

JAERI-Tech  
2002-084



JP0250519



ポリエチレンの放射線分解ガス生成と  
線量計への応用

2002年11月

春山 保幸・須永 博美・荒川 和夫・瀬口 忠男

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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。  
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 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。

This report is issued irregularly.  
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

## ポリエチレンの放射線分解ガス生成と線量計への応用

日本原子力研究所高崎研究所放射線高度利用センター

春山 保幸・須永 博美・荒川 和夫・瀬口 忠男\*

(2002年9月11日 受理)

ポリエチレン(PE)の真空中放射線照射で生成されるガスは大部分(99%以上)が水素である。PEをガラス管等の容器に空気を十分に脱気して封入し、ガンマ線( $\gamma$ 線)照射を行うと、生成ガスは容器内に安定に蓄積される。その生成ガス量は、PEの種類によって若干異なるが、放射線の線量と発生ガス量は相関があり、その再現性が高い。生成ガス量は照射時の温度に依存するが、室温(25°C)から50°Cまではほぼ一定である。60°C前後から温度の上昇につれて増大し、200°Cでは室温に比べて50%増になる。

このPEの中で、超高分子量ポリエチレン(UHM-PE)は、発生ガス量の99.9%が水素であり、かつその発生量が最も大きい。UHM-PEの水素ガス生成量は、試料の形状(シート、フィルム、粉末)に依存せず、1kGyから数MGyの線量に対して基本的に同一である。線量が1-30kGyでは水素ガス生成量は線量に比例するが、それ以上では、比例関係からガス量が減少する方向にずれて、高線量では、飽和してくる。線量に対する水素ガス生成量の関係は、PEに生成される二重結合による放射線分解の保護効果のモデルで解析した。

UHM-PEは高温での熔融粘度が極めて高いので、高温での加工処理によって結晶化度などの形態変化が少なく、融点以上の高温で照射しても、形状が保持されるという特長がある。従って、一定重量に成形加工したUHM-PEは、高性能の線量計素子として利用できる。すでに工業生産されているUHM-PEチューブ(外径6mm, 内径4mm)を一定の長さ(長さ3cm)に切断した試料は、ほぼ一定の重量となるので、これをガラス管に封入したものは、数kGyから10MGy程度の極めて広い線量範囲で、水素ガス発生量が精度よく応答した。発生ガス量の測定法は、真空ラインと圧力計で構成された装置を使い、発生ガスの絶対量をモル数( $\mu\text{mol}$ )で計測する方法である。線量の精度は圧力計の精度に依存するが、例えば、MKSバロトロン圧力計(フルスケール100torr)を適用すると、1.0%以内の誤差で計測できる。この方法は、発生ガス量の絶対値(モル数)を測定するので、所定のUHM-PEを使用すると、校正のための線量比較を行わなくても、線量を計測できる。

Gas Evolution of Polyethylene by Radiolysis and the Application to Dosimeter

Yasuyuki HARUYAMA, Hiromi SUNAGA, Kazuo ARAKAWA and Tadao SEGUCHI \*

Advanced Radiation Technology Center  
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received September 11, 2002)

The major gas produced in polyethylene (PE) radiolysis under vacuum is hydrogen (more than 99%). The product gases from PE radiolysis, which are formed in a glass ampoule by gamma-rays ( $\gamma$ -rays) irradiation after evacuation, are stored stably in the ampoule. Although the yield of gases has a small difference among the types of PE, it is related closely to the absorbed dose of irradiation for respective PE and has high reproducibility. The yield depends also on the temperature during irradiation, and increases with the elevation of temperature above around 60°C, that is, 50% up at 200°C compared with at room temperature, however, the yield changes scarcely between room temperature and 50°C.

For ultra high molecular weight polyethylene (UHM-PE) among PE, the total gas yield is the highest and hydrogen content is 99.9%. The hydrogen yield is independent on the sample shape such as sheet, film, or powder in the dose range from 1kGy to several MGy. The yield is proportional to dose up to 30kGy, but deviates gradually from a linear relation at the higher dose, that is, tends to saturate. The relations between hydrogen yield and dose were analyzed by applying a model that the double bonds formed in PE by irradiation affect to protect the further radiolysis in PE.

