

JAERI-M

9671

酸素雰囲気下照射における
高分子材料の酸化領域

1981年9月

瀬口 忠男・荒川 和夫

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.

酸素雰囲気下照射における高分子材料の酸化領域

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

瀬口 忠男・荒川 和夫

(1981年8月20日受理)

低線量率の放射線の環境で使用される高分子絶縁材料の寿命を評価する加速試験法を見出すために、ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンの放射線酸化を研究した。各高分子のシートを加圧酸素下で照射し、酸化の起る領域を着色層の厚さの測定から求めた。またゲル分率の測定から酸化の領域を求めることができた。その結果、酸化の領域はシート表面からの深さで示すと、酸素圧の平方根に比例し、線量率の平方根に反比例することが明らかになった。その比例係数は $(2D \cdot S / \psi)^{1/2}$ で、Dは酸素の拡散係数、Sは溶解度係数、 ψ は放射線酸化によって消費される酸素量の係数である。加圧酸素下での γ 線照射は高線量率の場合でも酸化される領域が大きくなり、空气中で低線量率照射したときと等価の酸化領域を与えることが示された。空气中で低線量率の照射を長時間行う代わりに加圧酸素下高線量率の照射により照射時間を短縮することができることが結論づけられた。

Oxidation Region in Polymer Materials Irradiated
in Oxygen under Pressure

Tadao SEGUCHI and Kazuo ARAKAWA

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

(Received August 20, 1981)

In order to find out the method of accelerated aging test for insulating polymer materials which are used in the radiation field at low dose rate, the radiolytic oxidation for polyethylene and chlorinated polyethylene was investigated by irradiation in oxygen under pressure. The oxidation region in the polymer sheet was determined from the thickness of colored layer and also from the gel fraction. It was found that the oxidation region, the depth from the surface, is proportional to the square root of oxygen pressure and inversely proportional to the square root of dose rate. The constant was $(2DS/\psi)^{1/2}$, where D and S are the diffusion and solubility coefficients of oxygen into the polymer, respectively, and ψ the oxygen consumption factor by radiolytic oxidation. The γ -ray's irradiation in oxygen under pressure provides a thick oxidation layer even at higher dose rate, which is equivalent to the layer at a low dose rate irradiation in air.

It is concluded that the long time irradiation at low dose rate in air can be replaced by the short time irradiation at high dose rate in oxygen under pressure.

Keywords: Radiation Induced Oxidation, Polymer Materials, Accelerated Aging Test, Oxidation Region, Gel fraction, Colored Layer

目 次

| | |
|----------------------|----|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 実験方法 | 2 |
| 2.1 試 料 | 2 |
| 2.2 放射線照射 | 2 |
| 2.3 酸化領域の測定 | 2 |
| 2.4 酸素の拡散および溶解度係数の測定 | 2 |
| 2.5 酸素消費量の測定 | 3 |
| 3. 実験結果 | 3 |
| 3.1 塩素化ポリエチレンの酸化領域 | 3 |
| 3.2 ポリエチレンの酸化領域 | 4 |
| 3.3 酸素の拡散および溶解度係数 | 4 |
| 3.4 酸素の消費量 | 5 |
| 4. 考 察 | 5 |
| 5. 結 論 | 11 |
| 参考文献 | 11 |

Contents

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | Introduction | 1 |
| 2. | Experimental Methods | 2 |
| 2.1 | Sample | 2 |
| 2.2 | γ -ray irradiation | 2 |
| 2.3 | Measurements of oxidation layer | 2 |
| 2.4 | Measurements of diffusion and solubility coefficients of oxygen into polymers | 2 |
| 2.5 | Measurements of oxygen consumption | 3 |
| 3. | Results | 3 |
| 3.1 | Oxidation layer in chlorinated polyethylene | 3 |
| 3.2 | Oxidation layer in polyethylene | 4 |
| 3.3 | Diffusion and solubility coefficients of oxygen into polymers | 4 |
| 3.4 | Oxygen consumption | 5 |
| 4. | Discussion | 5 |
| 5. | Conclusion | 11 |
| | References | 11 |

1. 緒 言

電気絶縁材料としての有機高分子材料の耐放射線性は原子力発電所等の原子炉周辺で使用される電線・ケーブルの健全性の評価と不可分である。高分子材料は放射線による、化学的および物理的な損傷によってその材料特性が損なわれるが、これらの損傷は放射線が照射される環境によっても大きく異ってくる事が知られている。特に照射時の酸素の有無すなわち酸化を伴うか否かによって大きな影響を受け、一般に酸化が共存すると損傷が著るしくなる。

原子炉周辺で使用される電線ケーブルが受ける放射線は通常の原子炉運転時では 100 rad/h 以下の線量率であり、耐放射線性の試験に使用される線量率に比較すると、きわめて低いものである。このような条件での放射線損傷は劣化環境が空气中であれば、酸化劣化が避けられないものとなる。著者ら^(1, 2)は先の報告において、高分子のシートを酸素雰囲気中で γ 線照射したとき、放射線酸化は照射条件で大きく異なることを導いた。高分子のシートは必ずしも均一に酸化されるのではなく、シートの形状と物性、線量率、酸素の分圧に依存することを明らかにした。すなわち、 γ 線照射中の高分子のシート内の酸素濃度は、シート表面から内部に拡散で供給される量と、酸化によって内部で消費される量によって決まり、照射線量率が高くなると、供給量より消費量が大きくなり、シート内部の酸素濃度が零になる。十分に厚い高分子のシートを酸素圧 P [atm] の雰囲気中で γ 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] のところで零になる。数値計算により酸素濃度が零に近似できるところのシート表面からの厚さを L cal [cm] とすると

$$L_{cal} = \left(\frac{2D \cdot S \cdot P}{\phi \cdot I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

