

Д.О. БЛИЗНЮК, магістр, *В.В. ЛЕБЕДЄВ*, асистент,
В.Л. АВРАМЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ “ХП”

ПЛАСТМАСОВІ СЦИНТИЛЯТОРИ – ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ТИПИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ

Стаття присвячена сучасним проблемам застосування полімерних матеріалів для створення пластмасових сцинтиляторів. Приведені основні типи полімерних сцинтиляційних композицій і властивості пластмасових сцинтиляторів на їх основі. Розглянуті сучасні технології створення високоєфективних сцинтиляційних детекторів на полімерній основі.

Paper is devoted up-to-date problems of application of polymeric materials for making of plastic scintillators. The basic types of polymeric scintillation compositions and property of plastic scintillators on their bottom are resulted. Up-to-date production engineering of making of highly effective scintillation detectors on a polymeric bottom is observed.

Вступ.

На сучасному етапі розвитку науки і техніки сцинтиляційний метод впевнено посідає лідируючу позицію в області реєстрації різноманітних випромінювань високих енергій.

За вікову історію розвитку цього методу було створено широкий ряд детекторів-сцинтиляторів на основі різних речовин з найрізноманітнішими властивостями.

На сьогодні, всі відомі сцинтилюючи речовини можна розділити на три основних класи: органічні сполуки (тверді і рідкі), неорганічні кристали і гази.

Матеріал сцинтилятора повинен мати високу оптичну прозорість та достатню сцинтиляційну ефективність, тобто відношення енергії світлового спалаху до енергії, втраченої реєстрованою частинкою в сцинтиляторі.

Сцинтиляційна ефективність більшості сцинтиляторів знаходиться в межах від часток відсотка до декількох десятків відсотків [1].

Поява пластмасових сцинтиляторів (ПСЦ) стало новою віхою в розвитку сцинтиляційного методу, завдяки їхнім унікальним властивостям.

Вони мають рекордно високу швидкодію ($\tau = 0,5\text{--}3$ нс), велику сцинтиляційну ефективність (50 – 70 % щодо антрацену), високу прозорість до світла власної люмінесценції та можуть бути виготовлені у вигляді детекторів

великих розмірів. Для виготовлення ПСЦ використовують широке коло різноманітних полімерних сцинтиляційних композицій (ПСК), які включають полімерну основу та люмінесцентні доданки [2].

Основна частина.

Всі відомі в даний час ПСК можна розділити на чотири групи: першу складають композиції на основі полістиролу (ПС) і його похідних [1].

ПС має прозорість гіршу, ніж поліметилметакрилат (ПММА), однак він має відмінну здатність до формування, високу радіаційну стійкість і достатні механічні характеристики.

З точки зору спектральних характеристик ПС є ідеальною основою для ПСЦ, тому, що він інтенсивно люмінесціює в області 310 – 330 нм з квантовим виходом біля 9 %.

До недоліків ПСЦ на основі ПС слід віднести легкість виникнення двопроренезаломлення, погані хімічну стійкість та стійкість до теплових факторів і кліматичних умов [3].

До другої групи віднесені композиції, полімерною основою яких є вінільні мономери з поліфенільними, конденсованими ароматичними і гетероциклічними кільцями (полівінілтетрагідронафталін, полівінілкарбазол та ін.) [4].

ПСК цієї групи, мають істотні недоліки: їх можна одержувати лише у вигляді плівок; сцинтиляційний чистий полімер, в якому відсутні домішки, які гасять, вдається отримати лише в результаті його переосадження [5].

Блокові сцинтилятори на основі таких полімерів, як полівінілдифеніл, полівінілнафталін є крихкими та мають нестабільні фізико-механічні показники.

Крім того, вихідна сировина – вінілдифеніл, вінілнафталін, вінілкарбазол – є речовинами з достатньо високою температурою топлення і очищення їх утруднено.

У зв'язку з цим мономери другої групи представляють інтерес для отримання сцинтиляційних композицій лише у вигляді їх кополімерів із стиролом або з метилметакрилатом [6].

