

JAERI-M
7315

高分子材料の放射線劣化・I
酸素雰囲気中の照射下における高分子フィルム
内酸素濃度の分布の推算

1977年10月

瀬口 忠男・橋本 昭司・川上和市郎・栗山 将

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高分子材料の放射線劣化・I

酸素雰囲気での照射下における高分子フィルム内酸素濃度の分布の推算

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

瀬口忠男・橋本昭司⁺・川上和市郎⁺・栗山 将

(1977年9月7日受理)

高分子材料の耐放射線性に関する評価試験において、実験時間の短縮手法を見出すことを目的に、酸素ガス雰囲気での照射を受ける高分子フィルム内の酸素濃度と線量率、酸素ガス圧などの照射条件との関係を検討した。ラジカル濃度および酸素濃度について、次の2つの式に基づいて理論的に解析し、酸素濃度分布の判別方法および濃度の算出方法を導いた。

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = \varphi I - k_1 [P\cdot]^2 - k_2 [P\cdot]C \quad (i)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_2 [P\cdot]C \quad (ii)$$

酸素ガス圧を上げることは線量率を下げることに同じ効果を与えることが導かれ、照射劣化の線量率依存性を短時間で評価できる実験方法が見出された。

さらに架橋型高分子のポリエチレンについて、照射雰囲気の酸素ガス圧とゲル分率の関係を測定し、上記計算方法が妥当であることを実験的に明らかにした。

⁺ 日本原子力研究所高崎研究所研究部

Radiation Damage of Polymer Materials, I

Simulation Studies on Distribution of Oxygen Concentration
in Polymer Film under Irradiation in Oxygen

Tadao SEGUCHI, Shoji HASHIMOTO⁺, Waichiro KAWAKAMI⁺ and
Isamu KURIYAMA

Pilot Scale Research Station, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI

(Received September 7, 1977)

In order to find out a method for shortening time in estimation test of radiation-resistant polymer material, effects of dose rate and oxygen pressure on radiation oxidation damage of polymer were discussed. Simulation studies were performed on the distribution of oxygen concentration in polymer film under irradiation in oxygen atmosphere. Calculations were based on the following two equations:

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = \psi I - k_1 [P\cdot]^2 - k_2 [P\cdot]C \quad (i)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_2 [P\cdot]C \quad (ii)$$

where $[P\cdot]$ is the concentration of polymer active species, C the concentration of oxygen in the film, k_1 and k_2 reaction rate constants, and D the diffusion constant of oxygen in the film. Decreasing the dose rate was shown to be equivalent to increasing the oxygen pressure for radiation damage, and this presents a method of estimating polymer material in shorter time.

Experiments were made with low density polyethylene film; and the relations between gel fraction and oxygen gas pressure under irradiation were compared with the calculated results, and these were shown to agree well each other.

Keywords: Radiation Damage, Polymer, Oxygen Concentration,
Simulation, Dose Rate, Oxidation Damage

⁺Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry Research
Establishment, JAERI

目 次

1. はじめに	1
2. 高分子フィルム内の酸素濃度の計算	2
2.1 反応を伴わない場合における高分子フィルム内の酸素濃度	2
2.2 放射線照射によって酸素が消費される場合におけるフィルム内の酸素濃度	3
2.3 フィルム内酸素濃度の計算例	8
3. ゲル分率	13
3.1 実験方法	13
3.2 実験結果ならびに考察	13
4. まとめ	16
5. 文 献	17

Appendix

高分子フィルムに対する気体の透過	18
1. 緒 論	18
2. 気体透過の理論と係数の定義	18
3. 各係数の値	20
3.1 溶解度係数	20
3.2 透過係数	21
3.3 拡散係数	21

1. はじめに

高分子への放射線照射効果は照射時の雰囲気、特に酸素の有無によって異なることが、照射効果の研究の初期¹⁾から明らかにされており、酸素が存在すると劣化が促進されることが知られている。高分子フィルムを空气中で照射した場合には、フィルム表面が内部よりもより著しく酸化劣化を受けること、フィルムの厚さが薄いほど全体としての劣化が促進されること、また同じ厚さのフィルムを使用し、一定量の照射を行ったときには線量率が低いほどより大きく劣化が進むことが明らかにされている^{2,3)}。

高分子を絶縁材料として、放射線場で使用する際に、その高分子がどの程度の放射線量まで使用に耐えるかという高分子材料の耐放射線性を評価しなければならない。この評価法として、これまで行われていた方法は、高分子材料を真空中および空气中で照射し、機械的強度、電気的、熱的性質等の物理量の変化を測定し、初期値の低下と線量の関係から限界線量率を求めるものである。実際に試験するときには時間的な制約のために、照射は実用時の線量率の百倍から千倍の $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ rad/hrで行っている。このような条件では真空中と空气中で差は認められても、その差はさほど大きいものではない。この理由はフィルムの厚さが数mmになれば、空气中照射であってもフィルム内部への酸素の拡散する量に比較して照射で生成した活性種と反応して消費される量が多いため、フィルム表面では酸化反応が進行するが、内部では真空中と殆んど同じ状態になっているからであろうと考えられる。原子炉周辺などで線量率が年に数Mradと低い、数十年と長期間にわたって照射を受ける場合には、線量率を上げた短時間の試験結果とは大幅に異なる耐放射線性を示すことが予想される。それは高分子材料内への酸素の供給が十分行われ、材料内部までもすべて酸化劣化を受けると予想されるからである。したがって高分子材料の耐放射線性試験は実際に使用する場合と同様の条件で行うことが望ましいが現実的でない。そこで短時間でその条件下と等価な試験を行うことが出来るならば、より望ましい。高分子の劣化は主として酸素との反応による分子量低下によると考えられるので、照射時における線量率、照射雰囲気等の諸条件と材料内の酸素濃度との関係を把握することが、試験条件を設定する上で必要となる。照射中における高分子フィルム内の酸素濃度についてはポリエチレンに関して2, 3の報告^{4,5)}があるが、必ずしも定量的に取りあつかわれてはいない。

本報告では照射条件によって高分子フィルム内の酸素濃度がどのように変化するかを、酸素の透過と照射による酸素の消費速度を基にして、計算する方法と結果について述べる。さらにポリエチレンフィルムについて、酸素濃度、線量率、ゲル分率の関係を実験的に求め、計算結果との比較から、計算方法の妥当性を明らかにした。また計算に必要なパラメータである高分子に対する酸素の溶解度、拡散係数、透過係数について、関係式およびそれらの値の文献値をポリエチレンを中心にしてまとめてAppendixとして示した。

2. 高分子フィルム内の酸素濃度の計算

2.1 反応を伴わない場合における高分子フィルム内の酸素濃度

反応を伴わない場合のフィルム内へのガスの拡散現象については解析的に解かれている^{6,7)}。ここでは Fig. 1 に示すような厚さ ℓ のフィルム内への酸素の拡散を考える。初期条件および境界条件を次のように仮定する。

- (1) $x = \frac{\ell}{2}$, $-\frac{\ell}{2}$ ですべての時間 t に対して $C = C_0$
- (2) $\frac{\ell}{2} > x > -\frac{\ell}{2}$ では $t = 0$ のとき $C = 0$
- (3) すべての t に対して $x = 0$ (フィルムの中心) では $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$

ただし、 x はフィルム中心からの距離、 C はフィルム内の酸素濃度、 C_0 はフィルム外の酸素ガスと平衡に達しているフィルム内の酸素濃度すなわち飽和酸素濃度である。

フィルム内における酸素の拡散係数を D とすれば、 C は次式で与えられる。

$$\frac{C}{C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)\frac{\ell}{2} - x}{2\sqrt{Dt}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)\frac{\ell}{2} + x}{2\sqrt{Dt}} \quad \dots\dots (1)$$

ここで、

$$\alpha = \frac{4\sqrt{Dt}}{\ell}, \quad \lambda = \frac{x}{\ell}, \quad y = \frac{C}{C_0} \quad \dots\dots (2)$$

とすると、(1)式は(3)式に置換できる。

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1) - 2\lambda}{\alpha} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1) + 2\lambda}{\alpha} \quad \dots\dots (3)$$

$\operatorname{erfc} x$ は補誤差関数である。すなわち、

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x \quad \dots\dots (4)$$

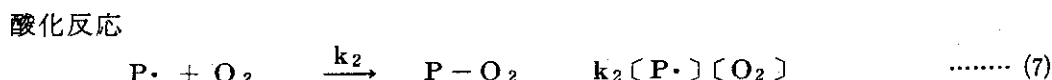
$$\text{但し、} \operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

(3)式はパラメーターとして、 α および x を決めることによってフィルム内の酸素濃度の相対値(C/C_0)が求められることを示している。

Fig.2にフィルムを中心すなわち $\lambda = x/\ell = 0$ における y と α の関係を示した。

2.2 放射線照射によって酸素が消費される場合におけるフィルム内の酸素濃度

高分子に放射線を照射したとき、高分子鎖に生じた反応活性種(ラジカルあるいはイオン)は分子鎖の切断あるいは架橋反応を引き起こすことが知られている。しかし反応活性種に比較して酸素濃度が高い条件では、反応活性種は酸素と反応し、分子鎖の切断が促進されるが、架橋は著しく抑制されると考えられる。酸素濃度が低い場合にはポリエチレンのような架橋型の高分子では、照射で生成した活性種間の反応と、活性種の酸化反応との競争反応によって架橋の割合が決めることになる。高分子の活性種は主としてラジカルであるとする、その消長は次のように考えられる。



