# НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

## СІБІЛЄВА ТЕТЯНА ГРИГОРІВНА

УДК 678.746.2:678.027.94

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# ВИГОТОВЛЕННЯ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ МЕТОДОМ 3D-ДРУКУ

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

\_\_\_\_\_Сібілєва Т. Г.

Науковий керівник: Бояринцев Андрій Юрійович, доктор технічних наук, професор

Харків – 2025

#### АНОТАЦІЯ

Сібілєва Т.Г. Виготовлення сцинтиляторів на основі полістиролу методом 3D-друку. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство (галузь знань 13 – Механічна інженерія). – Інститут Сцинтиляційних Матеріалів Національної академії наук України, Харків, 2025.

Дисертація присвячена питанням отримання методом 3D-друку пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу із світловідбивачем на поверхні, зокрема, у вигляді дрібносегментованих сцинтиляторів.

В останні роки відбувається прогрес у розробці нових тривимірних дрібносегментованих детекторів для зображення пластмасових електромагнітних і адронних потоків, а також взаємодії нейтрино, наприклад у таких експериментах як T2K та DUNE. Такі дрібносегментовані детектори з можливостями відстеження подій складаються із сцинтиляційних елементів, які оптично ізольовані один від одного відбивачем, а збір сцинтиляційного світла у трьох площинах відбувається за допомогою спектрозміщуючих волокон. При цьому, чим менше розмір сцинтиляційного елементу – тим вище просторове розділення при відстеженні подій. Вимоги до продуктивності дрібносегментованого детектору включають: високий світловий вихід, дрібну сегментованість у поєднанні з оптичною ізоляцією, тривалу стабільність і короткий час випромінювання. Наприклад, новий дрібносегментований детектор, розроблений у проєкті «SuperFGD», який використовується в модернізації ближнього детектора у експерименті Т2К, розгортає три площини зчитування, щоб забезпечити ізотропну тривимірну реконструкцію взаємодії нейтрино.

Наразі проєкти модернізації детекторів нейтрино потребують від двох до десяти мільйонів кубиків розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм із сцинтиляційного матеріалу на вініл-ароматичній полімерній основі (полістирол або полівінілтолуол) з відбивачем на поверхні, а також з ортогональними отворами під спектрозміщуюче волокно. Складність геометрії такого детектора вимагає кількох етапів виробництва із залученням спеціалізованого обладнання на кожному етапі, включаючи виготовлення кожного окремого пластмасового сцинтилятору, створення оптичної ізоляції кубика за допомогою хімічного травлення поверхні кожного кубика та свердління отворів у трьох площинах для розміщення спектрозміщуючих волокон. Крім того, збірка декількох мільйонів кубиків вимагає значних зусиль і потребує поєднання з міцною опорною конструкцією, яка механічно підтримує структурну цілісність усього детектора. Таким чином, стандартні технології виробництва дуже трудомісткі через багатостадійність виготовлення та складність збирання окремих кубиків в єдиний детектор.

В дисертаційній роботі запропоновано використання 3D-друку для виробництва сцинтиляційних детекторів зі складною геометрією, що дозволяє спростити процес виготовлення багатоелементних дрібносегментованих сцинтиляторів за рахунок створення більш великих блоків, так званих «Суперкубів», які складаються із нероз'ємних сцинтиляційних елементів. Завдяки можливості друкувати одразу декількома матеріалами, використання 3D-друку створює перспективу одночасно виготовляти сцинтилятор та відбивач, а отвори під спектрозміщуюче волокно можливо формувати під час друку без необхідності свердлити їх. Тобто 3D-друк може дати можливість створювати сцинтилятори зi геометрією, складною уникаючи багатостадійності виробництва, постобробки, а також уникнути додаткових опірних конструкцій при зборці детектору.

Тому актуальним сучасного спинтиляпійного завданням матеріалознавства є розробка сцинтиляційних і світловідбиваючих матеріалів 3D-друку та розробка технологічних підходів для виготовлення для багатоелементних дрібносегментованих детекторів, зокрема методами 3D-друку, а також вивчення оптичних і сцинтиляційних властивостей отриманих зразків.

В дисертаційній роботі розроблено сцинтиляційні та світловідбиваючі філаменти для виготовлення сцинтиляційних елементів на основі полістиролу з відбивачем на поверхні методами 3D-друку. Отримані філаменти дозволяють виготовляти багатоелементні дрібносегментовані сцинтилятори в одному виробничому циклі без додаткової постобробки. Досліджено вплив введення пластифікаторів у склад матеріалу сцинтиляційного філаменту на оптичні та сцинтиляційні характеристики. Виготовлений філамент має мінімальний радіус вигину 65 мм, що дозволяє здійснювати 3D-друк пластмасових сцинтиляторів без розтріскування філаменту у системі живлення 3D-принтеру, який працює за технологією моделювання методом пошарового наплавлення (FDM). Визначено вплив режимів 3D-друку на оптичні та сцинтиляційні характеристики отриманих зразків пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу. Показано, що оптимізований режим друку дозволяє отримувати прозорі зразки пластмасових сцинтиляторів з технічною довжиною ослаблення до 20 см і сцинтиляційними характеристиками, порівняними зі зразками, виготовленими за традиційними технологіями (полімеризація у масі, екструзія та лиття під тиском).

Досліджено вплив різних пігментів та полімерних сполучних середовищ у складі світловідбиваючих філаментів на відбиваючу здатність надрукованих зразків відбивачів, також виявлено залежність коефіцієнтів відбиття та пропускання від концентрації пігментів та товщини зразків. Показано, що світловідбиваючі філаменти на основі полікарбонату та поліметилметакрилату з додаванням пігменту діоксиду титану (від 5 мас. % до 15 мас. %), дрібнодисперсного порошку політетрафторетилену (від 5 мас. % до 10 мас. %) та діоктилфталату (від 1 мас. % до 2 мас. %) в якості пластифікатора забезпечує можливість 3D-друку світловідбиваючих зразків з коефіцієнтом відбиття до 92% та коефіцієнтом пропускання близько 0,2% на довжині хвилі максимуму люмінесценції пластмасового сцинтилятору на основі полістиролу при товщині шару 1 мм. Розроблено технологічні підходи щодо реалізації одночасного 3D-друку сцинтиляційним та світловідбиваючим філаментами, що дозволяє отримувати сцинтиляційні елементи з відбивачем в єдиному виробничому циклі без додаткової постобробки, зокрема – дрібносегментовані сцинтилятори для відстеження подій у просторі. Продемонстровано необхідність використання в якості основи світловідбиваючих філаментів термопластів з температурою екструзії принаймні на 30 °C вище, ніж у сцинтиляційного філаменту для забезпечення необхідної геометричної конфігурації, а також для попередження змішування світловідбиваючого та сцинтиляційного матеріалів у процесі 3D-друку. Показано, що поверхня, готова для з'єднання з фотодетектором або спектрозміщуючими волокнами, формується за рахунок 3D-друку на або навколо скляної, металевої чи іншої полірованої поверхні, що має клас шорсткості не менше 12.

Методами 3D-друку виготовлено сцинтиляційні матриці та прототип дрібносегментованого сцинтилятору «Суперкуб», які забезпечують мінімальні оптичні перехресні перешкоди та сцинтиляційну ефективність на рівні еталонних зразків, отриманих із склеєних кубиків, виготовлених методом полімеризації у масі.

Таким чином, реалізовано можливість автоматизовано без постобробки створювати пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу зі складною геометрією, уникаючи і додаткових опірних конструкцій при зборці детектору.

За результатами розробок отримано патент України на корисну модель №151781, G01T 1/20 (2006.01) «Сцинтиляційна матриця для реєстрації іонізуючого випромінювання». Дисертація виконувалась в рамках міжнародної колаборації «3D-printed detectors» (3DET), яка включає швейцарські установи CERN, ETH Zurich, HEIG-VD, а також Інститут Сцинтиляційних Матеріалів НАН України. Розроблені філаменти та технологічні підходи щодо 3D-друку сцинтиляторів на основі полістиролу використовуються для виготовлення сцинтиляційних детекторів в подальшій роботі колаборації 3DET.

Ключові слова: пластмасовий сцинтилятор, 3D-друк, адитивні технології, полістирол, дрібносегментований сцинтилятор, дрібносегментований детектор, пластифікатор, органічний сцинтилятор, багатоелементний сцинтилятор, світловідбивач, світловий вихід, пропускання, відбиваюча здатність, термопластичний матеріал, полімерні композити.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. S. Berns, A. Boyarintsev, S. Hugon, U. Kose, D. Sgalaberna, A. De Roeck, A. Lebedynskiy, T. Sibilieva, P. Zhmurin. A novel polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturing // 2020 JINST 15 P10019, DOI:10.1088/1748-0221/15/10/P10019 (Scopus, Q1)

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. Demonstrating a single-block 3D-segmented plastic-scintillator detector for neutrino experiments // 2021 JINST 16 P12010, DOI:10.1088/1748-0221/16/12/P12010 (Scopus, Q2)

3. S. Berns, E. Boillat, A. Boyarintsev, A. Roeck, S. Dolan, A. Gendotti, B. Grynyov, S. Hugon, U. Kose, S. Kovalchuk, B. Li, A. Rubbia, T. Sibilieva, D. Sgalaberna, T. Weber, J. Wuthrich, X. Y. Zhao. Additive manufacturing of fine-granularity optically-isolated plastic scintillator elements // 2022 JINST 17 P10045, DOI:10.1088/1748-0221/17/10/P10045 (Scopus, Q2)

4. A. Krech, M. Ayzatsky, S. Barsuk, O. Bezshyyko, A. Boyarintsev, Ya Boyarintseva, L. Burmistrov, A. Carbone, V. Chaumat, S. Cholak, Maarten van Dijk, T. Driuk, L. Golinka-Bezshyyko, G. Hull, V. Kushnir, S. Minenko, V. Mytrochenko, T. Nepokupnaya, S. Perezhogin, Veronique Puill, T. Sibilieva, Radiation resistant optical components for high energy physics detectors, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 1059, 2024, 168997, ISSN 0168-9002, DOI:10.1016/j.nima.2023.168997 (Scopus, Q2)

5. T. Sibilieva, A. Boyarintsev, A. Krech, M. Sibilyev, S. Minenko, N. Karavaeva, L. Zosimova and 3DET collaboration, Development of Reflective Filaments from Polycarbonate with PTFE and TiO<sub>2</sub> Additives for 3D Printing of Finely Segmented Plastic Scintillators. Functional Materials, 31, No.4 (2024), DOI:10.15407/fm31.04.646 (Scopus, Q4)

6. T. Weber, A. Boyarintsev, U. Kose, B. Li, D. Sgalaberna, T. Sibilieva, J. Wüthrich, S. Berns, E. Boillat, A. De Roeck, T. Dieminger, M. Franks, B. Grynyov,

S. Hugon, C. Jaeschke, A. Rubbia, Additive manufacturing of a 3D-segmented plastic scintillator detector for tracking and calorimetry of elementary particles. Nature Commun Eng 4, 41 (2025). DOI:10.1038/s44172-025-00371-z (Scopus, Q1)

7. Т.Г. Сібілєва, А.Ю. Бояринцев, Б.В. Гриньов, Т.А. Непокупна, М.Л. Сібілєв, С.С. Міненко. Сцинтиляційна матриця для реєстрації іонізуючого випромінювання. Патент України на корисну модель №151781, G01T 1/20 (2006.01). Власник Інститут Сцинтиляційних Матеріалів НАН України. – Заявка № и 2021 07262, заявл. 15.12.2021, опубл. 14.09.2022, бюл. № 37.

8. Т.G. Sibilieva, A.Yu. Boyarintsev, P.N. Zhmurin, D.A. Eliseev, L.A. Miroshnichenko, T.A. Nepokupnaya. 3d-printing of plastic scintillators // Міжнародна школа-семінар для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», 9 – 12 вересня, Харків, Україна. – 2019.

9. A. Boyarintsev, S. Berns, S. Hugon, U. Kose, O. Lebedynskiy, T. Sibilieva, D. Sgalaberna, P. Zhmurin. 3D printing as a new approach for polystyrene-based scintillator production // 2020 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 31 October – 7 November, 2020.

10. D. Sgalaberna, U. Kose, T. Sibilieva, A. Boyarintsev, T. Nepokupnaya, P. Zhmurin, S. Berns, S. Hugon, A. De Roeck, E. Boillat. Plastic scintillator production involving Additive Manufacturing // EPS-HEP2021 conference, 26-30 July, 2021.

11. Т.G. Sibilieva, A.Yu. Boyarintsev, T.A. Nepokupnaya, S.N. Kovalchuk. Reflection materials for 3d-printing of plastic scintillation elements // Міжнародна школа-семінар для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», 6 – 10 вересня, Харків, Україна. – 2021.

12. T. Sibilieva, A. Boyarintsev, B. Grinyov, A.Krech, T. Nepokupnaya, I.Nevliudov, I. Razumov-Fryziuk. 3D-printed scintillators with inorganic powders for X-ray imaging // OMEE-2021, 28 September – 2 October, 2021.

13. T. Sibilieva, A. Boyarintsev, B. Grinyov, T. Nepokupnaya, P. Zhmurin, S. Berns, S. Hugon, U. Kose, A. De Roeck, D. Sgalaberna. 3D-printed scintillators

with inorganic powders for detection of ionizing radiation // 2021 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 16 – 23 October, 2021.

14. U. Kose for the 3DET R&D collaboration. A novel polystyrene based plastic scintillator production process involving additive manufacturing // NuFact 2021, The 22nd International Workshop on Neutrinos from Accelerators, 6 - 11 September, 2021.

15. U. Kose for the 3DET R&D collaboration. Polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturing // PANIC 2021, Particles and Nuclei International Conference, 5 - 10 September, 2021.

16. S. Dolan for the 3DET R&D collaboration. A polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturing // Lepton Photon 2021, The 30th International Symposium on Lepton Photon Interactions at High Energies, 10 - 14 January, 2022.

17. D. Sgalaberna for the 3DET R&D collaboration. Plastic scintillator production involving Additive Manufacturing // 16th Vienna Conference on Instrumentation 2022, 21 – 25 February, 2022.

18. Т.Г. Сібілєва. 3D-друк сцинтиляторів на основі порошків неорганічних кристалів // Конференція-конкурс молодих вчених НТК "Інститут монокристалів" НАН України, 01 – 03 березня, Харків, Україна. – 2023.

19. Botao Li for the 3DET R&D collaboration. Fully 3D-printed plastic scintillator particle detector prototype // EPS-HEP2023 conference, 21-25 August, 2023.

20. T. Sibilieva. 3D-printed scintillation detectors for HEP application // Meeting of Volodymyr ILCHENKO, Vice-Rector of Taras Shevchenko National University of Kyiv with the delegation of the European Organization for Nuclear Research (CERN) and representatives of Ukrainian and foreign educational and scientific institutions working in the field of nuclear research, 14 November, 2023. 21. Botao Li for the 3DET R&D collaboration. Fully 3D-printed plastic scintillator particle detector prototype // CALOR2024 (Tsukuba, Japan), 20-24 May, 2024.

22. D. Sgalaberna for the 3DET R&D collaboration. Additive manufacturing of a 3D-segmented plastic scintillator detector for particle tracking and calorimetry // 42nd International Conference on High Energy Physics (ICHEP 2024), 17 – 24 July, Prague, 2024.

23. U. Kose for the 3DET R&D collaboration. Advances in Additive Manufacturing of 3D-Segmented Plastic Scintillator Detectors for Particle Tracking and Calorimetry // The 25th International Workshop on Neutrinos from Accelerators (NuFact 2024), 16 - 21 Sep, 2024.

24. Т.Г. Сібілєва. 3D-друк прототипу дрібносегментованого сцинтилятору на основі полістиролу // Конференція-конкурс молодих вчених НТК "Інститут монокристалів" НАН України, 05 – 07 березня, Харків, Україна. – 2025.

## ABSTRACT

*Sibileva T.G.* Manufacturing of polystyrene-based scintillators by 3D printing. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

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

The thesis is devoted to 3D-printing obtaining plastic scintillators based on polystyrene with a reflector on the surface, in particular, in the form of finegranularity scintillators.

Recently essential progress was achieved in the development of new threedimensional plastic fine-granularity detectors (FGD) for imaging electromagnetic and hadron fluxes, as well as neutrino interactions, for example in experiments such as T2K and DUNE. FGD with possible event tracking consist of scintillation elements that are optically isolated from each other by reflector, and the scintillation light is collected in three planes by wavelength shifting (WLS) fibers. The smaller the size of the scintillation element, the higher the spatial resolution during event tracking. The performance requirements of a FGD include: high light output, fine segmentation combined with optical isolation, long-term stability and short emission time. For example, the new FGD developed in the SuperFGD project, which is used in the modernization of the near-field detector in the T2K experiment, deploys three readout planes to provide isotropic three-dimensional reconstruction of neutrino interactions.

Currently, neutrino detector upgrade projects require between two and ten million 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  10 mm cubes made of scintillation material on a vinyl aromatic polymer base (polystyrene or polyvinyltoluene) with a reflector on the surface, as well as orthogonal holes for WLS fibers. The complexity of the geometry of such a detector requires several manufacturing steps, with specialized equipment at each step, including the fabrication of each individual plastic scintillator cube, the creation of optical isolation by chemically etching the surface of each cube, and the

drilling of holes in three planes to accommodate WLS fibers. In addition, the assembly of several million cubes requires significant effort and requires a robust support structure that mechanically supports the structural integrity of the entire detector.

The thesis proposes the use of 3D-printing for the production of scintillation detectors with complex geometry, which allows simplifying the process of manufacturing multi-element finely segmented scintillators by creating larger elementary blocks, the so-called "Supercubes". Due to the possibility of simultaneous printing with several materials, the use of 3D-printing creates the prospect of simultaneously manufacturing a scintillator and a reflector, and holes for the WLS fibers can be formed during printing without the need to drill them. That is, 3D-printing can make it possible to create scintillators with complex geometry, avoiding multi-stage production, post-processing, as well as avoiding difficulties and additional supporting structures during the detector assembly process.

Therefore, the current task of modern scintillation materials science is the development of scintillation and reflective materials for 3D-printing and the development of technological approaches to the manufacture of multi-element finely segmented detectors, in particular by 3D-printing methods, as well as the study of the optical and scintillation properties of the obtained samples.

In the thesis, scintillation and reflective filaments were developed for the manufacture of scintillation elements based on polystyrene with a reflector on the surface using the 3D-printing methods. The obtained filaments allow the manufacture of multi-element finely segmented scintillators in one production cycle without additional post-processing. The effect of introducing plasticizers into the composition of the scintillation filament material on the optical and scintillation characteristics was studied. The manufactured filament has a minimum bending radius of 65 mm, which allows 3D-printing of plastic scintillators without cracking the filament in the extrusion system of a 3D-printer operating using the fused deposition modeling (FDM) technology. The effect of 3D-printing modes on the optical and scintillation characteristics of the obtained samples of plastic scintillators

based on polystyrene was determined. It is shown that the optimized printing mode allows for the production of transparent plastic scintillator samples with a technical attenuation length of up to 20 cm and scintillation characteristics comparable to samples manufactured using traditional technologies (cast polymerization, extrusion, and injection molding).

The influence of various pigments and polymer binders in the composition of reflective filaments on the reflectivity of printed reflector samples was investigated, and the dependence of the reflection and transmission coefficients on the concentration of pigments and the thickness of the samples was also revealed. It was shown that reflective filaments based on polycarbonate and polymethyl methacrylate with the addition of titanium dioxide pigment (from 5 wt. % to 15 wt. %), finely dispersed polytetrafluoroethylene powder (from 5 wt. % to 10 wt. %) and dioctyl phthalate (from 1 wt. % to 2 wt. %) as a plasticizer provide the possibility of 3D-printing of reflective samples with a reflectivity of up to 92% and a transmittance of about 0.2% at the wavelength of the maximum luminescence of a polystyrene-based plastic scintillator with a layer thickness of 1 mm.

Technological approaches have been developed to implement simultaneous 3D-printing with scintillation and reflective filaments, which allows obtaining scintillation elements with a reflector in a single production cycle without additional post-processing, in particular, finely segmented scintillators for tracking events in space. The necessity of using thermoplastics with an extrusion temperature at least 30 °C higher than that of the scintillating filament as a base for reflective filaments has been demonstrated to ensure the necessary geometric configuration, as well as to prevent mixing of reflective and scintillating materials during the 3D-printing process. It has been shown that a surface ready for connection with a photodetector or WLS fibers is formed by 3D printing on or around a glass, metal, or other polished surface with a roughness class of at least 12.

Scintillation matrices and a prototype of a finely segmented scintillator "Supercube" were manufactured using 3D-printing methods, which provide minimal optical crosstalk and scintillation efficiency at the level of reference samples obtained from glued cubes manufactured by the cast polymerization method.

Thus, the ability to create polystyrene-based plastic scintillators with complex geometry in an automated manner without post-processing has been realized, avoiding complications and additional supporting structures during the detector assembly process.

As a result of the development, a patent of Ukraine "Scintillation matrix for recording ionizing radiation" was obtained. The thesis was carried out within the framework of the international R&D collaboration "3D-printed detectors" (3DET), which includes the Swiss institutions CERN, ETH Zurich, HEIG VD, as well as the Institute of Scintillation Materials of the NAS of Ukraine. The developed filaments and technological approaches to 3D printing of polystyrene-based scintillators are used to manufacture scintillation detectors in the further work of the 3DET collaboration.

Keywords: plastic scintillator, 3D-printing, additive technologies, polystyrene, finely segmented scintillator, fine-granularity detector, plasticizer, organic scintillator, multi-element scintillator, reflector, light output, transmittance, reflectivity, thermoplastic material, polymer composites.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 18
ВСТУП
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ 29
1.1. Пластмасові сцинтилятори та способи їх виготовлення
1.2. Дрібносегментовані сцинтилятори 34
1.2.1. Передача світла через спектрозміщуюче волокно
1.3. Світловідбиваючі матеріали 41
1.4. Сучасний стан розвитку технологій 3D-друку у галузі сцинтиляторів 43
1.4.1. Переваги і перспективи 3D-друку у сучасному матеріалознавстві 44
1.4.2. Технології 3D-друку 46
1.4.3. 3D-друк пластмасових сцинтиляторів 49
1.4.4. 3D-друк світловідбиваючих матеріалів 53
1.4.5. 3D-друк оптично прозорих матеріалів 54
1.4.6. Філаменти для 3D-друку, методи підвищення пластичності 56
1.5. Висновки до розділу 1 61
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ 62
2.1. Виготовлення зразків модифікованого пластмасового сцинтилятору
на основі полістиролу методом полімеризації у масі 62
2.2. Виготовлення філаментів для 3D-друку 63
2.3. Метод оцінки мінімального радіусу вигину філаменту 65
2.4. Процес 3D-друку 66
2.5. Визначення оптичних та сцинтиляційних властивостей зразків
пластмасових сцинтиляторів 68
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА СЦИНТИЛЯЦІЙНОГО ФІЛАМЕНТУ ТА 3D-ДРУК
СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ 71
3.1. Розробка складу сцинтиляційного філаменту 71
3.1.1. Визначення вимог до сцинтиляційного філаменту та проблема
крихкості

3.1.2. Дослідження впливу пластифікаторів на сцинтиляційні та оптичні
характеристики полістиролу73
3.1.3. Використання сополімеру стиролу та бутадієну як основи для
пластмасового сцинтилятору з метою отримання пластичного
сцинтиляційного філаменту 84
3.1.4. Виготовлення сцинтиляційних філаментів з модифікованими
складами пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу 85
3.2. 3D-друк зразків пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу та
дослідження їх властивостей
3.2.1. Дослідження впливу режимів 3D-друку на прозорість та
геометричну форму зразків пластмасових сцинтиляторів
3.2.2. Дослідження оптичних та сцинтиляційних характеристик зразків
пластмасових сцинтиляторів, отриманих методом 3D-друку
3.3. Висновки до розділу 3 109
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СВІТЛОВІДБИВАЮЧОГО ФІЛАМЕНТУ ТА
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОТРИМАНИХ ЗРАЗКІВ 111
4.1. Вимоги до світловідбиваючого філаменту, виготовлення
експериментальних зразків відбивачів 111
4.1.1. Дослідження оптичних властивостей зразків відбивачів в
залежності від їх складу 112
4.1.2. Дослідження впливу складу відбиваючих шарів на відносний
світловий вихід пластмасового сцинтилятору на основі полістиролу 121
4.2. Виготовлення світловідбиваючих філаментів 125
4.2.1. Дослідження відбиття в залежності від сполучного полімерного
середовища125
4.2.2. Особливості введення різних пігментів у склад світловідбиваючих
філаментів, їх вплив на оптичні властивості надрукованих відбивачів 129
4.3. Світловідбиваючі філаменти з високою температурою друку 135
4.3.1. Виготовлення відбиваючих філаментів з температурою друку
вище 340 °С 135

4.3.2. Виготовлення відбиваючих філаментів з температурою друку
вище 250°С 141
4.4. Висновки до розділу 4 149
РОЗДІЛ 5. 3D-ДРУК ДРІБНОСЕГМЕНТОВАНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА
ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ 151
5.1. Розробка способу виготовлення дрібносегментованих детекторів із
полістиролу, отриманого методом полімеризації у масі 151
5.2. Одночасний 3D-друк сцинтилятору та світловідбивача 156
5.3. Виготовлення сцинтиляційної матриці та дослідження відносного
світлового виходу161
5.4. Формування сцинтиляційної матриці з отворами для
спектрозміщуючого волокна164
5.5. Модифікація технології 3D-друку філаментом для виготовлення
5.5. Модифікація технології 3D-друку філаментом для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів
<ul> <li>5.5. Модифікація технології 3D-друку філаментом для виготовлення</li> <li>дрібносегментованих сцинтиляторів</li></ul>
<ul> <li>5.5. Модифікація технології 3D-друку філаментом для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів</li></ul>
<ul> <li>5.5. Модифікація технології ЗD-друку філаментом для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів</li></ul>
<ul> <li>5.5. Модифікація технології ЗD-друку філаментом для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів</li></ul>
<ul> <li>5.5. Модифікація технології ЗD-друку філаментом для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів</li></ul>
<ul> <li>5.5. Модифікація технології ЗD-друку філаментом для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів</li></ul>
<ul> <li>5.5. Модифікація технології ЗD-друку філаментом для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів</li></ul>
5.5. Модифікація технології ЗD-друку філаментом для виготовлення         дрібносегментованих сцинтиляторів       166         5.6. Виготовлення дрібносегментованого пластмасового сцинтиляційного       167         детектора для відстеження і калориметрії елементарних частинок       169         5.7. Дослідження відносного світлового виходу надрукованого прототипу       173         5.8. Дослідження відносного світлового виходу сцинтиляційних матриць       173         5.9. Використанням комбінованих світловідбиваючих філаментів       178         5.9. Висновки до розділу 5       183         ВИСНОВКИ.       185
5.5. Модифікація технології ЗD-друку філаментом для виготовлення         дрібносегментованих сцинтиляторів       166         5.6. Виготовлення дрібносегментованого пластмасового сцинтиляційного       167         детектора для відстеження і калориметрії елементарних частинок       169         5.7. Дослідження відносного світлового виходу надрукованого прототипу       173         5.8. Дослідження відносного світлового виходу сцинтиляційних матриць       173         5.9. Висористанням комбінованих світловідбиваючих філаментів       178         5.9. Висновки до розділу 5       183         ВИСНОВКИ       185         СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕЛЕЛ       188
5.5. Модифікація технології ЗD-друку філаментом для виготовлення         дрібносегментованих сцинтиляторів       166         5.6. Виготовлення дрібносегментованого пластмасового сцинтиляційного       169         детектора для відстеження і калориметрії елементарних частинок       169         5.7. Дослідження відносного світлового виходу надрукованого прототипу       173         дрібносегментованого сцинтилятору       173         5.8. Дослідження відносного світлового виходу сцинтиляційних матриць       178         з використанням комбінованих світловідбиваючих філаментів       178         5.9. Висновки до розділу 5       183         ВИСНОВКИ       185         СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕЛЕЛ       188         ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації       202

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Ø-діаметр;

ABS – сополімер акрилонітрил-бутадієн-стирол, АБС;

ADS086BE – люмінесцентна домішка 2,7-біс-[2-(9-етилкарбазол-4іл)вініл]-9,9-дигексил-9Н флуорін;

BAL – bulk attenuation length, об'ємна довжина ослаблення

DLP – Digital Light Processing, технологія 3D-друку методом цифрової обробки світла;

FDM – Fused Deposition Modeling, технологія 3D-друку моделювання методом пошарового наплавлення;

FGD - Fine-Granularity Detector, дрібносегментований детектор, високогранульований детектор;

HIPS – High impact polystyrene, ударостійкий полістирол;

p.e. – photoelectrons, фотоелектрони;

PC – polycarbonate, полікарбонат;

PES – polyether sulfone, поліефірсульфон;

PMMA – poly(methyl methacrylate), поліметилметакрилат, ПММА;

РОРОР – люмінесцентна домішка 1,4-біс(5-феніл-2-оксазоліл)бензол,

2,2-п-фенілен-біс(5-фенілоксазол);

PS – polystyrene, полістирол;

PSU – polysulfone, полісульфон;

РРО – 2,5-дифенілоксазол;

PPSU – polyphenylsulfone, поліфенілсульфон;

PTFE – polytetrafluoroethylene, політетрафторетилен;

PVT – polyvinyltoluene, полівінілтолуол;

p-TP-1,4-diphenylbenzene, p-terphenyl, п-терфеніл, паратерфеніл;

R - пропускання;

RLO – relative light output, відносний світловий вихід

MPPC – multi-pixel photon counters, багатопіксельний фотонний лічильник;

SiPM – silicon photomultiplier, кремнієвий фотопомножувач;

SLA – laser stereolithography, лазерна стереолітографія;

SLS – selective laser sintering, селективне лазерне спікання;

Т – прозорість;

TAL – technical attenuation length, технічна довжина ослаблення;

 $\lambda$  – довжина хвилі;

λет – довжина хвилі емісії;

λех – довжина хвилі збудження;

λ<sub>max</sub> – довжина хвилі максимуму;

АЦП – аналого-цифровий перетворювач;

Волокно WLS – wavelength shifting fiber, спектрозміщуюче волокно;

ДОФ – діоктилфталат;

ПДМС – полідиметилсилоксан;

ПС – пластмасовий сцинтилятор;

ПСД – пластмасовий сцинтиляційний детектор;

УФ – ультрафіолет, ультрафіолетовий;

ФЕП – фотоелектронний помножувач;

ЧПУ – числове програмне управління.

#### ВСТУП

### Актуальність роботи.

Пластмасові сцинтиляційні детектори (ПСД) були розроблені на початку 50-х років [1] і в даний час широко використовуються у фізиці високих енергій, астрофізиці, а також у багатьох застосуваннях, таких як мюонна томографія та адронна терапія.

ПСД можна використовувати для відстеження високоенергетичних частинок [2], і залежно від ступеня сегментованості такі детектори можуть досягати просторової роздільної здатності до 100 мкм [3]. За допомогою таких детекторів можливо виконувати точні калориметричні вимірювання, якщо їх чергувати з шарами більш щільного матеріалу, наприклад заліза чи свинцю [4]. ПСД з великою масою діє, як активна мішень для нейтрино [5]–[7]. Завдяки наявності ядер з низькою атомною масою, унікальною особливістю ПСД є дуже висока ефективність детектування нейтронів. Швидкі нейтрони з енергією в діапазоні від 1 МеВ до 20 МеВ можуть передавати відносно велику кількість енергії, розсіюючи протони водню або розбиваючи ядро вуглецю, що дозволяє вимірювати час польоту нейтронів [8]. Якщо пластмасовий сцинтилятор (ПС) легований або чергується з шарами, що містять літій, бор або гадоліній – тоді нейтрони також можуть бути термалізовані та ефективно захоплені з вивільненням великої кількості фотонів [9].

Сьогодні експерименти з фізики високих енергій вимагають від детекторів високої просторової роздільної здатності, що може бути реалізовано за рахунок сегментації сцинтиляційного матеріалу. Наразі проєкти модернізації детекторів нейтрино потребують декількох мільйонів кубиків розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм із сцинтиляційного матеріалу на вінілароматичній полімерній основі (полістирол або полівінілтолуол) з відбивачем на поверхні, а також з ортогональними отворами під спектрозміщуюче волокно. Але стандартні технології виробництва дуже трудомісткі через багатостадійність виготовлення та складність збирання окремих кубиків в єдиний детектор. Крім того, на певному етапі збирання складові частини детектору (кубики) під власною вагою починають зміщуватися зі свого проектного положення, а тому потребують додаткових опірних конструкцій.

Зараз в світі активно розвиваються адитивні технології [10], наприклад, 3D-друк, для отримання функціональних матеріалів, які знаходять застосування у різних галузях промисловості, медицини, науки і техніки.

Дана робота виконана в рамках міжнародної колаборації «3D printed Detectors» [11], яку було створено з метою дослідження та розробки адитивного виробництва як нової технології виготовлення сцинтиляційних детекторів у 2019 р. «3D-printed detectors» або скорочено 3DET – це наукове співробітництво між CERN [12], ETHz [13], HEIGH-VD [14] та Інститутом Сцинтиляційних Матеріалів НАН України (ISMA) [15], зосереджене на дослідженні та розробці ПСД частинок за технологією 3D-друку.

В роботі запропоновано використання 3D-друку для виробництва сцинтиляційних детекторів зі складною геометрією, що дозволяє спростити процес виготовлення багатоелементних дрібносегментованих сцинтиляторів за рахунок створення більш великих блоків, так званих «Суперкубів», які складаються із нероз'ємних один від одного сцинтиляційних елементів. Завдяки можливості друкувати одразу декількома матеріалами, використання 3D-друку створює перспективу одночасно виготовляти сцинтилятор та відбивач, а отвори під спектрозміщуюче волокно можливо формувати під час друку без необхідності свердлити їх. Тобто 3D-друк може дати можливість зi створювати сцинтилятори складною геометрією, уникаючи багатостадійності виробництва, постобробки, а також уникнути додаткових опірних конструкцій при зборці детектору.

Тому актуальним завданням сучасного сцинтиляційного матеріалознавства є розробка сцинтиляційних і світловідбиваючих матеріалів для 3D-друку та розробка технологічних підходів щодо виготовлення багатоелементних дрібносегментованих детекторів, зокрема методами 3D-друку, а також вивчення оптичних і сцинтиляційних властивостей отриманих зразків.

## Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до планів науководослідних та технічних робіт Інституту Сцинтиляційних Матеріалів НАН України. Її результати пов'язані з дослідженнями, що проводились автором в рамках:

1) міжнародної колаборації 3D PRINTED PLASTIC SCINTILLATOR DETECTORS (Collaboration Agreement Concerning, Reference KN4574/EP);

2) конкурсу Національного фонду досліджень України «Спільні українсько-швейцарські проєкти з виконання наукових досліджень: Конкурс проєктів 2023», проєкт «3D-друк детекторів частинок на основі пластикових сцинтиляторів» (Грантова угода №IZURZ2\_224819, шифр: «Філамент», 2024-2026 рр., № держреєстрації 244/1573) при підтримці Швейцарського національного наукового фонду (Swiss National Science Foundation);

3) тем відомчого замовлення НАН України: «Пластмасові сцинтилятори з модифікованою полімерною основою» (шифр: «Активатор» 2017-2019 рр., № держреєстрації 0117U001285), «Розробка методів отримання композитних сцинтиляторів» (шифр: «Композит» 2017-2021 рр., № держреєстрації 0117U000988).

Метою дисертаційної роботи є розробка нових технологічних підходів щодо виготовлення сцинтиляційних елементів на основі полістиролу методом 3D-друку, зокрема багатоелементних сцинтиляторів зі складними геометричними конфігураціями.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі задачі: – розробити склад та методику отримання сцинтиляційного філаменту на основі полістиролу, що може бути застосований для отримання пластмасових сцинтиляторів методом 3D-друку;

 відпрацювати оптимальні режими 3D-друку при виготовленні пластмасових сцинтиляторів, дослідити оптичні та сцинтиляційні параметри отриманих зразків в залежності від складу композиції філаменту та режимів 3D-друку; – розробити склад та методику отримання світловідбиваючих філаментів на основі різних пігментів та полімерних сполучних середовищ, що можуть бути застосовані з метою отримання методом 3D-друку відбивачів для використання у сцинтиляційній техніці, зокрема у складі багатоелементних сцинтиляторів;

– розробити технологічні підходи для реалізації одночасного 3D-друку сцинтиляційним та світловідбиваючим філаментами, сформувати прототипи багатоелементних сцинтиляторів на основі полістиролу та дослідити сцинтиляційні параметри виготовлених зразків.

**Об'єкт дослідження** – процеси та технологічні підходи отримання методом 3D-друку пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, дифузних світловідбиваючих шарів на основі термопластів та дрібносегментованих сцинтиляторів для реєстрації іонізуючого випромінювання і відстеження високоенергетичних частинок у просторі.

Предмет дослідження – сцинтиляційні та оптичні властивості пластмасових та дрібносегментованих сцинтиляторів на основі полістиролу, залежність їх характеристик від складу компонентів та умов отримання методом 3D-друку.

