



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(19)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(11) **CH 664 765 A5**

(51) Int. Cl. 4: C 09 K 11/06
C 08 L 25/02
C 08 F 212/06
G 01 T 1/203

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(21) Gesuchsnummer: 4796/82

(22) Anmeldungsdatum: 10.08.1982

(30) Priorität(en): 17.08.1981 JP 56-127750

(24) Patent erteilt: 31.03.1988

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1988

(73) Inhaber:
Kyowa Gas Chemical Industry Co., Ltd,
Chuo-ku/Tokyo (JP)

(72) Erfinder:
Shimizu, Tohru, Noda-shi/Chiba-ken (JP)
Nakagawa, Junji, Ichikawa-shi/Chiba-ken (JP)

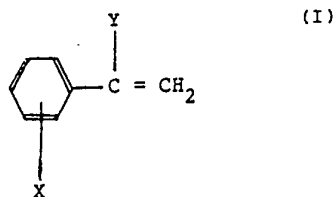
(74) Vertreter:
Dr. Hans Andrea Tarnutzer, Chur

(54) **Kunststoff-Szintillator.**

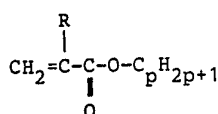
(57) Der Kunststoff-Szintillator weist ein Matrixharz auf, das selbst einen Szintillator darstellt. Dieses Harz ist ein vernetztes Copolymerisationsprodukt aus (a) Monomerem mit einer einzigen olefinischen Doppelbindung im Molekül und (b) vernetzendem Monomerem mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen im Molekül. Die Komponente (a) besteht aus mindestens einem der Monomere Styrol, Vinyltoluol und α -Methylstyrol, oder sie ist ein Monomerengemisch, bestehend aus mindestens einem dieser aromatischen Monomeren und aus Monomerem der Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ worin R Wasserstoff oder Methyl und p eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet. Der aus aromatischem Monomerem bestehende Teil des letzteren Monomerengemisches macht mindestens 40% der Gesamtmasse von (a) und (b) aus.

PATENTANSPRÜCHE

1. Kunststoff-Szintillator, dadurch gekennzeichnet, dass er als Matrixharz ein vernetztes Copolymer enthält, das durch Polymerisieren (a) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



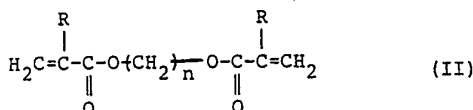
in welcher X und Y für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest, jedoch nicht beide für einen Methylrest stehen, oder eines Monomergemischs, das zu einem Teil, der mindestens 40% der Gesamtmasse der Monomeren (a) und (b) ausmacht, aus einer oder mehr als einer Verbindung der Formel I und zum restlichen Teil aus Ester der Formel



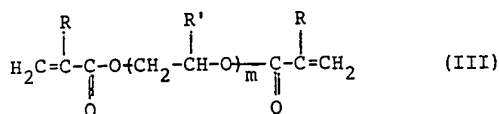
worin R für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und p für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, besteht, in Gegenwart von (b) mindestens einem monomeren Vernetzungsmittel, das in seinem Molekül mindestens zwei zu einer Radikalpolymerisation befähigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthält, hergestellt worden ist.

2. Szintillator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) in seinem Molekül zwei zu einer Radikalpolymerisation befähigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthält.

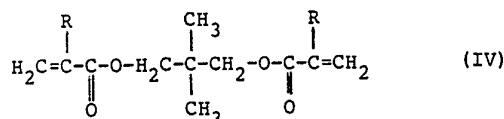
3. Szintillator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe ist, die aus den Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



in welcher R für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und n für eine ganze Zahl von 3 bis 8 stehen, den Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



in welcher R und R' für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und m für eine ganze Zahl von 1 bis 23 stehen, und den Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



in welcher R für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest steht, besteht.

4. Szintillator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) 0,1 bis 10% der Gesamtmasse von (a) und (b) ausmacht.

5. Szintillator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomergemisch (a) die Verbindung(en) der all-

gemeinen Formel (I) in einem mindestens 70% der Gesamtmasse der Monomeren (a) und (b) ausmachenden Anteil enthält.

6. Szintillator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) 0,1 bis 5% der Gesamtmasse von (a) und (b) ausmacht.

7. Szintillator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) der allgemeinen Formel (II) entspricht.

8. Szintillator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass n in der allgemeinen Formel (II) für eine ganze Zahl von 3 bis 6 steht.

9. Szintillator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) der allgemeinen Formel (III) entspricht.

10. Szintillator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass m in der allgemeinen Formel (III) für eine ganze Zahl von 1 bis 9 steht.

