

JAERI-M
83-064

芳香族系耐熱性ポリマーの電子線照射効果

1983年4月

貴家 恒男・早川 直宏・吉田 健三

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

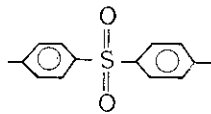
芳香族系耐熱性ポリマーの電子線照射効果

日本原子力研究所高崎研究所開発部

貴家 恒男・早川 直宏・吉田 健三

(1983年3月22日受理)

今後、原子力分野において使用されることが予想される芳香族環を主鎖に含む耐熱性ポリマーの電子線照射効果の検討を行った。使用したポリマーは、ポリイミド(KAPTON)、ビスフェノールA型ポリサルフォン(u-PS)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリアリレート(u-polymer)、変性ポリフェニレンオキサイド(NORYL)、ポリエーテルイミド(ULTEM)、およびポリエーテル・エーテル・ケトン(PEEK)の7種類である。照射は2 MeV, 1.5 mA の電子線(線量率0.5 Mrad/hr)を用い室温、空气中で12000 Mradまで行った。耐放射線性は引張り試験による機械的特性の変化で評価した。



を主鎖に含むポリアリレンサルフォンの耐放射線性は低く、主にイミド環で構成されるKAPTONは耐放射線性に最もすぐれていた。また、上記7種類のポリマーの検討結果から、芳香族系ポリマーの耐放射線性は主鎖の化学構造と密接に関係することを明らかにした。

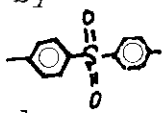
Effect of Electron Beam Irradiation on Thermoresistant
Polymers Containing Aromatic Rings

Tsuneo SASUGA, Naohiro HAYAKAWA, and Kenzo YOSHIDA

Division of Development,

Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received March 22, 1983)

Effect of electron beam irradiation was studied on thermoresistant polymers containing aromatic rings in the skeleton, which are presumed to use in nuclear energy fields in the near future. The seven polymers used are; polyimide (KAPTON), bis-phenol A type polysulfone(u-PS), polyether-sulfone(PES), polyarylate(u-Polymer), modified polyphenylene-oxide(NORYL), polyether-imide(ULTEM), and polyether-ether-ketone (PEEK). Irradiation was carried out by the use of 2MeV, 1.5mA electron beam (0.5 Mrad/sec) up to 12000 Mrad at room temperature in air. Radiation tolerance was evaluated by change in tensile properties. Polysulfones containing  group in the skeleton showed low radiation tolerance and polyimide KAPTON showed the highest radiation tolerance. It is clarified from the comparison of radiation effects of the seven polymers that the radiation tolerance is related closely thier chemical structures.

Keywords : Electron Beam, Irradiation Effect, Thermoresistant
Polymers, Tensile Properties, Radiation Tolevance
Radiation Chemistry, Chemical Structures

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
3. 結 果	2
4. 考 察	3
謝 辞	4
参考文献	4

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Experimental Method	1
3. Experimental Results	2
4. Discussion	3
Acknowledgement	4
References	4

1. 緒 言

1970年代にポリカーボネート、シリコン樹脂などが汎用エンジニアリングプラスチックとして実用化段階に入り、各種の機械部品、電気部品として使用されている。その後、さらに樹脂の高性能化が進められ、1980年代に入ると、耐熱性、機械的特性、成形性にすぐれた芳香族環を主鎖に含むポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルなどの特殊エンジニアリングプラスチックが各種用途に使用されはじめている。

これらの耐熱性ポリマーは多端子コネクタ、プリント配線基板などに使用され、その耐熱性や電気的特性が優秀なために原子力分野での使用が広がることが予想される。放射線環境下で使用するには耐放射線性を考慮する必要があるが、現在のところ系統的に放射線照射効果を検討した例は少ない^{1~4)}。

実際に使用される環境の放射線線量率やその雰囲気は多岐にわたるが、芳香族系ポリマーの放射線照射効果の研究の第1段階として、酸素などの雰囲気の効果を見捨てると思われる高線量率電子線照射による照射効果について検討した。また、耐熱性にすぐれたポリマーは耐放射線性にもすぐれている場合が多いが、これらのポリマーの化学的構造、特に芳香環を結びつけている原子あるいは原子団の結合様式と耐放射線性との相関にも留意して研究を進めた。

2. 実 験 方 法

使用したポリマーはポリイミド(KAPTON 500H, デュポン), ビスフェノールA型ポリサルフォン(u-PS, P1700, ユニオンカーバイド), ポリエーテルサルフォン(PES, ICI), ポリアリレート(u-Polymer, U-1, ユニチカ), 変性ポリフェニレンオキサイド(NORYL, SEI J, G. E), ポリエーテルイミド(ULTEM, G. E), およびポリエーテル・エーテル・ケトン(PEEK, ICI)の7種類である。公表されている化学構造をそれぞれFig. 1から7の上部に示した。このうち、NORYLは成形性その他を改良する目的で、ポリフェニレンオキサイド(PPO)にスチレン系ポリマーをブレンドして変性したものである。試料の厚さはKAPTON, PES, NORYL, ULTEM, PEEKは100~150 μ , u-PS, u-Polymerは300~500 μ である。

