

Изобретение относится к технике измерения ионизирующих излучений с помощью борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов (ПС) и может быть использовано в экспериментальных приборах и установках для регистрации тепловых нейтронов. В ядерной физике и дозиметрии ионизирующих излучений на ядерных реакторах необходимо иметь пластмассовые сцинтилляторы (детекторы), которые обладают высокой эффективностью регистрации тепловых нейтронов и при этом обнаруживают незначительную чувствительность к быстрым нейтронам и  $\gamma$ -излучению.

Тепловые нейтроны чаще всего регистрируются с помощью  $\alpha$ -частиц из  $(n, \alpha)$ -реакции, а для регистрации быстрых нейтронов используются протоны отдачи из  $(n, p)$ -реакции в соединениях, содержащих водород. Вследствие большого различия в световом выходе при возбуждении с одной стороны  $\alpha$ -частицами и протонами с другой стороны  $\gamma$ -квантами одного и того же сцинтиллятора легко можно дискриминировать  $\gamma$ -фон.

Для повышения чувствительности сцинтиллятора к тепловым нейтронам в объем сцинтиллятора вводят атомы бора, причем эффективность регистрации тепловых нейтронов зависит от количества введенного бора

Обычно бор вводят в сцинтиллятор в виде борсодержащего соединения, растворимого в полимерной матрице - окислов или бороводородов (боранов) общей формулы



где  $m = n + 4$  или  $n + 6$ .

Известен сцинтиллятор, содержащий взвесь светосостава Т-1 [ $B_2O_3 : 1 \text{ ч} + ZnS (Ag) : 3 \text{ ч}$ ] в прозрачной несцинтиллирующей пластмассе без наличия люминесцирующих добавок [1].

Такие сцинтилляторы для регистрации тепловых нейтронов могут быть в виде "запрессованных" или "заполимеризованных" сцинтилляторов.

"Запрессованные" сцинтилляторы - смесь светосостава Т-1 с полиметилметакрилатным порошком и мономером метилметакрилата прессуют. Лучшие результаты получены на сцинтилляторах, выполненных в виде таблеток высотой до 10 мм с концентрацией светосостава до  $600 \text{ мг/см}^3$ . Эти сцинтилляторы имеют молочно-белый цвет, обладают невысокой оптической прозрачностью (эффективной длиной ослабления света).

"Заполимеризованные" сцинтилляторы получают термической полимеризацией метилметакрилата в присутствии светосостава Т-1 при температуре полимеризации  $\sim 80^\circ\text{C}$ . Этим способом удается получить ПС больших размеров как по высоте, так и по диаметру с относительно равномерным распределением светосостава по объему. Полимер, заполняющий пространство между зернами светосостава, дает возможность добиваться получения ПС с высокой оптической прозрачностью. Тем не менее оптическая высота сцинтиллятора не может быть выше 5 мм, с увеличением толщины сцинтиллятора заметно уменьшается его оптическая прозрачность.

Пластмассовый сцинтиллятор высотой 5 мм с концентрацией светосостава Т-1  $400 \text{ мг/см}^3$  имеет эффективность регистрации медленных нейтронов 37% при содержании  $^{10}\text{B}$  19%; световой выход составляет 25% по отношению к антрацену.

Недостатки известного сцинтиллятора следующие:

1. Зерна светосостава очень сложно удерживать во взвешенном состоянии по всей массе полиметилметакрилата, поскольку удельный вес последнего примерно в 3 раза меньше удельного веса светосостава. Поэтому в процессе изготовления ПС наблюдается широкий разброс светосостава по концентрациям.

2. В результате механической обработки заготовки сцинтиллятора (полировка) зерна светосостава частично выступают на поверхности полимера. Учитывая, что они гигроскопичны и склонны в связи с этим изменять свой химический состав, не удается получать сцинтиллятор с одинаковыми счетными характеристиками; достоверность измерений медленных нейтронов такими сцинтилляторами незначительна.

3. Часто наблюдается пожелтение сцинтиллятора, поэтому процесс полимеризации следует проводить только в токе азота.

4. Наличие нерастворимой (супендированной) примеси (светосостава) уменьшает световой выход сцинтиллятора и увеличивает поглощение света в объеме сцинтиллятора.