UHM-PE has very high viscosity above the melting temperature, so the morphology is not so changed by the processing at high temperature and the sample shape is hold by irradiation above melting temperature. Therefore, the PE chips with a constant weight can be applied for the material of high quality dosimeter. For example, the commercial available UHM-PE tube (6-4mm out-in diameter) was applied for a dosimeter chip by cutting to 3cm length, which was observed to be high accuracy dosimeter in the wide dose range between kGy and 10MGy. The gas evolution can be determined by the measurement of gas pressure and volume of the container, and the absolute molar quantity ( $\mu$  mol) of gas from PE is obtained. The accuracy of dose depends on the pressure meter, for example, the dose accuracy is within 1.0% when a pressure meter of MKS

---

\*Scientific Consultant

baratoron (100 torr full scale) is applied. Since the absolute quantity of evolved gases in this method by using a registered UHM-PE, the dose can be determined without any other standard or reference dosimeter for calibration.

Keywords: Polyethylene, Gas Evolution, Hydrogen, Gamma Ray, Radiolysis, Dosimeter, UHMPE

---

This is a blank page.

## 目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
2.1 試料の種類と調整	1
2.2 照射と線量	1
2.3 測定装置と計測	2
3. 測定結果と解析	3
3.1 分解ガスの種類	3
3.2 発生ガス量	3
3.3 線量の依存性	4
3.4 照射温度依存性	4
4. 考察	5
4.1 分解ガス生成の反応機構	5
4.2 線量依存性のモデルと解析	5
4.3 温度依存性の機構	9
5. 線量計への応用	9
5.1 線量計としての特長	9
5.2 計測方法	10
6. まとめ	10
参考文献	12

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	1
2.1 Samples and the Preparation .....	1
2.2 Irradiation and Dose .....	1
2.3 Equipment and Measurement .....	2
3. Results and Analysis .....	3
3.1 Types of Gases from PE Radiolysis .....	3
3.2 Gas Yield .....	3
3.3 Dose Dependence .....	4
3.4 Effects of Irradiation Temperature .....	4
4. Discussion .....	5
4.1 Chemical Reaction Mechanisms for Gas Evolution .....	5
4.2 Model of Dose Dependency and the Analysis .....	5
4.3 Mechanisms of Temperature Dependence .....	9
5. Application to Dosimeter .....	9
5.1 Characteristics for Dosimeter .....	9
5.2 Method of Measurements .....	10
6. Conclusion .....	10
References .....	12



## 1. 緒言

高分子の放射線照射効果で、水素などの分解ガスが発生することは当初から研究され、よく知られているところである。ポリエチレンのようなポリオレフィン系の高分子を真空下で放射線照射した場合には、水素ガスが主要な成分であり、少量のメタン、エタン、プロパンなどの炭化水素と炭酸ガスや一酸化炭素が測定分析されていた<sup>(1-4)</sup>。これら分解ガスの生成量は放射線の線量にほぼ比例する関係にあり、その比例係数はG値(分子数/100eVの放射線吸収量)で表わされ、放射線化学反応の一つの指標としてとらえられてきた。

ポリエチレンからの水素分子のG値は約3と報告されている。しかし、個々の研究報告では、2~4の範囲にあり、その違いはポリエチレンの種類に依存する他に、分析したときの照射線量の範囲にも深く関係していると思われる。生成される水素は線量に比例するように見えるが、広い線量範囲で測定すると徐々に飽和する傾向があり、大きい線量域で測定すると小さな値になるということである。

一方、分解ガス生成量は放射線の照射環境にも大きく依存する。特に、照射時の温度の効果が大きく、高温では生成量が増大するとともに、分解ガスの組成も変わってくる<sup>(5)</sup>。また、液体窒素温度程度の低温で照射すると生成量は減少することが報告されている<sup>(6)</sup>。