で示された⁽¹⁾。ここで I は γ 線の線量率、 ϕ は γ 線照射によって引き起こされる高分子の酸化で消費される酸素の量 [mol/g·rad]、D は高分子のシートへの酸素ガスの拡散係数 [cm²/sec]、S は同じく溶解度係数 [mol/g·atm] である。

高分子材料の試験片を空气中で照射すると、式(1)に示されるように高線量率では L cal が小さくなり、試料表面のみの酸化になるが、線量率が下がるにつれて L cal が大きくなり、ついには試料片全体が酸化されることが予測された。このように線量率によって酸化される領域が変化することが、線量率依存性の生ずる重要な原因の一つと考えられる。

低線量率の放射線環境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。このためには試験片を十分に薄くするか、あるいは線量率を極めて低くして、長時間照射しなければならない。しかしながら実用物性の測定を行なう試験片を照射する場合にはいずれの方法も実用的ではない。

著者らは物性測定用の試験片を線量率をさほど下げることなく、全体を酸化させる照射法として、加圧酸素下で試料を照射する方法を開発した。この方法は(1)式から予測できるものである。この酸素加圧法照射を具体的に実施するためには、酸素ガスの圧力、線量率と試料の厚

さとの関係を求めておかねばならない。

本報告では、シート状の高分子を加圧酸素下で照射したときの酸化領域を実験的に直接観測する方法を見出したので、その結果について述べる。この方法は酸化された領域とされない領域で着色に明瞭な差が現れ、両者を明確に区別できることを応用したものである。また間接的な方法としてゲル分率の測定を行ない、酸化された領域の大きさを求めた。これらの方法によって得られた値が(1)式から導かれた値と一致するか否か、すなわち(1)式の妥当性を検討した。このために必要な(1)式の酸素の高分子材料への拡散、溶解度係数、および放射線酸化によって消費される酸素量の測定を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

使用した高分子材料は低密度ポリエチレン(PE)および塩素化ポリエチレン(C1-PE)である。PEは電線・ケーブルの絶縁材として、またC1-PEはシース材として使用される。PEはUBE-C20で比重は0.919、Melt-Indexは1.0、結晶化度は約40%である。このPEに着色剤として、酸化防止剤の一種であるジフェニルフェニレンジアミン(DPPD)を1.0%添加し、ミキシングロールで混練した後、熱プレスで厚さ4mmのシートに成形した。C1-PEはエラスレン401Aで、塩素化率40wt%の非晶性高分子である。この試料には添加剤は入れず、市販品をそのまま熱プレスで厚さ1.6mmのシートに成形した。

2.2 放射線照射

放射線照射はCo-60 γ 線により室温で行った。シート状の試料から2~3cm平方の大きさに切り取った試験片を圧力容器に入れ、この中に空気および酸素ガスを充填し加圧した。PEの場合には空気で加圧し、C1-PEの場合には酸素ガスで加圧して、圧力を一定に保持した状態で γ 線を照射した。比較のために真空中の照射も行った。

2.3 酸化領域の測定

γ 線を照射後、試料を切断し、その断面の着色の変化を調べ、着色した領域を拡大鏡で測定した。さらにこの試料のゲル分率を測定し、ゲル化した領域としない領域を区別した。ゲル分率の測定には、溶媒としてキシレンを使用し、136 $^{\circ}$ ~138 $^{\circ}$ で約50時間保ち、可溶部(ゾル分)を抽出した。

2.4 酸素の拡散および溶解度係数の測定

さとの関係を求めておかねばならない。

本報告では、シート状の高分子を加圧酸素下で照射したときの酸化領域を実験的に直接観測する方法を見出したので、その結果について述べる。この方法は酸化された領域とされない領域で着色に明瞭な差が現れ、両者を明確に区別できることを応用したものである。また間接的な方法としてゲル分率の測定を行ない、酸化された領域の大きさを求めた。これらの方法によって得られた値が(1)式から導かれた値と一致するか否か、すなわち(1)式の妥当性を検討した。このために必要な(1)式の酸素の高分子材料への拡散、溶解度係数、および放射線酸化によって消費される酸素量の測定を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

使用した高分子材料は低密度ポリエチレン(PE)および塩素化ポリエチレン(C1-PE)である。PEは電線・ケーブルの絶縁材として、またC1-PEはシース材として使用される。PEはUBE-C20で比重は0.919、Melt-Indexは1.0、結晶化度は約40%である。このPEに着色剤として、酸化防止剤の一種であるジフェニルフェニレンジアミン(DPPD)を1.0%添加し、ミキシングロールで混練した後、熱プレスで厚さ4mmのシートに成形した。C1-PEはエラスレン401Aで、塩素化率40wt%の非晶性高分子である。この試料には添加剤は入れず、市販品をそのまま熱プレスで厚さ1.6mmのシートに成形した。