ここで、 $P, P\cdot$ はそれぞれ、高分子鎖、高分子ラジカルを表わし、 φ は照射で生成するラジカルの生成速度定数、 I は線量率、 $[P\cdot]$ は高分子ラジカルの濃度、 k_1, k_2 はそれぞれ、ラジカル間の結合反応とラジカルの酸化反応の速度定数である。これらの関係から架橋と酸化の割合はフィルム内の酸素濃度、ラジカル濃度、反応速度定数によって決められることがわかる。一方フィルム内の酸素はラジカルとの反応によって消費されるが、フィルム表面からの拡散によって供給され、最終的にはフィルムの厚さ方向に酸素濃度の不均一分布を生じ定常状態になる。

フィルム内のラジカル濃度 $[P\cdot]$ について(5), (6), (7)の反応から次式が導かれる。

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = \varphi I - k_1 [P\cdot]^2 - k_2 [P\cdot] C \quad \text{..... (8)}$$

ここで C はフィルム内の酸素濃度を表わす。ラジカル濃度について定常状態を仮定すると、(8)式の左辺は零となり、ラジカルの定常濃度が求められる。

$$[P\cdot] = \frac{-k_2 C + \sqrt{(k_2 C)^2 + 4 k_1 \varphi I}}{2 k_1} \quad \text{..... (9)}$$

次に、フィルムの面積が十分に大きく、フィルムの端からの酸素の拡散の影響が無視し得る場合、酸素の拡散は厚さ方向のみを考慮すればよいから、フィルム内の酸素濃度は次式で示される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_2 [P\cdot] C \quad \dots\dots\dots (10)$$

但し、拡散係数は放射線照射による、酸化あるいは架橋によって変化しないものと仮定する。

初期条件、境界条件として、

- 1) $t = 0$ のとき、 $-\frac{\ell}{2} \leq x \leq \frac{\ell}{2}$ で $C = C_0$
- 2) $x = 0$ のとき、すべての t について $\frac{dC}{dx} = 0$
- 3) $x = \pm \frac{\ell}{2}$ のとき、すべての t について $C = C_0$

と仮定する。

2.2.1 $4 k_1 \varphi I / (k_2 C)^2 \ll 1$ が成立する場合

(9)式の平方根の中で、

$$\frac{4 k_1 \varphi I}{(k_2 C)^2} \ll 1 \quad \text{のとき、}$$

$$[P\cdot] = \frac{\varphi I}{k_2 C} \quad \dots\dots\dots (11)$$

と近似できる。これを(10)式に代入して、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \varphi I \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる。

酸素濃度が定常に達した場合には、(12)式の左辺は零となり、次式の関係が得られる。

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \varphi I \quad \dots\dots\dots (13)$$

この式は先に与えた条件で解くことができ、次式が得られる。

$$1 - y = \beta \left(\frac{1}{4} - \lambda^2 \right) \quad \dots\dots\dots (14)$$

但し、 β は次式で与えられる定数である。

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{\varphi I (\ell)^2}{DC_0} \quad \dots\dots\dots (15)$$

(14)、(15)式から、線量率、飽和酸素濃度、フィルムが厚さが変化しても、 β の値が定まれば、定常状態における酸素濃度の相対値 $y (C/C_0)$ はフィルム内の各場所 $\lambda (x/\ell)$ において、

求められることになる。この場合、反応速度定数は関与していない。Fig.3は β をパラメータとして、 y と λ の関係を図示したものである。

酸素濃度が非定常の場合には(12)式を解析的に解くことができず、数値計算によらなければならない。

フィルム内のある位置 x において、 Δt だけ時間が経過した場合について考えると、

$$C(x, t + \Delta t) = C(x, t) + \Delta t \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \dots \quad (16)$$

フィルム内の位置と時間をFig.4のように表示する。すなわちフィルムの表面から中心までの距離を M 等分し、また時間軸を Δt で等間隔に分割する。フィルムの厚さ方向の座標を m 、時間座標を n で表示すれば、(16)式の右辺を第2項までとることにより次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{m,n} = \frac{C(m, n+1) - C(m, n)}{\Delta t} \quad (17)$$

また一定時間 t における x の位置より Δx だけ増加した位置および Δx だけ減少した位置について、

$$\begin{aligned} C(x + \Delta x, t) = C(x, t) + \Delta x \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\ + \frac{(\Delta x)^3}{6} \frac{\partial^3 C}{\partial x^3} + \frac{(\Delta x)^4}{24} \frac{\partial^4 C}{\partial x^4} + \dots \quad (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C(x - \Delta x, t) = C(x, t) - \Delta x \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\ - \frac{(\Delta x)^3}{6} \frac{\partial^3 C}{\partial x^3} + \frac{(\Delta x)^4}{24} \frac{\partial^4 C}{\partial x^4} + \dots \quad (19) \end{aligned}$$

(18), (19)式の第4項までとって整理すると、

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{m,n} = \frac{C_{m+1,n} - 2C_{m,n} + C_{m-1,n}}{(\Delta x)^2} \quad (20)$$

ただし $C_{m,n} = C(x, t)$, $C_{m+1,n} = C(x + \Delta x, t)$ とおきかえた。

(17), (20)式を(12)式に代入して整理すると、

$$C_{m,n+1} = \frac{C_{m+1,n} + (\mu - 2)C_{m,n} + C_{m-1,n}}{\mu} - \varphi I \Delta t \quad (21)$$

ただし $\mu = \frac{(\Delta x)^2}{D \Delta t}$

$\mu = 2$, すなわち $\Delta t = \frac{1}{8D} \left(\frac{\ell}{M}\right)^2$ のとき, (21)式は

$$C_{m,n+1} = \frac{C_{m+1,n} + C_{m-1,n} - \varphi I \Delta t}{2} \dots\dots (22)$$

(22)式の両辺を初期濃度 C_0 で除して, 濃度を規格化し, また(15)式で定義した β を用いると,

$$y_{m,n+1} = \frac{y_{m+1,n} + y_{m-1,n}}{2} - \frac{\beta}{4M^2} \dots\dots (23)$$

ここで, 定常状態における濃度を y_{ms} で表示すれば, (23)式より,

$$\left. \begin{aligned} 2y_{(M-1)s} &= y_{(M-2)s} + y_M - \frac{\beta}{2M^2} \\ 2y_{(M-2)s} &= y_{(M-3)s} + y_{(M-1)s} - \frac{\beta}{2M^2} \\ &\vdots \\ 2y_{1s} &= y_{0s} + y_{2s} - \frac{\beta}{2M^2} \\ 2y_{0s} &= y_{-1s} + y_{1s} - \frac{\beta}{2M^2} \end{aligned} \right\} \dots\dots (24)$$

ただし, y_M はフィルム表面における値で, 1である。また, フィルム中心においては左右対称であるから,

$$\left. \begin{aligned} y_{1s} &= y_{-1s} \\ &\vdots \\ y_{ms} &= y_{-ms} \end{aligned} \right\} \dots\dots (25)$$

である。(24)式を解くと,

$$\begin{aligned} y_{ms} &= 1 - \left\{ 2(M-1) + 1 + 2(M-2) + 1 + 2(M-3) + 1 + \dots\dots \right. \\ &\quad \left. + 2m + 1 \right\} \frac{\beta}{4M^2} \\ &= 1 - \beta \left(\frac{1}{4} - \frac{m^2}{4M^2} \right) \dots\dots (26) \end{aligned}$$

ここで、 $m^2/4M^2$ は $(x/\ell)^2$ であるから、(26)式は(14)式と一致する。

(26)式を変形して、(27)式を用いて β を消去すると、

$$\frac{1 - y_{m,n+1}}{1 - y_{mS}} = \frac{\left(\frac{1 - y_{m+1,n}}{1 - y_{mS}}\right) + \left(\frac{1 - y_{m-1,n}}{1 - y_{mS}}\right)}{2} + \frac{1}{m(M-m)} \dots\dots\dots (27)$$

ここで新しい変数として

$$r_{m,n} = \frac{1 - y_{m,n}}{1 - y_{mS}} \dots\dots\dots (28)$$

を定義すれば、(27)式は次式で表示できる。

$$r_{m,n+1} = \frac{r_{m+1,n} + r_{m-1,n}}{2} + \frac{1}{m(M-m)} \dots\dots\dots (29)$$

ただし、 $r_{m,0} = 0$ 、 $r_{M,n} = 0$ 、 $r_{1,n} = r_{-1,n}$ である。(29)式から r の値は β の値によらず、フィルム分割個数 M と m 、 n の値にのみ依存する。そこで、分割個数 M を一定とし、フィルム中の任意の位置について、 r と n の関係を数値計算すればよいことになる。 $M=50$ として計算を行った結果をFig.5に示した。ここで、 m 、 n と x 、 t との関係は次式で表わされるので、Fig.5を用いれば、任意のフィルム厚さの試料について、フィルム中の酸素濃度の時間的変化を知ることが可能である。

$$\left. \begin{aligned} \frac{x}{\ell} &= \frac{1}{2} \frac{m}{M} \\ t &= \frac{1}{8D} \left(\frac{\ell}{M}\right)^2 n \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (30)$$

2.2.2 $4k_1\phi I / (k_2C)^2 \ll 1$ が成立しない場合

この条件では、反応中にフィルム内の酸素濃度が低下し、多くの場合にフィルム中心付近において、酸素濃度が零となり、フィルム内の活性種の濃度を簡略化することができない。そこで逐次計算によって酸素濃度を求めることが必要となる。このときは、(17)、(20)式を(10)式に代入して得られる次式により、数値計算を遂行することができる。

$$y_{m,n+1} = \frac{y_{m+1,n} + y_{m-1,n}}{2} - \frac{k_2(P\cdot)y_{m,n}}{8D} \left(\frac{\ell}{M}\right)^2 \dots\dots\dots (31)$$

