

УДК 539.1.074+546.34+547.38

ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПЛАСТМАССОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2021 г. И. Б. Немченко^{1,2,*}, И. И. Камнев¹, Е. А. Шевчик¹, И. А. Суслов^{1,2}

¹Международная межправительственная организация
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

²Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области
“Университет “Дубна”, Дубна, Россия

*E-mail: nemch@jinr.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 28.12.2020 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

Описаны результаты исследований по разработке нового литийсодержащего пластмассового сцинтиллятора на основе сополимера стирола и метакриловой кислоты. Измерения световых выхода и прозрачности образцов нового материала позволили установить оптимальные концентрации сцинтилляционной добавки, сместителя спектра, вторичного растворителя и литийсодержащей добавки.

DOI: 10.31857/S0367676521050161

ВВЕДЕНИЕ

Пластмассовые сцинтилляторы (ПС) находят широкое применение для регистрации ядерных излучений, благодаря их невысокой стоимости, быстрдействию, нетоксичности, легкости механической обработки и простоты масштабирования при изготовлении, высокой устойчивости к воздействиям окружающей среды. Значительное внимание к себе привлекают ПС, содержащие элементы, имеющие изотопы с высоким сечением захвата тепловых нейтронов. К ним относятся бор- [1–6], гадолиний- [7–10], кадмий- [10, 11] и литийсодержащие [12–21] материалы. Каждый из этих элементов имеет определенные преимущества и недостатки, по сравнению с другими, однако заметный интерес связан именно с литийсодержащими ПС (Li-ПС). И это не случайно. Их привлекательность объясняется следующим:

1. Изотоп лития с высоким сечением захвата тепловых нейтронов (⁶Li) содержится в естественной смеси в количестве 7.5%. И хотя это не очень много, обогащение естественной смеси изотопов лития не является существенной проблемой.

2. При захвате ядром ⁶Li теплового нейтрона образуются ядра ³H и ⁴He, с энергией 2.73 МэВ и 2.05 МэВ, соответственно. Эти частицы уверенно регистрируются ПС в непосредственной близости от места захвата, что позволяет определить его координаты.

3. Ядра изотопов лития примерно в 20 раз легче ядер изотопов кадмия и гадолиния, что при оди-

наковых массовых долях позволяет вводить в состав сцинтиллятора больше атомов лития.

4. Соединения лития недороги и доступны.

В последние годы появился ряд публикаций, описывающих результаты исследований в области получения Li-ПС. Авторами работ [12–17] исследовано большое количество Li-содержащих добавок и различных методов введения лития в неполярную сцинтилляционную основу. Им удалось достичь содержания лития 0.4% (по массе) для пластмассового сцинтиллятора на основе сополимера стирола и метилметакрилата [15]. В работе [18] использована добавка пивалоата лития, что позволило получить прозрачный сцинтиллятор на основе поливинилтолуола с содержанием лития 1.94%. В работе [19] в качестве элементосодержащей добавки использован метакрилат лития, который вводят в полистирол в количестве 10% (массовая доля лития – 0.63%). Этот результат авторы связывают с наличием винильных групп в метакрилате и его способности к сополимеризации. Авторами работы [20] были использованы карбоксилаты лития с низкой молекулярной массой. Возможность получения пленочного литийсодержащего пластмассового сцинтиллятора на основе полисилоксана рассматривается в работе [21], в качестве добавки лития используется ⁶LiF с концентрацией 2.6 мг/см².

Цель настоящего исследования – разработка нового литийсодержащего пластмассового сцинтиллятора на основе доступных и устойчивых исходных веществ.