電子線照射は冷却水を通した金属盤(ステンレス製)上にJIS 4号ダンベル状に切り出した試料を置き、冷却しつつ、2MeV, 1.5 mA (0.5 Mrad/sec)の線量率で照射した。この冷却により、試料の電子線照射による発熱は無視できた。この線量率は厚さ125 μ の三酢酸セルロース(CTA)線量計を電子線の有効飛程以上の厚さに積層して測定した深部線量分布から求めたものである⁵⁾。したがって、ステンレス盤上で薄い試料を照射した本実験の場合は、後方散乱のために実際に試料が受ける線量は増加し、その増加量は約14%と推定される⁶⁾。各ポリマー試料の厚さ、構成する原子組成が異なるため、画一的な補正を行うことがむづかしいので、

1. 緒 言

1970年代にポリカーボネート、シリコン樹脂などが汎用エンジニアリングプラスチックとして実用化段階に入り、各種の機械部品、電気部品として使用されている。その後、さらに樹脂の高性能化が進められ、1980年代に入ると、耐熱性、機械的特性、成形性にすぐれた芳香族環を主鎖に含むポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルなどの特殊エンジニアリングプラスチックが各種用途に使用されはじめている。

これらの耐熱性ポリマーは多端子コネクタ、プリント配線基板などに使用され、その耐熱性や電気的特性が優秀なために原子力分野での使用が広がることが予想される。放射線環境下で使用するには耐放射線性を考慮する必要があるが、現在のところ系統的に放射線照射効果を検討した例は少ない^{1~4)}。

実際に使用される環境の放射線線量率やその雰囲気は多岐にわたるが、芳香族系ポリマーの放射線照射効果の研究の第1段階として、酸素などの雰囲気の効果が無視できると思われる高線量率電子線照射による照射効果について検討した。また、耐熱性にすぐれたポリマーは耐放射線性にもすぐれている場合が多いが、これらのポリマーの化学的構造、特に芳香環を結びつけている原子あるいは原子団の結合様式と耐放射線性との相関にも留意して研究を進めた。

2. 実 験 方 法

使用したポリマーはポリイミド(KAPTON 500H, デュポン), ビスフェノールA型ポリサルフォン(u-PS, P1700, ユニオンカーバイド), ポリエーテルサルフォン(PES, ICI), ポリアリレート(u-Polymer, U-1, ユニチカ), 変性ポリフェニレンオキサイド(NORYL, SEI J, G. E), ポリエーテルイミド(ULTEM, G. E), およびポリエーテル・エーテル・ケトン(PEEK, ICI)の7種類である。公表されている化学構造をそれぞれFig. 1から7の上部に示した。このうち、NORYLは成形性その他を改良する目的で、ポリフェニレンオキサイド(PPO)にスチレン系ポリマーをブレンドして変性したものである。試料の厚さはKAPTON, PES, NORYL, ULTEM, PEEKは100~150 μ , u-PS, u-Polymerは300~500 μ である。

電子線照射は冷却水を通した金属盤(ステンレス製)上にJIS 4号ダンベル状に切り出した試料を置き、冷却しつつ、2MeV, 1.5 mA (0.5 Mrad/sec)の線量率で照射した。この冷却により、試料の電子線照射による発熱は無視できた。この線量率は厚さ125 μ の三酢酸セルロース(CTA)線量計を電子線の有効飛程以上の厚さに積層して測定した深部線量分布から求めたものである⁵⁾。したがって、ステンレス盤上で薄い試料を照射した本実験の場合は、後方散乱のために実際に試料が受ける線量は増加し、その増加量は約14%と推定される⁶⁾。各ポリマー試料の厚さ、構成する原子組成が異なるため、画一的な補正を行うことがむづかしいので、

本報告では線量率 (0.5 Mrad/sec) × 照射時間をもって全線量と表示することにした。

引張り試験は、25℃、引張り速度 200 mm/min の条件で行った。

3. 結 果

Fig. 1～7にKAPTON, NORYL, ULTEM, u-Polymer, u-PS, PES, PEEK, について各線量での代表的な応力～歪み曲線 (S-Sカーブ) を示した。また、Table 1に各ポリマーの照射線量と強度、伸び、ヤング率の関係を示した。これらの値は5個の試料についての平均値と標準偏差で示した。なおネッキングして伸びる試料についてはS-Sカーブの極大値をもって降伏点強度とし、ネッキングをしないKAPTONおよび高線量照射試料の強度は破断強度で示した。以下に各ポリマーについての結果をまとめた。

KAPTON (Fig. 1) ; 3000 Mrad の照射で伸びは25%と初期値の33%に低下し、強度はわずかに上昇する。しかしながら、12000 Mrad の照射を受けても、伸び8%、強度 1100 kg/cm² を保持している。

NORYL (Fig. 2) ; 未照射試料は50%程度の伸びを示すが、200 Mrad の照射で伸びは急激に低下し、それ以上の照射によっては強度も低下し、引張りを開始すると同時にばらはらに破壊する。