Принцип действия любого борсодержащего сцинтиллятора основан на взаимодействии быстрых нейтронов с водородсодержащим веществом, образовании протонов отдачи и тепловых нейтронов. Протоны отдачи регистрируются сцинтиллятором  $ZnS (Ag)$  тепловые нейтроны захватываются ядрами бора и в результате реакции  $^{10}\text{B} (n, \alpha, \gamma)^7\text{Li}^+$  образующиеся альфа-частицы также регистрируются  $ZnS(Ag)$ . В зависимости от концентрации  $B_2O_3$  и  $ZnS(Ag)$  можно изменять зависимость эффективности регистрации от энергии нейтронов.

Известен борсодержащий пластмассовый сцинтиллятор на основе полистирола, включающий сцинтиллирующие добавки -  $p$ -терфенил 4% и 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол (РОРОР) - 0,04% и борорганическое соединение изопропенилкарборан до 10% [2]

Сцинтиллятор получают термической полимеризацией при температуре  $140^\circ\text{C}$ . Световой выход полученного сцинтиллятора составляет 38% по отношению к антрацену, эффективная длина ослабления света (прозрачность) равна 0,1 м. Эффективная длина ослабления света представляет собой длину образца (в метрах), на которой проходящий свет ослабляется в 2,7 раза (на длине волны сцинтилляции). Такие борсодержащие пластмассовые сцинтилляторы могут быть изготовлены в виде блоков большого размера (до 0,1 м). Эффективность регистрации тепловых нейтронов дана лишь для пластмассового сцинтиллятора, содержащего 2% бора, и составляет 5% (судя по приведенному в источнике [2] графику).

Недостатком известного состава пластмассового сцинтиллятора, содержащего 10% бора, является невысокий световой выход-38% по отношению к антрацену. Кроме того, указанный состав сцинтиллятора позволяет вводить всего лишь 10 масс. % бора. При этом эффективность регистрации нейтронов такого сцинтиллятора тоже невысока, что ограничивает возможности его успешного использования для указанных целей.

Известен борсодержащий пластмассовый сцинтиллятор BC-454 (фирма Bicron Corporation, США) на основе поливинилто-луола [3]. Состав сцинтиллятора полностью не приведен, лишь максимум люминесценции при длине волны 425 нм указывает на наличие смесителя спектра, в качестве которого, по-видимому, берут 1,4-бис-(5-фини-локсазол-ил)бензол (РОРОР). Акцентируется внимание также на то, что пластмассовый сцинтиллятор BC-454 по составу аналогичен сцинтиллятору BC-408, несодержащему бор и имеет те же, что и BC-408,

физические константы: показатель преломления такого борсодержащего сцинтиллятора равен 1,58; плотность 1,032 г/см<sup>3</sup>

В качестве борсодержащего соединения в сцинтилляторе использован декаборан В<sub>10</sub>Н<sub>14</sub>, который даже будучи предварительно перед полимеризацией тщательно очищен, не изменяет физические характеристики известного состава ВС-408. Максимальное содержание бора в ПС составляет 15%, при этом световой выход такого борсодержащего сцинтиллятора, имеющего размеры  $\Phi = 25$  мм и  $h = 25$  мм. равен 29% по отношению к антрацену. Эффективность регистрации тепловых нейтронов при введении максимального количества бора (15%) составляет 45%. Эффективная длина ослабления света (прозрачность) составляет 0,12 м.

К недостаткам известного пластмассового сцинтиллятора следует отнести невысокий световой выход, достигающий 29% при содержании бора 15%. Кроме того, пластмассовый сцинтиллятор за счет ограниченной растворимости вводимого борорганического соединения - декаборана В<sub>10</sub>Н<sub>14</sub> в полимерной основе содержит бора не более 15 масс. %. Указанное обстоятельство не позволяет увеличить поглощение ионизирующего излучения и тем самым повысить эффективность регистрации тепловых нейтронов.

Данное техническое решение является наиболее близким к заявляемому составу ПС и принято нами за прототип.

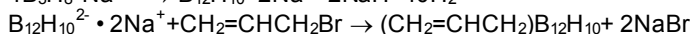
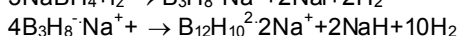
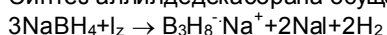
Задачей изобретения является разработка состава борсодержащего пластмассового сцинтиллятора, обеспечивающего более высокий световой выход при одновременном повышении эффективности регистрации тепловых нейтронов.

