

JAERI-M

4 6 3 1

放射線重合ポリエチレンの吸着
性を利用した用途開発基礎研究

1971年12月

岡田 實・武久 正昭・団野 皓文

町 末男・幕内 恵三

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

放射線重合ポリエチレンの吸着性を利用した用途開発基礎研究

日本原子力研究所 高崎研究所

岡田 實*, 武久正昭, 団野皓文

町 末男, 幕内恵三

(1970年3月受理)

エチレンの放射線重合によって得られる粉粒状ポリエチレンまたは多孔質ポリエチレンは比表面積が大きい。この点を生かす用途の開発に繋がるような基礎研究として下記の研究を行なった。

エチレンの放射線重合による多孔質ポリエチレンフィルターの直接製造。ガスクロマトグラフィー用吸着型充填物としての放射線重合ポリエチレン。粉末ポリエチレンの直接フッ素化。フッ素化ポリエチレン粉末の熱的挙動。

* 現在は日本原子力研究所東海研究所

Preliminary Investigations on the Use of Adsorbent
Polyethylene Formed by Radiation-Induced Polymerization

Minoru OKADA, Masaaki TAKEHISA, Akibumi DANNO

Sueo MACHI and Keizo MAKUUCHI

Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received March 1970)

Polyethylene powder or porous polyethylene, polymerized by radiation, has a considerably large specific surface area. To find its use, research work has been done on the following items: (1) the direct preparation of porous filters by radiation-induced polymerization of ethylene, (2) the application of polyethylene as produced by radiation-induced polymerization to packing material for gas chromatography, (3) the direct fluorination of polyethylene powder, and (4) thermal behavior of fluorinated polyethylene powder.

目 次

1. エチレンの放射線重合による多孔質ポリエチレンフィルターの直接製造	1
2. ガスクロマトグラフィー用吸着型充填物としての放射線重合ポリエチレン	2
3. 粉末ポリエチレンの直接フッ素化	4
3.1 発火を防ぐ方法	4
3.2 スケールアップ	5
4. フッ素化ポリエチレン粉末の熱的挙動	8
5. 関連研究。γ線量の簡易相対測定法	9

Contents

1. Direct preparation of porous polyethylene filters by radiation-induced polymerization of ethylene	1
2. Application of polyethylene as produced by radiation-induced polymerization to packing material for gas chromatography	2
3. Direct fluorination of polyethylene powder	4
3.1 How to prevent a fiery reaction	
3.2 Fluorination on enlarged scales	
4. Thermal behavior of a fluorinated sample of polyethylene powder	8
5. Related investigation. A handy, comparative method of dosimetry for γ -rays	9

1. エチレンの放射線重合による 多孔質ポリエチレンフィルターの直接製造¹⁾

1.1 緒言

常温におけるエチレンの回分式放射線重合によって得られる多孔質ポリエチレンは大きな比表面積を有するのでフィルターとしての用途が考えられる。ポリエチレンフィルターは、そのかさ密度が適当でないと充てんの均一性、圧力損失などの点で実用にならないので、このフィルターで各種の吸着試験または汙過試験を行なうに先立って、最適かさ密度を決めるための試作と汉過実験を行なった。

1.2 実験方法

内径約 0.7 cm のガラス管を入れたオートクレーブにエチレンを約 400 kg/cm^3 に充てんし、 ^{60}Co γ 線を室温で線量率約 $4.7 \times 10^4 \text{ R/hr}$ で所定時間照射した。照射後、内圧を徐々に大気圧まで下げ、多孔質ポリエチレンの充てんされたガラス管を取り出した。Fig.1.1の装置を用い、大気圧下、 21°C で空気に水蒸気とヨウ素蒸気を添加してからポリエチレンフィルターへ導いた。フィルター出口にヨウ化カリウムデンプン紙を置き、ここでヨウ素が検出されるまでに通過した空気の量をポリエチレン 1 g 当りに換算して「処理能力」とし、ポリエチレ