ただし、この式は(28)式と同様に $\mu = (\Delta x)^2 / D \Delta t$ を2とした。

ここで、最初にあげた条件 $\{4k_1\phi I / (k_2C)^2\} \ll 1$ について、もう少し詳細に検討する。

$$\frac{4 k_1 \varphi I}{(k_2 C)^2} \leq \epsilon \ll 1 \quad \dots\dots (32)$$

なる ϵ を想定し、フィルム中心における酸素濃度に着目すると、次の判別式が得られる。

$$f(I, \ell, C_0) = 1 - \frac{\beta}{4} - \frac{2}{k_2 C_0} \sqrt{\frac{k_1 \varphi I}{\epsilon}} \quad \dots\dots (33)$$

与えられた反応条件, I, ℓ, C_0 に対して, (33)式の f が正であればフィルム内においてほとんど酸化反応のみが起こり, (14)および(29)式で定常時および非定常時のフィルム内酸素濃度を計算することができる。また負であれば, フィルム断面の中心部では酸素濃度が零に近いためにこれらの式を用いることができず(31)式によって計算を行わなければならない。

2.3 フィルム内酸素濃度の計算例

前節で述べた結果を整理し、照射中における高分子フィルム内の酸素濃度の算出法をまとめると次のようになる。

- 1) 線量率(I), フィルム厚さ(ℓ), フィルム内における飽和酸素濃度(C_0), 照射によって生成される反応活性種の生成速度定数(φ), フィルム内での酸素の拡散係数(D)を用いて(15)式で与えられる β を求める。
- 2) これらの値を用いて(33)式で f の正負の判定を行う。このとき反応速度定数 (k_1, k_2) の比を推定する必要がある。
- 3) f が正の場合には, 定常時における酸素濃度は Fig. 3 より求められる。また定常に達するまでの経時変化は Fig. 5 より求められる。
- 4) f が負の場合は, (31)式を用いて数値計算を行う。

次に計算例を示す。このときの各定数は付録に示したポリエチレンについての値を採用した。

計算例(A)

条件;

フィルムの厚さを 4 mm, フィルム内の飽和酸素濃度を 1×10^{-4} mole/cm³ (酸素ガスを加圧), 線量率を 100 rad/s とした条件でのフィルム内における酸素濃度の時間的変化を求める。

ここで拡散係数を 1×10^{-7} cm²/sec, 照射で生成する活性種の生成速度定数を $\varphi = 3.3 \times 10^{-12}$ mole/rad·cm³, 反応速度定数を $k_1 = 3 \times 10^6$ cm³/mole·sec, $k_2 = 3 \times 10^7$ cm³/mole·sec, とする。

計算;

(15)式より,

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{\varphi I (\ell)^2}{D C_0} = \frac{1}{2} \times \frac{3.3 \times 10^{-12} \times 100 \times (0.4)^2}{1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-4}} = 2.64$$

また、 ϵ を 0.01 として、

$$\frac{2}{k_2 C_0} \sqrt{\frac{k_1 \phi I}{\epsilon}} = \frac{2 \sqrt{3 \times 10^6 \times 3.3 \times 10^{-12} \times 100 / 0.01}}{3 \times 10^7 \times 1 \times 10^{-4}} = 2 \times 10^{-4}$$

であるから(33)式の f は正である。したがって(14)式により、定常状態の酸素濃度を求めることができる。ここで、Fig.5により、 $n=1000, 2000, 4000$ 、に対応する γ の値(28)式)を $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ について求め、 y で表わすと、Fig.6になる。

計算例(B)

条 件；

フィルムの厚さを 1.0 mm，フィルム内の飽和酸素濃度を 3.5×10^{-6} mole/cm³，線量率を 3, 30, 100, 300 rad/sec とした場合の最終平衡濃度を求める。

ここで、拡散係数 D ，活性種の生成速度 ϕ は計算例(A)と同じとし、反応速度定数を $k_1 = k_2 = 3 \times 10^6$ cm³/mole·sec とする。

計 算；

β の値は線量率，3, 30, 100, 300 rad/sec についてそれぞれ，0.14, 1.41, 4.71, 14.1 となる。

一方，(33)式の f が正となるのは，3, 30 rad/sec の場合であり，このときは Fig.3 から，フィルム内の酸素濃度が容易に求められる。100, 300 rad/sec の場合には(31)式を用いて数値計算を行う。その結果を Fig.7 に示した。

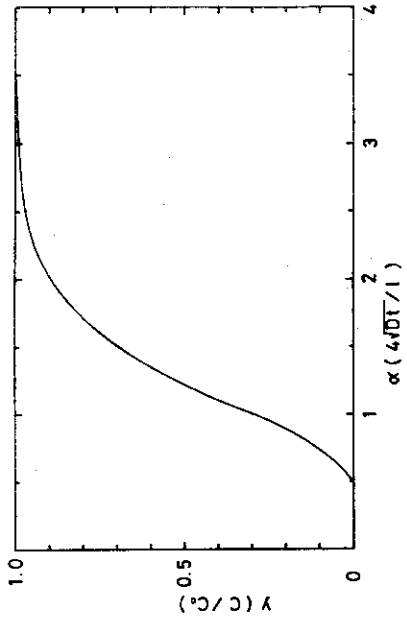


Fig.2. The relations between α and y in the case without reactions.

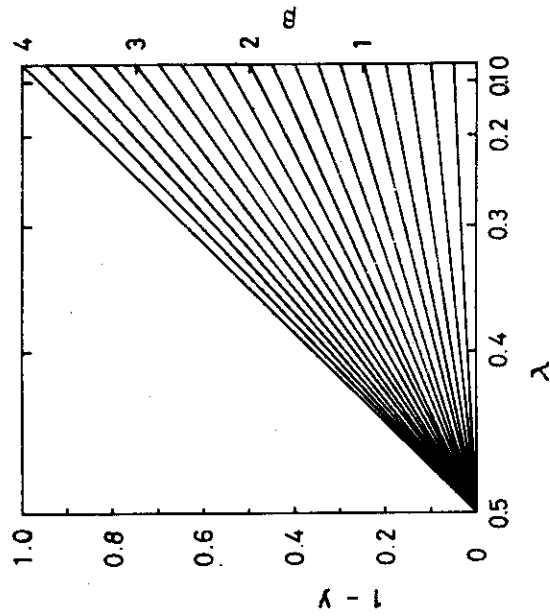


Fig.3. The oxygen concentration in a film at stationary state under irradiation.

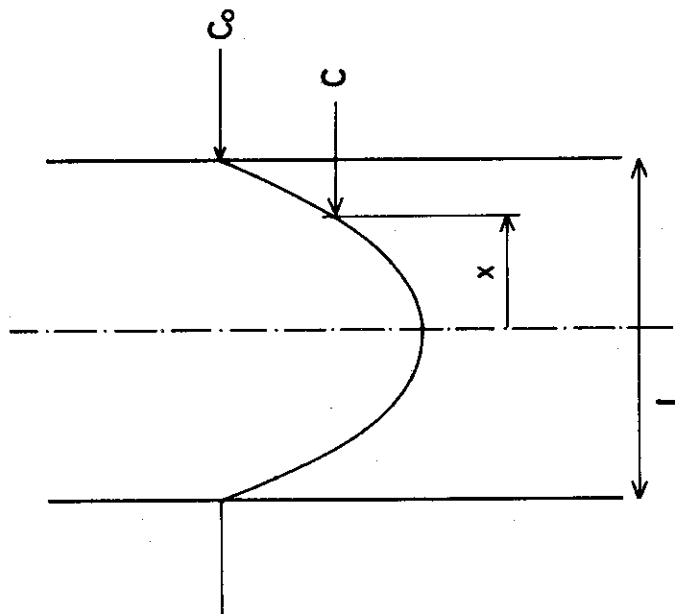


Fig.1. The model of oxygen diffusion in a polymer film. l ; film thickness, C_0 and C ; oxygen concentration at surface and inner of film, x ; distance from center of film.