以上のように、ポリオレフィンからの放射線照射分解ガスの概要は判明しているが、分解ガス生成量の線量依存性、照射温度効果の定量的な測定分析は不十分であると思われる。本研究では、ポリオレフィンからの水素生成量を検討し、その中から分子構造的に特長のある超高分子ポリエチレン選択し重点的に調べた。広い線量範囲の照射を行って、分解ガス生成の詳細なデータを取得し、照射による二重結合の生成と水素ガス発生量に関する新たな解析を試みた。また、この分解ガス量の測定を基本とする線量計への応用を検討した。放射線照射によって蓄積されたガス量を定量的に測定する簡便な装置を製作して、線量の範囲や測定の精度などの基礎的なデータを取得した。

なお、上記の内容は真空下で照射したときの効果である。酸素などの反応性物質が共存する照射では、酸化反応が起こり、放射線化学反応が基本的に異なるので、ここでは取り上げないことにする。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の種類と調整

ポリエチレンは低密度PE(LD-PE)を2種類と超高分子量PE(Hizex million®)を選択した。比較のために非晶性高分子のエチレンプロピレンゴム(EPR)と分子中に2重結合を多量に含むポリイソブレンゴム(PIR)を用いた。使用した試料の名称、製造者、形状、特性をTable 1に示す。

各試料を秤量した後、ガラス管に挿入し、真空ラインで脱気してガラス管を溶封した。ガラス管は測定分析の方法により、それぞれ異なる形状のものを用いた(Fig.1参照)。真空ラインの真空度は最高で $10^{-4}$ torrであった。脱気時間は測定目的と試料の形状で異なったが、室温の場合には数時間、加熱した状態(最大120°C)では約1時間とした。

### 2.2 照射と線量

放射線の照射はコバルト60ガンマ線( $^{60}\text{Co}\gamma$ 線)を用い、日本原子力研究所高崎研究所のコバルト棟第2、第3、第5照射室で行った。照射試料は照射台に取り付け、各照射室において、種々

の線量率を設定し所定時間照射した。線量率は電離箱<sup>(7)</sup>を基準線量計として、照射線量率を求めた。吸収線量 D(Gy) と照射線量 X(C(クーロン)/kg) は次式の関係にある。

$$D(\text{Gy}) = 33.97 \times [(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{m}} / (\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{Air}}] \times X$$

ここで、 $(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{m}}$  と  $(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{Air}}$  は物質と空気の質量エネルギー吸収係数で、空気の係数は  $0.03045\text{cm}^2/\text{g}$ 、ポリエチレン等の飽和炭化水素の係数は  $0.02661\text{cm}^2/\text{g}$  である。なお、旧単位であるレントゲン(R)と C/kg は  $1\text{R} = 2.58 \times 10^{-4}\text{C}/\text{kg}$  の関係にあり、ポリエチレン等の飽和炭化水素に対しては、100 R の照射線量が丁度 1.00 Gy の吸収線量に対応する。また、具体的には電離箱で校正したアラニン線量計<sup>(8)</sup>を用い、照射場の線量率を定めた。

吸収線量は吸収線量率に照射時間を積算して求めた。なお、高崎研究所のコバルト線源は水中に格納されており、線源上昇と下降の間に照射される線量は定常位置での照射時間に対して、25秒に相当することが実測されているので、照射時間の短い場合には、この寄与を加算した。

照射時の温度は、室温の場合は照射室の温度である。これは季節や冷暖房によって変動するが、最低温度で  $20^{\circ}\text{C}$ 、最高温度は  $30^{\circ}\text{C}$  である。高温照射の場合は、恒温槽を照射室に設置して、所定の温度 ( $50^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $150^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ ) に設定し、照射した。

## 2.3 測定装置と計測

### 2.3.1 ガス分析

放射線照射で発生したガスの分析はガスクロマトグラフで行った。Fig. 1 のガラス管 (a) を用いて、照射後に蓄積されたガスを直接、ガスクロマトグラフに導き、水素、メタン、エタン、一酸化炭素、二酸化炭素などの組成比を定量的に求めた。その装置と方法については他の文献に記載されている<sup>(9)</sup>。

