

JAERI - M
89-096

ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)
およびポリ(エチレン-テレフタレート)の放射線照射効果

1989年8月

斎藤 敏夫*¹・瀬口 忠男・長野昭三郎*²・大前 巖*³

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 Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷(株)

ポリ（エチレン-2，6-ナフタレート）およびポリ（エチレン-テレフタレート）の放射線照射効果

日本原子力研究所高崎研究所開発部

齋藤 敏夫^{*1}・瀬口 忠男・長野昭三郎^{*2}

大前 巖^{*3}

（1989年7月3日受理）

ポリ（エチレン-2，6-ナフタレート）（PEN）およびポリ（エチレン-テレフタレート）（PET）を真空中あるいは酸素雰囲気中で γ 線照射し，分解ガスの分析，分子鎖の切断，架橋の同定，熱的特性および機械的特性を調べて，照射効果と耐放射線性について検討した。

PEN及びPETの分解ガスの主成分はともに CO_2 であり，他に H_2 ， CH_4 ， CO が観察された。 $G(\text{CO}_2)$ 値は真空中照射の場合に，PENで0.04，PETで0.07であり，酸素中照射では，それぞれ0.26，0.17であった。真空中照射でPENは分子間での架橋が優先して起ったが，PETでは主鎖切断が支配的であった。一方，酸素中照射ではいずれも主鎖切断が起っていた。PENの機械的特性の変化はPETに比べてきわめて小さく，放射線照射に対して安定であることがわかった。引張試験による実用的な破断強度および破断伸びから耐放射線性を評価すると，酸化が伴わない照射条件ではPENで12 MGy，PETで2 MGy，また，十分酸化される照射条件ではPENで4.5 MGy，PETで1.4 MGyとなる。このように，PENの耐放射線性が良好な理由として，PENの分子を構成するナフタレン環の共鳴安定化エネルギーが高いことおよび結晶構造などの三次元的な分子鎖の集合状態が架橋反応に有利になっているためと推定された。

高崎研究所：〒370-12 群馬県高崎市綿貫町 1233

*1 ラジエ工業株式会社

*2 フジインダストリアルリサイクル株式会社

*3 帝人株式会社

Gamma-Ray Irradiation Effects of Poly(ethylene-2, 6-naphthalate)
and Poly(ethylene-terephthalate)

Toshio SAITO^{*1}, Tadao SEGUCHI, Shosaburo NAGANO^{*2}
and Iwao OMAE^{*3}

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

(Received July 3, 1989)

The irradiation effects and radiation resistances of poly(ethylene-2, 6-naphthalate)(PEN) and poly(ethylene-terephthalate)(PET) were investigated by the analyses of evolved gases, crosslinking and chain scission, and physical properties of thermal behavior and tensile strength after irradiation by gamma-rays under vacuum and in oxygen atmosphere.

The evolved gases in both PEN and PET were mainly CO₂ and small amounts of H₂, CH₄, and CO. The G-values of CO₂ were 0.04 for PEN and 0.07 for PET by irradiation under vacuum, and were 0.26 for PEN and 0.17 for PET in oxygen. In the case of irradiation without oxidation, the crosslinking proceeded mainly for PEN, but the chain scission was the main reaction for PET. In the case of oxidative irradiation, the chain scission proceeded and no cross-linking was observed for both PEN and PET. The change of mechanical properties of PEN film irradiated under vacuum was very small by comparing with PET. The radiation resistances of PEN and PET were evaluated to be 12 MGy for PEN and 2 MGy for PET in non-oxidative conditions, and were 4.5 MGy for PEN and 1.4 MGy for PET in oxidation conditions by the measurements of tensile testing.

The reason of high radiation resistance of PEN was thought that PEN molecules have a large resonance energy of naphthalene in the polymer

*1 RADIA Industries, LTD.

*2 FUJI RECYCLE INDUSTRIES, LTD.

*3 TEIJIN LIMITED

chain, and have higher probability of crosslinking comparing with PET molecules due to the molecular conformation such as crystalline structure.

Keywords: Irradiation Effects, Radiation Resistance, PEN, PET, Poly(ethylene-2, 6-naphthalate), Poly(ethylene-terephthalate), Gamma-rays, Radiation Oxidation, Gas Evolution, Crosslinking, Chain-scission, Gel-fraction, Thermal Analysis, Tensile Testing

目 次

1. 緒 言	1
2. ポリ(エチレン-2, 6-ナフタレート)(PEN)およびポリ(エチレン テレフタレート)(PET)の γ 線照射による分解ガス生成物の分析	2
2.1 実験方法	2
2.1.1 試料および試料の調製	2
2.1.2 γ 線照射	2
2.1.3 分解ガスの分析	2
2.1.4 密度の測定	3
2.2 実験結果と考察	3
2.2.1 真空中 γ 線照射	3
2.2.2 酸素雰囲気中 γ 線照射	4
3. PENおよびPETの放射線照射による架橋と分子鎖切断反応	14
3.1 実験方法	14
3.1.1 酸素拡散係数と溶解度係数の測定	14
3.1.2 γ 線照射	14
3.1.3 ゲル分率の測定	14
3.1.4 溶液粘度の測定	15
3.2 結果と考察	15
3.2.1 酸化領域	15
3.2.2 PENおよびPETの放射線照射による架橋反応と分子鎖切断反応	16
4. PENおよびPETの放射線照射による熱的特性と機械的特性	19
4.1 実験方法	19
4.1.1 試料および放射線照射	19
4.1.2 示差走査熱分析	19
4.1.3 引張試験	19
4.2 結果と考察	19
4.2.1 熱的特性	19
4.2.2 機械的特性	20
5. 結 論	27
6. あとがき	27
文 献	28

Contents

1. Introduction	1
2. Gas analyses of gamma-ray irradiated Poly(ethylene-2, 6-naphthalate)(PEN) and Poly(ethylene-terephthalate)(PET)	2
2.1 Experiments	2
2.1.1 Materials and sample preparation	2
2.1.2 Gamma-rays irradiation	2
2.1.3 Gas analysis	2
2.1.4 Density measurement	3
2.2 Results and discussion	3
2.2.1 Gamma-rays irradiation under vacuum	3
2.2.2 Gamma-rays irradiation in oxygen atmosphere	4
3. Radiation induced crosslinking and chain scission reaction of PEN and PET	14
3.1 Experiments	14
3.1.1 Measurements of oxygen diffusion and solubility coefficients	14
3.1.2 Gamma-rays irradiation	14
3.1.3 Measurements of gel fraction	14
3.1.4 Measurements of solution viscosity	15
3.2 Results and discussion	15
3.2.1 Oxidation region	15
3.2.2 Radiation induced crosslinking and chain scission reaction	16
4. Thermal behavior and mechanical properties of irradiated PEN and PET	19
4.1 Experiments	19
4.1.1 Materials and irradiation	19
4.1.2 DSC measurement	19
4.1.3 Tensile tests	19
4.2 Results and discussion	19
4.2.1 Thermal behavior	19
4.2.2 Mechanical properties	20
5. Conclusion	27
6. Postscript	27
References	28

1. 緒 言

有機高分子材料は金属材料に比べ軽量で成形が容易で、価格も比較的安いことから日用品はもとより、自動車や船舶などの構造材料および機器部品など幅広く多量に使用されている。さらに原子力や宇宙開発などの分野においても必要不可欠なものとなっており、厳しい使用環境に耐える高性能の材料が求められている。

原子力や宇宙は γ 線、中性子、高エネルギー電子線、陽子および宇宙線などの放射線環境下であることから、使用される材料はそれらの放射線に耐えることが要求される。このため、種々の有機高分子材料について、耐放射線性の検討が試みられてきたが、これまでの結果では芳香環を分子構造に持つ高分子材料は一般的に耐放射線性が良くなることが明らかにされている⁽¹⁾。

芳香環を持つ代表的な高分子としてカプトン (Kapton) およびケブラー (Kevlar) がそれぞれ芳香族ポリイミドおよびポリアミドの商品名で知られている。この2つは極めて高い耐放射線性を有することが知らされている⁽²⁻³⁾。また、芳香環を有するポリフェニルエーテル・エーテル・ケトン (PEEK) も優れた耐放射線性を示すことが見出されている⁽⁴⁾。しかしながら、芳香環を含むポリスルホンやポリエーテルスルホン、あるいはポリエチレンテレフタレート (PET) などは耐放射線性が必ずしも高くないということが分かってきた⁽³⁾。

このように耐放射線性と芳香族分子構造の相互関係は不明な点が多く、分子構造を眺めただけで耐放射線性が推測できるものではない。これから芳香族系高分子の耐放射線性を評価するためには、化学反応機構まで遡った照射効果の解明が必要になってきた。

PETと類似の分子構造を持つ芳香族ポリエステルであるポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)(PEN)は、PETに比べてはるかに高い耐放射線性を示すことが報告⁽⁵⁾されているので、このPENについて γ 線照射効果を多角的に調べ、PETと比較して芳香環の耐放射線性に対する役割を明らかにすることを試みた。

本研究では、PENおよびPETを種々の条件下で γ 線を照射し、分解ガスの分析、分子鎖の切断や架橋性の測定、熱的特性及び機械的特性の試験を行って、照射効果を総合的に検討し、耐放射線性と化学反応等との関係を考察した。

2. ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)(PEN)および ポリ(エチレン-テレフタレート)(PET)の γ 線照 射による分解ガス生成物の分析

高分子に放射線を照射すると、励起、イオン化が起こり引続き分子結合の解離、それに伴う再結合や不均化の反応を通じて最終的には分子鎖の切断または分子鎖間の架橋が引き起こされることになる。この架橋と切断は化学結合の状態、集合状態の相異、あるいは照射の条件などによって変わってくるが、一般的に高分子を大まかに架橋型と崩壊型に分けることがしばしば行われる。初期の報告⁽⁶⁾によるとPETは架橋型に入れられているが、最近の報告では崩壊型に属するとされている。この分類は大まかなもので、照射条件によっては、他方の分類の現象が主として生じる場合もあるが、いずれの場合も分解ガス生成物を生ずる。この分解ガスを検討することにより、その高分子の切断箇所や分解機構、生成機構を解明する重要な情報を得ることができる。

ここでは、PENおよびPETについて、真空中および酸素雰囲気下で γ 線を照射しそれらの分解物を測定した。また、酸化雰囲気照射では酸素消費量を測定して照射効果を検討した。

2.1 試験方法

2.1.1 試料および試料の調製

実験に使用したPENおよびPETのフィルムの諸特性をTable 2.1に示す。分解ガスの測定では、これらのフィルムを140℃の α -クロロフェノールに溶解したあと、室温に冷却してからメタノールに注入し再波濺させ、微粉末状の試料を調製した。これは酸素中で照射したときに酸素の供給が拡散律速にならないようにするためである。この微粉末状試料約1gを精秤し、プレーカブルシールの付いたガラス容器(約40ml)に入れ、室温において、 $2.7 \cdot 10^{-3}$ Pa ($2 \cdot 10^{-5}$ torr)で一昼夜脱気した。真空脱気後ガラス容器をそのまま熔封したものおよび純酸素を25℃で $1.33 \cdot 10^4$ Pa (100 torr)と $4.0 \cdot 10^4$ Pa (300 torr)を充填してガラス容器を熔封したものを照射用試料とした。

2.1.2 γ 線照射

ガラス容器に封入した試料は、いずれも室温で ^{60}Co - γ 線を照射した。真空中に封入した試料の場合は10および15 kGy/hの線量率で、また、酸素を充填して封入した試料の場合には8.5 kGy/hの線量率で照射した。

2.1.3 分解ガスの分析

発生ガス量および酸素消費量の分析は、精密圧力計(MKS-Baratoron)と2台のガスクロマトグラフィ(Ohkura Model 820の装置にMolecular sieve 5Aのカラムを取り付けたものとYanagimoto GCG-550.Tの装置にPorapack-Sのカラムを挿填したもの)を用い、Fig.