ULTEM (Fig. 3) ; 500 Mrad の照射で強度は増大するが、伸びは48%と初期値の40%に低下する。しかし、1000 Mrad の照射によっても、伸び30%、強度 1012 kg/cm² を保持し、2000 Mrad 照射後もなお伸び14%、強度 1015 kg/cm² を保持している。

u-Polymer (Fig. 4) ; 500 Mrad の照射によってもネッキングして伸びる傾向を示し、伸び15%と初期値の40%を保持するが、1000 Mrad 照射によって伸び1.2%、強度 124 kg/cm² と急激に物性値が低下する。

u-PS (Fig. 5) ; 200 Mrad の照射で伸びは23%と初期値の17%にまで低下し、500 Mrad の照射を受けると伸び2%、強度 193 kg/cm² と急激に物性値が低下する。

PES (Fig. 6) ; 100 Mrad の照射で伸び28%と初期値の9%に低下し、246 Mrad の照射を受けると伸び1.5%、強度 273 kg/cm² と、u-PS に比較して物性値の低下が低線量で起る。

PEEK (Fig. 7) ; 2000 Mrad の照射でも伸び261%と初期値の52%の値を保持し、5000 Mrad の照射によってもネッキングを示し、伸びは初期値の20%を保持する。

本報告では線量率 (0.5 Mrad/sec) × 照射時間をもって全線量と表示することにした。

引張り試験は、25℃、引張り速度 200 mm/min の条件で行った。

3. 結 果

Fig. 1～7にKAPTON, NORYL, ULTEM, u-Polymer, u-PS, PES, PEEK, について各線量での代表的な応力～歪み曲線 (S-Sカーブ) を示した。また、Table 1に各ポリマーの照射線量と強度、伸び、ヤング率の関係を示した。これらの値は5個の試料についての平均値と標準偏差で示した。なおネッキングして伸びる試料についてはS-Sカーブの極大値をもって降伏点強度とし、ネッキングをしないKAPTONおよび高線量照射試料の強度は破断強度で示した。以下に各ポリマーについての結果をまとめた。

KAPTON (Fig. 1) ; 3000 Mrad の照射で伸びは25%と初期値の33%に低下し、強度はわずかに上昇する。しかしながら、12000 Mrad の照射を受けても、伸び8%、強度 1100 kg/cm² を保持している。

NORYL (Fig. 2) ; 未照射試料は50%程度の伸びを示すが、200 Mrad の照射で伸びは急激に低下し、それ以上の照射によっては強度も低下し、引張りを開始すると同時にばらばらに破壊する。

ULTEM (Fig. 3) ; 500 Mrad の照射で強度は増大するが、伸びは48%と初期値の40%に低下する。しかし、1000 Mrad の照射によっても、伸び30%、強度 1012 kg/cm² を保持し、2000 Mrad 照射後もなお伸び14%、強度 1015 kg/cm² を保持している。

u-Polymer (Fig. 4) ; 500 Mrad の照射によってもネッキングして伸びる傾向を示し、伸び15%と初期値の40%を保持するが、1000 Mrad 照射によって伸び1.2%、強度 124 kg/cm² と急激に物性値が低下する。

u-PS (Fig. 5) ; 200 Mrad の照射で伸びは23%と初期値の17%にまで低下し、500 Mrad の照射を受けると伸び2%、強度 193 kg/cm² と急激に物性値が低下する。

PES (Fig. 6) ; 100 Mrad の照射で伸び28%と初期値の9%に低下し、246 Mrad の照射を受けると伸び1.5%、強度 273 kg/cm² と、u-PSに比較して物性値の低下が低線量で起る。


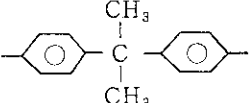
PEEK (Fig. 7) ; 2000 Mrad の照射でも伸び261%と初期値の52%の値を保持し、5000 Mrad の照射によってもネッキングを示し、伸びは初期値の20%を保持する。

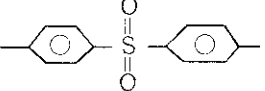
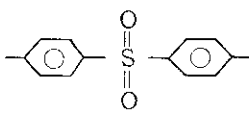
4. 考 察

一般にポリマーが放射線照射を受けると、主鎖切断、架橋などの化学的変化（1次の照射効果）が起る。単位線量当りの切断と架橋が起る確率は雰囲気、温度などの照射条件に依存するばかりでなく、ポリマーの化学的構造、分子配向あるいは結晶のあるなしなどの高次構造、分子運動性などにも依存する。PEEKが40%程度の結晶化度を有する結晶性ポリマーであることを除いて、本研究に用いたポリマーはすべてガラス転移温度が170℃以上の非晶性ポリマーである。したがって、PEEK以外のポリマーでは、1次の照射効果に対する高次構造や、三次元的な分子運動の影響は同一と考えられ、もっぱら切断、架橋などの1次の照射効果はその化学的構造に依存する。また、同じ数の切断や架橋が生じた場合でも、高次構造が異なると切断や架橋が機械的特性におよぼす効果が異なる場合がある。すなわち、分子鎖の切断、架橋などの1次の照射効果は高次構造を通して機械的特性に反映する。