### 2.3.2 ガス発生量の測定

ガラス管の中で試料から発生したガスの総量は、ガスの圧力と容器の容積を測定することにより求められる。ガラス管を既知の容積の容器に入れ、その容器内を真空に脱気してから、ガラス管を破ると、容器内にガスが満たされ所定の圧力を発生される。この圧力を測定するとガス量(モル数)が正確に算定され、当初のガラス管内に蓄積されたガス量を定量することができる。この原理を応用して試作したのが Fig. 2 の構造の装置である。ガラス管を入れ、試料室(真空下で破る容器)、真空計測センサー、真空ポンプ、真空バルブから構成されている。

測定は次のような手順で行う。

- ①試料室に照射したガラス管を挿入し、真空ポンプで脱気する。
- ②圧力計が零(ゼロ)になったことを確認して、真空ポンプと接続する真空バルブを閉じる。
- ③各真空バルブの開閉の状態を確認する。
- ④試料室の上部のブレーカー(電磁ハンマー)を作動させて、ガラス管を破る。
- ⑤圧力計で圧力を読みとる。
- ⑥圧力を計測した条件での系全体の容積を測定する。このとき、基準容積を基にする。
- ⑦圧力(P)と容積(V)、測定時の温度(T)から、ガスのモル数(n)を  $PV=nRT$  の関係式から算出する。

本研究では、圧力計に MKS バラトロン圧力計を使用した。この場合には、圧力計の内部の容

積に圧力依存性がある。最大圧 100 torr のセンサーでは、 $V(\text{cm}^3)=0.01 P(\text{torr})$ の相関が認められた。

### 3. 測定結果と解析

#### 3.1 分解ガスの種類

ポリエチレン(PE: 3種類)およびエチレンプロピレンゴム(EPR)に真空中で $\gamma$ 線を照射して生成する分解ガスの種類と量を Table 2 に示す。超高分子量の UHM-PE では、99.9%が水素分子( $\text{H}_2$ )であり、微量ガスはメタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、および一酸化炭素( $\text{CO}$ )と二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )である。 $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ は線量が大きくなるとそれらの量が相対的に低下するので、PEのマトリックスに吸着等で残存した酸素が反応した生成物であるといえる。照射温度が $120^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ と高い場合には、メタンなどの炭化水素が若干増加する。LD-PEとLLD-PEでは、水素が99%でメタン、エタン、プロパンなどの炭化水素が増大している。高温照射では、水素が93-94%となり、炭化水素の割合がさらに増大する。EPRでは、水素が約99%でメタンが1%弱で、残りは微量の炭化水素と酸化物である。

以上のように分解ガスの種類は、高分子の分子構造をよく反映しており、 $-\text{CH}_2-$ が直鎖状に結合したUHM-PEでは、水素ガスが99.9%を占めるのに対して、メチル基( $-\text{CH}_3$ )やエチル基( $-\text{C}_2\text{H}_5$ )を分子鎖の枝に結合しているLD-PEとLLD-PEでは、それらの量に対応してメタン、エタンなどの炭化水素が生成される。また、EPRでは、メチル基が分子鎖の枝に結合しているので、メタンが約1%を占めることになる。このEPRにおいては、主鎖の $-\text{CH}_2-$ が9個に $-\text{CH}_3$ が1個の割合で結合した分子構造であるので、水素とメタンガスの生成比が99:1という結果からみると、 $-\text{CH}_2-$ からの水素の離脱は、枝としてのメチル基の離脱に比べて見かけ上は10倍も大きいことになる。

#### 3.2 発生ガス量

ポリエチレンおよびエチレンプロピレンゴムからの分解ガスは、前節で述べたように大部分が水素ガスであり、また、それぞれにおいて微量ガスの組成比は線量に対してほとんど変化しないので、分解ガスの全量を測定することにした。