2.1 に示すシステムで測定した。測定方法の詳細はすでに報告⁽⁷⁾したものと同一である。

2.1.4 密度の測定

PE N の密度は四塩化炭素/n ヘプタン系からなる密度勾配管を用い、25℃で測定した。PE T は四塩化炭素ベンゼン系混合溶媒を用い、温度を0.1℃ずつ変化させて試料の浮沈を測定し、体積膨張率 $1.7 \times 10^{-4} / \text{K}$ を用いて25℃での密度に換算した。

2.2 実験結果と考察

2.2.1 真空中 γ 線照射

PE N およびPE T について γ 線の線量に対するガス発生量をFig. 2.2 およびFig. 2.3にそれぞれ示す。また、これから求めた各ガス成分について、それぞれのG値をFig. 2.4 および2.5に示す。PE N からの各ガスの発生G値は約6 MGy 以上の線量で、また、PE T では1 MGy 以上の線量で一定になることから、この一定になったところのG値をTable 2.2に示した。

ポリエチレンなどの飽和炭化水素系高分子からの発生ガスは大部分が水素であり、その値は2～3であった。その他には炭素数が1～3の炭化水素ガスが微量生成⁽⁷⁾することが分かっているが、PE N の場合には真空中での γ 線照射では全体のガス発生G値は僅かにその約100分の1程度の0.052である。このようにPE N は、飽和炭化水素系高分子に比べてもガス発生量が極端に少ないことは放射線に対して安定であることを示している。

真空中での照射では、PE N の主な分解ガスはCO₂であり、全体の約80%を占めている。その他、COが15%、H₂が5%、CH₄が0.1%である。通常、炭化水素系高分子は主として脱水素反応が中心に進行するが、PE N の場合には、発生ガスが主としてCO₂であることから、主に、脱オキシカルボニル反応が進行するものと推定される。その他、脱カルボニル反応、脱水素反応、および脱メチレン反応が考えられる。CH₄の生成は脱メチン反応生成物の水素化反応生成物であると推定される。

PE T は真空中で γ 線照射すると、発生ガスのG値はPE N の約2倍の0.12であり、PE N に比べると分解し易いことを示している。PE T の発生ガス量のうち、CO₂が63%を占め、その他はCO 33%、H₂ 3%、およびCH₄ 1%となっている。このことから、PE T も主として脱オキシカルボニル反応が起こり、その反応は、PE N よりも割合が多いことを示している。

芳香環の共鳴エネルギーはベンゼン環が37.1 kcal/mol、ナフタレン環は68.3 kcal/molと求められており、⁽⁸⁾ ナフタレン環は約2倍大きな共鳴安定化エネルギーを持っていることとなる。PE N のオキシカルボニル結合とそれらの共有結合半径の和をFig. 2.6に示す。⁽⁸⁾これらの結合の単結合は短く二重結合は長くなっていることから、PE N の大きなナフタレン環の共鳴がオキシカルボニルまで延びていることを示している。また、このことは、ナフタレン環とオキシカルボニルおよび2つのメチレンも全て共平面構造を形成していることから理解される。そして、これらの平面構造はFig. 2.7 および2.8に示すように重なった構造を形成している。

PE N に γ 線照射した時に生成するラジカルは芳香環に80～90%存在し、メチレンに10～20%存在するが、PE T はほとんど全て芳香環のみに存在すること⁽⁹⁾からもPE N の共鳴の広がり

が理解できる。すなわち、PENは、芳香環とオキシカルボニル結合が共に共鳴安定化し、さらにメチレンも同一共平面を形成しているために、芳香環とオキシカルボニルの中を動いているラジカルがメチレン結合よりも動きやすいことを示している⁽⁹⁾。

PENはX線解析データ⁽⁸⁾ およびESRデータ⁽⁹⁾ が示すように、ナフタレン環ばかりでなくオキシカルボニルまで共鳴が広がっているために、 γ 線照射によるエネルギーをより広く分散させ、振動エネルギーとして吸収できるために耐放射線性が高いものと理解される。

また、 γ 線のエネルギーをPENは共鳴エネルギーとして分散させ、振動エネルギーとして吸収し、その1部は原子間結合の切断エネルギーとして消費すると考えられる。したがって、最終的には共鳴系の中で最も弱い芳香環とカルボニル炭素との結合が切断されて、CO₂が発生するものと理解される。しかしながら、後に述べるように真空中で照射を行うと、ゲル化することから、主反応は分子鎖間の架橋反応である。

2.2.2 酸素雰囲気中 γ 線照射

PENのガス発生量は酸素圧力が $1.33 \cdot 10^4$ Pa (100.torr) についてはFig. 2.9に、 $4 \cdot 10^4$ Pa (310.torr) についてはFig. 2.10に、また、PET発生ガス量は酸素圧力が $2 \cdot 10^4$ Pa (150.torr) についてはFig. 2.11にそれぞれ示した。また、Fig. 2.9～2.11における各ガス成分のG値はFig. 2.12～2.14にそれぞれ示した。Table 2.2には、PEN (酸素圧力 $1.33 \cdot 10^4$ Pa) およびPETのG値を真空中の場合と比較し表示した。酸素雰囲気下でPENおよびPETを γ 線照射すると放射線酸化生成物であるCO₂ およびCOが増大した。特に、PENで増加の割合が大きいため、両者の発生ガスG値はほぼ同程度となっている。また、水素についても増加しているが、メタンの発生量は変化していない。真空中照射でのガス発生量に対する酸素雰囲気中でのガス発生量の増加の割合は、PENおよびPET共にCO₂ よりもCOの方が大きい値を示し、水素の発生量は大きくないことから、メチレンおよび芳香環炭素の酸化反応よりも、カルボニルの離脱反応の増大が大きいものと理解される。したがって、PENは、真空中に比べ酸素雰囲気では、主として脱オキシカルボニル化反応が生じるものの、脱カルボニル化反応が著しく増大し、PETに近いガス発生量になったものと考えられる。

Table 2.1 Properties of Poly(ethylene-2, 6-naphthalate)(PEN) and Poly(ethylene-terephthalate)(PET)

Property	Unit	PEN	PET	
Physical property				
Density	g/cm ³	Cryst.	1.407	1.445
		Amorp.	1.325	1.331
Crystallinity	%	40-60	40-60	
Strength(Tb) at break	kg/mm ²	30	26-28	
Elongation(Eb) at break	%	80-90	130-140	
Modulus(Md)	kg/mm ²	630-650	500-520	
O ₂ permeability	ml/cm s cmHg	0.9 10 ⁻¹²	3.5 10 ⁻¹²	
Electrical property				
Volume resistivity	ohm·cm	10 ¹⁶ -10 ¹⁷	10 ¹⁶ -10 ¹⁷	
Surface resistivity	ohm	10 ¹⁶	10 ¹⁶	
Tangent delta		(3-7)·10 ⁻³ (-50°C-120°C)	10 ⁻³ -10 ⁻² (0°C-100°C)	
Thermal property				
Melting point	°C	273	264	
Acceptable temperature for long period	°C	155	120	
Glass transition temperature	°C	113	67	
Thermal expansion coefficient	(10 ⁻⁶ /°C)	13	15	
Ignition temperature	°C	587	575	
Oxygen Index	°C	21-22	17-18	
Thermal conductivity	cal/cm s °C	3.6 10 ⁻⁴	4.0 10 ⁻⁴	

Table 2.2 G-Values of Evolved Gases from PEN and PET by Irradiation under Vacuum and in Oxygen at Room Temperature

Component	Under Vacuum		In Oxygen	
	PEN	PET	PEN	PET
H ₂	0.002	0.003	0.009	0.013
CH ₄	0.00005	0.0015	0.00004	0.0012
CO	0.0075	0.036	0.068	0.13
CO ₂	0.039	0.068	0.26	0.17
Total gas	0.052	0.12	0.34	0.31
O ₂ consumption	--	--	0.90	0.78