До серйозних недоліків сцинтиляторів другої групи також можна віднести і те, що вихідні мономери – не випускаються промисловістю.

Велике практичне значення мають сцинтиляційні композиції на основі неактивних полімерів (третья група), в елементарній ланці яких від-

сутні π -кон'юговані системи: ПММА, аліфатичні поліепоксиди та інші полімери [7 – 17].

Найбільш важливим, як з наукової, так і з практичної точки зору, в цій групі є ПММА, який належить до оптично прозорих матеріалів, в якому вдало збалансовані висока здатність до формування і механічна міцність.

Виходячи з оптико-спектральних вимог, які висуваються до сцинтиляційних пластиків, в порівнянні з іншими полімерними матеріалами, ПММА по оптичній прозорості впевнено посідає перше місце (світлопропускання досягає 92 – 94 %) [8].

Найбільш серйозним його недоліком є низька сцинтиляційна ефективність сцинтиляторів на його основі (не вище 10 %) відносно систем на основі ПС. Це, в першу чергу, пов'язане з відсутністю в елементарній ланці полімеру π -кон'югованої системи електронів.

Тому більшість ПСЦ на основі ПММА і інших акрилатів отримують з їх кополімерів зі стиролом і вінілтолуолом (четверта група ПСК), світловий вихід яких теж достатньо високий [6].

Одним з шляхів підвищення сцинтиляційної ефективності ПСЦ на основі ПММА, є також введення в їх склад вторинного розчинника [7], в молекулах якого ця система присутня (нафталін, фенантрен).

Наявність розчинника призводить до ускладнення процесу полімеризації акрилатів і викликає погіршення атмосферостійкості та фізико-механічних характеристик готових ПСЦ. До недоліків ПСЦ на основі акрилатів слід віднести також їх низьку абразивну стійкість і значне водопоглинання.

Сцинтиляційні композиції на основі кополімерів різного складу відокремлені в четверту групу [18].

Використання кополімерів того чи іншого складу дозволяє отримувати ПСЦ з заданими властивостями і необхідним комплексом оптико-спектральних характеристик.

В табл. 1 наведені основні характеристики ПСК різних типів [2].

В залежності від типу випромінювання, яке реєструється, використовують ПСЦ різного складу та розміру.

Для реєстрації γ -випромінювання високої енергії необхідні ПСЦ великої товщини, тому до них висуваються підвищені вимоги прозорості до світла власного випромінювання.

Детектори малих розмірів, які мають високий світловий вихід, застосовуються для реєстрації великих потоків γ -випромінювання.

Відносний світловий вихід сцинтиляційних полімерних композицій*

Полімерна композиція		Люмінесціюючі доданки		T_s , %
мономер 1, мас. %	мономер 2, мас. %	первинна, мас. %	вторинна, мас. %	
ММА (60)	стирол (40)	ТР (2,0)	РОРОР (0,2)	80
ММА (40)	вінілтолуол (60)	РРО (1,0)	РОРОР (0,1)	110
ММА (10)	вінілкарбазол (90)	ТР (2,0)	РОРОР (0,06)	100
вінілдифеніл (30)	стирол (70)	ТР (2,0)	РОРОР (0,1)	140
β -вінілнафталін (30)	стирол (70)	РРО (1,5)	РОРОР (0,1)	156
стирол		РРО (2,0)	РОРОР (0,1)	100
вінілдифеніл		РРО (1,0)	РОРОР (0,1)	120
4-метил-4-вінілдифеніл		РРО (1,0)	РОРОР (0,1)	120
α -вінілнафталін		РРО (1,0)	РОРОР (0,1)	130
стирол		ТР (2,0)	РОРОР (0,1)	100
полівінілтетра-гідронафталін		ТР (2,0)	РОРОР (0,1)	130
ММА		ТР (2,0)	РОРОР (0,1)	7
ММА + нафталін (15)		-	РОРОР (0,4)	60

* зразки ПСК виготовленні у вигляді плівок товщиною 50 мкм, T_s – відносний світловий вихід

Оскільки реєстрація низькоенергетичного γ -випромінювання відбувається лише за рахунок фотоефекту, то детекторами в цьому випадку виступають ПСЦ малих розмірів.

