

*Е.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУГЗУ,
Л.А. Андриющенко, к.т.н., с.н.с., ИСМА НАН Украины,
А.М. Кудин, д.т.н., профессор, НУГЗУ,
Л.Н. Трефилова, к.ф.-м.н., ст. преподаватель, НУГЗУ*

ЖИДКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ ПОНИЖЕННОЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

(представлено д-ром техн. наук Киреевым А.А.)

В работе обобщены результаты исследований по снижению пожарной опасности жидких сцинтилляторов (ЖС) за счет применения растворителя третбутилтолуола. Приведены результаты исследований по подбору качественного и количественного состава ЖС. Показано, что подобранные составы удовлетворяют требованиям нейтринных экспериментов по пожаробезопасности и обладают улучшенными сцинтилляционными характеристиками.

Ключевые слова: жидкие сцинтилляторы, пожаробезопасность, температура вспышки, световой выход, эксплуатационные свойства.

Постановка проблемы. Широкое применение жидких сцинтилляторов (ЖС) в науке и технике [1-3] для регистрации и спектрометрии ядерных излучений, включая детектирование нейтрино, ограничивается их высокой пожарной опасностью [4-7]. Поскольку ЖС представляют собой композиции на основе органических растворителей и люминесцентных добавок (ЛД), то серьезной проблемой эксплуатации экспериментальных установок, содержащих большие объемы ЖС, является высокая пожарная опасность, связанная с высокой летучестью растворителя и его низкой температурой вспышки ($t_{всп}$). Например, $t_{всп}$ толуола составляет 4°C, а другого часто применяемого растворителя ксилола – 23°C. Проблема осложняется также тем, что для минимизации радиационного фона установки, содержащие до нескольких килотонн ЖС, размещаются в подземных шахтах либо тоннелях, т.е. в ограниченном пространстве.

В связи с популярностью ЖС, связанной с успехами нейтринной физики, предпринимались попытки заменить огнеопасные растворители на более безопасные, удовлетворяющие принятому условию $t_{всп} \geq 60^\circ\text{C}$ [1]. Такая замена в составе композиции, как правило, приводит к деградации основных функциональных характеристик ЖС, что недопустимо по смыслу экспериментов. Поэтому, разработка пожаробезопасных ЖС с улучшенными эксплуатационными характеристиками является исключительно актуальной задачей.

Анализ последних исследований и публикаций. Для снижения пожарной опасности ЖС предпринимались попытки заменить летучие растворители на жидкие парафины, вазелиновое масло, бензилбензоат и кремнийорганические жидкости [6, 7]. Эти материалы считаются перспективными, поскольку они соответствуют условию $t_{всн} \geq 60^\circ\text{C}$. Однако замена основного вещества на указанные материалы приводит к заметному ухудшению сцинтилляционной эффективности ($\eta_{сц}$), что недопустимо по смыслу экспериментов [7], поскольку световой выход (L) определяется $\eta_{сц}$ и прозрачностью среды. Для сохранения $\eta_{сц}$ и L на достаточно высоком уровне в состав ЖС вводят вторичный растворитель, низший энергетический уровень возбуждения которого ниже, чем у основного растворителя, но выше, чем у применяемого активатора. Наиболее употребляемыми из подобных соединений являются нафталин и α -метилнафталин. Тем не менее, $\eta_{сц}$ известных пожаробезопасных ЖС составляет $\leq 90\%$ по отношению к общепринятому эталону ЖС-1 (смесь 4 г/л 2,5 дифенилоксазола (РРО) и 0,1 г/л 1,4-бис-(5-фенил-2-оксазол-ил)-бензола (РОРОР) в толуоле.

Улучшение $\eta_{сц}$ пожаробезопасных сцинтилляционных систем может быть достигнуто при введении в их состав толуола. Однако из-за его высокой летучести со временем наблюдается ухудшение сцинтилляционной эффективности композиции [7]. Альтернативный подход, такой как, введение в состав композиции растворителя трет-бутилтолуола ранее в литературе не рассматривался.

Постановка задачи и ее решение. При разработке нового состава ЖС для использования в нейтринных детекторах большого объема, необходимо удовлетворить комплексу повышенных требований [1, 3, 5], а именно: высокая температура вспышки и кипения ($t_{кун}$); высокая прозрачность; сцинтилляционная эффективность не хуже чем у эталона ЖС-1; стабильность характеристик в процессе эксплуатации. Кроме того, в зависимости от функционального назначения и области применения ЖС, к ним предъявляются дополнительные специфические требования. В частности, при регистрации нейтрино и быстрых нейтронов ЖС должны иметь высокое содержание атомов водорода. Для регистрации нейтронов на фоне γ -излучения необходимы ЖС с высоким коэффициентом n/γ -разделения (K_n). Для получения тканеэквивалентных детекторов, применяемых в радиобиологии, необходимы ЖС, имеющие увеличенный средний атомный номер (Z).