2.2 放射線照射

放射線照射はCo-60 γ 線により室温で行った。シート状の試料から2~3cm平方の大きさに切り取った試験片を圧力容器に入れ、この中に空気および酸素ガスを充填し加圧した。PEの場合には空気で加圧し、C1-PEの場合には酸素ガスで加圧して、圧力を一定に保持した状態で γ 線を照射した。比較のために真空中の照射も行った。

2.3 酸化領域の測定

γ 線を照射後、試料を切断し、その断面の着色の変化を調べ、着色した領域を拡大鏡で測定した。さらにこの試料のゲル分率を測定し、ゲル化した領域としない領域を区別した。ゲル分率の測定には、溶媒としてキシレンを使用し、136°~138°で約50時間保ち、可溶部(ゾル分)を抽出した。

2.4 酸素の拡散および溶解度係数の測定

シート状試料からの酸素ガスの脱着速度を測定して、拡散と溶解度係数を求めた。厚さ 1.0 mm 程度のシート状に成形した PE, C1-PE から幅約 20 mm, 長さ約 100 mm の大きさの試料を切り取った。この試料 4~5 枚を、圧力容器に入れ、酸素ガスを $5\sim 10\text{ kg/cm}^2$ 充填して、放置する。試料内の酸素濃度が溶解平衡に達したのち、試料を取り出し、酸素ガスの脱着速度を重量の変化および、脱着ガスの容量から測定した。

2.5 酸素消費量の測定

酸素雰囲気下の放射線照射によって、高分子が酸化されるとき酸素の消費量を測定した。試料全体が十分に酸化されるように、試料を粉末化して使用した。粉末状試料を照射容器に入れ、酸素ガスを充填し、照射した。照射前後の照射容器内の圧力、照射後のガス分析から求めた酸素の分圧、照射容器の容積および酸素圧の変化から酸素の消費量を求めた。

3. 実験結果

3.1 塩素化ポリエチレンの酸化領域

塩素化ポリエチレン (C1-PE) のシートは白色半透明であるが、これを真空中で照射すると着色し、線量の増加につれて茶色 ($\sim 20\text{ Mrad}$), 褐色 ($\sim 30\text{ Mrad}$), 黒褐色 ($\sim 50\text{ Mrad}$) と変化した。一方この試料を酸素雰囲気中で照射すると、半透明の黄土色になり、線量の増加とともに、透明度が増加した。すなわち照射によって酸化される部分とされない部分を明瞭に区別できることが判明した。そこである厚さをもつシート状試料を酸素加圧下で照射すると、シートの表面が半透明になり、内部が褐色に着色して、酸化される領域が判別できる。

Fig. 1 は厚さ 1.6 mm の C1-PE のシートを酸素圧 21 気圧 (大気圧における酸素分圧の 100 倍) 下において、 γ 線の線量率 $5.0 \times 10^5\text{ rad/h}$ で照射した後のシートの断面を示す。照射線量は (a), (b), (c) がそれぞれ 33, 44, 55 Mrad である。内部の黒い部分が褐色に着色したところで、この着色の程度は真空中で同じ線量の γ 線を照射した時と同じであった。両側の白い部分が半透明のところである。両者の境界は明瞭であるから、それぞれの領域の大きさ、すなわち層の厚さを精度よく求めることができる。半透明の白い層の厚さを線量の異なる試料について測定し、その値を Table 1 に示す。照射線量を 22 から 55 Mrad まで変化させても、層の厚さは、ほぼ同じである。

一方、C1-PE を真空中で γ 線照射すると、架橋が進行し、ゲル化する。ゲル分率は照射線量に対して Fig. 2 のように変化する。しかし酸化されて半透明になったところでは架橋は少なく、照射線量を増してもゲル化しない。Fig. 1 で示した試料の黒い部分では真空中照射と同じ架橋が起るとすれば、試料全体のゲル分率の測定から、酸化された層の厚さを求めることができる。ポリエチレンおよびエチレンプロピレンゴムについて、著者らはこのゲル分率の測定から酸化される領域を求めた⁽²⁾。C1-PE を酸素加圧下で照射したときのゲル分率、およ

シート状試料からの酸素ガスの脱着速度を測定して、拡散と溶解度係数を求めた。厚さ 1.0 mm 程度のシート状に成形した PE, C1-PE から幅約 20 mm, 長さ約 100 mm の大きさの試料を切り取った。この試料 4~5 枚を、圧力容器に入れ、酸素ガスを $5 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 充填して、放置する。試料内の酸素濃度が溶解平衡に達したのち、試料を取り出し、酸素ガスの脱着速度を重量の変化および、脱着ガスの容量から測定した。

2.5 酸素消費量の測定

酸素雰囲気下の放射線照射によって、高分子が酸化されるとき酸素の消費量を測定した。試料全体が十分に酸化されるように、試料を粉末化して使用した。粉末状試料を照射容器に入れ、酸素ガスを充填し、照射した。照射前後の照射容器内の圧力、照射後のガス分析から求めた酸素の分圧、照射容器の容積および酸素圧の変化から酸素の消費量を求めた。

3. 実験結果

3.1 塩素化ポリエチレンの酸化領域

塩素化ポリエチレン (C1-PE) のシートは白色半透明であるが、これを真空中で照射すると着色し、線量の増加につれて茶色 ($\sim 20 \text{ Mrad}$), 褐色 ($\sim 30 \text{ Mrad}$), 黒褐色 ($\sim 50 \text{ Mrad}$) と変化した。一方この試料を酸素雰囲気中で照射すると、半透明の黄土色になり、線量の増加とともに、透明度が増加した。すなわち照射によって酸化される部分とされない部分を明瞭に区別できることが判明した。そこである厚さをもつシート状試料を酸素加圧下で照射すると、シートの表面が半透明になり、内部が褐色に着色して、酸化される領域が判別できる。