Fig. 1～7およびTable 1の結果から、すべてのポリマーの伸びは照射線量と共に減少するが、伸びが相当量低下してはじめて強度の低下が起ることがわかる。強度の変化よりむしろ伸びの減少、S-Sカーブの形状の変化が機械的特性の劣化をよく反映している。ガラス転移温度の高い非晶性ポリマーの場合、室温における引張り特性を支配する因子として、分子鎖の“からみ合い”、分子間力、ガラス状態での力学緩和などが考えられる。主鎖切断が優先的に起ると、“からみ合い”の減少、主鎖に沿った分子間力の減少が起り、その結果、伸びの減少、S-Sカーブの形状変化として機械的特性に反映したと考えられる。伸びの減少を指標として電子線照射の場合の耐放射線性の序列をつけると、

KAPTON > (PEEK) > ULTEM > u-Polymer > u-PS > PES, NORYLである。さらに、6種類の非晶性ポリマーでは、もっぱらその化学構造に依存して主鎖切断が起ること、および切断の効果は同類の高次構造を通して機械的特性に反映されることを考慮して、上記の耐放射線性の序列と各ポリマーの繰り返し単位とを比較することによって、芳香環を結びつけている結合様式と耐放射線性との相関を推定することができる。以下に考察する。

i) KAPTON, ULTEMは良好な耐放射線性を示した。両者ともイミド環を有し、これまで報告¹⁾されているようにイミド結合は高い耐放射線性を示している。KAPTONとULTEMにおける構成単位のちがいは  と  である。フェニルエーテル結合はビスフェノールA型結合に比較して耐放射線性にすぐれていることを示す。

ii) u-PS, PESは高々500 Mrad までの耐放射線性を示さなかった。  の構造が繰り返し単位中により多く占るPESはu-PSに較べてさらに低い照射線量で劣化する。  の構造は熱に対しては安定であるが、放射線に対しては不安

定であることを示す。

iii) PPO $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ はかなり高い放射線性を示すことが報告¹⁾されている。しかし、本研究でもちいたポリスチレン等をブレンドして変性したNORYLは耐放射線性に乏しかった。変性によって耐放射線性が低下したものと考えられる。

iv) 結晶性であるPEEKは良好な耐放射線性を示した。この良好な耐放射線性に対してモルフォルジーの寄与を考慮する必要があるが、良好な耐放射線性はPEEKを構成している

$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$ の両構造の高い耐放射線性におうところが多いと考えられる。一方, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ から構成される u-Polymer の耐放射線性はそれほど高くなく、ULTEMについての結果と考え合せると、ビスフェノールA型の結合は放射線に対してそれほど安定な構造ではない。

以上、PEEKを含めて7種類のポリマーの電子線に対する耐放射線性の比較から、主鎖が芳香環で構成されるポリマーでは芳香環と芳香環を結び合せている原子あるいは原子団に依存して耐放射線性が変化すると結論される。本研究に取り上げたポリマーの繰り返し単位は多くの π 電子やローンペア電子を持ち、電子共鳴などにより、すぐれた耐熱性を示すと考えられている。放射線にさらされた場合は、熱による励起とは異なる電子状態の励起が種々の結合様式に依存して起こるために、耐放射線性に差異が生じたと考えられる。

謝 辞

心よくポリマー試料を提供していただいた下記各社に謝意を表します。

エンジニアリングプラスチック株式会社、日産化学工業株式会社、住友化学工業株式会社、ユニチカ株式会社、デュボンファーマーイースト株式会社。

Reference

- (1) H. Schonbacher and A. Stolarz-lycka, CERN 79-08(1979), 82-10(1982)。
- (2) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Polym. Sci., Part B, 8, 121 (1970)。
- (3) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Appl. Polym. Sci., 19, 405 (1975)。
- (4) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Appl. Polym. Sci., 23, 2763 (1979)。
- (5) 須永, 水橋, 四本, 田中, 田村, JAERI-M, 82-142, "高崎研2号加速器(3 MeV, 25mA 電子加速器の概要と電子線出力特性"
- (6) Private communication.

定であることを示す。

iii) PPO $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ はかなり高い放射線性を示すことが報告¹⁾されている。

しかし、本研究でもちいたポリスチレン等をブレンドして変性したNORYLは耐放射線性に乏しかった。変性によって耐放射線性が低下したものと考えられる。

iv) 結晶性であるPEEKは良好な耐放射線性を示した。この良好な耐放射線性に対してモルフォルジーの寄与を考慮する必要があるが、良好な耐放射線性はPEEKを構成している

$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$ の両構造の高い耐放射線性におうところが多いと考えられる。一方、 $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ から構成されるu-Polymerの耐放射線性はそれほど高くなく、ULTEMについての結果と考え合せると、ビスフェノールA型の結合は放射線に対してそれほど安定な構造ではない。

以上、PEEKを含めて7種類のポリマーの電子線に対する耐放射線性の比較から、主鎖が芳香環で構成されるポリマーでは芳香環と芳香環を結び合せている原子あるいは原子団に依存して耐放射線性が変化すると結論される。本研究に取り上げたポリマーの繰り返し単位は多くの π 電子やローンペア電子を持ち、電子共鳴などにより、すぐれた耐熱性を示すと考えられている。放射線にさらされた場合は、熱による励起とは異なる電子状態の励起が種々の結合様式に依存して起こるために、耐放射線性に差異が生じたと考えられる。

