

JAERI-M  
87-155

発光挙動から見た芳香族化合物の高分子に対する  
耐放射線性付与効果

1987年10月

河西 俊一・萩原 幸

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。

入手の問合わせは、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、お申しこしてください。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）で複写による実費領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 Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 日青工業株式会社

発光挙動から見た芳香族化合物の高分子に対する耐放射線性付与効果

日本原子力研究所高崎研究所開発部

河西俊一・萩原 幸<sup>+</sup>

(1987年9月3日受理)

新しい難燃性助剤として開発された臭素化アセナフチレン縮合体 (con-BACN) のエチレンプロピレンジエン共重合体 (EPDM) に対する耐放射線性付与効果を明らかにするために, con-BACN のモデル化合物であるアセナフチレンとアセナフテンの発光挙動を検討した。高分子に吸収された放射線エネルギーは1ナノ秒以内の非常に速い速度で芳香族分子に移動し, その励起状態を生成する。アセナフテンやアセナフチレンを添加した EPDM では, 337, 350 nm にピークをもつナフタレン環の蛍光が観測された (ATバンドと呼ぶ)。芳香族過酸化物を架橋剤として用いると, それとは別のバンド (X<sub>n</sub>バンド) が400 nm に観測された。これらの発光バンドは, 放射線エネルギーを蛍光として放出するトラップサイトとしての役割を果たしていることがわかった。この励起状態のエネルギー単位は高分子の着色や酸化反応の測定から見た放射線安定性と関連していることがわかった。さらに反応性のビニル結合を持つアセナフチレンはATやX<sub>n</sub>バンドより低いレベルのエキシマーバンド E<sub>x</sub> を形成し, それゆえエネルギー放出の効率的な経路を与え, マトリックス高分子の放射線安定性を増す。

EFFECT OF AROMATIC COMPOUNDS ON RADIATION RESISTANCE OF POLYMERS  
STUDIED BY OPTICAL EMISSION

Shunichi KAWANISHI and Miyuki HAGIWARA<sup>+</sup>

Department of Development  
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received September 3, 1987)

To clarify the effects of condensed bromoacenaphthylene (con-BACN) as a newly developed flame retardant on the radiation resistance of ethylene-propylene-diene-terpolymer (EPDM), optical emission behavior of aromatic compounds, acenaphthylene and acenaphthene as model compound of con-BACN was studied. The energy absorbed in polymer matrix is transferred to the aromatic molecules very fast within 1 ns, and introduces excited states of aromatic compound. The fluorescence from naphthalene units of the additives with peak at 337 and 350 nm (named AT emission band) was observed in EPDM containing acenaphthene or acenaphthylene. When aromatic peroxide was used as a crosslinking agent, another emission band (Xn band) was observed at 400 nm. It was found that these emission bands play a role in trapping sites in which a part of radiation energy release in the form of fluorescence. The energy level of the excited state was correlated to the radiation stability measured with coloration and oxidation reaction of the polymer. Furthermore, acenaphthylene having a reactive vinyl bond forms excimer emission band Ex whose level is lower than those of AT and Xn bands, and therefore, enhances radiation stability of matrix polymer by giving effective routes for energy release.

Keywords: Radiation Resistance, Optical Emission, Energy Transfer,  
Trapping Site, Excited State, Excimer, Flame Retardant

---

<sup>+</sup> Office of Advanced Radiation Technology Project

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実 験 .....	2
2.1 試 料 .....	2
2.2 光励起による発光測定 .....	2
2.3 電子線励起による発光スペクトルの測定 .....	2
3. 結果および考察 .....	4
3.1 発光バンドの同定 .....	4
3.2 高分子から添加剤へのエネルギー移動 .....	5
3.3 電子線励起による発光挙動 .....	5
3.4 放射線エネルギーの放出過程 .....	7
4. ま と め .....	9
謝 辞 .....	9
引用文献 .....	10

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
2.1 Samples .....	2
2.2 Optical emission measurements induced by light .....	2
2.3 Optical emission measurements induced by electron beam ...	2
3. Results and discussion .....	4
3.1 Characterization of emission bands .....	4
3.2 Energy transfer from polymer to additives .....	5
3.3 Optical emission behavior by electron beam excitation ....	5
3.4 Process of radiation energy release .....	7
4. Summary .....	9
Acknowledgement .....	9
Reference .....	10

## 1. 緒 言

有機高分子系絶縁材料は、電気的および機械的特性が優れ、そのため広範な用途に使用されている。原子炉用電線ケーブルもその一つであり、これにはその特性が原子力発電所の安全性に大きく影響するため、一般的な機械的および電気的特性に加えて、優れた難燃性と耐放射線性が要求される。

現在軽水炉用ケーブル絶縁材としてエチレンプロピレンジエン (EPDM) 共重合体を基本とする組成物が用いられており、比較的高い耐放射線性を示すことが確かめられている〔1〕。しかしながら、このEPDMは可燃性であるため使用にあたっては難燃化処理を施す必要がある。一般に難燃剤としては有機ハロゲン化合物が用いられるが、これの添加によって、もとの好ましい耐放射線性に悪影響を与えると言う問題があり、原子力発電所用の絶縁材としての総合的な性能を追求する上で大きな障害となっていた。

筆者らのグループはこれらの問題に注目し、EPDMの難燃化と耐放射線性の向上を同時に行い得る改質剤 (難燃・耐放射線性助剤) として臭素化アセナフチレン縮合体 (con-BACN) を開発し〔2-5〕、その後、東洋曹達工業㈱によって企業化された。また、現在古河電工㈱によってこれを用いた電線ケーブルの企業化が進められている。con-BACNの開発にあたって考慮したことは、まず難燃化剤としてハロゲン元素に環境におよぼす影響が少ない臭素を用いたこと、EPDM中で重合によって表面への析出を防止するため、重合反応性を持つ芳香族化合物であるアセナフチレンを用いたことである。

難燃・耐放射線性助剤として必要な特性のうち、難燃性に関しては臭素などのハロゲン化により向上することはよく知られている。実際 con-BACNにおいても良好な結果を得ている〔2, 3〕。また一方の耐放射線性については、芳香族化合物の添加が有効であることはよく知られており〔6-9〕、特許例もある〔10〕。このように高分子の耐放射線性を高める助剤については一部実用化されているが、それらの放射線保護作用の機構についてはまだ不明な点が多い。核融合炉や高速増殖炉など、将来予想される高線量照射環境下でも使用可能な高分子材料を開発するためにも、耐放射線性の機構解明は重要な研究課題である。

高分子に対する放射線の作用は、放射線のエネルギーを高分子が吸収することから始まる。放射線が高分子を通過する時、構成原子の核外電子と相互作用を起し、その飛行に沿って次々にイオンがつくられる。さらにそこから飛出した二次電子によって構成原子の電子にエネルギーを与え、イオン化や励起状態が生成される。それから生じた反応中間体 (イオン、励起分子およびその分解によって生じるラジカル) からの反応の結果として、放射線劣化が起こる〔11, 12〕。それゆえこのような高分子の放射線化学反応のもとになるイオンや励起状態の生成機構および反応性、また電荷やエネルギー移動などの高速現象を解明することは高分子の耐放射線性を知る上で重要である。

筆者らは、主として電子線照射による発光挙動を定常照射とパルス照射により測定し、高分子中の芳香族添加物の励起状態に関する研究を進めている〔13-15〕。本研究は、con-BACNの耐放射線性付与機構をモデル化合物を用い、励起発光の測定を通じて解明しようとしたものである。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

臭素化アセナフチレン縮合体 (con-BACN) の化学構造を図 1 に示す。con-BACN は三量体を中心とする混合物であり、平均分子量は 856 で、臭素化率は 65.2 % である。con-BACN のモデル化合物として、その構造の骨格をなしているアセナフチレン (Ay) およびその比較のための化合物としてアセナフテン (At) を使用した。

表 1 に本研究に用いた高分子と添加剤、および高分子の架橋剤である 2 種の過酸化物を示す。添加剤であるアセナフテンとアセナフチレンは和光純薬製の特級試薬を用いた。使用した高分子は、日本合成ゴム製のエチレンプロピレンジエン共重合体 (EPDM)、スチレンブタジエンゴム (SBR) およびシス-1, 4-ポリブタジエン (cis-PB) の 3 種である。

添加系高分子試料の作製は次の手順で行った。まず高分子と所定の濃度の添加剤を 100 ~ 110 °C のミキシングロール (寺川製作所, TEST ROLL MILL 410 SHECW 型) で混練した。さらにロール温度を 40 ~ 50 °C とし、架橋剤を混ぜ、その後 150 °C のホットプレスで 100 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で加熱成型し、3 mm 厚のシート状試料を得た。

### 2.2 光励起による発光測定

光励起による発光および励起スペクトルの測定には、日本分光製 FP-550 分光光度計を使用した [13]。この分光光度計は励起光を 2 系統に分け、そのうち一方を試料に照射し、他方を光増倍管に導き励起光の強度の波長依存性、光増倍管の感度の波長依存性を自動的に補正する。励起光に対して直角方向で発光を測定し、試料は励起光に対し 45 度の方向に置いた。