Fig. 1 は厚さ 1.6 mm の C1-PE のシートを酸素圧 21 気圧 (大気圧における酸素分圧の 100 倍) 下において、 γ 線の線量率 $5.0 \times 10^5 \text{ rad/h}$ で照射した後のシートの断面を示す。照射線量は (a), (b), (c) がそれぞれ 33, 44, 55 Mrad である。内部の黒い部分が褐色に着色したところで、この着色の程度は真空中で同じ線量の γ 線を照射した時と同じであった。両側の白い部分が半透明のところである。両者の境界は明瞭であるから、それぞれの領域の大きさ、すなわち層の厚さを精度よく求めることができる。半透明の白い層の厚さを線量の異なる試料について測定し、その値を Table 1 に示す。照射線量を 22 から 55 Mrad まで変化させても、層の厚さは、ほぼ同じである。

一方、C1-PE を真空中で γ 線照射すると、架橋が進行し、ゲル化する。ゲル分率は照射線量に対して Fig. 2 のように変化する。しかし酸化されて半透明になったところでは架橋は少なく、照射線量を増してもゲル化しない。Fig. 1 で示した試料の黒い部分では真空中照射と同じ架橋が起るとすれば、試料全体のゲル分率の測定から、酸化された層の厚さを求めることができる。ポリエチレンおよびエチレンプロピレンゴムについて、著者らはこのゲル分率の測定から酸化される領域を求めた⁽²⁾。C1-PE を酸素加圧下で照射したときのゲル分率、およ

び Fig. 2 から得られる真空中照射時のゲル分率の測定結果を合せて Table 1 に示す。

真空中照射時のゲル分率を G_{vac} とし、酸素加圧下で同じ線量を照射したときのゲル分率を G_{obs} とすると、 G_{vac} と G_{obs} は次の関係式で表わされる。

$$G_{obs} = G_{vac} (1 - 2la) \quad (1)$$

ここで、 l はシートの厚さ、 la はシートの両側の酸化された層の厚さである。照射線量の異なる試料について G_{obs} と G_{vac} の値を (2) 式に代入すると la が求められる。これらの値を Table 1 に示す。照射線量が 22 Mrad 以外のところでは、この la と着色層から求めた酸化層の厚さとはよく一致している。

3.2 ポリエチレンの酸化領域

ポリエチレン (PE) は真空中あるいは加圧酸素下照射によって、色は変化しないが、添加剤として、DPPD を加えると照射によって着色する。その着色は酸化の有無によって著しく異ってくる。DPPD を添加した PE は照射しないときは、黄土色であるが、これを真空中で照射すると多少灰色を帯びる程度で目立った色の変化はない。ところが、酸化の起る条件で照射すると黒褐色に変化する。DPPD を添加した PE のシート (厚さ約 4 mm, 幅 22 mm) を空気中および空気加圧下で照射し、その断面の着色を調べた。種々の条件で照射した試料の断面の拡大像を Fig. 3 に示す。これらの 3 つの試料はどれもシートの外周は黒化しており、その内部は灰色になっている。この写真で黒く見える部分が黒褐色に着色しているところで、酸化されている領域である。それぞれの試料について、黒化している厚さは全周ほぼ均一であり、試料表面から一定の深さまで酸化されていることを示している。

照射条件と酸化層の厚さの関係を Table 2 に示すが、酸素の分圧を上げたとき、あるいは線量率を下げたとき、酸化層の厚さが増加することがわかる。

この試料のゲル分率の測定は、試料表面の黒褐色の部分と内部の灰色の部分を取り取って別々に行った。その結果、前者はゲル化していないが、後者は真空中照射時と同じゲル分率であった。

3.3 酸素の拡散および溶解度係数

塩素化ポリエチレン (Cl-PE), ポリエチレン (PE) および DPPD を添加したポリエチレン (PE+DPPD) の各シートについて、酸素ガスを 10 気圧充填して約 20 時間室温に放置し、溶解平衡に達した状態から大気圧および真空中に移したときの酸素の脱着速度および脱着量から求めた拡散係数 (D) および溶解度係数 (S) を Table 3 に示す。

Michael ら³⁾ は各種の PE について、酸素の透過速度から D と S を測定しているが、彼らの値と著者らの方法で求めた値はよく一致している。PE の D と S は結晶化度に依存し、結晶化速度が低いほど大きくなることが定量的に求められている³⁾。Cl-PE は結晶化度が低い³⁾が、 D , S ともに PE より小さな値を示している。このことはポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデ

ンなど塩素原子を含む高分子ではD, Sが小さくなるという結果⁴⁾と対応している。PEにDPPDを添加した系ではD, Sの値は添加剤の影響をほとんど受けていないといえる。

