

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ**

13 - 7087

ЖС - 726

**ЖИЛЬЦОВА**  
Лидия Яковлевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ,  
СТАБИЛЬНОСТИ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ  
И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ  
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ  
В ФИЗИКЕ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ**

Специальность 260 - приборы экспериментальной физики

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Дубна 1973

Работа выполнена в Объединенном институте ядерных исследований.

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук М.Д.Шафранов,  
кандидат физико-математических наук М.Н.Медведев.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор А.Н.Писаревский,  
кандидат технических наук, доцент Н.М.Грачев.

Ведущее научно-исследовательское учреждение: Всесоюзный научно-исследовательский институт монокристаллов, г.Харьков.

Автореферат разослан " " 1973 г.  
Защита диссертации состоится " " 1973 г.  
на заседании Ученого совета Лаборатории высоких энергий в конференц-зале ЛВЭ ОИЯИ, г. Дубна, Московской области.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Ученый секретарь Совета

С.В.Мухин

13 - 7087

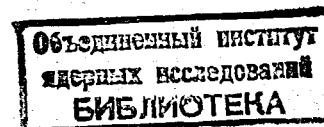
ЖИЛЬЦОВА  
Лидия Яковлевна

ИССЛЕДОВАНИЕ СЦИНТИЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ,  
СТАБИЛЬНОСТИ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ  
И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ  
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ  
В ФИЗИКЕ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

Специальность 260 - приборы экспериментальной физики

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

(Диссертация написана на русском языке)



В настоящее время в связи с интенсивными исследованиями ядерных процессов, расширением областей применения атомной энергии в мирных целях большое значение приобрели методы детектирования, дозиметрии и спектрометрии различных видов излучений.

Известно большое количество методов и приборов, регистрирующих ядерные излучения. Сцинтилляционные методы находят широкое применение в ядерной физике и физике частиц высоких энергий, радиохимии, радиобиологии и т.д.

Из обширного класса органических сцинтилляторов особое место занимают пластмассовые сцинтилляторы - ПС.

При практическом использовании ПС часто возникает необходимость работы с ними в течение длительного времени. В связи с этим предъявляются высокие требования к стабильности сцинтилляционных характеристик ПС. Поэтому представляет большой интерес вопрос об исследовании изменения сцинтилляционных характеристик ПС во времени, так называемое "старение".

Настоящая работа посвящена анализу процессов, вызывающих ухудшение сцинтилляционных характеристик пластмассовых сцинтилляторов со временем. Параллельно был осуществлен синтез сцинтиллирующих добавок различных классов - пентафенил, кватерфенил, РРО, ВВО, РВД, РРД, ТФБ,  $\alpha$ -НРО, РОРОР, исследованы их сцинтилляционные свойства, разработана технология изготовления ПС любого объема и формы и изучено влияние различных факторов на сцинтилляционные характеристики ПС.

Диссертация состоит из четырех глав и заключения и является обобщением результатов работ, выполнявшихся автором в течение ряда лет в Объединенном институте ядерных исследований.

В главе I дан литературный обзор по методам получения и основным свойствам пластических сцинтилляторов. Дана краткая характеристика и механизм сцинтилляционного процесса.

Экспериментальной части диссертации посвящены главы II, III, IV. В главе II рассмотрены методические вопросы, связанные с измерением исследуемых образцов.

Для измерения относительного светового выхода ПС применялся метод наиболее вероятной амплитуды. Для измерения амплитуд импульсов образцы ПС приготавливались в виде полированных дисков  $\phi$  30 мм, высотой 10 мм, а также пленочных сцинтилляторов толщиной до 100 микрон. Все измерения проводились с  $\gamma$ -источником  $^{60}\text{Co}$  и с  $\alpha$ -источником  $^{243}\text{Am}$ . Анализ распределения амплитуд импульсов проводился с помощью многоканальных анализаторов АИ-100 и NTA-512. Точность измерений -  $\pm 2\%$ .