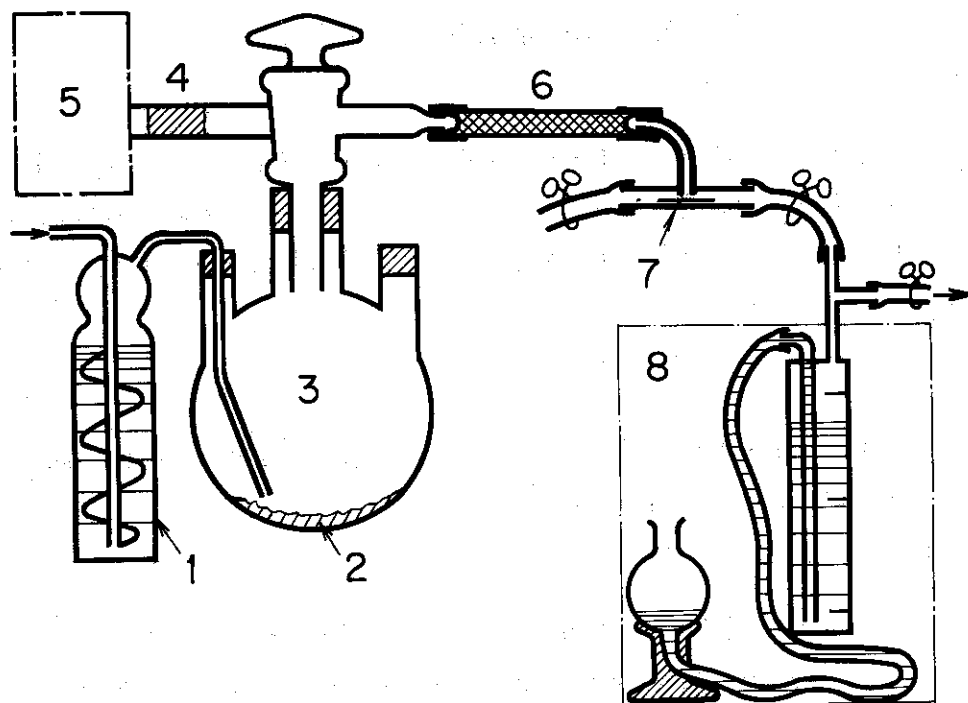


Fig.1.1 Apparatus for filtering experiment: (1) water; (2) iodine; (3) 1.1-liter flask; (4) activated charcoal; (5) suction system B; (6) filter to be tested; (7) potassium iodide starch paper; (8) suction system A.

ンのかさ密度が処理能力に及ぼす影響などを調べた。

1.3 結果および考察

(1)処理能力と圧力損失の兼ね合いによって決まる最適かさ密度は $0.03[\text{g}/\text{cm}^3]$ であり、(2)そのときの処理能力は約 $9 \times 10^2 [\text{cm}^3\text{-air}/\text{g-PE}]$ で、これに対応するヨウ素吸着量は $1 \times 10^{-3} [\text{g}/\text{g-PE}]$ である。(3)活性炭のヨウ素吸着能力は $1[\text{g-I}_2/\text{g-活性炭}]$ であり、水分を吸って能力の落ちた活性炭でも $1 \times 10^{-1} [\text{g-I}_2/\text{g-活性炭}]$ の能力があるので、ヨウ素を対象とする限り多孔質ポリエチレンは活性炭と競争できそうもない。(4)かさ密度 $0.03[\text{g}/\text{cm}^3]$ 以上の範囲では、圧力損失はかさ密度の2.7乗に比例する。かさ密度が $0.03[\text{g}/\text{cm}^3]$ から下るにつれて、この指数は増大する。(5)照射開始時と終了時の各エチレン密度の算術平均を $\bar{\rho}_M$ とし、照射開始時と終了時の各エチレンフュガシティーの算術平均を \bar{f}_M とし、線量率を I とし、反応時間を t とし、かさ密度を $\bar{\rho}_M (\bar{f}_M)^2 I^{0.9} t^2$ に対してプロットするとほぼ直線の関係が得られる。この関係を使えばかさ密度を予測することができる。(6)内径3.4cm, 外径6.5cm のオートクレーブの中心を中空円筒状配置(半径8cm)の ^{60}Co 線源の円筒中心から20cmの所に置いてポリエチレンフィルターを7本同時に作った場合、フィルター内のポリエチレンのかさ密度は1本ごとに異なり、ばらつきの幅は $\pm 8\%$ であった。

(岡田 實, 武久正昭, 町 末男, 団野皓文)

2. ガスクロマトグラフィー用吸着型充てん物としての放射線重合ポリエチレン

2.1 緒言

ポリエチレンの融点よりも低い温度でエチレンの放射線重合によって得られる粉粒状ポリエチレンは、その比表面積が相当大きいのでガスクロマトグラフィー用の吸着型充てん物として使えそうに思われる。そこでこのようなポリエチレンを充てんした分離管をガスクロマトグラフに取り付けて性能を調べた。

2.2 方法

使用した放射線重合ポリエチレンは3種で、いずれも「 30°C , $220 \sim 400 \text{ kg}/\text{cm}^2$, $3.8 \times 10^5 \text{ rad}/\text{hr}$, 平均滞留時間 $0.3 \sim 0.5 \text{ hr}$ の流通法気相重合」によるポリエチレンであり、製造条件と粒度との相違点は Table 2.1のとおりである。

Table 2.1 Variables in polyethylene used

Name	Preparation conditions		Particle size (mesh)
	Pressure of ethylene (kg/cm^2)	Average time of irradiation (hr)	
A	225	0.32	7~400
B	400	0.53	7~170
C	325	0.35	24~42