励起スペクトルは発光側を特定の波長に固定し、励起波長を走査することによって得た。また発光スペクトルは励起波長を固定して、発光側の分光器を走査して、その励起光での発光スペクトルを得た。励起および発光スペクトルは、220 ~ 650 nm の波長域で測定した。波長の走査速度は励起側、発光側ともに 50 nm/min とした。分光器の波長分解能であるバンド幅は励起側を 5 nm、発光側を 10 nm とした。

### 2.3 電子線励起による発光スペクトルの測定

電子線励起による発光スペクトル測定装置の概念を図 2 に示す [13]。電子加速器は日本原子力研究所高崎研究所 1 号加速器 (コッククロフト-ウォルトン型) の水平ビームを用いた。加速器からの電子線は鉛の遮蔽体によってコリメイトされ、試料に対して 45 度方向に照射される。試料からの発光はさらに 45 度方向に置かれた石英レンズで集光されて、光ファイバーによって照射室外の分光器および光増倍管に導かれる。この光ファイバーを用いる測定法により、高感度でかつ低ノイズの発光スペクトルが得られる。発光スペクトルは 10 nm のバンド幅で測定した。また分光器の波長走査速度は 50 nm/min とした。

加速器は加速電圧 1 MV、および試料への電子流 0.3 mA で運転した。この時の試料の吸収線量



はCTAフィルム線量計で測定し、線量率は 30 Gy/s ( 3000 rad/s ) であった。照射は空气中、室温で行った。

光ファイバーの長さは10mである。図3にこの光ファイバーの伝送損失の波長依存性を示す。光ファイバーの試料側の入射端には直接電子線は照射されない。しかしながら、試料保持台、容器からの誘導X線が照射される。CTAフィルム線量計で測定したその線量率は1 Gy/s であった。一般的に、光ファイバーに放射線が照射されるとその伝送損失は変化するが、今の場合、線量率が低いことと照射される部分がごく一部であることから、光ファイバー全体では伝送損失はほとんど変化していないものと思われる。

発光測定部分の試料保持台、石英レンズおよび光ファイバーの光入射端は電子線やX線が照射される。これに起因する発光は試料の発光スペクトルに対するバックグラウンドとしてあらかじめ測定した。その結果を図4に示す。図4では試料の発光(a)とバックグラウンドスペクトル(b)とを比較のために同時に示している。このバックグラウンドの発光は450 nmを中心とした幅広い微弱なスペクトルを持つ。これは石英中の-OH基によるものと思われる〔16〕。

スペクトルは300～600 nmの波長領域で測定したが、分光器の走査は250～650 nmの間で、速度50 nm/minで行った。後述の方法で試料の放射線による着色の影響を除くために、走査は10回行った。250～300および600～650 nmのデータは試料の発光とバックグラウンドのレベルの補正に用いた。

図4(a)は発光スペクトルの例である。これから、真のスペクトルを得るため次の処理を行った〔13〕。

- ① バックグラウンドスペクトルと試料のスペクトルをそれぞれ多項式平均により平滑化する。
- ② 1 nmごとにバックグラウンドスペクトルを差し引く。
- ③ 各走査は520秒で行われる。1回の測定で得られる10回走査したスペクトルのうち、各波長での発光強度  $I(t)$  の時間依存性を

$$I(t) = a \cdot e^{-t/b} + c \quad (1)$$

t = 時間

として、 $t = 0$ の時の発光強度  $I(0)$  を300～600 nmの波長領域で1 nmごとに求めた。この関係を図5に示す。

- ④ さらに、光ファイバーの伝送損失の波長依存性を図2の関係から補正した。

これらの補正処理は、分光器からのデータの取得と合わせてパーソナルコンピューター ( SHARP MZ-2000 ) で行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 発光バンドの同定

図6には、種々の試料系での光励起による励起スペクトル(図ではexと表示)および発光スペクトル(emと表示)の例を示している[13, 14]。

試料名とその組成および同定された発光バンドの名前を表2に示す。

発光バンドとして次の5種類が同定された[14]。

BHTバンドは300 nmにピークを持ち、高分子の酸化安定剤として添加されているブチルヒドロキシトルエン(BHT)による発光である。この発光は微弱であり、高分子にアセナフテン等の芳香族化合物を添加すると、その添加物の強い発光バンドに隠されてしまい観測されなくなる。

P=0バンドは380~500 nmに広がる幅広い極弱いバンドである。このバンドはすべての試料で観測されるが、強度はBHTバンドの約1/5である。また芳香族化合物を添加した時には、芳香族化合物の発光の小さなショルダーとして観測される。後述のようにこのバンドの強度は電子線照射によって増加する。このことからこのP=0発光バンドは、電子線照射で生成した高分子の酸化生成物による発光バンドであると考えられる。また、未照射試料でも認められるのは、加熱成型時の酸化により生成したものと考えられる。

アセナフテン(At)を添加した時、320, 337 および 350 nmに構造を持ったAT発光バンドが観測される。この発光はアセナフテンの最低励起レベルからの蛍光であり、320, 337 および 350 nmのピークとショルダーは振動構造に対応する。励起スペクトル、すなわち吸収スペクトルには280と320 nmの2つのバンドが見られ、それぞれ基底状態 $^1A$ から励起状態 $^1L_a$ と $^1L_b$ への励起に対応する。

アセナフチレンを添加した時は、ATバンドが観測される。すなわちその発光および励起バンドはアセナフテンと同じになる。これはアセナフチレンが高分子に添加されるとそのビニル結合が開き[17]、アセナフテンと同様ナフタレン環からの発光が観測されるようになることを示している。このアセナフチレンのバンドもATバンドと呼ぶ。

Xnバンドは370~450 nmに観測される微細構造を持った発光である。このバンドはアセナフチレンかまたはアセナフテンとDCP(ジクミルパーオキシド)とが共存する時だけに見られる。芳香環を持たない架橋剤であるDBP(ジブチルパーオキシド)を用いた時には、このXnバンドは観測されない。このことからこのXnバンドは、アセナフチレンやアセナフテンのナフタレン環にDCPの反応生成物が反応した化合物からの発光と考えられる。Xn発光バンドはAT発光バンドより長波長側に観測される。これはこの反応生成物のナフタレン環とDCPの反応生成物の芳香環との共鳴安定化が起こっていることを示唆しており、そのためその発光バンドがATバンドより長波長側にシフトしたと思われる。

高分子にアセナフチレンを添加すると、Atバンド以外に450 nm付近に構造を持たない幅広い発光バンドが観測される。この発光バンドはアセナフチレンのエキシマーによるもので、ここではExバンドと呼ぶ。一方、アセナフテン添加系ではこのEx発光バンドは観測されない。一般

的にエキシマーの生成効率は励起エネルギーの拡散の効率と、エキシマーをつくるサイトの数に依存する[18]。アセナフテン添加系ではアセナフテンが高分子中にはほぼ均一に分散しておりエキシマーサイトが少ないのに対して、アセナフチレン系では高分子に混合する時の熱でアセナフチレンどうしがすでにホモポリマーを作っており、エキシマーが出来やすいものと思われる。

### 3.2 高分子から添加剤へのエネルギー移動

図7は3種類の高分子にアセナフテン (At) およびアセナフチレン (Ay) を添加し、337 nmの発光バンド (ATバンド) の光励起と電子線励起の発光強度を比較したものである。光励起の励起波長は290 nmでこれはATバンドの吸収ピークである。

光励起ではマトリックスとなる高分子の種類が変わっても、発光強度は変わらない。これはマトリックスが照射光に対し透明であるため、もっぱら添加剤の特性吸収波長光による直接作用で添加剤の最低励起状態  $S_1$  が生成し、その準位から蛍光として発光する。これに対して電子線による励起では、発光強度はマトリックスの種類によって大きく異なっている。このことは、高分子系が等しい量の放射線エネルギーを吸収しても、系中に含まれる芳香族化合物の励起状態の生成はマトリックスである高分子の種類に依存していることを示している。

光励起と電子線励起における添加芳香族化合物の最低励起状態  $S_1$  の生成過程をモデル的に図8に示す。光励起では直接  $S_1$  への励起が起こる。それに対して電子線励起では、まず高分子の高励起状態  $S_n'$  が生じ、 $S_n'$  から無輻射遷移で最低励起状態  $S_1'$  へ内部転換する ( $S_1'$  のエネルギー準位は、例えばポリエチレンの場合、約8 eVと報告されている)。さらに添加化合物へその励起エネルギーが移動し、添加化合物の高励起状態  $S_n$  を経て、 $S_1$  が生成する。一般に無輻射遷移による内部転換の速度は非常に速く、その速度定数は  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  以上である。図7の結果は、高分子から添加剤への励起エネルギー移動の効率が高分子の種類で異なっていることを示している。