Процессы старения, приводящие к ухудшению сцинтилляционных характеристик, изучались путем исследования состояния сцинтиллирующих добавок и деструкции полимерной основы. Состояние сцинтиллирующих добавок изучалось по спектрам люминесценции. Исследование спектров люминесценции проводилось на кварцевом спектрографе ИСП-28. В качестве регистрирующего элемента применялся фотоумножитель ФЭУ-29 с расширенной спектральной чувствительностью. Источником возбуждения люминесценции служила ртутная лампа ПРК-4, из спектра которой нужный участок выбирался жидким и газовым фильтрами. Регистрация спектров проводилась "на просвет". Спектры люминесценции исследовались на тонких образцах толщиной 0,6 мк. Люминесценция возбуждалась ультрафиолетовыми лучами длиной 2540 Å.

Деструкция полимерной основы исследовалась по спектрам пропускания, изменению молекулярного веса, молекулярно-весаго распределения /МВР/ и остаточного мономера.

Исследование спектров пропускания проводилось на регистрирующем спектрофотометре типа EPS-3T фирмы Hitachi. Принцип действия спектрофотометра основан на двухлучевом фотоэлектрическом методе с относительной регистрацией. Источником возбуждения в области от 1850 Å до 3400 Å служила дейтериевая лампа, а в области от 3400 Å до 25000 Å - вольфрамовая. В качестве регистрирующего элемента излучения применялся фотоумножитель. Точность отсчета пропускания - 0,5% всей шкалы.

Для определения МВР был выбран метод осаждения полимера добавлением осадителя. Данный метод фракционирования позволяет получать фракции различного веса и различной степени полимеризации. Исследуемые ПС фракционировались на 10 фракций с последующим определением молекулярного веса каждой фракции.

Молекулярный вес фракции определялся вискозиметрическим методом в толуоле при  $t = 20 \pm 0,02$  °C. Точность определений молекулярного веса  $\pm 5\%$ .

Метод определения остаточного мономера в ПС основан на бромировании непредельных соединений с последующим титрованием серноватистокислым натрием.

В главе III приведены экспериментальные результаты по изменению сцинтилляционной эффективности ПС во времени, по деградации люминесценции сцинтиллирующих добавок различных классов и по деструкции полимерной основы. В результате исследований установлено, что как в однокомпонентных, так и в двухкомпонентных ПС световой выход уменьшается с течением времени. Уменьшение технического светового выхода ПС за 10-летний период хранения составляет ~ 20%. Изменение технического светового выхода в меньшей степени наблюдается у ПС, приготовленных с перекисью бензоила.

Уменьшение светового выхода ПС при многолетнем хранении, воздействии света и ионизирующего излучения обусловлено различными причинами. Как показали эксперименты, происходит разрушение и сцинтиллирующих добавок и полимерной основы ПС. Были проведены исследования деградации люминесценции ПС под действием ультрафиолетового излучения в области поглоще-

ния сцинтиллирующих добавок в зависимости от их структуры, а также в области поглощения основы. Исследование проводилось на образцах следующего состава:

1. Полистирол + 2% *n*-терфенила.
2. Полистирол + 0,1% *POPOP*;
3. Полистирол + 2% *n*-терфенила + 0,01% *POPOP*;
4. Полистирол + 2% *n*-терфенила + 0,05% *BBO*;
5. Полистирол.

Эксперименты показали, что представитель класса полифенилов *n*-терфенил, разрушается под действием ультрафиолетового облучения в меньшей степени, чем представитель класса оксазолов - *POPOP*. При одних и тех же условиях облучения у ПС с *POPOP* уменьшение интенсивности свечения происходит в 4-5 раз, а у ПС с *n*-терфенилом - на 15-20%.