11. Szintillator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) Styrol oder Vinyltoluol ist.

12. Szintillator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Ester-Formel p die Zahl 1 ist, wenn R Methyl ist.

13. Szintillator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) 1,6-Hexandioldiacrylat ist.

14. Szintillator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) Polypropylenglycoldimethacrylat ist.

15. Szintillator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) Neopentylglycoldiacrylat oder -dimethacrylat ist.

16. Szintillator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er weiterhin eine szintillierende Substanz enthält.

17. Szintillator nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an der Szintillationssubstanz 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.

18. Szintillator nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Szintillationssubstanz aus der Gruppe, die aus Paraterphenyl, 2,5-Diphenyloxazol und 2-(4-tert.-Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol besteht, ausgewählt ist.

19. Szintillator nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass er weiterhin eine sekundäre Szintillationssubstanz enthält.

20. Szintillator nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an der sekundären Szintillationssubstanz 0,005 bis 0,05 Gew.-% beträgt.

21. Szintillator nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die sekundäre Szintillationssubstanz aus der Gruppe, die aus 1,4-Bis-[2-(5-phenyloxazolyl)]-benzol, 2,5-Bis-[2-(5-tert.-butylbenzoxazolyl)]-thiophen, 1,4-Bis-(2-methylstyryl)-benzol und 4,4'-Bis-(2,5-dimethylstyryl)-diphenyl besteht, ausgewählt ist.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft einen Kunststoff-Szintillator, insbesondere einen solchen mit verbesserten physikalischen Eigenschaften.

Wenn elektrisch geladene Teilchen enthaltende Strahlung, wie α - und β -Strahlung eine bestimmte Substanz durchdringt, ionisiert, erregt oder dissoziiert die Strahlung Atome oder Moleküle der Substanz auf Kosten ihrer Energie. Andererseits wird die dabei der Strahlung entzogene und in der Substanz gesammelte Energie entweder in Energie in der Form von Wärmebewegung umgewandelt oder einfach in Form

elektromagnetischer Wellen emittiert. Insbesondere dann, wenn die so von der Strahlung durchdrungene Substanz fluoreszent oder phosphoreszierend (nachleuchtend) ist, wird ein ziemlich grosser Anteil der angeregten Energie in Form von Licht einer im sichtbaren Bereich liegenden Wellenlänge emittiert. Diese Lichtemissionserscheinung wird als «Szintillation» bzw. «Funkeln» bezeichnet. Im Fall von Strahlungen aus γ -Strahlen und Neutronenstrahlen, die keine elektrische Ladung enthalten, wird ebenfalls eine ähnliche Erscheinung durch die Wirkung von geladenen Sekundärteilchen induziert, die bei der Wechselwirkung der Strahlung mit einer Substanz emittiert werden. Diese Erscheinung wird daher allgemein und verbreitet für die Feststellung bzw. Messung von Strahlungen ausgenutzt.

Substanzen, die zu einer Szintillation fähig sind, werden allgemein als Szintillatoren bezeichnet. Beispiele für Szintillatoren sind anorganische Kristalle, wie Thallium aktiviertes Natriumiodid, organische Kristalle wie Anthracen, organische Lösungen, wie Xylollösung von Terphenyl, sowie plastische bzw. Kunststoff-Szintillatoren, wie Terphenyl-Polystyrol. Diese Substanzen werden verbreitet als Leuchtkörper für die Erfassung bzw. Messung von Strahlung eingesetzt. Dabei sind insbesondere die plastischen Szintillatoren einfach zu handhaben und leicht in die gewünschten, grossen Formen zu bringen, wobei sie infolge dieser Vorzüge verbreitete Anwendung als unverzichtbare Vorrichtungen auf dem Gebiet der Forschungen bezüglich kosmischer Strahlen sowie der Forschungen in der Hochenergie-Physik mittels Teilchenbeschleunigern gefunden haben. In den letzten Jahren hat sich auf dem Forschungsgebiet der Hochenergie-Physik infolge der Entwicklung grosser Teilchenbeschleuniger ein erhöhter Bedarf nach einer grossen Menge grosser Kunststoff-Szintillatoren ergeben. Bezüglich der von solchen Szintillatoren zu erwartenden Eigenschaften wird derzeit insbesondere hervorragende Verarbeitbarkeit neben den grundsätzlichen anderen Eigenschaften von Szintillatoren im allgemeinen gefordert, wie sie sich typischerweise als Emissionsgrösse und Transparenz darstellen.