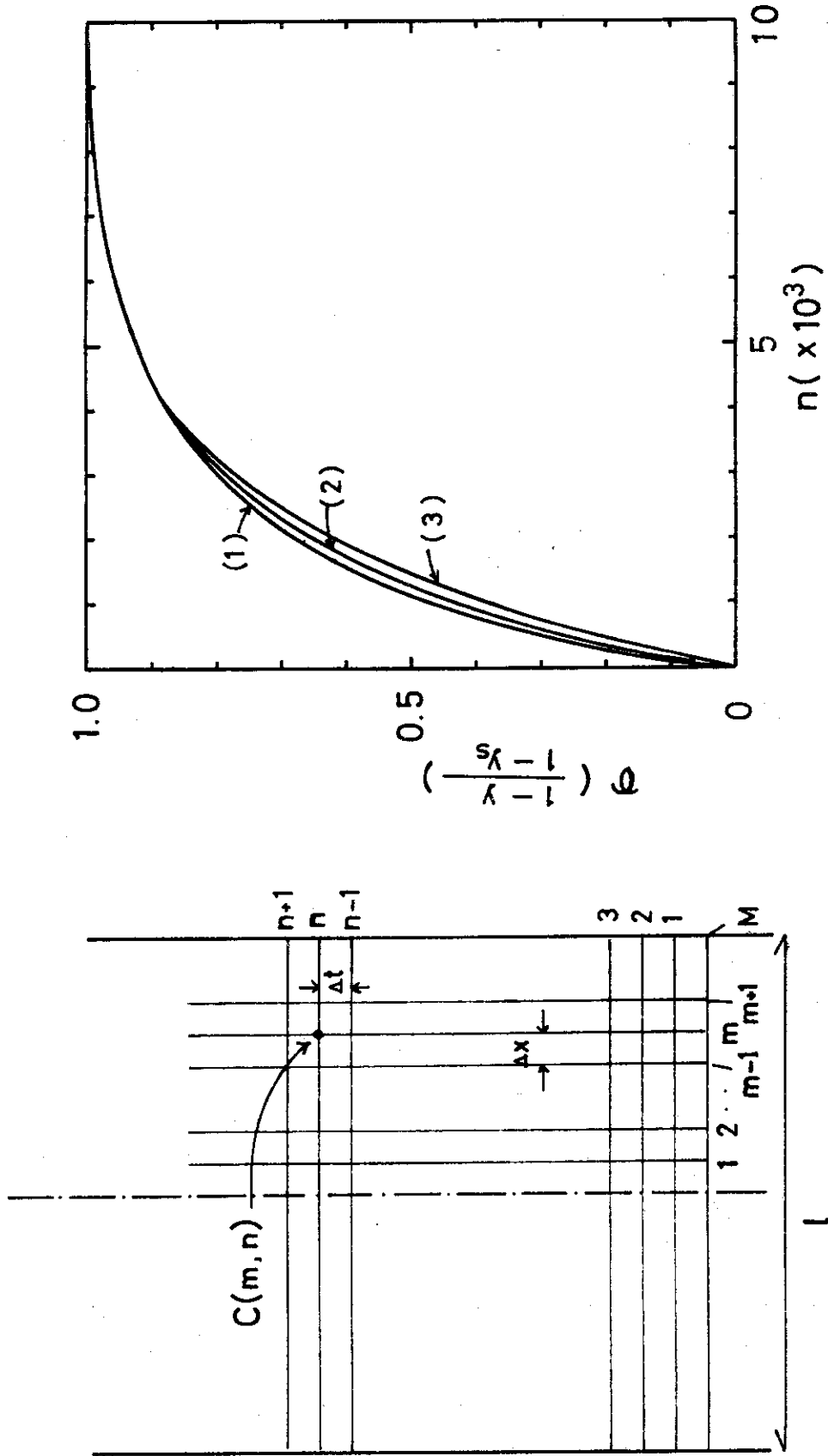


Fig.4. Numerical calculation method for oxygen concentration in a film.

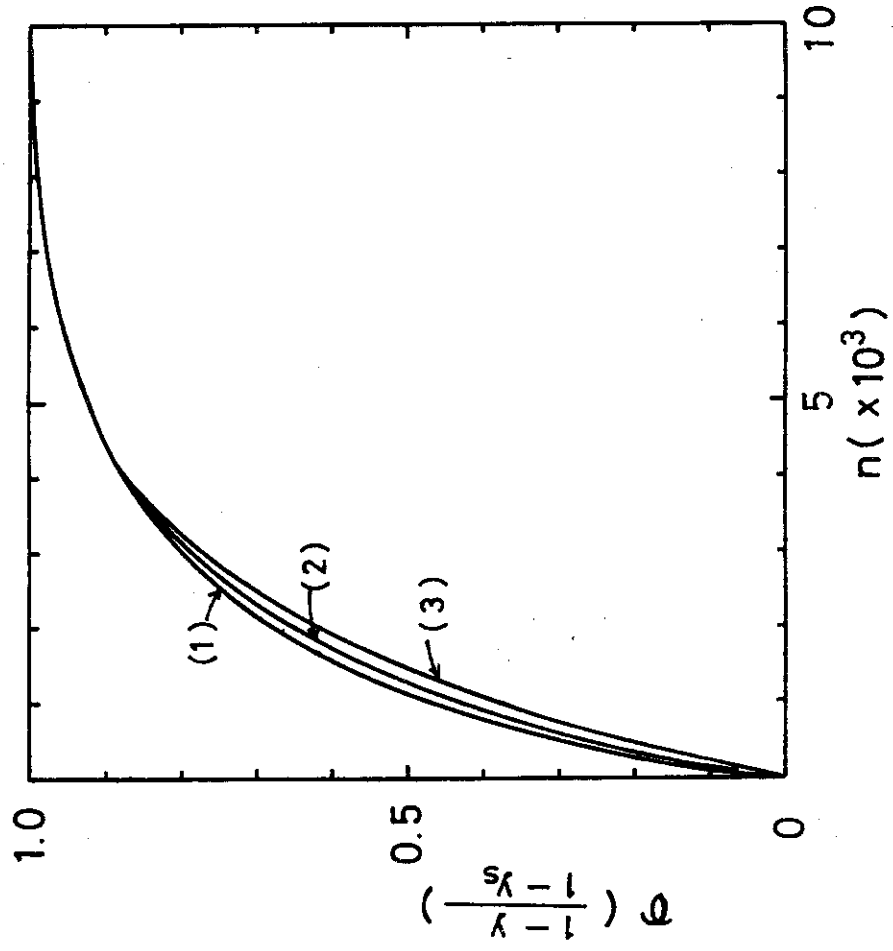


Fig.5. The relation between n and γ .
 (1) $\lambda = 0.4$, (2) $\lambda = 0.3$, (3) $\lambda = 0.2$

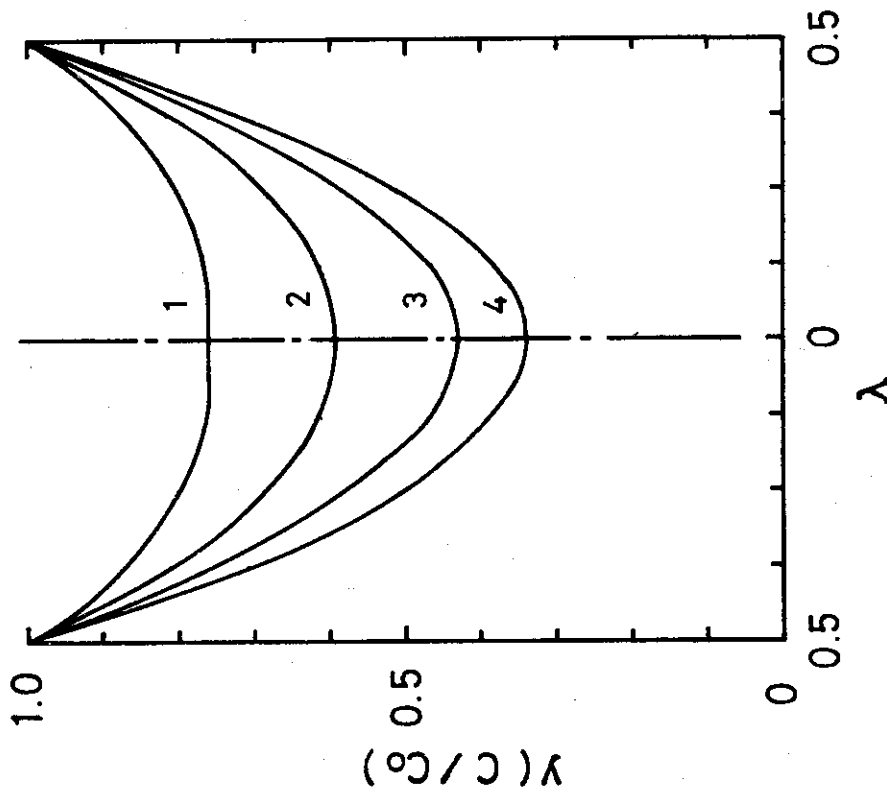


Fig.6. Change of oxygen concentration in a film with irradiation.

1; 556 hr., 2; 1110 hr., 3; 2220 hr., 4; infinite.

Parameters;

l (film thickness) = 0.4 cm, $C_0 = 1 \times 10^{-4}$ mole/cm³, $I = 100$ rad/sec
 $D = 1 \times 10^{-7}$ cm²/sec, $\psi = 3.3 \times 10^{-12}$ mole/rad·cm³
 $k_1 = 3 \times 10^6$ cm³/mole·sec, $k_2 = 3 \times 10^7$ cm³/mole·sec.

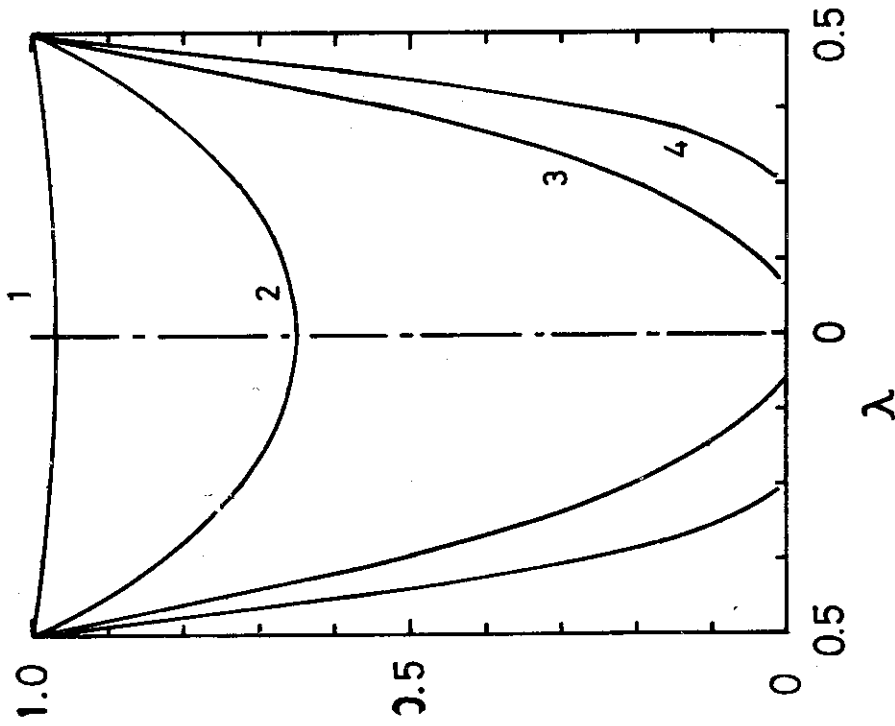


Fig.7. Oxygen concentration in a film under irradiation at stationary state.

