональних груп, про що свідчить поява в ІЧ – спектрах додаткових смуг TPPO, TPP, TBP, tert-TPP.

У табл. 2 представлені значення розчинності синтезованих комплексів.

Таблиця 2

Розчинність комплексів в стиролі

Комплекс	Скорочена назва	Розчинність, мас%	
		По комплексу	по Gd
$\text{Gd}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{TPP}$	$\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TPP}$	8,40	1,01
$\text{Gd}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{TBP}$	$\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TBP}$	25,0	2,80
$\text{Gd}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{TPPO}$	$\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TPPO}$	42,70	5,57
$\text{Gd}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{TPPO}$	$\text{Gd}(\text{PhV})_3 \cdot 2\text{TPPO}$	50,0	6,53

Введення отриманих комплексів з такими лігандами як TBP, TPP та tert-TPP в полістирол при стандартних умовах полімеризації з витримкою при 150°C призвело до отримання мутних резиноподібних забарвлених зразків. Тільки використання комплексів $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ та $\text{Gd}(\text{PhV})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ дозволило отримати тверді, але злегка забарвлені зразки.

Експериментально було встановлено, що в якості нейтрального ліганду може застосовуватися лише трифенілфосфінооксид (TPPO). Ця сполука є хорошим комплексоутворювачем і володіє високим значенням дипольного моменту (4,61 D), а аналіз ІЧ-спектрів сполук показав, що тільки вона витісняє молекули води з внутрішньої координаційної сфери комплексу.

Таким чином, комплекси гадолінію з TPPO ($\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ та $\text{Gd}(\text{PhV})_3 \cdot 2\text{TPPO}$) повністю задовольнили поставлені вимоги. Для введення їх в полістирольну основу необхідно було встановити оптимальні умови полімеризації стиролу для отримання прозорих бездефектних ПС.

Третій розділ присвячений проблемі створення полістирольних пластмасових сцинтиляторів, збагачених гадолінієм, на основі обраних комплексів жирноароматичних карбоксилатів гадолінію.

На основі проведених досліджень було встановлено, що комплекси гадолінію $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ та $\text{Gd}(\text{PhV})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ володіють достатньою розчинністю в неполярному середовищі полістиролу за рахунок відсутності в їхньому оточенні полярних груп молекул води, що було підтверджено ІЧ – спектрами.

Отримані дані з аналізу ІЧ -спектрів також свідчать, що полімерна структура не створюється в комплексах гадолінію з ТРРО, це можна побачити по різниці $\Delta\nu [\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)} - \nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}]$, яка дорівнює 120cm^{-1} , підтверджуючи, що аніони кислот координуються до іону гадолінія бідентантно. Такі данні говорять про те, що комплекси відповідають структурі, яка зображена на рис.1.

Для створення збагачених гадолінієм полімерних основ ПС необхідно було вирішити комплекс завдань, пов'язаних з: 1) підбором люмінесцентних добавок; 2) дослідженням термостабільності комплексів $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TRPO}$; 3) підбором оптимальних концентрацій гадолінійвмісних сполук; 4) вибором умов полімеризації (відпрацюванням температурно-часового режиму полімеризації, підбором зшиваючих агентів у поєднанні з ініціатором полімеризації).

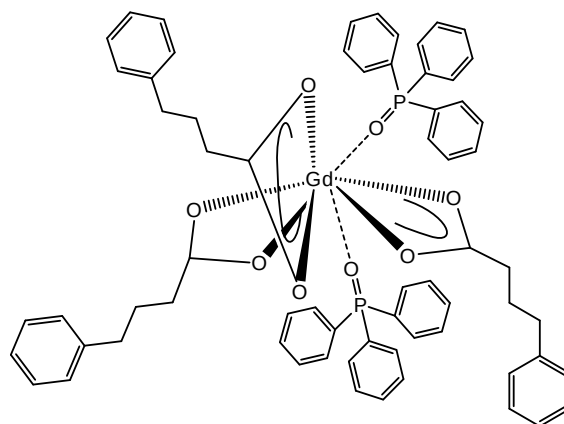


Рис. 1. Структура сполуки $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TRPO}$

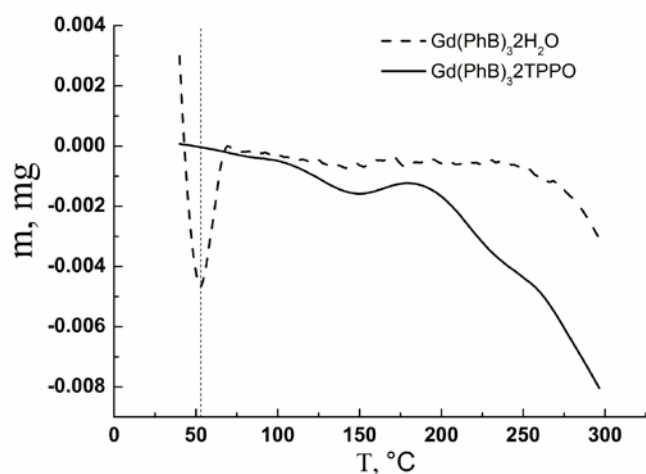


Рис. 2. Термостабільність комплексів $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TRPO}$;

Термостабільність отриманих сполук досліджувалася на термоаналітичній системі Mettler-TA 3000 (Швейцарія). Проведений термогравіметричний аналіз досліджуваних комплексів показав, що при переході від гідрокомплексів карбоксилатів гадолінія до карбоксилатів гадолінія з нейтральними лігандами, термічна стійкість сполук підвищується, що продемонстровано на прикладі комплексів $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TRPO}$ (рис.2). Показано, що при температурі $60\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається втрата молекул води, зв'язаних в комплекс. Далі при нагріванні

карбоксилатів гадолінію йде постійний спад маси, пов'язаний з втратою як молекул нейтральних лігандів, так і іона карбоксилату.