Одновременная реализация всех этих условий является непростой задачей. Необходимую информацию для рационального подхода к выбору основы ЖС и оптимизации их состава может дать анализ публикаций и патентной литературы в области разработки ЖС с учетом их функционального назначения и областей применения.

Целью работы является рассмотрение качественного и количественного состава новых ЖС с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Мы сосредоточим внимание в основном на таком раство-

рителе как трет-бутилтолуол, обладающим уникальным комплексом разнообразных свойств. Ароматический характер этого растворителя позволяет предполагать эффективный перенос энергии от основного вещества к ЛД, что позволит реализовать высокий световой выход. Большое содержание атомов водорода обуславливает перспективность его применения для регистрации быстрых нейтронов.

Влияние компонентного состава эксплуатационные характеристики сцинтиллятора. Одной из главных проблем при разработке новых составов ЖС является выбор органических растворителей. Физико-химические свойства растворителей, соответствующих требованиям, которые предъявляются к детекторам с большой массой рабочего вещества, представлены в табл. 1.

Табл. 1. Физико-химические характеристики органических растворителей, соответствующих требованию пожарной безопасности

Название	Химическая формула	$t_{всп}$	$t_{кип}$	Особенности
		°С		
ОМФС	$(\text{CH}=\text{CH}_2)_3\text{-SiO-}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{-}[\text{Si}\{\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}\}]_m\text{-Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	≥ 200		Химическая инертность, Z, стабильность
ОВМ	от $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ до $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$	180	360	Химическая инертность
ББ	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	157	323	Нетоксичен
ИПДФ	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	138	292	
т-БТ	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$	63	202	Устойчив к нагреванию, перегоняется без разложения
ДФМ	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	130	264	
α -МН	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{CH}_3$	82	241	
Н	C_{11}H_8	138	217,7	

В этой таблице аббревиатура ОМФС соответствует растворителю олигометилфенилсилоксану с концевыми тривинилсиликси-группами, данные о котором взяты из [8, 9]. Третбутилтолуол, интересующий нас в первую очередь, обозначен как «т-БТ», а данные о нем взяты из работ [8, 9, 12]. Термином ОВМ обозначено очищенное вазелиновое масло, которое представляет смесь минерального масла и твердых парафиновых углеводородов (состава от $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ до $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$) [11]. Также приведены данные о растворителях: ББ (бензилбензоат) [12], ИПДФ (изопропилдифенил) [8], ДФМ (дифенилметан) [14], α -МН (α -метилнафталин) и Н (нафталин) [12-15].

Из данных табл. 1 видно, что третбутилтолуол вполне соответствует принятым требованиям по пожарной безопасности и, кроме этого, устойчив к нагреванию, перегоняется без разложения, что важно с точки зрения дополнительной очистки основного вещества от радиоактивных загрязнений для работы в низкофоновой лаборатории.

В качестве активатора (первичной ЛД) выбран уже упоминавшийся выше РРО, а также:

- ✓ 2-(4-бифенилил)-5-(фенилоксазол) или ВРО;
- ✓ 2-(4-бифенилил)-5-(3,4,6-метил-фенилоксазол) или ТМ-ВРО;
- ✓ 1,3,5,-трифенил-2-пиразолин или ТРР.

В качестве спектросместителя (вторичной ЛД) наряду с наиболее употребляемым РОРОР, используют также [16]:

- ✓ (1,2-бис-(5-фенил-оксазолил-2)-бензол или о-РОРОР;
- ✓ (1,4 бис-5- (4'-третбутилфенилоксазолил-2)-бензол, обозначаемый также как ДТВ-РОРОР.

Оптимизация полученных композиций проводилась на основе измерения светового выхода (L , %) в зависимости от концентрации первичной и вторичной ЛД. Для определения светового выхода образцы помещались в кюветы $\varnothing 40 \times 14$ мм, продувались чистым аргоном для очистки от растворенного кислорода в течение 30 мин. Затраты инертного газа были предельно малыми и составляли 0,25 л/мин.

Сцинтилляционные характеристики ЖС измеряли при возбуждении конверсионными электронами с энергией $E = 624$ кэВ от радионуклида ^{137}Cs . Оценка их сцинтилляционных характеристик проводилась по отношению к эталону ЖС-1.