ンのかさ密度が処理能力に及ぼす影響などを調べた。

1.3 結果および考察

(1)処理能力と圧力損失の兼ね合いによって決まる最適かさ密度は $0.03[\text{g}/\text{cm}^3]$ であり、(2)そのときの処理能力は約 $9 \times 10^2 [\text{cm}^3\text{-air}/\text{g-PE}]$ で、これに対応するヨウ素吸着量は $1 \times 10^{-3} [\text{g}/\text{g-PE}]$ である。(3)活性炭のヨウ素吸着能力は $1[\text{g-I}_2/\text{g-活性炭}]$ であり、水分を吸って能力の落ちた活性炭でも $1 \times 10^{-1} [\text{g-I}_2/\text{g-活性炭}]$ の能力があるので、ヨウ素を対象とする限り多孔質ポリエチレンは活性炭と競争できそうもない。(4)かさ密度 $0.03[\text{g}/\text{cm}^3]$ 以上の範囲では、圧力損失はかさ密度の2.7乗に比例する。かさ密度が $0.03[\text{g}/\text{cm}^3]$ から下るにつれて、この指数は増大する。(5)照射開始時と終了時の各エチレン密度の算術平均を $\bar{\rho}_M$ とし、照射開始時と終了時の各エチレンフュガシティーの算術平均を \bar{f}_M とし、線量率を I とし、反応時間を t とし、かさ密度を $\bar{\rho}_M (\bar{f}_M)^2 I^{0.9} t^2$ に対してプロットするとほぼ直線の関係が得られる。この関係を使えばかさ密度を予測することができる。(6)内径3.4cm, 外径6.5cm のオートクレーブの中心を中空円筒状配置(半径8cm)の ^{60}Co 線源の円筒中心から20cmの所に置いてポリエチレンフィルターを7本同時に作った場合、フィルター内のポリエチレンのかさ密度は1本ごとに異なり、ばらつきの幅は $\pm 8\%$ であった。

(岡田 實, 武久正昭, 町 末男, 団野皓文)

2. ガスクロマトグラフィー用吸着型充てん物としての放射線重合ポリエチレン

2.1 緒言

ポリエチレンの融点よりも低い温度でエチレンの放射線重合によって得られる粉粒状ポリエチレンは、その比表面積が相当大きいのでガスクロマトグラフィー用の吸着型充てん物として使えそうに思われる。そこでこのようなポリエチレンを充てんした分離管をガスクロマトグラフに取り付けて性能を調べた。

2.2 方法

使用した放射線重合ポリエチレンは3種で、いずれも「 30°C , $220 \sim 400 \text{ kg}/\text{cm}^2$, $3.8 \times 10^5 \text{ rad}/\text{hr}$, 平均滞留時間 $0.3 \sim 0.5 \text{ hr}$ の流通法気相重合」によるポリエチレンであり、製造条件と粒度との相違点は Table 2.1 のとおりである。

Table 2.1 Variables in polyethylene used

Name	Preparation conditions		Particle size (mesh)
	Pressure of ethylene (kg/cm^2)	Average time of irradiation (hr)	
A	225	0.32	7~400
B	400	0.53	7~170
C	325	0.35	24~42

比較用充てん物として Hizex 1200P (三井石油化学の低圧法ポリエチレン。60~325 mesh), 活性炭 (鶴見コークス興業の HC-20。20~24 mesh), シリカゲル (西尾工業の SI。40~60 mesh) を使用した。それぞれ, 内径 4~5 mm のステンレス製または銅製の管に充てんし, 柳本製 GCG-2 型装置に取り付け, ヘリウムをキャリアーガスにして試験した。

2.3 結果および考察

(1) Hizex 1200P に比べて放射線重合ポリエチレンは分解能が約 8% 大きく, HETP が約 51% であり, 通気抵抗が 1/9 であった (Table 2.2)。すなわち, この 3 因子のいずれにおいても放射線重合ポリエチレンの方がすぐれている。この時の測定には, 接近した 2 ピークを示すような測定試料としてベンゼンとピリジンの混合液を使った。

Table 2.2 Gas chromatographic data of polyethylenes

Variables			
Packing material	A	B	Hizex
Bulk density (g/cm ³)	0.088	0.139	0.361
Results			
Pressure drop (kg/cm ²)	0.10	0.13	1.03
HETP (cm)	Benzene	0.38	0.37
	Pyridine	0.38	0.33
Resolution	1.48	1.58	1.42

Note: length of the filled part of column is 98 cm; sample used is a mixture of benzene and pyridine, the ratio being 1:1; sample amount used is always 4 μ l; column temperature is 50°C; flow rate of helium is 25 NTPcm³/min.

(2) 放射線重合ポリエチレン C (Table 2.1 参照) を活性炭およびシリカゲルと比較した。そのさい分離管の充てん部分の長さがまちまちになったが, それは測定所要時間から適当にきめたためである。測定試料には便宜上プロパンを使った。その結果ポリエチレン C の HETP は活性炭の 6 倍でシリカゲルの 1/2 であった (Table 2.3)。

Table 2.3 Gas chromatographic data of polyethylene, activated charcoal and silica gel

Variables			
Packing material	C	Activated charcoal	Silica gel
Bulk density (g/cm ³)	0.126	0.42	0.73
Length of the filled part of column (cm)	98	0.55	18.0
Results			
Pressure drop (kg/cm ²)	0.08	0.05	0.08
HETP (cm)	0.30	0.047	0.63

Note: sample used is propane; sample amount used is always 0.5 ml; column temperature is 36°C; flow rate of helium is 23 NTPcm³/min.