До існуючих ПСЦ пред'являються такі основні вимоги – висока сцинтиляційна ефективність, широкий розподіл по енергії і часу, хімічна, тепла, механічна, радіаційна і довготривала стійкість [2].

Виходячи з того, що отримання полімерного матеріалу високої прозорості є досить складною задачею, для виготовлення високоякісних ПСЦ необхідне поєднання ефективних методів очищення вихідних мономерів від домішок, що поглинають, і оптимального способу синтезу і переробки.

Специфічними особливостями технології отримання ПСЦ є [3]:

- застосування вихідної сировини високого ступеня чистоти та проведення технологічного процесу в умовах, що виключають контакт реагуючої маси з поглинаючими іонами перехідних металів;
- необхідність забезпечення максимальної оптичної однорідності полімеру;

- відсутність залишкового мономера, залишкових напружень, мікрровключень і, особливо, пазирів.

Вибір технології грає важливу роль при виготовленні пластмасових сцинтиляторів для тієї чи іншої потреби. Для виготовлення ПСЦ використовують цілий ряд технологічних способів: полімеризацію у масі (блоці), екструзію, пресування, лиття під тиском та ін.

Полімеризація у масі.

Метод полімеризації у масі дозволяє в промислових масштабах одержувати великогабаритні ПСЦ високої прозорості з максимальними значеннями світлового виходу і сцинтиляційної ефективності.

Особливостями даного методу є поєднання в єдиний цикл синтезу полімеру і його переробку у готовий виріб, а також проведення практично всього процесу в струмі інертного газу [2].

Загалом, технологія виготовлення ПСЦ по даному методу включає такі основні стадії:

1. Попередня підготовка мономера: багатоступеневе очищення (розчином луги, Al_2O_3 та вакуум-перегонкою), глибока дегазація (вакуумування та барботажа інертним газом).

2. Розчинення люмінесцентних доданок у мономері при 70 – 80 °С у струмі інертного газу.

3. Прогрів ампули (форми) у полімеризаторі і продувка її інертним газом.

4. Мікрофільтрація розчину мономера з люмінесцентними доданками.

5. Багатоступеневе заповнення форми сумішшю мономера та люмінесцентних доданок у струмі інертного газу з попередньою полімеризацією.

6. Початковий етап полімеризації при температурі 90 – 140 °С.

7. Трикратне кипіння при 140 °С та остаточна дегазація реакційної маси.

8. Завершальний етап полімеризації при температурі 150 – 160 °С.

9. Відпал блоків.

10. Виймка ПСЦ з ампули (форми).

Детектори, отримані по цьому методу, характеризуються високою оптичною однорідністю, мінімальним рівнем залишкових напружень і відсутністю мікрровключень, рівномірним розподілом люмінесцентних доданок по всьому об'єму сцинтилятора, оптимальною середньою молекулярною масою і молекулярно-масовим розподілом.

До недоліків полімеризації в масі можна віднести низьку продуктивність (загальний час виробництва одного ПСЦ може сягати 500 годин), труднощі з відведенням тепла при полімеризації та значні втрати при механічній обробці готового блоку (до 40 %).

Скляна технологія.

Виходячи з того, що для вирішення ряду завдань потрібні ПСЦ із великою вимірювальною поверхнею, тобто детектори у формі пластин більших розмірів (різної товщини (від 0,2 до 10 см) і великої довжини (до 3 м)), широкого поширення знайшов метод одержання ПСЦ у формі пластин з великою площиною, різної товщини та із гладкою поверхнею, який одержав назву "скляна" технологія.

Він багато в чому схожий з полімеризацією в масі, з тією особливістю, що полімеризаційний процес проводиться у формі із двох плоско-паралельних стекол з максимально якісними поверхнями [4].