Дослідження термічної стійкості отриманих сполук показали, що комплекси $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TRPO}$ і $\text{Gd}(\text{PhV})_3 \cdot 2\text{TRPO}$ зберігають свою стабільність лише при температурах нижче $75\text{ }^\circ\text{C}$. Оскільки стандартні умови полімеризації стиролу проходять за температури витримки $150\text{ }^\circ\text{C}$, то основною проблемою введення комплексів в полімерну основу ПС став пошук складу полімерних композицій при тих температурах, що не перевищують встановлений поріг.

Було встановлено, що зниження температури і збільшення швидкості полімеризації стиролу, без зміни часу його полімеризації, можливо за рахунок використання низькотемпературного ініціатора полімеризації 2,2'-азодіізобутіронітрила (AIBN) у поєднанні з біфункціональним з'єднанням (зшиваючим агентом), що володіє високою реакційною здатністю і створює зшити структуру. В якості зшиваючих агентів були обрані: 4,4'-біс-(метилен-2-метакрілат)діфеніл (DPDMA) і 4,4'-дівінілдіфеніл (DVD).

Сумісність стиролу і зшиваючого агенту оцінювалася по їх розчинності та здатності сополімеризуватися.

Розчинність DPDMA в стиролі виявилась 40 мас.% при цьому розчин залишався прозорим і безбарвним. DVD розчиняється тільки до 10 мас.%, а при 20 мас.% DVD повністю не розчиняється в стиролі.

У отриманих зразках зшитого полістиролу, що містять 0,5 – 3,0 мас.% DVD спостерігається утворення «попкорнової» структури. Таким чином, вірогідність циклізації при використанні DVD буде більша, оскільки довжина ланцюга його значно менша, в порівнянні з вживанням DPDMA, в якому відстань між вінільними групами більша. Це і з'явилося вирішальним чинником при виборі зшиваючого агенту.

В результаті проведених досліджень встановлено, що для забезпечення оптимальної швидкості полімеризації сцинтиляційної суміші при зниженій температурі 60 °C вміст зшиваючого агенту (DPDMA) та ініціатору полімеризації (AIBN) повинен знаходитися в межах від 0,5 до 2,0 мас.% для DPDMA і від 0,02 до 1,0 мас.% для AIBN. Зміна вмісту цих сполук у вказаних межах приводить до невеликої зміни загального часу процесу полімеризації і слабо впливає на сцинтиляційні характеристики готового ПС. Як відомо з ряду робіт, створення в полістиролі зшитої структури практично не погіршує світловий вихід сцинтилятора.

Таким чином, вдалося підібрати умови полімеризації стиролу при тих температурах, що не приводять до деструкції комплексів гадолінію.

Для отримання сцинтиляційних композицій використовувався метод полімеризації в масі. В якості первинної сцинтиляційної добавки використовували 2,0 мас.% 2-феніл-5-(4-біфеніл)-1,3,4-оксазол (PBD). Шифтером спектру був 1,4-біс(2-(5-фенілоксазоліл))-бензол (POPOP), концентрація якого складала 0,02 мас.%. Комплекси гадолінію $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ та $Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$ вводили в полістирол в концентраційному інтервалі від 0,1 до 3,0 мас.% по Gd.

Дослідження мікротвердості отриманих зразків показали, що гадолінійвмісний зшитий полістирол має мікротвердість 218 МПа, тобто підвищується твердість і міцність матеріалу в порівнянні з лінійним полістиролом, в якого мікротвердість – 210 МПа.

Для визначення сцинтиляційної ефективності ПС з різним вмістом комплексів $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ і $Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$ були виготовлені зразки у вигляді полірованих циліндрів $\varnothing 16 \times 10$ мм. Виміри світлового виходу зразків ПС проводили на сцинтиляційному спектрометрі, виконаному в стандарті "КАМАК". Збудження зразків здійснювалося електронами з енергією 0,975 MeV від бета-джерела Bi-207, забезпеченого коліматором. Реєстрували розподіл амплітуд

імпульсів фотоелектроного помножувача (ФЕП) при величині анодного навантаження 50 Ом. Величину світлового виходу зразків ПС визначали по положенню максимуму фотопіку, відповідного електронам джерела Ві-207 з $E_e = 0,975$ МеВ. Відносний світловихід ПС вимірювали відносно ПС того ж складу, але при нульовому вмісті Gd.

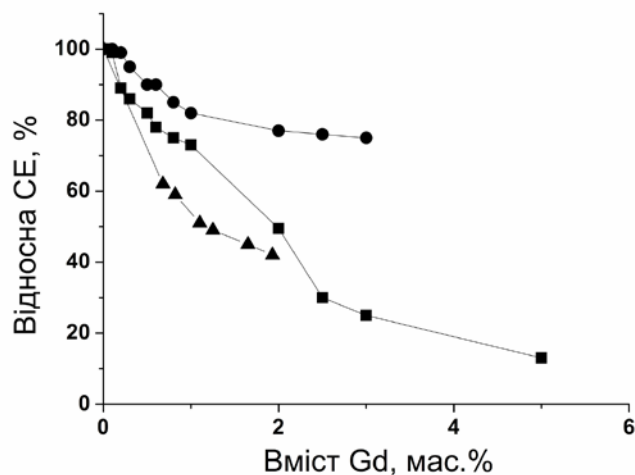


Рис. 3. Відносний світловий вихід ПС з різним вмістом гадолінію. Кола - ПС з комплексами $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ та $Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$; Квадрати - ПС з комплексом $Gd(TMHD)_3$; Трикутники - ПС з комплексом $Gd(NO_3)_3 \cdot 3TBP$

Результати вимірів відносного світлового виходу зразків ПС з комплексами $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ і $Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$ представлені на рис. 3.

З рис. 3 видно, що ПС з комплексами $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ та $Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$ мають однаковий світловий вихід при рівних концентраціях. Для порівняння на графіку представлений світловий вихід ПС з комплексом $Gd(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ та $Gd(TMHD)_3$. При однаковому вмісті Gd

1,0 мас.%, ПС з комплексом $Gd(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ має відносний світловий вихід 50 %, а ПС з комплексом $Gd(TMHD)_3$ - 73 %, що приблизно на 30 % та 10 % відповідно менше, ніж в ПС з комплексом $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ й

$Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$ при такому ж вмісті гадолінію. Така ж тенденція простежується і при збільшенні вмісту гадолінію в ПС. Такі данні свідчать про те, що найменший ефект гасіння на світловий вихід ПС мають комплекси $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ та $Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$.