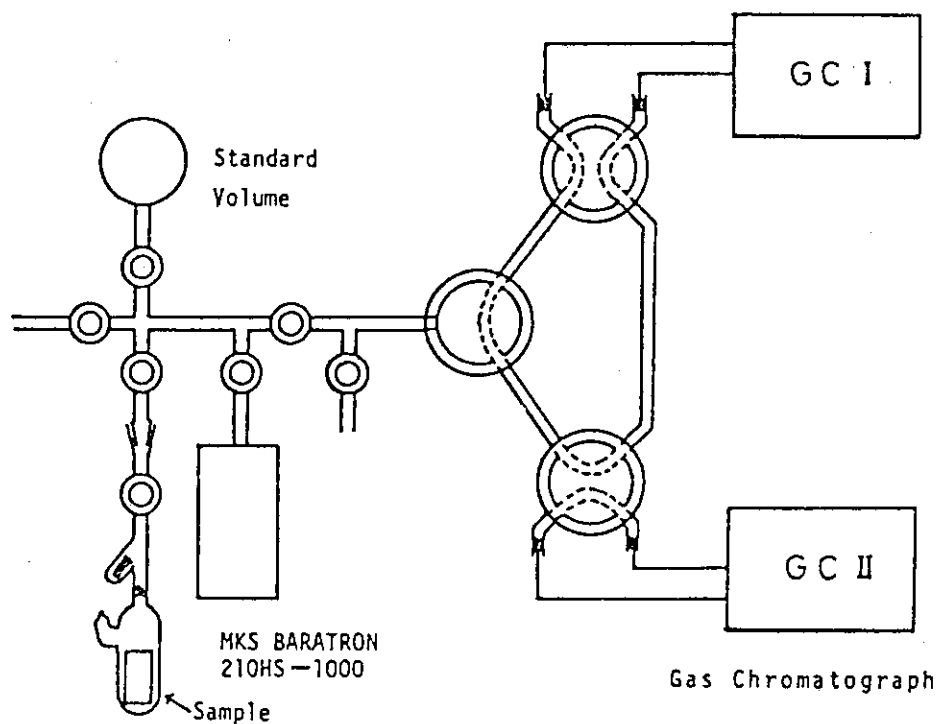


Fig. 2.1 Schematic diagram for gas analysis

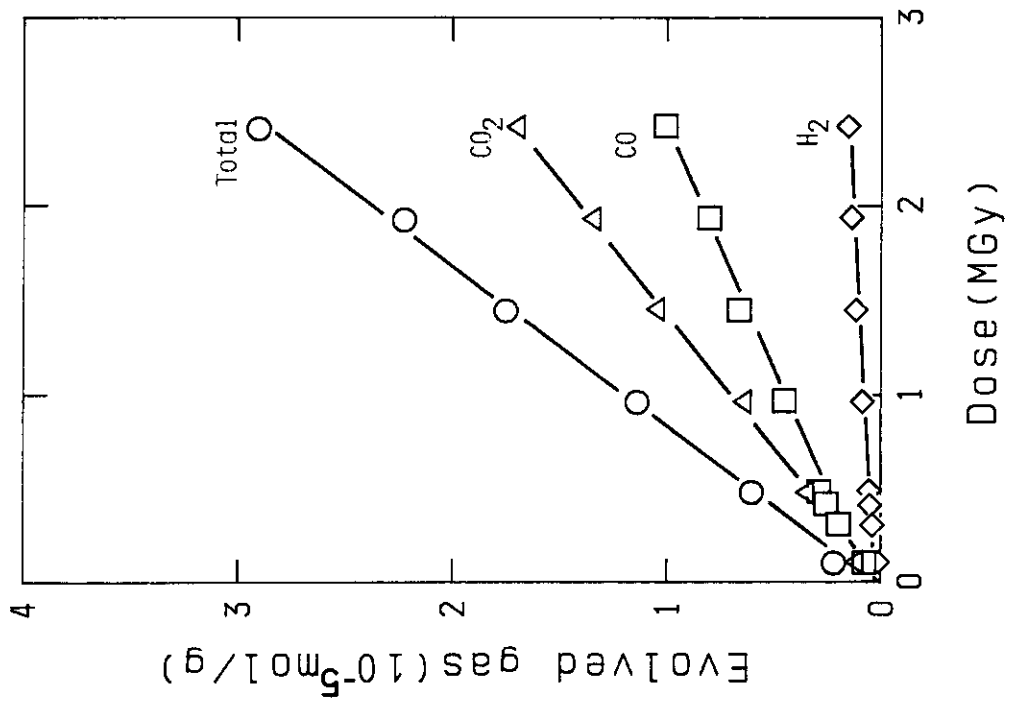


Fig. 2.3 Amount of evolved gas from PET irradiated by gamma ray under vacuum

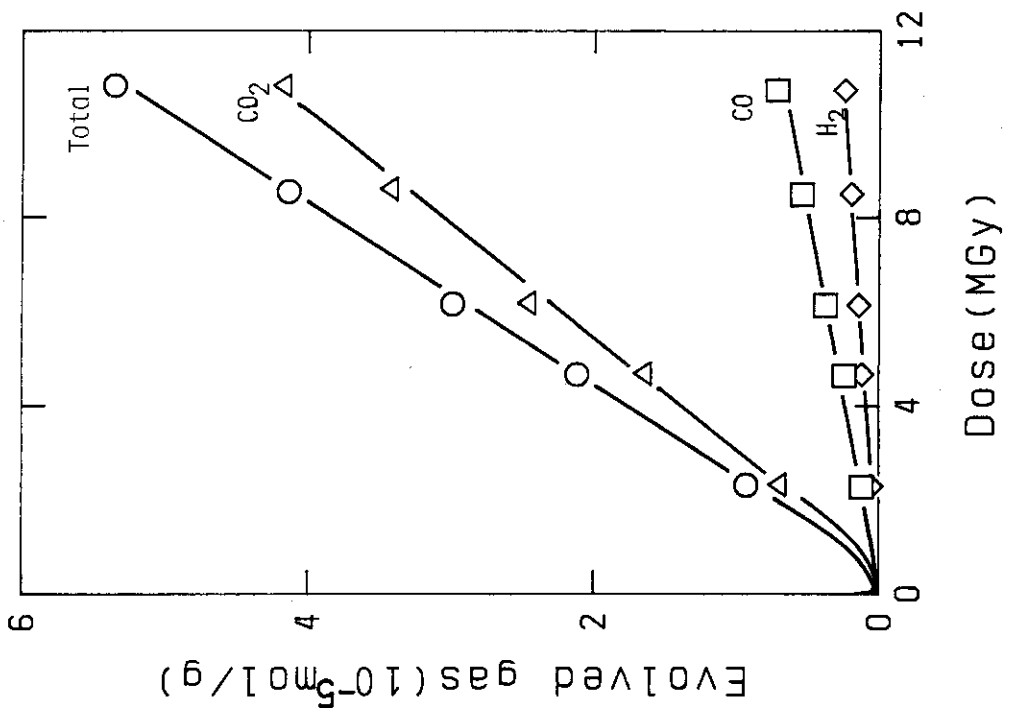


Fig. 2.2 Amount of evolved gas from PEN irradiated by gamma ray under vacuum

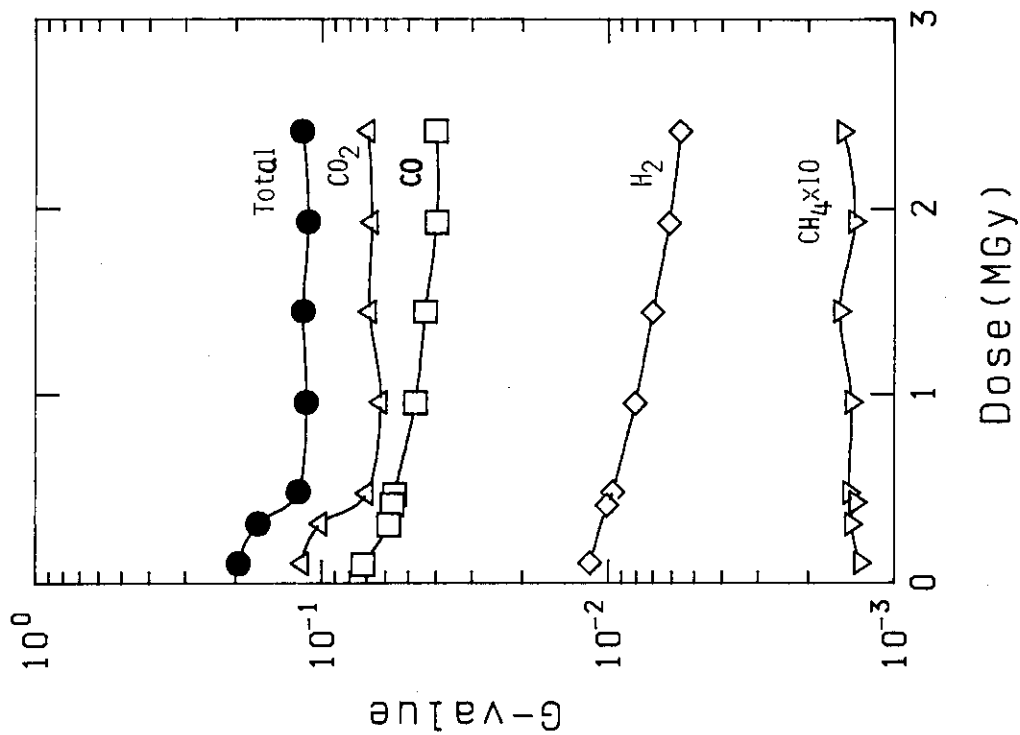


Fig. 2.5 G-value of evolved gas from PET irradiated under vacuum

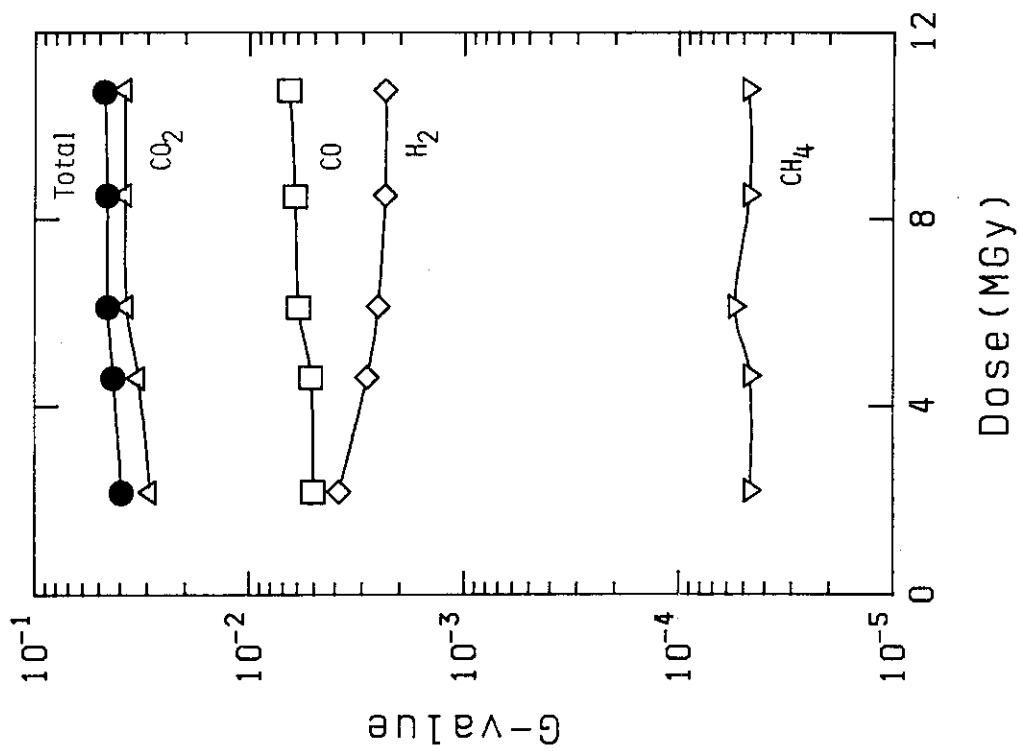


Fig. 2.4 G-value of evolved gas from PEN irradiated under vacuum

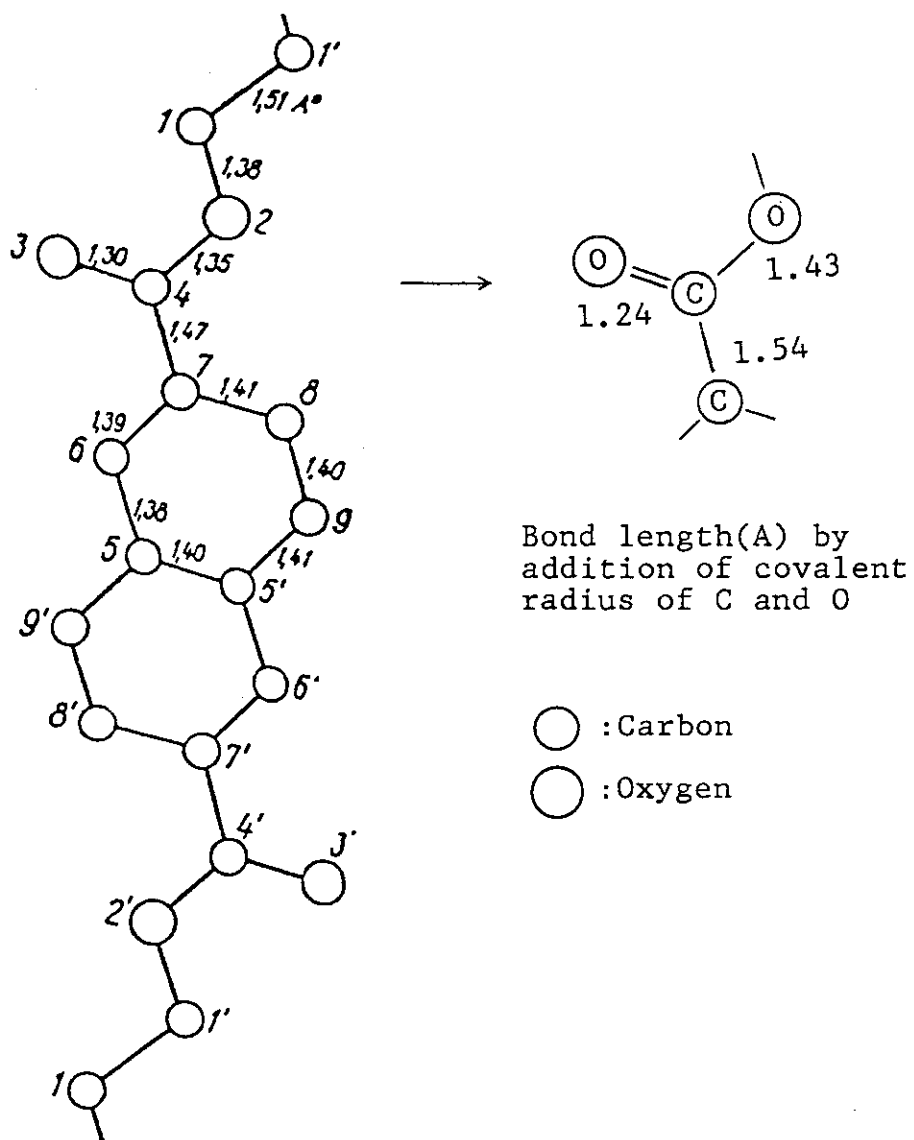


Fig. 2.6 The molecular structure of PEN
Number: distance(A) of C-C and C-O bond

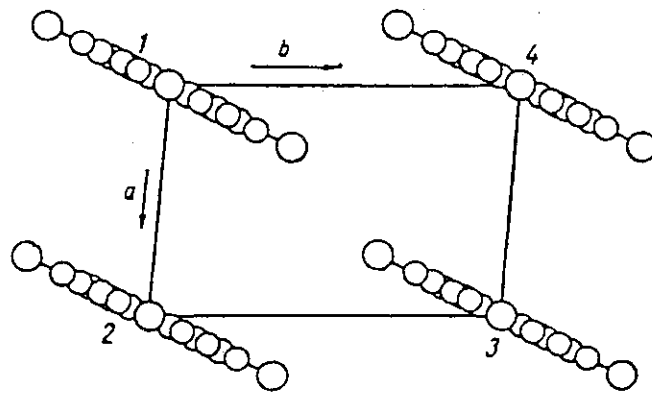


Fig. 2.7 The planar structure of PEN crystallite (viewed from the c-axis)

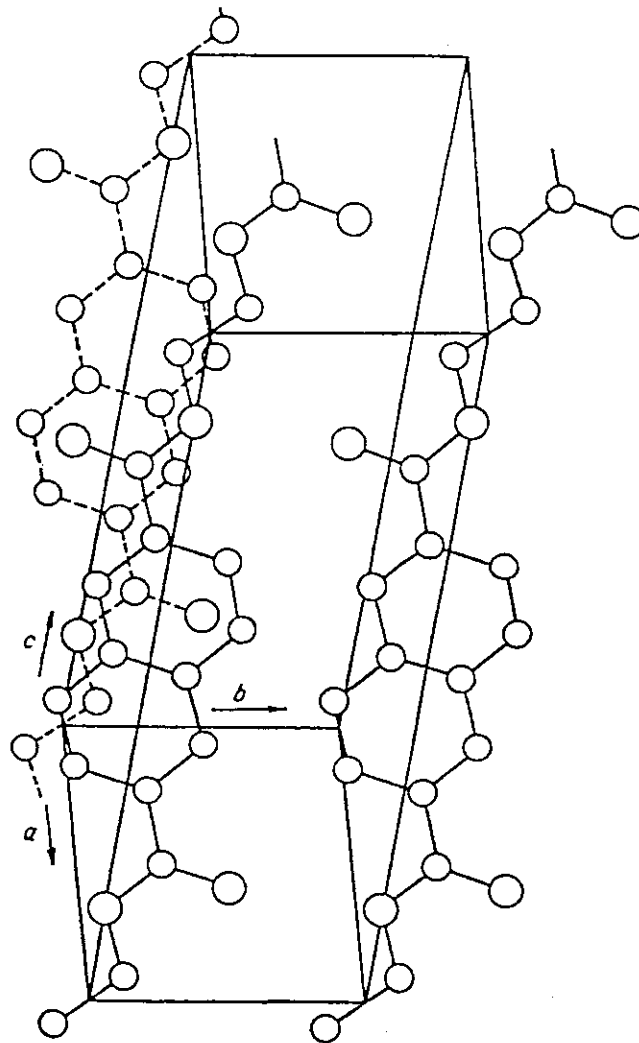


Fig. 2.8 The molecular packing in crystalline of PEN

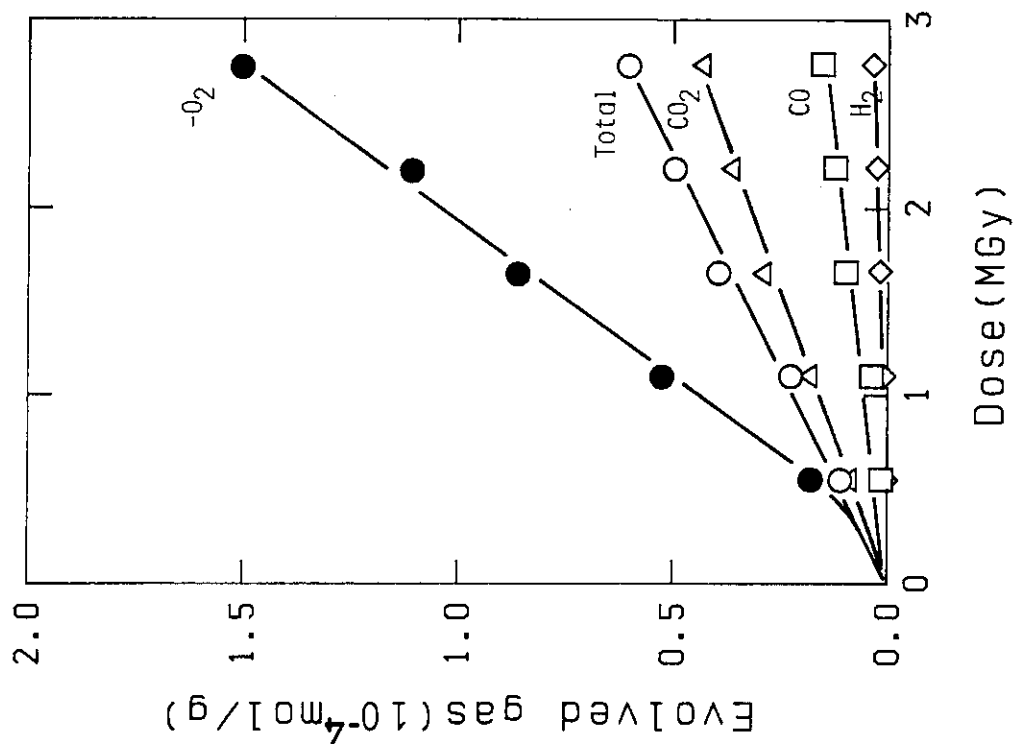


Fig. 2.10 Amount of evolved gas and oxygen consumption for PEN irradiated in oxygen under pressure of 13.3 kPa (100torr)