Решение задачи достигается тем, что пластмассовый сцинтиллятор на основе винилароматического полимера, включающей люминесцирующие добавки и борсодержащее соединение, согласно изобретению в качестве борсодержащего соединения использован аллилдодекаборан формулы (СН<sub>2</sub>=СН СН<sub>2</sub>) В<sub>12</sub>Н<sub>12</sub>), в качестве активизирующей добавки -2-(2-метилфенил)-5-фенил-локсазол, в качестве смещающей спектр люминесцирующей добавки - 1-(5-фенил-оксазолил-2)-4-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2) бензол при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Борорганическое соединение	18-20
первичная люминесцирующая добавка	2-3
вторичная люминесцирующая добавка	0.08-0,1
полимерная основа	остальное.

Положительный эффект достигается только при предложенном соотношении компонентов. Содержание бора в пластмассовом сцинтилляторе менее 18% не изменяя световой выход композиции значительно уменьшает эффективность регистрации тепловых нейтронов. Увеличение заявляемого предельного содержания бора до 25% не способствует полному прохождению процесса полимеризации.

Синтез аллилдодекаборана осуществляют по реакции:



Весь синтез проводят в среде азота. В колбу заливают 800 мл диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима) высушенного над гидридом кальция и свежеперегнанного и загружают 38 г (1 моль) боргидрида натрия. Смесь нагревают до кипения. После полного растворения боргидрида натрия прикалывают раствор 83 г (0,33 моля) иода в 400 мл диглима. Начинается выделение осадка иодида натрия. Реакционную смесь кипятят до прекращения выделения водорода и легких борводородов примерно в течение 4 ч. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают образовавшиеся осадки. К фильтрату по каплям прибавляют 20 г (0,16 моля) бромистого аллила при температуре не выше 50°C. Кипятят 2 ч и отфильтровывают бромид натрия. Отгоняют диглим при пониженном давлении (50-60 мм рт. ст.), а затем при 5-6 мм рт. ст. - все низкипящие продукты. Основную фракцию диаллилдодекаборана собирают от 180°C до 250°C при 5-6 мм рт. ст. Повторная перегонка ее дает продукт с температурой кипения 210-230°C при 12 мм рт. ст. (плотность  $d_4^{20}$  1,0713, показатель преломления  $n_D^{20}$  1.4365).

В пластмассовых сцинтилляторах ал-лилдодекаборан не использовался.

В связи с высокой растворимостью аллилдодекаборана в мономере - 2,4-диметил-стироле - в сцинтилляционную композицию можно вводить до 20% бора, т. е. практически в 1,2 раза больше, чем он введен в прототип (15%).

Удачное сочетание оптических характеристик первичной и вторичной люминесцирующих добавок, заключающееся в наибольшем перекрытии спектра люминесценции активатора (2-(2-метилфенил)-5-фенил-локсазола) со спектром поглощения смесителя спектра (1-(5-фенил-оксазолил-2)-4-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2), способствует более эффективному переносу энергии электронного возбуждения в этой системе. Взаимосвязь люминесцентных характеристик, добавок и специфических свойств основы поли-2,4-диметилстирола, проявляющаяся в конкретном твердом растворе пластмассового сцинтиллятора при определенном массовом соотношении компонентов, дает неожиданный результат. ,

Заявляемый ПС обладает при этом одновременно не только более высоким световым выходом, но и более высокой эффективностью регистрации тепловых нейтронов. Так, в заявляемом диапазоне концентраций люминесцирующих добавок и борсодержащего соединения световой выход ПС составляет 38-42% по отношению к антрацену, а эффективность регистрации тепловых нейтронов колеблется от 62 до 76%. Выделение бора в предлагаемой концентрации позволяет сохранить достаточно большую длину ослабления света сцинтилляции (L) - 0,16-0,17 м. Такие высокие сцинтилляционные характеристики ПС заявляемого состава определяются совокупностью свойств как полимерной основы - поли-2,4-диметилстирола, так и всех остальных компонентов, входящих в состав ПС. Такой неочевидный результат достигнут нами на основании ряда проведенных экспериментов с варьируемыми концентрациями люминесцирующих добавок и поиска полимерной основы и борорганического соединения.