謝 辞

心よくポリマー試料を提供していただいた下記各社に謝意を表します。

エンジニアリングプラスチック株式会社、日産化学工業株式会社、住友化学工業株式会社、ユニチカ株式会社、デュポンファーマーイースト株式会社。

Reference

- (1) H. Schonbacher and A. Stolarz-lycka, CERN 79-08(1979), 82-10(1982)。
- (2) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Polym. Sci., Part B, 8, 121(1970)。
- (3) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Appl. Polym. Sci., 19, 405(1975)。
- (4) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Appl. Polym. Sci., 23, 2763(1979)。
- (5) 須永, 水橋, 四本, 田中, 田村, JAERI-M, 82-142, "高崎研2号加速器(3 MeV, 25mA 電子加速器の概要と電子線出力特性"
- (6) Private communication.

定であることを示す。

iii) PPO $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \\ | \\ \text{O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ はかなり高い放射線性を示すことが報告¹⁾されている。

しかし、本研究でもちいたポリスチレン等をブレンドして変性したNORYLは耐放射線性に乏しかった。変性によって耐放射線性が低下したものと考えられる。

iv) 結晶性であるPEEKは良好な耐放射線性を示した。この良好な耐放射線性に対してモルフォルジーの寄与を考慮する必要があるが、良好な耐放射線性はPEEKを構成している

$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$, $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---}$ の両構造の高い耐放射線性におうところが多いと考えられる。一方, $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---}$, $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ から構成される u-Polymer

の耐放射線性はそれほど高くなく、ULTEMについての結果と考え合せると、ビスフェノールA型の結合は放射線に対してそれほど安定な構造ではない。

以上、PEEKを含めて7種類のポリマーの電子線に対する耐放射線性の比較から、主鎖が芳香環で構成されるポリマーでは芳香環と芳香環を結び合せている原子あるいは原子団に依存して耐放射線性が変化すると結論される。本研究に取り上げたポリマーの繰り返し単位は多くの π 電子やローンペア電子を持ち、電子共鳴などにより、すぐれた耐熱性を示すと考えられている。放射線にさらされた場合は、熱による励起とは異なる電子状態の励起が種々の結合様式に依存して起こるために、耐放射線性に差異が生じたと考えられる。

謝 辞

心よくポリマー試料を提供していただいた下記各社に謝意を表します。

エンジニアリングプラスチック株式会社、日産化学工業株式会社、住友化学工業株式会社、ユニチカ株式会社、デュボンファーマーイースト株式会社。

Reference

- (1) H. Schonbacher and A. Stolarz-lycka, CERN 79-08(1979), 82-10(1982)。
- (2) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Polym. Sci., Part B, 8, 121 (1970)。
- (3) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Appl. Polym. Sci., 19, 405 (1975)。
- (4) J. R. Brown and J. H. O' Donnel, J. Appl. Polym. Sci., 23, 2763 (1979)。
- (5) 須永, 水橋, 四本, 田中, 田村, JAERI-M, 82-142, "高崎研2号加速器(3 MeV, 25mA 電子加速器の概要と電子線出力特性"
- (6) Private communication.

Table 1 Yield stress & Elongation

Sample	Dose* (Mrad)	Youngs' modulus (kg/cm ²)	Yield stress (kg/cm ²)	Elongation (%)
KAPTON 500 H	0	1.28 x 10 ⁴	1693 ± 33.5	71 ± 4.7
	3000	1.62 x 10 ⁴	1712 ± 79.5	25 ± 6.1
	6000	2.45 x 10 ⁴	1525 ± 88.9	11 ± 2.2
	9000	3.26 x 10 ⁴	1480 ± 72.9	10 ± 2.7
	12000	3.28 x 10 ⁴	1411 ± 72.7	8 ± 1.0
NORYL	0	7.00 x 10 ³	630 ± 37.3	45 ± 12.2
	200	8.66 x 10 ³	663 ± 25.7	9 ± 0.9
	300	9.51 x 10 ³	504 ± 38.7	7 ± 0.9
	500	6.71 x 10 ³	536 ± 18.1	0
	1000	6.19 x 10 ³	528 ± 99.9	0
ULTEM	0	9.39 x 10 ³	1023 ± 40.5	118 ± 28.0
	300	9.68 x 10 ³	1073 ± 45.2	88 ± 35.0
	500	9.68 x 10 ³	1079 ± 24.0	48 ± 19.0
	700	1.00 x 10 ³	1098 ± 28.6	40 ± 14.9
	1000	8.23 x 10 ³	1012 ± 9.5	30 ± 9.6
	2000	9.32 x 10 ³	1015 ± 14.9	14 ± 0.8
u-POLYMER	0	7.00 x 10 ³	733 ± 16.6	38 ± 8.5
	200	7.00 x 10 ³	711 ± 14.9	27 ± 6.8
	500	1.02 x 10 ⁴	689 ± 2.7	15 ± 3.5
	1000	2.25 x 10 ⁴	124 ± 23.4	0
	1500	-----	76 ± 20.7	0
u-PS	0	5.79 x 10 ³	698 ± 62.1	138 ± 4.7
	200	1.14 x 10 ³	708 ± 21.7	23 ± 21.0
	300	8.20 x 10 ³	659 ± 72.4	21 ± 8.2
	500	1.66 x 10 ³	193 ± 16.9	2 ± 0
	1500	-----	77 ± 26.0	0
PES	0	8.30 x 10 ³	824 ± 3.9	229 ± 72.0
	100	1.22 x 10 ³	816 ± 23.3	28 ± 10.3
	164	1.40 x 10 ³	818 ± 12.3	5 ± 1.2
	264	1.40 x 10 ³	273 ± 43.4	2 ± 0

Table 1 (cond.)

