

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ В ВАКУУМЕ

Л. Н. Зайцев<sup>а</sup>, С. Л. Зайцев<sup>б</sup>, А. Д. Коваленко<sup>а</sup>, В. П. Сидорин<sup>в</sup>,  
Е. П. Череватенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>б</sup>Институт теоретической и экспериментальной физики, Москва

<sup>в</sup>Московский инженерно-физический институт, Москва

Впервые измерены предельно допустимые поглощенные дозы ионизирующего излучения  $^{60}\text{Co}$  в тонких (1 мм) полистирольных образцах сцинтилляторов при одновременном воздействии мощности дозы  $0,01\text{--}1 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$  и светового потока  $\sim 10^{16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  в условиях вакуума.

Показано, что фоторадиационная стойкость (в отличие от радиационной) не возрастает при помещении образцов в вакуум при прочих равных условиях. Процессом, ответственным за потерю световыходов, по-видимому, является процесс образования в полимере ненасыщенных сопряженных структур, доля которых не зависит от содержания и поступления кислорода.

Maximum permissible absorbed doses of  $^{60}\text{Co}$  ionizing radiation have been measured for the first time in the thin (1 mm) polystyrene samples of scintillators when gamma of  $0.01\text{--}1 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$  dose rate and light of  $\sim 10^{16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  on-sample flux had acted simultaneously in vacuum conditions.

It was indicated that photoradiation resistance (in contrast to radiation resistance) did not increase when samples were placed into vacuum and all other conditions were the same. The formation process of unsaturated conjugated structures, fraction of which does not depend on content and coming of oxygen, is apparently responsible for loss of light yield.

PACS: 29.40.Mc

Ионизирующее излучение без внешнего источника света может создавать условия фоторадиационного воздействия на материал в процессе радиоломинесценции [1]. При столкновении пучков в коллайдерах со светимостью  $10^{32}\text{--}10^{34} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , особенно при Pb–Pb- или U–U-взаимодействиях, в калориметрах возникает огромное множество вторичных частиц, генерирующих сцинтилляционные вспышки [2]. Поглощенная энергия от излучения высвечивается в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Суммарные потоки света могут превышать  $10^{16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Большинство сцинтилляционных калориметров работает при радиационных нагрузках (мощностях доз)  $10^{-4}\text{--}10^{-3} \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ , что затрудняет проведение тестовых испытаний из-за длительных сеансов облучения. Продольное и радиальное распределение нагрузки существенно неравномерное (в соответствии с распределением частиц в ливне), однако фоторадиационный эффект способствует выравниванию потерь световыходов по

объему калориметра [3]. С другой стороны, воздействие света усиливает радиационно-химическое окисление полимерных компонентов, которое подробно обсуждено в обзоре [4]. Фоторадиационная стойкость ПС-сцинтилляторов ниже, чем радиационная, и составляет порядка 1 кГр при 10 %-х допустимых потерях световыхода и мощности дозы  $10^{-3}$  Гр·с<sup>-1</sup> [3]. При этом эффективность антирадов, в том числе и молекулярного кислорода [5], уменьшается или исчезает совсем. Возникает проблема поиска других путей фоторадиационной стабилизации. Один из них — помещение сцинтилляционных пластин в вакуум, чтобы исключить поступление кислорода из воздуха.

В данной работе впервые экспериментально получена зависимость предельно допустимой дозы ( $D_{lim}$ ) от мощности дозы ( $D^{\bullet}$ ) для тонких (1 мм) сцинтилляторов [6] и дана интерпретация влияния вакуума с позиций химии высоких энергий [1].

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

В общем случае под радиационной стойкостью понимается величина  $D_{lim}(\xi)$ , где  $\xi$  — лимитирующий параметр. Применительно к калориметрам  $\xi$  — это потери выхода света из сцинтилляторов независимо от того, по каким каналам идет диссипация с сохранением эмиссионных спектров  $E(\lambda)$ , где  $\lambda$  — длина волны фотонов. В соответствии с рекомендациями работы [7] измерялась только одна величина  $d(\lambda_{max} = 425 \text{ нм})$  — оптическая плотность до облучения и после облучения  $\gamma$ -источником  $^{60}\text{Co}$  с  $D_{max}^{\bullet} \sim 1,2 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ . При  $D_{lim} \leq 5 \text{ кГр}$  деформация эмиссионных спектров не происходит, а радиационное окрашивание полистирола проявляется значительно сильнее, чем подавление радиационно-индуцированной люминесценции на добавках рТР и РОРОР [8].