сцинтиляційних Метоли лослілження. Формування та світловідбиваючих філаментів проводили методом екструзії. Виготовлення пластмасових та дрібносегментованих сцинтиляторів на основі полістиролу проводили з використанням 3D-друку за технологією моделювання методом пошарового наплавлення (FDM) та модифікованою в роботі технологією 3D-друку, яка поєднує методи FDM та лиття під тиском. Для дослідження сцинтиляційних матеріалів оптичних характеристик використовувалися методи спектрофотометрії, для сцинтиляційних характеристик матеріалів та детекторів – метод спектрів амплітуд імпульсів сцинтиляцій.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі вперше:

1. Визначено оптимальний склад сцинтиляційного філаменту для включає паратерфеніл, 1,4-біс(5-феніл-2-оксазоліл)бензол, 3D-друку, що дифеніл, діоктилфталат та оптично прозорий полістирол. Продемонстровано, що дифеніл та діоктилфталат, які використовуються у зазначених кількостях в якості пластифікаторів, зменшують мінімальний радіус вигину отриманого філаменту до 65 мм, що забезпечує стабільність процесу 3D-друку технологією пластмасових сцинтиляторів за моделювання методом пошарового наплавлення (FDM) без розтріскування матеріалу із відносним світловим виходом: 88% по відношенню до зразку, отриманого методом полімеризації у масі; 92,6% по відношенню до зразку, отриманого методом екструзії; і 100% по відношенню до зразку, отриманого методом лиття під тиском.

2. Досліджено вплив параметрів 3D-друку пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу на оптичні та сцинтиляційні характеристики отриманих зразків. Визначено оптимальний режим 3D-друку, що дозволяє отримувати прозорі зразки з технічною довжиною ослаблення до 20 см і сцинтиляційними характеристиками, порівняними зі зразками, виготовленими за традиційними технологіями (полімеризація у масі, екструзія та лиття під тиском): температура друку від 220 °C до 230 °C, температурі робочої платформи від 100 °C до 110 °C, швидкість друку від 25 мм/с до 30 мм/с, висота формованого шару 0,2 мм, щільність заповнення шару 100%, відсоток перекриття заповнення формованого шару від 10% до 15%, потік заповнення від 110% до 115%, діаметр сопла 0,4 мм та вимкнений обдув.

3. Визначено склади світловідбиваючих філаменів на основі полікарбонату та поліметилметакрилату з додаванням від 5 мас. % до 10 мас. % діоксиду титану, від 5 мас. % до 15 мас. % дрібнодисперсного порошку політетрафторетилену та від 1 мас. % до 2 мас. % диоктилфталату, які дозволяють методом 3D-друку формувати світловідбиваючі шари з коефіцієнтами відбиття до 92% та коефіцієнтами пропускання до 0,2% на

довжині максимуму люмінесценції пластмасового сцинтилятору (420 нм) при товщині відбиваючого шару 1 мм.

4. Продемонстровано можливість 3D-друку одночасного сцинтиляційним та світловідбиваючим філаментами, що дозволяє в єдиному необхідності виробничому циклі без постобробки виготовляти багатоелементні пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу із відносним світловим виходом при опроміненні космічними мюонами на рівні еталону (з аналогічною геометричною конфігурацією), виготовленого із склеєних кубиків пластмасового сцинтилятору, отриманих методом полімеризації у масі, при цьому світлові перехресні перешкоди між сцинтиляційними елементами не перевищують 2%.

## Практична цінність отриманих результатів:

сцинтиляційний світловідбиваючі Розроблено та філаменти, які дозволяють виготовляти пластмасові сцинтилятори з відбивачем методом виробничому циклі без постобробки, 3D-друку В єдиному зокрема багатоелементні дрібносегментовані сцинтилятори із відносним світловим виходом на рівні еталону з такою ж геометричною конфігурацією, який було виготовлено із склеєних сцинтиляційних кубиків, отриманих методом полімеризації у масі.

Розроблені світловідбиваючі філаменти можуть використовуватись як при одночасному 3D-друці із пластмасовим сцинтилятором, так і окремо для виготовлення відбивачів для будь-яких інших сцинтиляторів, при цьому коефіцієнт відбиття сягає 92%.

Розроблено технологічні підходи щодо 3D-друку пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу, які можуть бути застосовані на будьяких 3D-принтерах, що працюють за технологією FDM. При цьому технічна довжина ослаблення надрукованого ПС сягає 20 см, а світловий вихід порівняний з ПС, виготовленими за традиційними технологіями (полімеризація у масі, екструзія, лиття під тиском), при розмірі сцинтиляційних елементів 10 мм × 10 мм × 10 мм.

За результатами розробок отримано патент на корисну модель України №151781, G01T 1/20 (2006.01) «Сцинтиляційна матриця для реєстрації іонізуючого випромінювання». Методом 3D-друку виготовлено сцинтиляційні матриці та прототип дрібносегментованого сцинтилятору «Суперкуб», які забезпечують мінімальні оптичні перехресні перешкоди та сцинтиляційну ефективність на рівні еталонного зразку, отриманого із склеєних кубиків, виготовлених методом полімеризації у масі.

Дана робота прокладає шлях до нового автоматизованого та економічнодоцільного процесу виробництва майбутніх сцинтиляційних детекторів, незалежно від розміру та складності геометричної конфігурації.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, наведені у дисертаційній роботі, отримані здобувачем самостійно. У публікаціях, написаних у співавторстві, особистий внесок здобувача такий: [1], [8], [9] – розробка сцинтиляційного матеріалу для 3D-друку, відпрацювання методики виготовлення сцинтиляційного філаменту, виготовлення експериментальних зразків, аналіз впливу режимів 3D-друку на сцинтиляційні та оптичні властивості отриманих зразків; [2], [4] – виготовлення зразків та аналіз [3]. [5], [7]. [10]–[23] експериментальних даних; \_ розробка світловідбиваючого матеріалу для 3D-друку, виготовлення сцинтиляційного та 3D-друку, світловідбиваючого філаментів для виготовлення зразків та аналіз впливу компонентів експериментальних V складі світловідбиваючого матеріалу на коефіцієнти відбиття та пропускання отриманих зразків відбивачів; [6], [24] – виготовлення сцинтиляційного філаменту для 3D-друку. У всіх роботах автор брав участь в підготовці та написанні статей. Постановку задач і обговорення результатів проведено спільно з науковим керівником д.т.н., проф. Бояринцевим А. Ю., а також з представниками колаборації 3DET Prof. Davide Sgalaberna та Dr. Umut Kose. Вимірювання спектрів відбиття та пропускання проведено к.т.н., н. співр.

Міненко С. С., а також Dr. Umut Kose та Carsten Jaeschke в ЕТН Zurich. Вимірювання спектрів рентгенлюмінесценції, збудження та фотолюмінесценції проведено к.ф.-м.н., ст. н. співр. Бояринцевою Я. А. Вимірювання світлового виходу проведено к.ф.-м.н., н. співр. Алексеевим В. Д. та к.т.н., зав.відд. Колесніковим О. В. Експериментальна установка реєстрації космічних мюонів створена Dr. Umut Kose, PhD Botao Li та PhD Johannes Wüthrich в ETH Zurich. Експеримент із виявлення космічних мюонів та визначення світлового виходу проведено PhD Botao Li. Розробка та модифікованої технології 3D-друку належить Prof. Davide реалізація Sgalaberna та інженеру Tim Kevin Weber в ETH Zurich.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної доповідалися й обговорювалися роботи на таких науково-технічних конференціях і симпозіумах: IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (IEEE-2020, IEEE-2021), The European Physical Society Conference on High Energy Physics (EPS-HEP-2021), 6th International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE-2021), Functional materials for technical and biomedical applications (2019, 2021), Конференція-конкурс молодих вчених НТК "Інститут монокристалів" НАН України (2023, 2025), Meeting of Volodymyr ILCHENKO, Vice-Rector of Taras Shevchenko National University of Kyiv with the delegation of the European Organization for Nuclear Research (CERN) and representatives of Ukrainian and foreign educational and scientific institutions working in the field of nuclear research, (2023), 20th International Conference on Calorimetry in Particle Physics (CALOR2024), 42nd International Conference on High Energy Physics (ICHEP 2024), The 25th International Workshop on Neutrinos from Accelerators (NuFact 2024). Розроблені в даній роботі матеріали використовуються для виготовлення сцинтиляційних детекторів у роботі міжнародної колаборації 3DET, яка включає швейцарські установи CERN, ETH Zurich, HEIG-VD, а також Інститут Сцинтиляційних Матеріалів НАН України.

Публікації. За темою дисертації з викладенням основних її результатів опубліковано 24 наукових роботи, у тому числі 6 статей у міжнародних наукових виданнях, реферованих у наукометричній базі Scopus (5 з яких опубліковано у виданнях, віднесених до першого-другого квартилів Q1-Q2 та 1 у виданні віднесеного до четвертого квартилю Q4), 1 патент на корисну модель, 17 тез доповідей міжнародних науково-технічних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел літератури. Загальний обсяг роботи складає 207 сторінок, з них 168 сторінок основного тексту (вступ, розділи дисертації та висновки). Список використаних джерел літератури містить 138 найменувань. Дисертація містить 25 таблиць, 110 рисунків і 2 додатки.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ

## 1.1. Пластмасові сцинтилятори та способи їх виготовлення

Пластмасові сцинтиляційні детектори (ПСД) широко використовуються для детектування елементарних частинок у фізиці високих енергій, ядерній фізиці, астрофізиці елементарних частинок, а також у мюонній томографії, детектуванні швидких нейтронів, неруйнівній візуалізації та протонній комп'ютерній томографії для адронної терапії [16]–[19].

Вимірюючи втрату енергії частинкою та відстежуючи її шлях у детекторі, можна ідентифікувати тип взаємодіючої частинки, виміряти її початкову енергію за допомогою калориметрії та визначити її електричний заряд, якщо установка занурена в магнітне поле. Іншою важливою особливістю ПСД є їх унікальна здатність забезпечувати надзвичайно швидку реакцію з роздільною здатністю в межах субнаносекундного діапазону. ПСД зазвичай виготовляються з довгих сцинтиляційних брусків для часопролітних детекторів [20]–[21], нейтринних активних мішеней з масою від тонни до кілотонни [2]–[7], калориметрів, виготовлених шарами сегментованого пластмасового сцинтилятора (ПС), що чергуються з більш щільними матеріалами, такими як залізо та свинець [22], або сцинтиляційних оптичних волокон [3] з діаметром до 250 мкм.

Детектори нейтрино, які потребують великих мас, особливо виграють від високої продуктивності та масштабованості ПС завдяки низьким витратам на виробництво, і приклади їх застосування можна знайти в таких експериментах як MINERvA [6], MINOS [7], NOvA [23] і T2K [2], [5].

ПС – це органічний матеріал на полівінілароматичній основі, як правило, полістиролу (PS) або полівінілтолуолу (PVT). Молекули активатора такі як паратерфеніл (р-ТР), 2,2-п-фенілен-біс(5-фенілоксазол) (РОРОР), 2,5-дифенілоксазол (РРО) та ін. вводяться в полімер на рівні від кількох тисячних відсотку до декількох відсотків за масою. Така рецептура практично не зазнала серйозних змін за останні десятиліття [19]. Наприклад, для

виробництва комерційного ПС UPS-923A [15], додають 2 мас. % p-TP і 0,03 мас. % POPOP [24].

Механізм сцинтиляції ПСД складається з кількох етапів, зображених на рис. 1.1. Коли заряджена частинка поширюється через ПС, молекули полімерної матриці збуджуються. Швидка короткочасна резонансна невипромінювальна диполь-дипольна взаємодія за механізмом Ферстера [25] ефективно передає енергію збудження до первинного люмінофору, який релаксує та випускає фотони ближнього ультрафіолетового (УФ) діапазону. Для уникнення реабсорбції змінюють довжину хвилі люмінесценції, і в якості вторинного люмінофору (шифтера), зазвичай додають другу легуючу добавку [26]–[27].



Рисунок 1.1 – Схематичне зображення передачі енергії в ПС [11]

При цьому, спектр випромінювання первинного люмінофору повинен значною мірою перекриватися зі спектром поглинання шифтера, як показано на рис. 1.2, де р-ТР є первинним люмінофором (з максимумом випромінювання на  $\lambda$  близько 338 нм), а РОРОР є шифтером (з максимумом поглинання на  $\lambda$  близько 365 нм, і з максимумом випромінювання близько 420 нм) [19].



Рисунок 1.2 – Спектри поглинання (1, 2) і випромінювання (3, 4) двох люмінофорів, що використовуються у ПС: спектр випромінювання p-TP (2) перекривається зі спектром поглинання POPOP (3) [19]

Світло, вироблене ПС, зазвичай знаходиться в синій смузі спектра. Для підрахунку кількості вироблених фотонів використовують фотолічильники, такі як фотоелектронні помножувачі (ФЕП) або кремнієві фотопомножувачі (SiPM – Silicon photomultiplier). Вони можуть бути або безпосередньо з'єднані з ПС, або, у більш складних геометріях – довжина хвилі світла може бути зміщена у спектрозміщуючому волокні (волокні WLS – wavelength shifting), наприклад, до зеленої смуги. Таким чином, волокно WLS може вловлювати сцинтиляційне світло та направляти його до фотолічильника [2].

Традиційно ПС виготовляють за допомогою наступних технологій:

- Полімеризація у масі [24]–[28]. Технологія заснована на традиційному методі вільно-радикальної полімеризації стиролу в масі з подальшою механічною обробкою. Цей метод забезпечує найкращі оптичні властивості, але є витратним і довготривалим порівняно з іншими методами.

- Лиття під тиском [24], [30]. Цей спосіб широко використовується в промисловості: на оптично прозорий гранульований PS наносять легуючі добавки та направляють в прес-форму при температурі близько 200 °C. Пластини (тайли), отримані методом лиття під тиском, зазвичай мають на 15%-20% менший світловий вихід у порівнянні з пластинами, отриманими методом полімеризації в масі, але цього достатньо при виготовленні ПСД для більшості застосувань.

- Екструзія [24], [31]–[32]. Дана технологія полягає у проштовхуванні розплавленого ПС через головку потрібного поперечного перерізу. Цей метод має обмеження за формою та якістю, він дозволяє виробництво ПС з нижчою вартістю, але зазвичай із гіршими оптичними властивостями. Його часто використовують для виробництва дуже великих детекторів, що складаються з багатьох довгих сцинтиляційних елементів.

Таким чином, у той час як полімеризація у масі забезпечує найкращі оптичні властивості, більш широко використовуються лиття під тиском та екструзія, які мають простіше, швидше та більш економічне виробництво, а отже, оптимальні для виготовлення детекторів великого об'єму [32].

В табл. 1.1 наведено фізичні та сцинтиляційні властивості деяких комерційних ПС на основі PVT та PS. В Інституті Сцинтиляційних Матеріалів ПС традиційно виготовляють на основі PS, вони мають світловий вихід приблизно на 10-15% нижче, ніж ПС на основі PVT, але при цьому мають і ряд переваг: менша схильність до старіння, більша механічна стійкість та більша доступність сировини в Україні. Наприклад, в роботі [24] за результатами випробувань зроблено прогноз терміну служби сцинтиляторів за нормальних умов експлуатації для максимально допустимого зниження межі міцності (50%) та світлового виходу (20%): показано, що довговічність для UPS-923A

(на основі PS) є максимальною і становить від 8 до 10 років, тоді як для ВС-408 (на основі PVT) – від 5 до 6 років.

Таблиця 1.1 – Властивості комерційних ПС на основі РVТ [33], [34] та PS [15], [24]

	UPS-923A	UPS-96E	UPS-96M	BC-408	BC-412	EJ-200	EJ-204
Світловий вихід (% антрацену)	56	55	55	64	60	64	68
Світловий вихід (фотонів/МеВ)	-	-	-	-	-	10000	10400
Час наростання (нс)	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9	0,7
Час загасання (нс)	2,4-3,3	3,3	3,5	2,1	3,3	2,1	1,8
Об'ємна довжина ослаблення (BAL)	250-450	30-60	30-60	380	400	-	-
Технічна довжини ослаблення (TAL)	150-250	30-60	30-60	210	210	380	160
Довжина хвилі максимуму люмінесценції (нм)	418	418	418	425	434	425	408
Число атомів Н на см <sup>3</sup> (×10 <sup>22</sup> )	4,91	-	-	5,23	5,23	5,17	5,15
Число атомів С на см <sup>3</sup> (×10 <sup>22</sup> )	4,91	-	-	4,74	4,74	4,69	4,68
Число електронів на см <sup>3</sup> (×10 <sup>23</sup> )	3,44	-	-	3,37	3,37	3,33	3,33
Технологія отримання	Полімери- зація у масі	Екструзія	Лиття під тиском	-	_	-	-
Полімерна основа	PS			PVT			
Щільність (г/см <sup>3</sup> )	1,06			1,023			
Показник заломлення	1,52			1,58			
Точка розм'якшення (°C)	82-87			75			

Описані вище традиційні технології дозволяють виготовити окремі компоненти ПС, однак, коли потрібні складніші геометрії, цих методів може виявитися недостатньо або складання окремих деталей може стати дуже складним, як описано у наступному розділі. В останні роки з'являється все більше робіт, присвячених виготовленню ПС з використанням автоматизованих адитивних технологій, які можуть спростити одержання геометрично складних конфігурацій, детальніше про це описано у розд. 1.4.

## 1.2. Дрібносегментовані сцинтилятори

В останні роки відбувається прогрес у розробці нових тривимірних пластмасових дрібносегментованих детекторів (FGD – fine-granularity detector) для зображення електромагнітних і адронних потоків [4], а також взаємодії нейтрино, наприклад у таких експериментах як T2K [5], [35]–[37], MINERvA [6], MINOS [7], SoLid [9, 38], DUNE [39], Hyper-Kamiokande [40] Ta ESSnuSB [41]. Такі FGD з можливостями відстеження подій складаються 3 елементарних сцинтиляційних елементів, які оптично ізольовані один від одного відбивачем світла, а збір сцинтиляційного світла відбувається за допомогою волокна WLS. При цьому чим менше розмір сцинтиляційного елементу – тим вище просторове розділення при відстеженні подій. Вимоги до FGD високий світловий продуктивності включають: вихід. дрібну сегментованість у поєднанні з оптичною ізоляцією, тривалу стабільність і короткий час випромінювання.

Типовий відбивач представляє собою білий шар, наприклад, такий як світловідбиваюча фарба (що містить білий пігмент, найчастіше – діоксид титану TiO<sub>2</sub>), плівка з політетрафторетилену (PTFE), або шар, створений за допомогою процесу хімічного травлення [36]. Також є робити, в яких проведено соекструзію сцинтилятора на основі PS та термопластичного відбивача [2], [7]. Інший ефективний варіант оптичної ізоляції полягає в загортанні кожного сцинтиляційного елемента відбивач Туvek [38], однак для детекторів з великою кількістю ПС-елементів таке рішення недоцільне [35]– [37]. Детальніше типи відбивачів описані у розд. 1.3.

Поєднання дрібносегментованої геометрії детектора із субнаносекундним відгуком ПС є ідеальним для ефективного виявлення нейтрино з можливістю оцінки значення кінетичної енергії за часом прольоту [39]–[43]. Наприклад, новий дрібносегментований детектор, розроблений у проєкті «SuperFGD» [35] (схематичне зображення представлено на рис. 1.3), який використовується в модернізації ближнього детектора у експерименті Т2К, розгортає три площини зчитування, щоб забезпечити ізотропну тривимірну реконструкцію взаємодії нейтрино. Дрібна сегментованість додатково дозволяє виявляти низькоенергетичні протони та піони.



Рисунок 1.3 – Схематичне зображення дрібносегментованого детектору, розробленого у проєкті superFGD [45]; у нижньому лівому куті зображено вісім складених разом сцинтиляційних елементів, оснащених волокнами WLS

«SuperFGD» представляє собою активний детектор нейтринної мішені, виготовлений із двох мільйонів ПС кубиків розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм, оптично ізольованих і з трьома незалежними отворами вздовж трьох ортогональних напрямків, які містять волокна WLS [35]. Майбутні зміни в цій технології можуть вимагати більшої цільової маси в поєднанні з дрібнішою сегментованістю.

На даний час створено та протестовано перші прототипи дрібносегментованих нейтринних детекторів, які виготовлено із 125 кубиків [36] та з 9216 кубиків [37] ПС. І, станом на 2023 рік, дизайн проєкту «SuperFGD» вводиться в експлуатацію у нейтринний експеримент Т2К в Японії [44].

Складність геометрії такого детектора вимагає кількох етапів виробництва із залученням спеціалізованого обладнання на кожному етапі, включаючи виготовлення кожного окремого кубика ПС, створення оптичної ізоляції за допомогою хімічного травлення поверхні кожного кубика та свердління отворів для розміщення волокон WLS. Крім того, збірка двох мільйонів кубиків вимагає значних зусиль [45] і потребує поєднання з міцною опорною конструкцією, яка механічно підтримує структурну цілісність усього детектора [44].

Хоча SuperFGD є значним кроком вперед у розгортанні технології органічних сцинтиляторів для нейтринних експериментів, ймовірно, що для майбутніх експериментів T2K [5], DUNE [46], Hyper-Kamiokande [40] і ESSnuSB [41], знадобляться більш масивні детектори, насамперед для точної характеристики порушення симетрії зарядової парності в осциляціях нейтрино. Наприклад, DUNE має у своїй еталонній конструкції Near Detector нейтринну мішень, аналогічну SuperFGD, але приблизно в п'ять разів масивнішу [39]. Нурег-Катіоkande успадкує детектор SuperFGD від експерименту T2K, але з можливістю подальшого оновлення для збільшення маси цілі.

Незважаючи на те, що методи виробництва та складання масивних дрібносегментованих сцинтиляторів були розроблені, а придатність виробів для проведення вищевказаних експериментів була доведена практично [37], масштабування таких методів до набагато більших об'ємів викликає значні
проблеми. Наприклад, кілька мільйонів оптично ізольованих кубиків сцинтилятора необхідно виготовити окремо, хімічно обробити для створення тонкого білого відбиваючого шару, просвердлити в трьох ортогональних площинах, щоб зробити отвори у трьох взаємноперпендикулярних площинах для волокна WLS, і окремо помістити в коробку з опорними конструкціями. Така процедура займає багато часу як на етапі виробництва, так і на етапі зборки. Крім того, складання дрібносегментованого сцинтилятора з багатьох мільйонів окремих кубиків може спричинити проблеми з допуском до нагромадження, які слід враховувати при розробці детектора.

### 1.2.1. Передача світла через спектрозміщуюче волокно

Окремого розгляду заслуговує механізм передачі сцинтиляційного світла через волокно WLS у конструкціях FGD.

Волокна WLS збирають сцинтиляційне світло від ПС, яке випромінюється в синьому діапазоні спектра, та зсувають світло в зелену смугу аналогічно тому, як POPOP зміщує сцинтиляційне світло із фіолетової смуги у синю. Цей зсув є корисним для практичного застосування, оскільки квантова ефективність SiPM збільшується в зеленій смузі. Основний принцип збору світла з одного сцинтиляційного елементу схематично проілюстровано на рис. 1.4.

Частинка віддає енергію, проходячи через сцинтилятор. Електрони сцинтиляційного матеріалу переходять у збуджений стан і невдовзі після цього релаксують, випускаючи фотони. Ці фотони рухаються всередині сцинтилятора, доки не потраплять на відбиваючий шар, де вони або відбиваються, або пропускаються, поки не потраплять у волокно WLS, де або проходять назад у сцинтилятор, або захоплюються волокном і спрямовуються до SiPM, залежно від кута падіння фотона та ефективності прийому волокна WLS.



Рисунок 1.4 – Схематичне зображення принципу збору світла з одного сцинтиляційного елементу [50]

Найчастіше у дрібносегментованих сцинтиляторах використовують волокно WLS Kuraray Y-11 [47], яке поглинає фотони від сцинтилятора та випромінює в більш довгохвильовій області спектру, що узгоджується із спектральною чутливістю SiPM. У волокнах WLS Y-11  $\lambda_{max}$  поглинання становить 430 нм, а відповідний спектр випромінювання має максимум при 476 нм (рис. 1.5). Порівняння функціональних характеристик волокон WLS виробництва Kuraray наведено в табл. 1.2. Серед них саме у волокна WLS Y-11  $\lambda_{max}$  поглинання найкраще узгоджується із  $\lambda_{max}$  випромінювання РОРОР (див. рис. 1.2). Також у ПСД часто можна зустріти аналогічні волокна WLS BCF92 [48] від Saint-Gobain [0].

Таке волокно складається з серцевини із PS з показником заломлення n=1,59 і оболонкою (покриттям) із поліметилметакрилату (PMMA) з показником заломлення n=1,49. На рис. 1.6 показано стандартний тип волокна WLS з одинарною оболонкою. Волокно WLS з кількома оболонками (рис. 1.7) має вищу світловіддачу, ніж волокно з одинарною оболонкою, завдяки високій ефективності захоплення [47]. В цьому випадку волокно має додаткову зовнішню оболонку із фторованого полімеру (FP) з показником заломлення n=1,42. Різні показники заломлення забезпечують потрапляння світла на внутрішнє волокно частини фотонів нижче порогового кута, щоб повністю

відбиватися та залишатися всередині волокна, спрямовуючи світло вздовж волокна до SiPM.

Таблиця 1.2 – Функціональні характеристики волокон WLS виробництва Kuraray [47]

Назва	Максимум	Максимум	Зміщення спектру	
Пазва	випромінювання, нм	поглинання, нм		
Y-7 (100)	490	439	Від синього до зеленого	
Y-8 (100)	511	455	Від синього до зеленого	
Y-11 (200)	476	430	Від синього до зеленого	
B-2 (200)	437	375	Від УФ до синього	
B-3 (200)	450	351	Від УФ до синього	
O-2 (100)	550	535	Від зеленого до помаранчевого	
R-3 (100)	610	577	Від зеленого до червоного	

Y-7, Y-8, Y-11



Рисунок 1.5 – Спектри поглинання та випромінювання волокон WLS Y-7, Y-8 та Y-11 від Kuraray [47]



Рисунок 1.6 – Волокно WLS з одинарною оболонкою з серцевиною із PS і оболонкою із PMMA з ефективністю захоплення фотонів 3,1% [47]





Загалом при використанні полімерів у якості оптичних матеріалів, важливе значення має їх здатність заломлювати і відбивати світло, яка визначається показником заломлення. Показник заломлення має вирішальне значення при виборі полімерного матеріалу і є головним параметром при розрахунках оптичних систем [24].

Після проходження світла через WLS-волокно фотолічильники перетворюють фотони світла в електричні сигнали, які передаються на плату попереднього підсилювача, де вони посилюються без підсилення фону та перетворюються на імпульси аналого-цифрового перетворювача (АЦП). Плата передає показники АЦП до комп'ютера, який далі їх аналізує. Якщо сигнали відповідають обраним вимогам запуску, комп'ютер реєструє та зберігає дані події, що містять позначку часу події та кількість імпульсів АЦП на канал.

Слід зауважити, що додатковий вплив на світлопередачу волокна WLS також показує наявність чи відсутність повітряного зазору між сцинтилятором та волокном WLS. Відсутність повітряного зазору забезпечує кращий збір фотонів [51].

# 1.3. Світловідбиваючі матеріали

Стандартною практикою у проєктуванні ПСД є збільшення світлозбору ПС за рахунок його загортання у світловідбиваючі шари.

Світловідбивач може бути дифузним, дзеркальним або мати обидві складові (рис. 1.8).



Рисунок 1.8 – Схематичне зображення дифузного і дзеркального відбиття від глянцевої поверхні [52]

Найбільш характерним параметром світловідбиваючих матеріалів є коефіцієнт відбиття. Властивості найбільш поширених відбивачів досліджено в роботах [53]–[54], в яких було визначено, що плівки ESR (Enhanced Specular Reflector, багатошарова дзеркальна плівка) та алюмінієва фольга є дзеркальними відбивачами. Оксид магнію, фарба з TiO<sub>2</sub>, плівки з PTFE, відбивач GORE та нітроцелюлозний фільтр було визначено, як дифузні відбивачі, хоча при великих кутах падіння з'являвся дзеркальний компонент. Такі відбивачі як Lumirror, Melinex і Tyvek не можна однозначно назвати

дзеркальними відбивачами, дифузними відбивачами або лінійною комбінацією обох, натомість, для них були виміряні більш складні розподіли відбиття. Стрічка з РТFE показала найвищий коефіцієнт відбиття, який становив 99% при 440 нм. Загальний список відбивачів, які найчастіше використовуються у сцинтиляційній техніці, наведено у табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Список відбивачів, які зазвичай використовуються для сцинтиляційних експериментів [55]

Відбивач	Коефіцієнт відбиття (420 нм) R, %	Товщина, мм
РТFE стрічка	99	0,06
Оксид магнію	98	1
Сульфат барію	98	0,12
Фарба з діоксидом титану	95	0,14
Алюмінієва фольга	79	0,025
Папір Tyvek	98	0,11

Слід зазначити, що TiO<sub>2</sub> зустрічається в двох поліморфних формах – стабільний рутил і метастабільний анатаз [56]. Ці поліморфні форми демонструють різні фізичні властивості і, отже, можуть проявляти різну поведінку при 3D-друці та у складі композитів. Рутил щільніший за анатаз (4,25 проти 3,89 г/см<sup>3</sup>), має вищий показник заломлення (2,79 проти 2,54) і меншу заборонену зону (3,0 проти 3,2 еВ).

Крім коефіцієнта відбиття є й інші важливі складові. В роботі [57] досліджено кілька параметрів, які визначають якість світлозбору детектора. Наприклад, ефективність детектора також залежить від того, чи покритий відбивач безпосередньо на сцинтилятор або приклеєний, чи просто обгорнутий навколо нього. У цьому випадку оптичний контакт між сцинтилятором і відбивачем може впливати на сцинтиляційну ефективність детектора залежно від відповідних показників заломлення. Крім того, після розміщення відбивача навколо сцинтилятора зазвичай детектор покривають переважно непрозорими пластиковими стрічками чи пластинами для зміцнення конструкції упаковки

та запобігання проникненню зовнішнього світла в детектор. Таке обгортання може вплинути на оптичні властивості відбивача, що може змінити очікувану ефективність детектора. Крім того, в роботі [54] було відзначено, що плівки ESR, Lumirror®, та Melinex мають власну люмінесценцію, яка також може впливати на ефективність детектору.

Найбільш поширеним пігментом у складі світловідбиваючих фарб є TiO<sub>2</sub> [58]. Це обумовлено тим, що TiO<sub>2</sub> має найвищий показник заломлення, а як відомо [59], чим більше різниця між показниками заломлення наповнювача та сполучного середовища – тим вище розсіювання, а, відповідно, менше пропускання та вище коефіцієнт дифузного відбиття. Але також можна зустріти такі пігменти, як BaSO<sub>4</sub> [60]–[61], та різні композиції, наприклад, MgO з полівініліденфторидом (PVDF) [62] або BaSO<sub>4</sub> з TiO<sub>2</sub> [63]. В якості сполучного середовища у фарбах зазвичай використовують водоемульсійний лак [60].

У роботі [64] порошки РТFE та  $BaSO_4$  змішували з епоксидною смолою для отримання світловідбиваючого покриття на поверхні сцинтилятора. А в роботі [65] було продемонстровано ефективність та радіаційну стійкість композиційного дифузного відбивача на основі полісилоксану з додаванням пігменту TiO<sub>2</sub>, у якого коефіцієнт відбиття перевищує 90 %.

Також, як було відмічено у розд. 1.1, в роботах [2], [7] розглянуто процеси соекструзії сцинтилятора та відбивача. Для цього у якості сполучного середовища використовують термопласти. Наприклад, у [2] для процесу екструзії готували суміш із 15 частин PS та 5 частин TiO<sub>2</sub>. Це є найближчим аналогом до того, що необхідно реалізувати в рамках одночасного 3D-друку сцинтилятора та відбивача.

Як можна побачити, наразі існує широкий вибір світловідбиваючих матеріалів, та актуальною задачею залишається розробка світловідбиваючих матеріалів саме для 3D-друку та дослідження їх властивостей.

# 1.4. Сучасний стан розвитку технологій 3D-друку у галузі сцинтиляторів

Пластмасові сцинтилятори традиційно виготовляються за допомогою методів, описаних у розд. 1.1, а потім механічно обробляються, свердляться та

адаптуються до геометрії детектора. 3D-друк дозволяє автоматизувати процеси, що може значно спростити виготовлення конструкцій FGD.

У даному розділі наведено переваги і перспективи 3D-друку у сучасному матеріалознавстві загалом та, зокрема, у сцинтиляційній техніці; розглянуто різні технології 3D-друку, що мають певні переваги у залежності від поставлених задач та вихідних матеріалів.

#### 1.4.1. Переваги і перспективи 3D-друку у сучасному матеріалознавстві

Останніми роками 3D-друк набуває все більшої популярності у багатьох галузях виробництва, науки і техніки. Це обумовлено тим, що порівняно з традиційними технологіями виробництва 3D-друк має ряд переваг:

 Економія часу і фінансів завдяки можливості в одній стадії виробництва реалізовувати процеси, які за традиційними технологіями вимагають багатостадійності, високовартісного обладнання та виготовлення спеціальних оснасток та іншого устаткування для кожного типу виробу. Особливо доцільно використовувати 3D-друк для виготовлення невеликих партій виробів або для створення їх прототипів [66].

• Швидкий виробничий цикл через те, що 3D-друк відбувається в автоматичному режимі, а час від проєктування моделі до виготовлення готового продукту є в десятки разів меншим порівняно з традиційною технологією.

• Зменшена кількість відходів. При 3D-друці залишається значно менше відходів, ніж при традиційній обробці, тому ця технологія дозволяє зменшити негативний вплив на довкілля, одночасно скорочуючи витрати.

• Можливість реалізовувати складні конфігурації об'єктів. Процеси 3D-друку дозволяють реалізувати практично будь-яке конструкторське рішення незалежно від його складності, а також виключити додаткові етапи складання окремих елементів в кінцевий виріб.

• Велика різноманітність матеріалів. В 3D-принтерах можливо використовувати для створення виробу різні матеріали: пластмаси,

фотополімерні смоли, метали та ін. Крім того 3D-друк надає можливість змішувати різні речовини та отримувати унікальні багатокомпонентні системи.

3D-друк дозволяє виготовляти продукти одночасно із декількох матеріалів, що відповідно може бути корисним для реалізації одночасного друку сцинтилятора і відбивача, використовуючи два екструдери. Отже, це може дозволити створювати багатоелементні ПСД у вигляді двовимірних матриць сцинтиляційних елементів, розділених відбивачем, а також створювати тривимірні FGD.

Тому подальші розробки технології виготовлення ПСД дозволять значно розширити сферу застосування 3D-друку у сцинтиляційній техніці та забезпечать можливість їх впровадження у радіаційні прилади, детектори заряджених частинок, рентгенівські сканери, дефектоскопи, флюорографи, томографи, детектори нейтронів та ін. Загалом створення нових автоматизованих технологій та виробництв може мати як фінансовий, так і соціальний ефект.

Технологія 3D-друку дозволить краще керувати процесом отримання сцинтиляційних елементів і забезпечить можливість одночасно формувати матеріали сцинтилятору та відбивача з потрібною геометрією без додаткової механічної обробки, тобто дозволить спростити і удосконалити технологію їх виготовлення та розширити можливості їх застосування в сферах охорони здоров'я людей і охорони довкілля за рахунок створення приладів контролю радіаційного фону та раціонального використання матеріалів і реагентів.

Також застосування 3D-принтерів дозволить суттєво скоротити час, що витрачається на кожен проєкт. На відміну від традиційних методів виробництва, де весь багатостадійний процес може займати кілька днів або тижнів, за допомогою 3D-принтера основну частину моделей можна надрукувати за лічені години. Завдяки цьому швидкість процесу проєктування значно збільшується.

На відміну від традиційних методів виробництва сцинтиляторів, таких як полімеризація у масі та механічна обробка на обладнанні з числовим

програмним управлінням (ЧПУ), 3D-друк є набагато доступнішим і може широко використовуватись у лабораторіях, наукових та освітніх закладах тощо. Оскільки системи 3D-друку майже повністю автоматизовані, вони також вимагають мінімальної чисельності персоналу для роботи та контролю виробництва.

Можливість використання 3D-друку для виробництва сцинтиляційної техніки викликає значний інтерес. З'являються роботи, присвячені виготовленню сцинтиляційних елементів методом 3D-друку з метою створення детекторів для радіаційного контролю, експериментів у фізиці високих енергій, та ін. [67]. Зазвичай в цих роботах використовують фотополімерні смоли у якості основи ПС, що має ряд недоліків і призводить до значного зниження світлового виходу порівняно з комерційними аналогами. Детальніше сучасний стан 3D-друку у галузі виготовлення сцинтиляторів описано у розд. 1.4.3.

## 1.4.2. Технології ЗД-друку

Для відтворення різноманітних об'єктів використовуються різні технології 3D-друку. Вони відрізняються як застосовуваними матеріалами, так і швидкістю та точністю друку. На даний час існує багато технологій для реалізації 3D-друку, найбільш поширеними серед них є наступні (див. рис. 1.9):

1) Моделювання методом пошарового наплавлення (Fused deposition modeling, FDM) [68] – технологія виготовлення тривимірних об'єктів за рахунок послідовного нанесення шарів термопластичного матеріалу, які повторюють контури цифрової моделі. Це найбільш поширена і доступна технологія, що застосовується в більшості сучасних настільних 3D-принтерів і забезпечує найкраще співвідношення ціни та якості. Для цієї технології вихідним матеріалом є термопластичний філамент у вигляді ниток з Ø 1,75 або 2,85 мм, який в процесі 3D-друку нагрівається до температури плавлення за допомогою нагрівачів і пошарово наноситься соплом на робочу платформу

[69]–[70]. Ця технологія дає можливість виготовлення деталей з кількох матеріалів зі складними геометричними конфігураціями, тому має великий потенціал для успішного виробництва багатоелементних ПСД зі складною геометрією.