(3)上記の(1)と(2)においては、キャリアー流量と分離管温度とを変えてHETPの最小値を探するという手順を省略してあり、しかもポリエチレンの粒度分布が広い。また、(2)においては分離管の充てん部分の長さも異なる。これらのことから、(1)と(2)における性能比較は公平を欠いていると思われるけれども、放射線重合ポリエチレンがガスクロマトグラフィーの充てん物としての用途に役立つことはこれで相当確実になった。なお、使用温度の上限は80℃前後と考えられる。

(岡田 實, 武久正昭, 団野皓文)

3. 粉末ポリエチレンの直接フッ素化²⁾

3.1 発火を防ぐ方法

3.1.1 緒言

粉粒状の放射線重合ポリエチレンの硬さ、耐熱性、耐薬性等の改善を目的として、フッ素によるフッ素化の方法を研究した。

粉末ポリエチレンはフッ素に出会うと発火し易い。発火すると融けたり焦げたりする。融けると粉末の特長がなくなり、焦げることはフッ素化以外の反応が起こることであり、ともに望ましくない。そこで発火の生起に及ぼす諸因子の影響を調べ、光の出る臨界の条件を探した。

3.1.2 方法

金属製真空ラインを使い、フッ素または「ヘリウムまたは窒素で希釈したフッ素」をガラス製反応器へ導入することによって、反応器内の粉末ポリエチレンと反応させた。装置の概略をFig. 3.1に示す。ポリエチレン試料としてHi zex 1200 Pおよび試料C(2.2節参照)を使った。

3.1.3 結果および考察

(1) ヘリウムまたは窒素による希釈

フッ素をヘリウムで希釈するとフッ素分圧を大幅に上げて安全に使用できる。窒素による希釈では臨界のフッ素濃度がヘリウム使用時の半分にしか達しない(Table 3.1)、この実験にはHi zex 1200 P を使った。

Table 3.1中の第1列に86~98mmHg という値がある。これに相当する分圧を試料Cによって測定した結果は95~99mmHg となり、よく似ている。

(2) 反応器の形の選定

フッ素を反応器へ導入するとき、容器の底の試料の近くでもフッ素の流れが生じ、その流速は容器の形による。例えばFig. 3.1のaで流速は小さく、cで大きい。実験の結果、試料上で流速が小さいほど発光しにくいことがわかった。スケールアップの困難なことの要因がここにある。

(3) 粉末試料の十分な脱気

10⁻¹mmHgの真空の中で5分間脱気したのでは十分でなく、30分間の脱気なら十分である。別に水蒸気共存の実験と窒素共存の実験を行ない、水蒸気も窒素も発火を促進しないことがわ

(3)上記の(1)と(2)においては、キャリアー流量と分離管温度とを変えてHETPの最小値を探するという手順を省略してあり、しかもポリエチレンの粒度分布が広い。また、(2)においては分離管の充てん部分の長さも異なる。これらのことから、(1)と(2)における性能比較は公平を欠いていると思われるけれども、放射線重合ポリエチレンがガスクロマトグラフィーの充てん物としての用途に役立つことはこれで相当確実になった。なお、使用温度の上限は80℃前後と考えられる。

(岡田 實, 武久正昭, 団野皓文)

3. 粉末ポリエチレンの直接フッ素化²⁾

3.1 発火を防ぐ方法

3.1.1 緒言

粉粒状の放射線重合ポリエチレンの硬さ、耐熱性、耐薬性等の改善を目的として、フッ素によるフッ素化の方法を研究した。

粉末ポリエチレンはフッ素に出会うと発火し易い。発火すると融けたり焦げたりする。融けると粉末の特長がなくなり、焦げることはフッ素化以外の反応が起こることであり、ともに望ましくない。そこで発火の生起に及ぼす諸因子の影響を調べ、光の出る臨界の条件を探した。

3.1.2 方法

金属製真空ラインを使い、フッ素または「ヘリウムまたは窒素で希釈したフッ素」をガラス製反応器へ導入することによって、反応器内の粉末ポリエチレンと反応させた。装置の概略をFig. 3.1に示す。ポリエチレン試料としてHizex 1200 Pおよび試料C(2.2節参照)を使った。

3.1.3 結果および考察

(1) ヘリウムまたは窒素による希釈

フッ素をヘリウムで希釈するとフッ素分圧を大幅に上げて安全に使用できる。窒素による希釈では臨界のフッ素濃度がヘリウム使用時の半分にしか達しない(Table 3.1)、この実験にはHizex 1200 P を使った。

Table 3.1中の第1例に86~98mmHg という値がある。これに相当する分圧を試料Cによって測定した結果は95~99mmHg となり、よく似ている。

(2) 反応器の形の選定

フッ素を反応器へ導入するとき、容器の底の試料の近くでもフッ素の流れが生じ、その流速は容器の形による。例えばFig. 3.1のaで流速は小さく、cで大きい。実験の結果、試料上での流速が小さいほど発光しにくいことがわかった。スケールアップの困難なことの要因がここにある。

(3) 粉末試料の十分な脱気

10⁻¹ mmHgの真空の中で5分間脱気したのでは十分でなく、30分間の脱気なら十分である。別に水蒸気共存の実験と窒素共存の実験を行ない、水蒸気も窒素も発火を促進しないことがわ

Table 3.1 Effect of dilution with helium or nitrogen

Gas used			Critical partial pressure of fluorine	
Composition			mmHg	Relative
F ₂	He	N ₂		
100	0	0	86~98	1
50	50	0	291~327	3.0~3.8
50+	0	50-	147~160	1.5~1.9

Note: vessel b, Fig.3.1, was used; inner diameter of reaction chamber was 1.7 cm; reaction was carried out at room temperature.