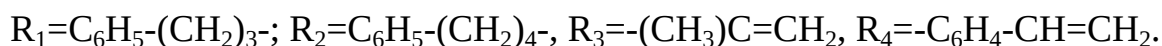
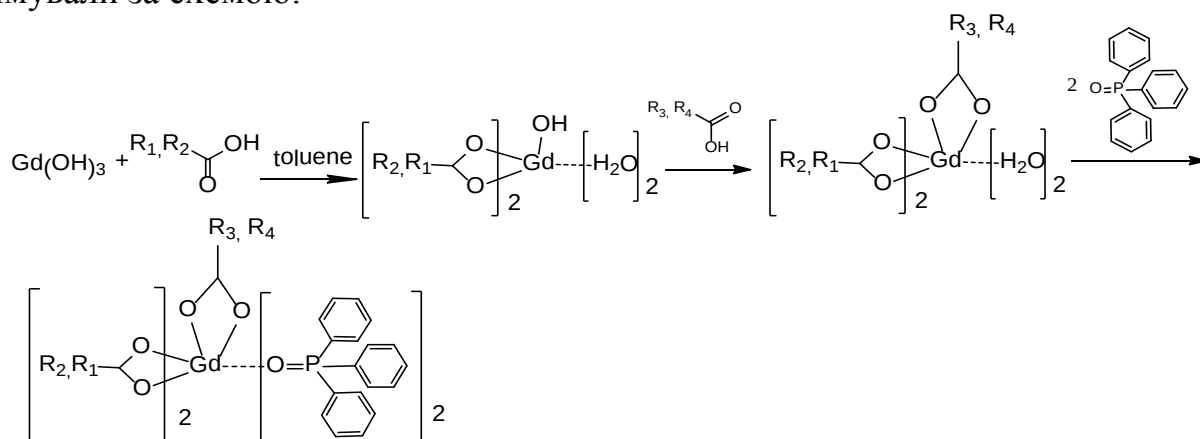
В результаті розроблених умов полімеризації та підібраних комплексів гадолінію були отримані ПС з максимальним рівнем збагачення гадолінієм 3,0 мас.%. Світловий вихід отриманих ПС склав 82 % при вмісті Gd 1,0 мас.%; 78 % - 2,0 мас.% Gd; 75 % - 3,0 мас.% Gd, що значно перевершує світловий вихід відомих аналогів.

Четвертий розділ присвячений отриманню Gd-збагачених пластмасових сцинтиляторів, в яких комплекс гадолінію хімічно зв'язаний з макромолекулярним ланцюгом полімеру.

В цьому випадку відбувається ковалентне зв'язування полімерної основи і змішаного комплексу гадолінію, який має в своїй структурі ненасичений фрагмент. Пропонований спосіб введення гадолінію є досить новим, і на момент написання роботи в літературі ще не був продемонстрований ПС, який збагачено ненасиченим карбоксилатом гадолінію.

Ковалентне зв'язування комплексу гадолінію і полімерної основи ПС підвищує стійкість комплексу до термічного розкладання і зменшує вірогідність міграції комплексу з полімерної основи, що дозволяє підвищити стабільність готового ПС. Синтезовані комплекси гадолінію з TPPO є змішаною сіллю гадолінію, що містить в своєму складі два кислотні залишки фенілбутанової або

фенілпентанової кислоти і один, що містить ненасичену групу метакрилової або 4-вінілбензойної кислоти, що додає комплексу властивості мономеру. Комплекси отримували за схемою:



Отримані дані з аналізу ІЧ-спектрів свідчать, що комплекси не містять молекул води та некоординованого TPPO. Наявність кратного зв'язку в комплексах, підтверджується присутністю характеристичних смуг поглинання в області $1636\text{--}1670\text{ см}^{-1}$.

Результати розчинності комплексів в стиролі показали досить хороший рівень розчинення, аж до 6,0 мас.% по Gd з комплексами $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ та $\text{Gd}(\text{PhV})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ (табл. 3).

Таблиця 3

Розчинність комплексів в стиролі

№	Комплекс	Скорочена назва	Розчинність, мас.%	
			По комплексу	по Gd
1	$\text{Gd}(\text{R}_1)_2(\text{R}_4) \cdot 2\text{TPPO}$	$\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{VB}) \cdot 2\text{TPPO}$	31,50	4,20
2	$\text{Gd}(\text{R}_2)_2(\text{R}_4) \cdot 2\text{TPPO}$	$\text{Gd}(\text{PhV})_2(\text{VB}) \cdot 2\text{TPPO}$	36,80	4,90
3	$\text{Gd}(\text{R}_1)_2(\text{R}_3) \cdot 2\text{TPPO}$	$\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$	42,50	5,90
4	$\text{Gd}(\text{R}_2)_2(\text{R}_3) \cdot 2\text{TPPO}$	$\text{Gd}(\text{PhV})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$	50,07	6,32

Термічний аналіз сполук показав, що комплекси залишаються стабільними до температури $300\text{ }^\circ\text{C}$ (а) та $250\text{ }^\circ\text{C}$ (б) (рис. 4). Такі данні дають можливість використовувати комплекси в стандартних умовах сополімеризації стиролу і метилметакрилату (Ст+ММА), а також застосувати в полістирольному ПС.

Експериментально було встановлено, що ввести в полістирол та його сополімер з метакрилатом можливо лише комплекс $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$. Не зважаючи на те, що комплекси $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{VB}) \cdot 2\text{TPPO}$, $\text{Gd}(\text{PhV})_2(\text{VB}) \cdot 2\text{TPPO}$ та $\text{Gd}(\text{PhV})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ мають високу термічну стійкість та розчинність у стиролі, їх введення призводило до отримання неякісних зразків ПС. Це пов'язано з тим, що процеси гомополімеризації комплексів стають переважаючими за процес сополімеризації.