2) Лазерна стереолітографія (Laser stereolithography, SLA) [71] – технологія виготовлення тривимірних об'єктів за рахунок пошарового засвічування УФ-лазером рідкої фотополімерної смоли, яка твердне під дією випромінювання. Одна з варіацій цієї технології – 3D-друк методом цифрової обробки світла (Digital light processing, DLP) [72], де замість лазера використовується спеціальний проектор. Обидва методи 3D друку застосовуються для створення об'єктів з високим ступенем деталізації. У випадку друку DLP додатковою перевагою є висока швидкість процесу. Перевагами SLA технології є можливість виготовлення моделей будь-якої складності (тонкостінні деталі, дрібні деталі), легка обробка, висока точність побудови, висока якість поверхні та можливість друкувати оптично прозорі об'єкти. Її недоліками є неможливість друкувати декількома матеріалами, а також необхідність розробки спеціальних складів сцинтиляційних матеріалів на основі фотополімерних смол.

3) Селективне лазерне спікання (Selective laser sintering, SLS) [73] – технологія виготовлення тривимірних об'єктів за рахунок пошарового спікання спеціального порошку під впливом лазерного випромінювання. Цей метод 3D-друку широко застосовується в промисловості для виготовлення міцних металевих елементів та елементів з промислових типів полімерних матеріалів. Модифікацією цієї технології є селективне лазерне плавлення (Selective laser melting, SLM) [74]. Різниця між ними полягає в тому, що SLS забезпечує лише часткове плавлення порошку, необхідне для його об'єднання у єдиний елемент, а SLM плавить частинки повністю, спікаючи порошок в монолітний виріб. Перевагами SLS-друку є механічні властивості готової продукції: висока міцність, точність побудови, якісні поверхні. Устаткування для SLS-друку оснащується великими камерами побудови (до 750 мм), що дає змогу виготовляти великі вироби або цілі партії невеликих об'єктів за одну сесію 3D-друку. Як і в технології SLA, її недоліком є неможливість друкувати декількома матеріалами, крім того, обладнання для цієї технології дуже високовартісне, а також обмежений ряд матеріалів, які можна використовувати для друку.



Рисунок 1.9 – Схематичне зображення технологій 3D-друку: (a) – FDM, (б) – SLA, (в) – SLS

Дана робота зосереджена на FDM технології 3D-друку, яка потенційно дозволить друкувати добре відомим сцинтиляційним матеріалом на основі PS та має можливість друкувати одночасно декількома матеріалами, що створює перспективи для розробки технологічних підходів одночасного виготовлення сцинтилятора і відбивача.

Схематичне зображення процесу 3D-друку двома різними матеріалами за FDM технологією наведено на рис. 1.10. Термопластичний філамент з котушки захоплюється спеціальними роликами та подається до екструзійної голівки, де він нагрівається та стає рідким. При цьому керований комп'ютером механізм переміщує сопло вздовж трьох осей, забезпечуючи безперервне потрапляння розплавленого пластика на потрібну ділянку робочої платформи. Як правило, верхня частина сопла охолоджується за допомогою вентилятора для створення різкого градієнту температур, необхідного для забезпечення плавної подачі матеріалу. Після завершення формування першого шару, робоча платформа опускається на задану висоту та формується наступний шар об'єкту згідно заданої моделі. Таким чином в міру опускання робочої платформи, пошарово формується цільовий об'єкт.



Рисунок 1.10 – Схематичне зображення процесу 3D-друку двома матеріалами за FDM технологією [11]

### 1.4.3. 3D-друк пластмасових сцинтиляторів

Розглянемо літературні дані щодо поточного стану використання 3D-друку у виготовленні ПС.

У роботі [75] вперше продемонстровано можливість застосування 3D-друку методом DLP для виготовлення сцинтиляційних детекторів. У згаданій роботі розроблено композиції на основі акрилового мономеру та доповнені такими сцинтиляційними добавками як PPO, POPOP і нафталін, що полімеризуються під дією УФ-випромінювання. Було надруковано циліндр висотою 6,3 мм і Ø 20 мм, який показав відносний світловий вихід (RLO) 30% відносно еталону EJ-204. Також було показано можливість виготовлення сцинтиляторів і з більш складною геометрією.

У роботі [76] технологією DPL отримано ПС за розміром 20 мм × 20 мм × 10 мм, розроблено композицію смоли, що полімеризується під дією УФ-випромінювання шляхом додавання фотоініціатора до компонентів сцинтиляційного матеріалу з новою сцинтиляційною домішкою (2,7-біс-[2-(9етилкарбазол-4-іл)вініл]-9,9-дигексил-9Н флуорін) (ADS086BE), яку попередньо було розчинено у нафталіні. Найкращий надрукований зразок показав RLO 51% відносно сцинтилятора ВС-408.

У роботі [77] технологією DPL ПС за отримано розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм з використанням смоли, яка складалася з акрилового нафталіну, ADS086BE, дифеніл(2,4,6мономеру, та триметилбензоїл)фосфіноксиду (ТРО). RLO виготовленого ПС був на рівні 67% відносно сцинтилятора ВС-408.

У ПС УФ-світлодіодній роботі [78] був виготовлений на полімеризаційній машині з використанням РРО та ADS148BE. Полімерну основу склали стирол і олігомер 621А-80. Полімеризацію ініціював фотоініціатор ВАРО. Автори вказують, що олігомер 621А-80 має менше відношення молекулярної маси фенільних груп до загальної молекулярної маси молекули, ніж стирол, що є недоліком з точки зору ефективності сцинтиляції, однак завдяки більшій швидкості затвердіння ним можна компенсувати труднощі фотополімеризації, які виникають при використанні в якості полімерної основи лише стиролу. Коефіцієнт пропускання на довжині хвилі максимуму випромінювання (λ=420 нм) становив 49%. RLO склав 35% комерційного сцинтилятору ВС-408. Час загасання відносно становив приблизно 2,46 нс.

В роботах [79]–[80] за технологією DPL авторами отримано ПС розмірами 30 мм × 30 мм × 10 мм. Для роботи використовували первинний розчинник BPA(EO)15DMA, вторинний розчинник 1-метил-нафталін, первинний барвник PPO, зміщувач довжини хвилі ADS086BE та

дифеніл(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксид (ТРО). Надрукований ПС показав енергетичну роздільну здатність 13,2% і власну ефективність виявлення 6,81% для електронів Комптона з енергією 477 кеВ від джерела γ-випромінювання <sup>137</sup>Cs. RLO склав 53% відносно комерційного сцинтилятора BC-408.

У роботі [81] було отримано 3D-друковані пластмасові сцинтиляційні дозиметри об'ємом 1 см<sup>3</sup> за технологією FDM. Дане дослідження потенційно може використовуватись для 3D-друку індивідуальних для кожного пацієнта ПСД, які можна використовувати як окремі дозиметри або включати в існуючі 3D-друковані пристрої, що використовуються під час проведення променевої терапії. В якості матеріалу для 3D-друку використовували пластмасове сцинтиляційне волокно BCF-10 (Saint Gobain Crystals) Ø 3,0 мм. В роботі продемонстровано, що величина світлового виходу надрукованого ПС сильно залежить від параметрів процесу виготовлення. При цьому на відміну від комерційних аналогів, 3D-друковані ПСД мають значне самопоглинання, що призводить до зниження світлового виходу. Автори вказують, що швидше за все, це результат тенденції FDM технології створювати непрозорі об'єкти. Ці результати вказують на те, що 3D-друк ПСД великих об'ємів за технологією FDM може призводити до виникнення значних об'ємних дефектів. Це єдина робота, яка демонструє потенціал FDM технології для створення ПС, але авторами були отримані лише непрозорі зразки ПС.

У роботі [82] за технологією DPL отримано зразки ПС розмірами 10 мм × 10 мм × 10 мм. Надруковані ПС мали RLO 49% і 43% відносно комерційного сцинтилятора RP-408. Також в роботі досліджено три типи методів обробки поверхні сцинтилятора: оригінальну поверхню, виготовлену на 3D-принтері, шліфовану поверхню та поліровану поверхню. Крім того, було випробувано три конфігурації обгортання у відбивач: сцинтилятор без обгортання, стрічка із РТЕЕ дифузного типу та ESR фольга дзеркального типу. Обидва типи відбивачів. дифузний і дзеркальний, відбивали світло з порівняною ефективністю. Також автори вказують на те, що 1-метилнафталін, який використовується концентрації 60% проміжний В ЯК розчинник У

3D-друкованих сцинтиляторах, має високу летючість, що спричиняє погіршення світлового виходу та щільності 3D-друкованого сцинтилятора з часом. Процеси, які використовуються для виготовлення сцинтиляторів, ймовірно, не ведуть до полімеризації мономерних одиниць в полімерні ланцюги з високою конверсією, а мономери, що не прореагували, можуть з часом погіршити світловий вихід сцинтиляторів. Крім того, наявність ініціаторів полімеризації або затверджувачів також може вплинути на стабільність ПС.

Таким чином, більшість робот у галузі 3D-друку сцинтиляторів грунтуються на технології DPL. Ця технологія вимагає розробки нових сцинтиляційних композицій. У роботі [78] автори зазначають, що оскільки стирол, який зазвичай використовується як комерційний мономер для виготовлення ПС, містить сильні триплетні гасники, які перешкоджають процесу полімеризації, його дуже важко фотополімеризувати за допомогою 3D-принтера. З цієї причини необхідно замінити стирол на інший мономер або додати матеріал з порівняно високою здатністю до полімеризації. Крім того, як вказано в [82], дані композиції виявляються нестабільними у часі.

Технологія FDM має переваги завдяки можливості друкувати сцинтиляційним матеріалом на основі PS, але як було зазначено у [81], ця технологія має тенденцію друкувати непрозорі об'єкти. Саме цим можна пояснити, що більшість робіт присвячені саме технології DPL. Детальніше можливість друкувати оптично-прозорі об'єкти розглянуто у розд. 1.4.5.

Загалом, розглянуті роботи демонструють великий потенціал 3D-друку у виготовленні сцинтиляторів, але світловий вихід отриманих ПС не перевищує 67% по відношенню до таких комерційних аналогів як EJ-204 або BC-408. Крім того, в жодній роботі не міститься інформації про виготовлення ПС одночасно з відбивачем. Тому розробка матеріалів для виготовлення методом 3D-друку ПС та FGD на основі PS є актуальною задачею. Даному питанню присвячено розділ 3 даної роботи.

## 1.4.4. 3D-друк світловідбиваючих матеріалів

Як було сказано вище, відбивач є важливою складовою ПСД, яка допомагає збільшити ефективність реєстрації за рахунок збільшення світлозбору, а також може значно покращити роздільну здатність детектора.

Відомо, що введення частинок з високим показником заломлення в прозоре середовище викликає розсіювання світла, пригнічує світлопропускання і значно зменшує глибину проникнення УФ-променів через суспензії [83]. Саме тому застосування технології DPL або SLA для виготовлення відбивачів є досить складним.

У роботі [83] суспензії з високими концентраціями ТіО<sub>2</sub> (40 об. %) використовувалися для виготовлення фотонних кристалів за допомогою технології SLA з високими дозами енергії лазера 1000 мДж/см<sup>2</sup>.

Є приклади використання технології DLP для виготовлення керамічних структур з вмістом TiO<sub>2</sub> у суспензії на рівні 30 мас. % [84] та 20 мас. % [85].

Робота [86] стосується виготовлення світловідбиваючих матеріалів, які використовуються в ПСД методом 3D-друку за технологією DLP. Були отримані відбивачі для пікселів різного розміру (від 0,8 до 3,2 мм). Матеріалом для відбивачів став композит із прозорої фотополімерної смоли та TiO<sub>2</sub> як світлорозсіювального наповнювача. Комерційно доступні смоли PR48 і Clear-No UVB з концентрацією пігменту в діапазоні від 5 мас. % до 63 мас. % використовувались для приготування суспензій для 3D-друку. Було помічено, що TiO<sub>2</sub> показав кращі характеристики порівняно з іншими пігментами, такими як BaSO<sub>4</sub> та оксид цирконію ZrO<sub>2</sub>. Відбиваючі властивості таких поверхонь можна порівняти зі звичайним відбиваючим покриттям (наприклад, оболонкою із PTFE). Автори зазначають, що отримання відбиваючих поверхонь методом У $\Phi$ -фотополімеризації є складною задачею. Лише відносно тонкий шар може затвердіти за один крок. Тим не менш, виготовлені в роботі композитні зразки з TiO<sub>2</sub> продемонстрували світловідбиваючі властивості, конкурентоспроможні стрічці з PTFE в спектральній області від 500 нм до 550 нм. Запропонований метод 3D-друку дозволяє швидко виготовляти відбивачі різного дизайну з високою відтворюваністю.

У роботі [87] застосовано технологію SLM для виготовлення металевого відбивача з метою використання у світлодіодній матриці. Автори зазначають, що ця технологія є перспективним методом отримання відбивачів, оскільки він не є субтрактивним, а створює поверхню шляхом сплавлення, але неможливо виготовити мініатюрну оптику, оскільки товщина матеріалу на оптичній поверхні має бути занадто великою. Крім того, як вже було сказано у розділі 1.4.2, обладнання для цієї технології є дуже високовартісним і дає можливість друкувати лише одним матеріалом.

Таким чином, на даний час існує мало інформації щодо робіт присвячених 3D-друку відбивачів. Саме через це розробка світловідбиваючих матеріалів для 3D-друку сцинтиляційних елементів з відбивачем є актуальним завданням і цьому питанню присвячено розділ 4 даної роботи.

### 1.4.5. 3D-друк оптично прозорих матеріалів

Оптичне пропускання є одним з найважливіших параметрів ПС. Як було зазначено в розд. 1.4.3, 3D-друк оптично прозорих об'єктів може призводити до складнощів, тому важливо розглянути сучасний стан технологій 3D-друку у цій сфері.

Відомо, що компанія LightFab [88] виробляє прозорі скляні компоненти складних геометричних форм за допомогою технології селективного лазерного травлення (SLE). Це субтрактивна лазерна технологія, яка дозволяє виготовляти скляні деталі складної форми з мікрометровою точністю. Технологія складається з двох етапів виготовлення: фемтосекундного лазерного опромінення та подальшого хімічного травлення. Однак вона підходить лише для скляних об'єктів і є непридатною для пластмас.

У роботі [89] описано перспективи 3D-друку для виготовлення оптичних систем, таких як світловопровідні елементи, лінзи, органічні світлодіоди та фотолюмінесцентна оптика. Автори описують особливості технологій 3D-друку при виготовленні матеріалів для оптичних застосувань та зазначають, що технологія FDM для застосувань у галузі оптики створює надто неоднорідні компоненти, що призводить до високого рівня розсіювання світла всередині компонента. Крім того, якість поверхні, досягнута цим процесом, відносно низька. Технологія SLA створює досить прозорі об'єкти, але для створення нависаючих конструкцій «будівельний» матеріал одночасно служить і опорним матеріалом. Крім того після завершення друку зазвичай потрібна додаткова обробка поверхні надрукованого компонента. Також в об'ємі надрукованих деталей спостерігалась неоднорідність показника необхідно Загалом автори вказують, ЩО враховувати заломлення. багатошарову структуру надрукованих об'єктів, а виробничий процес необхідно адаптувати до вимог оптичних елементів.

У роботі [90] описано принципи високоточного 3D-друку за технологією SLA, представлено широкий спектр матеріалів, які можна обробляти, а також показано, як субхвильова роздільна здатність процесу виготовлення дозволяє виготовляти не лише заломлюючу та дифракційну оптику, але й метаоптику.

В публікації [91] автор детально описує можливість друкувати прозорі технологією FDM, використовуючи певні об'єкти за налаштування виробничого процесу. Автор зазначає, що дифузія світла в надрукованих неоднорідності об'єкта. об'єктах результатом При £ стандартних налаштуваннях принтер залишає невеликі порожнини у вигляді газових включень (бульбашок повітря) всередині об'єкта. Кожна порожнина розсіює світло, що проходить. Основна мета налаштувань виробничого процесу полягає в тому, щоб зробити консистенцію укладеного пластику якомога тоншою шляхом нагрівання його до найвищої можливої температури, а потім примусового вдавлювання його в канавки попереднього шару за допомогою екструзії з потоком заповнення друкованої деталі розплавленим філаментом > 100%. Наступним етапом виготовлення є перетворення шорсткої поверхні після друку в гладку. Найкращий результат отримано сухим шліфуванням з використанням наждачного паперу з зернистістю від 600 до 4000. Автор

зазначає, що незважаючи на те, що якість отриманих лінз недостатня для фотографування (наприклад, для використання камер), вони точно придатні для фокусування світла.

Слід зазначити, що шорсткість (рельєф) поверхні представляє собою якість поверхні деталей, яка визначається умовами її формування при виготовленні і подальшій механічній обробці [66].

Нарешті, в дослідженні [92] описано застосування FDM технології для розробки та виготовлення медичних лінз, що виділяють лікарський засіб. Автори зазначають, що їм вдалося отримати гладку поверхню виробу.

Таким чином, 3D-друк оптично прозорих об'єктів є нетривіальною задачею, але адаптуючи виробничий процес під певні матеріали, геометричні форми та цілі, це представляється можливим, навіть при використанні FDM технології. При цьому актуальним є дослідження 3D-друку прозорих систем за FDM технологією саме із сцинтиляційного матеріалу.

### 1.4.6. Філаменти для 3D-друку, методи підвищення пластичності

Як вже обговорювалось у розд. 1.4.2, для 3D-друку за технологією FDM використовуються термопласти – пластичні маси, які здатні оборотно переходити під час нагрівання з твердого у високоеластичний або в'язкоплинний стан, що забезпечує можливість їх формування різними методами, а також дозволяє багаторазово використовувати залишки матеріалів після проведення технологічних процесів [66].

Блок-схема виготовлення філаменту для 3D-друку представлена на рис. 1.11.

Першим етапом виробництва філаменту є полімерицація, інколи отримують сополімери – речовини, що складаються з кількох мономерів різного типу. У 3D-друці застосування сополімерів дозволяє варіювати механічні властивості, необхідні для конкретних застосувань і випадків використання, зокрема зробити філамент більш гнучким та міцним.



Рисунок 1.11 – Блок-схема виготовлення філаменту для 3D-друку [93]

На другому етапі із отриманого полімеру чи сополімеру формують гранули, як правило цей процес проходить методом екструзії через спеціальні філь'єри. Зазвичай виробники філаментів у своїй технології виготовлення використовують вже готові комерційно доступні гранули полімерів або сополімерів.

Отримані гранули можна змішувати з добавками для отримання бажаних механічних, функціональних чи декоративних властивостей. Потім суміш висушують і екструдують у філамент потрібного діаметру (зазвичай 1,75 мм або 2,85 мм) і намотують на котушку. Після намотування матеріал готовий до використання в 3D-друці.

Одним з найважливіших параметрів філаментів для 3D-друку є температура екструзії. У табл. 1.4 наведено температури екструзії та структурні формули ряду найбільш розповсюджених термопластичних матеріалів. При цьому із чистого PS на час написання роботи не існує комерційно доступних філаментів для 3D-друку. Імовірно, це пов'язано з високою крихкістю PS [94], через що процеси виробництва філаменту та подальшого 3D-друку унеможливлюються.

Назра	CTRUETURUS ACRUUTS	Температура
Пазва	Структурна формула	екструзії, °С
РS (полістирол)		190-250
РММА (поліметилметакрилат)		230-270
РС (полікарбонат)	карбонат)	
ABS (акрилонітрил- бутадієнстирол)	$\left\{ \begin{array}{c} \left( \left( \begin{array}{c} \left( \left( \begin{array}{c} \left( $	220-250
PSU (полісульфон)		350-370
HIPS (ударостійкий полістирол)	Аналогічно PS, модифікований гумою	220-250

Таблиця 1.4 – Температури екструзії найпоширеніших термопластичних матеріалів

Назва	Структурна формула	Температура екструзії, °С
PLA (полілактид)	$HO \longrightarrow \begin{bmatrix} CH_3 & O & CH_3 \\ O & O & O \\ CH_3 & O \\ CH_3 \end{bmatrix}_n O H$	190-230
соРЕТ (сополіефір поліетилентерефталату)	Сорони стліколем	220-250
ТРU (термопластичний поліуретан)	ОООООО ОООО	220-250

Загальний огляд хімічних властивостей та мікроструктури деяких полімерів, що використовуються в технології FDM, наведено в роботі [94]. Зазвичай до матеріалу філаменту додають різні добавки для отримання необхідних механічних властивостей. Наповнювачі, зокрема скло або вуглецеві волокна, можуть зробити філамент міцнішим та важчим. Пігменти додають колір. Антиоксиданти можна використовувати для створення філаментів, стійких до дії ультрафіолету та хімічних речовин. Антистатики забезпечують захист від електростатичного розряду. Також добавки можна використовувати для регулювання ударостійкості, створення вогнезахисних властивостей або підвищення гнучкості.

Деякі добавки дозволяють запобігти крихкості полімерних матеріалів. Крихкість – це здатність матеріалів та їх з'єднань руйнуватися без помітної пластичної деформації [66]. Одним із стандартних шляхів зменшення крихкості, а відповідно – підвищення гнучкості та пластичності полімерних сполук є пластифікація. Пластифікація, загалом, відноситься до зміни термічних і механічних властивостей даного полімеру, що включає:

- зниження жорсткості за кімнатної температури;
- зниження температури, при якій значні деформації можуть бути здійснені не надто великими силами;
- збільшення відносного подовження до розриву при кімнатній температурі;
- підвищення в'язкості (в'язкості до удару) до найнижчої температури працездатності.

Ці ефекти можуть бути досягнені або шляхом змішування даного полімеру з низькомолекулярною сполукою (пластифікатором) чи з іншим полімером, або шляхом введення у вихідний полімер мономеру, який збільшує гнучкість ланцюга [96].

Додавання пластифікаторів підвищує рухливість структурних елементів у полімері за рахунок зменшення здатності до кристалізації, поверхневої енергії Ван-дер-Ваальса (міжмолекулярних сил між полімерними ланцюгами), температури склування та жорсткості. Це також підвищує міцність, тобто здатність матеріалу поглинати енергію та пластично деформуватися без руйнування.

Пластифікатори знижують температуру переробки полімерних матеріалів, рідкі пластифікатори полегшують диспергування сипучих домішок у полімерах. Деякі пластифікатори надають полімерним матеріалам пожежо-, світло- і теплостійкість. При цьому пластифікатори мають відповідати ряду вимог: бути сумісними з матеріалом, який пластифікується; мати хімічну стійкість не нижчу, ніж у матеріалу, що пластифікується; проявляти пластифікуючу дію і за зниженої температури; не мати кольору і т.д. [66].

Хімічна структура пластифікаторів дуже різноманітна. Вони можуть належати до різних класів органічних сполук, таких як вуглеводні, фторовані речовини, естери, кетони, спирти, аміни, жири, олігомери та інші [97]. Поділ пластифікаторів проводиться відповідно до їх використання або їх хімічного класу.

#### 1.5. Висновки до розділу 1

З наведених у цьому розділі даних витікає, що 3D-друк має великий потенціал для виготовлення ПСД зі складною геометрією. Однак, якість отриманих методом 3D-друку ПС на теперішній день є значно нижчою, ніж у комерційних аналогів, отриманих методом полімеризації у масі, адже відносний світловий вихід не перевищує 67% по відношенню до таких комерційних аналогів як EJ-204 та BC-408. Крім того, не з'ясовано, чи можливо виготовляти багатоелементні сегментовані сцинтилятори методом 3D-друку.

Для багатоелементних сцинтиляторів, таких як пластмасові дрібносегментовані сцинтилятори, найбільше підходить технологія 3D-друку FDM, яка дозволяє виготовляти деталі зі складними геометричними конфігураціями з декількох матеріалів.

Невирішеною задачею лишається розробка світловідбиваючих матеріалів для 3D-друку та дослідження властивостей надрукованих відбивачів. Також додаткового вивчення вимагають прозорі системи, отримані методом 3D-друку за FDM технологією, а саме із сцинтиляційного матеріалу.

В якості полімерних основ для ПС найчастіше використовуються такі вініл-ароматичні сполуки як PS та PVT. ПС на основі PS зазвичай має світловий вихід приблизно на 10-15% нижче в порівнянні з ПС на основі PVT, але має ряд таких переваг як менша схильність до старіння, більша механічна стійкість та більша доступність сировини в Україні. І також, враховуючи те, що в Інституті Сцинтиляційних Матеріалів ПС традиційно виготовляють на основі PS, в даній дисертаційній роботі дослідження проводяться з використанням саме PS в якості полімерної основи для ПС.

Таким чином, розробка сцинтиляційних та світловідбиваючих матеріалів для виготовлення пластмасових та дрібносегментованих сцинтиляторів на основі PS за технологією FDM є актуальною задачею, вирішенню якої і присвячена дана робота.

# РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

# 2.1. Виготовлення зразків модифікованого пластмасового сцинтилятору на основі полістиролу методом полімеризації у масі

В основі стандартної технології отримання ПС лежить метод вільнорадикальної термоініційованої полімеризації мономеру у масі [28].

У цій роботі зразки ПС на основі PS були отримані методом полімеризації стиролу, у якому попередньо були розчинені люмінесцентні добавки: POPOP, p-TP і пластифікатори.

Для очистки від домішок стирол очищували перегонкою при зниженому тиску (0,03 атм) та температурі 85°С.

Зразки ПС отримували в ампулі з пірексу з зовнішнім Ø 40 мм, висотою 200 мм та товщиною стінок 2 мм. У ампулу засипали 0,02 г РОРОР, 2 г рТһ і від 0,2 г до 25 г пластифікатору (див. розд. 3.1.2, та заливали стиролом до загальної маси розчину 100 г. Для повного розчинення добавок ампулу нагрівали на водяній бані до температури від 85 °C до 90 °C. Потім в ампулу поміщали скляну трубку, один край якої приєднаний до балону з аргоном за допомогою гумового шлангу. На балоні відкривали клапан і у розчин пропускали аргон протягом 6 хв для видалення розчиненого кисню. Потім ампулу запаювали, встановлювали в термошафу при температурі 155 °C і витримували при цій температурі протягом 72 год. Контроль процесу проводили візуально. Після витримки температуру знижували до 90 °C зі швидкістю 5 °C/год, витримували 2 год і продовжували охолодження з тією ж швидкістю до кімнатної температури.

Ампулу розбивали і відокремлювали заготовку від скла. З кожної заготовки вирізали по 2 зразки розміром 10 мм×10 мм×10 мм, які далі піддавали механічній обробці – фрезеруванню, шліфовці, поліровці.

Залишок з кожної заготовки використовували для отримання сцинтиляційних філаментів, які далі використовували для створення зразків ПС методом 3D-друку за технологією FDM.

#### 2.2. Виготовлення філаментів для 3D-друку

Всі полімерні гранули та пігменти перед отриманням філаментів попередньо просушували в вакуумній сушильній шафі СВ-30 [98] (рис. 2.1), яку було під'єднано до масляного вакуумного пластинчасто-роторного насосу 2HBP-5ДМ який створює вакуум до 7 Па [99]. Процес проводили при температурі від 70 °C до 80 °C на протязі 12 год для видалення з полімерів атмосферної вологи, яка поглинається поверхневим шаром полімеру і проникає всередину матеріалу шляхом дифузії [66]. Сушка полімерів запобігає подальшому утворенню бульбашок всередині філаментів під час екструзії.



Рисунок 2.1 – Сушіння гранул PS у вакуумній сушильній шафі CB-30

При виготовленні сцинтиляційного філаменту для перемішування PS пластифікаторами люмінесцентними добавками гранул 3 та змішувач використовували гравітаційний (рис. 2.2). При виготовлені філаментів світловідбиваючих полімерні гранули перемішували 3 пластифікаторами та білими пігментами, струшуючи суміші у пластмасових ємностях з кришками. Для зважування всіх компонентів використовували ваги Radwag PS 1000.R1 II класу точності і дискретністю 0,001 г [100].



Рисунок 2.2 – Перемішування гранул PS з пластифікаторами та люмінесцентними добавками у гравітаційному змішувачі

Для виготовлення сцинтиляційних та світловідбиваючих філаментів використовували настільний екструдер Noztek ProHT [101], зображений на рис. 2.3, в. Максимальна температура екструзії складає 600 °С, що дозволяє працювати навіть з тугоплавкими термопластичними полімерами інженерного призначення, такими як поліефірефіркетон (PEEK) та поліефірсульфони (PSU, PES, PPSU).



Рисунок 2.3 – Оснащення для екструзії філаменту. (а) – намотчик філаменту, (б) – пристрій для контролю діаметру, (в) – екструдер Noztek Pro HT

процесі екструзії підготовлені гранули полімерного матеріалу В засипали в бункер, звідки гранули поступали до металевого циліндру зі шнеком, який проштовав гранули до зони нагріву, де відбувалось плавлення та перемішування, рідкий полімер видавлювався через сопло Ø 3 мм або 1,75 мм. Після виходу із сопла, полімер охолоджувався вентилятором, вбудованим в корпус екструдера, та намотувався на котушку спеціальним пристроєм, зображеним на рис. 2.3, а. Пристрій, зображений на рис. 2.3, б, який допомагав контролювати діаметр філаменту, оснащений двома лазерами, які регулювали швидкість намотчика по ступеню натягу чи провисання філаменту між верхнім Додатково діаметр філаменту контролювали та нижнім лазерами. 3a допомогою електронного штангенциркуля Mitutoyo 500-181-30 [102] з роздільною здатністю 0,01 мм.

Далі філаменти або одразу використовували для 3D-друку зразків як описано в наступному розділі, або запаювали у алюмінізовані пакети для зберігання, додавши мішечки з силікагелем для поглинання атмосферної вологи.

# 2.3. Метод оцінки мінімального радіусу вигину філаменту

Пластичність філаменту має велике значення для якості реалізації процесу 3D-друку. Рівень пластичності філаменту має забезпечувати

можливість намотати філамент на котушку та потім розмотати її без пошкоджень в процесі 3D-друку. Детально проблематику, пов'язану з недостатньою пластичністю філаменту, описано у розд. 3.1.1.

Щоб оцінити пластичність філаменту, його випробовували на вигин. Метод полягає у визначенні мінімального радіусу вигину. Для цього філамент обгортали навколо циліндрів різних діаметрів (від більших до менших), як показано на рис. 2.4. Чим менше діаметр циліндру, навколо якого можна обгорнути філамент без руйнування, тим пластичнішим він є. За мінімальний радіус вигину приймали мінімальний радіус циліндру, обгортання навколо якого філаменту не викликав механічних руйнувань. Схожа методика застосовується для випробування полімерного покриття на вигин [103].



Рисунок 2.4 – Випробовування філаменту на вигин

# 2.4. Процес 3D-друку

Для 3D-друку зразків в даній роботі, якщо не вказано інакше, використовували 3D принтер Creatbot F430 [104] (рис. 2.5), який працює за технологією FDM. Він має дві есктрузійні голівки для формування об'єкту з двох різних матеріалів. Для кожної друкуючої голівки максимальна температура, при якій може здійснюватися друк становить 260 °C і 420 °C, відповідно. Діаметр філаменту для 3D-друку, який живить кожну друкуючу голівку становить 1,75 мм, максимальний відхил діаметру філаменту, що завантажується, не повинен перевищувати 0,05 мм.

Створення тривимірних моделей проводили з застосуванням студентської версії програмного продукту AutoCAD 2018 від компанії Autodesk [106]. В якості слайсера використовували програму CreateWare [107] версії 6.4.7 від виробника принтерів Creatbot. Слайсер – це програмне забезпечення, що розбиває спроєктовану модель на шари для 3D-друку, також в слайсері задаються всі параметри та налаштування процесу 3D-друку. Вплив різних параметрів друку на якість отриманих зразків розглядається у розділі 3.2. В результаті слайсер формував програмний файл з розширенням .gcode, який потім завантажували в принтер для реалізації 3D-друку.



Рисунок 2.5 – FDM 3D-принтер CreatBot F430 [104]

В принтер завантажували необхідні філаменти, калібрували рівень робочої платформи і положення друкуючих голівок, відповідно до інструкції з експлуатації. Після цього принтер був готовий до друку, який запускали натисканням клавіши «Пуск».

# 2.5. Визначення оптичних та сцинтиляційних властивостей зразків пластмасових сцинтиляторів

Мікроструктуру зразків вивчали методом оптичної мікроскопії в прохідному світлі за допомогою мікроскопа Axiovert 40 MAT Carl Zeiss.

Дослідження оптичного пропускання надрукованих зразків, а також спектрів відбиття для відбивачів проводили на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450 із використанням інтегруючої сфери. Вимірювання виконували в інтервалі довжин хвиль від 300 до 800 нм.

Світловий вихід ПС зразків вимірювали з використанням джерела γ-випромінювання <sup>137</sup>Cs. Якщо не вказано інакше, вимірювання проводили шляхом прямого під'єднання зразка сцинтилятора до 3-дюймового ФЕП Нататаtsu R1307, використовуючи силіконову олію в якості оптичного контакту (рис. 2.6). Потім зразки опромінювали, розміщуючи джерело на відстані 10 мм. Час експозиції складав 150 секунд. RLO оцінювали по краю Комптона на половині його висоти.



Рисунок 2.6 – Розміщення зразка для вимірювання світлового виходу при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs

Світловий вихід двовимірних сцинтиляційних матриць та тривимірних дрібносегментованих сцинтиляторів вимірювали, використовуючи вертикальні космічні мюони, тобто ті, що перетинають три шари сцинтиляційних матриць одній горизонтальній позиції XY, при цьому вісь Z орієнтована В перпендикулярно до поверхні Землі (рис. 2.7). Порогове значення АЦП встановлювали на 400, щоб звести до мінімуму фоновий шум, при цьому практично не відкидаючи космічні мюони. Перед визначенням світловіддачі для кожного каналу застосовували п'єдестальне віднімання та корекцію посилення. П'єдестал встановлювали шляхом взяття середньої кількості АЦП із подій, у яких немає попадань вище порогового значення. Коефіцієнт підсилення для кожного каналу визначали за допомогою спеціальних калібрувальних прогонів, отриманих шляхом впливу на шари матриці джерелом β-випромінювання <sup>90</sup>Sr. Після визначення п'єдесталу та підсилення для кожного каналу вимірювали світловий вихід шляхом віднімання п'єдесталу від спостережуваної кількості АЦП і застосування корекції підсилення. Розподіл світлового виходу, отриманий для кожного каналу, підбирали функцією Гауса, що дозволяє визначити найбільш ймовірне значення та розкид. Щоб виразити значення світлового виходу, необроблені дані, записані у АЦП, були перетворені у фотоелектрони (р.е.), які представляють собою первинні електрони, що виникли через фотоелектричний ефект від видимих фотонів, що потрапляли на активну область МРРС. У динамічному діапазоні МРРС два блоки пов'язані лінійною відповідністю:

$$[AIII] = g * [p.e.] + p, \qquad (2.1)$$

де g – коефіцієнт підсилення МРРС в одиницях [АЦП/р.е.],

р – п'єдестал.

Для кожного каналу зчитування коефіцієнти перетворення g і р були отримані безпосередньо з виміряного розподілу АЦП вибраних подій.



Рисунок 2.7 – Два приклади подій, що показують кандидатів у мюони космічних променів: (а) є прикладом події, яка використовується в цьому аналізі (кандидат у вертикальні космічні промені), (б) є прикладом події, яка виключалась з аналізу [11]

Технічну довжину ослаблення (TAL) 3D-друкованого бруска вимірювали з використанням джерела  $\beta$ -випромінювання <sup>90</sup>Sr. Для визначення TAL, світловий вихід вимірювали за допомогою багатопіксельного фотонного лічильника (MPPC) Hamamatsu S13360-1350CS, безпосередньо підключеного до одного кінця бруска. Світловий вихід вимірювали для різних відстаней між джерелом <sup>90</sup>Sr і SiPM. Під час кожного вимірювання сцинтиляційний брусок піддавали впливу <sup>90</sup>Sr протягом фіксованого періоду часу. TAL описує ослаблення сигналу світла, випромінюваного в сцинтиляторі. Світловий сигнал після проходження свого значення TAL вздовж сцинтилятора ослаблюється до 1/е від його початкової інтенсивності [105].

Вимірювання спектру рентгенівської люмінесценції проводили в режимі відбиття при стаціонарному рентгенівському збудженні за допомогою напруги 40 кВ і струму 40 мкА на срібному аноді. Рентгенівську трубку і фотодетектор Hamamatsu R1926A розташовували з одного і того ж боку від зразків. Випромінюване світло розсіювали монохроматором з гратами 1200 штрихів/мм.

Вимірювання спектрів люмінесценції та збудження проводили на спектрофлюоріметрі FLS920 Edinburgh Instruments.

# РОЗДІЛ З. РОЗРОБКА СЦИНТИЛЯЦІЙНОГО ФІЛАМЕНТУ ТА ЗДРУК СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ

В даному розділі представлено комплексний підхід щодо виготовлення пластмасових сцинтиляторів методом 3D-друку: розробку складу та методики отримання сцинтиляційного філаменту на основі PS, відпрацювання оптимальних режимів 3D-друку для виготовлення прозорих зразків, дослідження оптичних та сцинтиляційних параметрів отриманих зразків. Результати, які були отримані в даному розділі, забезпечують подальшу можливість створення дрібносегментованих детекторів, які розглядаються у розділі 5.

### 3.1. Розробка складу сцинтиляційного філаменту

Як вже згадувалось у розд. 1.4.6, на даний час із PS не існує комерційно доступних філаментів для 3D-друку, що імовірно, пов'язано з його крихкістю. Таким чином, актуальною задачею є модифікація PS для забезпечення можливості виготовлення сцинтиляційного філаменту, який дозволить створювати пластмасові сцинтилятори методом 3D-друку з оптичними та сцинтиляційними характеристиками, задовільними для дрібносегментованих детекторів.

Щоб підтвердити необхідність модифікації матеріалу, було виготовлено сцинтиляційні філаменти із комерційного ПС UPS-923A на основі PS, які дійсно виявились крихкими і непридатними до 3D-друку за FDM технологією (розд. 3.1.1). Щоб вирішити проблему крихкості, з метою підвищення пластичності філаменту були випробувані такі рішення, як додавання пластифікаторів (розд. 3.1.2) та використання сополімеру стиролу в якості основи для ПС (розд. 3.1.3). У розд. 3.1.4 описується виготовлення сцинтиляційного філаменту розробленого складу.