Раніше ця технологія широко використовувалася для одержання великогабаритних детекторів на основі ПММА, полівінілтолуолу і зшитого ПС. Перенос цієї технології на полістирольні сцинтилятори пов'язаний з наступними труднощами: по-перше, через високу адгезію ПС до скла виїмка пластин з форми досить часто супроводжувалася когезійним розривом по матеріалу, і, по-друге, більш висока здатність полімеризаційної суміші стирол-ПС при високих температурах до утворення міхурів.

Дані труднощі долають шляхом підбору оптимальних технологічних режимів полімеризації і відпалу ПСЦ.

Використання скляної технології для виготовлення пластмасових сцинтиляційних пластин пов'язане з рядом переваг.

Це можливість одержання ПСЦ із принципово новою (дзеркальною) якістю поверхні, яка не має потреби в додатковій обробці.

Наявність дзеркально гладкої поверхні є особливо важливим для тонких сцинтиляційних пластин, в яких поглинання світла незначне і оптичні втрати визначаються винятково відбиттям і розсіюванням світла від обох поверхонь. До переваг цього методу додаються також висока швидкість процесу полімеризації, його економічність, висока продуктивність, яка обумовлена мінімальними витратами на механічну обробку і, отже, мінімальним витратою готового матеріалу.

Недоліком скляної технології є складність і висока вартість апаратурного оформлення, необхідність точного дотримання технологічних режимів, бо навіть незначне його порушення може привести до різкого зниження виходу високоякісної продукції (брак через міхури та тріщини може досягати 20 %).

Лиття під тиском.

Одним з найбільш підходящих технологічних способів масового виробництва однотипних сцинтиляційних детекторів є метод лиття під тиском.

Технологія виробництва ПСЦ даним методом практично ні чим не відрізняється від традиційної промислової технології лиття під тиском, за винятком стадії змішування полімеру з люмінесцентними доданками.

Використання цього методу для одержання ПСЦ пов'язане з такими його перевагами, як висока продуктивність і відносна дешевина, висока точність виготовлення виробів з високими механічними властивостями [2].

З позиції якості ПСЦ найбільш істотним недоліком методу лиття під тиском є низька прозорість сцинтиляційних пластин.

Техніка лиття під тиском, будучи ефективною технологією масового виробництва у вигляді невеликих пластин (тайлів), на жаль, не дозволяє досягти необхідної якості ПСЦ.

Литтєві тайли мають звичайно на 15 – 20 % менший світловий вихід у порівнянні із пластинами, отриманими механічною обробкою з полімеризаційних блоків.

Так, необхідна технічна довжина ослаблення світла (TAL) для більшості детекторів становить 40 см, а для сцинтиляторів, отриманих литтям під тиском, TAL не перевищує 30 см.

У той же час, оптимізація технологічних параметрів лиття (температур розтопу і форми, часу упорскування, питомого тиску упорскування та ін.) дозволяє значно підвищити якість одержуваних ПСЦ.

До недоліків методу лиття під тиском також слід віднести труднощі досягнення необхідної точності по товщині тайл-пластини, що важливо для калориметрії, неможливість виготовлення пластин великих розмірів, високі витрати на підготовку сировини і високу вартість виробничого устаткування.

Екструзійний метод.

Для виробництва протяжних ПСЦ, потреба в яких часто виникає в техніці фізичного експерименту, найбільш прийнятним є екструзійний метод.

Даний метод дозволяє одержувати детектори у вигляді довгих стрижнів (стріпів), смуг, профільних стрічок або листів великої і малої товщини.

Так, наприклад, по проекту MINOS [2] завершується будівництво детектора нейтрино, що складається з 75 тисяч сцинтиляційних смуг (стріпів) довжиною близько 7 м і перетином $41 \times 10 \text{ мм}^2$.

Загальна вага стріпів у цьому детекторі перевищує 300 т. Ще один детектор нейтрино створюється по проекті OPERA [2].