Die bisher für Kunststoff-Szintillatoren verwendeten transparenten bzw. durchsichtigen (Kunst-)harze sind auf Kunstharze auf Styrolbasis beschränkt, beispielsweise auf Polystyrol und Polyvinyltoluol. Die diese Kunstharze als ihr Matrixharz verwendenden Kunststoff-Szintillatoren sind mit dem Nachteil behaftet, dass die Kunstharze selbst teuer sind und mangelhafte Verarbeitbarkeit besitzen. Beispielsweise nutzt ein derartiger Kunststoff-Szintillator meist die Gesamtreflexion von Licht an seinen Innenflächen aus, um die effektive Übertragung des in ihm erzeugten Lichts zu einem Detektor oder Messfühler, wie einer Photovervielfacherröhre, zu ermöglichen. Der Szintillator wird daher allgemein in einem hochglanzpolierten Zustand verwendet. Der das herkömmliche Kunstharz auf Styrolbasis verwendende Kunststoff-Szintillator ist jedoch beim Polieren der Gefahr einer Rissbildung ausgesetzt. Wenn der Szintillator zur Reinigung seiner Oberfläche mit einem Lösungsmittel, etwa einem Alkohol, abgewischt wird, neigt er im Betrieb zu einer Rissbildung. Aufgrund ihrer vorstehend beschriebenen, mangelhaften physikalischen Eigenschaften verlangen die bisherigen Szintillatoren auf Styrolbasis, ungeachtet ihrer unbestreitbaren Vorzüge und ihrer hohen Emissionsleistung, ein grosses Können und einen grossen Arbeitsaufwand von Seiten der Benutzer, die mit den Polierarbeiten und der Handhabung dieser Szintillatoren befasst sind. In Anwendungsfällen, die mit einem grossen Verbrauch grosser Kunststoff-Szintillatoren verbunden sind, haben sich daher die bisherigen Szintillatoren auf Styrolbasis als nicht unbedingt praktisch zufriedenstellend erwiesen.

Zur Ausschaltung der vorstehend geschilderten Mängel sind in den letzten Jahren Kunststoff-Szintillatoren entwickelt

worden, die als Matrixharz ein kostensparendes Acrylharz verwenden. Im Gegensatz zu Kunstharzen auf Styrolbasis ist Acrylharz selbst kein Szintillator. Diese Szintillatoren sind daher mit dem erheblichen Nachteil behaftet, dass ihnen die Emissionsleistung bzw. das Emissionsvermögen mangelt, die bzw. das die grundsätzliche (erforderliche) Eigenschaft von Kunststoff-Szintillatoren darstellt. Dieser spezielle Mangel wird bis zu einem gewissen Grad dadurch behoben, dass eine szintillierende Substanz, beispielsweise Naphthalin oder Styrol, in hoher Konzentration im Acrylharz gelöst wird (Nuclear Instruments and Methods 169, 57-64 [1980]). Da die verbesserten Szintillatoren die szintillierende Substanz in hoher Konzentration enthalten, fehlen ihnen unweigerlich die dem Acrylharz eigenen, hervorragenden mechanischen Eigenschaften. Als Szintillationssubstanz, die in hoher Konzentration im Acrylharz enthalten sein soll, wird im allgemeinen Naphthalin in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% im Hinblick auf Löslichkeit und Kosten verwendet. Naphthalin enthaltende Kunststoff-Szintillatoren zeigen den Nachteil, dass die Zeit für die Dämpfung von Licht, das infolge der Durchdringung der Szintillatoren mit Strahlung entsteht, lang ist; dies bedeutet, dass das Ansprechen der Szintillatoren auf die Strahlung langsam ist. Diese Nachteile und Mängel schränken den Verwendungsbereich für die Kunststoff-Szintillatoren unter Verwendung von Acrylharz als Matrixharz ein.

Aufgabe der Erfindung ist damit insbesondere die Schaffung eines verbesserten Kunststoff-Szintillators, welcher speziell bezüglich der grundsätzlichen Eigenschaften von Kunststoff-Szintillatoren, wie Emissionsleistung, Transparenz und Ansprechzeit, den herkömmlichen Szintillatoren auf Styrolbasis vorteilhaft überlegen ist und zudem in der Praxis ausgezeichnete mechanische Eigenschaften zeigt.

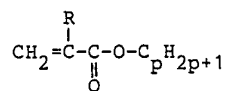
Diese Aufgabe wird durch einen Kunststoff-Szintillator gemäss Patentanspruch 1 gelöst.