При облучении ультрафиолетом образца, содержащего 2% *n*-терфенила + 0,05% *BBO*, тоже происходит уменьшение люминесценции, но в меньшей степени, чем у образца, содержащего 2% *n*-терфенила + 0,02% *POPOP*. Это можно объяснить тем, что в молекуле *BBO* имеется одна оксазольная группа. Вероятность ее разрушения меньше, чем молекулы *POPOP*, в которой есть две оксазольные группы. Следовательно, скорость разрушения сцинтиллирующих добавок зависит от структурного строения их молекул. Деградация люминесценции связана с разрушением оксазольной группы или связи между оксазольной группой и бензольным кольцом, и у молекул *POPOP* она максимальна из-за наличия двух оксазольных групп.

Степень деструкции полимерной основы оценивалась по изменению спектров пропускания, главным образом, в области поглощения активаторов, характера молекулярно-вещного распределения и количества остаточного мономера. Проведены исследования с полимерной основой ПС - полистиролом на свежеполимеризованных образцах, образцах, хранившихся в течение 10 лет, образцах, облученных ультрафиолетом и образцах, подвергшихся  $\gamma$ -облучению  $^{60}\text{Co}$  / 20 000 000 рентген/.

Получены амплитудные распределения импульсов для образцов, приготовленных на свежеполимеризованном полистироле, после 10-летнего хранения и полистироле после облучения ультрафиолетом 2540 Å. Сцинтиллирующие добавки 1,5% *PPO* + 0,05 *POPOP* были введены в момент приготовления пленок. Анализ амплитудных распределений импульсов от этих образцов показал, что световой выход образца, приготовленного на полистироле после 10-летнего хранения, составляет 80%, а световой выход образца, приготовленного на полистироле и облученного ультрафиолетом 2540 Å, составляет 63% по отношению к световому выходу образца, приготовленного на свежеполимеризованном полистироле. Следовательно, при деструкции основы появляются дополнительные каналы передачи энергии возбуждения от основы к продуктам, возникающим вследствие деструкции, что ведет к уменьшению светового выхода. Процесс старения основы в атмосфере является более продолжительным по сравнению со старением под действием ультрафиолетового облучения.

Интегральные и дифференциальные кривые молекулярно-вещного распределения, полученные для свежеполимеризованного образца, образца после 10-летнего хранения и образца, облученного ультрафиолетом, иллюстрируют изменения характера молекулярно-вещного распределения, что выражается в увеличении содержания низкомолекулярных фракций в ПС с течением времени.

Измерения количества остаточного мономера показали, что с течением времени количество остаточного мономера в ПС увеличивается, причем в образцах, приготовленных без перекиси бензоила, в 1,5-2 раза, а с перекисью бензоила - на 20 - 25%. Наличие в полимеризуемой смеси перекиси бензоила способствует одновременному образованию в стадии иницирования процесса множества центров полимеризации. В конечном итоге это приводит к уменьшению в ПС количества остаточного мономера, присутствие которого влияет на процессы старения полимеров.

Измеренные спектры пропускания свидетельствуют об увеличении поглощения образцов после 10-летнего

хранения, образцов, облученных  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$ , и образцов, облученных ультрафиолетом по сравнению с поглощением свежеполимеризованного образца.

Из проведенных исследований установлено, что независимо от способа воздействия на основу, происходит:

а/ уменьшение светового выхода;

б/ увеличение поглощения /причем существенно/ в области 2750-3600 Å.

Для тонких образцов это вызывает уменьшение светового выхода за счет перераспределения энергии возбуждения между продуктами разрушения и сцинтиллирующей добавкой;

в/ увеличивается поглощение и в более длинноволновой области, до 4500 Å. Это приводит к поглощению излучения сцинтиллирующей добавки, т.е. уменьшению прозрачности основы в области излучения добавки, что опять же ведет к уменьшению технического светового выхода.