Sample	Dose* (M rad)	Young's modulus (kg/cm ²)	Yield stress (kg/cm ²)	Elongation (%)
PEEK	0	6.00 x 10 ³	688 ± 32.3	500 ± 19.0
	1000	6.00 x 10 ³	635 ± 7.7	432 ± 22.0
	2000	6.00 x 10 ³	614 ± 16.1	261 ± 12.4
	3000	6.00 x 10 ³	616 ± 24.6	165 ± 43.6
	5000	6.00 x 10 ³	583 ± 26.1	98 ± 13.3

*Dose rate; 2 Mev, 1.5 mA (0.5 Mrad/sec)

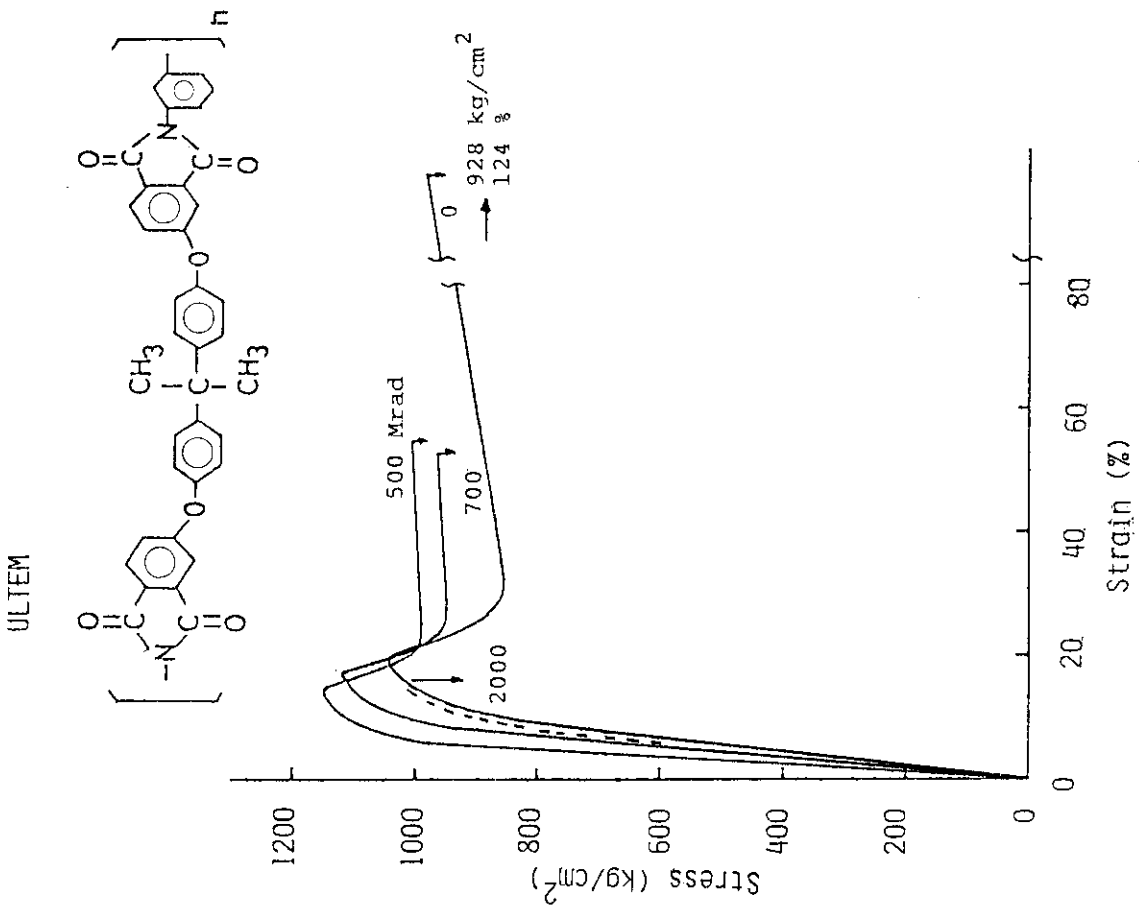


Fig.3 Stress-Strain curve of ULTEM

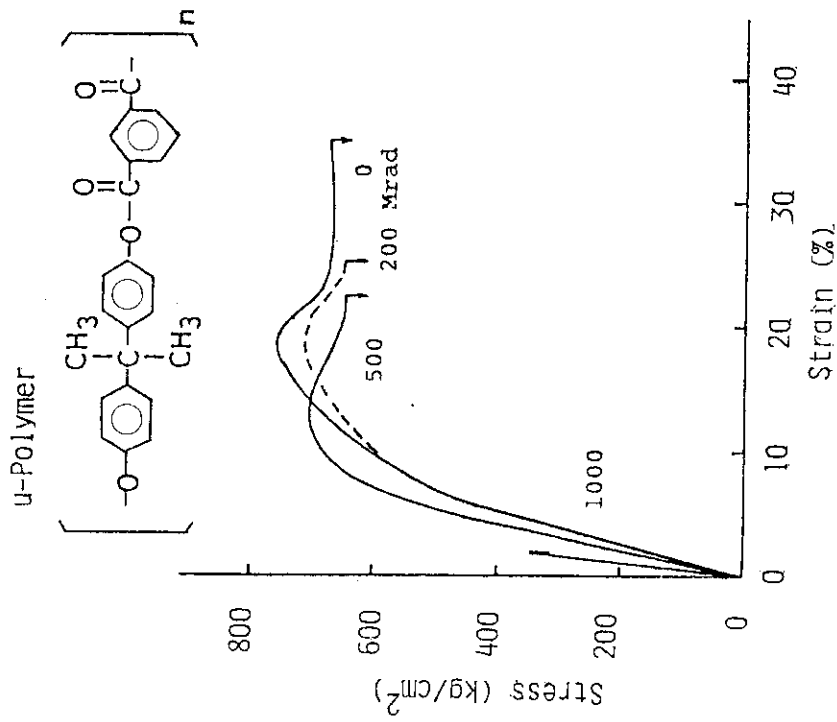


Fig.4 Stress-Strain curve of u-Polymer