3.4 酸素の消費量

高分子の放射線酸化によって、費される酸素量をTable 3に示す。この測定値は γ 線の線量率が0.5 Mrad/hで、線量が10～50 Mradのときに得られた値である。酸素消費の単位は高分子試料1 g, 線量1 rad当りの酸素のモル数である。照射時の酸素圧を1気圧から15気圧まで変化させても酸素の消費量はほとんど変化しなかった。しかし、酸素消費量の線量率依存性は認められ、線量率が低いほど消費量が増大する。このことはすでに報告したが、消費量は線量率をIとすると $I^{-\frac{1}{2}}$ に比例する⁵⁾。Deckerら⁶⁾も酸素消費に対する線量率の効果を報告しているが、著者らの線量依存性よりも大きくなっている。

4. 考 察

塩素化ポリエチレンおよび着色剤を添加したポリエチレンのシートを酸素雰囲気中で照射したとき、酸化された領域とされない領域が存在し、それらの領域が明瞭に区別されることが示された。酸化された領域ではゲル化は起らないが、酸化されない領域では高分子鎖の架橋により真空中照射と同一のゲルを生成するために、ゲル分率の測定からも酸化の領域が求められることができる。両領域の境界がきわめて狭いことは着色の変化から明らかであるが、この着色から求められる酸化層の大きさと、ゲル分率から求められる酸化層(1a)の値がTable 1に示すようによく一致していることも、境界領域すなわち酸化とゲル化が共存して起っている領域が狭いことを示している。

高分子のシートを酸素雰囲気中で照射したとき、照射中のシートの内部における酸素濃度とその濃度分布はシート内への酸素の拡散と、放射線酸化で消費される酸素量の物質収支を計算することによって求められる。この計算の結果の詳細についてはすでに報告したが¹⁾、その計算式から導かれた、酸素が定常状態でシートの表面から浸透できる距離は近似的に(1)式で示されるものである。酸化は酸素が浸透する領域でのみ進行するから、(1)式に酸素の拡散係数D, 溶解度係数S, および酸化によって消費される酸素量の係数 ϕ を代入し、照射雰囲気の酸素の分圧P, と線量率Iを入れると酸化される領域の厚さlcalが求められることになる。

Cl-PEについて、Table 3中のD, S, および ϕ の値と照射時のPとIの値を(1)式に入れて求めたlcalをTable 1に示したが、この値は着色法で直接観測された値、およびゲル分率から導かれた値とよく一致している。またPE+DPPDについても同様の計算を行ってえたlcalをTable 2に示したが、これも着色法で観測された値とよく一致している。ただし、Table 2の空気7気圧の照射の場合に、計算値lcalが実測値より小さくなっているが、この原因は7気圧加圧の場合に、照射容器として肉厚が大きく重量のある容器を使用したために、容器内の温度が γ 線照射で上昇し試料の温度が室温より高くなったためである。そこで、

ンなど塩素原子を含む高分子ではD, Sが小さくなるという結果⁴⁾と対応している。PEにDPPDを添加した系ではD, Sの値は添加剤の影響をほとんど受けていないといえる。

3.4 酸素の消費量

高分子の放射線酸化によって、費される酸素量をTable 3に示す。この測定値は γ 線の線量率が0.5 Mrad/hで、線量が10～50 Mradのときに得られた値である。酸素消費の単位は高分子試料1 g, 線量1 rad当りの酸素のモル数である。照射時の酸素圧を1気圧から15気圧まで変化させても酸素の消費量はほとんど変化しなかった。しかし、酸素消費量の線量率依存性は認められ、線量率が低いほど消費量が増大する。このことはすでに報告したが、消費量は線量率をIとすると $I^{-\frac{1}{3}}$ に比例する⁵⁾。Deckerら⁶⁾も酸素消費に対する線量率の効果を報告しているが、著者らの線量依存性よりも大きくなっている。

4. 考 察

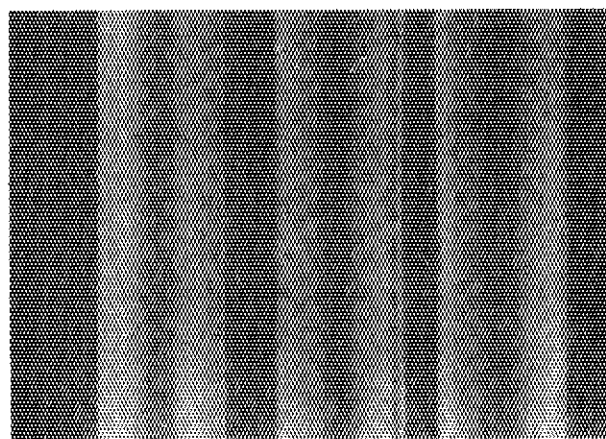
塩素化ポリエチレンおよび着色剤を添加したポリエチレンのシートを酸素雰囲気中で照射したとき、酸化された領域とされない領域が存在し、それらの領域が明瞭に区別されることが示された。酸化された領域ではゲル化は起らないが、酸化されない領域では高分子鎖の架橋により真空中照射と同一のゲルを生成するために、ゲル分率の測定からも酸化の領域が求めることができる。両領域の境界がきわめて狭いことは着色の変化から明らかであるが、この着色から求められる酸化層の大きさと、ゲル分率から求められる酸化層(1a)の値がTable 1に示すようによく一致していることも、境界領域すなわち酸化とゲル化が共存して起っている領域が狭いことを示している。