図9に、パルスラジオリシス法で測定したATバンドの発光の時間挙動を示す。これは、20 psのパルス電子線を照射した時の添加芳香族化合物の最低励起状態  $S_1$  の生成 (立上がりが見られる部分)、および消滅 (減衰部分) 過程を観測している。図9(a)はアセナフテン5 mMベンゼン溶液の結果である。この場合、340 nmの発光すなわち、アセナフテンの  $S_1$  の生成速度は5 ns程度であり、後述の固体系に比べて著しく遅い。これは溶媒からの励起エネルギー移動が、溶媒の励起分子とアセナフテン分子との衝突による拡散過程で起こっていることを示している。それゆえアセナフテンの  $S_1$  の生成速度は分子の運動の相対速度に依存する。一方、図9(b)の固体系では、発光の増大過程は認められず、減衰過程のみが現われている。このことはアセナフテンの励起状態の生成がこの装置の時間分解能の1 nsよりはるかに速いことを示している。すなわち、固体系では分子の拡散過程によるエネルギー移動ではなく、Förster型のエネルギー移動が起こっている。これは高分子の  $S_1'$  の双極子が添加化合物分子の基底状態を誘起してその励起状態  $S_n$  を生じさせる遠達的な相互作用によるもので、この種の相互作用がおよぶ範囲は10~50 Å以上にもなるものと考えられている[19]。

### 3.3 電子線励起による発光挙動

電子線励起による発光スペクトルを図10および11に示す[14]。光励起では、励起したバンドだ

けからの発光が観測されたが、電子線励起ではいくつかの発光が同時に観測される。例えば、図10(a)のAT1D1 (EPDMにアセナフテンを1 wt%添加し、1 wt%のDCPで架橋した試料。表2参照)では、ATバンドとXnバンドおよび弱いP=0バンドの重なりとして観測される。このことは、この波長領域では電子線照射によって新たなラジカルやイオン等による発光バンドは生成しないことを示している。

AT1D1のスペクトルの各走査ごとの変化を図12に示す。このときの線量率は30 Gy/sである。AT発光バンドの強度は時間とともに減衰している。しかしながら、450 nm付近のXnバンドの強度はほとんど変化していない。AT1D1でのP=0バンドの強度の変化ははっきりとは観測されないが、他のD1やAT1B1系では時間とともにわずかに増加した。

このATバンドの発光強度の減少は、放射線照射による試料の着色のため自己吸収が起っているからと考えられる。高分子の放射線による着色については詳細は不明な点が多いが、一般には放射線によって照射損傷を受け、高分子系にイオンや捕捉電子、共役二重結合等の吸収団が生成し、それによる自己吸収が起こるためと考えられている[20]。このことから、高分子の着色の速度、すなわちATバンドの減少は高分子の放射線に対する感受性の尺度として用いることができる。

前述のように、ATバンドの発光強度の吸収線量依存性は、線量率が一定であるから(1)式のように照射時間の関数で表される。種々の高分子系の特徴的な発光バンドに対して発光強度の減衰を(1)式にあてはめ、最小2乗法によって定数aおよびbを求めた。その結果を表3に示す。誤差は標準偏差で表してある。

337 nmの発光の定数bの値は350 nmのbの値に誤差の範囲で一致している。このことから、337 nmおよび350 nmの領域での減衰の起源は同じものであり、かつ着色はこの波長領域に広がっていることがわかる。

発光の減衰の程度を示す定数bは、表3からAT1B1, AT1D1, AY1D1の順序で大きくなる(すなわち、着色しにくくなる)。一方、P=0バンドの発光強度の照射による増加は、D1, AT1B1の順序で押さえられる。AT1D1およびAY1D1ではほとんどP=0バンドは変化しなかった。前述のように、この着色とP=0バンドの増加は高分子系の放射線感受性に相当する。上の二つの結果を合せると、これらの高分子系の放射線安定性は、 $D1 < AT1B1 < AT1D1 < AY1D1$ の順序となる。つまり、アセナフチレンを添加し、DCPで架橋したAY1D1がこの中では一番耐放射線性に優れている。詳細は後で議論するが、この放射線感受性の順序は、添加剤によって各高分子系に生成する励起状態のうち一番低いエネルギーレベルを持つ励起状態の準位の高さに関係している。すなわち、AT1B1ではAT(350 nm)、AT1D1ではXn(400 nm)、そしてAY1D1に対してはEx(420 nm)である。低い発光バンドを持つ高分子系ほど、その放射線安定性は優れていることがわかる。

図13に337 nmのAT発光バンドのアセナフテンとアセナフチレンの添加濃度依存性を示す。発光強度は芳香族化合物の添加濃度とともに直線的に増加する。この直線が原点を通らないことから、337 nmには添加剤の濃度に依存しない他の発光バンドが重なっていることがわかる。重なっているバンドは300 nmにピークをもつBHTバンドと思われる。

### 3.4 放射線エネルギーの放出過程

光励起と電子線励起による発光強度の高分子マトリックスの種類依存性の測定から、高分子マトリックスから芳香族添加剤へ放射線エネルギーの移動を起こすことがわかった。図9に示したピコ秒パルスラジオリシスの結果は、この高分子から添加剤へのエネルギー移動速度が装置の時間分解能である1nsよりはるかに速いことを示している。このエネルギー移動の機構は、溶液系でよく見られる分子どうしの衝突による拡散過程やイオンの再結合ではないことがわかる。

図13に示した結果から、アセナフテンを添加した高分子系の電子線励起による発光強度は、アセナフチレン添加系の電子線励起による発光強度は、アセナフチレン添加系よりも大きい。一般に、発光強度は、その発光する励起状態の生成数とその励起状態の発光量子収率の両方に依存する。アセナフテンもアセナフチレンも同じモノマーバンドATを有しており、添加剤そのものから見ると元来同じ発光強度を示すものと思われる。それゆえ、この強度の差は、二つの添加剤分子の高分子における分子の分散状態の差と見ることができると考えられる。アセナフチレンは高分子に添加する時、多量体の形で高分子の主鎖にグラフト重合している。そのためアセナフテンに比べて、励起状態が無輻射遷移でエネルギーを放出する過程が、発光過程に比べて優勢になるものと思われる（基底状態の振動準位の数が多く、無輻射遷移は起こり易い。芳香族化合物が高分子に結合していると、その振動状態には高分子の分子運動が加わり多くなる。放射線エネルギーは無輻射遷移によって、振動状態の励起、すなわち熱として高分子系に放出される）。また、架橋剤の効果を二つの架橋剤、DCPとDBPで比べると、ATバンドの発光強度はDCP架橋の方がわずかに弱くなっている。これはDCP架橋系では、X<sub>n</sub>バンドが生成するためATバンドの量が少なくなっていることを反映している。

パルスラジオリシスの測定から得られたAT発光バンド（337 nmの発光）の減衰時間を図14に示す。誤差は標準偏差で表している。減衰時間は励起状態の寿命と対応する。図14からアセナフテン添加系及びアセナフチレン添加系とも、励起状態の寿命は添加量に依存していないことがわかる。これはこれらの励起状態が安定であって、この準位からこれより低い準位（例えばAT1D1系ではX<sub>n</sub>やP=0バンド）にエネルギーの移動はないことを示している。

また、アセナフチレン添加系とアセナフテン系のAT励起状態の寿命を比較すると、アセナフチレン系のほうが短いことがわかる。これは、アセナフチレン系では励起エネルギーの無輻射遷移による緩和がアセナフテン系より優勢になっているという前述の議論を支持している。

Ex発光バンドはアセナフチレン添加系で特徴的に見られ、アセナフテン系では5%の添加でもほとんど観測されない。このことから、アセナフテンとアセナフチレンの高分子マトリックス中での分子の分散状態に対する知見が得られる。すなわち、アセナフテン系では分子は凝集することなく高分子中に分散している。それに対して重合性のアセナフチレン分子は、マトリックス中でホモポリマーとなり、その中で隣接したアセナフチレン分子がエキシマー形成が容易なサンドイッチ構造をとり易い分散をしていると考えられる。

以上の検討から添加剤の高分子中での分散状態について図15のようなモデルが得られた。図15(a)のアセナフテン系では、アセナフテンは単分子でマトリックス中に分散し、その一部はDCPとの反応でX<sub>n</sub>分子に変っている。それに対してアセナフチレン系では、アセナフチレン分子やX<sub>n</sub>になった分子が高分子鎖に結合しており、さらに二量体や三量体等の多量体が高分子鎖にグ

ラフトしている。

高分子に添加されたときの発光バンドとエネルギーの緩和の可能な経路をまとめたのが図16である。図の太線が、各高分子系でその高分子の放射線安定性に一番重要なエネルギー移動経路である。

アセナフテンが添加されDBPで架橋されたAT1B1系では、放射線エネルギーはポリマーの励起状態からATバンドに移動しそこで光として放出される。

DCPを架橋剤としたAT1D1では、発光バンドとしてXnバンドがATバンドに加えて生成し、Xnバンドを経る経路がつけ加わる。このため、AT1B1系に比べてエネルギーの放出がより効果的になる。さらにAY1D1系ではAT、Xn、P=0バンドの他にExバンドがつけ加わる。このExバンドはバンドの準位が高分子系で生成する発光バンドの内一番低い。EPDM中のC-C結合の結合解離エネルギーは約3.6eVである。XnやExバンドにトラップされたエネルギーで結合の開裂を誘起し得ない状態になる（このようなエネルギーをトラップする役割をはたすバンドをエネルギートラップサイトと呼ぶ）。低い準位のエネルギートラップサイトほど、放射線から受け取った過剰のエネルギーを無害化するのに効果があると考えられる。