Der erfindungsgemässe Kunststoff-Szintillator enthält eine Styroleinheit als Matrixharz, wobei das Harz selbst infolgedessen einen Szintillator darstellt. Das Harz gewährleistet eine ausreichend grosse Emission ohne die Notwendigkeit für die Hinzufügung einer grossen Menge einer Szintillationssubstanz, z.B. Naphthalin, die bei Kunststoff-Szintillatoren unter Verwendung eines Acrylharzes als Matrixharz unabdingbar ist. Der erfindungsgemässe Szintillator zeigt demzufolge in vorteilhafter Weise eine bemerkenswerte Verbesserung der Länge der Dämpfungszeit, die einem der geschilderten Mängel von Kunststoff-Szintillatoren unter Verwendung von Acrylharz als Matrixharz darstellt. Da der erfindungsgemässe Szintillator darüber hinaus einen höheren Brechungsindex (Brechzahl) als Acrylharz besitzt, bietet er den Vorteil, dass die Gewinnung oder Extraktion des im Inneren des Szintillators erzeugten Lichts durch Totalreflexion des Lichts an der Szintillator-Innenfläche mit hohem Wirkungsgrad erfolgt.

Da der erfindungsgemässe plastische Szintillator ausserdem eine Struktur besitzt, in welcher das Matrixharz vernetzt ist, ist er den bisherigen Kunststoff-Szintillatoren auf Styrolbasis bezüglich praktischer Eigenschaften, wie Verarbeitbarkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Wärmebeständigkeit, bei weitem überlegen. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Szintillators besteht darin, dass er eine ausgezeichnete Strahlungsbeständigkeit besitzt. Im Hinblick auf ihre Funktion werden plastische bzw. Kunststoff-Szintillatoren im Gebrauch ständig Strahlung ausgesetzt. Die Strahlungsbeständigkeit stellt daher ein wesentliches Merkmal dar. Transparente Kunststoffe sind im allgemeinen bei erhöhter Strahlungsdosis einer Verfärbung und einem allmählichen Verlust ihrer mechanischen Festigkeit unterworfen, wobei sie sich schliesslich zersetzen. Im Vergleich zu Acrylharz vermögen Kunstharze auf Styrolbasis auf Strahlung zurückzuführende Schäden erheblich besser zu überstehen. Diese Tatsache, aus-

gedrückt als Güte eines Kunststoff-Szintillators, lässt darauf schliessen, dass beim erfindungsgemässen Szintillator die zeitabhängige Verschlechterung der Transparenz im Gebrauch, d.h. die zeitabhängige Abnahme der vom Szintillator abgebbaren Lichtmenge, merklich geringer ist, als bei einem Szintillator, der ein Acrylharz als Matrixharz verwendet.

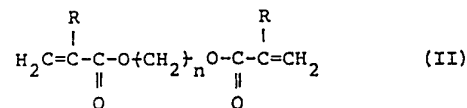
Konkrete Beispiele für das monomere gemäss der angegebenen Formel (I) sind Styrol, Vinyltoluol und α -Methylstyrol. Im Hinblick auf Leistung wird keiner dieser Stoffe gegenüber den anderen speziell bevorzugt. Vom Standpunkt der einfachen Beschaffbarkeit und Wirtschaftlichkeit wird jedoch Styrol bevorzugt. Die Konzentration des Monomeren nach der angegebenen allgemeinen Formel (I) in dem für die Herstellung des Matrixharzes gemäss der Erfindung verwendeten Monomerengemisch steht in enger Beziehung zur Emissionsleistung. Bei fester Menge der einzuarbeitenden Szintillationssubstanz erhöht sich die Emissionsleistung mit zunehmender Konzentration des genannten Monomeren. Um dem hergestellten Kunststoff-Szintillator eine hohe Emissionsleistung zu verleihen, sollte diese Konzentration daher so gross wie praktisch möglich sein. Der hergestellte Szintillator besitzt die höchste Emissionsleistung, wenn ein Monomerengemisch verwendet wird, das ein Monomeres (vernetzbar) mit mindestens zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und nur ein Monomeres der angegebenen allgemeinen Formel (I) enthält. Der Vergrösserungsgrad der Emissionsleistung aufgrund der Erhöhung der Konzentration an den genannten Monomeren ist vergleichsweise klein, wenn der Gewichtsanteil dieses Monomeren im Monomerengemisch 0,4 (40%) oder darüber beträgt. Dieser Erhöhungsgrad ist noch kleiner, wenn der Gewichtsanteil bei 0,7 (70%) oder darüber liegt. Wenn der hergestellte Szintillator neben hoher Emissionsleistung (Emissionswirkungsgrad) gute praktische Eigenschaften und hohe Wirtschaftlichkeit besitzen soll, können ein oder mehrere mit dem genannten Monomeren der Formel (I) copolymerisierbare Ester der Formel