Таблица 1. Зависимость световыхода Li-ПС на основе сополимера стирола (Ст) с метакриловой кислотой (Мк) от соотношения мономеров

Мольное соотношение Ст : Мк	1 : 0.8	1 : 0.9	1 : 1
Световыход	0.27	0.23	0.22

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения литийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов использованы следующие материалы:

- стирол и метакриловая кислота, очищенные вакуумной перегонкой;
- 2,5-дифенилоксазол (РРО) сцинтилляционный, химически чистый;
- 1,4-бис(5-фенил-2-оксазолил)бензол (РОРОР) сцинтилляционный, химически чистый;
- нафталин, очищенный зонной плавкой, чистый для анализа;
- 2,2'-азобисизобутиронитрил (АІВN) химически чистый;
- ацетат лития.

Ацетат лития получали нейтрализацией безводного гидроксида лития (чистого) уксусной кислотой (химически чистой). При проведении полимеризации растворы необходимых добавок в смеси мономеров предварительно барботировали газобразным аргоном. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах при температуре 50°C в течение 100 ч в присутствии АІВN. По окончании полимеризации заготовки извлекали из ампул и подвергали механической обработке. Размеры образцов после механической обработки – 25 мм в диаметре и 10 мм высотой с полированными торцевыми поверхностями и шлифованными боковыми.

Спектры пропускания образцов измерены относительно воздуха при помощи спектрофотометра UNICO UV 2804. Световыход измеряли, используя источник $^{207}\text{Вi}$, относительно образца сравнения на основе полистирола, содержащего 2% РРО и 0.015% РОРОР. Погрешность определения световыхода составляла 8–10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение нового элементосодержащего пластмассового сцинтиллятора достаточно трудоемкая задача, включающая подбор сцинтилляционной основы и элементосодержащих добавок, разработку технологии изготовления и т.д. Главная

трудность получения Li-ПС связана с низкой растворимостью полярных (ионных) соединений лития в неполярных сцинтилляционных основах. Поэтому основной задачей исследования был подбор пары сцинтилляционная основа – литийсодержащая добавка. В предварительных экспериментах установлено, что ацетат лития обладает приемлемой растворимостью (в контексте разработки Li-ПС), достигающей 0.30%, в сополимере стирола с метакриловой кислотой, взятых в мольном соотношении 1 : 0.8. Почему в качестве элементосодержащей добавки выбран именно ацетат лития? Ответ на этот вопрос полностью соответствует сформулированной выше цели настоящей работы. Дело в том, что это вещество бесцветно, доступно и устойчиво к воздействиям окружающей среды.

В качестве сцинтилляционных добавок выбрана традиционная комбинация: 2,5-дифенилоксазол (сцинтилляционная добавка) и 1,4-бис(5-фенил-2-оксазолил)бензол (вторичная сцинтилляционная добавка, сместитель спектра). Такой выбор обусловлен широким использованием этих веществ в качестве компонентов пластмассовых сцинтилляторов.

Указанное выше соотношение мономеров выбрано не случайно. При меньшей концентрации полиметакриловой кислоты растворимость ацетата лития становится слишком низкой, а при большей происходит хоть и незначительное, но систематическое снижение световыхода (табл. 1). Это было установлено исследованием световыхода Li-ПС на основе выбранного сополимера, содержащего 0.2% лития (в форме ацетата), 2% РРО и 0.015%.

Дальнейшие исследования были посвящены оптимизации содержания остальных компонентов ПС на основе этого сополимера, направленные на достижение максимального световыхода. Для подбора оптимальной концентрации сцинтилляционной добавки в сцинтилляционной основе (полистирол – полиметакриловая кислота) исследован ряд ПС, с переменной концентрацией 2,5-дифенилоксазола (в пределах от 0 до 7% по массе). С этой целью измерены световыход (табл. 2) и спектры пропускания образцов (рис. 1).