# 3.1.1. Визначення вимог до сцинтиляційного філаменту та проблема крихкості

Перші зразки філаментів були отримані із ПС UPS-923A на основі PS. Процес виготовлення філаментів проводили за методикою, описаною у розд. 2.2.

Щоб отримати гранули ПС на основі PS, придатні для завантаження в екструдер, пластину UPS-923A масою близько 50 г занурювали у рідкий азот та подрібнювали, використовуючи прес-форму, потім крихту просіювали через металотканне сито для отримання фракції гранул з розміром, меншим 3 мм (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Подрібнення ПС UPS-923А на основі PS на гранули < 3мм: (а) занурення у рідкий азот, (б) подрібнення у прес-формі, (3) просіювання через сито

Отримані гранули завантажували в екструдер. Експериментальним шляхом було підібрано оптимальний температурний режим екструзії 220 °C філаменту: при ввімкненому вентиляторі для попереднього охолодження філаменту. В результаті було сформовано філамент Ø 1,75±0,05 мм. Варто зазначити, що в даному експерименті в процесі екструзії не вдалося підключити філамент, що формується до намотчика філаменту через крихкість – при намотуванні філаменту на котушку він тріскався та ламався. На рис. 3.2 представлено фрагмент отриманого
філаменту при опроміненні УФ. Отриманий філамент було завантажено в 3D-принтер CreatBot F430, але через крихкість філаменту не вдалось здійснити 3D-друк. В процесі друку ролики, які живлять екструзійну голівку 3D-принтера, руйнують філамент під час його проштовхування до нагрівального елементу. Також, філамент ламався під час руху екструзійної голівки над робочою платформою, особливо часто це відбувалося під час позиціонування екструзійної голівки відносно робочої платформи перед початком процесу 3D-друку. Крім того, такий філамент неможливо намотати на стандартну котушку через ламкість при згинанні.



Рисунок 3.2 – Фрагмент філаменту, отриманого із ПС UPS-923A на основі PS (зображення сформовано в УФ-випромінюванні)

Ці аспекти унеможливили використання філаменту стандартного складу для 3D-друку на FDM-принтері. Таким чином, було прийнято рішення модифікувати склад сцинтиляційного матеріалу з метою підвищення його пластичності. При цьому UPS-923A обрано, як еталон для подальших досліджень.

#### 3.1.2. Дослідження впливу пластифікаторів на сцинтиляційні та оптичні характеристики полістиролу

У цій роботі в якості пластифікаторів були використані такі хімічні сполуки як силіконова олія, парафінова олія, діоктилфталат (ДОФ), дитолілметан, дифеніл, ізопропілдифеніл, дикумілметан та етилбензол. Опис та структурні формули перелічених пластифікаторів наведено в табл. 3.1. Загальні відомості про пластифікатори наведено у розд. 1.4.6. Для складу сцинтиляційного філаменту необхідно підібрати такий пластифікатор, який відповідає наступним вимогам:

- має спорідненість до PS;
- не змінює прозорість;
- не впливає на сцинтиляційні параметри.

Таблиця 3.1 – Перелік речовин, що були використані в роботі в якості пластифікаторів

Назва	Опис	Структурна формула
діоктилфталат (ДОФ)	органічна сполука з формулою С <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> , безбарвна в'язка рідина, класичний представник класу фталатів	
етилбензол	моноциклічний ароматичний вуглеводень з формулою C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , безбарвна рідина, є проміжним продуктом реакції при виробництві стиролу	
дифеніл	ароматичний вуглеводень з молекулярною формулою (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , при кімнатній температурі утворює безбарвні кристали із температурою плавлення 69,2 °C	
ізопропілдифеніл	ароматичний вуглеводень з молекулярною формулою С <sub>15</sub> H <sub>16</sub> , безбарвна рідина	
пропіленгліколь	органічна сполука з формулою C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> або C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> , безбарвна, прозора, в'язка рідина	но он

Заготовки ПС на основі PS (рис. 3.3) були отримані методом полімеризації у масі (див. розд. 2.1). Отримані заготовки ПС містили від 5 мас. % до 25 мас. % речовин пластифікаторів та мали Ø 36 мм і висоту близько 100 мм.



Рисунок 3.3 – Заготовки ПС на основі РЅ з додаванням пластифікаторів, отримані методом полімеризації у масі

Для дослідження впливу вмісту пластифікаторів на функціональні характеристики ПС були виміряні оптичні та сцинтиляційні властивості отриманих зразків за методиками, описаними у розд. 2.5. Для цього з кожного полімеризованого зразка був вирізаний кубик розмірами 10 мм × 10 мм × 10 мм, всі грані якого були відполіровані. На рис. 3.4 наведено фото зразків ПС з різними типами пластифікаторів. Для вимірювань RLO вони були загорнуті у два шари світловідбиваючої плівки з PTFE. Результати вимірювань RLO зразків ПС з різними пластифікаторами наведено у табл. 3.2, результати вимірювань пропускання наведено у табл. 3.3.

Враховуючи необхідність спорідненості до PS, обрані для даної роботи речовини в якості пластифікаторів переважно мають ароматичну основу. Щоб підтвердити необхідність цієї вимоги на практиці, було виготовлено зразки з вмістом 5 мас. % таких речовин як пропіленгліколь та силіконова олія. Пропіленгліколь застосовується як пластифікатор смол, пластичних мас і плівок, вироби з яких мають контакт з харчовими продуктами [108], силіконову олію в невеликих кількостях використовують для виготовлення ПС на основі PS методом екструзії [32] в якості агенту, завдяки якому сцинтиляційні домішки налипають на гранули PS. Обидва отриманих зразки після полімеризації мали рівномірну мутність в об'ємі, що є неприйнятним для поставленої в роботі задачі. При цьому слід відзначити, що аналогічний ефект з налипанням добавок на гранули PS є корисним і буде застосовано далі у розд. 3.1.4.



Рисунок 3.4 – Кубики ПС, отримані методом полімеризації у масі з додаванням різних пластифікаторів: 1 – без пластифікатора, 2 – 5 мас. % ДОФ, 3 – 10 мас. % ДОФ, 4 – 5 мас. % біфенілу, 5 – 10 мас. % біфенілу, 6 – 5 мас. % етилбензолу, 7 – 10 мас. % етилбензолу

Спектри пропускання зразків ПС з пластифікатором ДОФ представлені на рис. 3.5. Додавання пластифікатора ДОФ у кількості 5 мас. %, 10 мас. % та 25 мас. % у ПС призводить до зниження пропускання при  $\lambda$ =420 нм на 2%, 3% та 8%, відповідно. Таким чином, можна бачити, що введення пластифікатора ДОФ в ПС на основі PS у кількості ≤10 мас. % значно не впливає на оптичну прозорість матеріалу при розмірі зразків 10 мм × 10 мм × 10 мм.



Рисунок 3.5 – Спектри пропускання зразків ПС на основі PS з додаванням ДОФ

Залежність сцинтиляційних параметрів ПС на основі PS від вмісту пластифікатора ДОФ представлена на рис. 3.6. Згідно з даними, наведеними на рис. 3.6, введення ДОФ у кількості 5 мас. %, 10 мас. %, 15 мас. % та 25 мас. % в ПС призводить до зниження світлового виходу на 30%, 50%, 56% та 65%, відповідно.



Рисунок 3.6 – Спектри амплітуд імпульсів сцинтиляцій зразків ПС на основі PS з додаванням ДОФ при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs

Додатково були виготовлені зразки ПС з додаванням 0,2 мас. % та 0,5 мас. % ДОФ, світловий вихід таких зразків знижується лише на 1% та на 3%, відповідно. Важливість дослідження саме цих концентрацій ДОФ обумовлена подальшою розробкою складу сцинтиляційного філаменту, про що детально описано у розд. 3.1.4.

При дослідженні ПС з етилбензолом у якості пластифікатора, було з'ясовано, що він призводить до зниження прозорості (помутніння) матеріалу при його зберіганні на повітрі (рис. 3.7).



Рисунок 3.7 – Зразки ПС через 120 годин після виготовлення: 1 – з 5 мас. % етилбензолу, 2 – з 10 мас. % етилбензолу

На наведеному рисунку видно, що введення етилбензолу в матрицю ПС на основі PS призводить до помутніння зразків, і ступінь помутніння визначається вмістом пластифікатора. Для оцінки впливу етилбензолу на оптичну прозорість ПС були отримані спектри пропускання зразків. Слід зазначити, що з часом помутніння посилюється, тому пропускання зразків було виміряно кілька раз. На рис. 3.8 наведено спектри пропускання зразка ПС на основі PS з 5 мас. % етилбензолу. Було виявлено, що через 24 год після виготовлення зразка його пропускання знизилося на 12%, через 120 год – на 35%, а через 288 год – на 45%. Подальшого зниження пропускання виявлено не було.



Рисунок 3.8 – Спектри пропускання зразка ПС на основі PS з 5 мас. % етилбензолу: 1 – одразу після виготовлення; 2 – через 24 год; 3 – через 120 год; 4 – через 288 год

На рис. 3.9 видно, що пропускання зразку, який містить 10 мас. % етилбензолу знижується на 53% вже через 24 год, в той час як в зразку ПС, що містить 5 мас. % етилбензолу, пропускання зменшується тільки на 12% за цей час.



Рисунок 3.9 – Спектри пропускання зразка ПС на основі PS з 10 мас. % етилбензолу: 1 – одразу після виготовлення; 2 – через 24 год

Незалежно від вмісту етилбензолу в зразку ПС видиме помутніння матеріалу починається з поверхні і з часом розповсюджується на увесь об'єм. Спектри, наведені на рис. 3.8 і рис. 3.9, підтверджують, що кількість етилбензолу в матриці ПС впливає на процес зниження оптичного пропускання. На рис. 3.10. представлені мікрознімки граней зразків ПС без пластифікатора та з додаванням етилбензолу в кількості 5 мас. % і 10 мас. %.



Рисунок 3.10 – Зображення поверхні граней зразків ПС через 24 год після виготовлення, отримані оптичної мікроскопії: а – без етилбензолу; б – з 5 мас. % етилбензолу; в – з 10 мас. % етилбензолу

Введення етилбензолу в ПС призводить до утворення мікротріщин на поверхні, при цьому розмір формованої тріщинами комірки і загальна кількість тріщин залежить від вмісту пластифікатора. Так, через 24 год після виготовлення зразків розмір комірки сітки тріщин становить приблизно від 40 мкм до 60 мкм при вмісті етилбензолу 5 мас. % (рис. 3.10, б), а через той же час у зразка, що містить 10 мас. % – розмір комірки знаходиться в межах від 15 мкм до 20 мкм (рис. 3.10, в). Таким чином, щільність дефектів, які розсіюють світло, безпосередньо залежить від вмісту пластифікатора в матриці ПС. Можливою причиною формування тріщин може служити вихід етилбензолу на поверхню зразка ПС з його подальшим випаровуванням, що призводить до зміни об'єму матеріалу і виникнення механічної напруги, що перевищує межу пружності матеріалу. Згідно літературним даним, якщо кількість введеного пластифікатора перевищує концентрацію, яка відповідає рівноважній межі його сумісності з полімером, його надлишок може

виділятися із системи під час переробки, зберігання та експлуатації матеріалу [66].

Виявлена поведінка етилбензолу у складі ПС на основі PS в якості пластифікатора робить його непридатним для подальшого використання в розробці сцинтиляційного філаменту для 3D-друку.

Наступним було досліджено дифеніл у якості пластифікатора. На рис. 3.11 представлено спектри пропускання ПС з додаванням дифенілу. При додаванні дифенілу у кількості 5 мас. %, 10 мас. % та 15 мас. %, пропускання зразків знижується на 2%, 4% та 7% відповідно.

Спектри амплітуд імпульсів сцинтиляцій зразків ПС на основі PS з різними концентраціями дифенілу представлені на рис. 3.12. При додаванні дифенілу у кількості 5 мас. %, 10 мас. % та 15 мас. %, світловий вихід зразків знижується на 5%, 6% та 7%, відповідно. Отже, підвищення вмісту дифенілу у ПС на основі PS не має значного негативного впливу на процес його сцинтиляції. Крім того існують роботи, в яких дифеніл вводять у склад ПС з метою підвищення радіаційної стійкості матеріалу [109], що додатково підтверджує безпечність введення дифенілу у склад ПС якості пластифікатора.



Рисунок 3.11 – Спектри пропускання зразків ПС на основі PS з додаванням дифенілу



Рисунок 3.12 – Спектри амплітуд імпульсів сцинтиляцій зразків ПС з додаванням дифенілу, отримані при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs

Для дослідження у якості пластифікаторів таких речовин, як ізопропілдифеніл, дикумілметан, дитолілметан, силіконова олія та парафінова олія. Їх було введено у матрицю ПС у кількості 5 мас. % та 10 мас. %. Результати вимірювань їх світлового виходу та пропускання занесено у загальні табл. 3.2 та табл. 3.3, відповідно. Найкращі результати були одержані для ізопропілдифенілу. Видно, що при додаванні ізопропілдифенілу у кількості 5 мас. % та 10 мас. % пропускання зразків знижується на 4% та 6%, відповідно, а світловий вихід зразків знижується на 10%, та 14%, відповідно.

Зразок ПС з додаванням ізопропілдифенілу у кількості 5 мас. % має RLO 79%. 89.8% 3 огляду на та пропускання нижчий RLO зразку з ізопропілдифенілом порівнянні дифенілом 3 i високу вартість y ізопропілдифенілу зразки з більшою концентрацією цього пластифікатора в даній роботі не виготовляли.

Таблиця 3.2 – Значення відносного світлового виходу (%) зразків ПС з різною концентрацією пластифікаторів (мас. %) відносно зразка без додавання пластифікаторів.

	RLO, % при концентрації пластифікатору					
Пластифікатор	0,2	0,5	5 Mac %	10 мас. %	15	25
	мас. %	мас. %	5 Mac. 70	10 Mac. 70	мас. %	мас. %
ДОФ	99	97	66,1	48,6	46,0	34,9
етилбензол	-	-	99,0→53	97,2→39	-	-
дифеніл	-	-	96,0	95,6	94,0	-
ізопропілдифеніл	-	-	89,8	-	-	-

Таблиця 3.3 – Результати вимірювань пропускання зразків ПС з різною концентрацією пластифікаторів (мас. %)

	Пропускання Т, % (на λ=420 нм) при концентрації					
	пластифікатору					
Пластифікатор	0	0,02	5	10	15	25
	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %
ДОФ	82,1	82	80	79	77	74
етилбензол	82,1	-	76→31	75→20	-	-
дифеніл	82,1	-	80	79	73	-
ізопропілдифеніл	82,1	-	79	-	-	-

Як видно з табл. 3.2, введення ДОФ, дифенілу та ізопропілдифенілу не має значного негативного впливу на оптичне пропускання. Дифеніл також не має істотного негативного впливу на світловий вихід, що робить його найкращим кандидатом на застосування в якості пластифікатора у ПС. ДОФ має значний вплив на світловий вихід в залежності від концентрації, але його перевагою є існування у рідкому стані при стандартних умовах, що важливо для розробки подальшої технології отримання сцинтиляційного філаменту у розд. 3.1.4.

# 3.1.3. Використання сополімеру стиролу та бутадієну як основи для пластмасового сцинтилятору з метою отримання пластичного сцинтиляційного філаменту

Іншим рішенням проблеми підвищення пластичності сцинтиляційного філаменту є його виготовлення на основі сополімеру стиролу та бутадієну, тобто стирол-бутадієн-стирольних термопластів (пластик SBS), при цьому бутадієн робить матеріал більш гнучким. Для виготовлення філаменту до гранул SBS додавали 2 мас. % p-TP та 0,02 мас. % POPOP та інтенсивно перемішували на протязі 2 год, використовуючи перемішуючий пристрій «п'яна бочка», до рівномірного розподілення сцинтиляційних домішок на поверхні гранул за рахунок статичної електрики (аналогічно процесу отримання сцинтиляційної пластмаси за технологією лиття під тиском, як описано у розд. 1.1). Гранули з домішками завантажували в екструдер та витягували філамент  $\emptyset$  1,75±0,05 мм при температурі 220 °C. Отриманий сцинтиляційний філамент на основі SBS (рис. 3.13), як і очікувалось, був дуже гнучким і мав мінімальний радіус вигину <2,5 см.



Рисунок 3.13 – Сцинтиляційний філамент на основі SBS (зображення сформовано в УФ-випромінюванні)

Але слід зазначити, що сцинтиляційні домішки не повністю розчинились у пластику SBS, в результаті чого філамент був мутним. Як наслідок, світловий вихід сцинтиляційного філаменту на основі SBS був на 60% нижчим у порівнянні із сцинтиляційним філаментом на основі PS при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs (рис. 3.14). Для вимірювання світлового виходу з обох філаментів було нарізано по 11 відрізків довжиною 20 мм та складено один з одним таким чином, щоб загальна площа філаментів складала близько 20 мм × 20 мм. Через низький світловий вихід філаменту на основі SBS, подальші дослідження проводили лише з філаментами на основі PS з додаванням пластифікаторів.



Рисунок 3.14 – Світловий вихід сцинтиляційного філаменту: 1 – на основі SBS та філаменту, 2 – на основі PS (виготовлений з UPS-923A)

## **3.1.4.** Виготовлення сцинтиляційних філаментів з модифікованими складами пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу

Для виготовлення сцинтиляційних філаментів отримані у розд. 3.1.2 зразки ПС, що містять у складі дифеніл та ДОФ, були подрібнені і завантажені в екструдер так, як описано у розд. 3.1.1. Слід зазначити, що температура екструзії, що обумовлює рівномірний процес формування філаменту (постійність швидкості екструзії та однорідність діаметру), залежить від вмісту пластифікатора у матеріалі полімеру.

Так, підвищення вмісту ДОФ від 5 мас. % до 10 мас. % потребує зниження температури екструзії приблизно на 10-15 °С. Подальше підвищення вмісту ДОФ робить процес екструзії філаменту практично неможливим внаслідок сильного налипання матеріалу на шнек екструдера. При цьому зміна температури екструзії не робить помітного впливу на ефект налипання матеріалу на шнек екструдера. Також варто зазначити, що філаменти з 15 мас. % і 25 мас. % ДОФ мали жовтий відтінок. Отже, філамент для 3D-друку за технологією FDM може бути отриманий із сцинтиляційного матеріалу на основі PS за наявності в ньому не більше 10 мас. % ДОФ.

Збільшення концентрації дифенілу від 5 до 10 мас. % потребує зниження температури екструзії приблизно на 15-20 °С. Підвищення вмісту дифенілу до 15 мас. % також утруднює процес екструзії філаменту внаслідок сильного налипання матеріалу на шнек екструдера, що обумовлено високою пластичністю матеріалу.

Таким чином, отримання сцинтиляційного філаменту для 3D-друку за технологією FDM шляхом гарячої екструзії може бути реалізовано з матеріалом ПС на основі PS при наявності в ньому не більше 10 мас. % будь-якого з двох пластифікаторів (ДОФ або дифеніл).

Пластичність філаментів для 3D-друку оцінювалася за двома критеріями:

- мінімальний радіус вигину згідно методиці у розд. 2.3;

- можливість реалізації 3D-друку за технологією FDM (розд. 2.4).

Чим менше мінімальний радіус вигину філаменту, тим нижча ймовірність механічного руйнування філаменту при його використанні у стандартній системі подачі матеріалу в 3D-принтері. В табл. 3.4 наведено мінімальні радіуси вигину сцинтиляційних філаментів на основі PS. Як видно з представлених у даних, введення пластифікатора у кількості від 5 мас. % до 10 мас. % знижує радіус вигину сцинтиляційного філаменту приблизно вдвічі. Крім цього, як при введенні ДОФ, так і при введенні дифенілу в матрицю ПС, збільшення вмісту пластифікатора з 5 мас. % до 10 мас. % не призводить до помітної зміни механічних властивостей філаменту.

Таблиця 3.4 – Мінімальні радіуси вигину сцинтиляційних філаментів з основі PS при додаванні різних пластифікаторів.

Пластифікатор	Мінімальний радіус	
Пластифікатор	вигину, мм	
Без пластифікатора	120	
5 мас. % ДОФ	60	
10 мас. % ДОФ	50	
5 мас. % Дифенілу	65	
10 мас. % Дифенілу	55	

Всі отримані сцинтиляційні філаменти виявились придатними для 3D-друку, тобто механічно не руйнувалися при заправці в систему живлення та у процесі друку. При цьому, враховуючи те, що введення ДОФ значно знижує RLO ПС, дифеніл є більш придатним, як пластифікатор.

Незважаючи на успішне виготовлення філаменту, даний метод не є досконалим, оскільки вимагає попереднього виготовлення матеріалу ПС методом полімеризації у масі та його подальшого подрібнення на гранули для завантаження в екструдер. Тому наступні кроки в роботі присвячено оптимізації методики отримання сцинтиляційного філаменту за рахунок використання в якості вихідної сировини гранул PS загального призначення (GPPS - general purpose polystyrene), як це зазвичай роблять при виготовленні

сцинтиляторів за технологією лиття під тиском. Це дозволяє уникнути стадії полімеризації у масі та подрібнення сцинтиляційного матеріалу на гранули. Для виготовлення філаменту було обрано гранули PS з наступними характеристиками:

- Показник заломлення 1,56;
- Пропускання світла при 550 нм 91,4%;
- Щільність 1040 кг/м<sup>3</sup>;
- Діапазон температур плавлення 180 280°С.

Для виготовлення філаменту гранули PS змішували з 5 мас. % дифенілу, Але 2 мас. % p-TP i 0,05 мас. % POPOP. перша спроба отримати сцинтиляційний філамент виявилась невдалою, адже при додаванні 5 мас. % дифенілу ефекту статичної електрики не вистачало для того, щоб утримати на поверхні гранул PS вказану кількість добавок. В результаті при завантаженні в бункер екструдера, добавки осипались з гранул, що призводило до їх нерівномірного розподілу в об'ємі філаменту. Тому ДОФ було застосовано для змочування поверхні гранул PS та утримання на ній інших домішок, введення ДОФ у кількості 0,2 мас. % знижує світловий вихід ПС лише на 1% (табл. 3.2).

Таким чином, була розроблена оптимізована методика отримання сцинтиляційного філаменту (рис. 3.15), яка полягає у наступному: гранули GPPS засипають у перемішуючий пристрій, додають 0,02 мас. % пластифікатору ДОФ та перемішують 5 хв. Потім додають 2 мас. % р-ТР, 0,05 мас. % РОРОР та 5 мас. % дифенілу і перемішують ще 20 хв. Отриману суміш завантажують в екструдер та витягують філамент Ø 1,75±0,05 мм при температурі 230 °C.

Також було помічено, що якість і однорідність діаметру філаменту також залежить від діаметру сопла, через яке формується філамент. Всі попередні філаменти було отримано використовуючи сопло  $\emptyset$  1,75 мм. Але експериментальним шляхом було визначено, що оптимальним діаметром сопла є 3 мм, а філамент  $\emptyset$  1,75 мм при цьому формується за рахунок

регулювання швидкості намотчика філаменту (чим вище швидкість, тим тонше філамент). Це забезпечує вищу швидкість формування та рівномірність філаменту порівняно з використанням сопла Ø 1,75 мм. При збільшенні діаметру сопла до 4 мм швидкість формування філаменту надто висока, добавки не встигають повністю розчинитися в матриці PS, в результаті в об'ємі сцинтиляційного філаменту помітні конгломерати нерозчинених домішок. Варто зазначити, що цей результат отримано саме для екструдеру Noztek Pro HT, і при використанні екструдера з іншою конфігурацією результати можуть відрізнятись. Отриманий філамент має мінімальний радіус вигину 65 мм, тобто такий самий, як для філаменту з 5 мас. % дифенілу, отриманого методом полімеризації у масі. Таким чином, було виготовлено сцинтиляційні філаменти оптимального складу 3.16), (рис. які було використано для наступних досліджень.



Рисунок 3.15 – Схема виготовлення сцинтиляційного філаменту на основі PS



Рисунок 3.16 – Сцинтиляційні філаменти на основі PS з додаванням 5 мас. % дифенілу та 0,2 мас. % діоктилфталату

### 3.2. 3D-друк зразків пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу та дослідження їх властивостей

Даний розділ присвячено дослідженню впливу режимів та умов 3D-друку на геометричну конфігурацію, а також оптичні і сцинтиляційні характеристики отриманих зразків ПС, виготовлених із розробленого у попередньому розділі сцинтиляційного філаменту на основі PS, що містить 2 мас. % p-TP, 0,05 мас. % POPOP, 5 мас. % дифенілу та 0,2 мас. % ДОФ.

#### 3.2.1. Дослідження впливу режимів 3D-друку на прозорість та геометричну форму зразків пластмасових сцинтиляторів

Основними параметрами 3D-друку за технологією FDM, що обумовлюють за кінцевий результат процесу, є наступні:

- висота формованого шару, мм;
- щільність заповнення шару, %;
- відсоток перекриття заповнення формованого шару, %;
- потік заповнення, %;
- швидкість друку, мм/с;
- температура друку, °С;
- температура робочої платформи, на якій формується виріб, °С;
- охолодження (обдування повітрям) виробу в процесі друку.

На час виконання цієї роботи на ринку відсутній комерційно доступний філамент із PS для 3D-друку, тому для першого тестового 3D-друку було використано налаштування температури та швидкості друку [110], які виробники філаментів рекомендують використовувати 3D-друку для філаментом ударостійкого полістиролу (HIPS), який представляє собою пластик на основі PS, модифікований введенням частинок каучуку, що сприяють кращій стійкості до ударів. Інші параметри були встановлені виробником принтера і не змінювались, за цими налаштуваннями (табл. Таблиця 3.5) був отриманий перший 3D-друкований ПС (рис. 3.17) кубик розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм з отворами під волокно WLS.



Рисунок 3.17 – Фотографія надрукованого за FDM технологією кубика ПС розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм

На наведеному рисунку видно, що отриманий кубик непрозорий за рахунок текстури, яка формується друкувальною головкою принтера в процесі виготовлення, що свідчить про складність отримання оптично прозорих виробів за технологією FDM, див. розд. 1.4.5. Оптичне пропускання при  $\lambda$ =420 нм даного зразка близьке до нуля за рахунок розсіювання світла в текстурах зразка. Але слід зазначити, що при цьому зразок має правильну геометричну форму, а отвори під WLS волокно успішно сформовані.

Найменування параметру, од. вимір.	Значення
Температура друку, °С	220
Температура робочої платформи, °С	100
Швидкість друку, мм/секунду	40
Висота формованого шару, мм	0,2
Щільність заповнення шару, %	100
Ступінь перекриття заповнення формованого шару, %	6
Потік заповнення, %	100
Охолодження	Включено

Таблиця 3.5 – Параметри 3D-друку першого зразка ПС на основі PS

Спектр амплітуд імпульсів сцинтиляцій зразка ПС на основі PS, отриманого шляхом 3D-друку наведено на рис. 3.18.



Рисунок 3.18 – Спектри амплітуд імпульсів сцинтиляцій зразків ПС на основі

PS, отримані при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs: 1 – ПС, отриманий методом полімеризації у масі; 2 – ПС, сформований методом 3D-друку при стандартних налаштуваннях

Як видно з наведених даних, RLO зразку ПС, сформованого методом 3D-друку при стандартних налаштуваннях, важко оцінити через відсутність вираженого Комптонівського краю. При цьому RLO не перевищує 15% від аналогічного значення ПС, виробленого методом полімеризації у масі.

В роботі [91] запропоновано підвищити температуру друку до максимально можливої та встановити потік заповнення > 100%. На рис. 3.19 представлено зразок, який було надруковано при температурі друку 260 °C та з потоком заповнення 110%. Зразок є прозорим. Ймовірно це пов'язано з падінням в'язкості матеріалу, таким чином матеріал краще тече та, за рахунок підвищеної швидкості потоку щільніше прилягає до попередньої надрукованої лінії за допомогою капілярних і гравітаційних сил, і проміжки, які утворювали сітку, повністю заповнюються, а кількість повітряних бульбашок є мінімальною. Але при цьому значно погіршується геометрична форма зразку і він набуває жовтого кольору. Це, скоріш за все, пов'язано з перегрівом матеріалу ПС, в результаті чого починається термічне окислення.



Рисунок 3.19 – Фотографія кубика ПС розмірами 10 мм × 10 мм × 10 мм, надрукованого при температурі 260 °С та з потоком заповнення 110%

Таким чином необхідна оптимізація параметрів 3D-друку для покращення пропускання зі збереженням геометричної форми та функціональних властивостей матеріалу ПС.

Експериментальним шляхом було підібрано налаштування 3D-друку (табл. 3.6), які об'єднують в собі баланс прозорості та якості геометричної форми.

Підвищення температури підвищенням друку супроводжується прозорості зразка внаслідок зменшення текстури, (а, отже, і розсіювання світла), що виникає при русі екструдера друкуючої головки принтера. Згідно з найкращий експериментальними даними, результат досягається при температурі друку в межах від 220 °С до 240 °С. При температурі нижче 220 °С внутрішня сітчата структура зразку стає більш вираженою. При температурі вище 240 °С у зразка з'являється жовте забарвлення.

Таблиця 3.6 – Оптимальні параметри\* 3D-друку ПС сцинтиляційним філаментом на основі PS

Найменування параметру, одиниці вимірювання	Значення	
Температура друку, °С	220-240	
Температура робочої платформи, °С	100-110	
Швидкість друку, мм/сек	25-35	
Висота формованого шару, мм	0,2	
Щільність заповнення шару, %	100	
Відсоток перекриття заповнення формованого шару, %	10-15	
Потік заповнення, %	110-115	
Діаметр сопла, мм	0,4	
Охолодження	Вимкнено	

\* У залежності від геометричної конфігурації об'єкта, ці параметри можуть дещо змінюватись для досягнення найкращого результату.

Оптимальна температура платформи 3D-принтера знаходиться в межах від 100 °C до 110 °C. При температурі нижче 100 °C внутрішня структура сітки стає більш вираженою. Крім того знижується адгезія між робочою платформою 3D-принтера та об'єктом, що формується, в результаті чого кути об'єкта починають відставати від поверхні платформи. Зниження температури нижче 90 °C може призвести до повного відставання об'єкту від платформи.

Оптимальна швидкість друку становить від 25 мм/сек до 35 мм/сек. При швидкості більше 35 мм/сек погіршується геометрична форма зразка. При швидкості менше 25 мм/сек, у зразку з'являються бульбашки та внутрішня структура сітки.

Встановлено, що оптимальна висота формованого шару складає 0,2 мм. Зменшення висоти шару до 0,1 мм значно не впливає на якість ПС, але вдвічі збільшує час друкування зразка. При збільшенні висоти шару до 0,3 мм погіршується геометрична форма зразків.

Оптимальна щільність заповнення шару становить 100%. При зменшенні цього параметру проявляється внутрішня структура сітки, при збільшенні – погіршується геометрична форма зразка.

Визначено, що відсоток перекриття заповнення формованого шару на рівні від 10% до 15% та потік заповнення матеріалу на рівні від 110% до 115% дозволяють отримувати досить прозорі зразки зі збереженням геометричної форми. При зменшенні цих параметрів з'являється внутрішня структура сітки, при збільшенні – погіршується геометрична форма зразка.

Також важливим параметром 3D-друку є обдув (або охолодження) виробу при 3D-друці. З одного боку ввімкнений обдув допомагає створити правильну геометричну форму об'єкта, з іншого боку – охолодження зразка в процесі друку призводить до зниження прозорості за рахунок додаткового розсіювання світла в текстурі зразка. Таким чином для 3D-друку прозорих ПС, обдув необхідно вимикати.

Важливе значення має і діаметр сопла, яким друкується об'єкт. Встановлено, що для 3D-друку ПС оптимальним є використання сопла Ø 0,4 мм. При використанні сопла Ø 0,2 мм значно падає швидкість 3D-друку, а якість геометричної форми та прозорість значно не змінюються. При використанні сопла Ø 0,6 мм і вище геометрична форма погіршується, кути об'єкта починають закруглюватися, також більше проявляється структура сітки в об'ємі зразка.

Крім того було помічено, що температурні режими навколишнього середовища та час охолодження зразка після 3D-друку також впливають на якість друку. Для досягнення найкращого результату як стосовно прозорості, так і стосовно геометричної форми, корпус, кришка та двері 3D-принтера мають бути закритими від самого початку друку до його повного охолодження після друку.

Вказані оптимізовані параметри дозволяють друкувати не лише прості кубічні, але й більш складні геометричні форми, наприклад кубик з отворами під WLS волокно, що формуються автоматично в процесі 3D-друку згідно з заданою моделлю (рис. 3.20). При цьому допуск у геометричних розмірах зразку складає  $\pm$  0,2 мм.



Рисунок 3.20 – 3D-друкований кубик розмірами 10 мм × 10 мм × 10 мм з отворами під WLS волокно, надрукованого за оптимізованими параметрами 3D-друку, вказаними в табл. 3.6

Як видно з наведених фотографій, кубик є досить прозорим, хоча зовнішня поверхня кубика має ребристу структуру. Особливістю технології FDM є досить висока шорсткість зовнішніх граней надрукованих об'єктів. Це

пов'язано з видимим малюнком розплавленого філаменту, який робить зовнішню частину кубика менш прозорою. Хоча ця особливість не повинна стати проблемою для детекторів, подібних до дрібносегментованих сцинтиляторів, де сцинтиляційний об'єм має бути покритий відбивачем, були проведені додаткові дослідження спрямовані на отримання гладкої зовнішньої поверхні для безпосереднього з'єднання з ФЕП або для контакту з WLS волокном.

На прозорість нижньої грані кубику сильно впливає якість поверхні робочої платформи, на якій формується об'єкт. Була протестована вуглецева поверхня для робочої платформи, яка йшла в комплекті з 3D-принтером, а також протестовані різні адгезійні покриття, які забезпечують контакт між платформою та об'єктом, що формується. Ці засоби забезпечують надійну адгезію між робочою платформою та об'єктом, що формується під час друку, але після друку грань кубика, що контактувала з робочою платформою, мала високу шорсткість та була непрозорою, і тому вимагала постобробки у вигляді шліфування та полірування для можливості з'єднання з ФЕП. З точки зору якості поверхні нижньої грані кубика, найкращий результат було отримано при 3D-друці на скляній платформі без додаткових покриттів. Якщо об'єкт друкується на гладкій скляній поверхні, його нижня поверхня також є гладкою і глянцевою. Аналогічний ефект досягається і на полірованій металевій поверхні з класом шорсткості не нижче 12. Таким чином, можна уникнути постобробки, адже отримана глянцева поверхня вже готова до контакту з ФЕП SiPM (рис. 3.21). Це також важливо для експрес-оцінки якості або внутрішнього об'єму надрукованого ПС.



Рисунок 3.21 – Кубик розмірами 13 мм × 13 мм × 13 мм, надрукований на скляній платформі

Для дослідження об'єму ПС, всі грані кубика, представленого на рис. 3.21, були відшліфовані та відполіровані, після чого його розмір становив 10 мм × 10 мм × 10 мм. При його розгляданні під мікроскопом помітно невелику кількість бульбашок повітря (рис. 3.22).







уздовж перегляду

Рисунок 3.22 – Фото мікротекстури, що формується всередині зразку в процесі 3D-друку за FDM технологією

Використовуючи наведені в цьому розділі технологічні прийоми, можливо друкувати і більші об'єми ПС, наприклад, на рис. 3.23 представлено фото 3D-друкованого зразку ПС розміром 30 мм × 30 мм × 13 мм.



Рисунок 3.23 – 3D-друкований зразок ПС розмірами 30 мм × 30 мм × 13 мм

Таким чином, регулюючи параметри 3D-друку, можна регулювати і прозорість надрукованого ПС. Незважаючи на те, що метою в даній роботі є отримання саме оптично прозорих ПС, можливість контрольовано знижувати пропускання зразку може бути корисною у окремих застосуваннях. Наприклад у роботах [111]–[112] в якості альтернативи дрібносегментованим сцинтиляторам застосовуються сцинтилятори з мутним середовищем, через які проходять WLS волокна. Тобто, сцинтиляційне світло обмежується не стінками відбивача, а шляхом обмеження поширення світла в мутному об'ємі та виявлення його радіального поширення за допомогою рівновіддалених WLS волокон, що забезпечує просторову роздільну здатність детектору.

### 3.2.2. Дослідження оптичних та сцинтиляційних характеристик зразків пластмасових сцинтиляторів, отриманих методом 3D-друку

Даний розділ присвячено дослідженню оптичних та сцинтиляційних характеристик внутрішнього об'єму 3D-друкованого ПС. Для цього 3D-друковані кубики ПС розмірами 13 мм × 13 мм × 13 мм, отримані при різних параметрах друку, були відшліфовані і відполіровані до розміру 10 мм × 10 мм × 10 мм. На рис. 3.24 показано 3D-друкований кубик ПС до та після шліфування і полірування.



Рисунок 3.24 – Надрукований на 3D-принтері кубик ПС: 1 – до шліфування і полірування; 2 – після шліфування і полірування

На рис. 3.25 представлено декілька зразків ПС, надрукованих однаковим розробленим філаментом, але з використанням різних налаштувань 3D-друку. На фото чітко видно різницю в прозорості зразків, отриманих при різних налаштуваннях, яка, по-перше, обумовлена кількістю включень дрібних бульбашок повітря, а по-друге, процесами утворення кристалічної фази у PS під час різних режимів температурної обробки, в результаті чого в полімері виникають мікроскопічно помітні морфологічні елементи (кристаліти, ламелі, сфероліти, фібрили і т.д.) [66]. У полімерах, здатних до кристалізації, можливі кристалічні та аморфні зони, в результаті чого знижується прозорість таких систем [24].