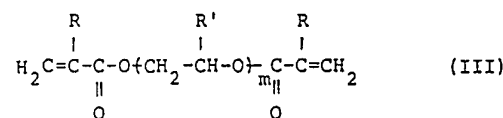
in Kombination mit diesem genannten Monomeren eingesetzt werden. In der Ester-Formel steht R für Wasserstoff oder Methyl und p für eine ganze Zahl von 1 bis 4. Beispiele von Estern dieser Formel sind Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylacrylat und n-Butylacrylat. In diesem Fall wird der Gewichtsanteil des Monomeren gemäss der angegebenen allgemeinen Formel (I) im Monomerengemisch, aus dem das Misch- bzw. Copolymere als das Matrixharz entstehen soll, nach Massgabe der vorgesehenen Verwendung des Matrixharzes und im Hinblick auf ein Gleichgewicht zwischen Emissionsleistung und anderen Eigenschaften bestimmt. In jedem Fall muss jedoch der Mengenanteil bzw. das Mengenverhältnis mindestens 0,4 (40%), vorzugsweise mindestens 0,7 (70%) betragen. Wenn das Gewichtsverhältnis kleiner ist als 0,4, erweist es sich als notwendig, in das Monomerengemisch eine grosse Menge einer szintillierenden Substanz einzuarbeiten, um die Emissionsleistung über einem praktisch nutzbaren (Mindest-)Pegel zu halten. Die Verwendung einer derart grossen Menge einer szintillierenden Substanz ist aber unwirtschaftlich.

Die Art und die Zugabemenge des Monomeren (vernetzbar) mit mindestens zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und mit der Fähigkeit zu einer radikalischen Polymerisation in der Moleküleinheit sind praktisch keinerlei Einschränkungen unterworfen. Sie können zweckmässig so

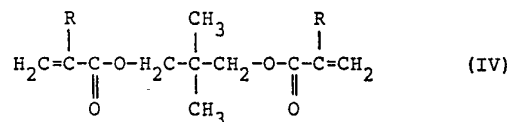
gewählt werden, dass die gewünschten Eigenschaften innerhalb des Bereiches erzielt werden, in welchem die Transparenz bzw. Durchsichtigkeit des hergestellten Kunststoff-Szintillators nicht beeinträchtigt wird. Das Monomere sollte vorzugsweise ein solches sein, das zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit der Fähigkeit zu einer Radikalpolymerisation in der Moleküleinheit besitzt. Besonders bevorzugte Beispiele für das vernetzbare Monomere sind die durch die allgemeine Formel (II) darstellbaren Verbindungen:



In obiger Formel bedeuten: R = ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und n = eine ganze Zahl von 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6. Entsprechende Verbindungen lassen sich auch durch die folgende allgemeine Formel (III) darstellen:



Darin bedeuten: R und R' = jeweils einzeln ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und m = eine ganze Zahl von 1 bis 23, vorzugsweise 1 bis 9. Weiterhin lassen sich derartige Verbindungen auch durch die allgemeine Formel (IV) darstellen:



Darin bedeutet: R = ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest.

Typische vernetzbare Monomere (cross-linkers) sind beispielsweise 1,3-Propandioldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, Dipropylenglycoldimethacrylat, Tripropylenglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Pentaerythrit-tetraacrylat, Pentaerythrit-tetramethacrylat, Glycerintriacrylat, Glycerintrimethacrylat, Diallylphthalat und Divinylbenzol. Von diesen Verbindungen sind die durch die oben angegebenen allgemeinen Formeln (II), (III) und (IV) besonders bevorzugt im Hinblick auf die Verbesserung der praktischen Eigenschaften bezüglich Verarbeitbarkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Wärmebeständigkeit sowie der Transparenz des hergestellten Matrixharzes.

Wenn eine der durch die angegebenen allgemeinen Formeln bezeichneten Verbindungen als Vernetzungsmittel (cross-linker) eingesetzt wird, sollte die Zugabemenge dieser Verbindung im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 0,1, vorzugsweise von 0,001 bis 0,05 im Gewichtsverhältnis zum Monomerengemisch aus (a) und (b) liegen, obgleich diese Menge je nach der Art des verwendeten Vernetzungsmittels variabel ist. Wenn der Gewichtsverhältnisanteil bei weniger als 0,001 liegt, ist die Wirkung auf die Verbesserung der Eigenschaften geringer, als zu erwarten wäre. Die erwartete Verbesserungswirkung wird im allgemeinen erreicht, wenn der Gewichtsanteil 0,1 beträgt. Der Einsatz des Vernetzungsmittels in eine grössere Menge als 0,1 ist nicht wirtschaftlich.