Введение в заявляемую композицию аллилдодекаборана позволяет проводить полимеризацию при температуре 70°C, т.е. в 2 раза ниже, чем при обычном процессе полимеризации пластмассовых сцинтилляторов

заявляемого состава можно получать в виде блоков и пленок с помощью любого известного способа полимеризации.

Измерения светового выхода ПС производили по анодному току фотоумножителя ФЭУ 110 по ГОСТ 17038.3-79 ("Детекторы ионизирующих излучений сцинтилляционные") с точечным источником  $\beta$ -излучения на основе  $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$  типа БИС-3. В качестве эталонного сцинтиллятора использовался монокристалл антрацена, световой выход которого принят за 100%.

Измерение эффективной длины ослабления света производили на спектрометре СФ-16.

Для определения эффективности регистрации тепловых нейтронов образцы пластмассовых сцинтилляторов помещали на фотокатод ФЭУ-110 и в светонепроницаемом кожухе устанавливались в измерительный колодец замедлителя из парафина в виде куба со стороной 500 мм. Ри + Ве -источник нейтронов с выходом  $5 \cdot 10^6$  нейтронов располагали в замедлителе на расстоянии 10 см от оси измерительного колодца. Измерения потока тепловых нейтронов проводили активационным методом. Сигнал с последнего диода ФЭУ поступал в предусилитель смонтированный в том же светонепроницаемом кожухе. Из предусилителя импульсы поступали на вход одноканального амплитудного анализатора. Импульсы положительной полярности с выхода анализатора поступали на вход формирователя, в котором формировались отрицательные импульсы длительностью 1 мкс, амплитудой 58, обеспечивающие управление многоканальным анализатором АИ-128.

Примеры конкретного выполнения. Пример 1 (поз.2). В ампулу из термостойкого стекла загружают 2% 2-(2-метил-фенил)-5-фенилоксазола, 0,1% 1-(5-фенилоксазолил-2)-4-(5-фенил-1,3,4-ок-садиазолил-2)бензола, 15% (21мл)аллилдодекаборана и заливают 92,9% свежеперегнанного 2,4-диметилстирола. Содержимое ампулы продувают азотом в течение 5 мин. запаивают и помещают в термостат при температуре 70°C. выдерживают при этой температуре 72 ч. Для уменьшения содержания остаточного мономера температуру повышают до 140°C и выдерживают в термостате 24 ч. Для снятия напряжений развивающихся в блоке, проводят отжиг по 5°C в час до 80°C. Ампулу разбивают и полученный образец помещают в термостат для самоохлаждения до комнатной температуры. Затем образец подвергают механической обработке - шлифовке и полировке. Из полученного блока получают образец ПС  $\varnothing 40 \times h 40$  мм.

Выходные данные: относительный световой выход составляет 43% по отношению к монокристаллу антрацена, эффективность регистрации медленных нейтронов составляет 57%, эффективная длина ослабления света-0,175 м.

Пример 2 (поз.3). В ампулу из термостойкого стекла загружают 2% 2-(2-метилфе-нил)-5-фенилоксазола, 0,1% 1-(5-фенилоксазолил-2)-4-(5-фенил-1,3,4-ок-садиазолил-2)бензола, 18% (25 мл)аллилдодекаборана и заливают 82,9% свежеперегнанного 2,4-диметилстирола. Далее процесс осуществляют, как описано в примере 1. Выходные данные полученного образца ПС:  $\varnothing 40$  мм и  $h = 40$  мм; относительный световой выход составляет 41%; эффективность регистрации тепловых нейтронов составляет 62%, эффективная длина ослабления света - 0,173 м.

Остальные примеры приведены в табл. 2.

В табл. 1 приведено сравнение сцинтилляционных и оптических характеристик известных составов пластмассовых сцинтилляторов, прототипа и заявляемого пластмассового сцинтиллятора.

Как видно из данных табл. 2, сцинтиллятор заявляемого состава имеет максимум излучения 415 нм в видимой области спектра, что и прототип - 425 нм. ПС предложенного состава, как видно из табл. 2 (поз. 1-7) содержит больше бора (18-20%), чем прототип (15%), поз.9.