このようにアセナフチレンの重合性は、非重合性のアセナフテンにはない効果をもたらす。さらにアセナフチレンは高分子鎖にグラフト重合し、AT、Xn、Enのエネルギートラップサイトをマトリックス分子に結合した状態で生成する。このことにより、高分子からこれらのトラップサイトへのエネルギー移動が分子内でおこり、アセナフテン系の分子間移動より効率がよい安定化が起こっていると思われる。

このような優れた放射線安定化助剤であるアセナフチレンを骨格とする con-BACN も、やはり優れた耐放射線性を示すものと考えられる。

## 4. ま と め

優れた耐放射線性助剤である、難燃化助剤の臭素化アセナフチレン縮合体 (con-BACN) の放射線安定化作用を検討するため、その基本化合物であるアセナフチレンとアセナフテンの高分子添加系で発光挙動の測定を行った。

高分子に対するアセナフテンとアセナフチレンの放射線安定性についてまとめると次のようになる。

高分子系の中に放射線エネルギーを放出する効果的な経路がない時、放射線エネルギーは高分子を劣化し、着色や  $P=0$  発光バンドの強度を増加させる。これに対してアセナフテンやアセナフチレンを添加することにより、高分子の吸収したエネルギーを効率よく受けとり、蛍光として、そのエネルギーを外部に放出するモノマーバンド AT が生成し、高分子の放射線反応を押さえる。また DCP のような芳香族過酸化物を架橋剤として用いると AT バンドより低い準位をもつ  $X_n$  バンドが生成する。さらにアセナフチレンは反応性の二重結合を持ち、これによってさらに準位が低い  $E_x$  バンドを生成する。またアセナフチレンによって生成するバンドは高分子鎖に結合し、高分子からのエネルギー移動の効率が高まるとともに、無輻射遷移の効率が上がりエネルギーの放出が効果的になる。

これらのエネルギー移動経路の増大と、エネルギーレベルの低いトラップサイトの生成により、アセナフチレンの場合に放射線安定化効果が大きいものと推論される。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、御指導と御激励をいただいた原研高崎研究所開発部長田村直幸氏および第4開発室長瀬口忠男氏に深く感謝いたします。また、電子加速器の運転と照射に係わる多くの便宜を計って下さった照射施設課の金沢孝夫、宇野定則（現在、那珂研究所核融合研究部）両氏に感謝いたします。

## 4. ま と め

優れた耐放射線性助剤である、難燃化助剤の臭素化アセナフチレン縮合体 (con-BACN) の放射線安定化作用を検討するため、その基本化合物であるアセナフチレンとアセナフテンの高分子添加系で発光挙動の測定を行った。

高分子に対するアセナフテンとアセナフチレンの放射線安定性についてまとめると次のようになる。

高分子系の中に放射線エネルギーを放出する効果的な経路がない時、放射線エネルギーは高分子を劣化し、着色や  $P=0$  発光バンドの強度を増加させる。これに対してアセナフテンやアセナフチレンを添加することにより、高分子の吸収したエネルギーを効率よく受けとり、蛍光として、そのエネルギーを外部に放出するモノマーバンドATが生成し、高分子の放射線反応を押さえる。またDCPのような芳香族過酸化物を架橋剤として用いるとATバンドより低い準位をもつ  $X_n$  バンドが生成する。さらにアセナフチレンは反応性の二重結合を持ち、これによってさらに準位が低い  $E_x$  バンドを生成する。またアセナフチレンによって生成するバンドは高分子鎖に結合し、高分子からのエネルギー移動の効率が高まるとともに、無輻射遷移の効率が上がりエネルギーの放出が効果的になる。

これらのエネルギー移動経路の増大と、エネルギーレベルの低いトラップサイトの生成により、アセナフチレンの場合に放射線安定化効果が大きいものと推論される。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、御指導と御激励をいただいた原研高崎研究所開発部長田村直幸氏および第4開発室長瀬口忠男氏に深く感謝いたします。また、電子加速器の運転と照射に係わる多くの便宜を計って下さった照射施設課の金沢孝夫、宇野定則（現在、那珂研究所核融合研究部）両氏に感謝いたします。



## 引用文献

- [1] 「絶縁材料の放射線劣化と耐放射線性試験法の現状」絶縁材料放射線試験調査専門委員会編(1979).
- [2] Y. Morita, M. Hagiwara, and K. Araki: J. Appl. Polym. Sci., 25, 2711 (1980).
- [3] Y. Morita, and M. Hagiwara: J. Appl. Polym. Sci., 27, 3329 (1982).
- [4] Y. Morita, M. Hagiwara and N. Kasai: J. Appl. Polym. Sci., 27, 3569 (1982).
- [5] 萩原 幸, 森田洋右, 宇田川昂, 小田英輔, 藤村俊一: JAERI-M 82-057.
- [6] J. B. Gardner and B. G. Harper: J. Appl. Polym. Sci., 9, 1585 (1965).
- [7] J. Wilske and H. Heusiger: J. Polym. Sci., A-1 7, 995 (1969).
- [8] K. Wüdrich: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 201 (1971).
- [9] T. Fujimura, K. Arakawa, N. Hayakawa, and I. Kuriyama: J. Appl. Polym. Sci., 27, 2475 (1982).
- [10] 例えば, 高橋正明, 伊藤 明, 川和田七郎, 小椋二郎: 特公昭 25-13813, 13814 など (1982).
- [11] 志田正二, 佐藤 伸: 「光化学と放射線化学」, (1966)東京化学同人.
- [12] 田畑米穂「放射線化学」, (1978)東京大学出版会.
- [13] S. Kawanishi and M. Hagiwara: Radiat. Phys. Chem., 27, 65 (1986).
- [14] S. Kawanishi, M. Hagiwara, Y. Katsumura, Y. Tabata and S. Tagawa: Radiat. Phys. Chem., 26, 705 (1985).
- [15] 萩原 幸, 河西俊一: 日本ゴム協会誌, 58, 42 (1985).
- [16] M. J. Marrone: Appl. Phys. Letters, 38, 115 (1981).
- [17] G. Galli, R. Solaro, E. Chiellini, A. Fernyhough and A. Ledwith: Macromol., 16, 502 (1983).
- [18] 岡本健一: 高分子, 23, 514 (1974).  
横山正明: 高分子, 30, 547 (1981)等.
- [19] J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules". Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [20] D. J. T. Hill and J. H. O' Donnell: J. Chem. Educ. 58, 174 (1981).

Table 1 Polymers, additives and Peroxides used for sample preparation.

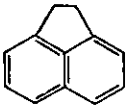
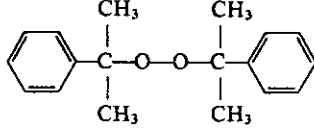
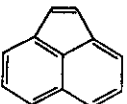
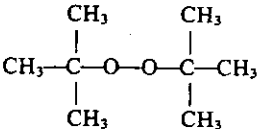
	Polymer	Additives	Peroxide
EPDM	ethylene propylene ENB (19%)	acenaphthene (At) 	di-cumyl peroxide (DCP) 
SBR	butadiene styrene (23.5%)	acenaphthylene (Ay) 	di-t-butyl peroxide (DBP) 
cis-PB	cis-1,4-polybutadiene (95%)		

Table 2 List of abbreviated words used in this paper.

BHT	} emission band due to	} butyl-hydroxytoluene			
At			} acenaphthene or acenaphthylene monomer		
P=O				} oxidation portion of polymer	
Xn					} complex of naphthalene ring and DCP
Ex					
AT1D1	} EPDM contained				
AT1B1		} 1 wt% acenaphthene and 1 wt% DCP			
AY1D1			} 1 wt% acenaphthylene and 1 wt% DCP		
D1				} 1 wt% DCP	
B1					} 1 wt% DBP

Table 3 Fitting parameters of the emission decrease under  
electron irradiation with dose rate of 3000 rad/s.

	band	a (arb. unit)	b (s)
AT1D1	337	0.22	2817 ± 261
	350	0.14	2875 ± 292
	400	—	—
AT1B1	337	0.25	1904 ± 154
	350	0.18	2484 ± 545
	400	—	—
AY1D1	360	0.04	3080 ± 63
AT.5D1	337	0.13	1784 ± 57
AY.5D1	360	0.03	1871 ± 60