Ausserdem führt der Einsatz einer derart übermässig grossen Menge in nachteiligerweise dazu, dass das hergestellte Matrixharz möglicherweise eine verschlechterte Transparenz erhält.

Der erfindungsgemäss hergestellte Kunststoff-Szintillator erfordert im wesentlichen nicht unbedingt die Einarbeitung einer szintillierenden Substanz. Damit in der Praxis das erzeugte Szintillationslicht wirksam mittels der Photovervielfacherröhre abgenommen oder erfasst werden kann, sollte der Kunststoff-Szintillator im allgemeinen eine eingearbeitete szintillierende Substanz enthalten. Für diesen Zweck kann eine an sich bekannte Szintillationssubstanz verwendet werden, beispielsweise para-Terphenyl, 2,5-Diphenyloxazol oder 2-(4-tert.-Butylphenyl)-5-(4-biphenylyl)-1,3,4-oxadiazol. Durch die Zugabe dieser Substanz kann die Emissionswirkung verbessert werden. Obgleich die Zugabemenge dieser Szintillationssubstanz keinen besonderen Begrenzungen unterliegt, kann sie zur Erfüllung des vorgesehenen Zwecks zweckmässig innerhalb des Löslichkeitsbereichs im Matrixharz des erfindungsgemässen Szintillators gewählt werden. Obgleich sie von der speziellen Art der jeweils verwendeten Szintillationssubstanz abhängt, liegt diese Zugabemenge im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%. Liegt diese Menge unter 0,1 Gew.-%, so ist die erreichte Wirkung unzufriedenstellend. Wenn die Menge 5 Gew.-% übersteigt, erweist sich dies wirtschaftlich als nachteilig, und es wird möglicherweise eine ungenügende Emissionsmenge oder -grösse infolge der sogenannten Konzentrationslöschung oder -unterdrückung hervorgerufen.

Das innerhalb des Kunststoff-Szintillators erzeugte Licht wird im allgemeinen mittels einer Photovervielfacherröhre abgenommen. Um die Wellenlänge des Lichts vom Szintillator an die Wellenlänge anzupassen, bei welcher die Photovervielfacherröhre im Betrieb ihre höchste Ansprechempfindlichkeit zeigt, kann der Kunststoff-Szintillator eine Szintillationssubstanz enthalten, z.B. in Form von 1,4-bis-2-(5-Phenyl-oxazolo)-benzol, 2,5-bis-2-(5-tert.-Butylbenzoxazolo)-thiophen, 1,4-bis-(2-Methylstyryl)-benzol oder 4,4'-bis-(2,5-Dimethylstyryl)-diphenyl. Diese Einarbeitung der Szintillationssubstanz für die erwähnte Wellenlängenanpassung liegt selbstverständlich innerhalb des Rahmens der Erfindung. Obgleich nicht besonders kritisch, sollte die Zugabemenge dieser zweiten Szintillationssubstanz vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 0,05 Gew.-%, im Hinblick auf Transparenz des hergestellten Szintillators und wirtschaftliche Herstellung liegen.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Szintillators unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Im allgemeinen kann der Kunststoff-Szintillator in einer

beliebigen Form, beispielsweise in Plattenform, nach einem Verfahren erhalten werden, bei dem ein Radikalpolymerisationsanspringmittel im Monomerengemisch der angegebenen Zusammensetzung aufgelöst wird, gegebenenfalls weiterhin eine gewünschte Szintillationssubstanz zugesetzt und im Monomerengemisch aufgelöst wird, das erhaltene geschmolzene Gemisch in eine beispielsweise zwischen zwei gegenüberliegenden Glasplatten gebildete Form gegossen wird und schliesslich das vergossene Gemisch in der Form polymerisiert wird. Diese Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 150 °C, vorzugsweise von 30 bis 140 °C, während einer Zeitspanne von 0,5 bis 100 Stunden, vorzugsweise von 1 bis 50 Stunden, durchgeführt. Das angegebene Anspringmittel wird im allgemeinen in einer Menge von 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0005 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, eingesetzt. Typische Beispiele für dieses Polymerisationsanspringmittel sind Lauroylperoxid, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxybenzoat, di-tert.-Butylperoxid und Azo-bis-isobutylnitril.

Der nach einem anderen als dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellte Kunststoff-Szintillator wird von der Erfindung unter der Voraussetzung erfasst, dass er nicht vom Erfindungsrahmen abweicht.

Im folgenden ist die Erfindung anhand von speziellen Beispielen im einzelnen erläutert.