Рисунок 3.25 – Зразки ПС з полірованими гранями, надруковані при різних параметрах 3D-друку

Для порівняння отриманих зразків ПС зі зразками, виготовленими стандартними методами, крім зразку отриманого методом полімеризації у масі, методами екструзії та лиття під тиском було виготовлено зразки такого ж самого розміру. Для вимірювання світлового виходу всі зразки загортали у два шари PTFE мембрани з усіх сторін крім однієї.

Амплітудні спектри імпульсів сцинтиляцій зразків ПС на основі PS, отримані при опроміненні джерелом випромінювання <sup>137</sup>Cs, наведено на рис. 3.26. Спектри пропускання зразків наведено на рис. 3.27. Отримані результати зведено в табл. 3.1.



Рисунок 3.26 – Амплітудні спектри імпульсів сцинтиляцій зразків ПС на основі PS, отриманих різними методами (джерело опромінення - <sup>137</sup>Cs): 1 – полімеризація у масі; 2 – екструзія; 3 – лиття під тиском; 4 – 3D-друк (для демонстрації можливості регулювати прозорість за рахунок налаштувань 3D-друку); 5 – 3D-друк з оптимізованими налаштуваннями

Ці результати доводять можливість регулювання як пропускання, так і світлового виходу 3D-друкованих зразків за рахунок налаштувань режимів

3D-друку. При цьому пропускання при λ=420 нм змінюється від 15% до 60%, а RLO від 50% до 88% по відношенню до зразка, отриманого методом полімеризації у масі.



Рисунок 3.27 – Спектри пропускання зразків ПС на основі PS, отриманих різними методами: 1 – полімеризація у масі; 2 – екструзія; 3 – лиття під тиском; 4, 5 – 3D-друк (для демонстрації можливості регулювати пропускання за рахунок налаштувань 3D-друку); 6 – 3D-друк з оптимізованими

#### налаштуваннями

Таблиця 3.7 – Порівняння світлового виходу і пропускання 3D-друкованого зразка ПС на основі PS із зразками, отриманими за стандартними технологіями

Технологія	Сировина	Пропускання Т,% (λ=420 нм)	RLO, %	
Полімеризація у масі	Мономер	87	100	
Екструзія	Мономер	83	95	
Лиття під тиском	Полімерні	75	88	
этнги шд тнеком	гранули	15		
	Полімерні	15-60	50-88	
зю-друк	гранули	15-00	50-00	

При порівнянні стандартних технологій встановлено, що світловий вихід зразків, отриманих екструзією та литтям під тиском відповідно на 5% і 12% нижчі в порівнянні зі зразком, отриманим полімеризацією у масі. 3D-друкований зразок, отриманий за оптимізованими параметрами друку, також має RLO на 12% менше, так само, як і зразок отриманий методом лиття під тиском. Імовірно, нижчий світловий вихід цих двох технологій може бути обумовлений наступними чинниками:

- оптичні неоднорідності;

- механічні напруги всередині полімеру;

- потенційна неоднорідність розподілу сцинтиляційних добавок.

Крім того, варто зазначити, що для отримання зразків за технологіями полімеризації у масі та екструзії у якості вихідної сировини було використано очищений мономер стиролу, а для технологій лиття під тиском та 3D-друку – комерційно доступні гранули PS, що також могло вплинути на кінцевий результат. Тим не менше, задану мету в роботі було досягнуто – методом 3D-друку отримано зразок, що має RLO на рівні зразків, отриманих за стандартними технологіями при розмірі зразків 10 мм × 10 мм × 10 мм, а саме: 88% по відношенню до зразку, отриманого методом полімеризації у масі; 92,6% по відношенню до зразку, отриманого методом екструзії; і 100% по відношенню до зразку, отриманого методом лиття під тиском.

Також для дослідження технічної довжини ослаблення за технологією 3D-друку було виготовлено брусок розміром 50 мм × 10 мм × 10 мм. Важливо зазначити, що для точного вимірювання BAL потрібен зразок довжиною щонайменше десятки сантиметрів. Отже, метою є вимірювання TAL, яка залежить від геометричної конфігурації. Це вимірювання було отримано після загортання бруска ПС у PTFE мембрану з усіх сторін крім однієї з поперечним перерізом 10 мм × 10 мм.



Рисунок 3.28 – Поліровані бруски ПС розміром 50 мм × 10 мм × 10 мм, отримані за технологіями (зверху вниз): полімеризації у масі, екструзії та 3D-друку

На рис. 3.29, а, представлено 3D-друкований брусок ПС під впливом УФ світла після полірування його зовнішньої поверхні. Брусок здебільшого прозорий, з дуже маленькими бульбашками повітря. TAL 3D-друкованого бруска була виміряна в ЦЕРН з використанням джерела <sup>90</sup>Sr. Значення TAL дорівнює приблизно 20 см, що є прийнятним для дрібносегментованих сцинтиляторів.



(a)

Рисунок 3.29 – (a) – 3D-друкований брусок ПС розміром 50 мм × 10 мм × 10 мм під дією УФ світла, який використовується для оцінки технічної довжини ослаблення; (б) – порогове значення АЦП, що містить найвищі 10 000 подій як функція відстані джерела <sup>90</sup>Sr до SiPM

З використанням розробленого сцинтиляційного філаменту в рамках колаборації ЗDET було проведено додаткове дослідження продуктивності 3D-друкованого ПС на основі PS, яку оцінювали шляхом вимірювання сцинтиляційного світлового виходу та підрахунку кількості вироблених фотонів на кількість енергії, що виділяється зарядженими частинками. Для цього на 3D-принтері CreatBot Dx2 було надруковано ПС кубічної форми розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм. Діаметр сопла при екструзії філаменту в процесі 3D-друку становив 0,4 мм, температури екструзії та платформи відповідно 245 °C і 100 °C. Товщина шару склала 0,1 мм, а швидкість 3D-друку – 13 мм/с. Після полірування зовнішньої поверхні кубик ПС мав розмір приблизно 9 мм × 9 мм.

Світловий вихід вимірювали за допомогою багатопіксельного фотонного лічильника МРРС (multi-pixel photon counters) Hamamatsu S13360-1350CS. Кількість р.е. була визначена після вимірювання посилення МРРС, визначеного як кількість відліків АЦП до кількості р.е. перетворення. Активна область МРРС (1,3 мм × 1,3 мм) була безпосередньо з'єднана з кубиком ПС. Сигнал заряду МРРС зчитувався за допомогою зовнішньої плати САЕN DT5702 [113].

Сцинтиляційний кубик був опромінений β-джерелом <sup>90</sup>Sr (від 0,5 MeB до 2,28 MeB [114]–[115]), яке було розміщено на протилежній стороні відносно MPPC.

Світловий вихід 3D-друкованого кубика ПС показано на рис. 3.30. Було одержано середнє значення, яке становить приблизно 12 р.е. Світловий вихід також було виміряно для кубиків ПС, виготовлених за допомогою методів полімеризації у масі та екструзії, їх енергетичні спектри дуже подібні до представлених на рис. 3.30.



Рисунок 3.30 – Нормалізований енергетичний спектр, виміряний під дією джерела <sup>90</sup>Sr на 3D-друкований кубик ПС



Рисунок 3.31 – Спектри космічних мюонів, отримані при опроміненні кубиків ПС, виготовлених за технологіями: 1 – полімеризації у масі; 2 – екструзії; 3 – 3D-друку

Також було проведено вимірювання світлового виходу шляхом реєстрації космічних мюонів, згідно з методикою, описаною у розд. 2.5. На рис. 3.31 проведено порівняння енергетичних спектрів ПС на основі PS, отриманих методами 3D-друку, екструзії і полімеризації у масі. Спектри були підігнані функцією Ландау, за винятком низькоенергетичної області, значною мірою обумовленої фотонами навколишнього середовища. Показано, що надрукований на 3D-принтері ПС має світловий вихід, близький до такого для зразків, виготовлених методами екструзії і полімеризації у масі, що підтверджує результати тесту з джерелом <sup>90</sup>Sr. Найбільш імовірні значення та значення ширини підігнаного розподілу Ландау надрукованого на 3D-принтері кубика є трохи меншими, ніж у двох інших (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Параметри, отримані підгонкою космічних даних на рис. 1.1 за допомогою функції Ландау

Технологія, за якою	Найімовірніше	Ширина підігнаного
отримано зразок	значення, р.е.	розподілу Ландау, р.е.
Полімеризація у масі	15,5	3,7
Екструзія	15,4	3,7
3D-друк	14,5	3,3

Також було проведено вимірювання спектрів рентгенлюмінесценції (рис. 3.32), збудження (рис. 3.33) та фотолюмінесценції (рис. 3.34).



Рисунок 3.32 – Спектр рентгенлюмінесценції зразка ПС, отриманого методом

3D-друку

З наведених на рис. 3.32 даних видно, що для надрукованого зразка спостерігається спектр рентгенлюмінесценції з максимумом близько 420 нм, що добре узгоджується з характеристиками сцинтилятора UPS-923A, описаними у розд. 1.1.



Рисунок 3.33 – Спектри збудження 3D-друкованого зразка ПС отримані при:  $1 - \lambda_{em} = 343$  нм,  $2 - \lambda_{em} = 420$  нм



Рисунок 3.34 – Спектри фотолюмінесценції 3D-друкованого зразка ПС, отримані при:  $1 - \lambda_{ex} = 250$  нм,  $2 - \lambda_{ex} = 300$  нм,  $3 - \lambda_{ex} = 390$  нм
Зі спектрів збудження та фотолюмінесценції 3D-друкованого зразка ПС можна спостерігати максимум люмінесценції близько 420 нм, що характерно для РОРОР, і максимум люмінесценції близько 343 нм, що характерно для р-ТР, як було описано у розд. 1.1 та представлено на рис. 1.2.

Таким чином, в роботі вдалося методом 3D-друку отримати ПС на основі PS високої якості із люмінесцентними та сцинтиляційними характеристиками, подібними до широко використовуваних ПС, які отримано екструзія, такими стандартними методами як ЛИТТЯ під тиском та полімеризація у масі.

#### 3.3. Висновки до розділу 3

Визначено оптимальний склад сцинтиляційного філаменту для 3D-друку, який містить: 2 мас. % р-ТР, 0,05 мас. % РОРОР, 5 мас. % дифенілу, 0,2 мас. % діоктилфталату та гранули оптично прозорого полістиролу – решта.

Продемонстровано, що дифеніл та діоктилфталат, які використовуються у зазначених кількостях в якості пластифікаторів, дозволяють зменшити мінімальний радіус вигину отриманого філаменту зі 120 мм до 65 мм, що дозволяє здійснювати 3D-друк пластмасових сцинтиляторів без розтріскування філаменту в системі живлення 3D-принтеру.

Визначено оптимальний режим 3D-друку оптично прозорих сцинтиляторів на основі полістиролу, який включає температуру друку від 220 °C до 230 °C, температуру робочої платформи від 100 °C до 110 °C, швидкість друку від 25 мм/с до 30 мм/с, висоту формованого шару 0,2 мм, щільність заповнення шару 100%, міра перекриття заповнення формованого шару від 10% до 15%, потік заповнення від 110% до 115%, діаметр сопла 0,4 мм та вимкнений обдув.

Продемонстровано можливість отримання прозорих зразків пластмасових сцинтиляторів на основі PS методом 3D-друку з технічною

довжиною ослаблення до 20 см та сцинтиляційними характеристиками на рівні еталонних зразків, отриманих методами полімеризації у масі, екструзії та лиття під тиском при розмірі зразків 10 мм × 10 мм × 10 мм.

Показано, що поверхня, готова для з'єднання з фотодетектором або спектрозміщуючим волокном, формується за рахунок 3D-друку на або навколо скляної, металевої чи іншої полірованої поверхні, що має клас шорсткості не менше 12.

Результати, отримані в розділі 3, опубліковані в роботах [1], [3], [5], [8]– [9].

## РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СВІТЛОВІДБИВАЮЧОГО ФІЛАМЕНТУ ТА Дослідження властивостей отриманих зразків

Незважаючи на те, що є велика кількість робот щодо розробки та дослідження відбивачів у сцинтиляційній техніці (див. розд. 1.3), в даній роботі проведені додаткові експерименти для дослідження впливу різних пігментів на коефіцієнти відбиття та пропускання. Особливо важливим є дослідження впливу полімерної термопластичної основи на оптичні характеристики отриманих методом 3D-друку відбивачів.

# 4.1. Вимоги до світловідбиваючого філаменту, виготовлення експериментальних зразків відбивачів

Загальноприйнятими вимогами до відбивача у сцинтиляційній техніці є висока відбиваюча здатність та низьке пропускання при мінімальній товщині. Висока відбиваюча здатність в діапазоні люмінесценції сцинтилятора забезпечує ефективний збір сцинтиляційного світла. Низьке пропускання в діапазоні люмінесценції сцинтилятора попереджає вихід сцинтиляційного світла за межі відбивача, що особливо важливо для застосування у дрібносегментованих сцинтиляторах, щоб звести до мінімуму світлові перехресні перешкоди (перетікання сцинтиляційного світла від одного сцинтиляційного елементу до інших) і забезпечити точне відстеження частинок. Вимірювання спектрів пропускання дозволяє попередньо оцінити, чи будуть перехресні переходи між сцинтиляційними елементами y сцинтиляторі. Мінімальна дрібносегментованому товщина дозволяє забезпечити максимальний корисний об'єм сцинтилятора, а, відповідно, збільшити загальну сцинтиляційну ефективність детектору.

Відбиття та пропускання ПС оцінювали за коефіцієнтами відбиття і пропускання на λ<sub>max</sub>=420 нм.

Для реалізації 3D-друку дрібносегментованих сцинтиляторів матеріал відбивача також має бути термопластичним, мати достатню механічну міцність для його використання в якості каркасу сцинтилятору та мати температуру екструзії вище, ніж у ПС.

### 4.1.1. Дослідження оптичних властивостей зразків відбивачів в залежності від їх складу

В цьому розділі виготовлено серію модельних експериментальних зразків відбивачів на основі полідиметилсилоксану (ПДМС). ПДМС при нормальних умовах представляє собою прозору рідину і твердне при додаванні каталізатору полімеризації; завдяки цьому в нього легко можна ввести добавки у вигляді пігментів і забезпечити їх ретельне перемішування. Ввести добавки у термопласти складніше: для цього необхідно нагріти матеріали вище температури плавлення термопласту, при цьому забезпечуючи ретельне перемішування. Тому ПДМС в якості сполучного середовища було обрано як найбільш швидкий і зручний спосіб дослідити світловідбиваючу здатність зразків в залежності від типу і концентрації пігментів у складі, а також в залежності від товщини зразків. Досліджені у цьому розділі дані дозволили використовувати вказані залежності для розробки світловідбиваючого філаменту на термопластичній основі у розд. 4.2.

Зразки готували наступним чином: компоненти (пігменти та ПДМС з каталізатором) зважували та ретельно перемішували, перекладали суміш на лист поліетилену, вакуумували для видалення бульбашок повітря, після чого по периметру виставляли підкладки заданої товщини, зверху наносили другий лист поліетилену та досягали заданої товщини роздавлюванням між двома плоскопаралельними скляними поверхнями. Після завершення полімеризації, листи поліетилену відклеювали, а із отриманого шару відбивача вирізали зразок площею 20 мм × 20 мм для подальших вимірювань спектрів відбиття та пропускання.

TiO<sub>2</sub> є найпоширенішим пігментом у світловідбиваючих фарбах за рахунок високого показника заломлення (n=2,79) [56]. Для вивчення впливу концентрації пігменту у складі сполучного середовища, була виготовлена серія

зразків відбивачів з концентрацією ТіO<sub>2</sub> від 5 мас. % до 40 мас. %. Товщина зразків становила 0,2 мм. Спектри відбиття та пропускання зразків представлено на рис. 4.1 та рис. 4.2, відповідно; також результати зведені в табл. 4.1.

З наведених даних видно, що зразки з концентрацією  $TiO_2$  15 мас. % і вище на  $\lambda$ =420 нм, мають такий же коефіцієнт відбиття, як і світловідбиваюча фарба з  $TiO_2$  – близько 93-94%. Зразки з концентрацією  $TiO_2$  5 мас. % та 10 мас. % мають коефіцієнти відбиття, нижчі на 8% та 3%, відповідно.



Рисунок 4.1 – Спектри відбиття зразків відбивачів з ТіО<sub>2</sub> на основі ПДМС товщиною 0,2 мм (1-7); світловідбиваюча фарба з ТіО<sub>2</sub> товщиною 0,1 мм (8)



Рисунок 4.2 – Спектри пропускання зразків відбивачів з ТіО<sub>2</sub> на основі ПДМС товщиною 0,2 мм

Таблиця 4.1 – Залежність коефіцієнтів відбиття та пропускання зразків відбивачів з ТіО<sub>2</sub> на основі ПДМС товщиною 0,2 мм у залежності від концентрації пігменту

Концентрація С	Товщина,	Коефіцієнт відбиття	Коефіцієнт пропускання	
(TiO <sub>2</sub> ), мас. %	ММ	(420 нм) R, %	(420 нм) Т, %	
5	0,2	85,1	13,8	
10	0,2	90,6	7,4	
15	0,2	94,2	2,6	
20	0,2	94,2	1,7	
25 0,2		93,0	1,9	
30 0,2		93,3	1,2	
40 0,2		93,6	0,6	
світловідбиваюча фарба з		93,5	-	
ТіО <sub>2</sub> товщиною 0,1 мм				



Рисунок 4.3 – Залежність коефіцієнту пропускання зразків відбивачів на основі ПДМС при λ=420 нм від концентрації ТіО<sub>2</sub>

Пропускання зразків знижується зі збільшенням концентрації  $TiO_2$ . Графік залежності коефіцієнту пропускання при  $\lambda$ =420 нм від концентрації  $TiO_2$  наведено на рис. 4.3. Як і з відбиттям, зразки з концентрацією  $TiO_2$ 15 мас. % і вище мають схожі значення ~1-3%. Зразки з концентрацією  $TiO_2$ 5 мас. % та 10 мас. % мають коефіцієнти пропускання на 11% та 5% вище, відповідно.

Крім того, різниця коефіцієнтів як пропускання, так і відбиття у зразків з концентраціями TiO<sub>2</sub> 30 мас. % та 40 мас. % зовсім незначна і становить приблизно 0,5%, що може бути обумовлено похибкою виготовлення та вимірювання. Таким чином, попередньо можна зробити висновок, що для виготовлення світловідбиваючого філаменту для 3D-друку за технологією FDM оптимальні концентрації TiO<sub>2</sub> складають близько 15-30 мас. %.

Додатково було виготовлено зразки з іншими пігментами, такими як BaSO<sub>4</sub> (n=1,64), MgO (n=1,73), ZnO (n=2,02), а також з порошком PTFE (n=1,38 – пресований з гранулометричним складом від 40 мкм до 100 мкм). Але перш ніж порівнювати дані пігменти у складі відбивачів на основі полідиметилсилоксану, доцільно порівняти їх між собою у вигляді чистих пресованих порошків, для чого використовували спеціальну технологічну оснастку. Для порівняння використовували порошок TiO<sub>2</sub>. Товщина шару пресованих порошків складала ~3 мм. Результати вимірювань наведено на рис. 4.4.



Рисунок 4.4 – Спектри відбиття пігментів у виді пресованих порошків

Можна бачити, що край поглинання для  $TiO_2$  та ZnO починається приблизно при довжинах хвиль 400 нм та 380 нм, відповідно, з коефіцієнтами відбиття при  $\lambda$ =420 нм 93% та 97%, відповідно. А такі пігменти як BaSO<sub>4</sub>, MgO, а також порошок PTFE здатні відбивати більш короткохвильове випромінювання, що може бути використано в приладах, де необхідно відбиття в УФ діапазоні, наприклад в детекторах реєстрації Черенковського випромінювання з люмінесценцією в короткохвильовому спектральному діапазоні [116] та в інших застосуваннях у фізиці високих енергій [117].

Пігменти у складі виготовлених зразків на основі ПДМС мають концентрацію 30 мас. %, товщина зразків становить 0,2 мм. Результати вимірювання спектрів відбиття та пропускання наведено на рис. 4.5 та рис. 4.6, відповідно, також результати наведено в табл. 4.2. Крім того, на рис. 4.5 також наведено спектр рентгенлюмінесценції ПС на основі PS, і, як видно, край поглинання у  $TiO_2$  знаходиться дуже близько до спектру випромінювання, але все ж таки зразок з  $TiO_2$  не має значного поглинання на довжинах випромінювання ПС на основі PS.



Рисунок 4.5 – Спектри відбиття зразків відбивачів з різними пігментами у кількості 30 мас. % на основі ПДМС товщиною 0,2 мм (1-5); спектр рентгенлюмінесценції ПС на основі PS (6)



Рисунок 4.6 – Спектри пропускання зразків відбивачів на основі ПДМС з різними пігментами: товщина 0,2 мм, концентрація пігментів 30 мас. %

Таблиця 4.2 – Коефіцієнти відбиття та пропускання зразків відбивачів з різними пігментами на основі ПДМС (товщина 0,2 мм, концентрація пігментів 30 мас. %)

Пітмонт	Коефіцієнт відбиття	Коефіцієнт пропускання	
	(420 нм) R, %	(420 нм) Т, %	
TiO <sub>2</sub>	93,4	1,2	
BaSO <sub>4</sub>	57,4	34,4	
MgO	75,4	22,2	
ZnO	90,5	6,4	
PTFE	90,9	3,6	

Отже, TiO<sub>2</sub> має найвищий коефіцієнт відбиття, а також найменший коефіцієнт пропускання при  $\lambda$ =420 нм. Порівняно із пресованими порошками BaSO<sub>4</sub> (n=1,64) та MgO (n=1,73), зразки на основі ПДМС (n=1,4) мають значно

менші коефіцієнти відбиття – 57,4% та 75,4%, відповідно, що обумовлено малою різницею між показниками заломлення пігментів та сполучного середовища. З цієї ж причини у цих зразків спостерігаються дуже високі коефіцієнти пропускання: 34,4% для BaSO<sub>4</sub> та 22,2% для MgO.

З метою отримання більш високих коефіцієнтів відбиття та менших коефіцієнтів пропускання для відбивачів, що містять BaSO<sub>4</sub> та MgO, було виготовлено серію зразків товщиною 1 мм та концентрацією пігментів 50 мас. %. Результати вимірювань отриманих зразків наведено на рис. 4.7. Як зразок порівняння використовували PTFE мембрану, складену у два шари загальною товщиною 0,5 мм.



Рисунок 4.7 – Спектри відбиття зразків в залежності від довжини хвилі λ: 1 – чистого ПДМС; 2 – двох шарів РТFE мембрани; 3 – BaSO<sub>4</sub>, введеного в ПДМС; 4 – MgO, введеного в ПДМС

З наведених даних видно, що при збільшенні товщини зразка до 1 мм та концентрації пігментів до 50 мас. %, коефіцієнти відбиття зразків з BaSO<sub>4</sub> та

MgO на основі ПДМС збільшуються приблизно до 90% та 85%, відповідно. Таким чином, їх використання може бути доцільним для деяких застосувань, наприклад реєстрації Черенковського випромінювання, як вже згадувалось раніше.

Також було досліджено світловідбиваючі властивості композицій різних пігментів при їх змішуванні один з одним. Для цього були виготовлені зразки з TiO<sub>2</sub> та іншими пігментами у співвідношенні 1:1. Загальна концентрація пігментів у виготовлених зразках 30 мас. %, товщина зразків 0,2 мм. Результати вимірювання спектрів відбиття та пропускання наведено на рис. 4.8 та рис. 4.9, відповідно.



Рисунок 4.8 – Спектри відбиття зразків відбивачів з сумішами пігментів на основі ПДМС товщиною 0,2 мм. Концентрація пігментів 30 мас. %



Рисунок 4.9 – Спектри пропускання зразків відбивачів з сумішами пігментів на основі ПДМС товщиною 0,2 мм. Концентрація пігментів 30 мас. %

Як видно з наведених даних, спектр відбиття ТіO<sub>2</sub> повністю перекриває внесок інших пігментів, тобто у короткохвильовій області спостерігається поглинання при довжині хвилі <400 нм, притаманне саме для TiO<sub>2</sub>. Таким чином, не має сенсу змішувати різні пігменти з метою покращення світловідбиваючих властивостей в короткохвильовій області.

Але, як було вказано у розд. 1.3, крім відбиття матеріалу самого по собі також важливі й інші параметри. Наступний розділ присвячено дослідженню впливу різних пігментів безпосередньо на світловий вихід ПС на основі PS.

Отримані в даному розділі залежності необхідні для подальшої розробки світловідбиваючих філаментів, описаної у розд. 4.2.

# 4.1.2. Дослідження впливу складу відбиваючих шарів на відносний світловий вихід пластмасового сцинтилятору на основі полістиролу

Перед тим, як досліджувати вплив різних пігментів на світловий вихід ПС на основі PS, було досліджено комерційно доступні найпоширеніші дифузні відбивачі, такі як світловідбиваюча фарба з ТіО<sub>2</sub> (у формі рутилу), РТFE мембрана, та Tyvek.

Для вимірювання світлового виходу перелічені відбивачі наносили на циліндри ПС UPS-923A на основі PS циліндричної форми з розміром Ø48 мм × 60 мм. Світловідбиваючу фарбу з TiO<sub>2</sub> наносили валиком (з усіх сторін крім вихідного вікна для з'єднання з ФЕП) у 6 шарів до загальної товщини покриття 0,1 мм. РТFE мембрану та Туvek обгортали у два шари навколо зразків UPS-923A, а також накладали на поверхню, протилежну вихідному вікну. При їх нанесенні не використовували оптичного контакту, таким чином, між поверхнями сцинтилятора та відбивача можливий повітряний зазор, який також може впливати на умови світлозбору. Результати вимірювань світлового виходу зразків з різними комерційно доступними відбивачами при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs наведено на рис. 4.10 та зведено до загальної табл. 4.3. При розрахунку RLO за еталон прийнято зразок з нанесеною світловідбиваючою фарбою з TiO<sub>2</sub>.



Рисунок 4.10 – Спектри амплітуд імпульсів сцинтиляцій зразків UPS-923A Ø48 мм × 60 мм, загорнутих у комерційні відбивачі, отримані при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs

Таблиця 4.3 – Відносний світловий вихід зразків UPS-923A Ø48 мм × 60 мм, загорнутих у комерційні відбивачі при опроміненні джерелом випромінювання <sup>137</sup>Cs

Тип відбивача	RLO, %
Фарба з ТіО <sub>2</sub> (еталон, h = 0,1 мм)	100,0
РТFЕ мембрана (2 шари)	109,0
Туvek (2 шари)	86,4

Як видно з наведених даних, у зразку, покритого світловідбиваючою фарбою з TiO<sub>2</sub>, світловий вихід на 9% нижче, ніж у зразку з PTFE мембраною, але на 13,6% вище, ніж з Tyvek. Для подальших досліджень було виготовлено зразки з UPS-923A такого ж розміру, покриті фарбами на основі таких пігментів як BaSO<sub>4</sub>, MgO, ZnO та порошку PTFE.



Рисунок 4.11 – Спектри амплітуд імпульсів сцинтиляцій зразків UPS-923A Ø48 мм × 60 мм, пофарбованих фарбами на основі різних пігментів, отримані при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs

Для виготовлення фарби змішували водоемульсійний лак з пігментом у кількості 30 мас. %, та ретельно перетирали в агатовій ступці. Після цього наносили фарбу на зразок UPS-923A за допомогою пензля до загальної товщини шарів 0,1 мм. Результати вимірювань світлового виходу зразків з фарбами на основі різних пігментів при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs наведено на рис. 4.11 та в загальній табл. 4.4 разом з показниками заломлення пігментів.

Таблиця 4.4 – Відносний світловий вихід зразків UPS-923A Ø48 мм × 60 мм, пофарбованих фарбами на основі різних пігментів при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs

		Показник
Тип відбивача	RLO, %	заломлення
		пігмента
Фарба з TiO <sub>2</sub> (еталон, h = 0,1 мм)	100,0	2,79
Фарба з ZnO	87,2	2,02
Фарба з МдО	80,0	1,73
Фарба з ВаЅО4	58,5	1,64
Фарба з РТFЕ порошком	50,8	1,38

Як видно, найкращий результат має TiO<sub>2</sub>. Загалом спостерігається пряма залежність між показником заломлення пігмента у складі фарби відбивача та світловим виходом зразків пластмасового сцинтилятору на основі PS. В наступному розділі описується виготовлення світловідбиваючих філаментів головним чином з додаванням пігменту TiO<sub>2</sub>, який показав найкращі результати, але також досліджено особливості надрукованих зразків з BaSO<sub>4</sub> та MgO. Крім того у розд. 4.3.2 описано виявлений синергетичний ефект при додаванні комбінації TiO<sub>2</sub> разом з PTFE.

#### 4.2. Виготовлення світловідбиваючих філаментів

Розробка складу світловідбиваючого філаменту відбувалась паралельно з відпрацюванням одночасного 3D-друку сцинтилятора та відбивача, описаного у наступному розділі.

## 4.2.1. Дослідження відбиття в залежності від сполучного полімерного середовища

Метод виготовлення світловідбиваючого філаменту схожий до методу виготовлення сцинтиляційного філаменту (рис. 4.12): полімерні гранули засипають у перемішуючий пристрій, додають пластифікатор ДОФ та перемішують напротязі 5 хв. Потім додають світловідбиваючий пігмент та перемішують ще 20 хв. Отриману суміш завантажують в екструдер та витягують філамент Ø 1,75±0,05 мм при температурі, яка відповідає температурі екструзії обраних полімерних гранул.



Рисунок 4.12 – Схема виготовлення світловідбиваючого філаменту

Додавання пластифікатору ДОФ до полімерних гранул дозволяє розподілити на їх поверхні пігмент. Оптимальна кількість ДОФ визначена експериментальним шляхом і становить від 1 мас. % до 4 мас. % (чим більша кількість пігменту – тим більша кількість пластифікатору потрібна для його утримання на поверхні гранул). При цьому збільшення концентрації ДОФ більш ніж 4 мас. % призводить до ускладнення екструзії за рахунок того, що гранули полімеру злипаються під час нагрівання. Зменшення концентрації ДОФ менш ніж 1 мас. % не забезпечує рівномірне нанесення діоксиду титану на поверхні гранул РММА за рахунок того, що не всі частинки пігменту закріплюються на них та залишаються в пристрої для перемішування.

Було виготовлено серію світловідбиваючих філаментів на основі PS, а також інших сполучних полімерних середовищ, таких як PC, ABS, HIPS та PMMA. Варто зазначити, що філамент на основі PC відрізнявся від інших філаментів легким жовтуватим відтінком. Ймовірно це пов'язано з характерними для PC механізмами термічного окислення [118]–[119].

У якості пігменту використовували  $TiO_2$  у кількості 20 мас. %. З використанням виготовлених філаментів було надруковано зразки відбивачів розміром 20 мм × 20 мм × 1 мм. Для 3D-друку використовували такі ж самі налаштування, як і для 3D-друку сцинтиляторів наведені у табл. 3.6, окрім температури друку, яка обумовлення властивостями кожного окремого полімеру і наведена в табл. 4.5.

Спектри відбиття виготовлених зразків представлено на рис. 4.13, а коефіцієнти відбиття при λ=420 нм наведено в табл. 4.5 разом з температурами 3D-друку та літературними даними щодо пропускання обраних полімерів.

Як видно з наведених даних, найвищі коефіцієнти відбиття близько 91% спостерігаються у зразків на основі PS та PMMA, зразки на основі ABS та HIPS мають коефіцієнти відбиття на 4% нижче, ймовірно, це може бути пов'язано з нижчим пропусканням цих полімерів, а відповідно – з більшим поглинанням. Зразок на основі PC має значно нижчий коефіцієнт відбиття

близько 76%, це може бути пов'язано з тим, що філамент з PC, як вже згадувалось, має жовтуватий відтінок.

Таблиця 4.5 – Коефіцієнти відбиття 3D-друкованих зразків відбивачів товщиною 1 мм з 20 мас. % ТіO<sub>2</sub> на основі різних полімерних сполучних середовищ

Тип полімерного сполучного середовища	Коефіцієнт відбиття (420 нм) R, %	Температура 3D-друку, °C	Пропускання матеріалу полімеру (λ=420 нм), %
PS	91,1	220	88 [120]
PMMA	90,6	250	92 [121]
PC	76,1	260	80 [122]
ABS	87,5	240	40 [123]
HIPS	87,1	220	-



Рисунок 4.13 – Спектри відбиття 3D-друкованих світловідбиваючих зразків з ТіО<sub>2</sub> на основі різних полімерних сполучних середовищ товщиною 1 мм

Незважаючи на невеликий коефіцієнт відбиття, філамент на основі РС має ряд переваг за рахунок високої температури плавлення, а також механічної міцності. Тому додатково було проведено дослідження з метою покращення світловідбиваючих властивостей філаментів на основі РС, про що описано у розд. 4.3. Також в розд. 5.1 наведено практичну різницю між філаментами на основі PS та PMMA стосовно 3D-друку дрібносегментованих сцинтиляторів.

Залежність ступеню відбиття зразків, надрукованих за допомогою розробленого світловідбиваючого філаменту з 20 мас. % ТіО<sub>2</sub> на основі РММА від товщини надрукованого відбивача, описано у наступному розділі.

Розроблені філаменти також можна використовувати для 3D-друку світловідбиваючих матриць-контейнерів (рис. 4.14) для будь-яких типів сцинтиляційних елементів або пікселів: пластмасових [86], органічних [124], неорганічних [125] і навіть силіконових [51].



Рисунок 4.14 – 3D-друкована світловідбиваюча матриця-контейнер для сцинтиляційних елементів або пікселів

ЗD-друкований зразок на основі РММА з додаванням 15 мас. %  $TiO_2$  товщиною 0,2 мм також було порівняно з такими поширеними комерційними світловідбиваючими матеріалами як РТFE, Tyvek і фарба  $TiO_2$  (рис. 4.15). Видно, що при довжині хвилі 420 нм 3D-друкований зразок має подібні властивості відбиття, як у фарби  $TiO_2$  або Tyvek.



Рисунок 4.15 – Порівняння спектру відбиття 3D-друкованого зразку (товщиною 0,2 мм) на основі РММА з додаванням 15 мас. % ТіO<sub>2</sub> зі спектрами найпоширеніших комерційних відбивачів

Загалом для виготовлення світловідбиваючого філаменту у якості оптичного полімерного сполучного середовища можна використовувати майже будь-який прозорий чи білий термопластичний полімер. Вибір полімеру залежить від специфіки поставленої задачі та необхідних фізичних та механічних властивостей відбивача. Додаткові дослідження із зразками відбивачів, надрукованими філаментами на основі декількох інженерних полімерів, з метою покращити їх механічні властивості представлені в розд. 4.3.

# 4.2.2. Особливості введення різних пігментів у склад світловідбиваючих філаментів, їх вплив на оптичні властивості надрукованих відбивачів

Було виготовлено серію філаментів на основі PS з додаванням пігментів TiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub> та MgO у кількості 5 мас. %, 10 мас. %, 20 мас. % і 30 мас. %. З використанням виготовлених філаментів було надруковано зразки відбивачів розміром 20 мм × 20 мм × 1 мм. Варто зазначити, що зразки з MgO мали жовтий відтінок, а зразки з BaSO<sub>4</sub> – сірий (рис. 4.16), ймовірно це може бути результатом хімічних перетворень внаслідок термічної обробки в процесі екструзії.



Рисунок 4.16 – Зразки відбивачів, надрукованих філаментами з додаванням 20 мас. %: 1 – BaSO<sub>4</sub>; 2 – MgO

Коефіцієнти відбиття отриманих зразків при λ=420 нм зведено в табл. 4.6. Крім того, філаменти з додаванням 30 мас. % пігментів виявились доволі крихкими, що призводило до переривання нормальної роботи 3D-принтеру.

Таблиця 4.6 – Коефіцієнти відбиття 3D-друкованих відбивачів на основі PS товщиною 1 мм з різними пігментами та концентраціями

Пігмент	Відбиття, % (на λ=420 нм) при концентрації пігменту			
	5 мас. %	10 мас. %	20 мас. %	30 мас. %
TiO <sub>2</sub>	87,1	89,3	91,1	91,3
MgO	52,8	67,6	81,4	84,9
BaSO <sub>4</sub>	44,6	51,3	68,2	75,1

Спектри відбиття зразків з додаванням 20 мас. % різних пігментів представлено на рис. 4.17. Найвищий коефіцієнт відбиття мають зразки з TiO<sub>2</sub>,

що добре узгоджується з результатами, отриманими з використанням ПДМС у розд. 4.1. Оскільки BaSO<sub>4</sub> та MgO мають невеликі коефіцієнти заломлення, для світловідбиваючих шарів на основі полімерів з додаванням цих пігментів істотне значення має товщина, зі збільшенням якої зменшується пропускання та, відповідно, зростає відбиваюча здатність. Оскільки за мету було прийнято виготовлення відбивачів з максимальною відбиваючою здатністю та мінімальною товщиною – наступні дослідження проводили з використанням ТіО<sub>2</sub>.



Рисунок 4.17 – Спектри відбиття 3D-друкованих світловідбиваючих зразків з різними пігментами у кількості 20 мас. % на основі PS у якості полімерного сполучного середовища товщиною 1 мм

В результаті відпрацювання одночасного 3D-друку сцинтиляційним і світловідбиваючим філаментами (розд. 5.2) було з'ясовано, ЩО світловідбиваючі філаменти основі PS мають недоліків. на ряд Найважливіший з них – змішування матеріалів відбивача та сцинтилятору в процесі друку за рахунок використання тієї ж самої полімерної основи. Крім того, там же показано, що температура 3D-друку відбивача має бути вища за температуру 3D-друку сцинтилятору для збереження геометричної форми зразку. Тому наступну серію зразків було виготовлено з використанням філаментів на основі РММА з різними концентраціями ТіO<sub>2</sub>.