高分子のシートを酸素雰囲気中で照射したとき、照射中のシートの内部における酸素濃度とその濃度分布はシート内への酸素の拡散と、放射線酸化で消費される酸素量の物質収支を計算することによって求められる。この計算の結果の詳細についてはすでに報告したが¹⁾、その計算式から導かれた、酸素が定常状態でシートの表面から浸透できる距離は近似的に(1)式で示されるものである。酸化は酸素が浸透する領域でのみ進行するから、(1)式に酸素の拡散係数D, 溶解度係数S, および酸化によって消費される酸素量の係数 ϕ を代入し、照射雰囲気の酸素の分圧P, と線量率Iを入れると酸化される領域の厚さ1calが求められることになる。

C1-PEについて、Table 3中のD, S, および ϕ の値と照射時のPとIの値を(1)式に入れて求めた1calをTable 1に示したが、この値は着色法で直接観測された値、およびゲル分率から導かれた値とよく一致している。またPE+DPPDについても同様の計算を行ってえた1calをTable 2に示したが、これも着色法で観測された値とよく一致している。ただし、Table 2の空気7気圧の照射の場合に、計算値1calが実測値より小さくなっているが、この原因は7気圧加圧の場合に、照射容器として肉厚が大きく重量のある容器を使用したために、容器内の温度が γ 線照射で上昇し試料の温度が室温より高くなったためである。そこで、

40°CにおけるDとSの値を用いると、lcal は実測値により近い値になった。

酸素雰囲気中で照射された高分子のシートの酸化領域が計算で導かれる酸素の浸透する深さと一致することは、計算の方法、すなわち計算の前提条件が適当であることを示すものである。酸化される領域においては酸素の濃度がある一定量以上の条件では、酸化反応量は照射線量のみ依存し酸素の濃度にはほとんど依存しないことを意味している。このことをモデルで表すと、Fig. 4に示すように、シートの両側から深さ l_x の範囲では主として酸化が起り、内部の l_v の範囲では真空中照射と同じ架橋が進み酸化は全く起らない。両者の中間である l_m の範囲では酸化と架橋が共存しているが、この l_m は l_x および l_v に比較すると極わめて小さいものと考えられる。 l_x の範囲では酸素濃度は均一でなく¹⁾、表面から内部に向かって低下しているが、酸化によって消費される酸素量は酸素圧に依存しないという事実²⁾もFig. 4のモデルを支持するものである。計算から推定される l_m の大きさは0.02 mm以下である²⁾。



(a) (b) (c)

Fig.1 Microscopic photograph of the cross section of chlorinated polyethylene film irradiated in pressurized oxygen. Oxygen pressure 21 atm, dose rate 0.5 Mrad/h, film thickness 0.16 cm. Total dose; (a) 33 Mrads, (b) 44 Mrads, and (c) 55 Mrads.

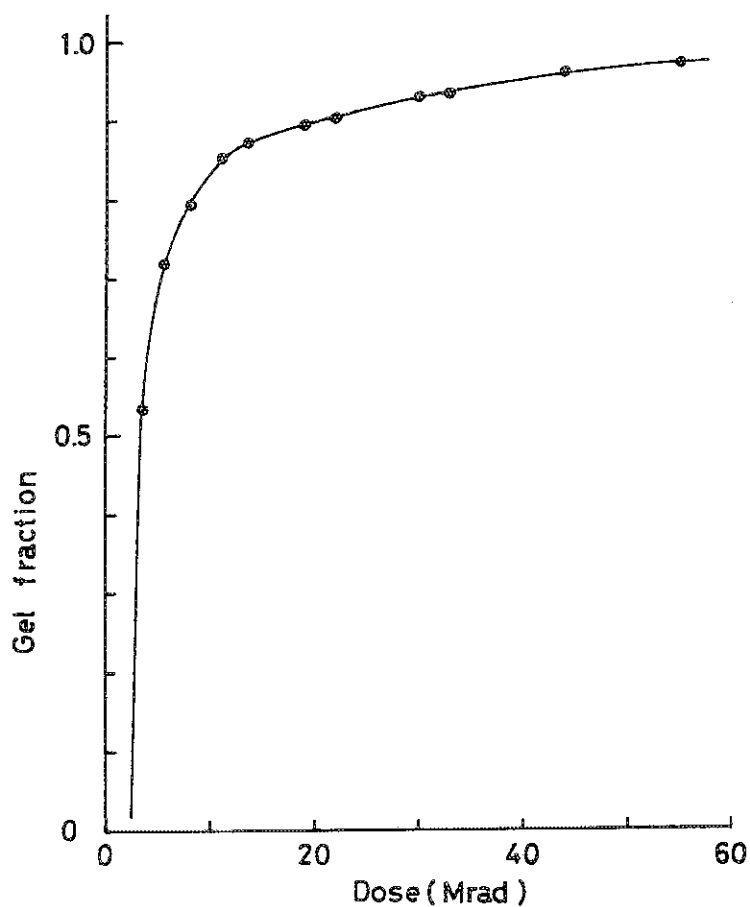


Fig.2 Gel fraction vs. dose for chlorinated polyethylene irradiated under vacuum at room temperature.