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Einem Monomerengemisch variierender Zusammensetzung gemäss Tabelle 1 werden als Polymerisationsanspringmittel 0,5 Gew.-% Lauroylperoxid zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird in eine zwischen zwei gegenüberstehenden Glasplatten gebildete Zelle eingegossen und zunächst 36 Stunden lang auf 65 °C und sodann 5 Stunden lang auf 80 °C erwärmt. Weiterhin wird das Gemisch 3 Stunden lang auf 120 °C erwärmt, wobei eine Kunststoffplatte einer Dicke von etwa 10 mm erhalten wird. Die Kunststoffplatte wird nach den in Tabelle 1 angegebenen Verfahren auf ihre verschiedenen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle 1.

Aus den angegebenen Ergebnissen geht hervor, dass beim Matrixharz die Rissfestigkeit sowie die mechanischen und thermischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Durchbiegungstemperatur (deflection temperature) unter Belastung durch die Einarbeitung einer vernetzten Struktur erheblich verbessert sind. Ausserdem sind die Kunstharze gemäss Beispiel 1 bis 3 denjenigen nach Vergleichsbeispiel 3 bezüglich Strahlungsbeständigkeit wesentlich überlegen.

Tabelle 1

Prüfling	Vernetzungs- mittel	Monomeres, ausser Vernetzungs- mittel	Monomeres-Zusammen- setzung (Gew.-%)	Zugfestig- keit (N/cm ²)	Rockwell- Härte (M-Scala)	Izod-Schlag- festigkeit (N/cm/cm)	Durchbie- gungstempe- ratur unter Last ⁺ (°C)	Strahlungsbeständigkeit Erhaltung der Biegefestig- keit (%)	Farbver- schiebung ΔE (Lab)	Rissfestigkeit (zeitabhän- gige Ände- rung der polierten Fläche)
				ASTM D636	ASTM D785	ASTM D785	ASTM D648	ASTM D790	JIS Z8730	
Beispiel 1	AHD 2	Styrol 98		6474,6	81	21,58	95	96	11	o
Beispiel 2	NPG 1	Styrol 49,5 MMA 49,5		7161,3	85	20,6	96	79	22	o
Beispiel 3	NPA 1	Vinyltoluol 99		3433,5	88	19,62	78	91	15	o
Beispiel 4	P9G 4	Styrol 96		5395,5	80	21,58	90	98	12	o
Vergleichs- beispiel 1	–	Styrol 100		4905	84	14,13	82	105	11	x
Vergleichs- beispiel 2	–	Vinyltoluol 100		2550,6	89	18,64	73	89	15	x
Vergleichs- beispiel 3	–	MMA 85 Naphthalin 15		4806,9	64	23,54	55	<5	35	–

AHD: 1,6-Hexandioldiacrylat, NPG: Neopentylglycoldimethacrylat, NPA: Neopentylglycoldiacrylat, P9B: Polypropylenglycol-(nonamer)-dimethacrylat, MMA: Methylmethacrylat

+ Maximale Belastung: 18,56 bar bzw. kg/cm²

+ + Farbänderung nach Bestrahlung mit 5×10^7 R Co60-γ-Strahlen

+ + + Änderung auf polierter Fläche nach 1 Woche bei täglichen Temperaturzyklen von 8 h bei 70 °C bzw. 16 h bei Raumtemperatur; 100% Luftfeuchtigkeit: Bewertungsskala: o = völliges Fehlen von Veränderung oder sehr geringfügige Risse, x = starke Risse

Beispiele 5 bis 11 und Vergleichsbeispiele 4 bis 6

Monomerengemische derselben Zusammensetzungen wie in Beispiel 1 bis 4 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3, jedoch mit unterschiedlichen Szintillationssubstanzgehalten gemäss Tabelle 2, werden auf die in den Beispielen 1 bis 4 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 beschriebene Weise zu plattenförmigen Kunststoff-Szintillatoren einer Dicke von etwa 10 mm verarbeitet.

Aus jedem der auf vorstehend beschriebene Weise hergestellten Szintillator wird ein rechteckiger Prüfling einer Grösse von 40 × 20 mm ausgeschnitten. Nach dem Polieren der Schnittflächen wird der Prüfling mit Hilfe eines Silikonöls am Fenster einer handelsüblichen Photovervielfacherröhre (Typ 56AVP der Phillips Corp.) befestigt. Der an der Photovervielfacherröhre angebrachte Prüfling wird gegenüber dem Licht abgeschirmt, indem er vollständig in ein Aluminiumrohr mit einer (Wand-)Dicke von 1 mm und mit einem 0,1 mm dicken Aluminiumfenster untergebracht wird. Die Photovervielfacherröhre wird mit einem Mehrkanalanalysator verbunden. Die β-Strahlung Sr 90 wird mittels eines Spektrometers monochromatisiert, um β-Strahlung einer Energie von 1,6 MeV auszuscheiden bzw. zu gewinnen. Der Prüfling des Kunststoff-Szintillators wird mit dieser β-Strahlung bestrahlt. Das dabei erzeugte Szintillationslicht wird bezüglich der Wellenlänge analysiert, um die Emissionsleistung des Kunststoff-Szintillators zu bestimmen, und als Anthracen-Leistung oder -Wirkungsgrad festgehalten, berechnet unter Heranziehung eines Bezugswerts in Form der gemessenen Grösse der Wellenlänge eines Kunststoff-Szintillators bekannten Anthracen-Wirkungsgrads unter identischen Bedingungen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