Також було помічено, що при 3D-друці важливе значення має розміщення зразку, що друкується, відносно робочої платформи. Якщо кути зразка прямокутної форми розміщувати в такому ж положенні, як і кути робочої платформи 3D-принтеру (рис. 4.18, а) – тоді сопло рухається по діагоналі відносно зразка, і це призводить до більш рельєфної структури поверхні. Якщо зразок повернути на 45° відносно платформи (рис. 4.18, б) – тоді сопло рухається вздовж стінок зразку, які стають більш гладкими, крім того покращується геометрична форма. Завдяки такому розміщенню зразку відносно робочої платформи коефіцієнт відбиття зростає приблизно на 2%.



Рисунок 4.18 – Модель відбивача у програмі CreatWare: a) автоматичне розміщення моделі на поверхні робочої платформи; б) поворот моделі на 45 ° відносно робочої платформи

Результати вимірювання коефіцієнтів відбиття та пропускання зразків відбивачів на основі РММА з різними концентраціями ТіО<sub>2</sub>, надрукованих при їх повороті на 45° відносно платформи, наведено в табл. 4.7.

Концентрація ТіО <sub>2</sub> ,	Коефіцієнт відбиття	Пропускання
мас. %	(λ=420 нм), %	(λ=420 нм), %
5	89,0	1,0
10	90,8	0,2
15	91,1	0,1
20	91,5	0,0
25	92,2	0,0
30	92,5	0,0
35	92,5	0,0

Таблиця 4.7 – Залежність параметрів відбивачів на основі РММА від концентрації пігменту ТіО<sub>2</sub> при товщині зразків 1 мм

Таким чином, додавання у РММА від 10 мас. % до 30 мас. %  $TiO_2$ забезпечує коефіцієнт відбиття матеріалу 92,5 % за рахунок великої різниці у коефіцієнтах заломлення компонентів та підібраних налаштувань процесу 3D-друку. Збільшення концентрації  $TiO_2$  вище 30 мас. % не веде до збільшення коефіцієнту відбиття матеріалу, а навпаки за рахунок збільшення крихкості філаменту може призводити до переривання процесу 3D-друку. Зменшення концентрації  $TiO_2$  менш ніж 10 мас. % призводить до зниження коефіцієнту відбиття матеріалу та збільшення коефіцієнту пропускання, що, в свою чергу, може спричинити погіршення світлозбору в елементі, а також підвищення перехресних перешкод.

Також був досліджений вплив товщини шару відбивача на коефіцієнти відбиття та пропускання. Для цього, з філаменту на основі РММА з 20 мас. % TiO<sub>2</sub>, було надруковано зразки відбивачів товщиною від 0,1 мм до 1,2 мм. В табл. Таблиця 4.8 наведено результати досліджень отриманих зразків.

N⁰	Товщина відбивача, мм	Коефіцієнт відбиття (λ=420 нм), %	Коефіцієнт пропускання (λ=420 нм), %	
1	0,1	86,0	3	
2	0,2	89,0	0,25	
3	0,4	91,5	0,1	
4	0,6	91,7	0	
5	0,8	92,0	0	
6	1,0	92,5	0	
7	1,2	92,5	0	

Таблиця 4.8 – Залежність коефіцієнтів відбиття та пропускання зразків на основі РММА з 20 мас. % ТіО<sub>2</sub> у залежності від товщини відбивача

З цих даних витікає, що оптимальна товщина відбивача становить від 0,2 мм до 1 мм (рис. 4.19). Зменшення товщини менш ніж 0,2 мм веде до підвищення пропускання, а відповідно до підвищення перехресних перешкод і погіршення просторового розділення дрібносегментованого сцинтилятора. Збільшення товщини більш ніж 1 мм може призвести до зниження загальної сцинтиляційної ефективності за рахунок зменшення ефективного об'єму сцинтиляційного матеріалу.



Рисунок 4.19 – Надруковані світловідбиваючі зразки на основі РММА з 20 мас. % ТіО<sub>2</sub> товщиною: 0,2 мм; 0,4 мм, 0,6 мм, 0,8 мм та 1,0 мм

Виготовлені світловідбиваючі філаменти на основі РММА з додаванням пігменту TiO<sub>2</sub> були використані для відпрацювання одночасного 3D-друку сцинтилятору та відбивача, а також для виготовлення сцинтиляційних матриць.

#### 4.3. Світловідбиваючі філаменти з високою температурою друку

Як вже було сказано, вибір полімеру, на основі якого буде виготовлено світловідбиваючий філамент, залежить від поставленої задачі та необхідних фізичних та механічних властивостей відбивача.

У розд. 5.5 описано модифікований метод 3D-друку сцинтиляційним філаментом, розроблений в рамках колаборації 3DET для виготовлення дрібносегментованих пластмасових сцинтиляторів. У цьому випадку відбивач друкується у вигляді матриці порожніх комірок за звичайною технологією FDM, а потім комірки заповнюються шляхом вприскування розплавленого сцинтиляційного філаменту (аналогічно методу лиття під тиском) за допомогою спеціально розробленої насадки. Цей метод ставить додаткові вимоги до світловідбиваючого філаменту, а саме високу термостійкість та механічну міцність.

Існують комерційно доступні філаменти для 3D-друку на основі PC та РТFE, такі як Nanovia [126] або ROSA3D [127]. Ці філаменти призначені для вирішення інженерних задач і характеризуються високою механічною і термічною стійкістю. Але надруковані шари цих філаментів пропускають світло (рис. 4.20, табл. 4.9), що спричиняє підвищення перехресних перешкод або викликає необхідність збільшення товщини шару відбивача. Тому актуальним є створення світловідбиваючого філаменту з близькими механічними температурними характеристиками, більшою та але 3 відбиваючою здатністю та меншим пропусканням.

## 4.3.1. Виготовлення відбиваючих філаментів з температурою друку вище 340 °C

Був проведений аналіз полімерних матеріалів з найвищими температурами плавлення, серед них: поліефірефіркетон (РЕЕК), полісульфон

(PSU), поліефірсульфон (PES) та поліфенілсульфон (PPSU). Вони мають робочу температуру 170 °C – 250 °C, температуру екструзії вище 340 °C, мають високу механічну стійкість та відносяться до інженерних пластиків. Однак, як вже було зазначено, полімер для відбивача має бути або прозорим або білим, щоб забезпечити високе відбиття, тому РЕЕК не підходить для реалізації поставленої задачі, адже є коричневим і непрозорим. Полісульфони мають жовтий відтінок, але, з огляду на їх прозорість, можуть підійти для виготовлення світловідбиваючого філаменту.

Були отримані філаменти на основі PSU, PES та PPSU з додаванням 15 мас. % TiO<sub>2</sub> та пластифікатору ДОФ у кількості 1,5 мас. %. Філаменти на основі PES та PPSU було отримано при температурі екструзії 375 °C, а філамент на основі PSU – 365 °C.

Слід зазначити, що розроблені філаменти на основі полісульфонів потребують нагріву робочої платформи 3D-принтера до температури 140 °С. При нижчій температурі 3D-друк неможливий через відсутність адгезії цих філаментів до робочої платформи. Навіть використовуючи спеціальні адгезійні засоби для 3D-друку, не вдалося створити надійний контакт з поверхнею. Оскільки принтер CreatBot F430, що використовується в даній роботі, може розігріти робочу платформу максимум до 110 °C, 3D-друк цими філаментами реалізовано в рамках колаборації ЕТНг [13], а отримані результати наведено в роботі [50], для порівняння використовувався розроблений раніше світловідбиваючий філамент на основі РММА (див. розд. 4.2).

Зразки на основі полісульфонів друкували при температурі екструзії 360 °С, температурі робочої платформи 140°С та температурі камери 60 °С. Були одержані зразки з використанням комерційних філаментів Nanovia та ROSA3D на основі РС та PTFE, які друкували при температурі сопла 275 °С, температурі робочої платформи 115 °С та температурі камери 50 °С. 3D-друк комерційними філаментами було здійснено в двох орієнтаціях 3D-друку: горизонтальній та вертикальній. Результати вимірювань пропускання зразків, надрукованих комерційними філаментами, наведено в табл. 4.9, а також на рис. 4.20., рис. 4.21. та рис. 4.22.

Матеріал	Орієнтація друку	Товщина (мм)	Пропускання (λ420 нм), %			
		0,20	66			
	Горизонтальний	0,50	46			
		0,75	37			
		1,00	33			
Nanovia		1,20	26			
		0,50	27			
	Вертикальний	0,75	27			
	Бертикальний	1,00	25			
		1,20	30			
	Горизонтали ший	0,20	53			
		0,50	29			
		0,75	21			
		1,00	18			
	i opnooniembinini	1,20	18			
Rosa		1,25	15			
11050		1,50	13			
		1,75	26   27   27   25   30   53   29   21   18   15   13   8   26   22   18   14   0,0072   0,0051			
		1,00	26			
	Вертикальний	1,25	22			
		1,50	18			
		1,75	14			
$PMMA + TiO_2$	Вертикальний	1,10	0,0072			
$PSU + TiO_2$	Вертикальний	1,00	0,0098			
$PPSU + TiO_2$	Вертикальний	1,00	0,0051			

Таблиця 4.9 – Пропускання надрукованих зразків при 420 нм



Рисунок 4.20 – Спектри пропускання зразків товщиною від 0,2 мм до 1,2 мм, надрукованих філаментом Nanovia з вертикальною та горизонтальною орієнтацією 3D-друку



Рисунок 4.21 – Спектри пропускання зразків товщиною від 0,2 мм до 1,75 мм, надрукованих філаментом Rosa з вертикальною та горизонтальною орієнтацією 3D-друку



Рисунок 4.22 – (а) – Спектри пропускання зразків відбивачів товщиною 1 мм; (б) – обмежено шкалу пропускання до 0,5% для порівняння філаментів з TiO<sub>2</sub> між собою

З наведених даних видно, що комерційні філаменти мають високе пропускання до 66% при товщині шару 0,2 мм, що сприятиме перехресним перешкодам при відстеженні частинок. Таким чином, ці філаменти можна використовувати в якості відбивача для дрібносегментованого сцинтилятора лише з товщиною від 1,2 мм до 1,5 мм, коли пропускання філаментів складає близько 18% і не призводить до значних перехресних перешкод. На рис. 4.22 представлено пропускання зразків товщиною 1 мм, надруковані комерційними філаментами, а також розробленими світловідбиваючими філаментами на основі полісульфонів та РММА з додаванням TiO<sub>2</sub>. З табл. 4.9 видно, що розроблені філаменти при товщині 1 мм мають пропускання на три порядки нижче, ніж комерційні. На рис. 4.22 знизу обмежено шкалу пропускання до 0,5% для зручності порівняння розроблених філаментів з TiO<sub>2</sub> між собою.

В табл. 4.10 наведено коефіцієнти пропускання, відбиття і кінцеве поглинання зразків, надрукованих філаментом Rosa товщиною від 1 мм до 1,75 мм, а також зразку, надрукованого розробленим філаментом на основі PSU з TiO<sub>2</sub> при  $\lambda$ =420 нм, розроблений філамент має коефіцієнт відбиття 76% при  $\lambda$ =420 нм, що є на рівні комерційних аналогів.

Матеріал	Орієнтація	Торицио	Пропускання	Відбиття	Поглинання
		товщина	(λ=420 нм),	(λ=420 нм),	(λ=420 нм),
	друку	(MM)	%	%	%
	Горизонтальний	1	18	79	2
		1,2	13	80	6
Rosa		1,5	12	81	6
		1,75	8	82	9
	Вертикальний	1,5	18	75	6
PSU +	Вертикальний	1	0 0098	76	23
TiO <sub>2</sub>	Бертикалыни	1	0,0070	70	23

Таблиця 4.10 – Пропускання, відбивна здатність і кінцеве поглинання окремих зразків при 420 нм.

Філаменти на основі PSU та PPSU з додаванням TiO<sub>2</sub> підходять для виготовлення сцинтиляційних елементів за модифікованою технологією 3D-друку, описаною у розд. 5.5. Обидва філаменти виявилися достатньо термостійкими для використання. Таким чином, розроблені філаменти на основі полісульфонів мають відбиваючу здатність на рівні комерційних аналогів, а пропускання на три порядки нижче, що запобігає перехресним перешкодам при їх використанні у складі дрібносегментованого сцинтилятора. Але низька адгезія до робочої платформи ускладнює роботу з цими філаментами, і можуть бути застосовані при розігріванні робочої платформи до температури не нижче 140 °C, яка недоступна на більшості 3D-принтерів, технологією FDM. які працюють за Наступний розділ присвячено вдосконаленню складу світловідбиваючого філаменту на основі РС, який з однієї сторони має достатньо високу температуру друку, щоб механічно утримувати розплав сцинтиляційного філаменту під час його вприскування, а з іншої сторони – має достатню адгезію до робочої платформи при її розігріванні до 110 °C, що дозволить здійснювати 3D-друк на більшості 3D-принтерів, які працюють за технологією FDM.

## 4.3.2. Виготовлення відбиваючих філаментів з температурою друку вище 250°С

Розроблений філамент на основі РС має коефіцієнт відбиття 76% (табл. 4.5). І, хоча даний результат є на рівні комерційних аналогів, метою роботи є підвищення коефіцієнту відбиття світловідбиваючого філаменту при збереженні механічної і термічної стійкості філаменту на основі РС.

Це було досягнуто завдяки використанню комбінації пігменту TiO<sub>2</sub> та дрібнодисперсного порошку PTFE. Були виготовлені світловідбиваючі філаменти на основі PC з додаванням порошку PTFE з гранулометричним складом <6 мкм у кількості від 1 мас. % до 40 мас. % та пігменту TiO<sub>2</sub> у кількості від 5 мас. % до 20 мас. %. У якості пластифікатора використовували ДОФ у кількості від 1 мас. % до 4 мас. % в залежності від кількості TiO<sub>2</sub> та PTFE. Також було виготовлено філамент, який містить лише 15 мас. % TiO<sub>2</sub> без PTFE; а також філамент, який містить 15 мас. % PTFE без TiO<sub>2</sub>, і є аналогом комерційних філаментів Nanovia [126] та Rosa3D [127]. Варто зазначити, що при збільшенні вмісту порошків, екструзія філаменту на основі PC ускладнюється, тому гранична сумарна концентрація є близькою до 25 мас. %. При збільшенні вмісту порошків, в середині філаменту спостерігаються конгломерати порошків, не до кінця перемішаних з матрицею РС, що може впливати на оптичні характеристики відбивача. Також при збільшенні вмісту порошків, зменшується гнучкість філаменту.

З використанням виготовлених філаментів було надруковано зразки товщиною 1,0 мм, 0,4 мм та 0,2 мм. Для порівняння використовували зразки таких самих товщин, надрукованих комерційним філаментом Nanovia [126]. Площа зазначених зразків складала 20 мм × 20 мм. Як додаткові зразки порівняння використовували пресований дрібнодисперсний порошок PTFE та пресований пігмент TiO<sub>2</sub> у спеціальних оснастках.

Результати вимірювань відбиття деяких зразків товщиною 1 мм наведено на рис. 4.23 Також коефіцієнти відбиття та пропускання всіх зразків при  $\lambda$ =420 нм зведено до табл. 4.11. Можна бачити, що зразки з одночасним додаванням порошків РТFE та TiO<sub>2</sub> мають більше відбиття (від 81,1% до 89,5%) в порівнянні зі зразками, які містять або лише РТFE (від 68,7% до 77,4%) або лише TiO<sub>2</sub> (76,5%).



Рисунок 4.23 – Спектри відбиття зразків відбивачів товщиною 1 мм на основі полікарбонату з додаванням РТFE та TiO<sub>2</sub>

При товщині зразків 0,2 мм (рис. 4.24) різниця у відбиваючій здатності зразка, який одночасно містить РТFE та TiO<sub>2</sub> (від 78% до 82,2%), у порівнянні зі зразками, які містять лише РТFE (від 40,6% до 45,5%) стає ще більш вираженою. Крім того, зразок, надрукований філаментом, виготовленим в цій роботі на основі PC з додаванням РТFE, має краще відбиття (від 5% до 9% у залежності від товщини зразків) у порівнянні зі зразком, надрукованим комерційним філаментом Nanovia. Можливо це пов'язано з більшим вмістом порошку РТFE у складі філаменту, адже вміст РТFE у складі філаменту Nanovia невідомий. Крім того відбиття може залежати від гранулометричного складу порошку РТFE. У процесі роботи над розробкою філаментів було визначено, що при введенні порошку РТFE з гранулометричним складом від 40 мкм до 100 мкм у матрицю PC зразки мають значно гірше відбиття та навіть жовтий відтінок, на відміну від зразків, одержаних з використанням порошку PTFE з гранулометричним складом <6 мкм.



Рисунок 4.24 – Спектри відбиття зразків відбивачів товщиною 0,2 мм на основі РС з додаванням РТFE та TiO<sub>2</sub>

На рис. 4.25 та рис. 4.26. представлено спектри пропускання зразків товщиною 1 мм та 0,2 мм, відповідно. Як видно з представлених даних, тенденція така сама – найкращі результати показують зразки, які одночасно містять порошки РТFE та TiO<sub>2</sub>. При товщині 1 мм зразки, надруковані розробленими філаментами мають пропускання від 0,1% до 1,0%, а зразок, що було надруковано комерційним філаментом Nanovia – 18,7%. При товщині 0,2 мм різниця в коефіцієнтах відбиття стає ще більш помітною, зразки надруковані розробленими філаментами мають пропускання від 4,8% до 12,9%, а зразок, надрукований Nanovia, – 51,2%.



Рисунок 4.25 – Спектри пропускання зразків товщиною 1 мм на основі РС з додаванням РТFE та TiO<sub>2</sub>


Рисунок 4.26 – Спектри пропускання зразків товщиною 0,2 мм на основі РС з додаванням РТFE та TiO<sub>2</sub>

В табл. 4.11 наведено значення коефіцієнтів пропускання та відбиття отриманих зразків при  $\lambda$ =420 нм. Найкращі значення коефіцієнтів відбиття спостерігаються при вмісті РТFE від 5 мас. % до 30 мас. % (рис. 4.27), тоді як пропускання починає різко підвищуватись при вмісті РTFE більше 10 мас. % (рис. 4.28), особливо це помітно при товщині зразків 0,2 та 0,4 мм (табл. 4.11). При вмісті ТіO<sub>2</sub> більше 15 мас. % – коефіцієнт відбиття починає падати, що може бути пов'язано зі збільшенням крихкості філаменту та з тим, що у надрукованих зразках з'являються неоднорідність та пористість.

Таким чином, з точки зору відбиваючої здатності, пропускання та механічних властивостей оптимальними є філаменти на основі РС з додаванням РТFE у кількості від 5 мас. % до 10 мас. % та  $TiO_2$  у кількості від 5 мас. % до 10 мас. % та  $TiO_2$  у кількості від 5 мас. % до 15 мас. %. При цьому оптимальний вміст пластифікатору ДОФ складає від 1 мас. % до 2 мас. %.

№ зразка	Вміст PTFE, мас. %	Вміст ТіО <sub>2</sub> , мас. %	Товщина відбивача h, мм					
			1		0,4		0,2	
			R, %	T, %	R, %	T, %	R, %	T, %
Nanovia	н/д	0	68,7	18,70	61,6	27,20	40,6	51,2
1	15	0	77,4	14,4	64,4	24,1	45,5	46,4
2	0	15	76,5	0,00	76,2	0,31	75,4	3,8
3	0	5	75,6	0,09	74,9	1,03	72,2	5,4
4	1	5	78,2	0,12	76,9	1,22	75,1	6,3
5	2	5	82,8	0,14	79,5	1,91	78,4	6,7
6	5	5	88,1	0,15	83,4	2,24	80,1	8,2
7	10	5	89,1	0,20	84,9	4,60	81	9,4
8	15	5	89,5	0,66	86,4	4,83	80,4	9,7
9	20	5	90,0	1,02	87,1	6,10	78,0	12,9
10	30	5	88,3	2,14	86,1	7,17	78,5	14,4
11	40	5	87,1	3,01	84,2	8,30	76,1	18,2
12	5	10	89,2	0,02	85,1	0,63	83,5	3,6
13	10	10	86,9	0,18	83,0	0,87	82,2	7,4
14	10	15	81,1	0,11	80,8	0,59	80,3	4,9
15	10	20	79,3	0,09	79,5	0,35	78,2	1,5

Таблиця 4.11 — Коефіцієнти відбиття та пропускання зразків товщиною 0,2 мм, 0,4 мм та 1,0 мм на основі PC з порошками PTFE та TiO<sub>2</sub> на  $\lambda$ =420 нм



Рисунок 4.27 – Залежність коефіцієнтів відбиття від вмісту РТFE у філаменті на основі PC з 5 мас. % ТіO<sub>2</sub> (товщина зразків 1 мм)



Рисунок 4.28 – Залежність коефіцієнтів пропускання від вмісту РТFE у філаменті на основі PC з 5 мас. % ТіO<sub>2</sub> (товщина зразків 1 мм)

Для порівняння було виготовлено світловідбиваючий філамент на основі РММА з такою ж комбінацією TiO<sub>2</sub> (10 мас. %) і дрібнодисперсного порошку РТFE (5 мас. %). З отриманого філаменту було надруковано три зразки площею 20 мм × 20 мм та товщиною 1,0 мм, 0,4 мм та 0,2 мм. Спектри відбиття та пропускання наведено на рис. 4.29 та рис. 4.30, відповідно.

Коефіцієнти відбиття та пропускання вказаних зразків при  $\lambda$ =420 нм зведено до табл. 4.12. Можна бачити, що при введенні комбінації TiO<sub>2</sub> + PTFE у матрицю РММА не спостерігається такий очевидний синергічний ефект добавок, як при введенні у PC. Але враховуючи високий коефіцієнт відбиття на рівні 92%, отриманий філамент все одно може бути використаний для одночасного друку разом із сцинтилятором за технологією FDM у якості аналогу тому, що було розроблено в розд. 4.2. При цьому світловідбиваючий філамент на основі РММА з одночасним додаванням TiO<sub>2</sub> та PTFE, показав дещо кращі результати при вимірюванні світлового виходу надрукованих сцинтиляційних матриць (див. розд. 5.8 та табл. 5.1), ніж філамент на основі РММА з додаванням лише TiO<sub>2</sub>.



Рисунок 4.29 – Спектри відбиття зразків відбивачів на основі РММА з додаванням 5 мас. % РТЕЕ та 10 мас. % ТіО<sub>2</sub> товщиною: 1,0 мм, 0,4 мм та 0,2 мм. Для порівняння наведено зразок на основі РС з 5 мас. % РТЕЕ та 10 мас. % ТіО<sub>2</sub> товщиною 0,2 мм



Рисунок 4.30 – Спектри пропускання зразків на основі РММА з додаванням 5 мас. % РТFE та 10 мас. % ТіО<sub>2</sub> товщиною: 1,0 мм, 0,4 мм та 0,2 мм. Для порівняння наведено зразок на основі РС з додаванням 5 мас. % РТFE та

10 мас. % ТіО2 товщиною 0,2 мм

Основа філаменту	Товщина, мм	R, %	Τ, %
PMMA	1,0	92,07	0,10
PMMA	0,4	90,53	3,69
PMMA	0,2	84,73	10,36
PC	0,2	83,35	3,60

Таблиця 4.12 – Коефіцієнти відбиття та пропускання зразків на основі РММА та PC з додаванням 5 мас. % PTFE та 10 мас. % TiO<sub>2</sub> (λ=420 нм)

Отримані світловідбиваючі філаменти на основі PC дозволяють виготовляти відбивачі методом 3D-друку при температурі екструзії від 265 °C до 295 °C з високими коефіцієнтами відбиття до 87% та низькими коефіцієнтами пропускання – від 0,35% до 6,1%, залежно від складу (товщина шару – 0,4 мм). Результати вимірювання RLO при застосуванні розробленого філаменту з комбінацією пігментів TiO<sub>2</sub> та PTFE у якості відбивача для сцинтиляційних елементів та сцинтиляційних матриць на основі PS наведено далі у розд. 5.2 та розд. 5.8, відповідно.

Розроблені філаменти також задовольняють вимогам відбивача для використання у 3D-друці за модифікованою технологією (див. розд. 5.5).

#### 4.4. Висновки до розділу 4

Розроблено світловідбиваючі філаменти з додаванням TiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, MgO та PTFE на основі таких полімерних сполучних середовищ як PMMA, PS, PC, ABS, HIPS, PES, PSU та PPSU. Найбільший коефіцієнт відбиття мають філаменти з додаванням від 15 мас. % до 30 мас. % TiO<sub>2</sub>, і PS та PMMA у якості сполучних середовищ. Коефіцієнти відбиття отриманих методом 3D друку зразків на  $\lambda_{max}$  люмінесценції ПС складає до 92,5%, що є на рівні комерційної світловідбиваючої фарби з TiO<sub>2</sub>.

Світловідбиваючі філаменти на основі полісульфонів в якості сполучного середовища з 15 мас. % ТіО<sub>2</sub>, мають покращені механічні властивостями при підвищених температурах, що дозволяє друкувати світловідбиваючі контейнери для подальшого їх заповнення сцинтиляційним матеріалом на основі PS методом лиття під тиском.

Світловідбиваючі філаменти на основі РС та РММА з додаванням від 5 мас. % до 15 мас. % ТіО<sub>2</sub>, від 1 мас. % до 10 мас. % дрібнодисперсного порошку РТFE та від 1 мас. % до 2 мас. % ДОФ, дозволяють методом 3D-друку формувати світловідбиваючі шари з коефіцієнтами відбиття до 92% та коефіцієнтами пропускання до 0,2% на  $\lambda_{max}$  люмінесценції ПС нм при товщині відбиваючого шару 1 мм. Ці філаменти забезпечують механічну та термічну стійкість відбивача, що дозволяє використовувати їх при виготовленні сцинтиляційних елементів на основі РЅ методом 3D-друку.

Розроблені світловідбиваючі філаменти можуть бути використані для оптичної ізоляції сцинтиляційних елементів у дрібносегментованому сцинтиляторі, а також для друку світловідбиваючих матриць-контейнерів для будь-яких інших типів сцинтиляторів.

Головні висновки, отримані в розділі 4, опубліковані в роботах [2]–[5], [7], [10]–[23].

## РОЗДІЛ 5. ЗД-ДРУК ДРІБНОСЕГМЕНТОВАНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Даний розділ присвячено впровадженню 3D-друку в технологію виготовлення ПС на основі PS разом із відбивачем, зокрема у вигляді дрібносегментованих сцинтиляторів. 3D-друк дає можливість застосовувати нові автоматизовані процеси для спрощення технології виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів, а також значно скоротити час виготовлення і собівартість продукції.

Для досліджень використовували розроблені у попередніх розділах сцинтиляційний та світловідбиваючі філаменти.

# 5.1. Розробка способу виготовлення дрібносегментованих детекторів із полістиролу, отриманого методом полімеризації у масі

Виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів є досить складним з огляду на багатостадійність виробництва та складнощі при збиранні окремих сцинтиляційних елементів в єдиний детектор. Даний розділ присвячено спрощенню методики виготовлення дрібносегментованих детекторів за рахунок виготовлення суцільного блоку, що складається з кубиків ПС на основі PS, з'єднаних між собою відбивачем на основі епоксидної смоли з додаванням TiO<sub>2</sub>. Підготовка сировини, методика полімеризації у масі, отримання ПС на основі PS з покращеними оптичними характеристиками та виготовлення пластин-заготовок для подальшого використання у створенні прототипів дрібносегментованих сцинтиляторів детально описана в роботі [128].

Було виготовлено дві конфігурації прототипів дрібносегментованих детекторів. Перша конфігурація представляє собою об'єм сцинтилятора з оптично ізольованих кубиків 14×14×3 (усього 588), склеєних в єдиний суцільний блок, де кожен кубик має ребро довжиною 10 мм (рис. 5.1).



Рисунок 5.1 – Фотографії матриці оптично ізольованих кубиків: (а) пластиназаготовка з канавками шириною 1 мм і глибиною 11 мм; (б) заливка світловідбиваючої епоксидної смоли у канавки між кубиками; (в) склеювання трьох шарів матриць ізольованих кубиків між собою; (г) виготовлений сцинтилятор з оптично ізольованих кубиків 14×14×3 шт (всього 588 шт), склеєних в єдиний суцільний блок

В процесі виробництва готуються три шари ПС на основі PS розміром 153 мм× 153 мм × 14 мм. Спочатку пластина-заготовка вказаного розміру обробляється на верстаті з числовим програмним управлінням (ЧПУ), при цьому створюються канавки шириною 1 мм і глибиною 11 мм для визначення матриці кубиків. На цьому етапі всі елементи займають своє положення і мають спільний шар матеріалу товщиною 3 мм. Проміжки між кубиками заповнюються білою світловідбиваючою епоксидною смолою, яка одночасно забезпечує механічну міцність, жорсткість матриці, а також оптичну ізоляцію. Після затвердіння смоли шари шліфують до товщини 10 мм, видаляючи спільний шар матеріалу та нерівності з протилежної сторони і кубики ізолюються один від одного відбивачем. Після цього три шари склеюють між собою, використовуючи ту ж саму епоксидну смолу з витримкою товщини 1 мм і одержують матрицю оптично ізольованих кубиків, склеєних разом (рис. 5.1). Зрештою, зовнішню поверхню можна також відполірувати та покрити світловідбиваючою фарбою.

Описана процедура надає можливість створювати великі дрібносегментовані сцинтилятори, що містять до кількох тисяч елементів, об'єднаних в один жорсткий блок. Проте просвердлити отвори для WLS волокон довжиною кілька сантиметрів і Ø 1,5 мм дуже важко.

Інша конфігурація прототипу дрібносегментованого сцинтилятора представляє собою конструкцію, яка складається з п'яти окремих шарів склеєних кубиків, що виключає необхідність свердлити довгі отвори.

Перший етап виготовлення прототипу є подібним до виготовлення зразку першої конфігурації: готуються п'ять шарів ПС на основі PS розміром 54 мм× 54 мм × 14 мм і формуються матриці оптично ізольованих кубиків. Після шліфовки шарів до товщини 10 мм їх обробляють на станку з на ЧПУ для формування канавок під WLS волокна у двох перпендикулярних площинах, а потім свердляться отвори для створення третьої площини розміщення WLS волокон. Таким чином, в кожному оптично-ізольованому об'ємі є місця для розміщення WLS волокон у трьох площинах: через дві горизонтальні квадратні канавки розміром 1,5 мм х 1,6 мм і вертикальний отвір Ø 1,5 мм (рис. 5.2).



Рисунок 5.2 – Шар склеєних кубиків 5×5. Розмір канавок: 1,6 мм (ширина) × 1,5 (глибина) мм

Між шарами були розміщені білі листи Туvek для оптичної ізоляції горизонтальних WLS волокон (рис. 5.3, а).



Рисунок 5.3 – (а) – стопка з п'яти шарів склеєних кубиків, перемежованих листами Tyvek; (б) оснащення для вимірювання сцинтиляційної ефективності виготовленого прототипу дрібносегментованого сцинтилятора

Для захоплення сцинтиляційного світла, зсуву його до зеленої смуги та передачі до MPPC використовували WLS волокна з одношаровою оболонкою Kuraray Y11 діаметром 1 мм. WLS волокна мали довжину приблизно 5 см, тому ослаблення світла при передачі незначне. Для вимірювання світлового виходу використовували MPPC Hamamatsu S13360-1350CS з ефективністю фотодетектування 40% [129].

Світловий вихіл отриманого прототипу дрібносегментованого сцинтилятору, а також оптичні перехресні перешкоди між кубиками вимірювали, використовуючи вертикальні космічні мюони (див. розд. 2.5). Світловий вихід було визначено як 50 р.е. для мінімальної іонізуючої частинки, що проходить 10 мм, і є аналогічним світловому виходу сцинтиляційних детекторів, ЩО використовуються нейтринних В експериментах [2], [9]. Перехресні перешкоди становлять менше 2%.

Запропонована методика значно спрощує процес виготовлення дрібносегментованого сцинтилятора, її можна легко масштабувати до шарів більших розмірів, адже розмір шару склеєних кубиків обмежується лише розміром початкового об'єму сцинтилятора та потужністю верстата з ЧПУ. Отриманий прототип дрібносегментованого сцинтилятору використовували, як еталонний зразок порівняння (див. розд. 5.3 та розд. 5.7).

Однак такий метод неможливо застосувати для виробництва єдиного тривимірного об'єму ПС-кубиків, а тільки для двомірних шарів, виробництво яких також буде досить трудомістким для великомасштабних застосувань. Тим не менш, отриманий прототип дрібносегментованого сцинтилятору використовували, як еталонний зразок для подальших досліджень (див. розд. 5.3 та розд. 5.7).

Наведені вище міркування вимагають розробку нового виробничого процесу, який дозволяє легко виробляти кілька тисяч оптично ізольованих кубиків PS в єдиному блоці детектора.

Найкраще рішення полягало б у виробничій техніці, яка виготовляє всі окремі ПС об'єкти бажаної геометричної форми, уже зібрані, утворюючи єдиний сцинтиляційний блок і в той же час зберігає всі якісні характеристики, Така конструкція буде механічно міцнішою, ніж кілька мільйонів окремих кубиків. Цього потенційно можна досягти за допомогою 3D-друку. Саме розробці методики виготовлення єдиного блоку дрібносегментованого сцинтилятору методом 3D-друку присвячено наступні розділи.

#### 5.2. Одночасний 3D-друк сцинтилятору та світловідбивача

Щоб досягти кінцевої мети 3D-друку – єдиного блоку дрібносегментованого сцинтилятора, який складається з багатьох оптично ізольованих кубиків, було відпрацьовано одночасний 3D-друк ПС та оптичного відбивача для виготовлення одного сцинтиляційного елементу.

Були надруковані зразки ПС розміром 10 мм× 10 мм × 10 мм з відбивачем товщиною 1 мм з усіх сторін, крім нижньої поверхні ПС, що контактує при 3D-друці із скляною робочою поверхнею 3D-принтеру для подальшого з'єднання з фотодетектором. Схематично процес друку зображено на рис. 5.4.



Рисунок 5.4 – Схематичне зображення 3D-друку сцинтиляційного елемента двома екструдерами: блакитним кольором зображені шари, що формуються сцинтиляційним філаментом; білий колір показує шари, що формуються світловідбиваючим філаментом

Як було описано у розд. 4.2, відбивачі на основі PS та PMMA мають близьку світловідбиваючу здатність з коефіцієнтами відбиття близько 91-92%, але з точки зору одночасного 3D-друку разом із сцинтиляційним філаментом, вони мають дуже велику різницю.

При 3D-друці зразку світловідбиваючим філаментом на основі PS, матеріали сцинтилятора і відбивача змішуються між собою, як показано на рис. 5.5, а. Це пов'язано з тим, що і сцинтилятор і відбивач мають однакову полімерну основу, а, відповідно, однакову температуру плавлення і високу спорідненість. Проблема змішування матеріалів майже зникає при використанні філаменту відбивача на основі РММА, який має температуру друку приблизно на 30 °C вище, ніж PS. Крім цього, значно покращується геометрична форма зразка (рис. 5.5, б).

Для вивчення об'єму надрукованого зразка з відбивачем на основі РММА, його верхня частина з відбивачем була зрізана і поверхня відполірована. З рис. 5.6 видно, що сцинтилятор має таку саму внутрішню структуру з включеннями маленьких бульбашок, як при 3D-друці ПС без відбивача (див. розд. 3.2). При цьому змішування матеріалів відбивача та сцинтилятора не спостерігається.



Рисунок 5.5 – Кубики ПС розміром 10 мм× 10 мм × 10 мм з відбивачами товщиною 1 мм на основі: (a) – PS; (б) – РММА. Верхні поверхні кубиків були шліфовані та поліровані



Рисунок 5.6 – Кубик ПС розміром 10 мм× 10 мм × 10 мм з відбивачем товщиною 1 мм на основі РММА. Нижня поверхня кубику була зрізана та відполірована для вивчення внутрішньої структури

Був виміряний RLO зразку при опроміненні джерелом випромінювання <sup>137</sup>Cs, амплітудні спектри наведено на рис. 5.7. RLO зразку з відбивачем на основі РММА становить 95% відносно еталону такої ж геометричної форми, виготовленим методом екструзії та покритим шаром світловідбиваючої фарби, товщиною 0,1 мм.



Рисунок 5.7 – Спектри амплітуд імпульсів сцинтиляцій зразків ПС на основі PS, отримані при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs: 1 – зразок отриманий за технологією екструзії; 2 – зразок отриманий методом 3D-друку

З використанням розроблених філаментів в рамках колаборації ЗDET був надрукований масив сцинтиляційних елементів, відокремлених один від одного відбивачем (рис. 5.8). Було показано, що змінювати прозорість ПС можна за рахунок налаштувань 3D-друку, як вже було продемонстровано у розд. 3.2.



Рисунок 5.8 – Надрукований масив сцинтиляційних елементів, відокремлених один від одного відбивачем (надруковано в ETHz)

Наступним кроком на шляху до 3D-друку дрібносегментованого сцинтилятора є формування отворів під WLS волокно. Оскільки для 3D-друку прозорих об'єктів за технологією FDM необхідно збільшувати витрати матеріалу принаймні на 10%, що спотворює їх геометрію. Таким чином, необхідно створювати модель для друку таким чином, щоб врахувати збільшення витрат матеріалу. Діаметр WLS волокна, що використовується в цій роботі, складає 1,2 мм. Було створено модель з трьома взаємно ортогональними отворами Ø 1,5 мм по осям X та Z. Надрукований зразок за цією моделлю мав отвори Ø 1,3 мм по осі X та Y, і 1,0 мм по осі Z. Різні коефіцієнти деформації геометрії по горизонталі (осі X та Y) та по вертикалі (ось Z) обумовлені ходом сопла, яке «розтягує» надлишки матеріалу по осям X та Y. Щоб надрукувати отвір Ø 1,3 мм по осі X, в моделі необхідно було задати діаметр отвору 1,8 мм. Таким чином було надруковано зразок з отворами для WLS волокна, представлений на рис. 5.9, б.