かったので、発火を促進するのは酸素であろうと思われる。

(4) 試料の温度を上げること

-196℃と+90℃の間では、温度の高いほど発火は起こりにくい。試料の温度が上昇すれば試料付近の気体が希薄になりフッ素の密度が減るため、と考えられる。

3.2 スケールアップ

3.2.1 緒言

フッ素化したポリエチレン試料について物性試験を行なうには相当量の試料が必要である。そこで10mg→100mg→10gとスケールアップした。反応熱の蓄積が問題となったので、熱による試料の変色をめやすにしながら冷却方法を工夫した。

3.2.2 方法

使用した冷却用配管と反応器をFig.3.2に示す。フッ素とヘリウムの混合ガスの導入と、生成ガスの排出とをくり返すことによってフッ素化反応を進行させた。ポリエチレン試料としてはBとC(ともに放射線重合法によるもの。Table 2.1参照)を使った。

3.2.3 結果および考察

反応器dを用いて100mg程度の試料のフッ素化を試み、遅い副反応によって生ずる変色を、温度の関数として観察したのち、反応器e, f, gを順々に用いて、10g規模のフッ素化を試みた。その3例をTable 3.2に示す。

変色を防ぐには冷却槽に液体窒素を満たし、反応器を-10℃以下の水につけて反応を進めることと、反応後の脱気中には反応器周囲の水を13℃以下に保つことが必要である。

反応器内に立てた棒状アルコール温度計の示度は、ガス導入後約1.5分で約7℃上昇し、その後徐々に下がった。示度の遅れを考慮すると、粉末試料の温度はガス導入から1分以内で最高になり、上昇幅は 9 ± 1 ℃と考えられる(Fig.3.3)。以上から、試料を20℃以下に保てば反応中の変色は防ぐことができる、と言える。

フッ素化反応終了時、試料にはフッ素が吸着されている。それを真空中で脱離させるには25℃で200時間もかかるが、1回の水洗によって短時間内に脱離できる。水洗後の真空乾燥

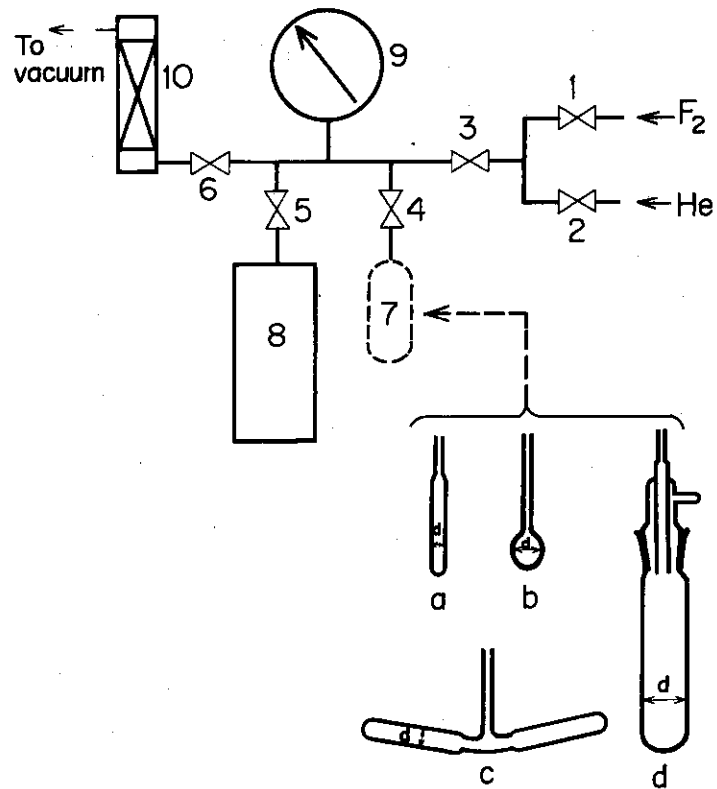


Fig.3.1 Apparatus for fluorination.