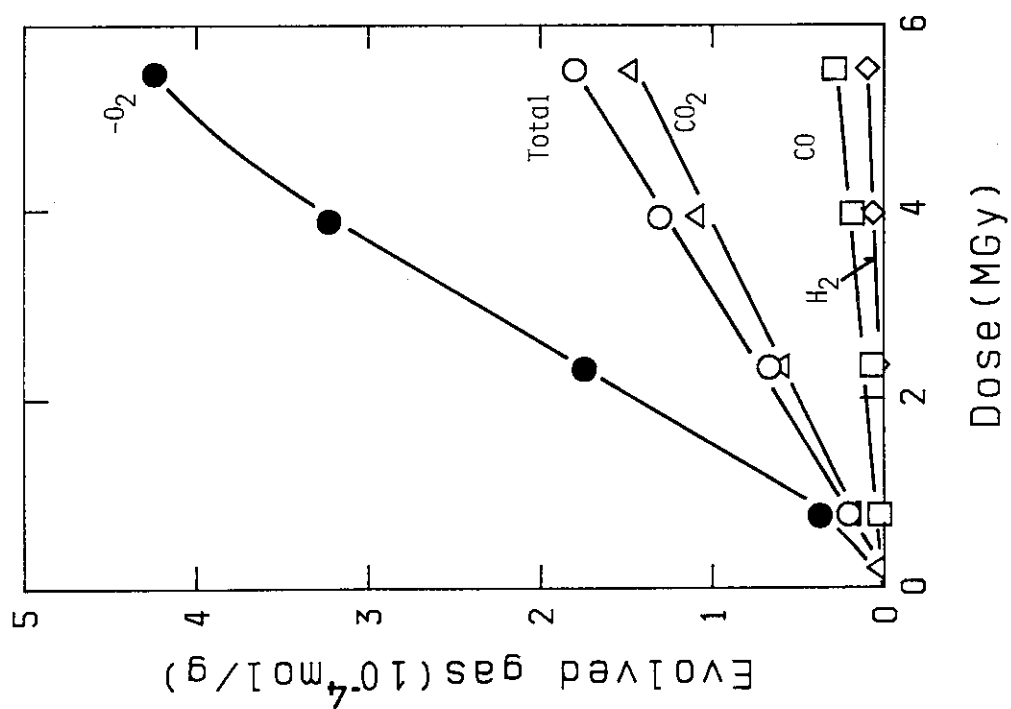


Fig. 2.9 Amount of evolved gas and oxygen consumption for PEN irradiated in oxygen under pressure of 40 kPa (300torr)

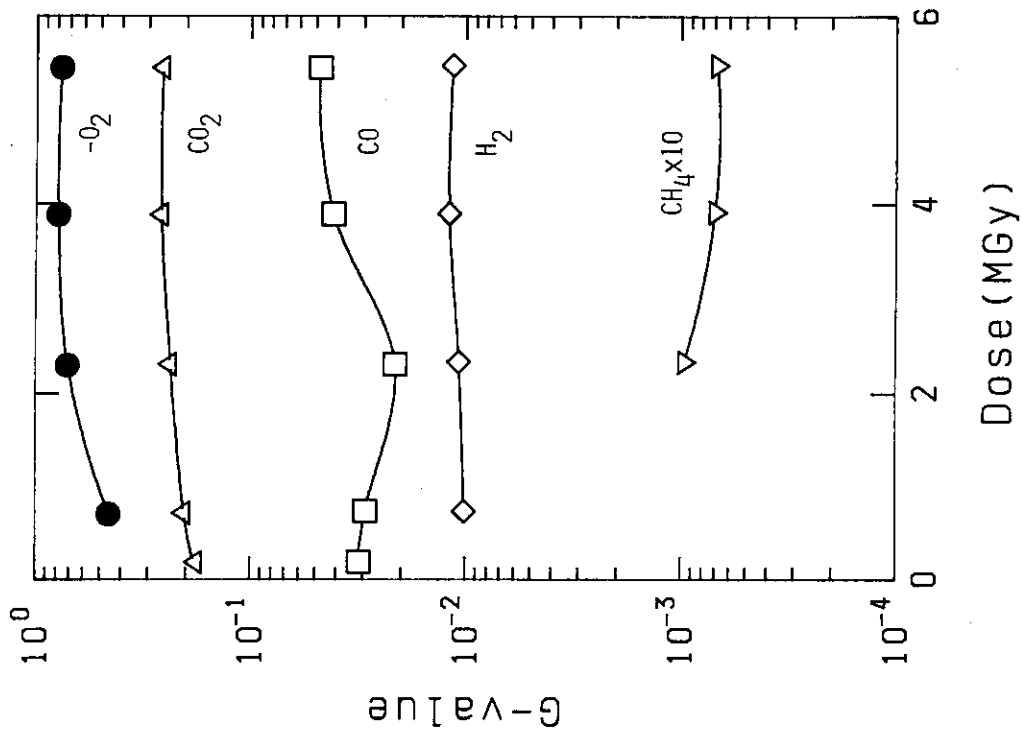


Fig. 2.12 G-value of evolved gas and oxygen consumption for PEN irradiated in oxygen under pressure of 40 kPa

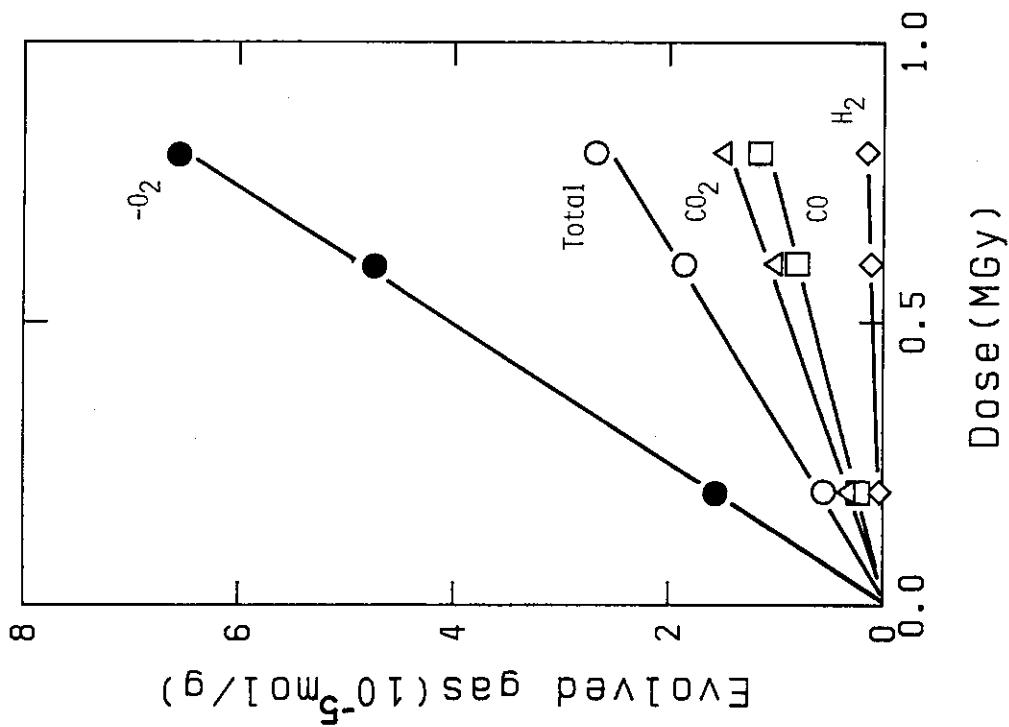


Fig. 2.11 Amount of evolved gas and oxygen consumption for PET irradiated in oxygen under pressure of 20 kPa (150torr)

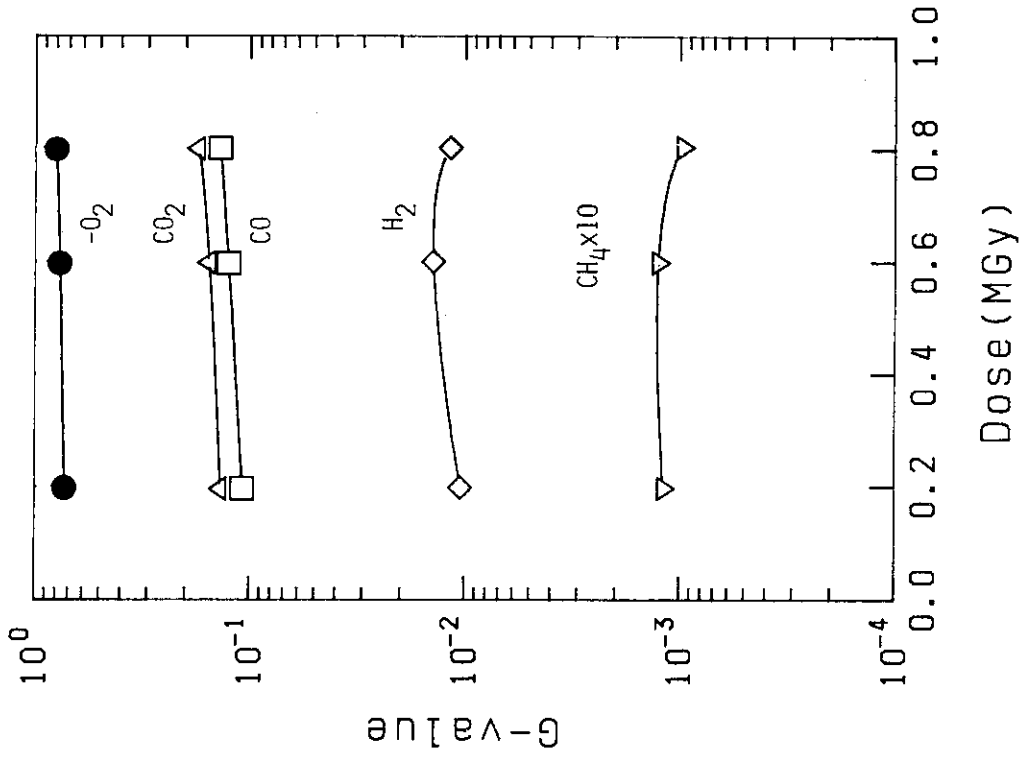


Fig. 2.14 G-value of evolved gas and oxygen consumption for PET irradiated in oxygen under pressure of 20 kPa

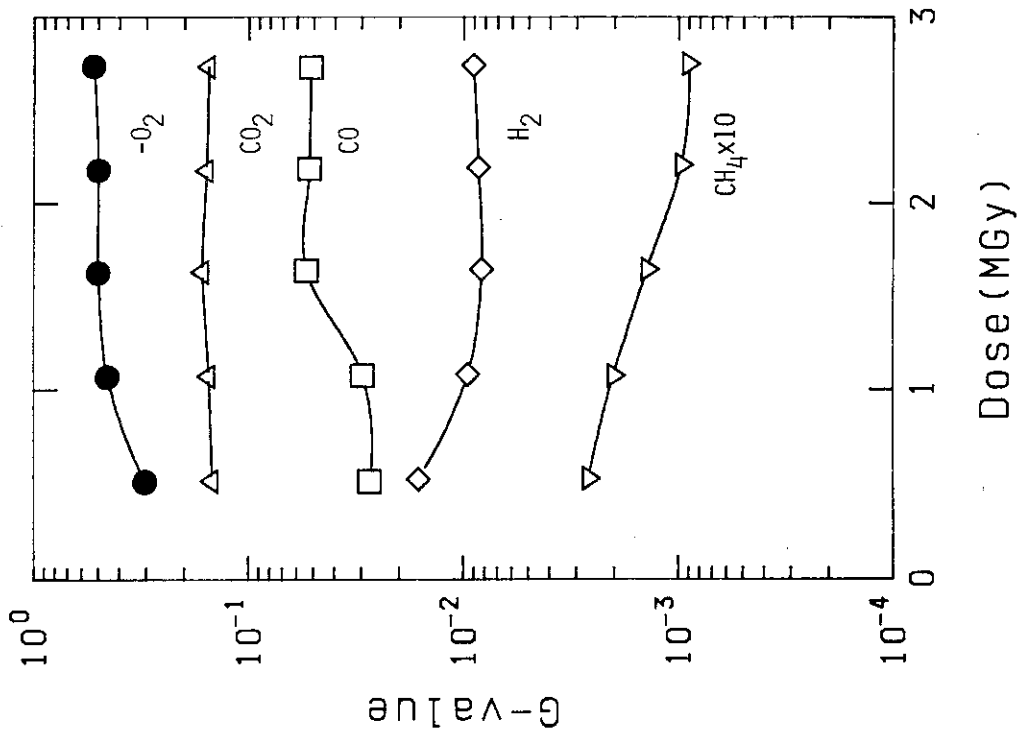


Fig. 2.13 G-value of evolved gas and oxygen consumption for PEN irradiated in oxygen under pressure of 13.3 kPa