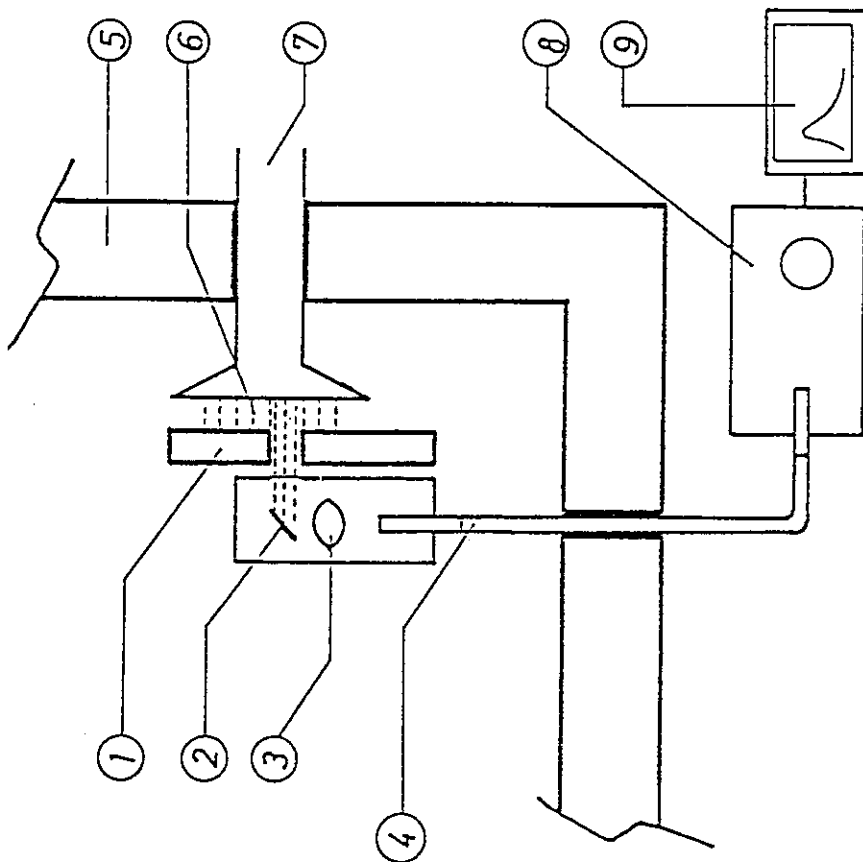


Fig. 2 Schematic diagram for measurement of electron beam excitation emission: (1) lead block; (2) sample; (3) quartz lens; (4) waveguide; (5) wall of irradiation room; (6) electron beam; (7) electron accelerator; (8) fluorophotometer; (9) recorder/calculator.

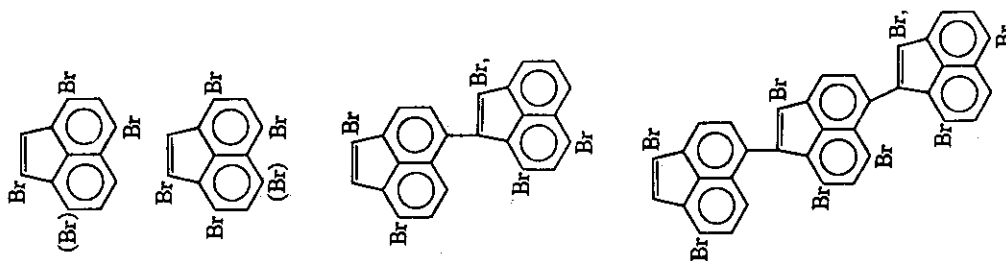


Fig. 1 Molecule structure of con-BACN.

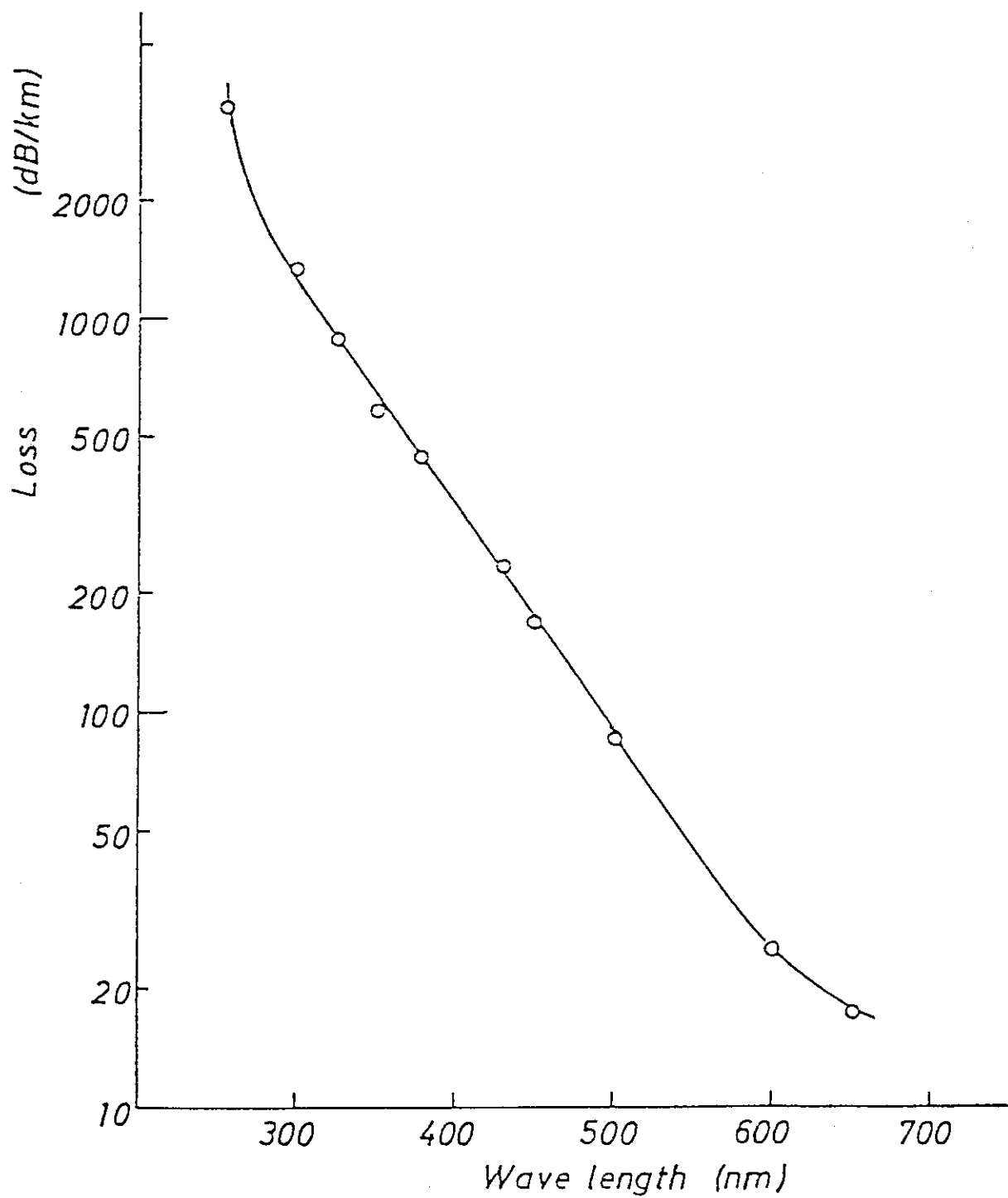


Fig. 3 Absorption loss of the waveguide vs wavelength.

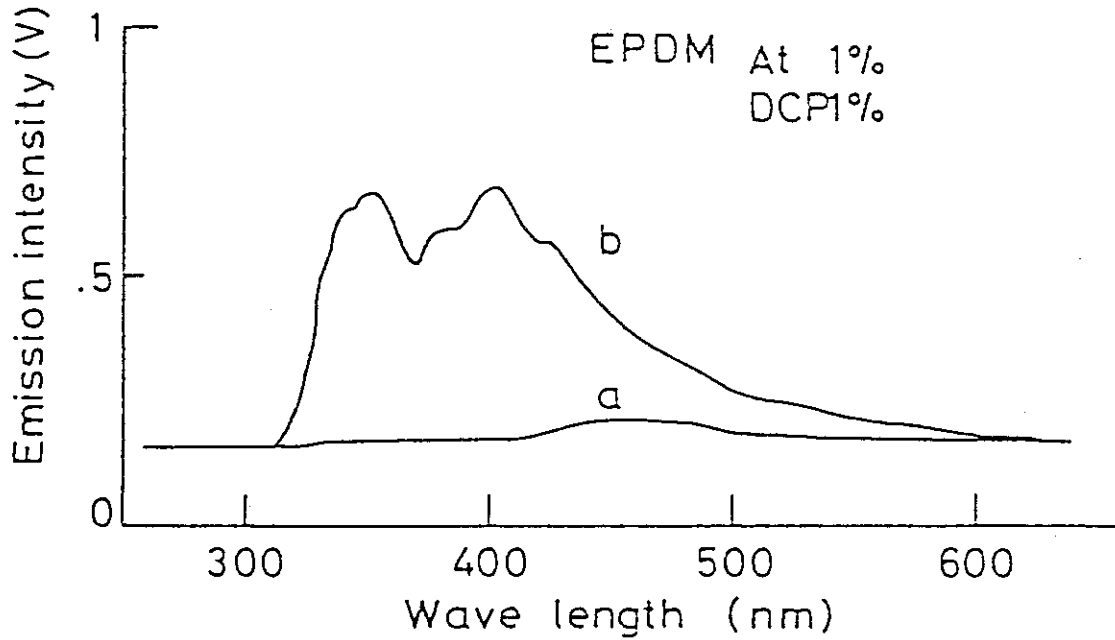


Fig. 4 (a)Background emission spectrum due to the emission of the waveguide and the quartz lens. (b)Uncorrected spectrum .