Для определения коэффициента n/γ -разделения, который характеризует способность к отдельной регистрации нейтронов и γ -квантов, применялся метод идентификации частиц по форме сцинтилляционного импульса. Для возбуждения сцинтилляций использовался нейтронный источник $^{239}\text{Pu-Be}$. Параметр пик/долина (n/d), характеризующий однородность светового выхода по объему сцинтиллятора, определяли как отношение числа импульсов в максимуме пика полного поглощения к числу импульсов в минимуме амплитудного спектра.

Результаты исследований влияния качественного и количественного состава ЖС на их эксплуатационные параметры представлены в табл. 2.

Из анализа данных, приведенных в табл. 2, видно, что жидкие сцинтилляторы на основе т-БТ, в сочетании с α -МН или ДФМ, активированные ВРО, обладают высоким световым выходом. При оптимальном соотношении компонентов эти ЖС имеют световой выход 130-131% относительно общепринятого эталона ЖС-1.

Использование в качестве первичной основы трет-бутилтолуола, имеющего высокое содержание атомов водорода, в смеси с вторичным растворителем α -метилнафталином обеспечивает повышение коэффициента n/γ -разделения до величины $23,1 \pm 2,5$. Благодаря низкой летуче-

Жидкие сцинтилляторы пониженной пожарной опасности с улучшенными эксплуатационными характеристиками 173

сти и высокой температуре кипения т-БТ, в отличие от толуола, он не выводится из состава композиции, что обеспечивает стабильность характеристик ЖС в процессе эксплуатации.

Табл. 2. Влияние компонентного состава ЖС на их сцинтилляционные характеристики

Состав, %				L, %	K _n	t _{всп.} , °С	n/d
Растворитель		Добавка					
первичный	вторич.	первичная	вторич.				
Толуол 99,59	-	РРО 0,4	РОРОР 0,01	100 [1]	-	4	3,5
ОМФС 34,45	т-БТ 65	ТМ-ВРО 0,5	о-РОРОР 0,05	108,0 [8]	-	109	3,4
ОВМ 64,5	α-МН 30	ВРО 0,5	ДТВ- РОРОР 0,006	115,1 [4]	22,1 ±2,5	140	-
ББ 84,6	Нафталин 15	ТРР 0,4	-	82 [5]	13,0 ±0,3	156- 158	-
ИПДФ 84,5	α-МН	ВРО 0,5	-	110 [6]	17,5 ±2,5	138	-
т-БТ 84,5	α-МН 15	ВРО 0,5	-	130 [12]	23,1 ±2,5	71	3,9
ДФМ 12	ОВМ 87,49	РРО 0,5	РОРОР 0,01	82 [9]	-	146	2,9
ДФМ 12	т-БТ 87,5	ВРО 0,5	-	131 [9]	-	70	3,9

Высокая прозрачность (объемная длина затухания не менее 6 м) и пожарная безопасность разработанных составов обуславливают перспективность их применения в качестве рабочей среды нейтринных детекторов больших объемов в престижных международных экспериментах.

Кремнийорганические ЖС на основе ОМФС имеют повышенный средний атомный номер (Z около 8), в то время как для традиционных ЖС на основе толуола $Z = 5,7-5,8$ [18]. Это обстоятельство предопределяет перспективность их применения для получения тканезквивалентных детекторов, применяемых в радиобиологии. Наличие у ОМФС концевых тривинилсилокси-групп обуславливает возможность его отверждения олигогидрид-силоксаном с образованием геля [19]. Это значительно упрощает процедуру создания детекторов, а эксплуатация множества таких детекторов становится более безопасной.

Выводы. Обобщены результаты исследований по снижению по-

жарной опасности жидких сцинтилляторов за счет применения растворителя трет-бутилтолуола. Результаты исследований по подбору качественного и количественного состава ЖС показывают, что подобранные составы удовлетворяют требованиям нейтринных экспериментов по пожаробезопасности, а их световой выход, коэффициент n/γ -разделения и параметр пик/долина превосходят известные значения для аналогов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галунов Н.З. Теория и применение радиолюминесценции органических конденсированных сред / Н.З. Галунов, В.П. Семиноженко – Киев: Наукова думка, 1997. – 279 с.

2. Биленький С.М. Массы, смешивание и осцилляции нейтрино / С.М. Биленький // УФН. – 2003. – Т. 173. – С. 1171-1186.

3. Куденко Ю.Г. Нейтринные ускорительные эксперименты с длинной базой: результаты и перспективы / Ю.Г. Куденко // УФН. – 2014. – Т. 184. – С. 502-509.