1; $I = 3$ rad/sec, 2; $I = 30$ rad/sec, 3; $I = 100$ rad/sec, 4; $I = 300$ rad/sec.

Parameters;

l (film thickness) = 0.1 cm, $C_0 = 3.5 \times 10^{-6}$ mole/cm³
 $D = 1 \times 10^{-7}$ cm²/sec, $\psi = 3.3 \times 10^{-12}$ mole/rad·cm³,
 $k_1 = k_2 = 3 \times 10^6$ cm³/mole·sec

3. ゲル分率

放射線に対して架橋型の高分子であっても、酸素が高分子内に十分存在する条件では照射によって架橋せず、分子鎖切断が起こり、分子量は低下する。したがって高分子フィルムを酸素雰囲気中で照射すると、酸素がフィルム表面から透過する範囲では架橋が抑制される。酸素の供給が不十分なフィルム内部では架橋が進行するために、架橋によって生じたゲルの割合とフィルム内への酸素の供給の割合との間には相関関係があると考えられる。

前節で、照射条件とフィルム内における酸素濃度との関係について計算により検討を行ってきた。ここではこの計算方法の妥当性を確認するために、ポリエチレンフィルムを用い、種々の条件下で照射した場合のゲル分率を測定し、酸素濃度に関する計算結果と比較検討する。

3.1 実験方法

低密度ポリエチレン (Sumikathene G 804) のフィルムに酸素ガス雰囲気中で γ 線照射したときのゲル分率を測定した。フィルムは厚さ 1, 2, 3 mm の 3 種類を用意し、これを 15 mm \times 50 mm の大きさに切り、照射容器に入れる。照射容器は耐圧容器で、試料を入れてから、酸素で十分に置換し、所定の圧力の酸素を封入する。照射は Co-60 の γ 線を使い、室温 ($\sim 25^\circ\text{C}$) で、線量率は 9.5×10^4 rad/hr から 1×10^6 rad/hr の範囲で、いずれの場合も 20 Mrad 照射した。ゲル分率の測定は、照射後のフィルムを 100 メッシュの金網の袋に入れ、沸騰キシレンで 48 時間抽出した後、金網内に残ったゲル分をアセトンで洗滌し乾燥させてから秤量して求めた。

3.2 実験結果ならびに考察

測定の結果を Fig. 8 と 9 に示す。それぞれ、線量率が 9.5×10^4 rad/hr と 3.1×10^5 rad/hr で照射したときの酸素ガス圧力の平方根とゲル分率の関係を示している。ゲル分率はいずれの場合も酸素ガス圧 (P) の平方根に比例して減少している。また線量率 (I) に対しては、ほぼ I の平方根に反比例して減少している。

いま、フィルム表面からの酸素の供給し得る距離の和 (フィルムの両面からの距離の和) を l_a とすれば、(15), (33) 式から、

$$l_a = \sqrt{\left(1 - \frac{2}{k_2 C_0} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \varphi I}{\epsilon}}\right) \frac{8 D C_0}{\varphi I}} \quad \dots\dots (34)$$

が得られる。この l_a の範囲内では (12) 式で示されるように酸素の消費速度は一定値 φI で表わされる。一方これより内部では酸素濃度は急激に零に近づく。フィルム内の酸素濃度が定常に達する時間に比べて、照射時間が十分に長い場合には、フィルムの厚さ l の試料のゲル分率は

次式で表わされる。

$$G = G_0 \frac{l - l_a}{l} \times 100 \quad \dots\dots\dots (35)$$

ただし、 G_0 は酸素の存在しない状態（一般に真空中）で照射を受けた場合のゲル分率である。したがって、(34)式において、右辺の（）内の第2項は一般的に非常に小さいので、酸素透過する距離は $\sqrt{C_0/I}$ に比例する。 C_0 は Appendix (5)式から、フィルム表面の圧力に比例するので、Fig.8, 9の結果は、(35)式と一致することがわかる。

以上の結果は、前節で導いた計算の方法が妥当なものであり、実際の照射による酸化劣化を定量化できる方法であることを示すものである。

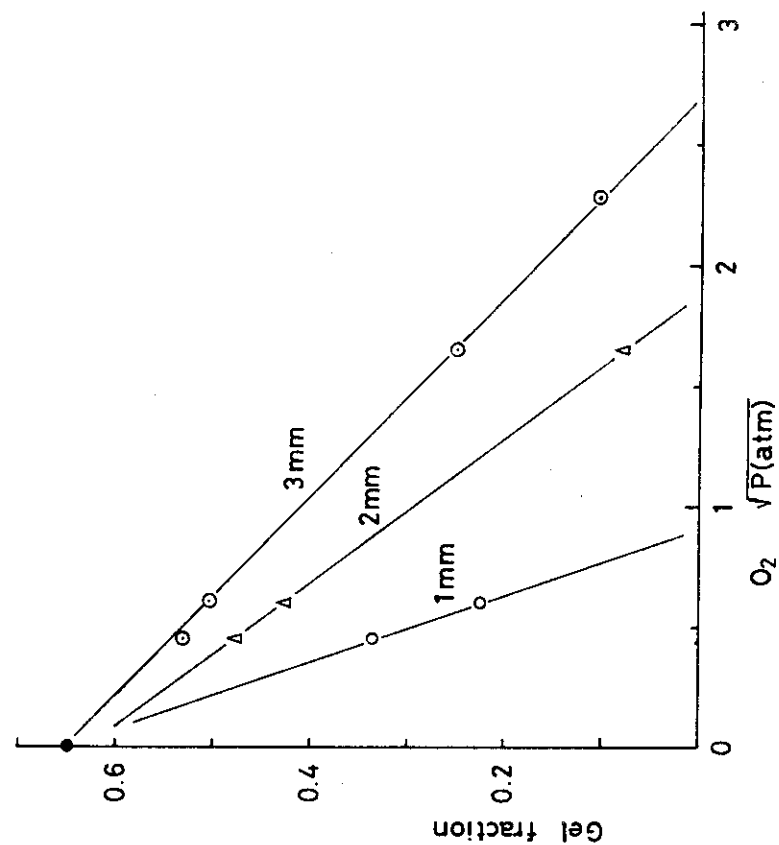


Fig.9. Gel fraction of branched polyethylene (Sumikathene G804) irradiated under pressure of oxygen gas. Dose rate; 3.1×10^5 rad/h. 1, 2, and 3mm are film thickness.

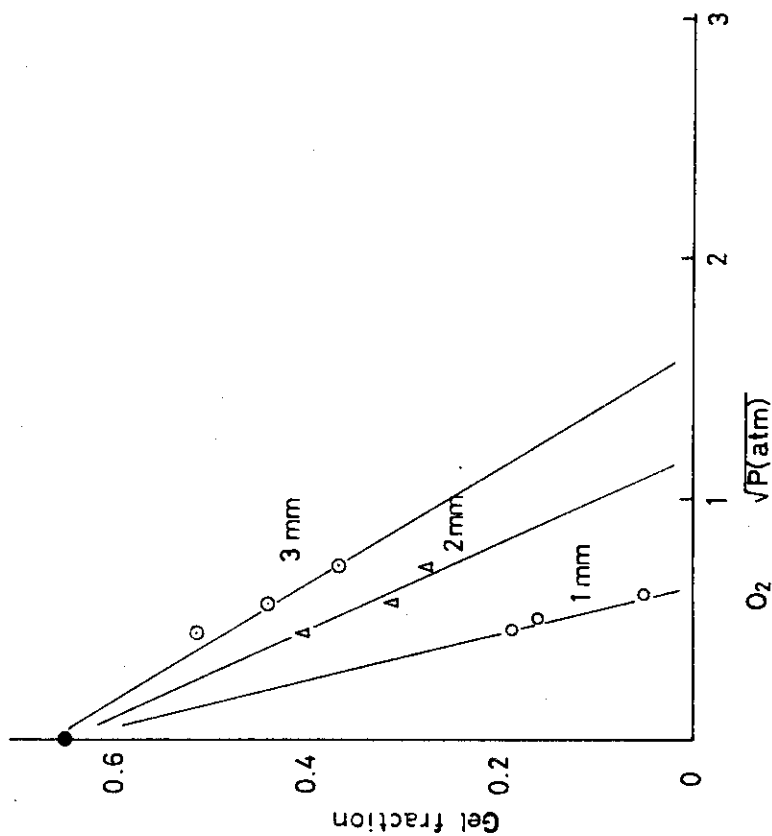


Fig.8. Gel fraction of branched polyethylene (Sumikathene G804) irradiated under pressure of oxygen gas. Dose rate; 9.5×10^4 rad/h. 1, 2, and 3mm are film thickness.