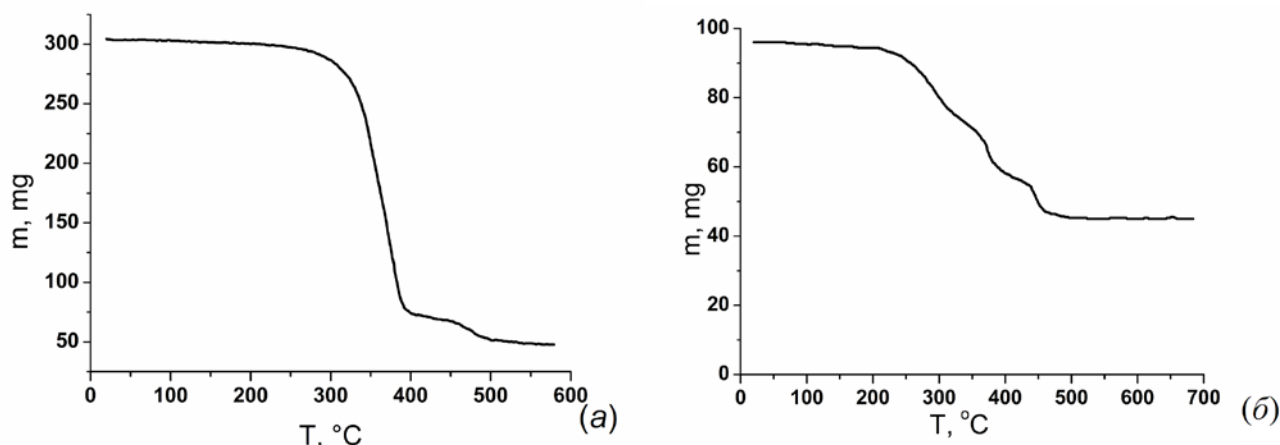


Рис. 4. Термостабільність комплексів $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ і $\text{Gd}(\text{PhV})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ (а) та $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{VB}) \cdot 2\text{TPPO}$ і $\text{Gd}(\text{PhV})_2(\text{VB}) \cdot 2\text{TPPO}$ (б)

ПС з різною полімерною основою виготовлялися методом блочної полімеризації з ініціатором полімеризації AIBN. В якості первинної сцинтиляційної добавки використовували 2,0 мас.% 2,5-діфенілоксазола (PPO), в якості шифтера спектру – 1,4-біс(2-(5-фенілоксазоліл))-бензол (POPOP), концентрація якого склала 0,1 мас.%. З літературних даних відомо, що ПС, які збагачено гадолінієм, отримують за температури, яка не перевищує 60 °С, тому до сцинтиляційної композиції на основі стиролу додавали 1,0 мас.% DPDMA. ПС на основі Ст + MMA отримують у співвідношенні 60 : 40 за нижчої температури сополімеризації. Склад ПС і режим полімеризації представлені в таблиці 4.

Таблиця 4

Склад, час і температура полімеризації ПС з комплексом $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$

Склад ПС	Вміст, мас.%					$T_{\text{пол.}},$ °С	Час процесу, год
	Gd	DPDMA	AIBN	PPO	POPOP		
Полістирол	0,3 – 1,5	1,0	0,1	2,0	0,1	65	96
Сополімер Ст+ММА (60:40)		-				55	

Таким чином, підібрані умови проведення полімеризації ПС з комплексом $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ дозволили підвищити температуру полімеризації та час експозиції до 96 годин, що дозволяє отримати тверді, бездефектні, флуоресціюючі сцинтилятори.

В результаті розроблених умов полімеризації та складу полімерної основи були отримані ПС з максимальною концентрацією гадолінію 1,5 мас.%.

Світловий вихід отриманих ПС вимірювали за допомогою ФЕП по методиці, описаній в другому розділі. Результати виміру світлового виходу представлені на рис. 5. Сцинтиляційну ефективність ПС на основі полістиролу та сополімеру (Ст+ММА) з комплексом $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ визначали відносно світлового виходу ПС з такою ж полімерною основою, але з нульовим вмістом гадолінію.

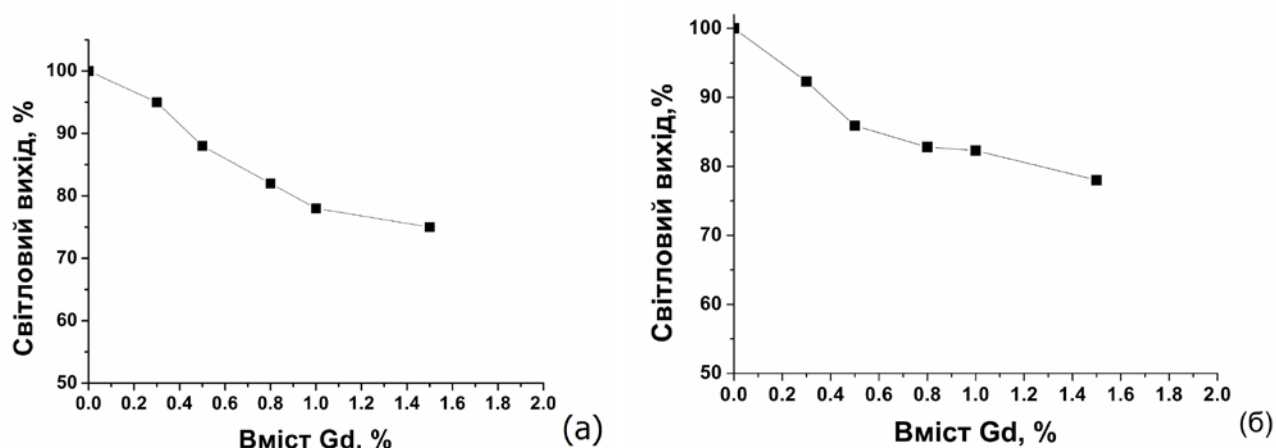


Рис. 5. Відносний світловий вихід ПС з комплексом $Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO$; а – в полістиролі, б – в сополімері Ст+ММА

Комплекс $Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO$, що введено в полістирольний ПС при концентрації 1,5 мас.% Gd, має світловий вихід 75 % по відношенню до ПС з нульовим вмістом гадолінію (рис. 5 (а)).