4. Понтекорво Б. Мезоний и антимезоний / Б. Понтекорво // ЖЭТФ. – 1957. – Т. 33. – С. 549-551.

5. Abe S. Precision Measurement of Neutrino Oscillation Parameters with KamLAND / S. Abe, T. Ebihara, S. Enomoto // Phys. Rev. Lett. – 2008. – 100:221803.

6. Немчонок И.Б. Жидкий сцинтиллятор на основе линейного алкилбензола / И.Б. Немчонок, В.И. Бабин, В.Б. Бруданин // Письма в ЭЧАЯ. – 2001. – Т. 8, – № 2. – С. 218-227.

7. Bedrik A.I. Liquid scintillators with advanced scintillation characteristics / A.I. Bedrik, L.A. Andryushenko, Yu.T Vudai // Instr. and Experimental Techniques. – 2010. – V. 53, – №4. – P. 506-512.

8. Соболевский М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелова Г.С. – Москва: Химия, 1975. – 296 с.

9. Пат. 90603 Україна, МПК G01T 1/204. Рідкий сцинтилятор / Л.А. Андрющенко, О.І. Бедрик; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ – №а 20081479; заявл. 22.12.2008; опубл. 11.05.2010, Бюл. №9.

10. Пат. 76109 Україна, МПК G01T 1/204. Рідкий сцинтилятор / Л.Д. Паценкер, І.В. Лисова; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ – № 2003010031; заявл. 02.01.2003; опубл. 10.01.2008, Бюл. №14.

11. Пат. 81507, Україна, МПК G01T 1/204. Рідкий сцинтилятор / Н.З. Галунов, Б.В. Гриньов, І.В. Лисова; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ – № а 2005012881 ; заявл. 30.12.2005 ; опубл.10.01.2008, Бюл. №7.

12. Баратов А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов

и средства их тушения / Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. – М.: Химия, 1990. Т.1 – 496с.

13. Пат. 89213, Україна, МПК G01T 1/204. Рідкий сцинтилятор / Л.А. Андриющенко, Ю.Т. Видай, Т.Є. Горбачева; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ – № а 200708427 ; заявл. 23.07.2007 ; опубл. 11.01.2010, Бюл. №1.

14. Пат. 96544, Україна, МПК G01T 1/204. Рідкий сцинтилятор / П.М. Жмурін, О.І. Бедрик; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ – № а 2201015434 ; заявл. 20.12.2010; опубл. 10.11.2011, Бюл. №21.

15. Никольский Б.П. Справочник химика / под редакцией Никольского Б.П. – Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168с.

16. Спектры органических люминофоров: атлас / Б.М. Красовицкий, Б.В. Гринев, Ю.М. Винецкая, Л.И. Богданова. – Выпуск второй. – Харьков: Фолио, 2003. – 56 с.

17. Пат. 105292, Україна, МПК G01T 1/204. Рідкий сцинтилятор / Л.А. Андриющенко, О.І. Бедрик, П.М. Жмурін; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ – № а 201213508 ; заявл. 26.11.2012 ; опубл. 25.04.2014, Бюл. №8.

18. Андриющенко Л.А. Кремнийорганические сцинтилляционные материалы / Л.А. Андриющенко, Т.Е. Горбачева, А.И. Бедрик // Полимерный журнал. – 2009. – № 3. – С. 230-234.

19. Андриющенко Л.А. Кремнийорганические материалы для сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений / Л.А. Андриющенко, Б.В. Гринев // ПТЭ. – 1998. – № 4. – С. 5-22.

О.В. Тарахно, Л.А. Андриющенко, А.М. Кудин, Л.Н. Трефилова

Жидкие сцинтилляторы пониженной пожарной опасности с улучшенными эксплуатационными характеристиками

Обобщены результаты исследований по снижению пожарной опасности жидких сцинтилляторов за счет применения растворителя третбутилтолуола. Результаты исследований по подбору оптимального состава сцинтилляторов показывают, что они удовлетворяют требованиям экспериментов по пожаробезопасности и обладают улучшенными сцинтилляционными характеристиками.

Ключові слова: жидкие сцинтилляторы, пожаробезопасность, температура вспышки, световой выход, эксплуатационные свойства.

E.V. Tarakhno, L.A. Andryushchenko, A.M. Kudin, L.N. Trefilova

Liquid scintillators with lowered fire hazard and improved performance characteristics

T-butyltoluene as a solvent is proposed to make a liquid scintillator with the lowered fire hazard. It is selected the optimal composition of the mixture for the liquid scintillator to improve performance characteristics and meet the fire safety requirements.

Keywords: liquid scintillator, fire safety, temperature of flash, light yield, performance characteristics.