Таким образом, исследованиями спектров люминесценции, спектров пропускания, молекулярно-веса распределения основы установлено, что в результате воздействия ионизирующего излучения и временных факторов на ПС, наряду с разрушением сцинтиллирующих добавок, в полимерной основе происходят структурные изменения, сопровождающиеся химическими превращениями в полимере с участием свободных радикалов, сшиванием молекулярных цепей, окислением при наличии кислорода воздуха, увеличением количества низкомолекулярных полимергомологов и увеличением содержания остаточного мономера. Суммарные процессы, происходящие как в полимерной основе, так и в сцинтиллирующих добавках, и обуславливают происходящие в ПС необратимые превращения, приводящие к уменьшению светового выхода и прозрачности ПС.

Глава IV посвящена разработке технологии изготовления пластмассовых сцинтилляторов любого объема и формы. При разработке технологии получения ПС были детально рассмотрены возможности получения ПС любо-

го объема и конфигурации; конструкция форм и факторы, влияющие на процесс протекания реакции полимеризации, и на сцинтилляционные свойства ПС.

Были проведены исследования зависимости светового выхода ПС как от концентрации, так и от структурного строения сцинтиллирующих веществ. Нами синтезированы и изучены сцинтиллирующие добавки различных классов: полифенилы, оксазолы, оксадиазолы, 1, 1', 4, 4', тетрафенилбутадиев - 1,3. Впервые был синтезирован пентафенил и изучены его физические и сцинтилляционные свойства. Показано, что ПС, содержащий 2% п-терфенила + 0,4% пентафенила, имеет световой выход 90% от стибена.

Показано, что самым первым и необходимым условием для получения ПС хорошего качества является чистота исходных продуктов. Пластмассовые сцинтилляторы, приготовленные при одних и тех же условиях из стирола разных марок, имеют различную сцинтилляционную эффективность.

При исследовании зависимости светового выхода ПС от молекулярного веса основы установлено, что он не зависит от длины цепи для образцов с молекулярным весом, начиная с 80 000 и выше. Исследованы спектры пропускания образцов ПС с различным молекулярным весом. Найдено, что по мере уменьшения молекулярного веса уменьшается пропускание основы в области от 2600 до 3000 Å. Уменьшение прозрачности свидетельствует о появлении дополнительных каналов поглощения энергии возбуждения ПС, приводящих к уменьшению светового выхода с уменьшением молекулярного веса основы. Следовательно, зависимость эффективности ПС от молекулярного веса связана с перераспределением энергии возбуждения от ионизирующего излучения между сцинтиллирующей добавкой и низкомолекулярными фракциями основы. Чем меньше степень полимеризации, тем большая доля энергии возбуждения будет поглощаться низкомолекулярными фракциями основы. Низкомолекулярные фракции обладают большим поглощением в ультрафиолетовой области. Следовательно, молекулярный вес

основы также является одним из факторов, который надо учитывать при получении ПС с хорошей эффективностью.

Исследование молекулярно-весового распределения ПС при разных температурах полимеризации позволило установить температуру реакции полимеризации, обуславливающую минимальное содержание низкомолекулярных фракций в ПС.

Первоначальное содержание остаточного мономера в полимере должно быть сведено к минимуму, чтобы его увеличение с течением времени не достигало величины, сказывающейся на изменении сцинтилляционных свойств ПС. Установлено, что его содержание не должно превышать 1%.

Анализ экспериментальных данных о влиянии перекиси бензоила на световой выход ПС показал, что введение перекиси бензоила в количестве до 0,1% в реакционную смесь, практически не снижает светового выхода ПС и не уменьшает пропускания основы. Поэтому, для уменьшения до минимума содержания остаточного мономера и доли низкомолекулярных полимергомологов в полимере, для более равномерного формирования молекулярных цепей и их соотношения в процессе эксплуатации ПС, необходимо использовать перекись бензоила в количестве до 0,1% и начинать полимеризацию при температуре 80-85 °С. При этих температурах уменьшается возможность образования гасящих примесей при разложении перекиси бензоила.