Тотожні результати були досягнуті при введенні вказаного комплексу в полімерну основу, що складається з сополімеру (Ст+ММА), світловий вихід в цьому випадку становить 78 % (рис. 5 (б)).

Такі данні свідчать про те, що ефект гасіння, а також концентрація комплексу при вбудові його до макроланцюга полімерної матриці ПС практично не залежать від її складу.

Таким чином, методом хімічного зв'язування полімерної основи та комплексу $Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO$ при розроблених режимах полімеризації стиролу, а також сомономерів стиролу і метилметакрилату можна добитися рівня збагачення гадолінієм до 1,5 мас.% із збереженням світлового виходу до 75 % в полістирольному ПС і до 78 % в ПС, що складається з Ст+ММА.

У п'ятому розділі описано метод збагачення гадолінієм полістирольних пластмасових сцинтиляторів, шляхом введення гадолінійвмісного полістирольного олігомеру $[Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO]PS$.

Запропонований спосіб полягає у введенні в полістирольну основу сполуки гадолінію у вигляді олігомеру зі стиролом. Це надає можливість отримати більш стійкі хімічно пов'язані полімери, що містять гадоліній.

За рахунок зв'язування металокомплексу з полімерним ланцюгом полістиролу і його гомогенний розподіл в макромолекулярному ланцюгу в ході сополімеризації стабілізують іон гадолінію. Це забезпечує стійкість сполуки при введенні її в полістирол. Введена «затравка» проявляє каталітичний ефект, що полягає в істотній зміні швидкості реакції полімеризації, а це у свою чергу, скорочує час перебігу процесу полімеризації. Крім того, таке модифікування допомагає уникнути фазового розділення.

Цей метод заснований на отриманні олігомеру із змішаного комплексу $Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO$ із стиролом і подальшому його розчиненні в мономері. Для визначення розчинності отриманого комплексу в полістиролі віскозиметричним

шляхом була встановлена його молекулярна вага, яка склала 1665 г/моль. Результат розчинності олігомеру $[\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}] \text{PS}$ в стиролі виявився невисоким і склав 16,0 мас.% по комплексу (перерахунок на гадоліній 1,5 мас.%), що пов'язано з його полімерною структурою.

Аналіз дериватограми (рис.6) отриманого олігомеру підтвердив відсутність молекул води і вільного TPPO в його складі, що є важливим параметром при введенні $[\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}] \text{PS}$ до ПС. Дослідження термостабільності показало, що втрата маси не спостерігається в низькотемпературних областях, це свідчить про те, що всі вільні карбоксильні групи координовані іоном гадолінію.

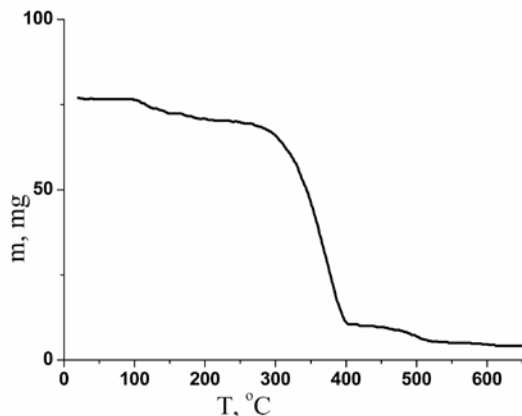


Рис. 6. Термічна стійкість Gd-вмісного олігомеру $[\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}] \text{PS}$

мас.% PPO, а в якості шифтера спектру – РОРОР (0,1 мас.%), концентрація гадолінію склала від 0,3 до 1,0 мас.%.

Експериментально було встановлено, що максимальна концентрація гадолінію, яку можливо ввести в полістирол запропонованим методом, становить 1,0 мас.%. Введення більшої концентрації комплексу призводить до швидкого наростання в'язкості полімеризаційної системи, що веде до отримання ПС з дефектами.

Дослідження мікротвердості отриманих зразків показало, що введення $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}] \text{PS}$ поліпшує твердість та міцність ПС у порівнянні з полімером отриманим без його використання. Мікротвердість зразків ПС склала 229 МПа.

Сцинтиляційну ефективність ПС на основі полістиролу з комплексом $[\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}] \text{PS}$ визначали по світловому виходу відносно ПС такого ж складу, але з нульовим вмістом гадолінію (рис. 7).

Таким чином, використання гадолінійвмісного олігомеру при розроблених температурно-часових режимах полімеризації дозволяє створювати ПС на основі полістиролу з рівнем збагачення гадолінієм до 1,0 мас.% із збереженням світлового виходу до 70 %.

ПС з комплексом $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}] \text{PS}$ також отримували полімеризацією в масі з 0,05 мас.% ініціатора AIBN при температурі процесу 75 °C протягом 96 годин. Як первинну сцинтиляційну добавку використовували 2,0

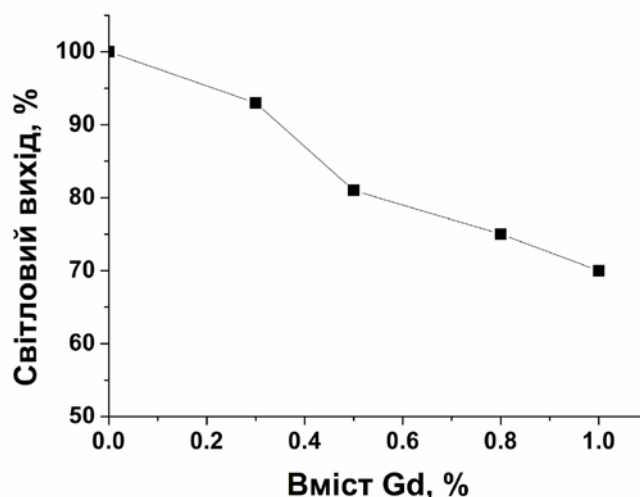


Рис. 7. Відносний світовий вихід ПС з комплексом $[\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}] \text{PS}$

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ

Результати досліджень, отримані під час виконання дисертаційної роботи, забезпечили рішення задачі одержання гадолінійвмісних пластмасових сцинтиляторів з високою сцинтиляційною ефективністю шляхом вибору гадолінійвмісних сполук, полімерної основи ПС, а також розробки температурно-часового режиму полімеризації.