分解ガス生成量の測定結果を、UHM-PEについてはTable 3、LD-PEおよびLLD-PEについてはTable 4、EPRについてはTable 5に示す。照射時の温度、線量(線量率と時間)、試料の重量、測定時のガス圧力、発生ガス量など測定に使用したデータを記載した。線量が比較的大きく、分解ガスの圧力が高い場合には、圧力計のフルスケールが1000 torrのものを使用した。この場合の読み取り値は0.1 torrである。また、線量が小さいときには、10 torrフルスケールの圧力計を使用し、0.001 torrの値まで読み取ることができたが、少数点以下3桁目の値は、読み取り時間内に変動するので、2桁目までの値を測定した。上記以外の測定は100 torrフルスケールの圧力計を使用し、少数点以下2桁目までの値を読み取った。

放射線の線量率は2桁までの値を採用した、但し、例外的に3桁まで出したものもある。線量はこれに時間を積算したので、線量の有効数字は2桁である。従って、線量に対する発生ガス量の値( $\mu\text{mol/g} \cdot \text{kGy}$ )は3桁まで記載してあるが、精度は2桁となる。

室温より高い温度で照射した場合には、室温まで冷却し、分解ガス量は所定の室温で測定した。

### 3.3 線量の依存性

室温照射における分解ガス量と線量について、UHM-PE, LD-PE, LLD-PE, EPR を比較すると、Fig.3 となる。相対的な発生ガス量は、 $EPR > UHM-PE = LLD-PE > LD-PE$  の関係にあるが、LLD-PE と LD-PE の差は小さく 4%程度である。従来、水素の発生量は結晶化度に依存し、結晶化度が低下するにつれて発生量が増大するとの報告が多い。Fig.3 においても EPR, LLD-PE, LD-PE の関係はそのようになっているが、UHM-PE は結晶化度が他の PE より高いにも関わらず、LLD-PE に相当するガス発生量を示している。この理由については不明である。

線量に対する発生ガス量は線量が 50 kGy 以下では、比例関係にあるが、それを超えると発生ガス量が徐々に抑制されて、比例関係からずれてくる。この状況は、4種類の高分子に共通している。発生ガス量の高い UHM-PE について、広い線量範囲にわたるガス発生量を対数目盛でプロットしたのが Fig.4 である。30 kGy までは比例して増大し、50 kGy 以上では見かけ上、ある直線関係をもっているが、比例関係からはずれていることがわかる。

さらに、Fig.5 は UHM-PE について、試料形状の異なるもの、即ち、シート、粉末、チューブ状の試料からの発生ガスを線量に対してプロットし、比較したものである。500 kGy までは試料形状に差は認められないが、それを超えると、シート状試料からのガス量が粉末に比べて低下してくる。この原因は照射時の試料容器（ガラス管）の容積と発生ガス量に関係するものであり、大線量照射の場合に容器内の水素ガス圧が数気圧以上に達して、試料の内部に相当量のガスが溶解することになり、シート状試料では圧力測定時にその溶解した量が十分に計測されないためと考えられる。このことは Table 3 のデータで、試料の量が約 10 分の 1 に減らして照射した場合には、圧力が下がるため、測定値は大きくなっていることから、裏付けられる。

以上の事実から、UHM-PE は粉末、シート、あるいはチューブなど形状が変化しても、発生ガスの量にほとんど影響を与えないことは、加工によっても結晶化度などの特性変化が小さいためと考えられる。また、分解ガスの蓄積によって、照射容器内の水素ガス圧が上昇しても、その水素が逆反応で元の PE に付加反応する確率も極めて小さいことを意味している。

次に、前図 Fig.5 の線量に対する発生ガスの関係をより顕著に現すために、発生ガス量と線量との比率を線量の対数に対してプロットしたのが、Fig.6 である。この縦軸は所謂 G 値に相当する値である。なお、 $G=1$  は  $0.1036 \mu\text{mol/g/kGy}$  に対応しているので、Fig.6 の縦軸の値を 0.1036 の数字で割り算すると、G 値に換算できる。10 kGy 以下の線量では、縦軸の値がほぼ一定の  $0.470 \pm 0.005$  であるから、G 値は  $4.54 \pm 0.005$  となる。100 kGy 前後では G 値が 4.15 となり、1000 kGy 程度では、G 値は 3 前後となる。LD-PE では、この UHM-PE の G 値より 4%程度低い値になる。