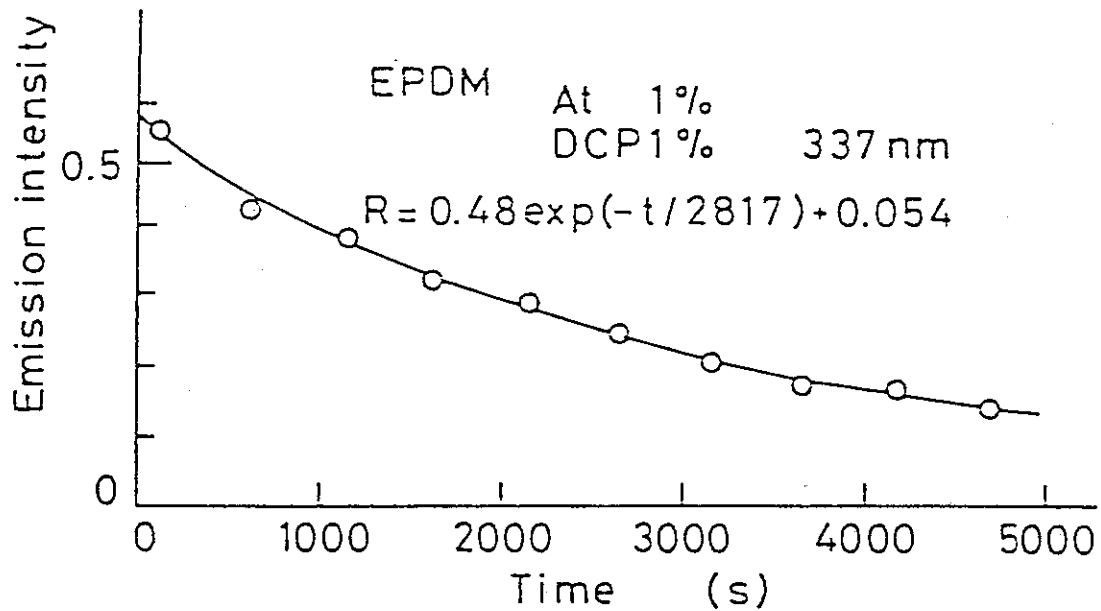


Fig. 5 An example for a time dependence of emission intensity under electron beam irradiation. The intensity decrease as the equation shown in the figure. The solid line is reproduced with the parameters in the equation.

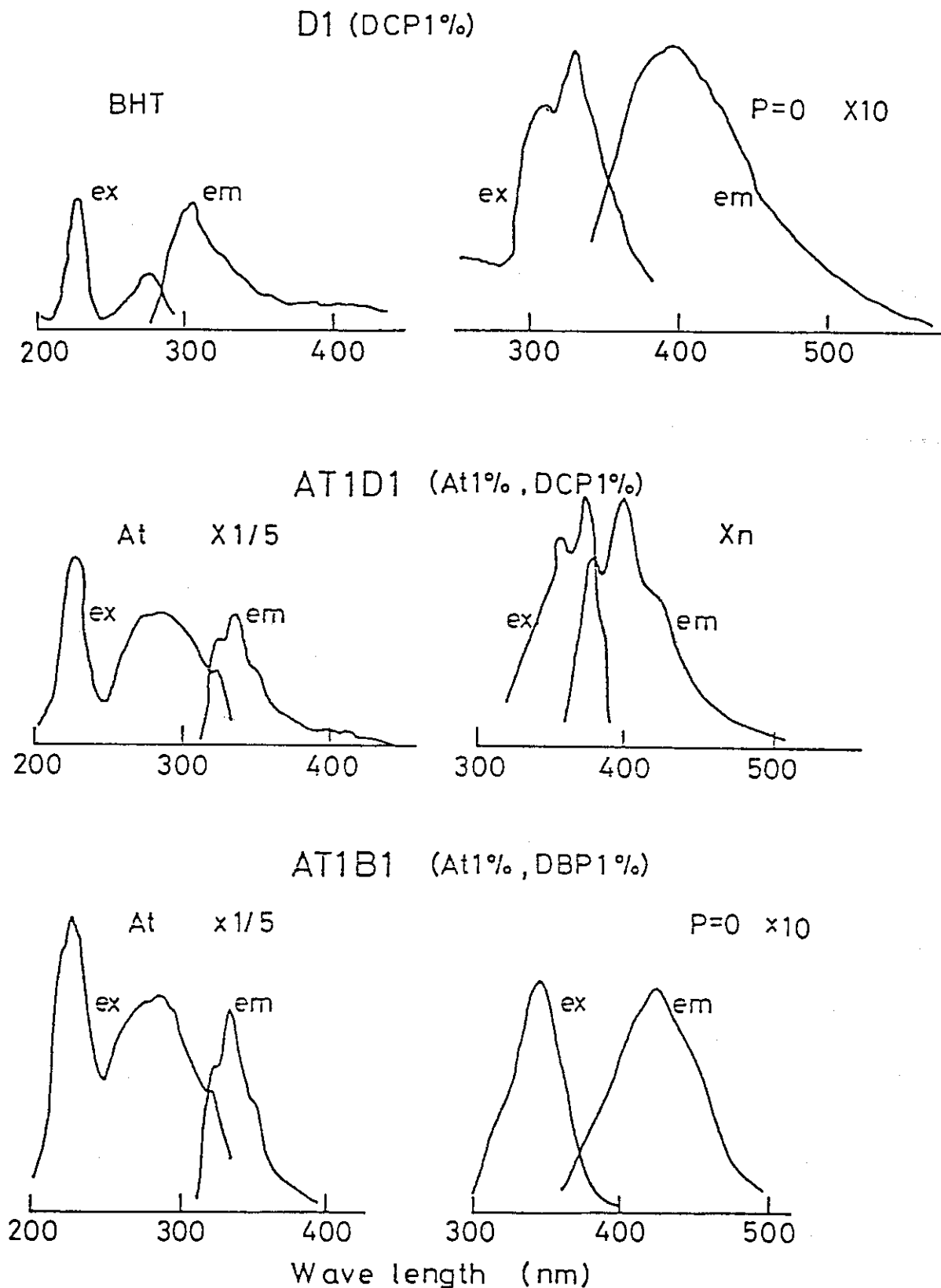


Fig. 6 Excitation (ex) and emission (em) spectra by ultraviolet light excitation.

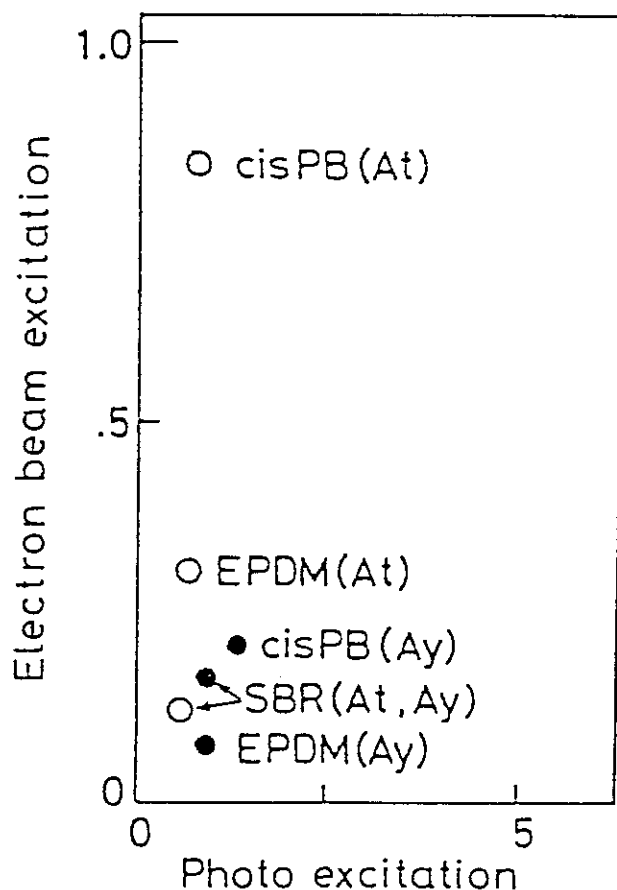


Fig. 7 A comparison of intensity of the electron beam excitation emission and the ultraviolet light excitation one. Open circles (○) and closed ones (●) shows acenaphthene and acenaphthylene systems, respectively.