На основі вирішення наукових і технологічних завдань отримані наступні наукові і практичні результати:

1. Вперше запропоновані способи збагачення полімерної основи ПС з використанням комплексів карбоксилатів гадолінію ($\text{Gd(PhB)}_3 \cdot 2\text{TPPO}$ и $\text{Gd(PhV)}_3 \cdot 2\text{TPPO}$), комплексів гадолінію, що мають ненасичений фрагмент у своїй структурі ($\text{Gd(PhB)}_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$), гадолінійвмісного полістирольного олігомеру ($[\text{Gd(PhB)}_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}]\text{PS}$).

2. Експериментально доведено, що електродонорний ліганд трифенілфосфіноксид (TPPO) насичує координаційну сферу гадолінію і витісняє молекули води з внутрішньої координаційної сфери комплексу. Показано, що різнолігандні комплекси гадолінію з TPPO і з аніонами ароматичних кислот мають високу спорідненість до структури мономірної ланки полістиролу. Встановлена залежність термічної стійкості комплексів гадолінію від природи замісників, що входять до складу цих сполук.

3. Показано, що застосування зшиваючого агенту DPDMA в концентраціях від 0,5 до 2,0 мас.% дозволяє знизити температуру полімеризації стирола до 60 °C і скоротити час полімеризації до 48 годин для отримання прозорих бездефектних ПС. Вперше отримано ряд полістирольних ПС з комплексами $\text{Gd(PhB)}_3 \cdot 2\text{TPPO}$, $\text{Gd(PhV)}_3 \cdot 2\text{TPPO}$ та застосуванням DPDMA з концентрацією гадолінію від 0,1 мас.% до 3,0 мас.%. При цьому світловий вихід склав від 99 % до 75 % відповідно, по відношенню до незбагаченого ПС.

4. Запропоновано нові методи введення комплексів гадолінію в полімерну матрицю ПС. Показано, що змішаний комплекс гадолінію з TPPO, аніонами ароматичної і ненасиченої кислот утворює ковалентні зв'язки з полімерною основою ПС. Вперше отримано ПС на основі полістиролу і сополімерів стирола та метилметакрилату, в якому комплекс $\text{Gd(PhB)}_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ ковалентно пов'язаний з макромолекулами сополімера. Встановлено, що максимальна концентрація гадолінію із застосуванням цього комплексу в ПС склала 1,5 мас.% при збереженні світлового виходу до 75 – 78 % по відношенню до ПС з такою ж полімерною основою, але з нульовим вмістом гадолінію.

5. Вперше отримано ПС на основі полістиролу, де в якості Gd-вмісної сполуки використаний олігомер $[\text{Gd(PhB)}_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}]\text{PS}$. Використання гадолінійвмісного олігомеру дозволяє створювати ПС на основі полістиролу з рівнем збагачення гадолінію до 1,0 мас.% і збереженням світлового виходу до 70 % по відношенню до незбагаченого зразка.

6. Розроблено і запатентовано новий метод синтезу карбоксилатів гадолінію, який є оптимальним для отримання комплексів гадолінію, придатних для збагачення ПС на основі полістиролу.

7. Розроблена лабораторна методика отримання гадолінійвмісних пластмасових сцинтиляторів з високим світловим виходом, яка впроваджена у виробництво у відділі пластмасових сцинтиляторів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, що підтверджено відповідним актом.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ

1. Plastic scintillator with gadolinium phenylpropionate / A.I. Bedrik, E.S. Velmozhnaya, P.N. Zhmurin, A.F. Adadurov, V.N. Lebedev, V.D. Titskaya // Functional materials. – 2011. – V. 18, №4. – P. 470-474.

2. The Nature of Trapping Centers in Amorphous Biphenyl-Containing Polymer / A.F. Adadurov, A.I. Bedrik, D.A. Yelyseev, E.S. Velmozhnaya, P.N. Zhmurin, V.N. Lebedev, V.D. Titskaya // Journal of Fluorescence.- 2011.- V. 21, № 4. – P. 1521-1524.

3. Investigation of the behavior of gadolinium complexes in plastic scintillators / E.S. Velmozhnaya, A.I. Bedrik, P.N. Zhmurin, A.F. Adadurov, V.N. Lebedev, V.D. Titskaya, D.S. Sofronov // Functional materials. – 2013. – V. 20, № 4. – P. 494-499.

4. Свойства сцинтиллятора с фенилбутанатом гадолиния на основе полистирола / А.И. Бедрик, Е.С. Вельможная, П.Н. Жмурин, В.Н. Лебедев, В.Д. Тицкая // Материаловедение. – 2014. - № 3. – С. 21-24.

5. Properties of polystyrene based scintillator with gadolinium phenylbutanate / A.I. Bedrik, E.S. Velmozhnaya, P.N. Zhmurin, V.N. Lebedev, V.D. Titskaya // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. - V. 5, №. 4. – P. 399–402.

6. Сшивающие агенты для полистирольной матрицы / П.Н. Жмурин, А.И. Бедрик, Е.С. Вельможная, В.Д. Тицкая, Д.А. Елисеев // Полимерный журнал. – 2015. – Т.37, №1. – С. 81-84.

7. Mixed-ligand complexes of gadolinium carboxylates containing unsaturated bonds in plastic scintillators/ A.I. Bedrik, E.S. Velmozhnaya, P.N. Zhmurin, D.S. Safronov, A.G. Doroshenko // Functional materials. – 2015. – V.22, №2.- P. 274-279.