Стріпи для OPERA мають трохи менші розміри – довжина 6,7 м, перетин $26,3 \times 10,6 \text{ мм}^2$.

Кількість стріпів 35 тисяч, загальна вага близько 70 т.

Особливістю екструзійного методу одержання ПСЦ є процес безперервного продавлювання розігрітої пластичної маси через філь'єру, що дозволяє здійснювати витяжку виробу практично необмеженої довжини, з високою точністю геометричних розмірів профілю.

Крім цього, методом коекструзії, використовуючи спеціальну філь'єру, можна наносити на поверхню сцинтиляційних профілів спеціальні дифузно- або дзеркально-відбиваючого покриття, які необхідні для ефективного світлозбирання.

Даний метод характеризується високою продуктивністю, низькою собівартістю та мінімальними втратами в сировині і матеріалах.

Промислова технологія одержання ПСЦ методом екструзії включає підготовку сцинтиляційних гранул (суміш полімеру з люмінесцентними доданками) у струмі інертного газу і, при необхідності, підготовку суміші для дифузно- або дзеркально-відбиваючого покриття, а також безпосередньо екструзію або коекструзію.

Однак, виходячи з того, що одержувані по цьому методу ПСЦ характеризуються низькою прозорістю (ТАЛ становить 25 – 30 см), запропонований ряд технологічних прийомів, які дозволяють значно підвищити оптичні та сцинтиляційні характеристики екструзійних детекторів: мінімізація екструзування за рахунок створення надлишкового тиску інертного газу, вільне видавлювання нагрітого розтопу блокового полімеру в інертному середовищі та ін.

В табл. 2 наведені основні характеристики ПСЦ, отриманих описаним методом та напрями їх застосування [2, 4].

Основні характеристики ПСЦ, отриманих по різним технологічним методам*

Показник	Блочна полімеризація	«Скляна» технологія	Лиття під тиском	Екструзія	
	UPS-923A-D	UPS-98GC	UPS-96M	MINOS	OPERA
TAL, см	150 – 300	150 – 250	30 – 60	25 – 30	90 – 220
T _s , %	55 – 60	55 – 60	50 – 55	50 – 55	50 – 55
Застосування	Загального призначення	Калориметрія часток	Калориметрія часток	Загального призначення	

* TAL – технічна довжина затухання світла.

Висновки.

Огляд з питання застосувань полімерних матеріалів для виготовлення ПСЦ показав, що на сьогодні існує велика кількість різноманітних ПСК, які використовуються для одержання сцинтиляційних детекторів для застосування в різних наукових і промислових галузях.

В залежності від типу та призначення детектора застосовуються різні методи переробки ПСК в готові ПСЦ.

Загалом, усі роботи пов'язані з ПСЦ або ПСК для їх виготовлення можна класифікувати за такими напрямками:

- пошук складів ПСЦ, які мають найбільш високу прозорість та сцинтиляційну ефективність;
- дослідження зміни властивостей ПСЦ під дією зовнішніх чинників, наприклад іонізуючого випромінювання;
- дослідження можливості отримання ПСЦ із спеціальними властивостями (термостійкість до 140-150 °С, стійкість до радіаційних доз в межах 12-15 Мрад та ін.);
- усунення технологічних та експлуатаційних недоліків ПСЦ шляхом удосконалення технологічних процесів їх отримання та визначення оптимальних технологічних параметрів, які б забезпечили покращення характеристик детекторів.