### 3.4 照射温度依存性

照射時の温度を上げると、Table 3, 4, 5 に示すようにいずれの高分子についても、分解ガスの生成量は増大する。この温度依存性を定量化するために、温度毎に線量に対する分解ガス量（水素ガスとほぼ同等）を図にプロットして、室温での値と比較して算出した。その例として、Fig.7 に UHM-PE のシート状試料を示す。対数目盛で現した線量に対する生成量の関係は何れの温度においてもほぼ直線で近似でき、温度の上昇に伴い、平行移動する。この移動量から温度依存性を求めると、Fig.8 の関係が得られた。LD-PE, LLD-PE, EPR についても、ほぼ同一の温度依存性となった。

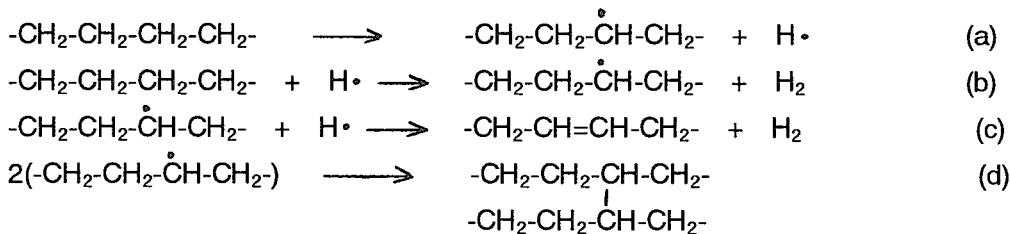
室温から 50°C までは、温度効果は認められず、60°C で 1-2%、80°C で 5%前後、100°C で 9%、120°C

で 20%、150°Cで 30%、200°Cで 50%程度の増加となっている。ポリエチレンでは結晶の融点である 120°C前後で、発生ガスに変動があると考えられる。しかし、本実験では明確な変化は現れていないのは、LD-PE と LLD-PE は元々結晶化度が低いこと、また、UHM-PE は結晶融点が高い温度範囲に分散しているためと思われる。

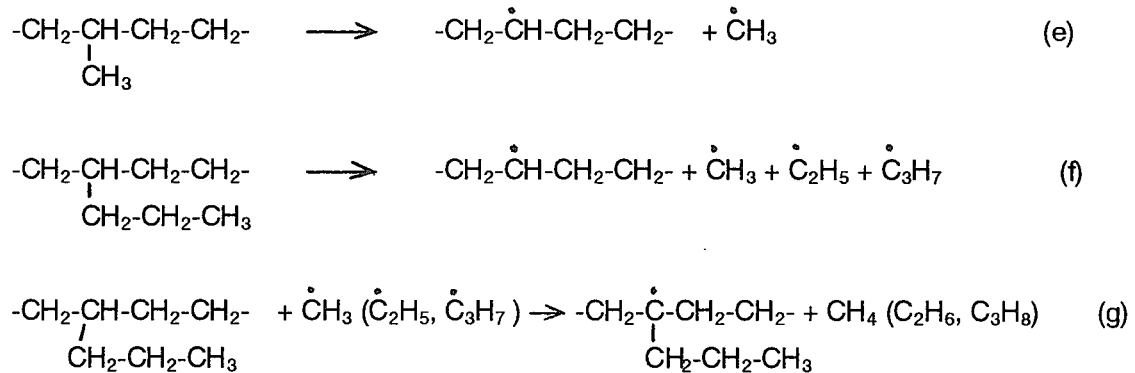
## 4. 考 察

### 4.1 分解ガス生成の反応機構

PE や EPR の炭化水素は、放射線照射で C-H の結合が解離して、水素原子と炭素のフリーラジカルが生成される (式(a))。水素原子は近辺の分子から水素を引き抜き、水素分子となって安定化される(式(b))。炭素のフリーラジカルは互いに結合して、分子間架橋になるか、隣り合った分子間で結合すると二重結合になって安定化する (式(c), (d))。