8. Пат. на винахід UA 98259 C2 Україна, МПК (2012.01), C01F 17/00. Спосіб одержання карбоксилатів рідкоземельних елементів (III) / О.І. Бедрик, О.С. Вельможна, П.М. Жмурин, Б.В. Гриньов; заявник і патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. - № а201103944, заявл. 01.04.2011, опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

9. Пат. на винахід UA 96907 C2 Україна, МПК, G01T 1/203. Пластмасовий сцинтилятор з гадолінієм / О.І. Бедрик, О.С. Вельможна, П.М. Жмурин, Б.В. Гриньов, В.Н. Лебедев, В.Д. Тицька; заявник і патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. - № а201103949, заявл. 01.04.2011, опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.

10. Пат. на винахід UA 102463 C2 Україна, МПК, G01T/203. Пластмасовий сцинтилятор з гадолінієм / О.І. Бедрик, О.С. Вельможна, П.М. Жмурин, Б.В. Гриньов, В.Н. Лебедев, В.Д. Тицька; заявник і патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. - № а201201449 заявл. 13.02.2012, опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13.

11. Полистирольные сцинтилляторы с разнолигандными комплексами гадолиния. Получение и свойства / П. Жмурин, Е. Вельможная, В. Тицкая, А. Бедрик, Е. Солдышева // Люминесцентные процессы в конденсированных средах -2011, Харьков, 14-18 ноября. Тезисы докладов.- Харьков, 2011. – С. 30.

12. Modification of plastic scintillation properties by rare earth ions / P.N. Zhmurin, A.F. Adadurov, V.N. Lebedev, O.V. Sytnik, O.S. Velmozhnaya, A.I. Bedrik, V.D. Titskaya // The Third International Workshop of “Advanced Spectroscopy and Optical Materials”. 17-22 July 2011. Gdańsk, Poland. Book of abstract. – Gdańsk, 2012. – P. 163.

13. Properties of polystyrene-based scintillator containing gadolinium compexes / E.C. Velmozhnaya, A.I. Bedrik, P.N. Zhmurin, V.D. Titskaya, O.V. Vaschenko // International conference “Functional materials” ICFM - 2013, Sept 29 –Oct 5, 2013, Partenit, Crimea, Ukraine. – P. 367.

14. Вельможная Е.С. Пластмассовые сцинтилляторы с использованием комплексов гадолиния. Получение и свойства. / Е.С. Вельможная, П.Н. Жмурин, А.И. Бедрик // VII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук. ВМС-2012. Київ, 15-18 жовтня 2012 г. Тези доповідей. – Київ, 2012. – С.14.

15. Материалы для создания пластмассовых сцинтилляторов с утяжеляющими добавками / Е.С. Вельможная, П.Н. Жмурин, А.И. Бедрик, О.В. Свидло // «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения». Харьков, 12-15 сентября 2010. Тезисы докладов. – Харьков, 2010. – С. 12.

16. Использование разнолигандных комплексов гадолиния для создания пластмассового сцинтиллятора / Е.С. Вельможная, П.Н. Жмурин, А.И. Бедрик, В.Д. Тицкая // «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения». Харьков, 14-17 сентября 2011. Тезисы докладов. - Харьков. – С. 13.

17. Вельможная Е.С. Пластмассовый сцинтиллятор для регистрации нейтральных частиц с использованием фенилпентаната гадолиния / Е.С. Вельможная, П.Н. Жмурин, А.И. Бедрик // Международная конференция молодых ученых «Функциональные материалы для науки и техники». Харьков, 10-13 сентября 2012. Тезисы докладов. – Харьков. – С. 30.

18. Вельможная Е.С. Перспективы использования смешанных карбоксилатов гадолиния в пластмассовых сцинтилляторах/ Е.С. Вельможная, А.И. Бедрик, П.Н. Жмурин //«Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения». Харьков, 15-18 сентября 2013. Тезисы докладов. – Харьков. – С. 14.

АНОТАЦІЯ

Вельможна О. С. Розробка методів збагачення гадолінієм пластмассового сцинтилятора. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01. – матеріалознавство. Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2015.

Дисертаційна робота присвячена створенню гадолінійвмісних пластмасових сцинтиляторів (ПС). Метою роботи є отримання ПС з максимально можливою концентрацією гадолінію при збереженні його сцинтиляційних характеристик.

Розроблено три методи введення гадолінійвмісних сполук в полімерну основу ПС. Експериментально встановлено, що в полімерну основу ПС можливо ввести тільки солі гадолінія жирноароматичних кислот. Для виключення гідролізу карбоксилатів при синтезі розроблено спосіб їх отримання в безводному середовищі. Встановлено нейтральний ліганд трифенілфосфіноксид (ТРРО), що сприяє отриманню стійких комплексів карбоксилатів гадолінію.

Досліджено термічні характеристики отриманих гадолінійвмісних сполук. Отримано зшиваючий агент DPDMA, що дозволяє знизити температуру полімеризації та скоротити час процесу до 48 годин. Встановлена його концентраційна межа у поєднанні з низькотемпературним ініціатором полімеризації AIBN. Розроблено режими і умови полімеризації гадолінійвмісних ПС з різною полімерною основою.

Отримано ПС з максимальною концентрацією гадолінію 3,0 мас.% із світловим виходом 75 % при введенні комплексу $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ або $Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$.

Методом хімічного зв'язування полімерною основою з комплексом гадолінію $Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO$ отримані ПС з концентрацією Gd до 1,5 мас.% із збереженням світлового виходу до 75 % в полістирольному ПС і до 78 % в ПС на основі сополімера стиролу з метилметакрилатом.

Шляхом введення гадолінійвмісного олігомеру $[Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO]PS$ отримані ПС на основі полістиролу з максимальним вмістом гадолінія 1,0 мас.%, світловий вихід при цьому склав 70 %.

Ключові слова: гадолінійвмісний пластмасовий сцинтилятор, комплекс, гадоліній, олігомер, полістирол, зшиваючий агент, нейтральний ліганд, сополімер, світловий вихід.

АННОТАЦІЯ

Вельможная Е.С. Разработка методов обогащения пластмассового сцинтиллятора гадолинием. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 - материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2015.

Диссертация посвящена вопросам получения пластмассовых сцинтилляторов (ПС), с максимально возможным уровнем содержания гадолиния при сохранении их сцинтилляционных характеристик.