Анализ результатов исследования световыхода позволил определить оптимальную концентрацию 2,5-дифенилоксазола – 4%. Дальнейшее увеличение массовой доли сцинтилляционной добавки не приводит к увеличению световыхода. Этому результату не противоречит прозрачность

Таблица 2. Световыход ПС на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8) с переменной концентрацией РРО

Массовая доля РРО, %	1	2	3	4	5	6	7
Световыход	0.12	0.18	0.19	0.21	0.22	0.22	0.22

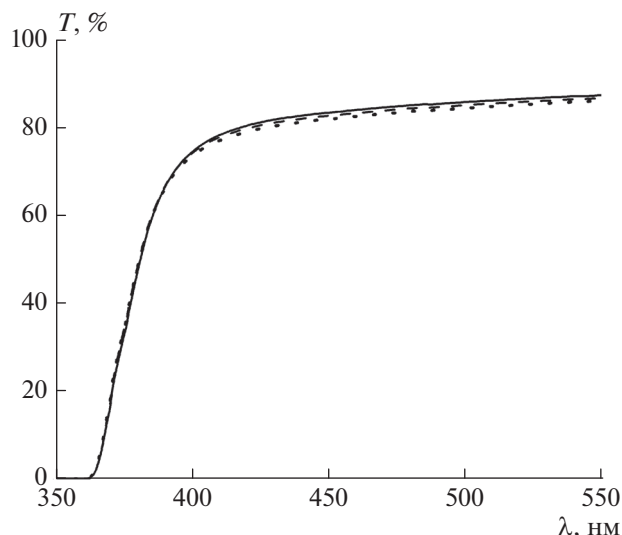


Рис. 1. Спектры пропускания некоторых образцов ПС на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8) с переменной концентрацией РРО: сплошная линия – 2%, тире – 4%, точки – 6%.

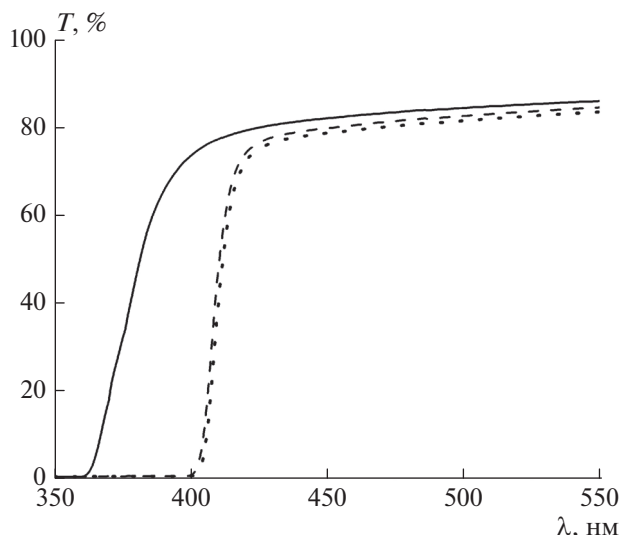


Рис. 2. Спектры пропускания некоторых образцов ПС на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8) с постоянной концентрацией РРО (4%) и переменной концентрацией РОРОР: сплошная линия 0%, тире – 0.02%, точки – 0.03%.

ПС (рис. 1). Для всех образцов она достаточно близка, но претерпевает некоторое снижение с возрастанием концентрации РРО.

Оптимальная концентрация РОРОР установлена исследованием сцинтилляторов с фиксированной концентрацией РРО (4%) и переменной концентрацией РОРОР (табл. 3). Установлено, что при концентрациях свыше 0.02% (по массе) этой вторичной сцинтилляционной добавки световыход выходит на постоянное значение.

Прозрачность образцов, содержащих РОРОР (рис. 2), так же, как и в предыдущем случае (рис. 1), мало зависит от их состава, претерпевая незначительное снижение с возрастанием концентрации РОРОР.

Таким образом, оптимальные концентрации РРО и РОРОР в пластмассовых сцинтилляторах на основе сополимера стирола с метакриловой

кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8) составляют 4 и 0.02%, соответственно.

Очевидным недостатком используемого сополимера является высокое содержание в нем элементарных звеньев полиметакриловой кислоты, неактивной в сцинтилляционном отношении из-за отсутствия в них ароматических фрагментов. Для преодоления этого недостатка нами была исследована возможность увеличения световыхода ПС на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой введением в их состав вторичного растворителя – нафталина [9, 22] (табл. 4). Полученные результаты демонстрируют достаточно крутую линейную зависимость световыхода ПС от массовой доли нафталина. При 30%-ной его концентрации световыход достигает 0.67 от стандартного образца.