Рисунок 5.9 – (а) – сцинтиляційний елемент, надрукований на 30% для демонстрації об'єму; (б) – повністю надрукований сцинтиляційний елемент з

трьома взаємно ортогональними отворами під WLS волокно

Також було надруковано зразок ПС з відбиваючим філаментом на основі PC з додаванням 10 мас. % PTFE і 5 мас. % TiO<sub>2</sub> (див. розд. 4.3.2). При цьому розмір сцинтилятора складав 10 мм× 10 мм × 10 мм, а товщина відбивача — 0,4 мм з усіх боків, крім вихідного вікна для контакту з ФЕП. Для порівняння використовувався надрукований зразок з таким же розміром сцинтилятора, але з відбивачем товщиною 1 мм, надрукованим з філаменту Nanovia. Результати вимірювання RLO показані на рис. 5.10.

RLO зразка з розробленим світловідбиваючим філаментом на основі PC з додаванням PTFE і TiO2 на 10% перевищує світловий вихід зразку з філаментом PC+PTFE від Nanovia. Імовірно, це пов'язано з умовами світлового збору за рахунок вищого коефіцієнту відбиття та нижчого коефіцієнту пропускання у розробленого філаменту. Крім того, тонший шар відбивача потенційно може підвищити загальну ефективність у складі дрібносегментованих сцинтиляторів.



Рисунок 5.10 – Спектри амплітуд імпульсів сцинтиляцій при опроміненні джерелом <sup>137</sup>Cs 3D-друкованих зразків ПС на основі PS з різними відбивачами: 1 – відбивач товщиною 0,4 мм, надрукований розробленим філаментом PC+10 мас. % PTFE+5 мас. % TiO<sub>2</sub>; 2 – відбивач товщиною 1 мм, надрукований філаментом PC+PTFE від Nanovia

### 5.3. Виготовлення сцинтиляційної матриці та дослідження відносного світлового виходу

Перша 3D-друкована сцинтиляційна матриця представляє собою шар із кубиків ПС 3 шт × 3 шт × 1 шт розміром кожного кубика 10 мм × 10 мм × 10 мм на основі РММА з додаванням 15 мас. % ТіО<sub>2</sub>, оптично ізольованих один від одного відбивачем товщиною 1 мм.

На 5.11 представлено виготовлену сцинтиляційну матрицю. Геометрична точність виявилася прийнятною для внутрішньої частини матриці, в межах якої допуск форми кубика становив ~0,5 мм, тоді як зовнішня частина матриці не має ідеальної прямокутної форми. Це, головним чином, пов'язано з тим, що матеріал сцинтилятора потрібно розплавити для досягнення необхідної прозорості, а зовнішня частина не обмежена механічно, щоб зберегти структурну точність матриці. Однак цю проблему можна вирішити або

шляхом пост-обробки зовнішньої поверхні, або при використанні світловідбиваючого філаменту на основі полімеру з вищою температурою плавлення, наприклад PC або полісульфонів (див. розд. 4.3).



Рисунок 5.11 – 3D-друкована сцинтиляційна матриця ПС кубиків 3 шт × 3 шт × 1 шт після обрізки та полірування нижньої частини

Як і в попередньому розділі, у зразка було зрізано та відполіровано нижню частину (рис. 5.11, б) для дослідження структури об'єму, в якому присутні залишки відбивача, оскільки екструдер не міг рухатися вгору та вниз перед зміною матеріалу. Це можна виправити після подальшого налаштування 3D-друку, наприклад ввести в програму друку опускання та піднімання робочої платформи при переході від одного екструдера до іншого. На рис. 5.11, а, один кубик матриці опромінено УФ світлом, в цьому кубику помітне характерне для ПС на основі PS синє світіння, при цьому сусідні кубики залишаються темними, що свідчить про відсутність перетікання світла між кубиками.

Вимірювання світлового виходу та однорідності світлового виходу в кубиках сцинтиляційної матриці проводили на базі ЦЕРН. Сцинтиляційне світло було зібрано шляхом підключення MPPC Hamamatsu S13360-1350CS безпосередньо до кожного сцинтиляційного кубика матриці (рис. 5.12). Для забезпечення необхідної світлонепроникності використовувався надрукований на 3D-принтері темний ящик. Шматок м'якої чорної піни був розміщений під кожним MPPC, щоб притиснути його до кубика, з метою покращення зв'язку із сцинтилятором. Тефлонові листи були розміщені під і над шаром матриці, на стороні SiPM були зроблені отвори на тефлоновому аркуші, що дозволило з'єднати SiPM із сцинтиляційними кубиками. Два шари сцинтиляційних матриць із склеєних кубиків, отриманих методом полімеризації у масі (див. розд. 5.1), додатково використовувалися для відбору вертикальних мюонів.

Середній світловий вихід від космічних мюонів показано на рис. 5.13, а. Встановлено, що світловий вихід є практично однаковим для різних кубиків. Приблизно 45 р.е. записуються МРРС в кожному кубику. Отримана сцинтиляційна матриця показала низькі перехресні перешкоди від кубика до кубика, менше 1,5% (рис. 5.13, б).



Рисунок 5.12 – Налаштування, що використовуються для вибраних вертикальних мюонів та оцінки продуктивності надрукованої сцинтиляційної матриці



Рисунок 5.13 – (а) – Середній світловий вихід, отриманий шляхом опромінення дев'яти кубиків надрукованої матриці космічними мюонами; (б) – перехресні перешкоди між сусідніми кубиками при отриманні космічних даних

## 5.4. Формування сцинтиляційної матриці з отворами для спектрозміщуючого волокна

Наступним кроком до 3D-друку дрібносегментованих сцинтиляторів є виготовлення сцинтиляційної матриці для зчитування за допомогою WLS волокна.

Було створено цифрову 3D-модель сцинтиляційної матриці кубиків 5 шт  $\times$  5 шт  $\times$  1 шт. Така модель складається з двох частин: перша – кубічні сцинтиляційні елементи розміром 10 мм  $\times$  10 мм  $\times$  10 мм (рис. 5.14, а), друга – відбивач товщиною 1 мм, який розташований між кубиками та з зовнішніх сторін матриці (рис. 5.14, б). В кожному кубику з відбивачем та у зовнішніх шарах відбивача є отвори Ø 2 мм для волокна WLS, в нижній частині по зовнішньому периметру відбивача є додатковий шар шириною 5 мм та товщиною 0,4 мм для покращення адгезії між сцинтиляційною матрицею, що друкується, та робочою платформою за рахунок збільшення контактної поверхні. Вказані частини поєднуються в єдину 3D-модель матриці в програмі CreatWare та під час друку.



Рисунок 5.14 – Цифрова модель елементів конструкції сцинтиляційної матриці: кубічних сцинтиляційних елементів (а) та оболонки відбивача (б)

Для сцинтиляційного матеріалу на основі PS було задано температуру друку 230 °C, а для світловідбиваючого на основі PMMA з 15 мас. % TiO<sub>2</sub> – 270 °C, температура робочої платформи складала 110 °C, швидкість друку 30 мм/с, товщина шару 0,2 мм. Друк сцинтиляційної матриці тривав близько 3-х годин, отвори під волокно WLS сформовані автоматично згідно з запрограмованою моделлю.

Отримана сцинтиляційна матриця наведена рис. 5.15. Порівняно із світловідбиваючим філаментом на основі PS, філамент на основі більш тугоплавкого РММА дозволяє під час 3D-друку створити каркасну основу і сформувати більш точну геометричну форму згідно з заданою моделлю (див. розд. 5.2). При цьому для додаткової армуючої функції та покращення геометричних допусків можуть бути використані філаменти на основі PC або полісульфонів (див. розд. 4.3).



Рисунок 5.15 – Сцинтиляційна матриця загальним розміром 56 мм × 56 мм × 12 мм зі сцинтиляційними елементами на основі PS та відбивачем на основі PMMA з 15 мас. % ТіO<sub>2</sub> товщиною 1 мм

Таким чином, продемонстровано можливість 3D-друку сцинтиляційної матриці з отворами під WLS волокно, що є першим кроком до створення дрібносегментованих сцинтиляторів. Розмір матриці обмежується лише розміром робочої платформи 3D-принтеру. Крім того, отримані матриці можна складати одну з іншою і створювати детектори будь-якого розміру. Описана сцинтиляційна матриця захищена патентом на корисну модель №151781, G01T 1/20 (2006.01) [7]. Виготовлення матриці за допомогою 3D-друку дозволяє зменшити кількість операцій, уникнути використання опорних конструкцій. Можливість одночасно виготовляти сцинтиляційні елементи та відбивач дозволяє в межах одного процесу 3D-друку створювати складні об'єкти за один виробничий цикл.

### 5.5. Модифікація технології 3D-друку філаментом для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів

Щоб збільшити швидкість виготовлення і точність геометричних допусків, а також покращити прозорість сцинтилятору в рамках колаборації 3DET для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів було розроблено комплексну модифіковану технологію 3D-друку філаментом. Вона поєднує геометричну свободу виробництва стандартної технології FDM зі швидкістю виробництва та високою щільністю деталей методом лиття під тиском.



Рисунок 5.16 – 3D-друк філаментом за модифікованою технологією

3D-друк за модифікованою технологією зображено на рис. 5.16, а, б концептуально (вгорі) і з фактичною демонстрацією (внизу). Спочатку на стандартному 3D-принтері, що працює за технологією FDM, друкуються світловідбиваючі стінки, шоб світловідбиваючий отримати каркас (рис. 5.16, а), потім через уже надруковані на 3D-принтері отвори каркасу вводяться металеві стрижні. Після цього порожнина світловідбиваючого каркасу заповнюється матеріалом сцинтиляційного філаменту шляхом його розплавлення і швидкого заливання через екструдер (рис. 5.16, б). Для наочності стінка відбивача має відкритий проміжок спереду, щоб показати потік розплавленого сцинтиляційного філаменту з екструдера у порожнину під час опромінення УФ світлом. Ці процеси можна повторювати до досягнення потрібного розміру дрібносегментованого сцинтилятору. Після завершення

3D-друку та охолодження до кімнатної температури металеві стрижні виймають і замість них розміщують WLS волокна. На рис. 5.16, в представлено фото виготовленого ПС з відбивачем на всіх шести гранях (зверху), та відкритий знизу та зверху для демонстрації внутрішньої прозорості заповненого об'єму сцинтилятору (знизу).

В ході роботи над створенням даної модифікованої технології 3D друку було помічено, що каркас, надрукований світловідбиваючим філаментом на основі РММА, певною мірою деформується під час введення PS в його порожнину (рис. 5.17).



Рисунок 5.17 – Фото вигину стінок світловідбиваючого каркасу на основі РММА при його заповненні сцинтиляційним філаментом

Це пов'язано з недостатньою термостійкістю відбивача, що призвело до вигину стінок під час заповнення розплавом сцинтиляційного філаменту. Варто зазначити, що пізніше були підібрані режими 3D-друку, які дозволили використовувати філамент на основі РММА в якості відбиваючого каркасу (див. розд. 5.8), але для створення перших сцинтиляційних матриць та для виготовлення першого дрібносегментованого сцинтилятору методом 3D-друку за модифікованою технологією було використано комерційні білі філаменти на основі PC з додаванням PTFE Nanovia [126] та Rosa3D [127], які мають вищу температуру друку та розм'якшення, ніж РММА. Дані філаменти зазвичай не використовуються як відбиваючий матеріал, але нами показано (розд. 5.7), що вони дають прийнятні результати при використанні для оптичної ізоляції сцинтиляційних елементів при збільшенні товщини стінки до 1,2 мм і більше. Проте зразки надруковані філаментами на основі РС та РТFE мають значно нижчу відбиваючу здатність, а також більше пропускання, що призводить до перехресних перешкод, або необхідності збільшувати товщину стінки відбивача (див. розд. 4.3). Подальше удосконалення світловідбиваючого філаменту дозволило отримати філаменти на основі РС з додаванням TiO<sub>2</sub> та дрібнодисперсного порошку PTFE, які одночасно мають високу термостійкість, високу відбиваючу здатність та низький рівень пропускання, і можуть бути застосовані для покращення сцинтиляційних властивостей дрібносегментованого сцинтилятора та зменшення перехресних перешкод (див. розд. 5.8).

Таким чином, заповнення порожнини світловідбиваючого каркасу сцинтиляційним філаментом методом лиття під тиском дозволило створювати прозорі ПС на основі PS з високим коефіцієнтом заповнення навколо металевих стрижнів, які залишають точно розташовані та щільно прилягаючі отвори для розміщення WLS волокон. Більш термостійкий світловідбиваючий матеріал на основі PC зберігає форму кубика під час заповнення порожнини сцинтиляційним філаментом (рис. 5.16).

# **5.6.** Виготовлення дрібносегментованого пластмасового сцинтиляційного детектора для відстеження і калориметрії елементарних частинок

У цьому розділі представлено першу демонстрацію адитивного виробництва дрібносегментованого сцинтилятора без будь-якої подальшої обробки. Прототип дрібносегментованого сцинтилятора «Суперкуб» було виготовлено за модифікованою технологією 3D-друку філаментом та випробувано для реєстрації космічних мюонів. Даний прототип складається з кубиків ПС 5 шт × 5 шт × 5 шт, кожен розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм, оптично ізольованих один від одного шаром відбивача. Кожен кубик містить

циліндричні отвори для розміщення волокон WLS по всьому детектору. Схематичне зображення прототипу представлено на рис. 5.18.



Рисунок 5.18 – Схематичне зображення прототипу дрібносегментованого сцинтилятора «Суперкуб»

У якості відбивача для даного прототипу використовували філамент Rosa3D [127]. При 3D-друці за технологією FDM вертикальні стінки створюються шляхом накладання ліній одна на іншу, тоді як горизонтальні стінки утворюються шляхом розміщення суміжних ліній на одній площині різні коефіцієнти Цe спричиняє заповнення, отже, різне друку. пропускання світла. Коефіцієнти пропускання для відбивачів однакової товщини, надрукованих філаментом Rosa3D при λ=420 нм, виміряні за монохроматичного джерела світла, склали 13% допомогою ДЛЯ горизонтальних і 18% для вертикальних стінок (рис. 5.19). Для того, щоб отримати рівномірне перетікання світла від кубика до кубика при горизонтальні стінки перехресних перешкодах, були виготовлені товщиною 1,2 мм, а вертикальні стінки – 1,5 мм.



Рисунок 5.19 – Пропускання зразків, надрукованих філаментом Rosa3D однакової товщини, але різної орієнтації друку: 1 – горизонтальні (верхня та нижня) стінки; 2 – вертикальні (бокові) стінки

Прототип детектора «Суперкуб» складається із 125 сцинтиляційних елементів, розташованих у конфігурації 5 шт × 5 шт × 5 шт, площею 59 мм × 59 мм та висотою 57,2 мм (рис. 5.18).

«Суперкуб» був виготовлений у двох поетапних процесах: виготовлення шару відбиваючого каркасу матриці за технологією FDM 5 шт × 5 шт × 1 шт та заповнення сцинтиляційним філаментом за модифікованою технологією. Ці два етапи виробництва чергувалися, щоб створити прототип дрібносегментованого сцинтилятора «Суперкуб» 5 шт × 5 шт × 5 шт кубиків.

Відбиваючий каркас матриці було надруковано при температурі сопла 280 °С, температурою робочої платформи 115 °С та температурою камери 55 °С для першого шару матриці та далі 75 °С протягом усього часу для покращення прозорості ПС. Висота одного шару складала 0,2 мм, швидкість друку – 2000 мм/хв, а охолодження було ввімкнене лише для шарів, які містили круглі отвори для забезпечення точної геометрії без використання опорної конструкції.

Перед формуванням ПС в отвори вставляли металеві стрижні, щоб створити круглі отвори для встановлення WLS волокон. Рідкий ПС формувався із сцинтиляційного філаменту при його вприскуванні через спеціальну насадку вертикальним рухом знизу вгору, створюючи одну краплю, звідки розплав поширювався до границь відбиваючого каркасу. У верхній частині підпружинена полірована пластина з нержавіючої сталі обмежувала розплав всередині порожнини (рис. 5.16, б). Пластина мала отвір для вільного переміщення насадки вгору та вниз, вентиляційні отвори для виходу повітря під час заповнення порожнин світловідбиваючого каркасу і увігнутий купол для тимчасового переповнення, що компенсувало подальшу усадку матеріалу. Верхня частина сцинтилятору була закрита верхнім шаром відбивача, а волокна WLS були вставлені через уже виготовлені отвори.

Виготовлений прототип детектору «Суперкуб» (рис. 5.20, б) не потребує постобробки або додаткових опірних конструкцій. Він був оснащений волокнами WLS, які уловлюють і спрямовують сцинтиляційне світло, створене зарядженими частинками, від сцинтиляційних кубиків до під'єднаних SiPM, які підраховують кількість фотонів.

Найбільшою перевагою модифікованої технології порівняно з FDM  $\epsilon$ можливість створення точних, щільно підігнаних отворів у всьому детекторі частинок для розміщення WLS волокон. Метод FDM створює отвори із рифленою поверхнею та великим геометричним допуском, що призводить до зменшення площі контакту WLS волокна із ПС.

Таким чином, вперше методом 3D-друку був виготовлений дрібносегментований сцинтилятор, здатний відстежувати елементарні частинки та вимірювати їх втрату енергії. Експериментальні випробування прототипу представлені у наступному розділі.



Рисунок 5.20 – (а) – «Суперкуб» при опроміненні УФ світлом без білого відбивача на верхній грані, щоб показати внутрішню структуру оптично ізольованих ПС кубиків, через які проходять WLS волокна; (б) – готовий «Суперкуб», виготовлений за допомогою модифікованої технології 3D-друку

### 5.7. Дослідження відносного світлового виходу надрукованого прототипу дрібносегментованого сцинтилятору

Прототип «Суперкуб» було оснащено п'ятдесятьма каналами зчитування, по двадцять п'ять на кожному зображенні, як показано на рис. 5.21. WLS волокна Kuraray Y11 [47] з подвійною оболонкою Ø 1 мм уздовж ортогональних напрямків X і Y дозволяють однозначно ідентифікувати кубики, перетнуті зарядженою частинкою. WLS волокна поглинають синє світло, вироблене ПС кубиком і ізотропно випромінюють фотони зеленої довжини хвилі. Різні показники заломлення зовнішньої оболонки допомагають захоплювати та спрямовувати фотони до SiPM, завдяки довжині ослаблення понад 4 метри.

МРРС Нататаtsu S13360-1325CS з ефективністю фотодетектування 25% [129] були з'єднані з окремими WLS волокнами на одному з двох кінців. Робоча напруга була встановлена на рекомендовану постачальником для кожного MPPC. З'єднання було забезпечено чорними 3D-друкованими оптичними роз'ємами та покращено шляхом фіксації WLS волокна за допомогою оптичного клею EJ-500 [130] і проштовхування МРРС до полірованого кінця волокна за допомогою м'якої чорної піни, що діє, як пружина.



Рисунок 5.21 – Прототип «Суперкуб», оснащений WLS волокнами та SiPM

Аналоговий сигнал заряду кожного МРРС збирається за допомогою мікрокоаксіальних кабелів і зчитується однією платою САЕN FERS DT5202 (FE) [131], яка використовується для оцифрування сигналу. Значення заряду, що відповідає найвищому піку сигналу кожного незалежного каналу, вимірюється та перетворюється в одиниці АЦП. Потім на основі виміряної кількості блоків АЦП обчислюється кількість р.е., тобто первинних електронів, які виникли через фотоелектричний ефект фотонами, що потрапляють на активну область МРРС. Таке перетворення було отримано за допомогою великої вибірки даних, зібраних шляхом опромінення прототипу джерелом випромінювання <sup>90</sup>Sr. Дані можуть показати чітку багатопікову структуру, кожен з яких відповідає різній кількості р.е. Коефіцієнт посилення МРРС можна отримати, як відстань між сусідніми піками в одиницях АЦП/р.е. з підгонкою мультигаусового розподілу та положення перших трьох піків. Потім позиції піків були лінеаризовані для виділення підсилення та п'єдесталу. Вищеописану процедуру повторювали для кожного каналу.

виявлено, що різні коефіцієнти підсилення відносно рівномірні навколо 50 АЦП/р.е. Приклади виявлених космічних мюонів можна знайти на рис. 5.22.



Рисунок 5.22 – Події двох виявлених космічних мюонів, що перетинають «Суперкуб» зверху вниз із виявленими доріжками: (а) – діагональною; (б) – вертикальною

Продуктивність «Суперкуб», виготовленого за допомогою методу модифікованої 3D-друку, технології порівнювалася 3 еталоном сцинтиляційною матрицею із склеєних кубиків ПС, виготовлених методом полімеризації у масі (розд. 5.1). Вона складалась 3 одного шару 5 шт × 5 шт × 1 шт ПС оптично ізольованих кубиків розміром 10 мм  $\times$  10 мм  $\times$  10 мм, тобто, геометрія є аналогічною прототипу «Суперкуб», але є двовимірною. Так само, як і для «Суперкуб», сигнал кожного незалежного каналу еталонного зразка зчитувалися за допомогою WLS волокон Kuraray Y11 у поєднанні з тим самим типом МРРС, дотримуючись вищеописаної процедури. Еталонний прототип був розміщений на верхній частині «Суперкуб» і, зчитаний за допомогою плати CAEN FERS DT5202.

Як «Суперкуб», так і прототип, отриманий методом полімеризації у масі були охарактеризовані шляхом аналізу подій космічних мюонів, а також порівняння відповідного світлового потоку та перехресних перешкод; загалом дані збирали напротязі близько 63 годин. Типовими космічними подіями є мінімальні іонізуючі частинки, які перетинають прототип кожні кілька секунд з очікуваною втратою енергії в ПС приблизно 1,8 МеВ/см. Тривимірні треки (доріжки) були реконструйовані шар за шаром шляхом визначення координати ХҮ з каналом максимального світлового виходу в обох площинах. У кожному електронному каналі було застосовано поріг 500 АЦП, тобто близько 10 р.е. Після реконструкції доріжки було вибрано набір даних, що містить лише вертикальні доріжки, тобто перетинання еталонного прототипу та «Суперкуб» в одному стовпчику кубиків, щоб мати довжину треку частинок приблизно 1 см у кожному кубику ПС, отже, порівнянну енергію втрат.

На рис. 5.23, а, світловий вихід складає приблизно 29 р.е. на канал як для надрукованого «Суперкуб», так і для еталону, отриманого полімеризацією у масі. Перехресні перешкоди від кубика до кубика були отримані з коефіцієнту виходу світла між сусідніми каналами в межах одного шару, перпендикулярного до напрямку доріжки. Як показано на рис. 5.23, б, для «Суперкуб» перехресні перешкоди є більшими (близько 4%), але прийнятними для відстеження частинок і калориметричних вимірювань.

Таким чином, світлові перехресні перешкоди приблизно в чотири рази вищі, ніж у еталону, отриманого методом полімеризації у масі. Це спостерігається через коефіцієнт пропускання стінки на рівні 18%, надрукованої комерційним філаментом (розд. 4.3.1). Отже, слід було б очікувати приблизно на 20% нижчий загальний вихід світла, однак цього не спостерігалося. Відомо, що світловіддача ПСД може бути збільшена шляхом підвищення ефективності захоплення світла волокном WLS за рахунок зменшення повітряних проміжків, тобто збільшенням площі контакту між ПС і волокнами WLS, показники заломлення яких є подібними і, таким чином, забезпечують високий рівень передачі світла від сцинтиляційного матеріалу до волокна. Це можна отримати за допомогою оптичного мастила [132]–[134], яке важко однорідно ввести в довгі отвори малого діаметру. Використовуючи модифіковану технологію 3D-друку, в «Суперкуб» зроблено довгі отвори діаметром лише на 100 мкм більше, ніж волокна WLS, що обумовило велику поверхню контакту між кубиками ПС і волокнами WLS. Ймовірно, що це збільшує загальну світловіддачу та компенсує втрату світла через спостережувані перехресні перешкоди.



Рисунок 5.23 – Світловий вихід (а) і перехресні перешкоди між кубиками (б), виміряні від космічних частинок, що спускаються вниз, через: (1) – надрукований «Суперкуб»; 2 – еталон, виготовлений за допомогою методу полімеризації у масі (розд. 5.1)

Тим не менш, розроблені у розд. 4.3 світловідбиваючі філаменти, здатні значно зменшити перехресні перешкоди за рахунок нижчого пропускання та більш високого відбиття, внаслідок чого можна отримати більший світловий вихід у порівнянні з виготовленим прототипом (див. розд. 5.8).

Таким 3D-друку чином, методом вперше виготовлено дрібносегментований сцинтилятор. Цей детектор здатний як відстежувати частинки, так і вимірювати втрати енергії. Запропонований метод може бути впроваджено в експерименти у галузі фізики елементарних частинок. Зокрема, це може бути корисно у експериментах з нейтрино [2], [5]-[7], [9], [23], [44], [40]. [135]–[137], рахунок створення дуже за великих, але сцинтиляційних дрібносегментованих детекторів щоб отримати велику

вибірку детальних зображень взаємодії нейтрино. Крім того, розроблені в дозволять даній роботі технологічні прийоми побудувати легко високоефективні електромагнітні або адронні калориметри з дрібною сегментованістю, забезпечуючи аналіз потоку частинок з високою роздільною здатністю та відповідаючи вимогам майбутніх експериментів на колайдерах [4], [138]. 3D-друк може бути реалізований з різними типами філаментів, де відбивач може додатково включати матеріали із важчих ядер. Нарешті, геометрії дрібносегментованих сцинтиляторів великого об'єму, які стали можливими завдяки одночасному 3D-друку сцинтилятора та відбивача, ефективно швидкі нейтрони можуть дозволити виявляти 3 точним вимірюванням часу їхнього польоту завдяки короткому часу випромінювання ПС [42].

# 5.8. Дослідження відносного світлового виходу сцинтиляційних матриць з використанням комбінованих світловідбиваючих філаментів

Для підтвердження більшої ефективності розроблених у розд. 4 світловідбиваючих філаментів в порівнянні з комерційними філаментами на основі РС з додаванням PTFE Nanovia [126] та Rosa3D [127], за технологією було модифікованою 3D-друку виготовлено серію сцинтиляційних матриць 4 шт × 4 шт × 1 шт кубиків з різними складами відбивачів (див. табл. 5.1) на основі РС та РММА. У розд. 5.5 були описані складнощі, пов'язані з використанням світловідбиваючого філаменту на основі РММА через деформацію стінок при 3D-друці за модифікованою технологією. Подальші експерименти, проведені у ЕТНz [13] щодо налаштувань технологічних режимів В процесі 3D-друку, дозволили отримувати сцинтиляційні матриці з відбивачем на основі РММА без деформації стінок каркасу відбивача. Товщина відбивача у виготовлених сцинтиляційних матрицях складала 1 мм. Вимірювання світлового виходу, як і у попередньому розділі проводили з використанням WLS волокон Kuraray Y11, під'єднаних до MPPC Hamamatsu S13360-1325CS при опроміненні космічними мюонами. Для

порівняння також наведено результати вимірювань прототипу «Суперкуб», описаного у розд. 5.6 та розд. 5.7, з товщиною відбивача для горизонтальних стінок 1,2 мм і для вертикальних – 1,5 мм. Результати вимірювань RLO представнені на рис. 5.24 та рис. 5.25. Результати вимірювань перехресних перешкод представнені на рис. 5.26, рис. 5.27 та рис. 5.28.

Таблиця 5.1 – Результати вимірювань світлового виходу та перехресних перешкод надрукованих сцинтиляційних матриць з різними відбивачами

Branor	Світловий вихід,	Перехресні	
зразок	р.е. на канал	перешкоди, %	
Сцинтиляційна матриця №1	20.8	0,4	
(відбивач: РММА + 15 мас. % ТіО <sub>2</sub> )	29,8		
Сцинтиляційна матриця №2			
(відбивач: РММА + 10 мас. % ТіО <sub>2</sub> +	31,8	0,75	
5 мас. % PTFE)			
Сцинтиляційна матриця №3			
(відбивач: PC + 10 мас. % ТіО <sub>2</sub> + 5 мас. %	25,2	0,7	
PTFE)			
Сцинтиляційна матриця №4	26.2	2,5	
(відбивач: PC + PTFE Rosa3D)	20,5		
Прототип «Суперкуб»	20.1	4,2	
(відбивач: PC + PTFE Rosa3D)	29,1		

Найбільший світловий вихід 31,8 р.е. на канал отримано для сцинтиляційної матриці №2, відбивач якої виготовлено із світловідбиваючого філаменту на основі РММА з додаванням 10 мас. % ТіО<sub>2</sub> та 5 мас. % РТFE. Для порівняння, світловий вихід сцинтиляційної матриці №4, відбивач якої виготовлено із комерційного філаменту PC/PTFE Rosa3D, склав 26,3 р.е. на канал. При цьому перехресні перешкоди значно зменшено: до 0,75% для сцинтиляційної матриці №2 в порівнянні з 2,5% для сцинтиляційної матриці №4 з відбивачем з комерційного філаменту.



Рисунок 5.24 – Світловий вихід сцинтиляційних матриць з різними відбивачами: 1 – відбивач з розробленого філаменту РММА + 15 мас. % TiO<sub>2</sub>; 4 – відбивач з комерційного філаменту PC + PTFE Rosa3D



Рисунок 5.25 – Світловий вихід сцинтиляційних матриць з різними відбивачами: 2 – відбивач з розробленого філаменту РММА + 10 мас. % TiO<sub>2</sub> + 5 мас. % PTFE; 3 – відбивач з розробленого філаменту PC + 10 мас. % TiO<sub>2</sub> + 5 мас. % PTFE


Рисунок 5.26 – Перехресні перешкоди в сцинтиляційних матрицях з різними відбивачами: 1 – відбивач з розробленого філаменту РММА + 15 мас. % TiO<sub>2</sub>; 2 – відбивач з розробленого філаменту РММА + 10 мас. % TiO<sub>2</sub> + 5 мас. %

## PTFE



Рисунок 5.27 – Перехресні перешкоди в сцинтиляційних матрицях з різними відбивачами: 2 – відбивач з розробленого філаменту РММА + 10 мас. % TiO<sub>2</sub> + 5 мас. % PTFE; 3 – відбивач з розробленого філаменту PC + 10 мас. % TiO<sub>2</sub> + 5 мас. % PTFE



Рисунок 5.28 – Перехресні перешкоди в сцинтиляційних матрицях з різними відбивачами: 2 – відбивач з розробленого філаменту РММА + 10 мас. % TiO<sub>2</sub> + 5 мас. % PTFE; 4 – відбивач з комерційного філаменту PC + PTFE Rosa3D

RLO сцинтиляційної матриці №3 (з розробленим відбиваючим філаментом на основі PC з додаванням 10 мас. % TiO<sub>2</sub> та 5 мас. % PTFE) виявився приблизно на 4% нижче, ніж у сцинтиляційної матриці №4, але при цьому перехресні перешкоди складають < 1%, що має важливе значення для чіткого відстеження подій.

Таким чином, розроблені в роботі відбиваючі філаменти на основі PC та PMMA з додаванням TiO<sub>2</sub> та PTFE, значно зменшують перехресні перешкоди. Сцинтиляційна матриця з відбивачем на основі PMMA показала RLO на 20% вище, ніж матриця з відбивачем на основі PC. При цьому використання відбиваючого філаменту на основі PC доцільніше при виготовленні дрібносегментованих сцинтиляторів за модифікованою технологією 3D-друку завдяки більшій термостійкості при вприскуванні розплаву сцинтиляційного філаменту. Тому обидва типи філаментів можуть бути рекомендовані для виготовлення дрібносегментованих сцинтиляторів.

#### 5.9. Висновки до розділу 5

Продемонстровано можливість одночасного 3D-друку сцинтиляційним та світловідбиваючим матеріалами, що дозволяє створювати сцинтиляційні матриці та дрібносегментовані сцинтилятори у одному виробничому циклі без необхідності постобробки.

Методом 3D-друку за технологією FDM виготовлено сцинтиляційну 3 шт × 3 шт × 1 шт матрицю кубиків 3 використанням розробленого сцинтиляційного філаменту на основі PS та світловідбиваючого філаменту на основі РММА з додаванням 15 мас. % ТіО2. Дослідження відносного світлового виходу надрукованої сцинтиляційної матриці показало, що оптимізовані розроблені матеріали та режими друку дозволяють виготовляти багатоелементні автоматизовано сцинтилятори, які мають сцинтиляційну ефективність при опроміненні космічними мюонами на рівні еталону, виготовленому із кубиків ПС, отриманих методом полімеризації у масі, при цьому світлові перехресні перешкоди між сцинтиляційними елементами не перевищують 2%.

Розроблено модифікований метод 3D-друку, який передбачає виготовлення відбивача у виді контейнеру за технологією FDM та заповнення цього контейнеру розплавом сцинтиляційного філаменту аналогічно методу лиття під тиском. Модифікований метод дозволив створювати прозорі ПС на основі PS з високим коефіцієнтом заповнення без газових включень та об'ємних дефектів. Отвори для розміщення WLS волокон формуються в процесі 3D-друку навколо тимчасово розміщених у відбивачі металевих стрижнів.

Виготовлено прототип дрібносегментованого сцинтилятора «Суперкуб», представляє собою єдиний суцільний блок кубиків ПС який 3  $5 \text{ mt} \times 5 \text{ mt} \times 5 \text{ mt}$ ,  $10 \text{ MM} \times 10 \text{ MM} \times 10 \text{ MM}$ , кожен розміром оптично ізольованих один від одного шаром відбивача. Світловий вихід надрукованого прототипу складає 29 р.е. на канал, що відповідає еталону, виготовленому із кубиків ПС, отриманих методом полімеризації у масі. При цьому перехресні перешкоди між кубиками становлять близько 4,2%.

Використання розробленого світловідбиваючого філаменту на основі РММА з додаванням 10 мас. % TiO<sub>2</sub> та 5 мас. % РТFE дозволяє збільшити RLO на 20% за рахунок його вищого коефіцієнту відбиття та зменшити перехресні перешкоди на 1,75% за рахунок його нижчого коефіцієнту пропускання в порівнянні з використанням відбивача із комерційного філаменту PC/PTFE.

Результати і висновки, наведені у розділі 5, опубліковані в роботах [3], [5]–[7], [11]–[24].

#### ВИСНОВКИ

Отримані у даній роботі результати демонструють можливість створення за технологією 3D-друку пластмасових сцинтиляторів для детекторів фізики високих енергії, зокрема у вигляді дрібносегментованих сцинтиляторів.

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

1) Визначено оптимальний склад сцинтиляційного філаменту для 3D-друку, який містить: 2 мас. % р-ТР, 0,05 мас. % РОРОР, 5 мас. % дифенілу, 0,2 мас. % діоктилфталату та гранули оптично прозорого полістиролу – решта. Продемонстровано, що дифеніл та діоктилфталат, які використовуються у зазначених кількостях в якості пластифікаторів, зменшують мінімальний радіус вигину отриманого філаменту зі 120 мм до 65 мм, що дозволяє здійснювати 3D-друк пластмасових сцинтиляторів за технологією FDM без розтріскування філаменту в системі живлення 3D-принтеру. Показано, що використовуючи розроблений сцинтиляційний філамент, методом 3D-друку можливо отримувати зразки ПС із RLO на рівні зразків, отриманих за стандартними технологіями, а саме: 88% по відношенню до зразку, отриманого методом полімеризації у масі; 92,6% по відношенню до зразку, отриманого методом екструзії; і 100% по відношенню до зразку, отриманого методом спримувати зразків 10 мм × 10 мм).

2) Показано, що режими 3D-друку мають суттєвий вплив на прозорість та геометричну форму зразків. Визначено оптимальний режим 3D-друку оптично прозорих сцинтиляторів на основі полістиролу, який включає температуру друку від 220 °С до 230 °С, температуру робочої платформи від 100 °С до 110 °С, швидкість друку від 25 мм/с до 30 мм/с, висоту формованого шару 0,2 мм, щільність заповнення шару 100%, відсоток перекриття заповнення формованого шару від 10% до 15%, потік заповнення від 110% до 115%, діаметр сопла 0,4 мм та вимкнений обдув. Такі налаштування забезпечують можливість отримання прозорих зразків пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу методом 3D-друку з технічною

довжиною ослаблення до 20 см та сцинтиляційними характеристиками на рівні еталонних зразків, отриманих методами полімеризації у масі, екструзії та лиття під тиском при розмірі зразків 10 мм × 10 мм × 10 мм.

3) Розроблено світловідбиваючі філаменти на основі РС та РММА з додаванням від 5 мас. % до 10 мас. % ТіО<sub>2</sub>, від 5 мас. % до 15 мас. % дрібнодисперсного порошку РТFE та від 1 мас. % до 2 мас. % ДОФ, які 3D дозволяють методом друку формувати світловідбиваючі шари з коефіцієнтами відбиття до 92% та коефіцієнтами пропускання до 0,2% на довжині максимуму люмінесценції пластмасового сцинтилятору (420 нм) при товщині відбиваючого шару 1 мм. Ці філаменти забезпечують механічну та відбивача, що термічну стійкість дозволяє використовувати ïΧ при методом 3D-друку сцинтиляційних елементів виготовленні на основі полістиролу, оптичної ізоляції сцинтиляційних елементів для y дрібносегментованому сцинтиляторі, а також для 3D-друку світловідбиваючих контейнерів для будь-яких інших типів сцинтиляторів.