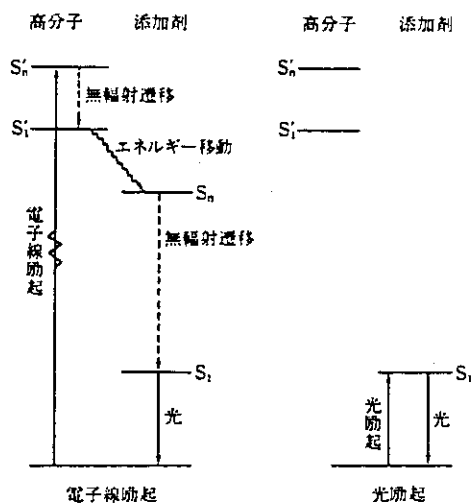


Fig. 8 A comparison of emission processes with electron beam and ultraviolet light.



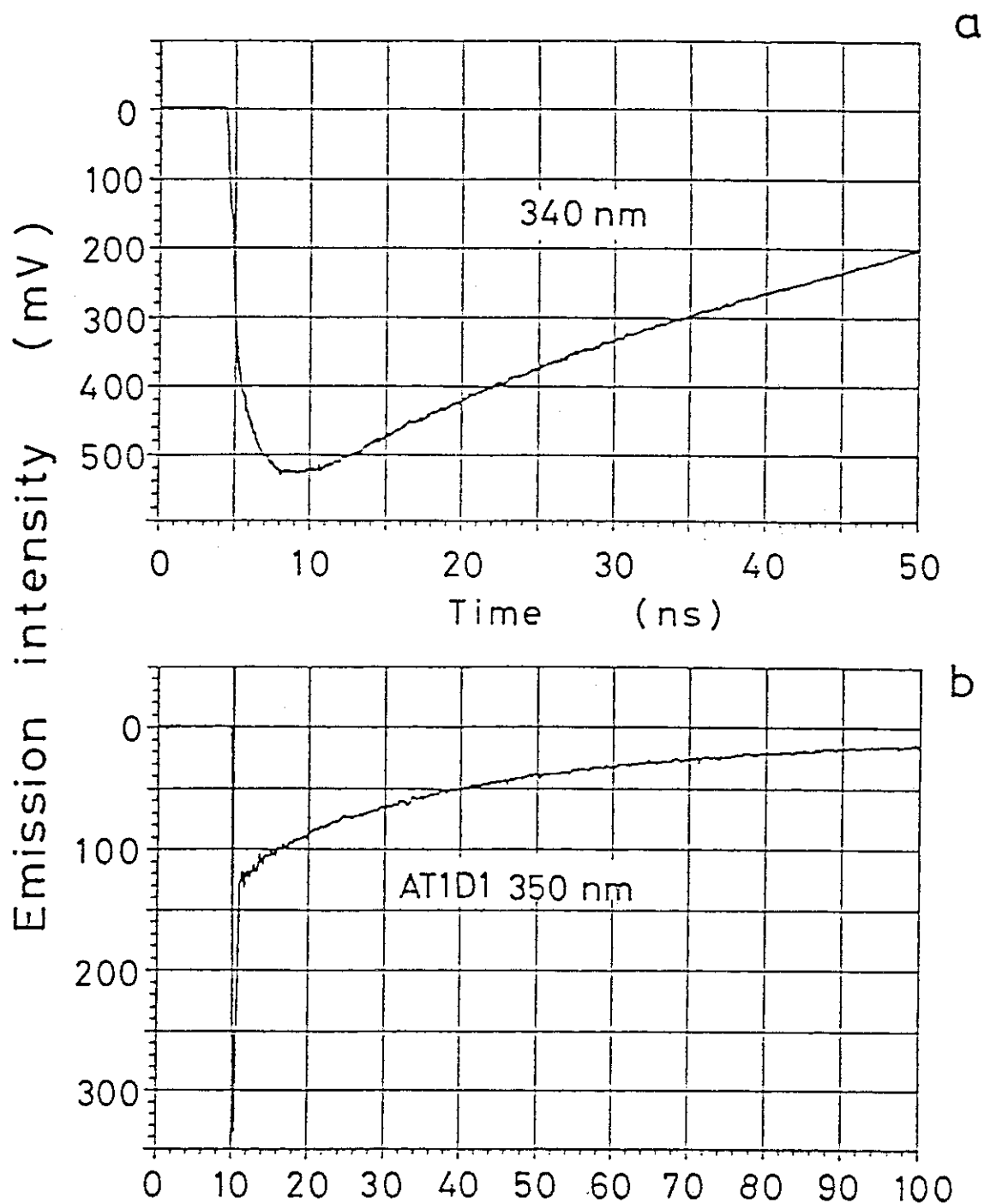


Fig. 9 Time profiles of the emission. (a) 5 mmol solution of acenaphthene in benzene, (b) AT1D1 system.

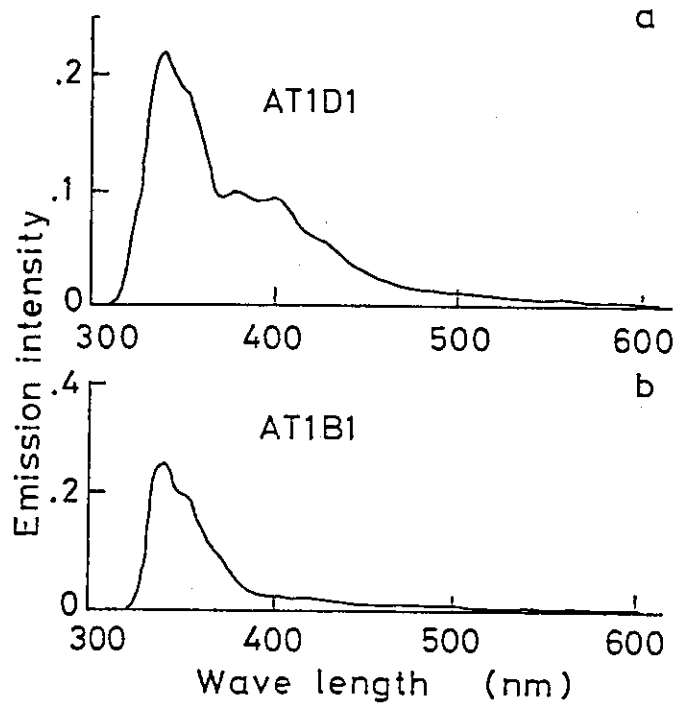


Fig. 10 Emission spectra excited by electron beam for AT1D1 (a) and AT1B1 (b).

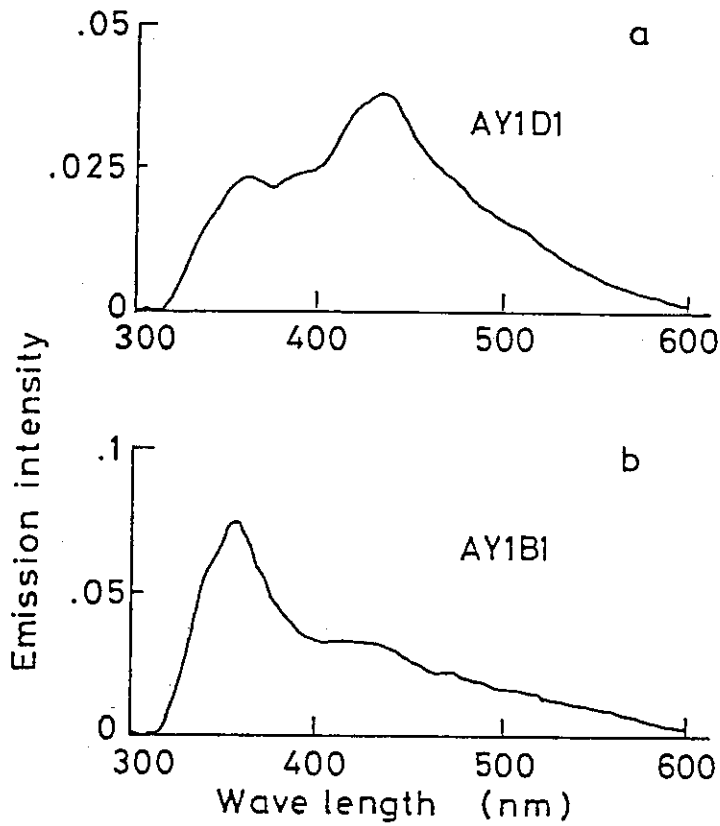


Fig. 11 Emission spectra excited by electron beam for AY1D1 (a) and AY1B1 (b).