Таблица 3. Световыход ПС на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8) с постоянной концентрацией РРО (4%) и переменной концентрацией РОРОР

Массовая доля РОРОР, %	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
Световыход	0.23	0.30	0.31	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32

Таблица 4. Световыход пластмассовых сцинтилляторов на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8) с постоянной концентрацией РРО и РОРОР (4 и 0.02% по массе, соответственно) и переменной концентрацией нафталина

Массовая доля нафталина, %	5	10	15	20	25	30
Световыход	0.31	0.36	0.44	0.50	0.56	0.67

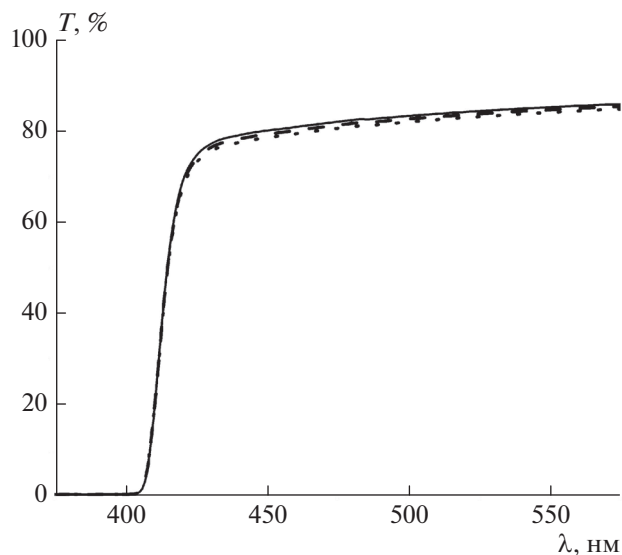


Рис. 3. Спектры пропускания образцов Li-ПС (сплошная линия – 0.1% Li, тире – 0.2% Li, точки – 0.3% Li) на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8). Массовые доли компонентов: PPO – 4%, РОРОР – 0.02%, нафталин – 15%.

Однако нельзя не учитывать возможность “выпотевания” нафталина при его высоком содержании. Поэтому концентрация вторичного растворителя ограничена 15%. При этом световыход составляет 0.44 от световыхода стандартного образца.

Итак, установлено, что для достижения наилучшего световыхода ПС на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8) следует использовать следующий состав: PPO – 4%, РОРОР – 0.02%, нафталин – 15%. С учетом этих соотношений приготовлены и исследованы литийсодержащие пластмассовые сцинтилляторы. Напомним, что в качестве элементосодержащей добавки использован ацетат лития. Это вещество бесцветно, доступно и устойчиво к воздействиям окружающей среды. Было изготовлено три образца с содержанием лития 0.1, 0.2 и 0.3%. Исследование световыхода показало отсутствие его зависимости от концентрации лития, взятого в виде ацетата (табл. 5). Прозрачность полученных образцов незначительно, но закономерно уменьшается с ростом концентрации металла (рис. 3).

Таблица 5. Световыход Li-ПС на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой (мольное соотношение 1 : 0.8). Массовые доли компонентов: PPO – 4%, РОРОР – 0.02%, нафталин – 15%

Массовая доля лития, %	0.1	0.2	0.3
Световыход	0.46	0.46	0.46

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований разработан литийсодержащий пластмассовый сцинтиллятор на основе сополимера стирола с метакриловой кислотой, содержащий в качестве элементосодержащей добавки ацетат лития, бесцветное, легкодоступное соединение с высокой устойчивостью к воздействиям окружающей среды.

В качестве сцинтилляционных добавок выбраны PPO и РОРОР. Установлены оптимальные концентрации этих веществ, составившие 4 и 0.02%, соответственно. Для увеличения световыхода использован вторичный растворитель, нафталин, взятый в количестве 15%.