4) Використання розробленого світловідбиваючого філаменту на основі РММА з додаванням 10 мас. % TiO<sub>2</sub> та 5 мас. % PTFE дозволяє збільшити RLO на 20% за рахунок його вищого коефіцієнту відбиття та зменшити перехресні перешкоди на 1,75% за рахунок його нижчого коефіцієнту пропускання в порівнянні з використанням відбивача із комерційного філаменту PC/PTFE.

5) Продемонстровано можливість одночасного 3D-друку за технологією FDM сцинтиляційним та світловідбиваючим матеріалами, що дозволяє створювати сцинтиляційні матриці та дрібносегментовані сцинтилятори у одному виробничому циклі без необхідності постобробки. Виготовлено сцинтиляційну матрицю кубиків  $3 \text{ шт} \times 3 \text{ шт} \times 1 \text{ шт} 3$  використанням розробленого сцинтиляційного філаменту на основі PS та світловідбиваючого філаменту на основі PMMA з додаванням 15 мас. % ТіO<sub>2</sub>. Відносний світловий вихід у надрукованої сцинтиляційної матриці при опроміненні космічними мюонами є на рівні еталону, виготовленого із кубиків ПС, отриманих методом

полімеризації у масі, при цьому світлові перехресні перешкоди між сцинтиляційними елементами не перевищують 2%.

6) Розроблено модифікований метод 3D-друку, який передбачає виготовлення відбивача у виді контейнеру за технологією FDM та заповнення цього контейнеру розплавом сцинтиляційного філаменту аналогічно методу лиття під тиском. Модифікований метод дозволив створювати прозорі ПС на основі PS з високим коефіцієнтом заповнення без газових включень та об'ємних дефектів. Отвори для розміщення WLS волокон формуються в процесі 3D-друку навколо тимчасово розміщених у відбивачі металевих стрижнів.

7) Виготовлено прототип дрібносегментованого сцинтилятора «Суперкуб», який представляє собою єдиний суцільний блок з кубиків ПС 5 шт × 5 шт × 5 шт, кожен розміром 10 мм × 10 мм × 10 мм, оптично ізольованих один від одного шаром відбивача. Світловий вихід надрукованого прототипу складає 29 р.е. на канал, що відповідає еталону, виготовленому із кубиків ПС, отриманих методом полімеризації у масі. При цьому перехресні перешкоди між кубиками становлять близько 4,2%.

Дана робота дає можливість створити нові автоматизовані та економічно доцільні процеси виробництва сцинтиляційних детекторів, незалежно від розміру та складності геометрії.

Розроблені в дисертаційній роботі філаменти та технологічні підходи використовуються для виготовлення сцинтиляційних детекторів у роботі міжнародної колаборації 3DET, яка включає швейцарські установи CERN, ETH Zurich, HEIG-VD, а також Інститут Сцинтиляційних Матеріалів НАН України.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕЛЕЛ

1. M.G. Schorr and F.L. Torney. Solid Non-Crystalline Scintillation Phosphors, Phys. Rev. 80 (1950) 474.

2. P.-A. Amaudruz et al. The T2K fine-grained detectors, Nucl. Instrum. Meth. A 696, 1 (2012). DOI: 10.1016/j.nima.2012.08.020

3. C. Joram et al. LHCb Scintillating Fibre Tracker Engineering Design Review Report: Fibres, Mats and Modules, CERN-LHCb-PUB-2015-008 (2015).

4. V. Andreev et al. A high-granularity plastic scintillator tile hadronic calorimeter with APD readout for a linear collider detector, Nucl. Instrum. Meth. A 564 (2006) 144.

5. T2K collaboration. The T2K Experiment, Nucl. Instrum. Meth. A, 659, 106 (2011). DOI: 10.1016/j.nima.2011.06.067

6. L. Aliaga et al. Design, calibration, and performance of the MINERvA detector, Nucl. Instrum. Meth. A 743, 130 (2014). DOI: 10.1016/j.nima.2013.12.053

7. D. G. Michael et al. The magnetized steel and scintillator calorimeters of the MINOS experiment, Nucl. Instrum. Meth. A 596, 190 (2008), DOI: 10.1016/j.nima.2008.08.003

8. L. Munteanu et al. New method for an improved antineutrino energy reconstruction with charged-current interactions in next-generation detectors, Phys. Rev. D 101 (2020) 092003. DOI: 10.1103/PhysRevD.101.092003

9. Y. Abreu et al., Performance of a full scale prototype detector at the BR2 reactor for the SoLid experiment, JINST, 13(05):P05005, 2018. DOI 10.1088/1748-0221/13/05/P05005

10. V. Wong and A. Hernandez, Review of additive manufacturing, ISRN Mech. Eng., 2012:1–10, 2012.

11. The 3DET collaboration, https://threedet.web.cern.ch./node/2

12. CERN, the European Organization for Nuclear Research. https://home.cern/

13. ETHz. Ethz: Eidgenössische technische hochschule zürich, 2023. https://ethz.ch/ 14. HEIG-VD. Heig-vd: Haute ecole d'ingénierie et de gestion du canton de vaud, 2023, https://heig-vd.ch/

15. ISMA - Institute for Scintillation Materials, 2023, http: //isma.kharkov.ua/en/node/454

16. A. Artikov et al. Properties of the Ukraine polystyrene-based plastic scintillator UPS 923A. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 555, 2005, 125-131. DOI: 10.1016/j.nima.2005.09.021.

17. V.A. Bashkirov et al. Development of proton computed tomography detectors for applications in hadron therapy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 809, 2016, Pages 120-129, ISSN 0168-9002, DOI:10.1016/j.nima.2015.07.066

18. V. Anghel et al. A plastic scintillator-based muon tomography system with an integrated muon spectrometer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 798, 2015, Pages 12-23, ISSN 0168-9002, DOI:10.1016/j.nima.2015.06.054.

19. M.Sc. Łukasz Kapłon. Synthesis and characterization of polystyrene scintillators and their application in positron emission tomography, PhD thesis, Cracow 2017.

20. C. Betancourt, A. Blondel et al. Application of large area SiPMs for the readout of a plastic scintillator based timing detector, JINST 12 (11), P11023. DOI: 10.1088/1748-0221/12/11/P11023

21. A. Korzenev et al. A 4pi time-of-flight detector for the ND280/T2K upgrade, JINST 17 (01), P01016. DOI: 10.1088/1748-0221/17/01/P01016

22. D. Allan et al. The electromagnetic calorimeter for the T2K near detector ND280 JINST 8, P10019. DOI: 10.1088/1748-0221/8/10/P10019

23. NOvA collaboration, First Measurement of Neutrino Oscillation Parameters using Neutrinos and Antineutrinos by NOvA, Phys. Rev. Lett. 123 (2019) 151803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.123.151803

24. Гринев, Б. В. Пластмассовые сцинтилляторы / Б. В. Гринев, В. Г. Сенчишин. - Харьков: Акта, 2003. - 324 с.: рис., табл. - Библиогр.: с. 291-314. - ISBN 966-7021-67-Х

25. T. F"orster, Annalen der Physik. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz (1948), 437, 55. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/andp.19484370105

26. J. B. Birks, IRE Transactions on Nuclear Science 7, 2 (1960).

27. J. B. Birks, in The Theory and Practice of Scintillation Counting, International Series of Monographs in Electronics and Instrumentation, edited by J. BIRKS (Pergamon, 1964) pp. 39–67.

28. C.A. Harper and E.M. Petrie, In Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia, John Wiley & Sons, New York U.S.A. (2003).

29. G. S. Atoian et al. Development of Shashlyk calorimeter for KOPIO, Nucl. Instrum. Meth. A 531, 467 (2004). DOI: 10.1016/j.nima.2004.05.094

30. R. Appel et al. A large acceptance, high-resolution detector for rare K+decay experiments, Nucl. Instrum. Meth. A 479, 349 (2002). DOI: 10.1016/S0168-9002(01)00906-8

31. J. Thevenin et al. Extruded polystyrene, a new scintillator, Nuclear Instruments and Methods 169, 53 (1980). DOI: doi.org/10.1016/0029-554X(80)90101-9

32. A. Pla-Dalmau, A. D. Bross, and K. L. Mellott. Low-cost extruded plastic scintillator, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 466, 482 (2001). DOI: 10.1016/S0168-9002(01)00177-2

33. Пластмасові сцинтилятори загального призначення виробництва Eljen Technology, https://eljentechnology.com/products/plastic-scintillators/ej-200ej-204-ej-208-ej-212 34. Пластмасові сцинтилятори загального призначення виробництваSaint-GobainCrystals, https://luxiumsolutions.com/radiation-detection-scintillators/plastic-scintillators/bc400-bc404-bc408-bc412-bc416

35. A. Blondel et al., A fully active fine grained detector with three readout views, 2018 JINST 13 P02006. DOI: 10.1088/1748-0221/13/02/P02006

36. O. Mineev et al. Beam test results of 3D fine-grained scintillator detector prototype for a T2K ND280 neutrino active target, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 923, 134–138 (2019). DOI: 10.1016/j.nima.2019.01.080

37. A. Blondel et al. The SuperFGD Prototype charged particle beam tests, JINST 15 (12), P12003 (2020). DOI: 10.1088/1748-0221/15/12/P12003

38. Y. Abreu et al. Optimisation of the scintillation light collection and uniformity for the SoLid experiment, JINST 13 (09), P09005. DOI: 10.1088/1748-0221/13/09/P09005

39. S. Manly, M. Kordosky On behalf of the DUNE Collaboration. Deep Underground Neutrino Experiment (DUNE) Near Detector Conceptual Design Report, Instruments 5, DOI: 10.3390/instruments5040031

40. Hyper-Kamiokande collaboration, Hyper-Kamiokande Design Report, DOI: 10.48550/arXiv.1805.04163

41. E. Wildner et al., The Opportunity Offered by the ESSnuSB Project to Exploit the Larger Leptonic CP-violation Signal at the Second Oscillation Maximum and the Requirements of This Project on the ESS Accelerator Complex, Adv. High Energy Phys. 2016 (2016) 8640493. DOI: 10.1155/2016/8640493

42. S. Gwon et al. Neutron detection and application with a novel 3Dprojection scintillator tracker in the future long-baseline neutrino oscillation experiments, Phys. Rev. D 107, 032012 (2023). DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevD.107.032012

43. A. Agarwal et al. Total Neutron Cross-section Measurement on CH with a Novel 3D-projection Scintillator Detector, Phys. Lett. B 840, 137843 (2023). DOI: 10.1016/j.physletb.2023.137843

44. K. Abe et al. T2K ND280 Upgrade – Technical Design Report. DOI: 10.48550/arXiv.1901.03750

45. S. Fedotov et al. Scintillator cubes for 3D neutrino detector SuperFGD, Phys. Conf. Ser. 2374, 012106 (2022). DOI 10.1088/1742-6596/2374/1/012106

46. DUNE collaboration, Long-baseline neutrino oscillation physics potential of the DUNE experiment, Eur. Phys. J. C 80 (2020) 978. DOI: 10.1140/epjc/s10052-020-08456-z

47. Kuraray catalogue - plastic scintillating fibers, https://www.kuraray.com/uploads/5a717515df6f5/PR0150\_psf01.pdf

48. Plastic Fiber. Scintillating and Light Transmitting. BCF-XL Series, https://luxiumsolutions.com/radiation-detection-scintillators/fibers

49. Saint-Gobain Group, Les Miroirs 18, avenue d'Alsace, 92400 Courbevoie, France, https://www.saint-gobain.com

50. Carsten Jaeschke, Development and characterization of segmented plastic scintillator neutrino detectors, Master's thesis, 2023.

51. F. Acerbi et al. Polysiloxane-based scintillators for shashlik calorimeters, Nucl. Instrum. Meth. A, Volume 956, 2020, 163379, DOI: 10.1016/j.nima.2019.163379

52. Scott M. Juds (1988). Photoelectric sensors and controls: selection and application. CRC Press. p. 29. ISBN 978-0-8247-7886-6.

53. Martin Janecek, Optical reflectance measurements for commonly used reflectors, IEEE Trans. Nucl. Sci. 55 (4) (2008).

54. Martin Janecek, Reflectivity spectra for commonly used reflectors, reflectivity spectra for commonly used reflectors, IEEE Trans. Nucl. Sci. 59 (3) (2012).

55. Po Hu et al. Development of gated fiber detectors for laser-induced strong electromagnetic pulse environments. Nuclear Science and Techniques, 2021, 32. DOI:10.1007/s41365-021-00898-8.

56. D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation, J. Mater. Sci. 46 (2011) 855-874. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0

57. Ali Taheri, Reza Gholipour-Peyvandi. The impact of wrapping method and reflector type on the performance of rod plastic scintillators, Measurement, 97, 2017, 100-110. DOI: 10.1016/j.measurement.2016.10.051.

58. A. Tarancón et al. Evaluation of a reflective coating for an organic scintillation detector, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 674, 2012, Pages 92-98, ISSN 0168-9002. DOI: 10.1016/j.nima.2012.01.048.

59. Yiyi Tao et al. Preparation and characterization of polymer matrix passive cooling materials with thermal insulation and solar reflection properties based on porous structure, Energy and Buildings, Volume 225, 2020, 110361, ISSN 0378-7788, DOI: 10.1016/j.enbuild.2020.110361.

60. A. Gonzalez-Montoro et al. Study of optical reflectors for a 100ps coincidence time resolution TOF-PET detector design. Biomed Phys Eng Express. 2021;7(6). DOI: 10.1088/2057-1976/ac240e

61. Xiangyu Li et al. Ultrawhite BaSO<sub>4</sub> Paints and Films for Remarkable Daytime Subambient Radiative Cooling. ACS Applied Materials & Interfaces 2021 13 (18), 21733-21739. DOI: 10.1021/acsami.1c02368

62. P. Das et al. Ultra-Emissive MgO-PVDF Polymer Nanocomposite Paint for Passive Daytime Radiative Cooling. Adv. Mater. Technol. 2023, 8, 2301174. DOI: 10.1002/admt.202301174

63. GwangHee Lee, Mi-Jin Jin, Kun-Jae Lee. Structural effects of crack-free PMMA/Silane/BaSO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> composite coating composed of bimodal particles via electrophoretic deposition on titanium substrate, Surface and Coatings Technology, Volume 408, 2021, 126788, ISSN 0257-8972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126788.

64. G. Carotenuto et al. Functional Polymeric Coatings for CsI(Tl) Scintillators, Coatings, 2021, 11, 1279. DOI: 10.3390/coatings11111279.

65. Ю.Д. Онуфрієв, дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, Технологія виробництва радіаційно-стійких

сцинтиляційних детекторів для фізичних експериментів, УДК539.1.074.3+620.179.155

66. М. В. Юрженко та ін. Словник-довідник зі зварювання та склеювання пластмас / Dictionary-Handbook on Welding and Glueing of Plastics / ред. Б. Є. Патон; IE3 HAHY. — Київ : Наук. думка, 2018. — 368 с.

67. G. A. Dosovitskiy et al. First 3D-printed complex inorganic polycrystalline scintillator, The Royal Society of Chemistry (2017). DOI: org/10.1039/c7ce00541e

68. FDM Technology, About Fused Deposition Modeling, http://www.stratasys.com/3d-printers/technologies/fdm-technology

69. M.P. Groover, Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems, John Wiley & Sons, New York U.S.A. (2013).

70. A. Bellini and S. Güçeri, Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modeling, Rapid Prototyp. J. **9** (2003) 252. ISSN: 1355-2546

71. What is Stereolithography 3D Printing? The pioneer of 3D printing technology, https://www.stratasys.com/en/guide-to-3d-printing/technologies-and-materials/stereolithography-technology/

72. What is Digital Light Processing (DLP), https://markforged.com/resources/learn/3d-printing-basics/3d-printingprocesses/what-is-digital-light-processing-dlp

73. Selective Laser Sintering (SLS), https://www.eos.info/en-us/about-us/what-we-do/sls

74. Selective Laser Melting (SLM 3D Printing) – The Ultimate Guide, https://all3dp.com/1/selective-laser-melting-guide/

75. Y. Mishnayot et al. Three-dimensional printing of scintillating materials, Rev. Sci. Instrum. 85 (2014) 085102. DOI: 10.1063/1.4891703

76. Dong Geon Kim et al. Performance of 3D Printing Plastic Scintillator by Applying OLED Wavelength Shifter, Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting Gyeongju, Korea, October 26-27, 2017 77. Jaebum Son et al. Improved 3D Printing Plastic Scintillator Fabrication, Journal of the Korean Physical Society, 2018, 73, 887-892. DOI: 10.3938/jkps.73.887.

78. S. Lee et al. Characterization of plastic scintillator fabricated by UV LED curing machine, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2019, 929. DOI: 10.1016/j.nima.2019.03.048.

79. Dong-Geon Kim et al. Performance of 3D printed plastic scintillators for gamma-ray detection, Nuclear Engineering and Technology, 2020, 52, 2910-2917. DOI: 10.1016/j.net.2020.05.030.

80. Dong-geon Kim et al. Characteristics of 3D Printed Plastic Scintillator. EPJ Web of Conferences 225, 01005 (2020), ANIMMA 2019. DOI: 10.1051/epjconf/202022501005

81. N. Lynch, T. Monajemi, J. Robar. Characterization of novel 3D printed plastic scintillation dosimeters, Biomedical Physics & Engineering Express, 2020, 6. DOI: 10.1088/2057-1976/aba880

82. Ł. Kapłon et al. Investigation of the light output of 3D-printed plastic scintillators for dosimetry applications, Radiation Measurements, Volume 158, 2022, 106864, ISSN 1350-4487, DOI: 10.1016/j.radmeas.2022.106864.

83. W. Chen. S. Kirihara, Y. Miyamoto. Fabrication of three-dimensional micro photonic crystals of resin-incorporating  $TiO_2$  particles and their terahertz wave properties, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 92-96. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01377.x

84. J. Guo, Y. Zeng, P. Li, J. Chen, Fine lattice structural titanium dioxide ceramic produced by DLP 3D printing, Ceram. Int. 45 (2019) 23007-23012. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.346

85. A. Malas et al. Fabrication of high permittivity resin composite for vat photopolymerization 3D printing: morphology, thermal, dynamic mechanical and dielectric properties, Materials 12 (2018) 3818. DOI: 10.3390/ma12233818

86. P. Sokolov et al. 3D printing of composite reflectors for enhanced light collection in scintillation detectors. Optical Materials, Volume 108, 2020, 110393, ISSN 0925-3467, DOI: 10.36227/techrxiv.15049911.v1.

87. G. Leuteritz, M. Held, R. Lachmayer. Selective Laser Melting of Reflective Optics, In: Heinrich, A. (eds) 3D Printing of Optical Components. Springer Series in Optical Sciences, 2021, vol 233. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-030-58960-8\_2

88. LightFab: Selective Laser Etching, Subtractive 3D Printing with Transparent Materials, https://3dprint.com/182364/lightfab-selective-laser-etching/

89. M. Rank et al. 3D Printing of Optics Based on Conventional Printing Technologies, In: Heinrich, A. (eds) 3D Printing of Optical Components. Springer Series in Optical Sciences, 2021, vol 233. Springer, Cham. 10.1007/978-3-030-58960-8\_3.

90. B. Stender et al. Industrial-Scale Fabrication of Optical Components Using High-Precision 3D Printing: Aspects-Applications-Perspectives, In: Heinrich, A. (eds) 3D Printing of Optical Components. Springer Series in Optical Sciences, 2021, vol 233. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-030-58960-8\_5

91. Tomer Gluck, FennecLabs, 3D Printing Transparent Parts Using FDM/FFF Printer, https://fenneclabs.net/index.php/2018/12/09/3d-printing-transparent-parts-using-fdm-fff-printer/

92. Y. Mohamdeen et al. Development of 3D printed drug-eluting contact lenses, The Journal of pharmacy and pharmacology, 2021, 74. DOI: 10.1093/jpp/rgab173.

93. 3D printing materials: Filaments and filament production, https://ultimaker.com/learn/3d-printing-materials-filaments-and-filament-production/

94. Brent A. Strong. Plastics Materials and Processing. 3rd edition: Pearson Publishing, 2005. 944 p. ISBN-10: 0131145584. ISBN-13: 978-0131145580

95. Salma Tarek Ghaly et al. Various waste polystyrene for useful membrane fabrication: Comparative experimental study, Materials Today: Proceedings, 2023, ISSN 2214-7853, DOI: 10.1016/j.matpr.2023.07.368.

96. E. H. Immergut, H. Mark. "Principles of Plasticization." (1965). DOI: 10.1021/BA-1965-0048.CH001

97. Classification of plasticizers, https://oxoplast.com/en/classification-of-plasticizers/

98. Шафа сушильна вакуумна CB-30, https://uoslab.com/sushylneobladnannia/vakuumni-shafy/vakuumnyj-sushilnyj-shkaf-sv-30

99. Hacoc 2HBP-5ДМ, https://xn--80adzi8aa.xn--j1amh/uk/nasosvakuumnyj-2nvr-5dm

100. Ваги Radwag PS 1000.R1 Precision Balance, https://radwag.com/en/ps-1000-r1-precision-balance,w1,COP,101-102-126-100

101. НастольнийекструдерNoztekProHT,https://noztek.com/product/noztek-pro/

102. Штангенциркуль Mitutoyo 500-181-30, https://tradecontrol.com.ua/mitutoyo-500-181-30

103. ДСТУ ISO 1519:2015 Фарби та лаки. Випробування на згин (навколо циліндричного стрижня) (ISO 1519:2011, IDT)

104. 3D-принтер Creatbot F430, THE PROFESSIONAL FLAGSHIP 3D PRINTER, https://www.creatbot.com/en/creatbot-f430.html

105. Ł. Kapłon, Comparative studies of plastic scintillator strips with high technical attenuation length for the total-body J-PET scanner, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 1051, 2023, 168186, ISSN 0168-9002. DOI:10.1016/j.nima.2023.168186

106. Autodesk, https://www.autodesk.com/

107. Програма слайсер CreatWare slicing software, https://www.creatbot.com/en/software.html

108. D.Jagadeesh et al. Preparation and Properties of Propylene Glycol Plasticized Wheat Protein Isolate Novel Green Films. Journal of Polymers and the Environment, 2013. DOI:10.1007/s10924-013-0572-4

109. M. Bowen et al. A new radiation-hard plastic scintillator, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 276, Issues 1–2, 1989, Pages 391-393, ISSN 0168-9002. DOI: 10.1016/0168-9002(89)90657-8.

110. HIPS Properties, https://fiberlogy.com/en/fiberlogy-filaments/filamenthips/

111. A. Cabrera et al. Neutrino physics with an opaque detector. Communications Physics. 4. 10.1038/s42005-021-00763-5.

112. R. Tayloe, H.O. Meyer, D.C. Cox, J. Doskow, A. Ferguson, T. Katori, M. Novak, D. Passmore, A large-volume detector capable of charged-particle tracking, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021, Volume 562, Issue 1, 2006, Pages 198-206, ISSN 0168-9002, DOI: 10.1016/j.nima.2006.03.023.

113. Плата CAEN, 32 Channel SiPM Readout Board for Cosmic Rays Veto BOXED, https://www.caen.it/products/dt5702/

114. J. Dixon et al. Evaluation of a Silicon <sup>90</sup>Sr Betavoltaic Power Source,
Sci. Rep. 6 (2016) 38182. DOI: 10.1038/srep38182

115. M. Sadeghia et al.  $MnO_2$  NPs-AgX zeolite composite as adsorbent for removal of strontium-90 ( $^{90}$ Sr) from water samples: Kinetics and thermodynamic reactions study, Mater. Chem. Phys. 197 (2017) 113. DOI:

10.1016/j.matchemphys.2017.05.033

116. Zhu Liu, What is Cherenkov Radiation, IAEA Office of Public Information and Communication, https://www.iaea.org/newscenter/news/what-is-cherenkov-radiation

117. C. Dalang et al. Scalar Čerenkov radiation from high-energy cosmic rays, Phys. Rev. D 105, 104058 – Published 26 May 2022. DOI: 10.1103/PhysRevD.105.104058

118. Jeffrey A. Jansen, The Madison Group, Yellowing of Polycarbonate, https://madisongroup.com/yellowing-of-

polycarbonate/#:~:text=Yellowing%20within%20polycarbonate%20occurs%20as,of %20the%20visible%20light%20spectrum.

119. Kent B. Abbås, Thermal degradation of bisphenol A polycarbonate, Polymer, Volume 21, Issue 8, 1980, Pages 936-940, ISSN 0032-3861, DOI: 10.1016/0032-3861(80)90251-7

120. Transmission Spectrum of 1.0 mm thick Microscopy Slide of mcs-PS-17, https://www.microfluidic-chipshop.com/microfluidics/materials-inmicrofluidics/polymers-in-microfluidics/ps/

121. Joram, C. (2009). Transmission curves of plexiglass (PMMA) and optical grease, https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137138889

122. Polycarbonate. Extruded, transparent plastic sheet, suited for building, construction, shop fitting, and transparent covers and windows of any kind, https://www.go-ttv.com/materials/polycarbonate/polycarbonate/

123. H. Rodríguez-Tobías et al. Effect of Zinc Oxide Nanoparticles Concentration on the Mechanical Properties and UV Protection of In Situ Synthesized ABS Based Nanocomposites. Macromolecular Symposia, 2013, 325-326. DOI:10.1002/masy.201200027.

124. N. Höflich, O. Pooth, Studies on fast neutron imaging with a pixelated stilbene scintillator detector, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 1040, 2022, 167211, ISSN 0168-9002, DOI: 10.1016/j.nima.2022.167211

125. T. Flohr et al. Basic principles and clinical potential of photon-counting detector CT, Chinese Journal of Academic Radiology, 3, 19–34 (2020). DOI: 10.1007/s42058-020-00029-z

126. Філамент Nanovia PC-PTFE, https://nanovia.tech/en/ ref/nanovia-pc-ptfe/

127. Філамент ROSA3D. PC + PTFE filament, https://rosa3d.pl/en/ portfolio-items/pc-ptfe/. Accessed: 04.07.2023.

128. С.М. Ковальчук, дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня доктора філософії, Створення пластмасових сцинтиляторів великих габаритів на основі полістиролу з однорідними оптичними властивостями, УДК 678.746.2:539.8.535.34

129. Оптичні датчики компанії Hamamatsu Photonics, https://www.hamamatsu.com

130.ОптичнийклейEJ-500,https://eljentechnology.com/products/accessories/ej-500

131. Плата CAEN FERS DT5202, https://www.caen.it/ products/dt5202/

132. A. M. Artikov et al. Increase in the light collection from a scintillation strip with a hole for the WLS fiber using filling materials of various types. Phys. Part. Nuclei Lett. 14, 139–143 (2017). DOI: 10.1134/S1547477117010058

133. A. Artikov et al. Light yield and radiation hardness studies of scintillator strips with a filler, Nucl. Instrum. Meth. A 930, 87 (2019). DOI: 10.1016/j.nima.2019.03.087

134. A. Artikov et al. Optimization of light yield by injecting an optical filler into the co-extruded hole of the plastic scintillation bar, JINST 11 (05), T05003. DOI: DOI 10.1088/1748-0221/11/05/T05003

135. M. Andriamirado et al. Improved Short-Baseline Neutrino Oscillation Search and Energy Spectrum Measurement with the PROSPECT Experiment at HFIR, Phys. Rev. D 103, 032001 (2021), DOI: 10.48550/arXiv.2006.11210

136. H. Almaz'an et al. Improved sterile neutrino constraints from the STEREO experiment with 179 days of reactor-on data, Phys. Rev. D 102, 052002 975 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevD.102.052002

137. Z. Atif et al. Search for sterile neutrino oscillations using RENO and NEOS data, Phys. Rev. D 105, L111101 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevD.105.L111101

138. J. Repond et al. Hadronic energy resolution of a combined high granularity scintillator calorimeter system, 2018 JINST 13 (12), P12022. DOI: 10.1088/1748-0221/13/12/P12022

### ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації

# <u>Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати</u> <u>дисертації:</u>

1. S. Berns, A. Boyarintsev, S. Hugon, U. Kose, D. Sgalaberna, A. De Roeck, A. Lebedynskiy, **T. Sibilieva**, P. Zhmurin. A novel polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturing // 2020 JINST 15 P10019, DOI:10.1088/1748-0221/15/10/P10019 (**Scopus, Q1**)

2. S. Berns, E. Boillat, A. Boyarintsev, A. Roeck, S. Dolan, A. Gendotti, B. Grynyov, S. Hugon, U. Kose, S. Kovalchuk, B. Li, A. Rubbia, **T. Sibilieva**, D. Sgalaberna, T. Weber, J. Wuthrich, X. Y. Zhao. Additive manufacturing of fine-granularity optically-isolated plastic scintillator elements // 2022 JINST 17 P10045, DOI:10.1088/1748-0221/17/10/P10045 (**Scopus, Q2**)

3. **T. Sibilieva**, A. Boyarintsev, A. Krech, M. Sibilyev, S. Minenko, N. Karavaeva, L. Zosimova and 3DET collaboration, Development of Reflective Filaments from Polycarbonate with PTFE and TiO<sub>2</sub> Additives for 3D Printing of Finely Segmented Plastic Scintillators. Functional Materials, 31, No.4 (2024), DOI:10.15407/fm31.04.646 (**Scopus, Q4**)

4. T. Weber, A. Boyarintsev, U. Kose, B. Li, D. Sgalaberna, **T. Sibilieva**, J. Wüthrich, S. Berns, E. Boillat, A. De Roeck, T. Dieminger, M. Franks, B. Grynyov, S. Hugon, C. Jaeschke, A. Rubbia, Additive manufacturing of a 3D-segmented plastic scintillator detector for tracking and calorimetry of elementary particles. Nature Commun Eng 4, 41 (2025), (**Scopus, Q1**). DOI:10.1038/s44172-025-00371-

# <u>Наукові праці, які додатково відображають наукові результати</u> дисертації:

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. Demonstrating a single-block 3D-segmented plastic-scintillator detector

for neutrino experiments // 2021 JINST 16 P12010, DOI:10.1088/1748-0221/16/12/P12010 (Scopus, Q2)

2. Сібілєва Т.Г., Бояринцев А.Ю., Гриньов Б.В., Непокупна Т.А., Сібілєв М.Л., Міненко С.С. Сцинтиляційна матриця для реєстрації іонізуючого випромінювання. Патент України на корисну модель №151781, G01T 1/20 (2006.01). Власник Інститут Сцинтиляційних Матеріалів НАН України. – Заявка № и 2021 07262, заявл. 15.12.2021, опубл. 14.09.2022, бюл. № 37.

3. A. Krech, M. Ayzatsky, S. Barsuk, O. Bezshyyko, A. Boyarintsev, Ya Boyarintseva, L. Burmistrov, A. Carbone, V. Chaumat, S. Cholak, Maarten van Dijk, T. Driuk, L. Golinka-Bezshyyko, G. Hull, V. Kushnir, S. Minenko, V. Mytrochenko, T. Nepokupnaya, S. Perezhogin, Veronique Puill, **T. Sibilieva**, Radiation resistant optical components for high energy physics detectors, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 1059, 2024, 168997, ISSN 0168-9002, DOI:10.1016/j.nima.2023.168997 (**Scopus, Q2**)

## Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **T.G. Sibilieva**, A.Yu. Boyarintsev, P.N. Zhmurin, D.A. Eliseev, L.A. Miroshnichenko, T.A. Nepokupnaya. 3d-printing of plastic scintillators // Міжнародна школа-семінар для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», 9 – 12 вересня, Харків, Україна. – 2019.

2. A. Boyarintsev, S. Berns, S. Hugon, U. Kose, O. Lebedynskiy, **T. Sibilieva**, D. Sgalaberna, P. Zhmurin. 3D printing as a new approach for polystyrene-based scintillator production // 2020 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 31 October – 7 November, 2020.

3. D. Sgalaberna, U. Kose, **T. Sibilieva**, A. Boyarintsev, T. Nepokupnaya, P. Zhmurin, S. Berns, S. Hugon, A. De Roeck, E. Boillat. Plastic scintillator

production involving Additive Manufacturing // EPS-HEP2021 conference, 26-30 July, 2021.

4. **T.G. Sibilieva**, A.Yu. Boyarintsev, T.A. Nepokupnaya, S.N. Kovalchuk. Reflection materials for 3d-printing of plastic scintillation elements // Міжнародна школа-семінар для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», 6 – 10 вересня, Харків, Україна. – 2021.

5. **T. Sibilieva**, A. Boyarintsev, B. Grinyov, A.Krech, T. Nepokupnaya, I.Nevliudov, I. Razumov-Fryziuk. 3D-printed scintillators with inorganic powders for X-ray imaging // OMEE-2021, 28 September – 2 October, 2021.

6. **T. Sibilieva**, A. Boyarintsev, B. Grinyov, T. Nepokupnaya, P. Zhmurin, S. Berns, S. Hugon, U. Kose, A. De Roeck, D. Sgalaberna. 3D-printed scintillators with inorganic powders for detection of ionizing radiation // 2021 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 16 – 23 October, 2021.

7. U.Kose for the **3DET R&D collaboration**. A novel polystyrene based plastic scintillator production process involving additive manufacturing // NuFact 2021, The 22nd International Workshop on Neutrinos from Accelerators, 6 - 11 September, 2021.

8. U.Kose for the **3DET R&D collaboration**. Polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturing // PANIC 2021, Particles and Nuclei International Conference, 5 – 10 September, 2021.

9. S.Dolan for the **3DET R&D collaboration**. A polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturing // Lepton Photon 2021, The 30th International Symposium on Lepton Photon Interactions at High Energies, 10 - 14 January, 2022.

10. Davide Sgalaberna for the **3DET R&D collaboration**. Plastic scintillator production involving Additive Manufacturing // 16th Vienna Conference on Instrumentation 2022, 21 – 25 February, 2022.

11. Сібілєва Т.Г. 3D-друк сцинтиляторів на основі порошків неорганічних кристалів // Конференція-конкурс молодих вчених НТК

"Інститут монокристалів" НАН України, 01 – 03 березня, Харків, Україна. – 2023.

12. Botao Li for the **3DET R&D collaboration**. Fully 3D-printed plastic scintillator particle detector prototype // EPS-HEP2023 conference, 21-25 August, 2023.

13. **T.Sibilieva.** 3D-printed scintillation detectors for HEP application // Meeting of Volodymyr ILCHENKO, Vice-Rector of Taras Shevchenko National University of Kyiv with the delegation of the European Organization for Nuclear Research (CERN) and representatives of Ukrainian and foreign educational and scientific institutions working in the field of nuclear research, 14 November, 2023.

14. Botao Li for the **3DET R&D collaboration**. Fully 3D-printed plastic scintillator particle detector prototype // CALOR2024 (Tsukuba, Japan), 20-24 May, 2024.

15. Davide Sgalaberna for the **3DET R&D collaboration**. Additive manufacturing of a 3D-segmented plastic scintillator detector for particle tracking and calorimetry // 42nd International Conference on High Energy Physics (ICHEP 2024), 17 - 24 July, Prague, 2024.

16. Umut Kose for the **3DET R&D collaboration**. Advances in Additive Manufacturing of 3D-Segmented Plastic Scintillator Detectors for Particle Tracking and Calorimetry // The 25th International Workshop on Neutrinos from Accelerators (NuFact 2024), 16 - 21 Sep, 2024.

17. **Г. Сібілєва**. 3D-друк прототипу дрібносегментованого сцинтилятору на основі полістиролу // Конференція-конкурс молодих вчених НТК "Інститут монокристалів" НАН України, 05 – 07 березня, Харків, Україна. – 2025.

### ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації

1. Міжнародна школа-семінар для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», Харків, Україна, 9-12 вересня, 2019, презентаційна доповідь.

2. 2020 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 31 October – 7 November, 2020, презентаційна доповідь.

3. EPS-HEP2021, The 2021 European Physical Society conference for high energy physics conference, 26-30 July, 2021, презентаційна доповідь.

4. Міжнародна школа-семінар для молодих вчених «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», Харків, Україна, 6-10 вересня, 2021, презентаційна доповідь.

5. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering, OMEE-2021, 28 September – 2 October, 2021, презентаційна доповідь.

6. 2021 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 16 – 23 October, 2021, презентаційна доповідь.

7. NuFact 2021, The 22nd International Workshop on Neutrinos from Accelerators, 6 – 11 September, 2021, презентаційна доповідь.

8. PANIC 2021, Particles and Nuclei International Conference, 5 – 10 September, 2021, презентаційна доповідь.

9. Lepton Photon 2021, The 30th International Symposium on Lepton Photon Interactions at High Energies, 10 – 14 January, 2022, презентаційна доповідь.

10. 16th Vienna Conference on Instrumentation 2022, 21 – 25 February, 2022, презентаційна доповідь.

11. Конференція-конкурс молодих вчених НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна, 1-3 березня, 2023, презентаційна доповідь.

12. EPS-HEP2023, The European Physical Society Conference on High Energy Physics conference, 21-25 August, 2023, презентаційна доповідь.

13. Meeting of Volodymyr ILCHENKO, Vice-Rector of Taras Shevchenko National University of Kyiv with the delegation of the European Organization for Nuclear Research (CERN) and representatives of Ukrainian and foreign educational and scientific institutions working in the field of nuclear research, 14 November, 2023, презентаційна доповідь.

14. CALOR2024, The 20th International Conference on Calorimetry in Particle Physics, Tsukuba, Japan, 20-24 May, 2024, презентаційна доповідь.

15. ICHEP 2024, 42nd International Conference on High Energy Physics, Prague, 17 – 24 July, 2024, презентаційна доповідь.

16. NuFact 2024, The 25th International Workshop on Neutrinos from Accelerators, 16 – 21 Sep, 2024, презентаційна доповідь.

17. Конференція-конкурс молодих вчених НТК "Інститут монокристалів" НАН України, 05 – 07 березня, Харків, Україна. – 2025, презентаційна доповідь.