- | | |
|-----------------------------|--|
| (1) ~ (6) Valves | (8) Gas holder (1.7ℓ) |
| (7) Reaction vessel | (9) Bourdon tube (0 ~ 1000 mmHg) |
| a. $0.6 \leq d \leq 1.0$ cm | (10) Fluorine absorber (packed with activated alumina) |
| b. $1.3 \leq d \leq 2.4$ cm | |
| c. $d = 0.9$ cm | |
| d. $d = 2.6$ cm | |

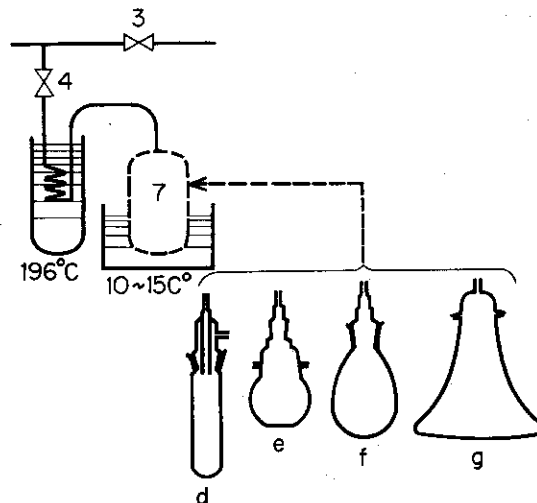


Fig.3.2 Cold bath and reaction vessels.

d, 130 cc; e, 600 cc; f, 630 cc; g, 900 cc.

Table 3.2 Color formation in powder samples

Temperature of water around the reaction vessel (°C)		color	Depth of color
During fluorination	During deairing after fluorination		
32	25	yellowish Brown	+++
15	22	Brown	+
10	13.5	White	±

Note: sample amount is always about 10g; gas used is a mixture of fluorine and helium, fluorine content being 5%; reaction vessel g (Fig.3.2) was used.

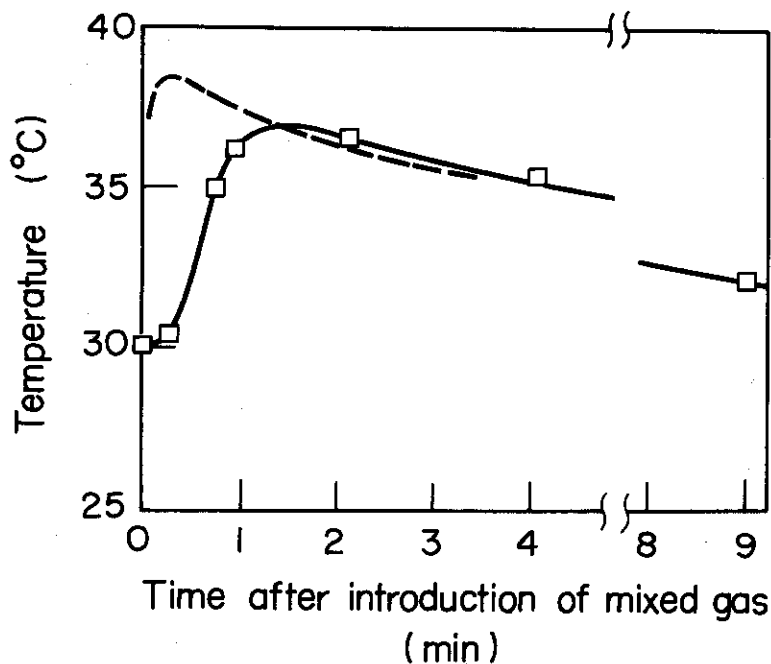


Fig.3.3 Temperature vs. time after introduction of fluorine-helium mixture. Solid line, thermometer; Broken line, sample.

には約 20 時間かかる。このとき温度が 55°C を超えないことが副反応防止上必要である。

Table 3.2 の第 3 例に示した実験によって 12 g の白色のフッ素化ポリエチレンを得た。フッ素化による重量増加から計算したフッ素原子含量は 18wt% であり、フッ素化程度は完全フッ素化の 8% である。比表面積は 32 m²/g で、これはフッ素化前よりも 29% 小さい。

(岡田 實, 幕内恵三)

4. フッ素化ポリエチレン粉末の熱的挙動²⁾

4.1 緒言

放射線重合ポリエチレンの改質の一環としてフッ素化をすでに行なった。得られたフッ素化ポリエチレン粉末に対しては成形性の低下と融点の上昇とが予想されていたので、ホットプレスによる製膜試験と、走査形差動熱量計による熱分析とを、それぞれ行なった。

4.2 方法

試料はポリエチレンC (Table 2.1 参照) から Table 3.2 の第3例のフッ素化実験によって得た粉末試料である。

製膜試験にはテトロン薄板2枚の間にアルミニウム碎(中央部を 6 cm^2 の正方形に切り抜いて試料用空間を作っているアルミニウム箔)と試料を挟み、一番外側を両面から鉄板で抑え、所定温度に設定したホットプレスで所定時間 80 kg/cm^2 の圧力で圧縮したのちコールドプレスで冷却した。

熱分析には Perkin-Elmer DSC-1B という走査形差動熱量計を使用し、毎回約 2 mg の粉末試料を4または $8\text{ [}^\circ\text{C/min]}$ の昇温速度で空気または窒素の雰囲気中で 400°C まで加熱した。DSC曲線の解析にあたり、ピークの頂点の位置(温度軸上の)は昇温速度 4°C/min の場合の測定値だけ採用し、ピークの高さとピーク幅の測定値は昇温速度に関係なく採用して平均値を出し、ピークの高さは正規化した(便宜上「試料採取量 1.87 mg , Range 4 [mcal/sec] , 昇温速度 $4\text{ [}^\circ\text{C/min]}$ 」という条件での高さに正規化した)。比較のためポリエチレンの熱分析も行なった。