Впервые предложено использовать карбоксилаты гадолиния для обогащения полимерной основы ПС. Разработано три метода ввода гадолинийсодержащих соединений в полимерную основу ПС. Первый метод заключается во введении карбоксилатов гадолиния в полистирольный ПС; второй способ - химическое связывание комплекса гадолиния с полимерной основой ПС, третий метод рассматривает возможность ввода гадолинийсодержащего полистирольного

олигомера в полистирольную основу ПС. Экспериментально установлено, что в полимерную основу ПС возможно ввести только соли гадолиния жирноароматических кислот. Для исключения гидролиза карбоксилатов при синтезе разработан способ их получения в безводной среде.

Для получения устойчивых комплексов карбоксилатов гадолиния синтезированы различные фосфорорганические соединения, выступающие в качестве нейтральных лигандов, проведены исследования по введению их в состав комплекса. Показано, что введение фосфорорганического соединения в карбоксилат гадолиния существенно увеличивает его растворимость в стироле. Установлено, что самым эффективным нейтральным лигандом является трифенилфосфин оксид (ТРРО), который в сочетании с анионами ароматических кислот в составе комплекса имеет высокое сродство к мономерному звену полистирола.

Получены смешанные карбоксилаты гадолиния, имеющие в своей структуре неопредельную связь, способную образовывать ковалентные связи с полимерной основой ПС. Ее наличие подтверждено ИК – спектроскопическим анализом. Установлено, что в полистирол и в сополимер стирола с метилметакрилатом возможно ввести только смешанные карбоксилаты гадолиния, имеющие в своем составе остаток метакриловой кислоты $Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO$. Продемонстрированы причины, не позволяющие ввести в ПС смешанные карбоксилаты гадолиния с остатком 4-винилбензойной кислоты.

Методом суспензионной полимеризации получен гадолиний-содержащий полистирольный олигомер состава $[Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO]PS$. Установлена его молекулярная масса, определен концентрационный предел его растворимости в стироле и полистироле. Исследованы термические характеристики полученных гадолинийсодержащих соединений. Установлена зависимость термической устойчивости комплексов гадолиния от природы заместителей, входящих в состав этих соединений.

Получен сшивающий агент DPDMA, который в сочетании с низкотемпературным инициатором полимеризации AIBN позволил понизить температуру полимеризации до 60 °С и сократить время процесса до 48 ч. Разработаны режимы и условия полимеризации гадолинийсодержащих ПС с различной полимерной основой, позволяющие получить прозрачные бездефектные флуоресцирующие сцинтилляторы.

Получены полистирольные ПС с концентрацией гадолиния от 0,1 до 3,0 масс.% и световым выходом от 99 % до 75 %, соответственно, при введении комплексов $Gd(PhB)_3 \cdot 2TPPO$ и $Gd(PhV)_3 \cdot 2TPPO$ в сочетании с DPDMA.

Методом химического связывания получены ПС с максимальной концентрацией гадолиния 1,5 масс.% и сохранением световых выхода до 75 % в полистирольном ПС и до 78% в ПС на основе сополимера стирола с метилметакрилатом при использовании комплекса $Gd(PhB)_2(MA) \cdot 2TPPO$. Установлено, что тушащее влияние этого комплекса практически не зависит от состава полимерной основы ПС.

Третий метод позволил получить ПС на основе полистирола с максимальным содержанием гадолиния 1,0 масс.%, световыход при этом составил 70 %. В

качестве гадолинийсодержащей добавки был использован гадолинийсодержащий олигомер $[\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}] \text{PS}$.

Ключевые слова: гадолинийсодержащий пластмассовый сцинтиллятор, комплекс, гадолиний, олигомер, полистирол, сшивающий агент, нейтральный лиганд, сополимер, световой выход.

SUMMARY

Velmozhnaya O.S. Development methods for producing Gd-loaded plastic scintillator. – Manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.02.01. – Material Science. – Institute for Single Crystals of National Academy of Science, Ukraine, Kharkiv, 2015.

The thesis is devoted to creating gadolinium-loaded plastic scintillator (PS). The aim of thesis was to produce the PS with the maximum of gadolinium concentration as possible with the saving its scintillating efficiency.

Three methods of loading polymer matrix PS by gadolinium compounds were proposed. It was experimentally established that only gadolinium salt of aliphatic-aromatic acids is possible to enter in a polymer base of PS with desirable level.

It was developed method of synthesis gadolinium carboxylates under anhydrous conditions. These conditions allowed to exclude a hydrolysis of carboxylates to increase it solubility. It was found that a most effective neutral ligand is triphenylphosphine oxide (TPPO) for obtaining stable gadolinium complexes. Thermographic properties of gadolinium compounds were investigated. It was demonstrated that the crosslinking agent (DPDMA) allow to reduce the temperature and time of polymerization in during to 48 houses. It was established the limit of the DPDMA concentration in combination with initiator AIBN for low-temperature polymerization. It is established the optimal conditions for the polymerization process of gadolinium loaded PS with different polymer basis.

Polystyrene scintillator containing $\text{Gd}(\text{PhB})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ and $\text{Gd}(\text{PhV})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ complexes were produced. Light yield for these PS with 3.0 wt.% of Gd are 75 % relative to the unloaded plastic scintillator.

Method of a chemical binding of the Gd - complex with the polymer backbone has allowed to reach the loaded level of PS with the maximum concentration 1.5 wt.% of Gd. The entering of $\text{Gd}(\text{PhB})_2(\text{MA}) \cdot 2\text{TPPO}$ in polystyrene and copolymer bases has allowed to produce PS containing 1.5 wt.% of gadolinium, that have light yield 78 % for copolymer base, and 75 % for polystyrene base to response to the unloaded plastic scintillator.

The using of Gd-containing oligomer for loading polystyrene matrix was permit to produce 1.0 wt.% Gd-loaded PS with its light yield as high as 70 % with respect to the unloaded one.

Key words: Gd-loaded plastic scintillator, complex, gadolinium, oligomer, polystyrene, cross-linking agent, a neutral ligand, copolymer, light yield.