Table 1 Oxidation layer thickness of chlorinated polyethylene (Cl-PE) sheet irradiated in pressurized oxygen of 21 atm with a dose rate of 0.5 Mrad/h at room temperature.

| Dose [Mrad] | 22 | 33 | 44 | 55 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Film thickness [cm] | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| Oxidation layer thickness [cm] | 0.068 | 0.068 | 0.068 | 0.068 |
| Gel fraction | 0.092 | 0.141 | 0.150 | 0.154 |
| Gel fraction after irradiation under vacuum | 0.907 | 0.933 | 0.960 | 0.977 |
| l_a from eq. (2) [cm] | 0.072 | 0.068 | 0.067 | 0.067 |
| l_{cal} from eq. (1) [cm] | | 0.068 | | |

Table 2 Oxidation layer thickness of polyethylene sheet containing DPPD irradiated in air and pressurized air with different dose rates at room temperature.

| Pressure of air [atm] | Partial pressure of O ₂ [atm] | Dose rate [Mrad/h] | Oxidation layer [cm] | l_{cal} from eq. (1) [cm] |
|-----------------------|--|--------------------|----------------------|-----------------------------|
| 7 | 1.47 | 0.50 | 0.12 ^{*1} | 0.018 0.118 ^{**} |
| 1 | 0.21 | 0.30 | 0.040 ^{*2} | 0.039 |
| 1 | 0.21 | 1.0 | 0.025 ^{*1} | 0.022 |

*1, total dose 20 Mrads; *2, total dose 15 Mrads

** , value using D and S at 40°C

Table 3 Diffusion coefficient(D), solubility coefficient(S) of oxygen in polymer film at room temperature(22-23°C), and oxygen consumption factor(ψ) by irradiation.

| Polymer | D [cm^2/sec] | S [mol/g·atm] | ψ [mol/g·rad] |
|--------------|--------------------------------|----------------------|------------------------|
| Cl-PE | 7.8×10^{-8} | 1.9×10^{-6} | 9.6×10^{-12} |
| PE with DPPD | 5.6×10^{-7} | 2.2×10^{-6} | 4×10^{-12} |
| PE | 5.6×10^{-7} | 2.2×10^{-6} | 14.5×10^{-12} |
| PE at 40°C | 1.2×10^{-6} | 2.2×10^{-6} | ---- |

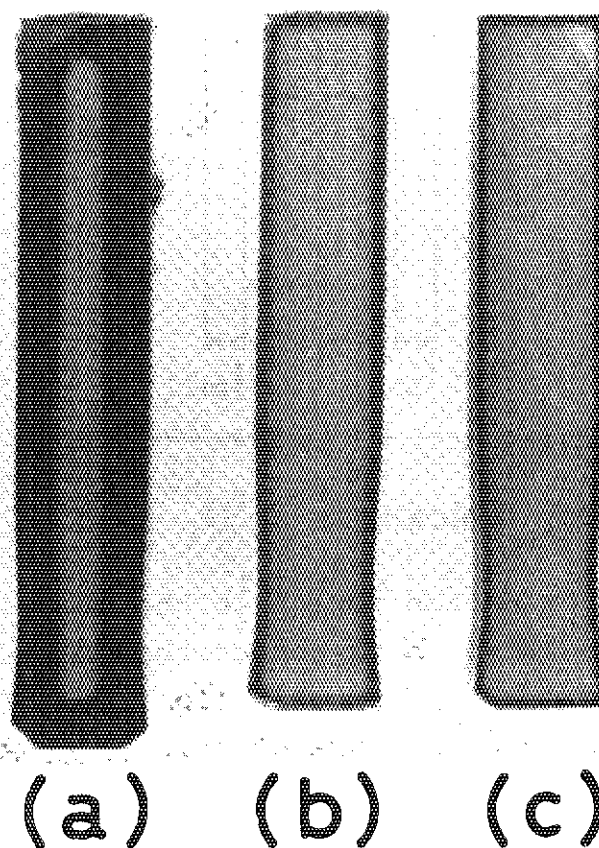


Fig.3 Microscopic photograph of the cross section of polyethylene film containing DPPD irradiated in air and in pressurized air. The film thickness is about 4 mm.

- (a) 7 atm air, dose rate 0.5Mrad/h, dose 20Mrads.
- (b) 1 atm air, dose rate 0.3Mrad/h, dose 15Mrads.
- (c) 1 atm air, dose rate 1.0Mrad/h, dose 20Mrads.