Список літератури: 1. *Гриньов Б.В.* Оптично прозорі та флуоресцюючі полімери / *Б.В. Гриньов, Т.В. Сахно, В.Г. Сенчишин.* – Х.: Інститут Монокристалів, 2003. – 576 с. 2. *Гринёв Б.В.* Пластмассовые сцинтилляторы / *Б.В. Гринёв, В.Г. Сенчишин.* – Х.: Акта, 2003. – 324 с. 3. *Барашков Н.Н.* Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе / *Н.Н. Барашков, Т.В. Сахно.* – М.: Химия, 1992. – 77 с. 4. *Гундер О.А.* Полимерные системы и их сцинтилляционные свойства / *О.А. Гундер.* – М.: НИИТЭХИМ, 1975. – 60 с. 5. *Грачев Н.М.* Пластмассовые сцинтилляторы на

основе поливинилтетрагидронафталина с максимумом свечения 500 мкм / *Н.М. Грачев, В.Д. Безуглый, А. С. Дыханова* // Приборы и техника эксперимента. – 1964. – № 6. – С. 61 – 62. **6.** *Downs J.W.* Organic-glass scintillators / *J.W. Downs, F.L. Smith* // *Nucleonics*. – 1958. – Vol. 16, № 3. – P. 94 – 96. **7.** *Kumasaki I.* Rubber scintillators using industrial solvents / *I. Kumasaki* // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1974. – Vol. 13, № 1. – P. 195 – 196. **8.** *Auronett C.* New low cost acrylic scintillators / [*C. Auronett, H. Blumenfeld, G. Bosc and ath.*] // *Nucl. Instrum. and Meth.* – 1980. – Vol. 169, № 1. – P. 57 – 64. **9.** *Markley F.W.* Plastic scintillators from cross-linked epoxy resins / *F.W. Markley* // *Mol. Cryst.* – 1968. – Vol. 4, № 1 – 4. – P. 303 – 317. **10.** Пат. 4495084 США, МПК G01T1/202. Plastic scintillator / *Shimizu Tohru, Nakagawa Junji*; заявник Kyowa Gas Chem IND CO LTD. – № 19820408452; заявл. 16.08.82; опубл. 22.01.85. **11.** *Гундер О.А.* Дейтеросодержащие пластмассовые сцинтилляторы / *О.А. Гундер, С.А. Малиновская, Л.Е. Тесля* // Приборы и техника эксперимента. – 1971. – № 5. – С. 78 – 79. **12.** *Гейдур С.А.* Эпоксидные полимеры - новый класс материалов для интегральной оптики / *С.А. Гейдур, А.Г. Морозов, В.П. Сидякова* // *Оптика и электроскопия*. – 1988. – Т. 64, № 5. – С. 1148 – 1151. **13.** *Борткевич А.В.* Твердотельные активные среды на основе эпоксиполимерных матриц, активированных красителями / [*А.В. Борткевич, С.А. Гейдур, О.О. Каранетян и др.*] // *Журн. прикл. спектр.* – 1989. – Т. 50, № 2. – С. 210 – 216. **14.** Пат. 5110500 США, МПК G 01 T 1/203. Polysiloxane scintillator composition / *Walker James*; заявник Univ Florida. – № 19900492452; заявл. 13.03.90; опубл. 05.05.92. **15.** Пат. 2225588 Япония, МПК G 01 T1/203. Polysiloxane scintillator composition / *Lieimuzu Kei Uookaa*; заявник Univ Florida. – № 19890227306; заявл. 01.09.89; опубл. 07.09.90. **16.** Пат. 2059265 Российська Федерація, МПК G 01 T1/203. Сцинтиллятор на основе полиорганосилоксанового каучука / *Андрущенко Л.А., Гершун А.С., Власов В.Г., Лисовая И.В., Семиноженко В.П., Шершук В.И.*; заявник Инст. монокристаллов АН Украины. – № 19925062123; заявл. 28.09.92; опубл. 27.04.96. **17.** Пат. 9109326 Войс, МПК G 01 T1/203. Elastic scintillator material / *Oikari Timo*; заявник Suontaustai Wallac Oy. – № 1989FI00230; заявл. 11.12.89; опубл. 27.06.91. **18.** *Безуглый В.Д.* Пластмассовые сцинтилляторы на смешанных основах / *В.Д. Безуглый, С.А. Мухина* // Приборы и техника эксперимента. – 1967. – № 2. – С. 82 – 84.

Поступила в редколлегию 28.03.10