3. PENおよびPETの放射線照射による架橋と分子鎖切断反応

脂肪族高分子を γ 線照射したとき、発生ガスは大部分が水素で、少量のメタンおよびエタンなどの低級炭化水素が含まれる場合が多いが、これは脱水素反応と共に、分子末端でのC-C切断反応が生じているためである。しかし、一般に、高分子の放射線照射では、このような分解反応を生じ、高分子によってはこの架橋が主反応となるものが多い。したがって高分子の γ 線照射によるガス発生量の測定は、分子鎖の崩壊の状況をよく反映するが架橋についての情報は必ずしも得られるものではない。

ここでは、PENおよびPETを γ 線照射した後、ゲル分率および粘度を測定することにより、架橋および分子鎖切断反応の機構を検討した。また、フィルム状試料を酸素加圧下で照射したときの酸化反応については照射条件によって反応が不均一に起こることから、初めに酸化領域を明確にするため、フィルムへの酸素透過速度を決めるに必要な拡散係数と溶解度係数を求めた。

3.1 実験方法

3.1.1 酸素拡散係数と溶解度係数の測定

厚さ100 μ mのフィルム試料(10cm \times 3cm)を約0.5g精秤した。これを100mlのステンレス製耐圧容器に入れ、酸素で置換し、酸素を15気圧封入した。この状態で25 $^{\circ}$ Cの恒温室に放置した後、大気圧に取り出し、その直後からの重量減少速度を測定した。これらの値から、次式により拡散係数および溶解度係数を算出した⁽¹⁰⁾。

$$\text{拡散係数} \quad D = K \times L^2 / \pi^2$$

$$\text{溶解度係数} \quad S = \{ (\pi^2 / 8) \times W_t \} / (32 \times W_0 \times P)$$

$$\text{但し,} \quad K = \log(\Delta W) / \Delta t$$

$$\text{反応容器開封時 } t = 0 \text{ のとき} \quad \text{初期重量} = W_0$$

$$\text{測定時 } t = \Delta t \text{ のとき} \quad \text{重量} = W_t$$

$$\Delta W = W_t - W_0$$

Pは充填した酸素の平衡状態での圧力(atm)

Lは試料フィルムの厚さ(cm)

3.1.2 γ 線照射

PEN(25 μ m, 75 μ m)およびPET(100 μ m)のフィルムを10cm \times 10cmの大きさに切り取った試験片を圧力容器に入れ、酸素を所定の圧力まで加圧し、室温で γ 線を照射した。 γ 線の線量率は酸素加圧下0.6MPa(6kg/cm²)および2.1MPa(21kg/cm²)の場合は5kGy/hとし、真空中照射では15kGy/hとした。

3.1.3 ゲル分率の測定

照射後のフィルム試料をステンレスの金網(100メッシュ)で作製した袋に入れ、溶媒に浸漬

して所定の時間保持した後、残存部を乾燥しその重量を秤量した。初期の重量を W_0 、乾燥後の重量を W_1 とすると、ゲル分率は W_1/W_0 となる。

3.1.4 溶液粘度の測定

試料を約180 mgを精秤し、 α -クロロフェノールまたはフェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンとの混合溶媒（重量比3:2）15 mlに入れ、160℃、15分間加熱溶解し、室温に冷却した後、オストワルド粘度計を用いて35℃で測定した。

3.2 結果と考察

3.2.1 酸化領域

高分子材料は放射線により分解される際、酸素の有無により、その分解の様子が大きく異なる。酸素の存在下では、放射線で誘起され、酸化反応が進行するために一般に分解反応が促進される。しかし、シート状試料を空气中などの酸素存在下で照射した場合には、酸化は均一に進行せず、試料の厚さ、線量率、温度、試料の酸化の度合や、酸素の透過係数などの物性により異なっている。十分に厚いシート状の高分子を酸素圧 P (atm) の雰囲気中で r 線照射すると、シート内の酸素濃度は表面から厚さ方向に低下し、ある厚さ L (cm) のところで零となる。この L は、 r 線の線量率： I 、高分子の放射線誘起酸化反応で消費される酸素の量： ϕ (mol/g·Gy)、高分子の酸素ガス拡散係数： D (cm²/s) および酸素溶解度係数： S (mol/g·atm) と次式の関数になっている⁽¹⁰⁾。

$$L = \left[\frac{2 \cdot D \cdot S \cdot P}{\phi \cdot I} \right]^{1/2}$$

線量率がきわめて低い条件では、 L が十分に大きくなり、試料全体で酸化が起きることになる。したがって、このような放射線環境下における高分子材料の劣化を評価するためには少なくとも、試験片全体が酸化される条件で照射する必要がある。空气中照射で試料全体を酸化させるためには、試験片を十分に薄くするか、線量率を極めて低くして照射することが必要になる。しかし、酸素を加圧して照射すれば、比較的短い時間で試料全体にわたり放射線酸化ができる。

試料の厚さを L_0 とすると、試験片全体が酸化されるためには $L_0 < 2L$ でなくてはならない。PENおよびPETについて前章より求めた酸素消費量 ϕ および重量変化法により求めた D および S をTable 3.1に示したPENおよびPETの酸素の溶解度はポリエチレンと同程度であるが、拡散係数はポリエチレンに比べると $10^{-2} \sim 10^{-3}$ という低い値を示すことから、酸素透過速度もポリエチレンの $10^{-2} \sim 10^{-3}$ と極めて低い値となる。

これらの値および本照射測定条件の酸素圧0.6 MPa、線量率5 kGy/hを用いて上記の式から計算すると、酸化領域はPENについては $L_0 = 2L = 252 \mu\text{m}$ 、PETの場合 $2L = 308 \mu\text{m}$ となり、測定に用いたフィルムはPENが75 μm および25 μm 、PETが100 μm であることから、いずれも、フィルム全体にわたり酸化領域に入っていることがわかる。

3.2.2 PENおよびPETの放射線照射による架橋反応と分子鎖切断反応

PETを真空中および酸素加圧下で照射した後、フェノールを用いて48、72および96時間抽出したときの、不溶物の分率をFig. 3.1に示した。真空中で照射したときの不溶物は0.3～0.5 MGyで最も多くなり、これ以上の線量では、減少して2 MGyを越えると零になる。ところが、これらの不溶物はo-クロロフェノールで80℃において6時間加熱すると完全に溶解した。

真空中照射で生成され、フェノールに不溶な生成物はo-クロロフェノールに溶解することから、高度に架橋した生成物ではなく、分子鎖間あるいはC-C間の共有結合をもつ架橋構造とは異なる結合で疑似的に架橋したものと推察される。

一方、酸素加圧下照射では、Fig. 3.1のようにフェノール不溶物の分率が少ないが、0.2 MGyで最大8%程度のゲルが認められた。ただし、0.4 MGy以上ではゲルの生成はなくなっている。o-クロロフェノールでは不溶物は全く認められなかった。このことは酸化条件で照射した場合にも、若干の低度架橋反応生成物ができるが、線量が増大すると分子鎖切断のために、分解されてしまうものと考えられる。

γ 線線量が約0.5 MGyを越えると、線量が増加するにつれて急速にフェノール不溶物の生成が少なくなる。このことから、約0.5 MGy以上の線量ではPETは架橋反応よりも、主に、主鎖の切断反応が著しく進行するものと推察される。

PENについて、真空下、窒素雰囲気下での γ 線照射後、o-クロロフェノールで抽出して求めたゲル分率およびo-クロロフェノールおよびフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用いて固有粘度を測定した結果をFig. 3.2に示した。真空下および窒素中においては架橋反応が進行し、線量の増大とともに固有粘度が急速に増加する。4 MGyを越えるとゲルが生成し、その分率は線量とともに増え、100 MGyで約80%に達した。酸素加圧下照射においては、固有粘度が低下する。しかし、その低下の割合は小さく、PETが分解する2 MGyにおいても、PENの固有粘度は20%低下しているにすぎない。ゲルは生成せず、13 MGyの照射後でも、ゲル化は認められなかった。

したがって、PENの場合には、酸化条件においては、主鎖切断反応が起こり、架橋は阻害されていることがわかる。しかし、主鎖切断反応は、PETを真空中で照射した場合よりも、小さいものと推察される。

以上まとめると、酸素が存在しない照射においては、PETは疑似的架橋が起こるものの、主鎖切断反応が支配的となるが、PENは主に架橋反応が進行する。酸素が存在する条件では、PETは主鎖切断反応がより多くなる。これに対して、PENは架橋が阻害され、主鎖切断反応が進行するが、その切断のG値はさほど大きくないために、10 MGyでも約50%の固有粘度保持率を示している。

Table 3.1 Diffusion Coefficient(D) and Solubility Coefficient(S) of Oxygen, and Oxygen Consumption Factor(ϕ) by Radiation Induced Oxidation

Coefficient	PEN	PET
D (cm ² /sec)	4.9x10 ⁻¹⁰ (2.2x10 ⁻⁹)*	1.3x10 ⁻⁹ (6.5x10 ⁻⁹)*
S (mol/g atm)	3.5x10 ⁻⁶ (2.1x10 ⁻⁶)*	1.71x10 ⁻⁶ (2.1x10 ⁻⁶)*
ϕ (mol/g Gy)	9.3x10 ⁻¹¹	8.1x10 ⁻¹¹

* Data in amorphous sample by R.R.Light et al.

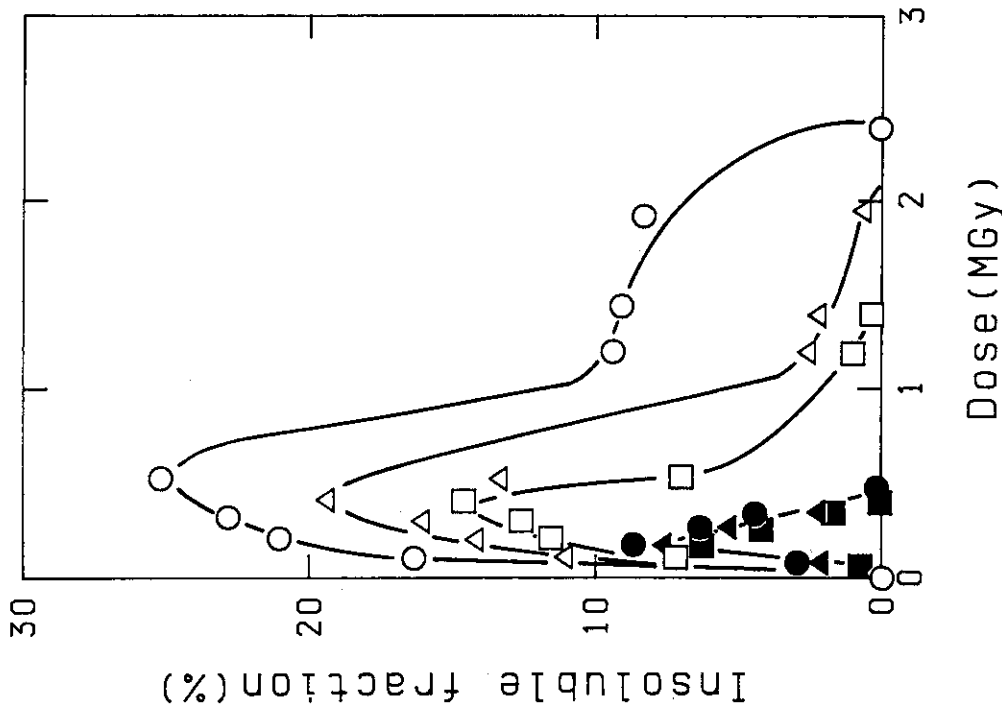


Fig. 3.1 Insoluble fraction after 48h(○), 72h(△), and 96h(□) extraction in solution of phenol at 60°C for PET irradiated under vacuum, and after 48h(●), 72h(▲), and 96h(■) under pressure of oxygen at 2.1MPa

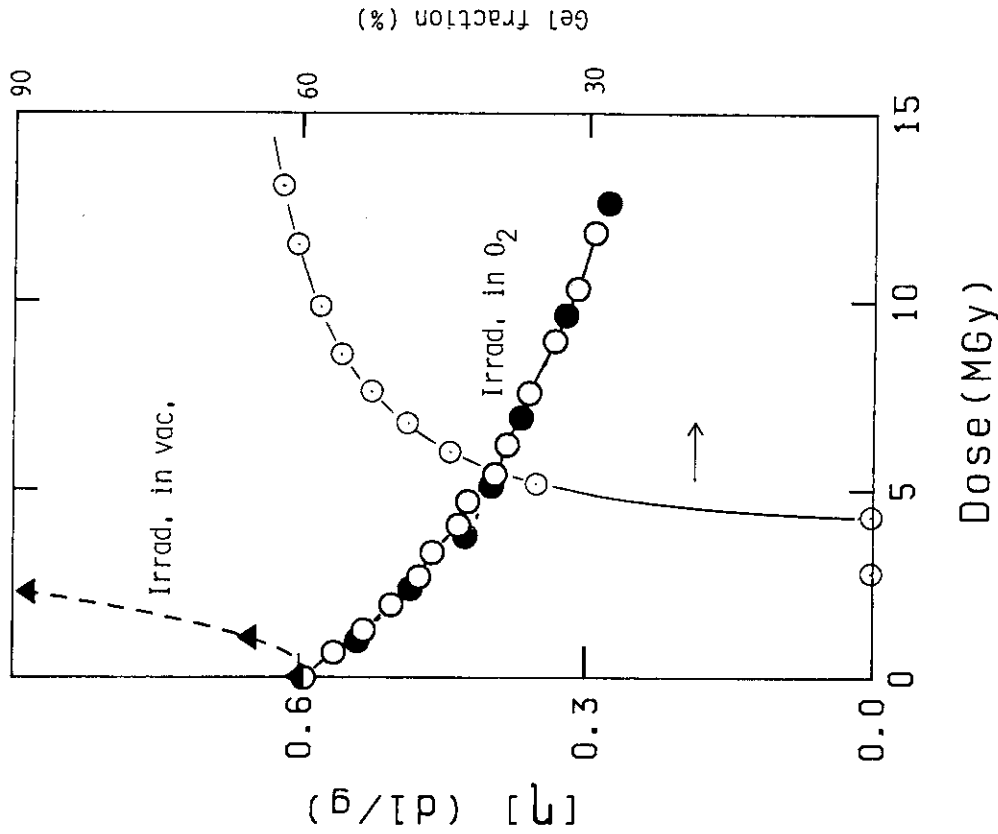


Fig. 3.2 Viscosity of PEN solution in o-chlorophenol (●▲) and phenol/tetra-chloro ethane(○), and gel fraction(○) after irradiation under vacuum and under pressure of oxygen at 0.6MPa