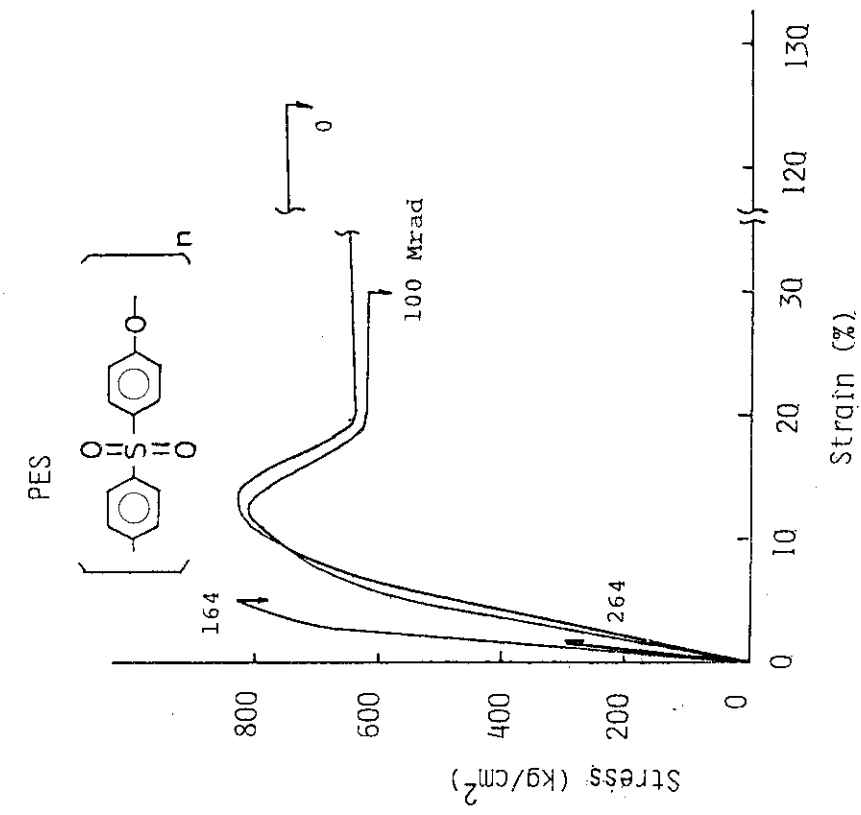


Fig.5 Stress-Strain curve of u-PS

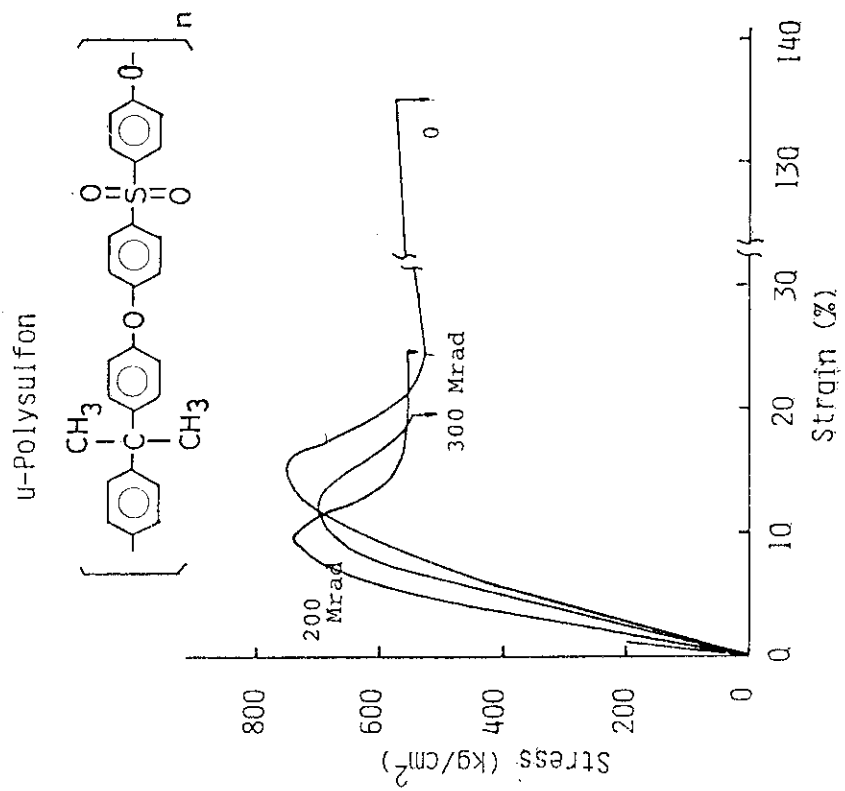


Fig.6 Stress-Strain curve of PES

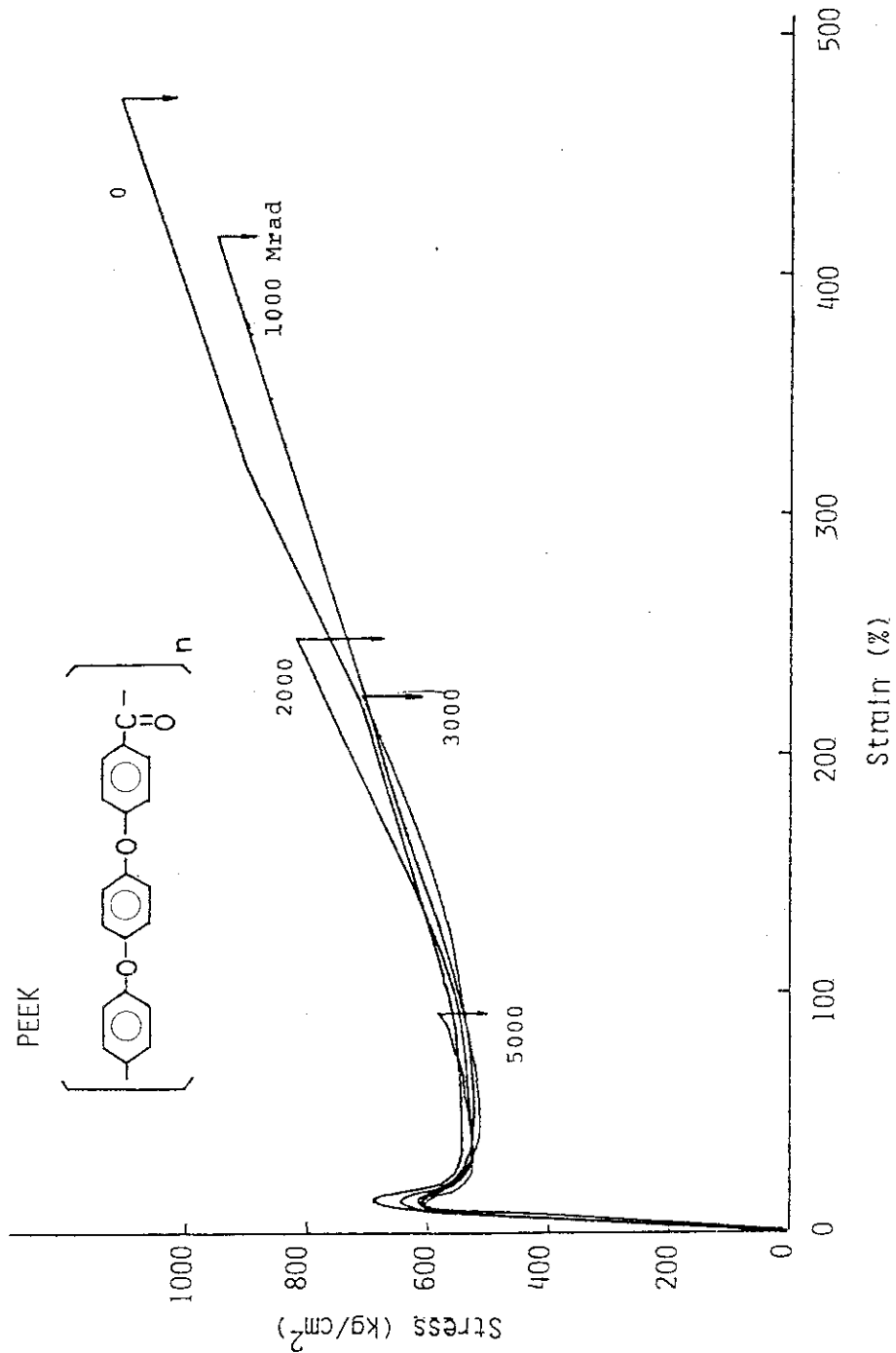


Fig.7 Stress-Strain curve of PEEK