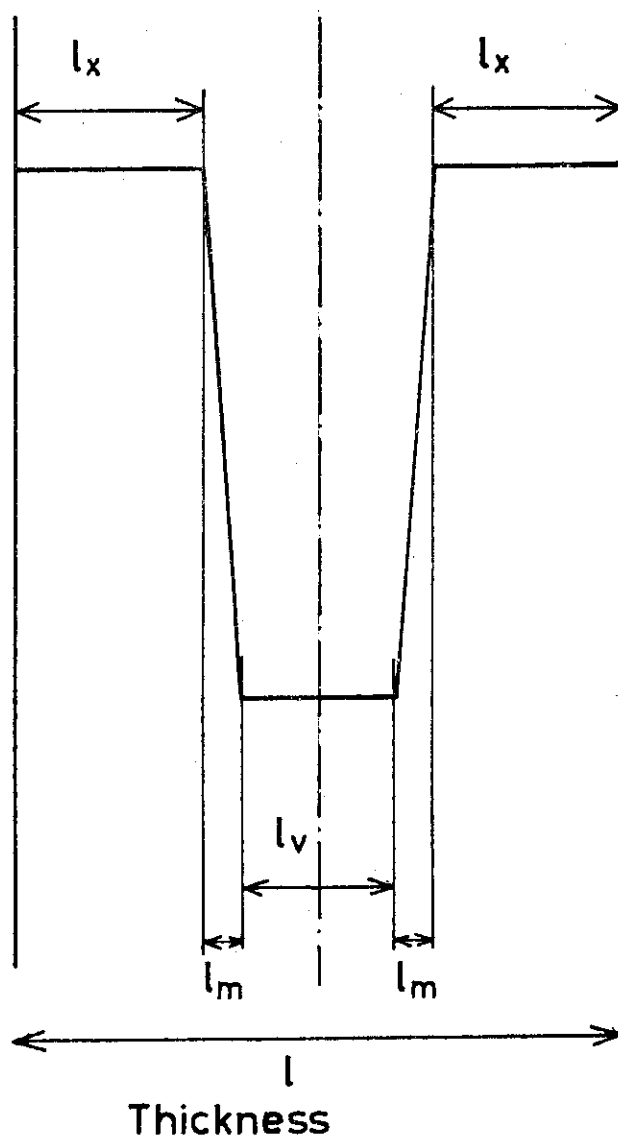


Fig.4 Model of oxidation region in the cross section of polymer film irradiated in oxygen atmosphere.

l_x Oxidation region, l_v Non-oxidation region(crosslinking),
 l_m Intermediate region(mixture of oxidation and crosslinking)

5. 結 論

高分子材料を酸素雰囲気中で放射線照射したとき、材料の形状や照射条件によって、酸化される領域と、されない領域が生じ、それらが明瞭に区別されることが着色の観測から直接測定できた。この酸化の領域はゲル分率の測定からも求められたが、これらの測定から得られた値は酸素が試料内に浸透できる領域の値と一致することが明らかにされた。放射線照射下で酸素が浸透できる領域は試料内への酸素の拡散と溶解度係数、放射線酸化による酸素消費の係数がわかれば計算によって求めることができる。

実用的高分子材料は多くの場合、各種の添加剤を含み初めから着色していたり、化学架橋されているためにゲル分率が高い値を示すために、本実験で行ったような着色の変化やゲル分率の測定は一般的に不可能である。このような場合でも(1)式を用いれば酸化される領域を求めることができる。(1)式の計算に使用する、 D 、 S 、および ϕ の測定はさほど困難なものではない。

本研究の結果、空気中で低線量率の照射を受ける高分子材料の劣化を試験する場合に、線量率を下げる代わりに加圧酸素ガスの雰囲気中で照射することによって、試料全体を酸化劣化させることが可能であることが示され、そのための照射条件が定量的に明らかにされた。空気中低線量率下での高分子材料の耐放射線性を評価する加速試験として、酸素加圧下照射は有効な方法と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 瀬口忠男, 橋本昭司, 川上和市郎, 栗山将, JAERI-M 7315 (1977)
- 2) Seguchi, T., Hashimoto, S., Arakawa, K., Hayakawa, N., and Kuriyama, I., *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 195 (1981)
- 3) Michaels, A. S. and Bixler, H. J., *J. Polym. Sci.*, 50, 393 (1961)
- 4) 仲川勤, 金属表面技術協会誌 20, 637 (1969)
- 5) Arakawa, K., Seguchi, T., Watanabe, Y., Hayakawa, N., Kuriyama, I., and Machi, S., *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.*, 19, 2123 (1981)
- 6) Decker, C., Mayo, F. R., and Richardson, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11, 2879 (1973)

5. 結 論

高分子材料を酸素雰囲気中で放射線照射したとき、材料の形状や照射条件によって、酸化される領域と、されない領域が生じ、それらが明瞭に区別されることが着色の観測から直接測定できた。この酸化の領域はゲル分率の測定からも求められたが、これらの測定から得られた値は酸素が試料内に浸透できる領域の値と一致することが明らかにされた。放射線照射下で酸素が浸透できる領域は試料内への酸素の拡散と溶解度係数、放射線酸化による酸素消費の係数がわかれば計算によって求めることができる。

実用的高分子材料は多くの場合、各種の添加剤を含み初めから着色していたり、化学架橋されているためにゲル分率が高い値を示すために、本実験で行ったような着色の変化やゲル分率の測定は一般的に不可能である。このような場合でも(1)式を用いれば酸化される領域を求めることができる。(1)式の計算に使用する、 D 、 S 、および ϕ の測定はさほど困難なものではない。

本研究の結果、空気中で低線量率の照射を受ける高分子材料の劣化を試験する場合に、線量率を下げる代わりに加圧酸素ガスの雰囲気中で照射することによって、試料全体を酸化劣化させることが可能であることが示され、そのための照射条件が定量的に明らかにされた。空気中低線量率下での高分子材料の耐放射線性を評価する加速試験として、酸素加圧下照射は有効な方法と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 瀬口忠男, 橋本昭司, 川上和市郎, 栗山将, JAERI-M 7315 (1977)
- 2) Seguchi. T., Hashimoto. S., Arakawa. K., Hayakawa. N., and Kuriyama. I., Radiat. Phys. Chem., 17, 195 (1981)
- 3) Michaels. A. S. and Bixler. H. J, J. Polym. Sci., 50, 393 (1961)
- 4) 仲川勤, 金属表面技術協会誌 20, 637 (1969)
- 5) Arakawa. K., Seguchi. T., Watanabe. Y., Hayakawa. N., Kuriyama. I., and Machi. S., J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed., 19, 2123 (1981)
- 6) Decker. C., Mayo. F. R., and Richardson. H., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 2879 (1973)