Wenn die Prüflinge mittels einer Kreissäge ausgeschnitten werden, werden die Kunststoff-Szintillatoren nach Vergleichsbeispiel 4 und 5 zu viskos, um ohne Schwierigkeit geschnitten werden zu können, während die Prüflinge gemäss Beispiel 5 bis 11 sehr leicht geschnitten werden können. Beim

Polieren mit einer Schwabbel Scheibe zeigten die nach Vergleichsbeispielen 4 bis 6 erhaltenen Kunststoff-Szintillatoren zahlreiche Risse in den polierten Oberflächen. Aus den gewonnenen Ergebnissen geht hervor, dass die erfindungsgemäss hergestellten Kunststoff-Szintillatoren eine hohe Emissionsleistung in Verbindung mit einer hervorragenden Verarbeitbarkeit besitzen.

Tabelle 2
Zusammensetzung

Prüfling	Monomer- Zusammen- setzung (Gewichtsteile)	Szintillator-Zusammen- setzung (Gewichtsteile)	Emis- sionslei- stung (Anthra- cen-Wir- kungs- grad, %)
Beispiel 5	Bsp. 1 (99)	DPO(1,0),BDB(0,02)	59
Beispiel 6	Bsp. 4 (98)	b-PBP(2,0),POPOP(0,01)	70
Beispiel 7	Bsp. 2 (99)	b-PBP(1,0),BBOT(0,01)	42
Beispiel 8	Bsp. 3 (98)	p-TP(2,0),bis-MSB(0,03)	63
Beispiel 9	Bsp. 4 (97)	b-PBD(3,0),BDB(0,05)	77
Beispiel 10	Bsp. 1 (99)	b-PBD(1,0),BDB(0,01)	62
Beispiel 11	Bsp. 3 (99,5)	DPO(0,5),bis-MSB(0,02)	52
Vergleichs- beispiel 4	1 (99,5)	DPO(0,5),BBOT(0,01)	43
Vergleichs- beispiel 5	2 (99)	p-TP(1,0),BDB(0,01)	56
Vergleichs- beispiel 6	3 (99)	b-PBD(1,0),POPOP(0,01)	30

65 p-TP: p-Terphenyl
b-POB: 2-(4-tert.-Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol
DPO: 2,5-Diphenyloxazol

POPOP: 1,4-bis-2-(5-Phenyloxazo)-benzol
 bis-MSB: 1,4-bis-(2-Methylstyryl)-benzol
 BBOT: 2,5-bis-(5-tert.-Butylbenzooxazolo-4-2-yl)-thiophen
 BDB: 4,4-bis-(2,5-Dimethylstyryl)-diphenyl

Beispiele 12 und 13 sowie Vergleichsbeispiele 7 und 8

Aus dem nach Beispiel 6, Beispiel 10 und Vergleichsbeispielen 5 und 6 erhaltenen Kunststoff-Szintillatoren werden rechteckige Prüflinge einer Grösse von 40×20 mm ausgeschnitten. Nach dem Polieren ihrer Schnittflächen werden die Prüflinge bis zu einer Dosis von 10^6 R mit γ -Strahlung von Co 60 bestrahlt. Nach der Bestrahlung werden die Szintillator-Prüflinge auf ihre Emissionsleistung untersucht; die Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle 3. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die erfindungsgemäss

hergestellten Kunststoff-Szintillatoren eine überlegene Strahlungsbeständigkeit besitzen.

Tabelle 3

5	Prüfling	Kunststoff-Szintillator	Emissionsleistung (Anthracen-Wirkungsgrad, %)		Retentionsverhältnis der Leistung (%)
			vor der Bestrahlung	nach der Bestrahlung	
10	Beispiel 12	Beispiel 6	70	63	90
	Beispiel 13	Beispiel 10	62	52	84
	Vergleichsbeispiel 7	Vergleichsbeispiel 5	56	42	75
	15 Vergleichsbeispiel 8	Vergleichsbeispiel 6	30	8	27