Облучались образцы сцинтилляторов  $\varnothing 20$  мм, толщиной 1 мм, изготовленные путем литья под давлением из гранулированного полистирола марки ПСМ-115. Повышенное

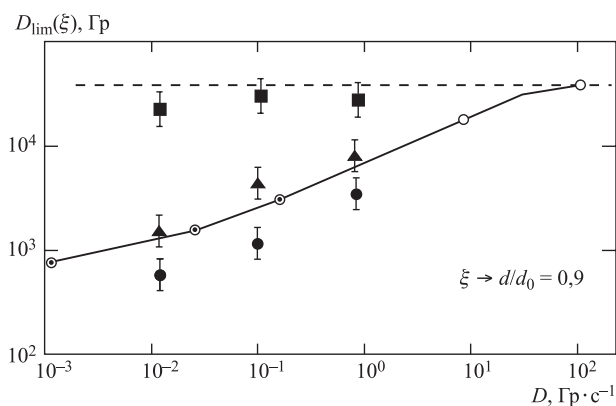


Рис. 1. Зависимость предельно допустимой дозы, соответствующей 10%-й потере света в образцах сцинтилляторов, от мощности дозы: ● — облучение на воздухе со светом; ▲ — облучение в вакууме со светом; ■ — облучение в вакууме без света; сплошная линия — облучение на воздухе без света (○ — измеренные точки, ⊙ — восстановленные экстраполяцией (см. [4]))

содержание добавок 3 % рТР + 0,04 % РОРОР необходимо для минимального временного разрешения [9], а максимально возможное уменьшение толщины — для улучшения энергетического разрешения сэмплинг-калориметров [6]. Образцы облучались при комнатной температуре на воздухе и в вакууме при  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр. Подсветка производилась лампами ДРШ-500 с широким спектром от видимого до УФ. Доза  $\gamma$ -излучения определялась по плотности почернения (изменения цвета) пленочных дозиметров ЦДП [4]. Дозиметры  $\varnothing 20$  мм и толщиной 75 мкм в черной бумаге приклеивались непосредственно к облучаемым образцам.

Оптическая плотность образцов и дозиметров измерялась одновременно с помощью двух спектрофотометров СФ-26 сразу после облучения. Погрешность измерения  $d(\lambda_{\max})$  была менее 0,2 %, а погрешность определения поглощенной дозы около 12 % (зависит от градуировки [4]). На рис. 1 показаны полученные в эксперименте зависимости  $D_{\text{lim}}$  от  $D^\bullet$ , соответствующие 10%-м потерям выхода света из образцов сцинтилляторов, в сравнении с аналогичной зависимостью для таких же по химическому составу образцов, полученной ранее (см. рис. 8 в обзоре [4]).

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты оказались неожиданными. Вакуум не увеличивает  $D_{\text{lim}}$  при малых  $D^\bullet$  (как бы нам хотелось) при наличии света. Однако при облучении без света предельная доза может возрасти более чем на порядок. Эффект согласуется с теорией [10], поскольку в вакууме исчезает радиационно-индуцированное окисление.

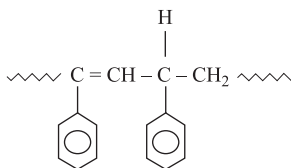
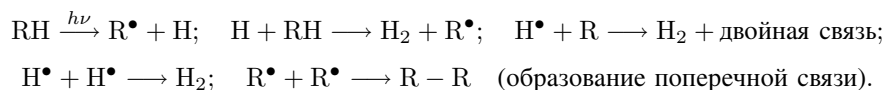
Полистирол — преимущественно сшивающийся материал. Образование заметного процента сшивок в ПС-образцах должно привести к резким изменениям как прозрачности, так и эффективности передачи энергии возбуждения от ПС-матрицы к сцинтилляционным добавкам, т. е. к уменьшению световыхода [6]. Авторы работ [11, 12] считают, что при дозе  $\geq 10$  кГр концентрация макрорадикалов достигает некоторой критической величины, после которой начинает превалировать процесс образования сшивок. Однако в [5] невысокая  $D_{\text{lim}}$  объясняется «тушащим» действием продуктов радиолиза, среди которых главными являются макрорадикалы вплоть до доз  $> 100$  кГр, а процент сшивок мал. Таким образом, механизм деградации световыхода в вакууме при фоторадиационном старении сцинтилляторов был до настоящего времени не ясен.

При интерпретации наших экспериментальных данных было высказано предположение<sup>1</sup>, что в случае одновременного воздействия  $\gamma$ -излучения и света сначала происходит разрыв связи С–Н, а возникающие при этом макрорадикалы рекомбинируют, образуя поперечные связи. Атомы водорода также способны рекомбинировать, однако значительная доля этих атомов отрывает водород от соседнего атома углерода, что приводит к появлению ненасыщенности. Этот энергетически выгодный процесс и приводит к образованию двойной связи, сопряженной с бензольным кольцом. Механизм процесса может быть

---

<sup>1</sup>Аковали Г. Частное сообщение в дискуссии на Конгрессе по радиационной химии, Кушадасы, Турция, 22–29 мая 2005 г.

обобщен следующей схемой:



Образование ненасыщенности в полимерной цепи по описанному выше механизму приводит к тому, что  $\alpha$ -атом водорода в показанной системе становится более ослабленным и вступает в реакцию значительно быстрее, чем аналогичные атомы в неизменной части молекулы полимера. Вследствие этого реакция последовательно передается на несколько мономерных единиц и происходит образование сопряженных структур (сшивок). Таким образом, ненасыщенные сопряженные структуры представляют собой основной источник окраски полистирола. Раньше этот эффект связывали с окислением.