4. PENおよびPETの放射線照射による熱的特性と機械的特性

高分子材料の耐放射線性は実用的な特性、即ち、目的とする物性が許容範囲に収るか否かを基準として決められる。

ここでは、PENおよびPETについて、熱的特性および機械的特性を指標にして、先に明らかにした反応機構と対応させ、放射線劣化を検討した。

4.1 実験方法

4.1.1 試料および放射線照射

試料および放射線照射の方法は前節と同じであり、フィルム状のPEN（厚さ25および75 μ m）およびPET（厚さ100 μ m）を室温において、 ^{60}Co γ 線を真空中および酸素加圧下で照射した。また、真空中照射と比較のために窒素ガス中での照射を行った。

4.1.2 示差走査熱分析

試料を約10mg精秤し、示差走査熱分析計（Du Pont 910）を用いて、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定し、吸熱ピークから融点および融解熱を、不連続点からガラス転移温度（T_g）を、また、発熱ピークから結晶化温度（T_c）を求めた。

4.1.3 引張試験

照射後のPENおよびPETのフィルムからASTM-D-1211型のダンベル試験片（長さ63mm、最小幅3mm）を切り取り、これをインストロン引張試験機を用い測定した。引張速度は10cm/minとし測定時の温度は20～22 $^{\circ}\text{C}$ であった。測定項目は破断強度、破断伸度および100%モジュラスである。各試料について、5個の試験片を測定し、その平均値を求めた。

4.2 結果と考察

4.2.1 熱的特性

PENについて、真空中および酸素加圧下で γ 線照射したときの結晶の融点（T_m）、結晶化温度（T_c）の変化をFig. 4.1(a)に、ガラス転移温度（T_g）と結晶融解の熱量（ ΔH ）をFig. 4.1(b)に示す。T_mは真空中と酸素加圧下照射で線量に対して全く同じ割合で低下し、照射線量0～30MGyの間では、ほぼ直線的に変化している。

これに対して、結晶化温度（T_c）およびガラス転移点（T_g）は、真空中の照射においては、変化が小さく、T_cは若干の増大を、また、T_gは若干の低下を示すにすぎない。ところが、酸素加圧下ではT_c、T_gともに顕著に低下している。T_cは真空中では2MGy、酸素加圧下では10MGyを越えると、観測できなくなる。すなわちDSCで発熱ピークを示さなくなる。

Fig. 4.2にPETについて結晶融点 T_m 、結晶化温度 T_c および結晶融解熱量 ΔH の線量依存性を示す。2.5 MGyまでの照射による変化ではあるが、この範囲では、真空下および酸素加圧下で照射ともに T_m は、ほとんど変化がなく、また、 T_c はやや増大し、1~2 MGyで約10℃上昇が認められる。これに対して ΔH (Fig. 4.2では未照射に対する比率で示してある)は線量とともに増大し、特に酸素加圧下照射では、著しく増大する。

PENは酸素等の反応性分子の存在しないところでは、 γ 線照射によって架橋反応が、また、酸素雰囲気では分子鎖切断が進行するが、このような反応はいずれも結晶の表面領域で起こり、線量の増大につれて結晶を表面から侵食して行くために、 T_m および ΔH が大きく低下するものと考えられる。これに対してPETでは結晶表面での分子鎖切断(真空中照射でも切断)によって、逆に非晶部の分子鎖が配列し結晶化が進むために、 ΔH が増大すると考えられる。すなわち、結晶化の度合いがPENとPETの分子構造に依存するために照射による熱特性の現われ方が大きく異なっていると思われる。

4.2.2 機械的特性

原さ75 μm および25 μm のPENのフィルムについて真空下および酸素加圧下で γ 線照射した後、ダンベル状試験片の引張試験による切断時の強度の変化をFig. 4.3とFig. 4.4に、伸びの変化をFig. 4.5と4.6にそれぞれ示した。この図から、未照射試料に対して強度が50%になる線量および伸びが50%と20%になる線量をTable 4.1に示した。75 μm と25 μm とのフィルムで比較すると、強度について真空中照射の場合10MGy前後に多少、差が認められるが、酸素加圧下での強度、および真空中と酸素加圧下での伸びについてはほとんど大きな差が見られない。このことから、酸素加圧下照射では25、75 μm の試料ともに、フィルム全域が酸化されていることがわかる。このことは先に酸化領域についての計算からも求められているとおりである。

酸素の存在しない照射条件では、強度の低下は少なく、PENは高い耐放射線性を示している。一方、酸素雰囲気下では、強度および伸度の低下は大きくなる。Table 4.1に示すように、酸素が存在しない系では、80%および50%強度保持率は26 MGyおよび12 MGyであるのに対し、酸素雰囲気下では、それらが、7 MGyおよび4 MGyに低下する。ゲル分率の測定で明らかのように、酸素の存在しない系では架橋反応が進行し、引張試験において、30 MGyにおいても高い強度を保持している。伸度は架橋のために、その保持率は低い値を示している。酸素雰囲気下では、分子鎖切断のために強度および伸度の保持率は共に低下する。しかし、このような条件でもポリエチレンなどの脂肪族系高分子材料に比べると数十倍の耐放射線性を示している。酸素の透過速度が低いことから、PENは空気中で線量率が比較的高い条件では真空中照射に相当する耐放射線を示すと推定される。

真空下、酸素雰囲気下および空気中でのPETの放射線照射による引張強度および伸度をFig. 4.7~4.9にそれぞれ示した。真空下では、約2 MGyで引張強度および伸度も共に著しく低下するが、酸素雰囲気下では、さらに低く、約1.5 MGyで強度および伸度も低下する。空気中での照射条件では酸化領域は約20 μm となり、測定に用いたフィルムは100 μm であることから、全酸化領域となっていない。このために、引張強度および伸度の測定では真空下を酸素雰囲気での照射の中間的な値となっている。PETは真空中照射でも分子鎖が切断されるために機械的特性低下し、PENに比べると著しく低い耐放射線性を与えている。

Table 4.1 Dose(MGy) at 50% or 20% of Initial Tensile Strength(TS) and Elongation at break(Eb) for PEN and PET by Gamma Ray Irradiation under Vacuum, in Oxygen under Pressure, and in Air at Room Temperature

Sample	PEN		PET		
	Vacuum	Oxygen	Vacuum	Oxygen	Air
50% of TS	42 MGy	7.8 MGy	2.5 MGy	2.3 MGy	1.8 MGy
50% of Eb	12	4.5	2.1	1.4	1.4
20% of Eb	26	6.7	2.4	2.0	1.5

PEN film thickness: 0.075 mm and 0.025 mm; PET film thickness: 0.10 mm.

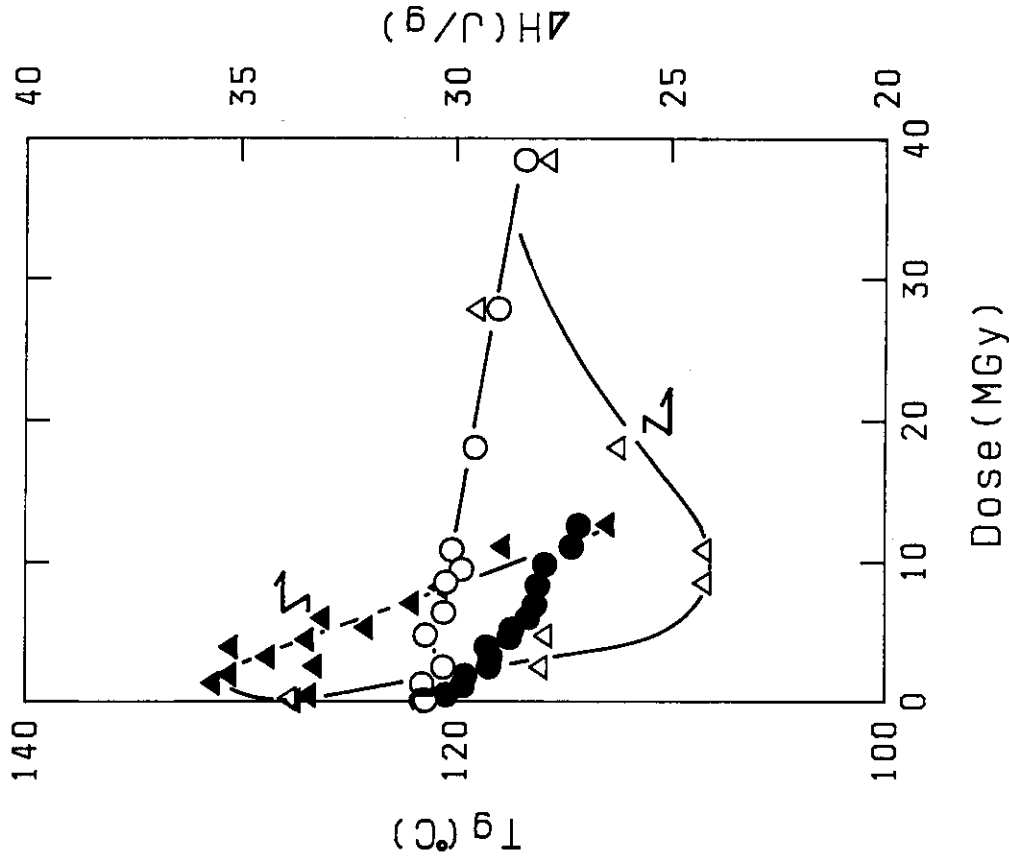


Fig. 4.1(b) Change of Tg and enthalpy of melting(ΔH) measured by DSC for PEN irradiated under vacuum(○) and under pressure of oxygen at 0.6MPa(●)

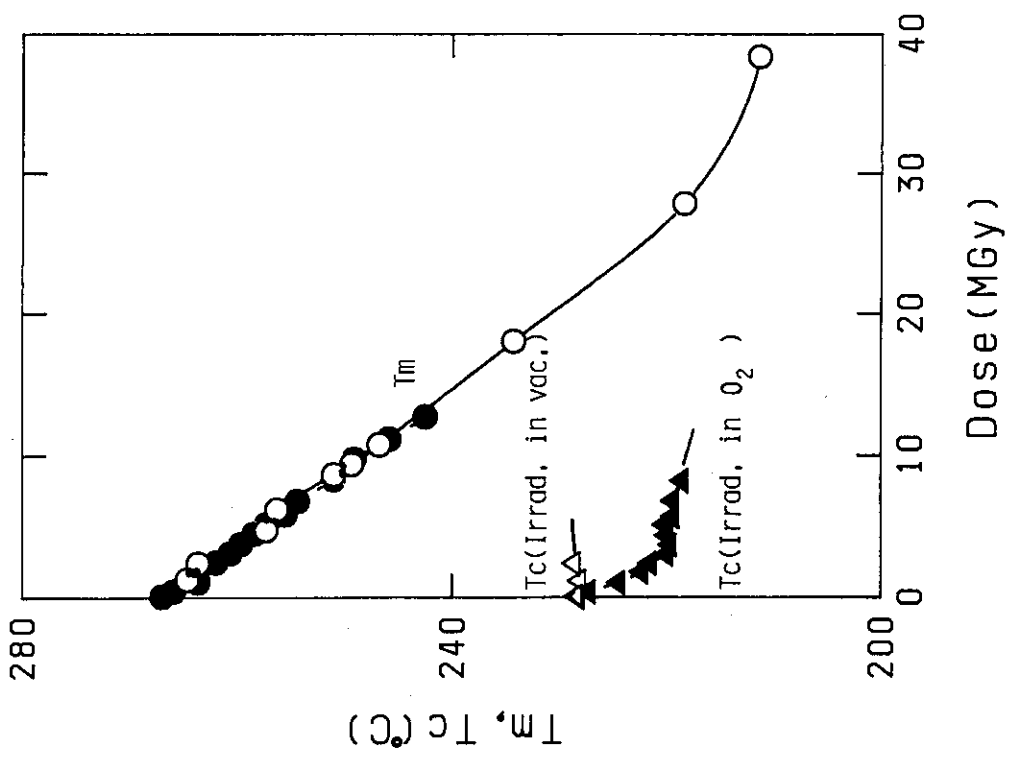


Fig. 4.1(a) Change of melting temperature(Tm) and crystallizing temperature(Tc) measured by DSC for PEN irradiated under vacuum (○) and under pressure of oxygen at 0.6MPa(●)