Преимуществом предлагаемых сцинтилляторов является их высокий световой выход при большой концентрации борсодержащего соединения. Так, прототип растворяет всего лишь 15% бора, световой выход при этом составляет 29% по отношению к антрацену. ПС предложенного состава способны растворять до 20% бора при высоком световом выходе (42%). Это преимущество заявляемых пластмассовых сцинтилляторов позволяет достичь хорошего разрешения сцинтилляторов и расширить области их использования для спектрометрических целей.

Запредельное содержание бора (25%) в пластмассовом сцинтилляторе не позволяет процессу полимеризации идти до конца. При этом сополимеризация аллильного соединения с 2,4-диметилстиролом сопровождается вырождением передачи цепи на мономер. Запредельное содержание первичной и вторичной добавки также не приводит к получению положительного эффекта.

Увеличение до 20% концентрации вводимого бора при одновременном повышении до 42% светового выхода и значительном увеличении эффективной длины ослабления света (в ~1,4 раза) способствует значительному повышению (в ~ 1,7 раза) эффективности регистрации тепловых нейтронов, что расширяет области применения таких борсодержащих сцинтилляторов, используемых в ядерных и космических экспериментах. Высокая оптическая прозрачность сцинтиллятора (эффективная длина ослабления света) дает возможность изготавливать сцинтилляторы различных размеров и сложной конфигурации. В то же время в зависимости от требований высокий световой выход в сочетании с высокой эффективностью регистрации тепловых нейтронов открывает возможности и уменьшения габаритов сцинтиллятора, что весьма снизит их стоимость.

Меньшая летучесть и токсичность борсодержащего соединения - аллилдодекаборана, снижение в 2 раза температуры полимеризации (от 150°C до 70°C) позволяет снизить токсичность вредных выбросов паров, выделяющихся при получении ПС и, особенно, при формировании ПС из расплава. Это улучшает санитарно-гигиенические условия труда на участках получения ПС.

Изобретение позволяет упростить процесс изготовления пластмассового сцинтиллятора. Планируется внедрение заявляемых ПС в практику работы ряда предприятий в 1991-1992 гг.

Таблица 1

Состав сцинтиллятора	Содержание бора, %	Световой выход (% к антрацену)	Эффект. регистрации тепловых нейтронов %	Эффект. длина ослабления света (м)
Известный состав полиметилметакрилат	19	25	37	Оптически непрозрачен, молочно-белый сцинтиллятор максимум прозрачности достигается в слое не более 5 мм
Известный состав п-терфенил 4% масс РО- РОР 0,04 масс% изопро- пенилкарборан полистирол Прототип ВС-454	10	38	данные отсутствуют	0,100
Состав и соотношение люминесцирующих добавок неизвестны декаборан поливинилтолуол	15	29	45	0,120
Заявляемый сцинтиллятор активизирующая люминесцирующая добавка 2-(2-метилфенил)-5-фенил-оксазол 2-3 масс% смещающая спектр люминесцирующая добавка 1-(5-фенилоксазолил-2)-4-(5-фенил-1,3,4-оксалиа-золил 2-) бензол 0,08 - 0,1 масс% борорганическое соединение аллилдодекаборан поли-2,4-диметилстирол	18-20	38-42	62-71	0,175-0,161

Таблица 2

**Сравнительные сцинтилляционные характеристики  
заявляемого ПС и прототипа**

№№ п/п	Состав сцинтиллятора, масс%			λ <sub>макс.</sub> , излуч., нм	Световыход % (к антрацену)	Эффект. ре- гист. теплов. нейтрон	Эффект. длина ослабл. све- та, м
	активатор	сме- сти- тель спект- ра	борор- гани- ческое соеди- нен.				
Заявляемый сцинтиллятор 415							
1	1	0.10	18		27	37	0.120
2	2	0.10	15		41	57	0.175
3	2	0.10	18		41	62	0.173
4	2	0.10	20		38	71	0.162
5	3	0.08	18		42	63	0.161
6	3	0.05	20		37	71	0.152
7	3.5	0.10	20		29	56	0.112
8	2	0.12	25		процесс по- лимеризации не проходит до конца	процесс по- лимеризации не проходит до конца	процесс по- лимеризации не проходит до конца
9	Прототип	BC-454	15	425	29	45	0.120
	Соотноше- ние ком- понентов не указа- но						