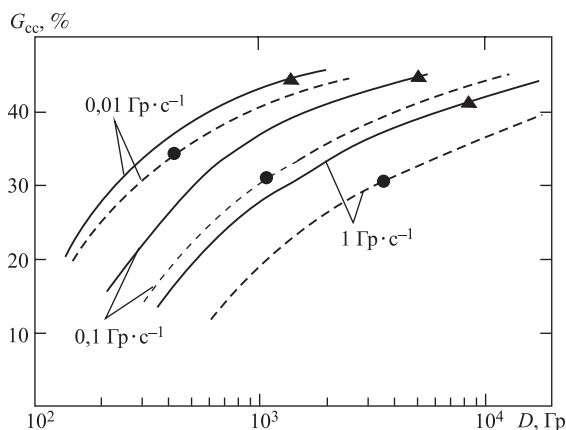


Рис. 2. Выход сопряженных структур при облучении полистирольных сцинтилляторов  $\gamma$ -квантами и светом в зависимости от дозы: сплошные кривые — в вакууме; штриховые — на воздухе (точки перенесены с рис. 1)

Компьютерным моделированием [13] был оценен радиационно-химический выход  $G_{cc}$  сопряженных структур в зависимости от дозы и мощности дозы (рис. 2). Не вдаваясь в подробности достаточно сложной и громоздкой модели (это предмет отдельной статьи), сделаем основные выводы:

— кинетика фоторадиационного образования сопряженных структур отличается от известного уравнения Чарлзби–Пиннера, применяемого для описания радиационного сшивания полимеров;

— выход  $G_{cc}$  не противоречит зависимости  $D_{lim}$  от  $D^\bullet$ , так как 30–45% сшивок вполне могут изменить оптическую плотность на 10–15%;

— при фоторадиационном воздействии образование сшивок может происходить на более ранних стадиях облучения  $\leq 1$  кГр.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперимент и его интерпретация показали, что фоторадиационное воздействие является специфическим и не сводится к сумме воздействия излучения и света. К сожалению, ни антирады, ни вакуум не приводят к увеличению фоторадиационной стойкости полистирольных сцинтилляторов, однако выход имеется. Спонтанное восстановление оптических свойств после облучения, описанное в [4], позволяет реализовать периодический режим облучения и восстановления, впервые предложенный в [14] и апробированный в [15]. По мнению авторов [6], он вполне приемлем при эксплуатации калориметров с целью значительного увеличения их радиационного ресурса, эквивалентного  $D_{\text{lim}} = 100$  кГр, при умеренной радиационной стойкости ( $D_{\text{lim}} \leq 5$  кГр) отдельных сцинтилляционных пластин.

Авторы считают своим долгом специально отметить, что Владимир Петрович Сидорин был создателем уникальной вакуумной камеры, в которую дистанционно через вакуумный разъем вводился источник  $^{60}\text{Co}$ , обеспечивались различные радиационные нагрузки на облучаемые образцы и автоматически включались ртутные лампы подсветки. Надежность всей аппаратуры обеспечивала длительность непрерывного облучения до трех месяцев. Без такой установки эксперимент был бы невозможен.

Авторы выражают глубокую благодарность за поддержку данной работы А. И. Малахову, П. И. Зарубину, В. А. Климанову, а также Г. Аковали за полезные замечания и выводы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелухов П. И. и др. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22, № 3. С. 228.
2. Астапов А. А. и др. // Краткие сообщ. ОИЯИ. 1996. № 3[77]. С. 47.
3. Зайцев Л. Н. // Письма в ЭЧАЯ. 2001. № 4[107]. С. 77–81.
4. Зайцев Л. Н. // ЭЧАЯ. 1999. Т. 30, вып. 5. С. 1292–1327.
5. Больбит Н. М. и др. // ПТЭ. 2000. № 4. С. 31–35.
6. Бритвич Г. И. и др. // ПТЭ. 1998. № 5. С. 57–66.
7. Дацко В. С. // ПТЭ. 1996. № 3. С. 43–46.
8. De Bross A., Pla-Dalmau A. Preprint FERMILAB-Pub-91/308. 1994. P. 574.
9. Афанасьев С. В. и др. // Краткие сообщ. ОИЯИ. 1997. № 7[81].
10. Милинчук В. К. и др. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994.
11. Wick K. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 1991. V. 61. P. 472.

12. *Calcagno L. et al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 1992. V. 65. P. 413.
13. *Somersall A. S., Guillet J. E.* // Computer Modeling of Polymer Photooxidation and Stabilization. Washington, 1985. No. 169. P. 211–233.
14. *Astapov A. A., Zaitsev L. N.* // JINR Rapid Commun. 1996. No. 5[79]. P. 35 (см. также: *Зайцев Л. Н.* // Новости ОИЯИ. 1996. №4. С. 25).
15. *Zaitsev L. N., Krasnov V. A.* // Part. Nucl., Lett. 2000. No. 1[98].

Получено 31 марта 2006 г.