4.3 結果および考察

はじめ 192°C で12分間圧縮したが半分くらい融けずに残り、融けなかった部分の一部は黒褐色になった。次に 218°C で12分間、粉末試料を圧縮したが、融けない部分は前回と同じくらいの量であった。変色を減らす目的で圧縮時間を1分にした(温度は 218°C のまま)が変色程度は低くならなかった。この粉末試料は、融解を経て成形するような用途には向かないと思われる。

粉末試料の熱分析結果を、ポリエチレン試料についての熱分析結果とともに Table 4.1 に示す。

この表からわかるように、フッ素化ポリエチレンはフッ素化前に比べて吸熱ピーク面積が40%も小さく、放熱ピーク幅が20%大きく、融点は 0.5°C 低い。予想した第2の吸熱ピークは見いだすことが困難で、少なくとも鋭いピークの存在しないことは確かである。空気雰囲気の場合に現われる発熱ピークはフッ素化前の2~3倍の面積があり、空気酸化の始まる温度はフッ素化前と変わらず約 190°C である。

フッ素化程度が低い割合に吸熱ピーク面積の減少が著しいことは興味深い。

(岡田 賢)

Table 4.1 Results of thermal analysis

Sample		Sample C (Table 2.1)		Hizex 1200P
		After fluorination	Before fluorination	
Endo-thermic peak	Position of peak (°C)	118.0	118.5	131
	Peak width (°C)	7.8	6.6	6.4
	Peak area, Relative	19	32	50
Exo-thermic peak	Position of peak (°C)	220	212	219
	Peak height (cm)	19.7	8.1	4.9
	Peak height (cm)		8.0	5.5

Note: sample amount is 1.87 mg; heating rate is 4°C/min; atmosphere is air; 1 cm in peak height corresponds to 0.1615 mcal/sec in heat absorbed.

5. 関連研究。γ線量の簡易相対測定法

5.1 緒言

前記 1.2 節にのべた実験において、オートクレーブの中の exposure rate を知ることが必要であった。他方、照射台上の exposure rate の分布図はすでに作ってあった。また、オートクレーブの中と外の exposure rate の比を求めることは比較的簡単な相対測定によって十分できると思われる。そこで、この比と分布図を組み合わせることによって、オートクレーブ内の exposure rate の絶対値を求めることを目的として相対測定法を考案し、その再現性もある程度調べた。

5.2 方法

照射場所として高崎研究所コバルト照射棟第 2 照射室を使った。種々の方法を試みた結果、下記の方法を採用した。

板状線線に対してほぼ直角の方向に、長さ約 0.4m のテープ状プラスチック線量計（東芝製 TPD-Y）を 2 本置く。オートクレーブ内に長さ約 3 cm の同種テープを 2 枚入れ、アルミニウム箔を使って Fig. 5.1 のように保持する。プラスチック線量計は白色の台紙に貼りつけて使う。長い方は肉の薄いガラス管に入れ、黒い紙を巻いて光を遮へいする。オートクレーブもガラス管も、内部を大気圧に保つため密閉はしない。両者をたがいに約 0.5m 離して置き、両者の近くに他の照射試料や遮へい材等の物体を置かぬようにし、室温で同時に照射する。照射停止から 5 分後に容器から出し、強い光に当てないようにし、16 時間以内に比色を行なう。この線量計は照射によって黄から橙→紅→紫と変わる。長い方の線量計の上に短い方の線量計の色と同じ色の場所を求める。その部分の置いてあった照射位置の exposure rate を分布図から読み取り、オートクレーブを置いた場所の exposure rate も分布図から読み取る。この 2 個

Table 4.1 Results of thermal analysis

Sample		Sample C (Table 2.1)		Hizex 1200P
		After fluorination	Before fluorination	
Endo- thermic peak	Position of peak (°C)	118.0	118.5	131
	Peak width (°C)	7.8	6.6	6.4
	Peak area, Relative	19	32	50
Exo- thermic peak	Position of peak (°C)	220	212	219
	Peak height (cm)	19.7	8.1	4.9
	Peak height (cm)		8.0	5.5

Note: sample amount is 1.87 mg; heating rate is 4°C/min; atmosphere is air; 1 cm in peak height corresponds to 0.1615 mcal/sec in heat absorbed.