4. ま と め

放射線照射下における高分子フィルム内の酸素濃度の分布を線量率、フィルムの厚さ、フィルム表面の酸素ガスの圧力をパラメーターとして、表わすことができた。照射によって生成される高分子活性種〔P・〕と酸素との反応速度が、活性種間の反応速度に比べて著しく小さくない限り、酸素がフィルム表面から浸透できる範囲では、酸化反応が優先して起こっていると見なすことができる。空気中である厚さのフィルムを照射した場合に、酸素が表面からどの程度まで浸透できるかは(34)式の近似式で求められ、フィルムの中心においても酸素濃度が零にならない条件は(33)式から得ることができる。線量率が具体的にどの程度の数値になれば(33)式が正の値となるかは、活性種の生成速度定数(ϕ)、酸素の溶解度係数、拡散係数および反応速度定数を個々の高分子について測定する必要がある。しかしながら、それらの定数をすべて求めなくても、Fig. 8および9に示したように、酸素を加圧して、照射することにより、実験的に(33)式を正の値とする線量率を求めることが可能である。すなわち、低密度ポリエチレンについては、Fig. 8および9の結果から、空気中照射の条件に換算すると、厚さ2 mmのフィルムの内部まで酸素が到達する線量率は約 1.5×10^4 rad/hrと求められる。このことは 1.5×10^4 rad/hr以下の線量率で空気中で照射した場合には、厚さ2 mmのフィルムの内部では、すべて酸化反応が起こり、架橋は起きないことを意味する。

原子炉周辺のように、きわめて低い線量率の場で使用される高分子材料の耐放射線性の評価は、酸素が高分子材料の内部まで完全に浸透できる条件で試験した数値を用いなければならないと考えられる。

最後に、本研究を遂行するに当たり、気体透過に関して御教示していただいた製品科学研究所、仲川勤博士に感謝致します。

5. 文 献

- 1) 例えば Charlesby. A, "Atomic Radiations and Polymers", Pergamon Press, London (1959)
Chapiro, A., "Radiation Chemistry of Polymeric System" Inter science (1962)
- 2) 栗山将, 早川直宏, 中瀬吉昭, JAERI-M 6751
- 3) 幕内恵三, 瀬口忠男, 諏訪武, 阿部俊彦, 田村直幸, 武久正昭, 日化誌, 1973, P1574
- 4) Matsuo. H., and Dole, M., J. Phys. Chem., 63, 837(1959)
- 5) Giberson. R. C., J. Phys. Chem., 66, 463(1962)
- 6) Crank. J., "Mathematics of Diffusion", oxford University Press, London (1956)
- 7) Crank. J., and Park. G. S., "Diffusion in Polymers" Academic Press London (1968)
- 8) 仲川勤, 表面, 11, №6 354(1972)
- 9) Lebovits, A., Modern Plastics, 43(3), 139(1966)
- 10) Michaels, A. S., and Parker, R. B., J. Polymer Sci., 51, 53(1959)
- 11) Roberts. R. W., and Kammermeyer. K., J. App. Polym. Sci., 1, 2175 (1963)
- 12) Aitken, A., Barrer. R. M., Trans. Faraday Soc., 51, 116(1955)
- 13) Michaels, A. S., and Parker, R. B., J. Phys. Chem. 62, 1602(1958)
- 14) Michaels, A. S., and Bixler. H. J., Polymer. Sci, 50, 393, 413 (1961)
- 15) 高分子学会高分子と吸湿委員会編「材料と水分ハンドブック」共立出版KK(昭和43年)

Appendix 高分子フィルムに対する気体の透過

1. 緒 論

高分子フィルムに対する気体の透過については、すでに多数の報告がなされており、多くの高分子フィルムにわたり、種々の気体の透過係数が求められている。これまでの研究報告は解説⁸⁾あるいは総説^{7, 9)}によってその概略を知ることができる。

ここではポリエチレンのフィルムに対する酸素の透過を中心にしてとり上げ、ポリエチレンの種類すなわち構造形態の相異と気体の透過係数、拡散係数、溶解度係数について文献調査した結果をまとめて記す。

2. 気体透過の理論と定数の定義

高分子フィルムに対する気体の透過現象を Fig. 10 のモデルで取扱うことにする。フィルムの厚さを ℓ 、フィルムの両側の気体の圧力を F_1, F_2 ($F_1 > F_2$ とする)、フィルム内の気体の濃度を C とする。フィルムの面積を A とし、単位面積、単位時間についての気体透過量を q とすれば、 t 時間の間にフィルムを透過する気体の総量 Q は(1)式で表される。

$$Q = A \int_0^t q \, dt \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 q はフィルム内の気体の濃度差 (ΔC) に比例する (Fick の第 1 法則) ということから(2)式が成り立つ。

$$q = -D \frac{dC}{dx} \quad \dots\dots (2)$$

比例係数 D (cm^2/sec) は拡散係数と定義される。

フィルム内のある場所すなわちフィルム表面から x の距離における透過量 (dq/dx) は、濃度の時間的变化量 (dq/dt) に比例する関係にあることから

$$-\frac{dq}{dx} = \frac{dC}{dt} \quad \dots\dots (3)$$

(2)式を(3)式に代入して(4)式が得られる。

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots (4)$$

この式が Fick の第 2 法則であり、拡散の式として知られているものである。

一方フィルム内の気体の濃度 (C)、すなわち気体の溶解度は一般に Henry の法則が適用

でき、次式で表わされる。

$$C = S \cdot F \quad \dots\dots (5)$$

Sは溶解度係数と定義され、単位は〔CC(STP)/cm³・cm Hg〕あるいは〔mole/cm³・cm Hg〕で示される。

(a) 定常状態における気体透過

気体の透過が定常状態の場合には(3)式が零となり、qは一定値となる。すなわち(2)式から

$$q = \frac{D}{\ell} (C_1 - C_2) \quad \dots\dots (6)$$

また(5)式の関係から

$$q = \frac{DS}{\ell} (F_1 - F_2) \quad \dots\dots (6')$$

拡散係数Dと溶解度係数Sの積DS=Pは透過係数と定義され単位は〔CC(STP)/cm・cm Hg・sec〕で示される。

定常状態の気体透過総量Qは、(1)式から、

$$Q = \frac{A}{\ell} \cdot P \cdot (F_1 - F_2) \cdot (t_2 - t_1) \quad \dots\dots (7)$$

となり、フィルム面積A、厚さℓ、気体の圧力差(F₁-F₂)、時間(t₂-t₁)の関数となる。これらの物理量を測定することによって、透過係数Pが求められる。

(b) 非定常状態における気体透過

ここでは気体透過の初期から定常状態に達するまでの非定常状態について述べる。

拡散の式(4)を解かねばならないが、この際に、初期条件および境界条件を決めてやらねばならない。

境界条件として、Fig. 10-aのF₁側のフィルム表面における気体の濃度をC₁とし、F₂側を真空とする。

初期条件として、気体透過の初期すなわち時間t=0においてはフィルム内の気体濃度を零とする(C=0)。

以上の条件で(4)式の解は次のように表わされる。⁴⁾

$$C = \frac{x}{\ell} \cdot C_1 + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n} C_1 \cdot \cos n\pi \cdot \sin \frac{n\pi x}{\ell} \cdot e^{-Dn^2 \pi^2 t / \ell^2} \right) \quad \dots\dots (8)$$

透過する気体の総量Qは $Q = A \int_0^t \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt$ から

$$\frac{Q}{A} = \frac{DC_1}{\ell} \cdot t + \frac{2C_1 \ell}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} \left(1 - e^{-\frac{Dn^2 \pi^2}{\ell^2} t} \right) \quad \dots\dots (9)$$

となる。 $t \rightarrow \infty$ のとき、 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} \left(1 - e^{-\frac{D n^2 \pi^2}{\ell^2} t} \right) = -\frac{\pi^2}{12}$ となり、

$$\begin{aligned} \frac{Q}{A} &= \frac{DC_1}{\ell} t - \frac{C_1 \ell}{6} \\ &= \frac{DC_1}{\ell} \left(t - \frac{\ell^2}{6D} \right) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (10)$$

で表わされ、気体透過量 Q は時間 t に対して直線に漸近する。(10)式において $Q = 0$ をとる時間を θ とすると、

$$\theta = \frac{\ell^2}{6D} \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる。

式(9), (10), (11)を図で表わすと、Fig. 10 となり、遅れ時間 θ を(10)式の外挿した点から求めることによつて、拡散係数 D が求められる。

(c) 気体透過に対する温度の効果

高分子フィルムへの気体の溶解度係数、拡散係数、透過係数は高分子フィルムの温度に対して、一般にアレニウスの式にしたがうと言われている。^{10, 11)} すなわち

$$S = S_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad \dots\dots\dots (14)$$

$S \times D = P$ の関係から、

$$S_0 \times D_0 = P_0, \quad E_p = \Delta H + E_D$$

となる。 E_D , E_p は拡散、透過の活性化エネルギーであり、 ΔH は溶解熱である。

3. 各係数の値

3.1 溶解度係数

高分子に対する気体の溶解度は(5)式で示すHenryの法則に従つて変化する。溶解度係数 S は(7), (10), (11)式から P , D を求め、 $DS = P$ の関係式から求めることも可能であるが、一般には(5)式を用いて、気体の圧力と、高分子に溶解した気体の重量あるいは容量を測定して、 S を求めている。^{12, 13)}

ポリエチレンに対する気体の溶解度については多数の報告が出されているが、その中ではMichaelら¹⁴⁾ が最も系統的に研究している。それによると、溶解度係数 S は、ポリエチレンの非晶部の体積分率 α に比例することを見出し、次の関係式を求めている。

$$S = \alpha S^* \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここでは S^* は完全非晶ポリエチレンを仮定したときの溶解度係数である。Fig. 11 に α の異なるポリエチレンについての溶解度係数を示す。この図の直線を外挿し $\alpha = 1$ における値 S^* を Table 1 に示す。ここで使用している試料の性質は Table 2 のとおりである。

溶解度の温度依存性は(12)式で示されるが、ポリエチレンへの酸素ガスの溶解度係数は Fig. 12 に示すように 10℃ から 60℃ の範囲において、アレニウスの式が満足されている。その他の気体についても(12)式が適用でき、それから求められる ΔH は Table 3 に示される値である。酸素の溶解度係数の温度依存性はきわめて小さいといえる。

3.2 透過係数

高分子フィルム中の気体の透過係数は定常状態における気体の透過量を測定することによって(7)式から求めることができる。透過係数を求める測定は大部分の高分子フィルムについて行われている。^{8, 9, 15)} 透過係数 P は S と D の積であるから、 P の変化量も S および D の変化量の積で表わされる。