Авторы выражают благодарность О.В. Вагиной, Н.А. Винокурову и В.В. Фарисеевой за техническую помощь при получении образцов сцинтилляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимова Г.И., Данелян Л.С., Жигач А.Ф. и др. // ПТЭ. 1969. № 1. С. 49.
2. Бруданин В.Б., Кочетов О.И., Немченко И.Б. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 1. С. 60; *Brudanin V.B., Kochetov O.I., Nemchenok I.B. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2001. V. 65. No. 1. P. 62.
3. <https://www.crystals.saintgobain.com/sites/imdf.crystals.com/files/documents/organics-plastic-scintillators.pdf>.
4. https://eljentechnology.com/images/technical_library/Eljen-Catalog-2019.pdf.
5. Ryzhikov V.D., Desenko S.M., Kopina I.V. et al. // PAST. 2004. No. 2. P. 169.
6. Pawełczak I.A., Glenn A.M., Martinez H.P. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2014. V. 751. Art. No. 8269.
7. Gzirr J.B. // Nucl. Instrum. Meth. 1973. V. 108. P. 613.
8. Алешин В.И., Бакаляров А.М., Бальш А.Я. и др. // ПТЭ. 1977. № 4. С. 68.
9. Bregadze V.I., Brudanin V.B., Nemchenok I.B. et al. // Part. Nucl. Lett. 2001. No. 6(109). P. 69.
10. Nemchenok I.B., Gundorin N.A., Shurenkova A.A. et al. // Func. Mater. 2013. V. 20. No. 3. P. 310.
11. Немченко И.Б., Шуренкова А.А., Бруданин В.Б. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 11. С. 1326. *Nemchenok I.B., Shurenkova A.A., Brudanin V.B. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. No. 7. P. 1007.
12. Zaitseva N., Glenn A., Martinez H.P. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2013. V. 729. P. 747.
13. Mabe A.N., Carman L., Glenn A. et al. // Proc. SPIE. 2019. V. 11114. Art. No. 1111408.
14. Zaitseva N., Carman M.L., Faust M.A. et al. Patent US No. 9274237, Int. cl. C 09 K 11/02, G 01 T 1/204, G 01 T 1/10, G 01 K 4/00, G 01 T 3/06. 2016.
15. Mabe A.N., Glenn A.M., Carman M.L. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. No. 2016. V. 806. P. 80.
16. Mabe A.N., Auxier J.D., Urffer M.J. et al. // J. Compos. 2013. V. 2013. Art. No. 539060.

17. *Mabe A.N., Urfffer M.J., Penumadu Dayakar et al.* // *Radiat. Meas.* 2014. V. 66. P. 5.
18. *Cherepy N.J., Sanner R.D., Beck P.R. et al.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* 2015. V. 778. P. 126.
19. *Breukers R.D., Bartle C.M., Edgar A.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* 2013. V. 701. P. 58.
20. *Frangville C., Hamel M., Bertrand G.H.V. et al.* // *Mater. Chem. Front.* 2019. V. 3. No. 8. P. 1626.
21. *Carturan S.M., Vesco M., Bonesso I. et al.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* 2019. V. 925. P. 109.
22. *Барашков Н.Н., Гундер О.А.* *Флуоресцирующие полимеры.* М.: Химия, 1987. 224 с.

Lithium-loaded plastic scintillators for thermal neutron detection

I. B. Nemchenok^{a, b, *}, I. I. Kamnev^a, E. A. Shevchik^a, I. A. Suslov^{a, b}

^a*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

^b*Dubna State University, Dubna, 141982 Russia*

**e-mail: nemch@jinr.ru*

We describe the results of research on the development of a new lithium-loaded plastic scintillator based on a copolymer of styrene and methacrylic acid. Measurements of the light output and transparency of the new material samples made it possible to establish the optimal concentrations of the fluors, secondary solvent, and lithium-containing additive.