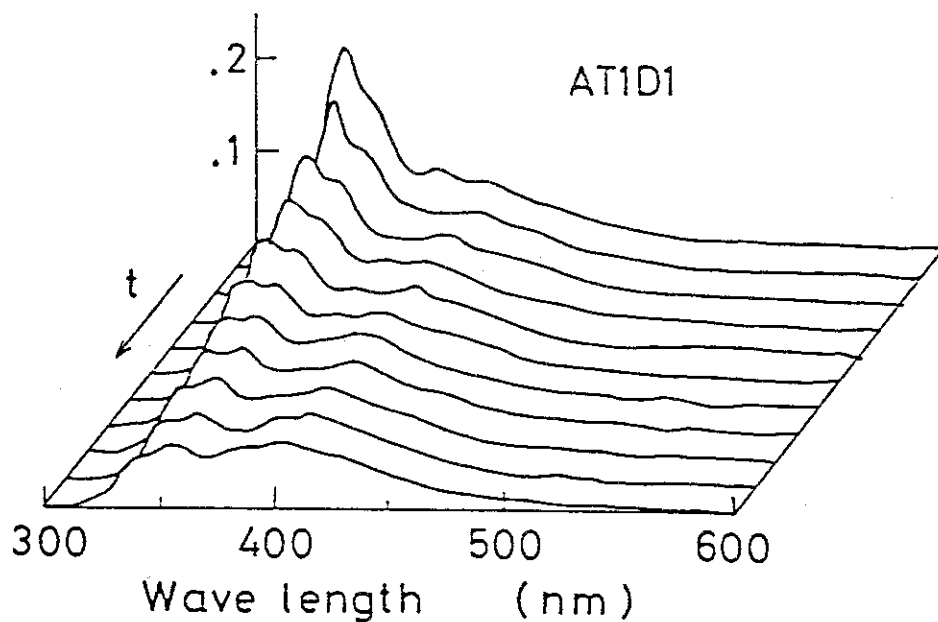


Fig. 12 Time dependence of the emission spectra of AT1D1 at 520 s intervals. The electron irradiation was carried out under constant dose rate of 3000 rad/s.

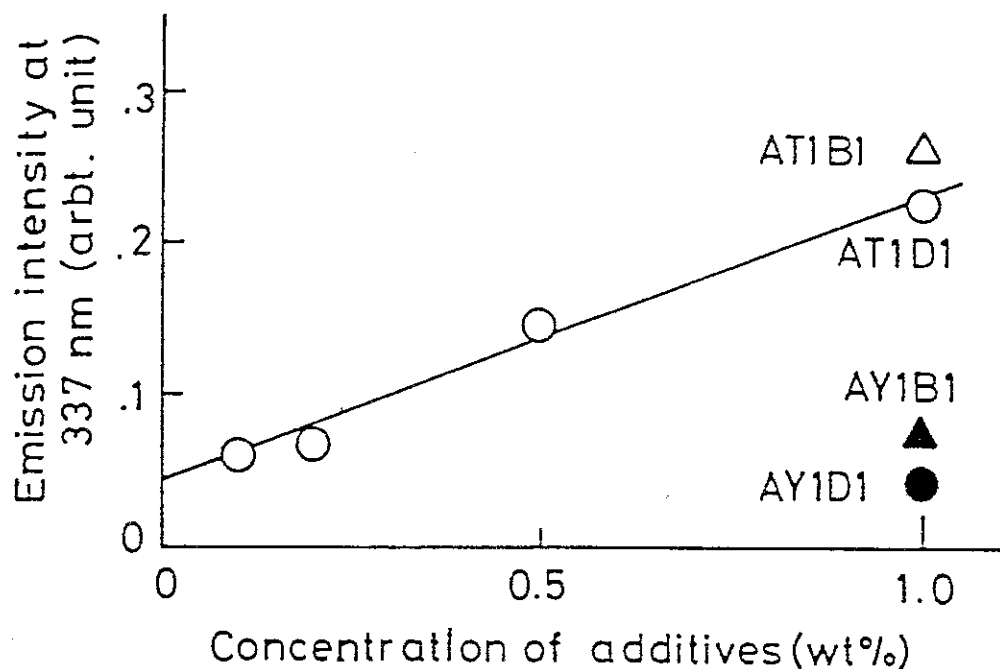


Fig. 13 Plot of emission intensities at 337 nm vs concentration of aromatic additives. ○ : DCP-cured acenaphthene system; △ : AT1B1; ● : AY1D1; ▲ : AY1B1.

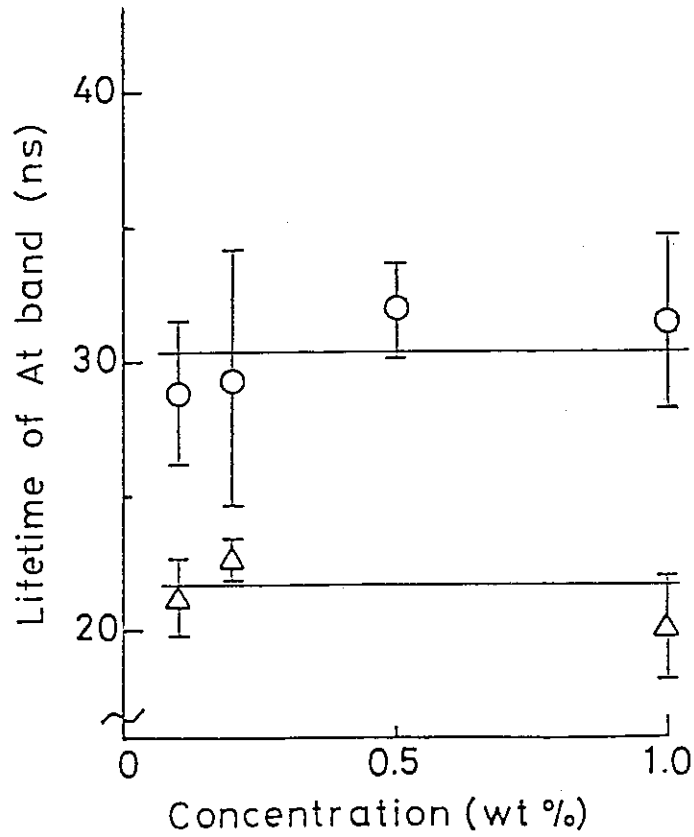


Fig.14 Lifetimes of the AT band at 337 nm vs concentration of the aromatic additives. ○ : DCP-cured acenaphthene system; △ : DCP-cured acenaphthylene system.

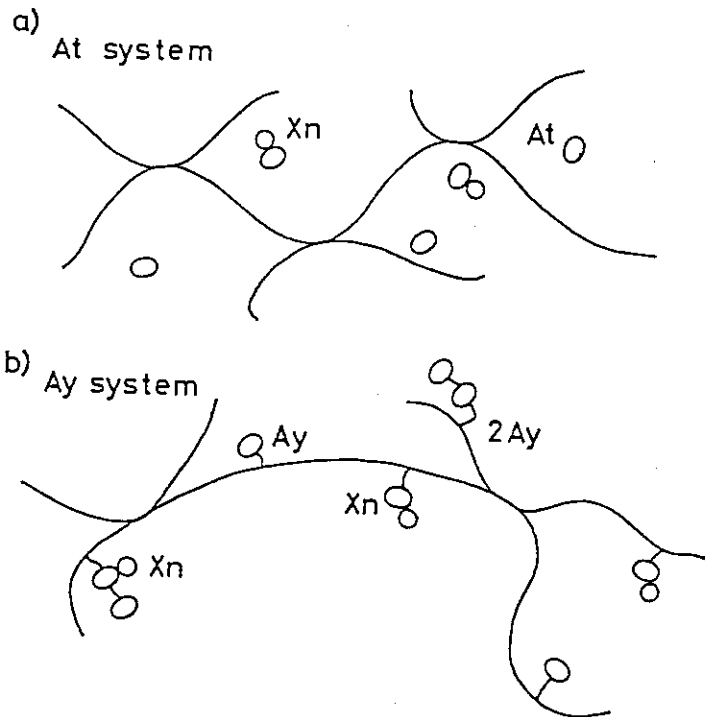
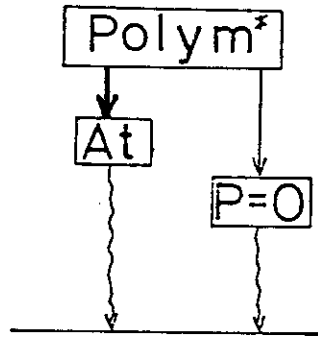
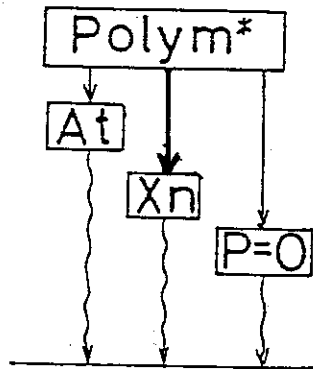


Fig. 15 A schematic model of the dispersion of the aromatic additives in the polymer matrix.

a) AT1B1



b) AT1D1



c) AY1D1

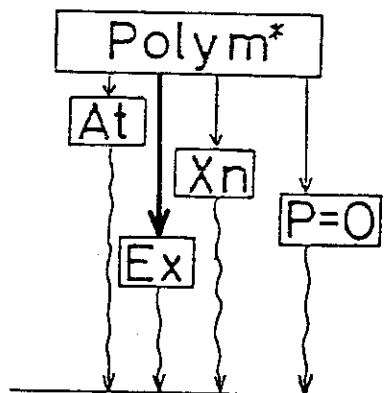


Fig. 16 Schematic views of process of energy migration for AT1B1(a), AT1D1(b) and AY1D1(c) system.