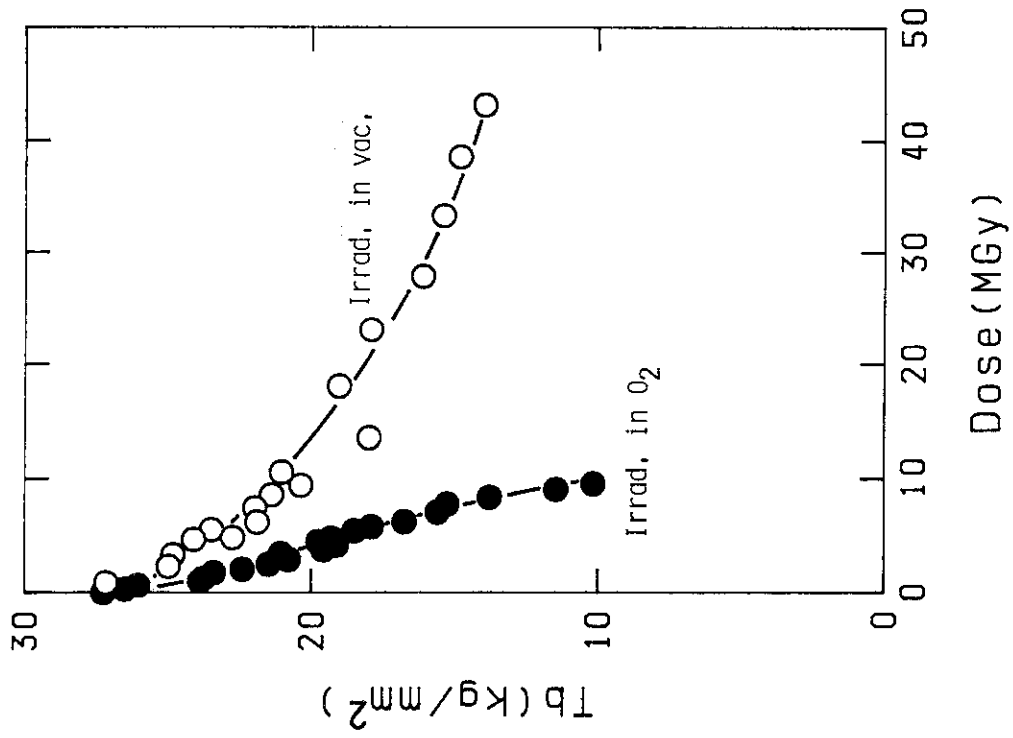


Fig. 4.3 Change of strength at break(Tb) for PEN (thickness of 0.075mm) irradiated under vacuum and under pressure of oxygen at 0.6MPa

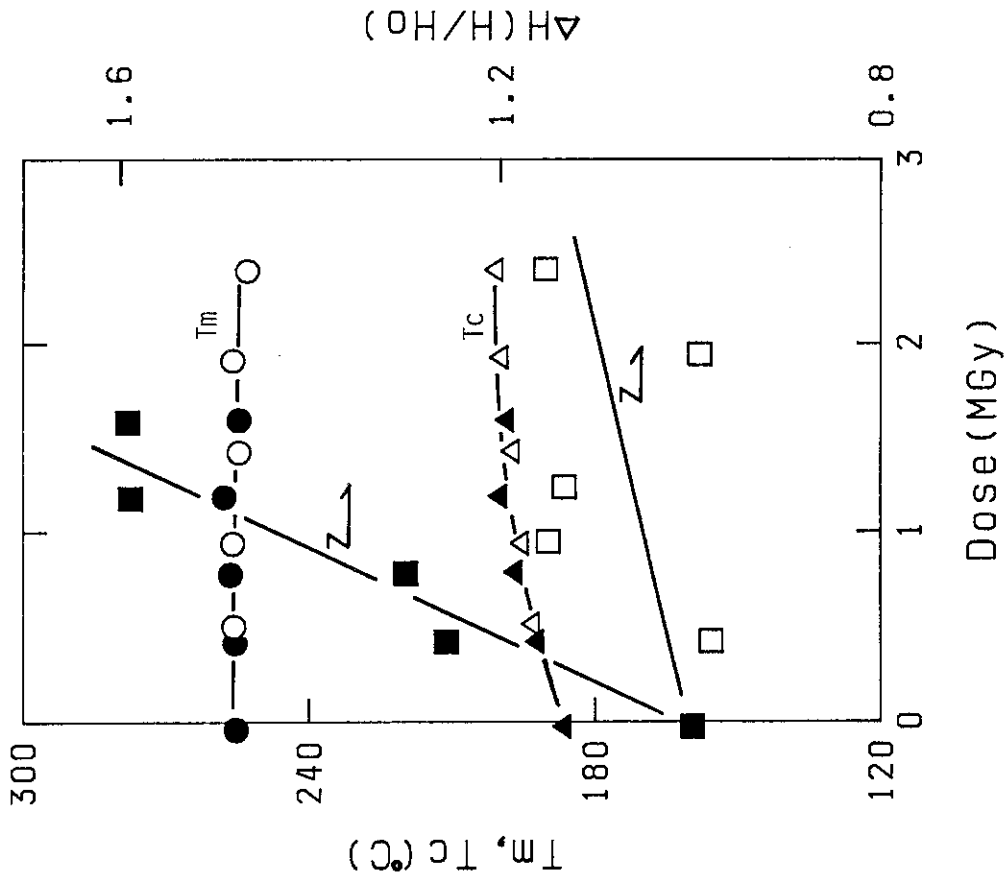


Fig. 4.2 Change of Tm, Tc, and ΔH measured by DSC for PET irradiated under vacuum (○△□) and under pressure of oxygen at 0.6MPa (●▲■)

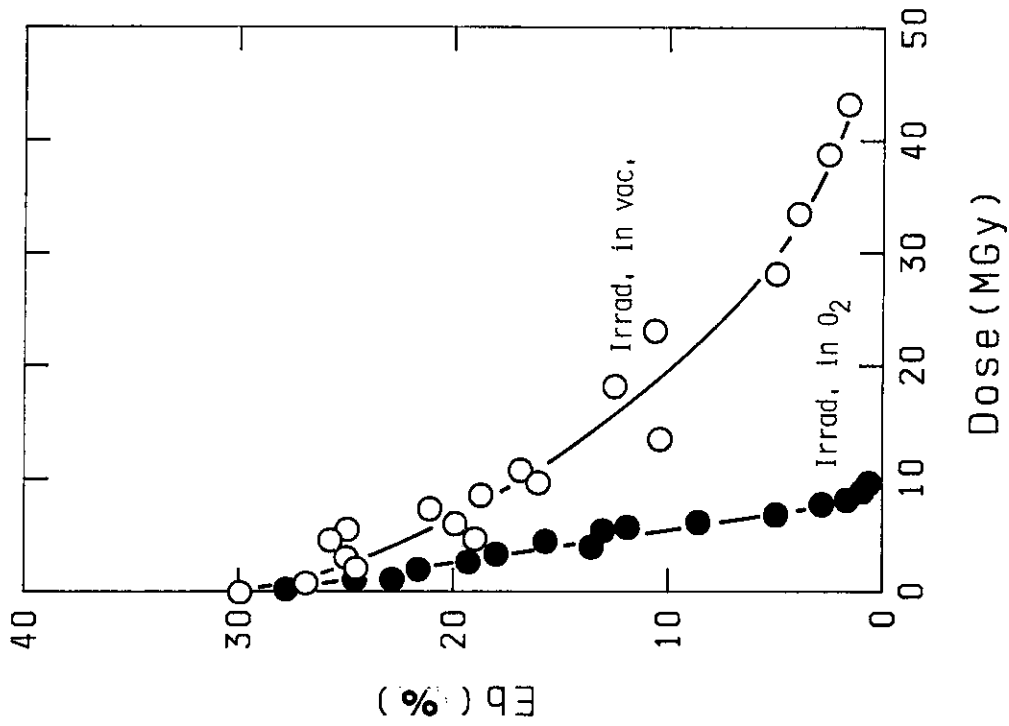


Fig. 4.5 Change of elongation at break(Eb) for PEN(thickness of 0.075mm) irradiated in vacuum and under pressure of oxygen

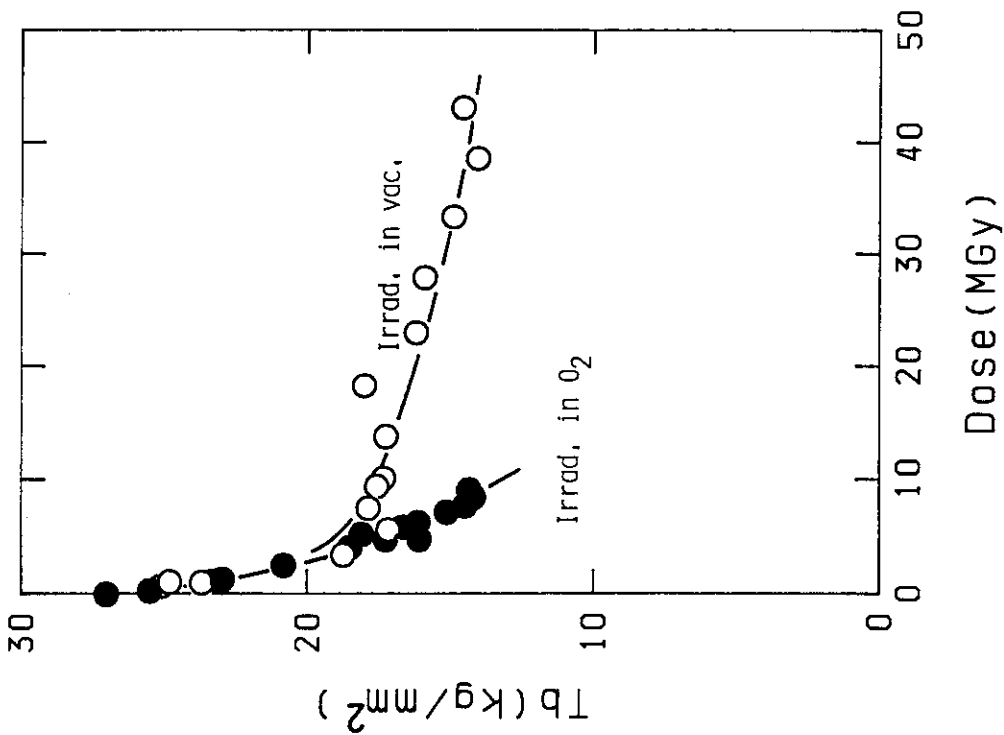


Fig. 4.4 Change of strength at break(Tb) for PEN (thickness of 0.025mm) irradiated under vacuum and under pressure of oxygen