5. 関連研究。γ線量の簡易相対測定法

5.1 緒言

前記 1.2 節にのべた実験において、オートクレーブの中の exposure rate を知ることが必要であった。他方、照射台上の exposure rate の分布図はすでに作ってあった。また、オートクレーブの中と外の exposure rate の比を求めることは比較的簡単な相対測定によって十分できると思われる。そこで、この比と分布図を組み合わせることによって、オートクレーブ内の exposure rate の絶対値を求めることを目的として相対測定法を考案し、その再現性もある程度調べた。

5.2 方法

照射場所として高崎研究所コバルト照射棟第 2 照射室を使った。種々の方法を試みた結果、下記の方法を採用した。

板状線源に対してほぼ直角の方向に、長さ約 0.4m のテープ状プラスチック線量計（東芝製 TPD-Y）を 2 本置く。オートクレーブ内に長さ約 3 cm の同種テープを 2 枚入れ、アルミニウム箔を使って Fig. 5.1 のように保持する。プラスチック線量計は白色の台紙に貼りつけて使う。長い方は肉の薄いガラス管に入れ、黒い紙を巻いて光を遮へいする。オートクレーブもガラス管も、内部を大気圧に保つため密閉はしない。両者をだいたい約 0.5m 離して置き、両者の近くに他の照射試料や遮へい材等の物体を置かぬようにし、室温で同時に照射する。照射停止から 5 分後に容器から出し、強い光に当てないようにし、16 時間以内に比色を行なう。この線量計は照射によって黄から橙→紅→紫と変わる。長い方の線量計の上に短い方の線量計の色と同じ色の場所を求める。その部分の置いてあった照射位置の exposure rate を分布図から読み取り、オートクレーブを置いた場所の exposure rate も分布図から読み取る。この 2 個

の読みの比を求める。(比色は、長短各1本の線量計をひと組とする2組についてそれぞれ数回ずつ行ない、平均的位置を求める。)

5.3 結果および考察

肉厚 2.0 cm 内径 5.0 cm のオートクレーブを ^{60}Co の板状線源から約 0.8m の所 (exposure rate は $1 \times 10^5 \text{ R/hr}$) で 4~16 時間照射して得られた比は Table 5.1 のとおりであって、照射時間とともに増大または減少する傾向は認められない。ばらつきが相当大きいので近似的に言うにとどまるけれども「比は照射時間に無関係である」と言える。

そこで、この5個の測定値の標準偏差 (0.12) に、母標準偏差と標本標準偏差の比 (5回測定の場合は $1.064^{2)}$ をかけ、その結果を標本平均値 0.71 で割ることにより、18% という変動係数が得られる。

肉厚 1.75~2.7 cm のオートクレーブ 3 種について同様な比を測定した結果は、Table 5.2 に示すとおりいずれも 0.7 程度となった。

以上のようにして得た比を使って、前記 1.2 節の約

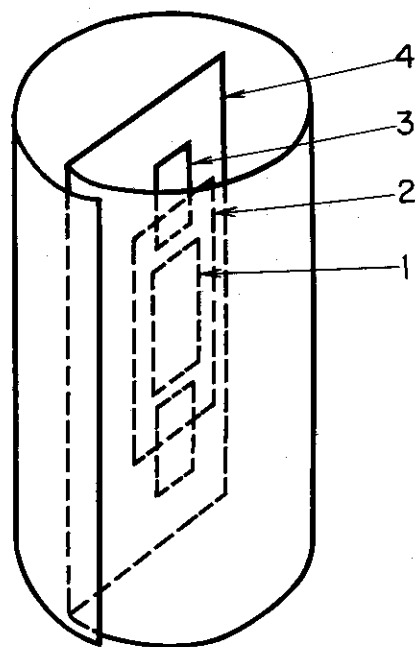


Fig.5.1 Holder for plastic dosimeter: (1) plastic dosimeter; (2) paper; (3) scotch tape; (4) aluminum foil; another plastic dosimeter is held on the reverse side of the aluminum foil.

Table 5.1 Ratio of the exposure rate in an autoclave having a wall thickness of 2 cm to the exposure rate at the place after the autoclave is removed.

Time of irradiation (hr)	Ratio
4.00	0.63
5.00	0.61
5.25	0.94
6.50	0.68
16.00	0.70

Table 5.2 Ratio of the exposure rate in an autoclave having a wall thickness between 1.75 and 2.7 cm to the exposure rate at the place after the autoclave is removed.

Size of autoclave		Ratio	Number of measurement
Wall thickness (cm)	Inner diameter (cm)		
1.75	6.5	0.7_8	1
2.0	5.0	0.71	5
2.7	6.0	0.7_8	1

4.7×10^4 R/hr という exposure rate の値を求めることができた。

18% 程度の変動係数も共存物の差による線質の差も問題にならない場合に、本法を簡易線量測定法として活用できる。

(岡田 實)

本報は 1970 年 1 月 30 日に高崎研究所セミナーで発表した。当日の討論の成果は次のとおりである。

(1) ガスクロマトグラフィー用充填物としては耐久性も重要であるから、その試験をすることが望ましい。

(2) フッ素化に伴う褐変は脱水素と思われる。フッ素化合物が白かったという事は、発生した共役(ひとつ置き)の二重結合)の数が或る値以下だったという事である。

(3) フッ素化の前と後における「①耐薬品性、②結晶性、③ガラス転移点」の違いを調べる事が有用であろう。

(4) 熱分析のさい、あらかじめ sintering することも有用であろう。

文 献

- 1) Okada M., Takehisa M., Machi S., Danno A.: J. Appl. Poly. Sci., 13, 2657 (1969)
- 2) 岡田 實, 幕内恵三: 工化誌 73, 1211 (1970)
- 3) Johnson R. A.: J. Chem. Education, 31, 465 (1954)