Исследования характера молекулярно-весового распределения, спектров пропускания ПС показали, что при увеличении концентрации перекиси бензоила выше 0,1%, увеличивается содержание низкомолекулярных фракций и уменьшается пропускание основы, что ведет к снижению светового выхода ПС.

Падение светового выхода ПС с увеличением концентрации перекиси бензоила связано с увеличением содержания низкомолекулярных фракций, поглощающих свет в коротковолновой области, а также с уменьшением эффективности передачи энергии возбуждения от полимерной основы к сцинтиллирующим добавкам вследствие частичной передачи ее продуктам распада перекиси бензоила.

На основании проведенных исследований был разработан технологический режим получения ПС любого объема и конфигурации в атмосфере азота в формах из листового алюминия. Оптимальная температура полимеризации 160-170 °С, время выдержки при этой температуре - 50-80 часов в зависимости от объема мономера.

Разработанная технология используется в лабораториях Объединенного института ядерных исследований при изготовлении пластмассовых сцинтилляторов, начиная с 1960 г. Были изготовлены ПС различных форм и размеров, применявшиеся в физических экспериментах, проводимых на ускорителях, в частности, в экспериментах по изучению упругого рассеяния  $\pi^+$ -мезонов на протонах на угол 180°; в установке со стримерной искровой камерой в магнитном поле для исследования многочастичных распадов  $K_L^0$ -мезонов; в экспериментах по поиску изобары с изотопическим спином  $T = 5/2$  в реакции  $\pi^+ + p \rightarrow \pi^- + x^{+++}$ ; для исследования регенерации  $K_L^0 \rightarrow K_S$  при больших энергиях; для исследования электромагнитных распадов векторных мезонов и во многих других работах.

Параллельно был разработан метод получения люминесцентного экрана для измерения профилей пучков заряженных частиц, обеспечивающий равномерное распределение люминофора по площади и высокую механическую прочность слоя люминофора.

Люминесцентный экран применяется для наладки и отработки системы медленного вывода ускоренного пучка протонов синхроциклофазотрона ЛВЭ и для визуального наблюдения профилей пучков с помощью телевизионной камеры. Данный экран позволяет наблюдать с помощью телевизионной камеры пучки заряженных частиц плотностью  $2 - 5 \cdot 10^5$  частиц/см<sup>2</sup>.

#### Выводы

1. Детально рассмотрены возможности получения ПС любого объема и конфигурации.
2. Исследовано влияние качества исходного сырья, режима полимеризации, количества инициатора на световой выход ПС.



3. Синтезированы сцинтилляционные добавки различных классов и определены их оптимальные концентрации для получения ПС с максимальной эффективностью. Впервые для сцинтилляционных целей был синтезирован пентафенил и исследованы его сцинтилляционные свойства.

4. На основании проведенных исследований разработан оптимальный технологический режим и состав для получения ПС любого объема и конфигурации в формах из листового алюминия, обеспечивающий устойчивость сцинтилляционных характеристик ПС во времени. Все физические эксперименты, проводимые в ОИЯИ, обеспечиваются пластмассовыми сцинтилляторами, приготовленными по разработанной технологии.

5. Исследовано влияние ультрафиолетового облучения и временных факторов на сцинтилляционные свойства ПС. Технический световой выход ПС за десятилетний период хранения уменьшился - на 20%. У ПС, приготовленных с перекисью бензоила, изменения технического светового выхода наблюдаются в меньшей степени.

6. Установлено, что ухудшение сцинтилляционной эффективности под действием различных факторов обусловлено деструкцией полимерной основы и разрушением сцинтилляционных добавок.

7. Исследована устойчивость к радиационному воздействию сцинтилляционных добавок различных классов. Установлено, что молекулы оксазолов наиболее подвержены разрушению под действием ионизирующего излучения, а молекулы полифенилов - наиболее устойчивы.