ポリエチレンで代表される結晶性高分子では、結晶内には気体がほとんど溶解しないために、 P の解釈は複雑である。Michael ら¹⁰⁾ はポリエチレンについて詳細にしらべているので、ここでは彼らの結果を中心にして述べることにする。Fig. 13 は非晶部の体積分率 α に対する P の値を示しているが、 P は α の増加に対して指数函数的に増大している。また Fig. 14 は密度すなわち α の異なるポリエチレンについて、温度を変えて求めた P を示している。これはアレニウスの式(14)がよく適用されていることを示している。

3.3 拡散係数

拡散係数 D は直接測定することはできない。一般的には(11)式で示す遅れ時間から求めるか、 $P = DS$ の関係式から求められている。いずれにしても、気体の透過量あるいは透過係数を測定しなければ求められない。

ポリエチレンについては、溶解度係数 S は式(15)で表されるので、 P の複雑さはすべて D に起因するとされる。Michael ら¹⁴⁾ は P と S の測定から Fig. 15 で示すように D を求めている。この D を次式のように解析し、

$$D = \frac{D^*}{\tau \cdot \beta} \quad \dots\dots (16)$$

D^* は完全ポリエチレンを仮定したときの拡散定数、 τ は結晶の形状にともなう幾何学的因子 (Tortosity factor)、 β は非晶部の分子運動が結晶によって制約される因子 (chain immobile factor) としている。すなわち τ は非晶部を拡散する気体が結晶の存在によって迂廻させられるために距離が長くなるという考え方であり、結晶の形と大きさに依存し 1 より大きい値をとる (完全非晶の場合は 1)。また β は非晶部の分子運動性が結晶によって抑制されるという考え方である。事実非晶部の分子運動性が拡散係数を支配していることは、非晶部にグラフト重合させるとか、架橋させることによって D が低下するという実験結果から妥当な考え方であると考えられる。式(16)で解析した D^* 、 β 、 τ の値を Table 4 に示す。

Sを(15)式で、Dを(16)式で表わすことによって、Pは次式で示される。

$$P = \frac{a \cdot S^* \cdot D^*}{\tau \cdot \beta} \quad \dots\dots\dots (17)$$

完全非晶の場合には単に $P = S \cdot D$ で表わされる。

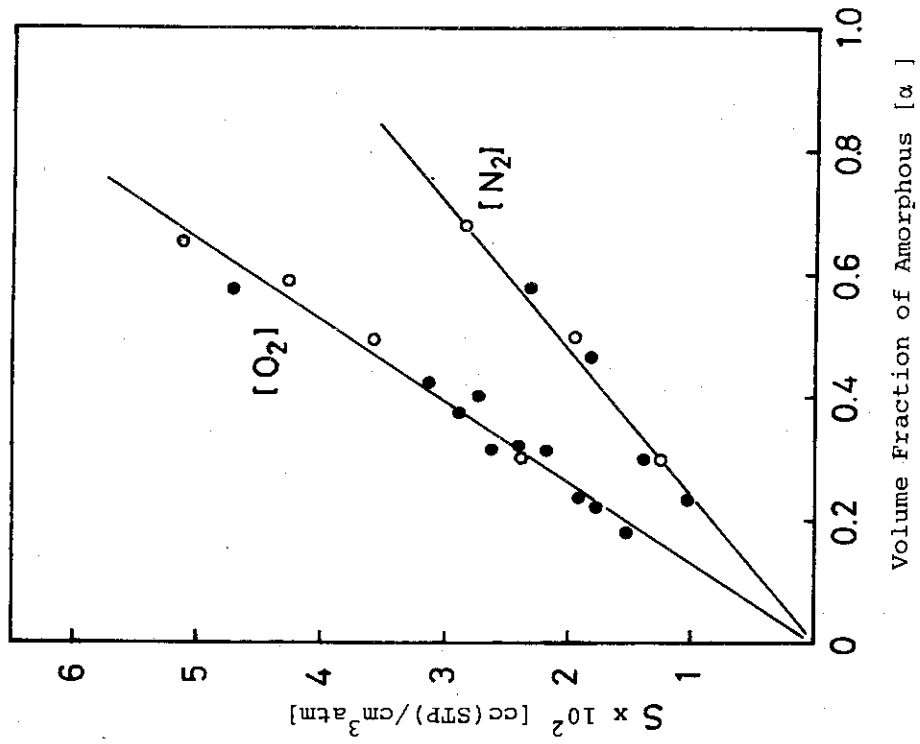


Fig.11. Solubility constants of O₂ and N₂ to volume fraction of amorphous in polyethylene 10). (O) static method, (●) time-lag method.

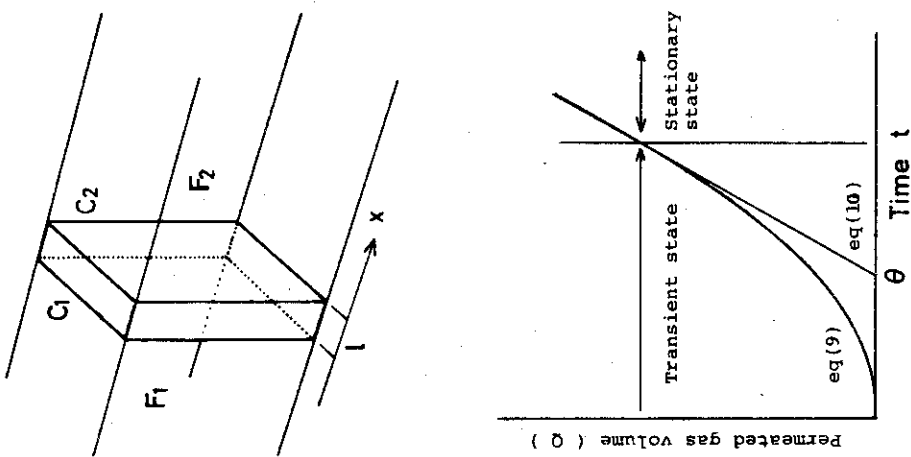


Fig.10. Scheme of gas permeation in polymer film.

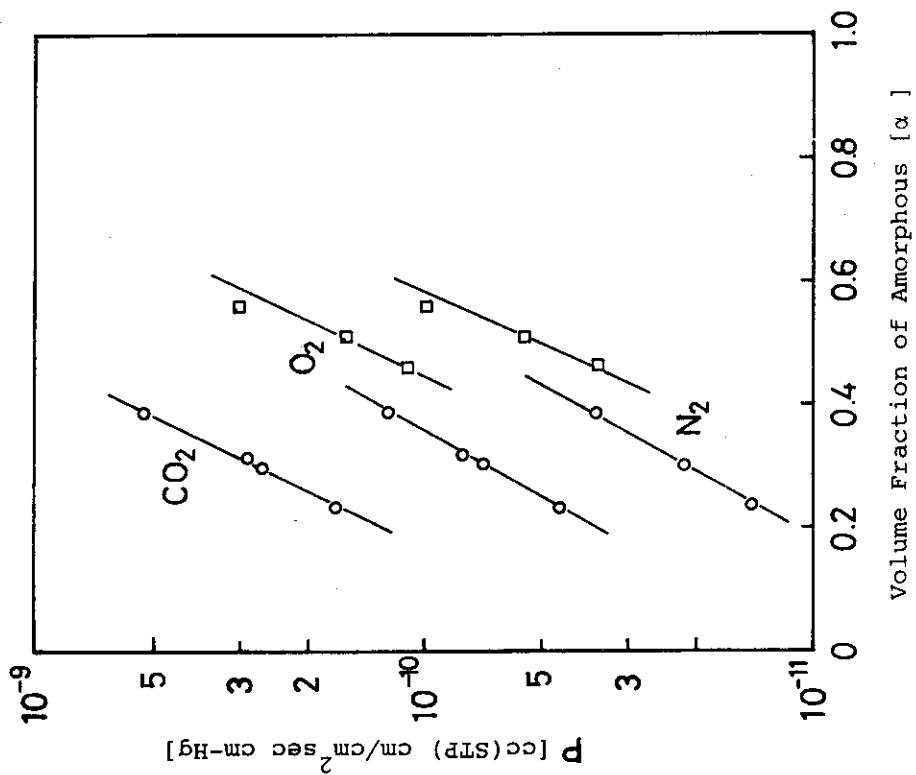


Fig.13. Permeability constants of CO₂, O₂, and N₂ to volume fraction of amorphous in polyethylene¹⁰⁾.
 (O) Grex quenched, (□) Branched polyethylene slowly cooled.