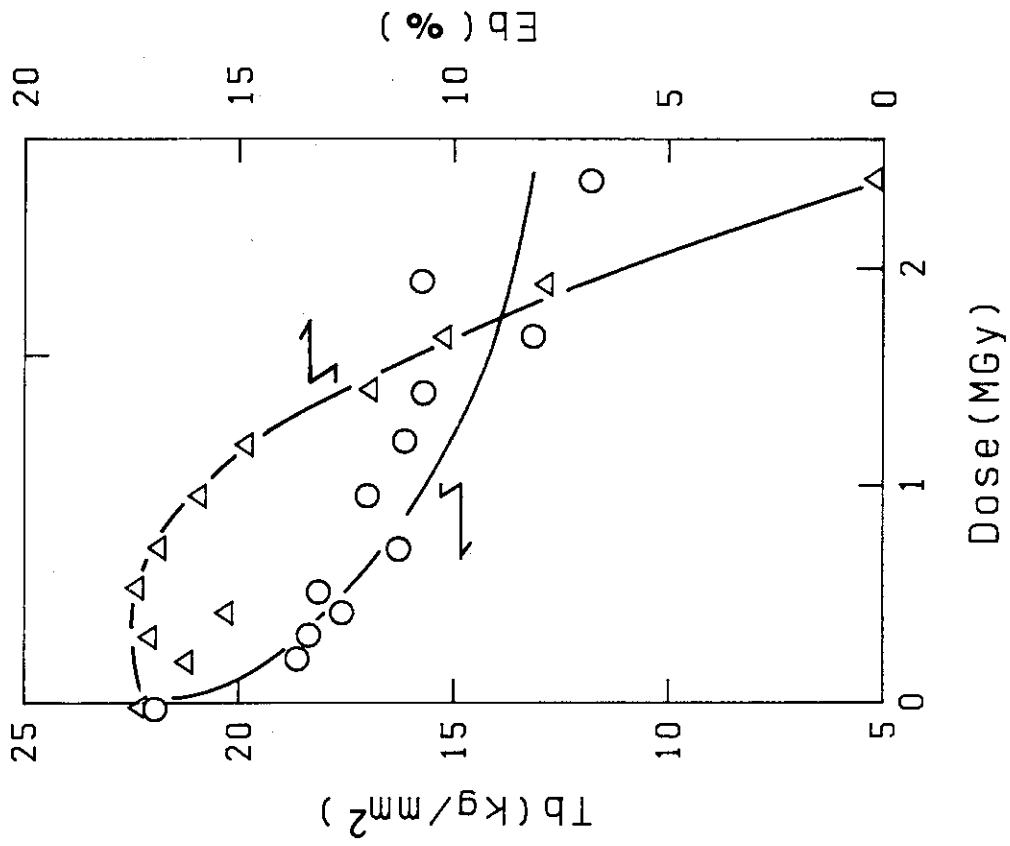


Fig. 4.7 Change of mechanical property for PET irradiated under vacuum

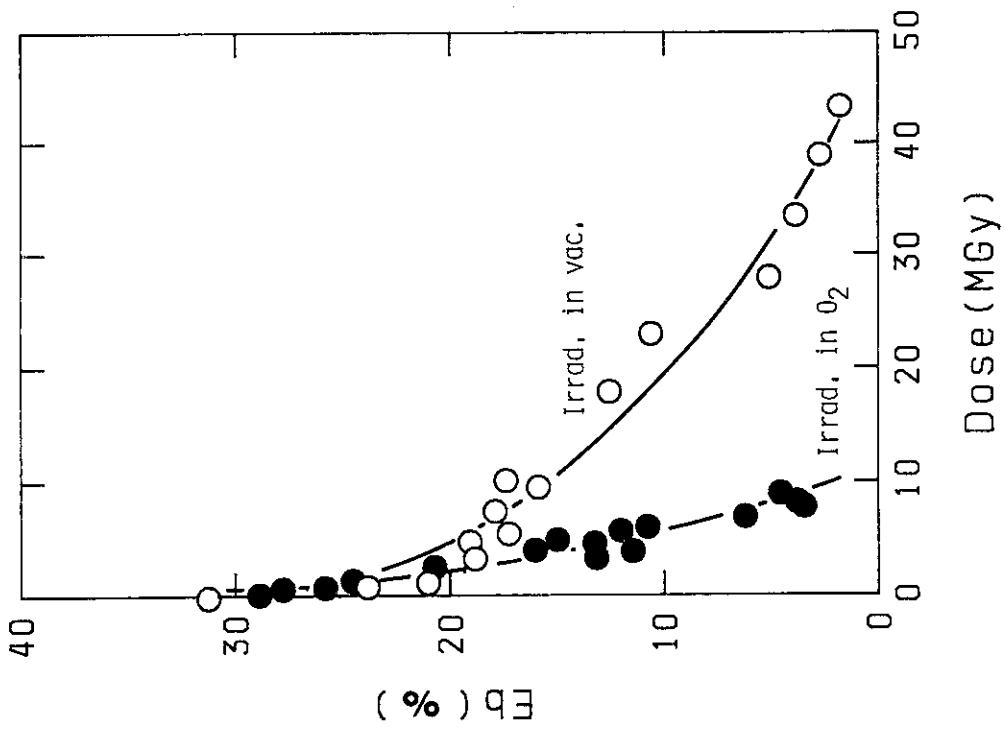


Fig. 4.6 Change of elongation at break (Eb) for PEN (0.025mm thickness) irradiated under vacuum and under pressure of oxygen

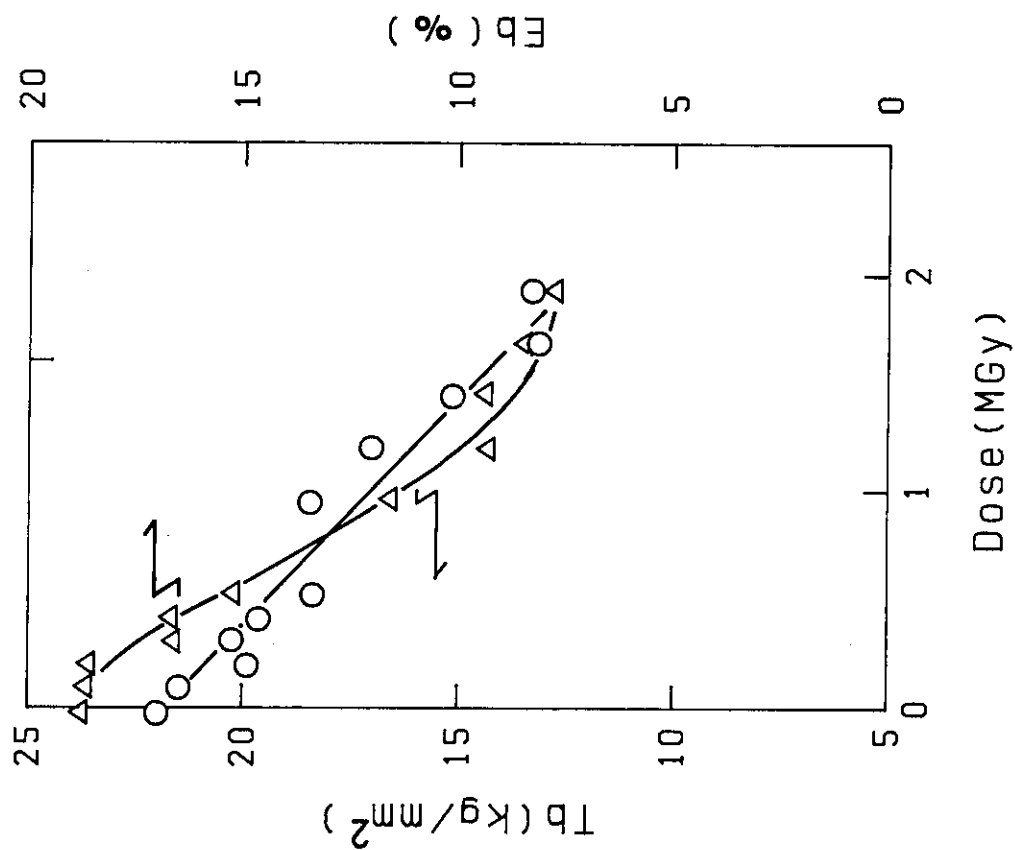


Fig. 4.9 Change of mechanical property for PET irradiated in air

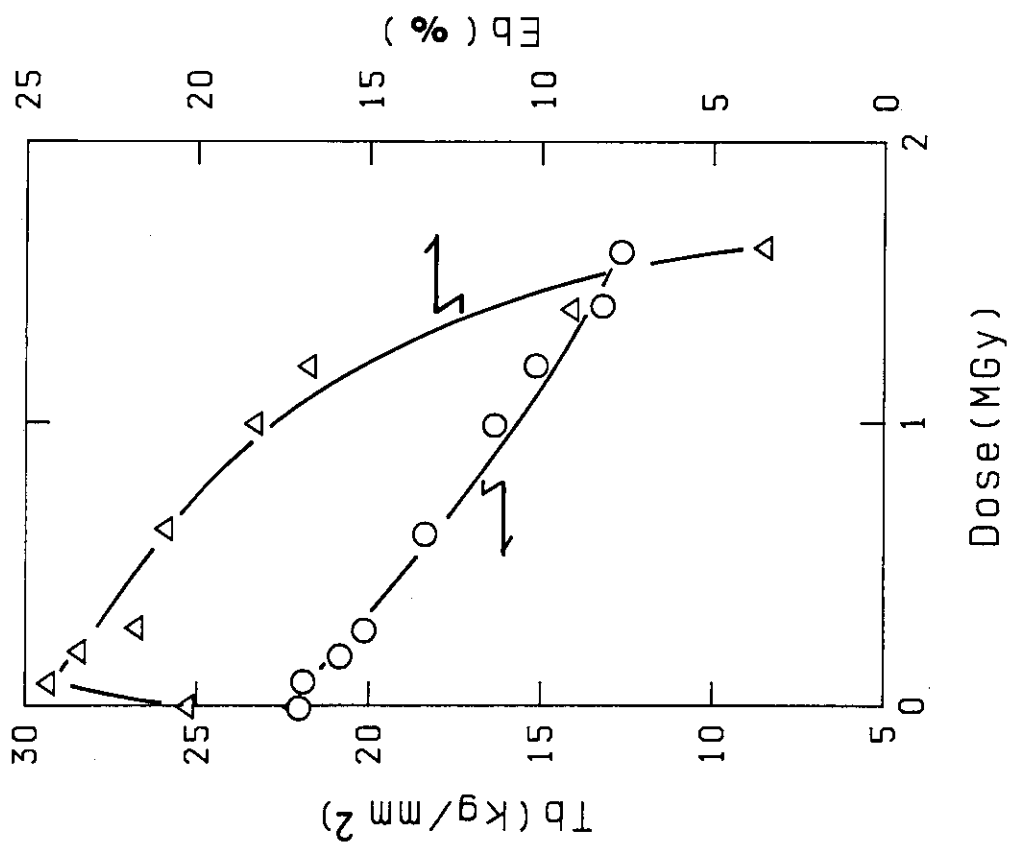


Fig. 4.8 Change of mechanical property for PET irradiated under pressure of oxygen at 2.1MPa (21kg/cm²)

5. 結 論

PE Nの γ 線照射による損傷・劣化をPE Tと比較しつつ、酸化条件および非酸化条件での照射を行って、種々の測定分析をした結果、PE NはPE Tに比べて著しく高い耐放射線性を示すことがわかり、その原因について考察した。

分解ガスの分析では、PE NとPE Tで発生ガスの量に差が現われたが、これはナフタレン環とベンゼン環の共鳴安定化エネルギーの違いに依存するものと考えられた。ナフタレン環の大きな共鳴安定化エネルギーは芳香環を結合しているエステル基（オキシカルボニル）まで広がっているために、放射線による分子結合の切断確率を小さくしていると推定された。

ゲル分率および溶液粘度の測定による高分子の分子鎖切断あるいは分子鎖間架橋の分析では、非酸化条件において、PE Nの場合には架橋反応が優先して起り、PE Tでは切断が優先することが明らかになった。この理由の一つはPE Nの集合状態、すなわち結晶構造、積層構造などの三次元的な分子鎖の配列が架橋反応を起し易くしているためと考えられるが、その架橋反応の場所については推測の域を出ない。

機械的特性の変化は以上に述べた二つの効果が相乗して、PE NはPE Tに比べて小さくなり、実用的な物性値である破断強度あるいは伸びから評価した耐放射線性は約6倍の大きな差となっている。一方、酸化条件での照射では、架橋反応が阻害されるためにPE Nの機械的特性の低下はより大きくなるものの、PE Tに比べれば耐放射線性は約3倍も高い値を示している。

PE NとPE Tは分子構造の点ではナフタレン環とベンゼン環の違いだけであるが、放射線照射に対しては大きな相違が生ずる原因は、以上のように解釈できた。

6. あ と が き

本研究は齊藤俊夫が原子力研究所に外来研究員として派遣されたときに行ったものである。研究に使用した試料は帝人(株)から提供を受けた。粘度の測定および熱的特性の測定は長野昭三郎、大前巖が分担した。本研究を進めるにあたり、当研究所の技術開発課および照射施設課の諸氏にお世話になったことを記し感謝する。

5. 結 論

PENの γ 線照射による損傷・劣化をPETと比較しつつ、酸化条件および非酸化条件での照射を行って、種々の測定分析をした結果、PENはPETに比べて著しく高い耐放射線性を示すことがわかり、その原因について考察した。

分解ガスの分析では、PENとPETで発生ガスの量に差が現われたが、これはナフタレン環とベンゼン環の共鳴安定化エネルギーの違いに依存するものと考えられた。ナフタレン環の大きな共鳴安定化エネルギーは芳香環を結合しているエステル基（オキシカルボニル）まで広がっているために、放射線による分子結合の切断確率を小さくしていると推定された。

ゲル分率および溶液粘度の測定による高分子の分子鎖切断あるいは分子鎖間架橋の分析では、非酸化条件において、PENの場合には架橋反応が優先して起り、PETでは切断が優先することが明らかになった。この理由の一つはPENの集合状態、すなわち結晶構造、積層構造などの三次元的な分子鎖の配列が架橋反応を起し易くしているためと考えられるが、その架橋反応の場所については推測の域を出ない。

機械的特性の変化は以上に述べた二つの効果が相乗して、PENはPETに比べて小さくなり、実用的な物性値である破断強度あるいは伸びから評価した耐放射線性は約6倍の大きな差となっている。一方、酸化条件での照射では、架橋反応が阻害されるためにPENの機械的特性の低下はより大きくなるものの、PETに比べれば耐放射線性は約3倍も高い値を示している。

PENとPETは分子構造の点ではナフタレン環とベンゼン環の違いだけであるが、放射線照射に対しては大きな相違が生ずる原因は、以上のように解釈できた。

6. あ と が き

本研究は齊藤俊夫が原子力研究所に外来研究員として派遣されたときに行ったものである。研究に使用した試料は帝人(株)から提供を受けた。粘度の測定および熱的特性の測定は長野昭三郎、大前巖が分担した。本研究を進めるにあたり、当研究所の技術開発課および照射施設課の諸氏にお世話になったことを記し感謝する。

文 献

- (1) H. Schonbacher, et al., Report CERN 79-03(1979), 79-04(1979), 82-10(1982)
- (2) 瀬口忠男, 日本複合材料学会誌 Vol. 15, No 2, 49 - 55 (1989)
- (3) T. Sasuga, N. Hayakawa, K. Yoshida, and M. Hagiwara, Polymer Vol. 26, 1039(1985)
- (4) T. Sasuga and M. Hagiwara, Polymer, Vol.26, 501(1985)
- (5) Chemical Engineering News, May 17, p36(1965)
- (6) 篠原健一, 柏原久二, 「放射線と高分子, 新物理学進歩シリーズ 10」
- (7) K. Arakawa, 槇書店 (1968)
- (8) Z. Mencik, Chemicky Prumysl, 17/42, 78(1967)
- (9) R.S. Rogowski and G.F. Pezdirtz, J. Polymer, Sci., A-2 9, 2111(1971)
- (10) T. Seguchi and Y. Yamamoto, JAERI 1299 (1986)
- (11) 瀬口忠男, 橋本昭司, 川上和市郎, 栗山将, JAERI-M 7315 (1977)