8. Исследована деструкция полимерной основы при длительном хранении и воздействии излучений. Деструкция полимерной основы обусловлена изменением характера молекулярно-весового распределения в сторону увеличения содержания низкомолекулярных полимергомологов и остаточного мономера. При деструкции основы появляются дополнительные каналы передачи энергии возбуждения от основы к продуктам, возникшим вследствие разрушения, т.е. происходит перераспределение энергии возбуждения между продуктами разрушения и активатором, что ведет к уменьшению светового выхода

ПС. Одновременно происходит уменьшение прозрачности основы в области излучения активаторов, что также ведет к уменьшению светового выхода.

9. Для работ, в которых необходимо сохранение постоянства сцинтилляционных характеристик ПС в течение длительного времени, рекомендуется использовать перекись бензоила в качестве инициатора полимеризации в количестве 0,05%.

При соблюдении условий и режима полимеризации пластмассовые сцинтилляторы можно использовать в течение 5-8 лет без существенных изменений эффективности.

10. Для получения сцинтиллирующих пленок и нитей в качестве основного наполнителя в ПС рекомендован ТФБ, обеспечивающий хорошее качество пленок и нитей.

11. Разработан метод получения люминесцентных экранов для измерений профилей пучков заряженных частиц. Метод обеспечивает равномерное распределение люминофора по площади и его высокую механическую прочность.

Основные результаты диссертационной работы доложены на I Всесоюзном совещании по синтезу и исследованию сцинтилляторов для регистрации ядерного излучения /Москва, 1956 г./; II координационном совещании по сцинтилляторам /Харьков, 1957 г./; IV координационном совещании по синтезу, производству и применению сцинтилляторов /Харьков, 1965 г./; V всесоюзной конференции по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов /Харьков, 1968 г./; семинаре "Новые детекторы ядерных излучений" /Москва, ВДНХ, 1970 г./ и опубликованы в работах /1-14/.

#### Литература

1. Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, М.Н.Медведев. ПТЭ, №1, 55, 1957.
2. М.Н.Медведев, Е.Н.Матвеева, Л.Я.Жильцова. ПТЭ, №3, 45, 1958.
3. М.Н.Медведев, Е.Н.Матвеева, Л.Я.Жильцова. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XXI, №1, 44, 1958.
4. Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, О.Г.Рубина, Т.Д.Пилипенко. ПТЭ, №1, 76, 1965.



5. Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, М.Н.Медведев, О.Г.Рубина, И.М.Столетова. Препринт ОИЯИ 13-4037, Дубна, 1968.
6. И.Г.Голутвина, Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, М.Н.Медведев, О.Г.Рубина, И.М.Столетова. Препринт ОИЯИ, 13-4344, Дубна, 1969.
7. И.Г.Голутвина, А.Добровольска, Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, О.Г.Рубина, И.М.Столетова. Препринт ОИЯИ 12-4698, Дубна, 1970.
8. Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, М.Н.Медведев, О.Г.Рубина, И.М.Столетова. ПТЭ, №6, 45, 1969.
9. Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, И.М.Столетова, М.Д.Шафранов. Оптика и спектроскопия, т.ХХУШ, вып. 5, 1970.
10. И.Г.Голутвина, А.Добровольска, Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, О.Г.Рубина, И.М.Столетова. ПТЭ, №3, 122, 1970.
11. Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, И.М.Столетова. Препринт ОИЯИ 13-5344, Дубна, 1970.
12. Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, И.М.Столетова, М.Д.Шафранов. Прикладная спектроскопия, т. ХУ, вып. 2, 1971.
13. М.Д.Шафранов, Л.Я.Жильцова, Е.Н.Матвеева, А.Ю.Климова, И.Г.Голутвина. Препринт ОИЯИ 13-6879, Дубна, 1973.
14. Л.Я.Жильцова, А.А.Ларин, М.Д.Шафранов. Препринт ОИЯИ 13-7010, Дубна, 1973.  
По материалам диссертации получено авторское свидетельство № 286093. Бюлл. изобр. № 34 /1970/.

Рукопись поступила в издательский отдел  
19 апреля 1973 года.