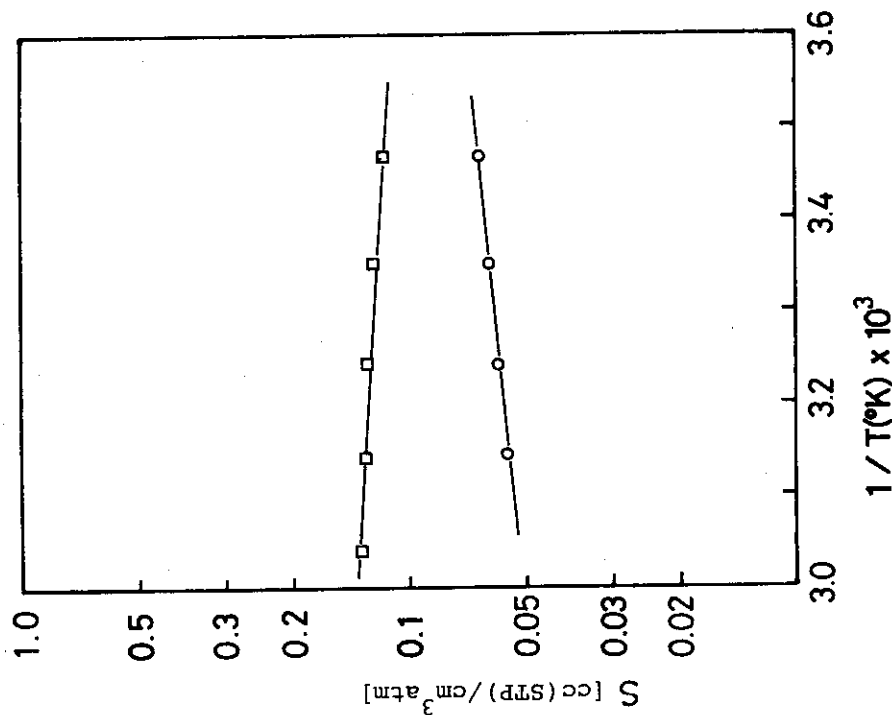


Fig.12. Solubility constants of methane in polyethylene measured by equilibrium solubility¹⁴⁾.
 (□) Alathon (=0.57), (O) Grex (=0.30)

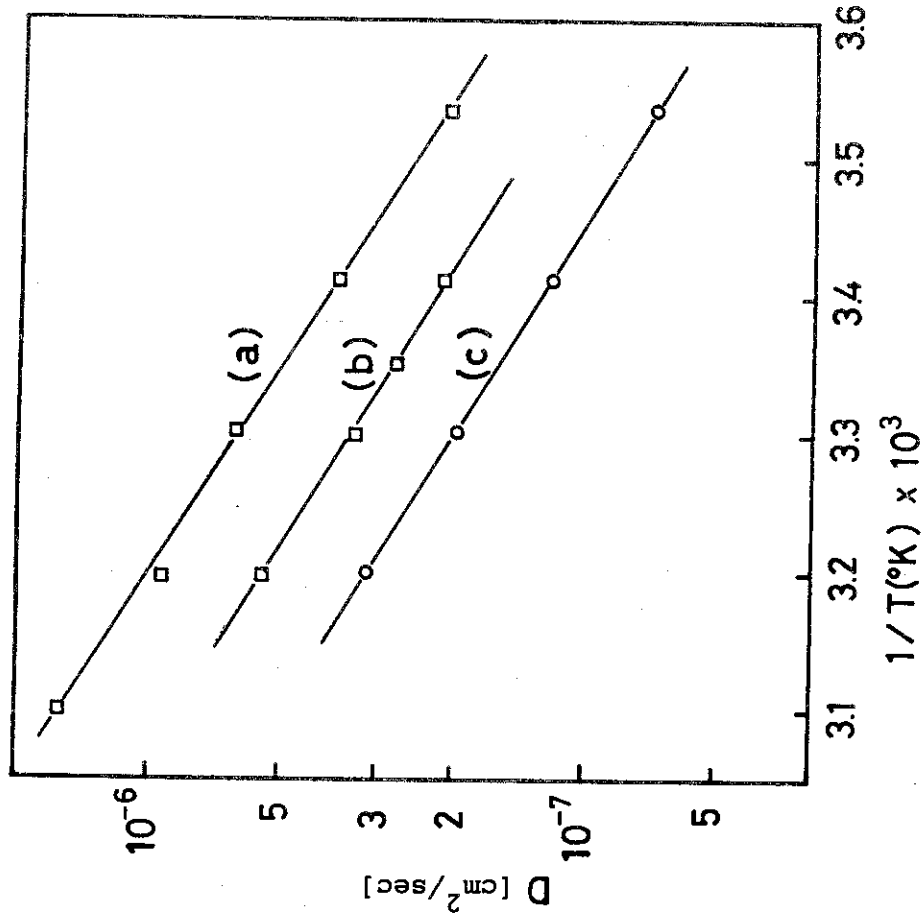


Fig.15. Diffusion constants of O₂ in polyethylene¹⁰⁾:
 (a)Alathon (d=0.9153), (b)Alathon (d=0.9315),
 (c)Grex (d=0.967)

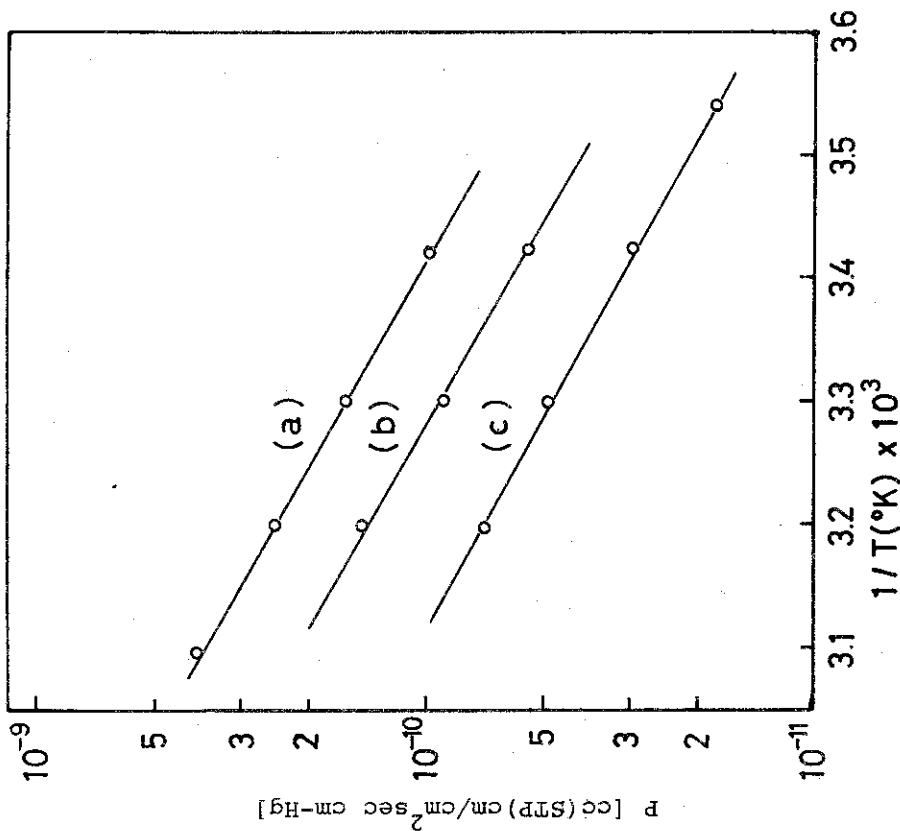


Fig.14. Permeability constants of O₂ in polyethylene¹⁰⁾:
 (a)Grex (d=0.943), (b)Grex (d=0.954), (c)Grex (d=0.967)

Table 1 Solubility Constants¹⁴⁾

Gas	S* at 25°C, cc(STP)/cc(atm) ^a		
	Polyethylene	Hydropol	Natural rubber
He	0.012 ± 0.001	0.012	--
N ₂	0.0412 ± 0.0013	0.058	0.07
CO	0.064	0.068	0.08
O ₂	0.0769 ± 0.0026	0.103	0.10
A	0.103 ± 0.003	0.114	0.13
CH ₄	0.203 ± 0.006	0.260	0.26
CO ₂	0.451 ± 0.023	0.577	0.95
SF ₆	0.177	0.205	0.23
C ₂ H ₆	1.28 ± 0.04	1.50	--
C ₃ H ₆	3.54 ± 0.08	4.33	5.3
C ₃ H ₈	3.97 ± 0.06	4.73	6.2
C ₃ H ₄	5.66 ± 0.12	7.57	8.7
CH ₃ Cl	6.55		

^a S* is the solubility constant in completely amorphous polymer.

Table 2. Properties of Polymers¹⁰⁾

Polymer	Process	CH ₃ /100C	C=C/100C	\overline{M}_n (10 ³)	Range of α
Grex	Phillips	0.15	--	40.0	0.22-0.31
Alathon 14	High pressure pressure	3.0	--	26.0	0.57-0.59
Epolene C	High pressure	3.4	--	6.6	0.65
Hydropol	Hydrogenation of polybutadiene	5.2	1.3	100.0	0.71
Natural rubber	Unvulcanized	30.	48	400.0	1.0

Table 3. Apparent Heats of Solution¹⁴⁾

Gas	H, kcal/g.mole		
	Grex	Alathon 14	Hydropol
He	1.4	2.5	2.4
N ₂	0.5	1.9	1.8
CO	0.5	1.7	1.8
O ₂	-0.4	0.6	0.5
A	-0.3	0.8	0.7
CH ₄	-0.7	0.5	0.4
CO ₂	-1.3	0.1	-0.1
SF ₆	-1.8	-0.4	-0.8
C ₂ H ₆	-2.3	-1.5	-1.8
C ₃ H ₆	-3.1	-2.1	-2.0
C ₃ H ₈	-3.0	-2.1	-2.1
C ₃ H ₄	-3.5	-2.6	-2.2

Table 4. Estimated Tortuosity Factors for various Polyethylenes¹⁰⁾

Polymer	Density d^{25} g/cm ³	Amorphous fraction α	O ₂ permea- bility at 25°C P^a (10 ¹¹)	Effectiv O ₂ diffusiv- ity at 25°C D (10 ⁷ cm ² /sec) β	γ	
Grex	0.967	0.22	3.8	1.6	2.5	3.3
Grex	0.965	0.24	4.6	1.9	2.4	2.9
Grex	0.955	0.30	7.3	2.4	2.0	2.7
Grex	0.953	0.31	6.6	2.1	1.9	3.5
Grex	0.945	0.39	13.3	3.4	1.7	2.3
Super Dylan	0.953	0.31	4.2	1.3	1.9	5.1
Super Dylan	0.945	0.37	6.6	1.8	1.8	4.1
Alathon 34	0.931	0.46	11.8	2.5	1.6	3.2
P76	0.922	0.52	16.0	3.0	1.4	3.1
Alathon 14	0.915	0.57	31.0	5.4	1.2	2.0
Amorphous polyethylene	0.859	1.0	--	13.0	1.0	1.0

a) P (cc(STP)/cm.sec.cm-Hg)