一方、分子鎖にメチル基、エチル基の短鎖分枝、或いは長鎖分枝を持つ EPR、LD-PE、LLD-PE では、末端部分の炭化水素が解離して、次のような反応を経由してメタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレンなどのガスを生成する。



超高分子量の UHM-PE は分枝が無く、分子末端も少ないので、Table 2 に示すように、水素ガスの割合が 99.9%を超えることになるが、分枝を持つ LD-PE、LLD-PE、EPR からはメタンやエタン、プロパンなどが生成されている。

酸素ガスが微量でも存在する場合には、フリーラジカルは酸素と優先的に反応し、その量に応じて主鎖の C-C 結合を切断し、同時に CO や CO<sub>2</sub> のガスを生成させることになる。

### 4.2 線量依存性のモデルと解析

分解ガスの生成量が線量の増大につれて徐々に低減してくる理由は何かについて、モデルを提案し、その解析を試みた。その主要なところはすでに報告したところであるが<sup>(10)</sup>、ここでは UHM-PE

からの水素生成量を対象にして、解析の方法を記載する。

一般論として、所定量の PE に放射線を照射して水素が発生すると、PE に残存する水素が減少するので、線量を増大するにつれて、発生する水素量が減少することになる。即ち、PE の水素の半分が脱離した PE からは、水素は半分しか発生しないはずである。反応速度式では、次のようになる。

$$d[H]/dD = k[H_{PE}] \quad (1)$$

ここで、 $d[H]/dD$  は線量当たりの水素発生量、 $[H_{PE}]$  は線量  $D$  のときの PE の水素含有量、 $k$  は定数で PE に水素が 1 単位(unit)含まれているときの放射線 ( $D$  Gy) による水素発生の確率である。未照射の PE 1g から照射初期に発生する水素の発生確率を  $A$  とすると、

$$d[H]/dD = A e^{-kD} \quad (2)$$

積算線量  $D_1$  を照射したときに発生する水素量  $[H]_1$  は、上式を積分して、(3)式となる。

$$[H]_1 = A (1 - e^{-kD_1}) / k \quad (3)$$

$D_1$  が十分に小さい範囲では、 $e^{-kD_1} = 1 - kD_1$  と近似できるので、(3)式から

$$[H]_1 = A D_1 \quad (4)$$

となる。即ち、積算線量が小さいときには、水素発生量は線量に比例することになり、その比例定数は所謂 G 値に相当し、Figs.5, 6 から、 $A = 4.70 \times 10^{-10} \text{ mol/g-PE} \cdot \text{Gy} = 9.475 \times 10^{-10} \text{ g/g-PE} \cdot \text{Gy}$  である。(1)式の定数  $k$  は PE に含まれる水素 1g 当たりの発生重量であり、ポリエチレン 1g 当たりの水素重量は、分子構造(-CH<sub>2</sub>-)の  $H_2/CH_2 = 2.016/(12.011+2.016) = 1/6.958$  の関係から、 $k = 6.958A = 65.93 \times 10^{-10}/\text{Gy}$  となる。

線量  $D_1$  が大きくなると、データから求められる水素の G 値 (1 に規格化した値:  $[H]_1/AD_1$ ) は、(3)式を変換して、(5)式が導かれる。

$$[H]_1/AD_1 = (1 - e^{-kD_1}) / (k D_1) \quad (5)$$

(1)式を適用すると、例えば未照射の PE 1g に、1 MGy 照射したときに発生する水素量は、(5)式に  $D_1 = 10^6 \text{ Gy}$ 、及び  $kD_1 = (65.9 \times 10^{-10}/\text{Gy}) \times 10^6 \text{ Gy} = 6.59 \times 10^{-3}$  を代入して、0.9967 の値が求められる。線量が小さい場合に比べて、0.0033 倍、即ち、0.33% 低下したに過ぎない。PE 1g 当たりの発生水素量は  $9.475 \times 10^{-4} \text{ g}$  であり、PE に含まれる水素の 0.66% となる。

(5)式を適用して、線量を 0.1 から 500 MGy まで変化させると、水素発生の規格化した G 値は、次表(a)のようになり、その関係は図で示すと Fig.9 となる。

表(a) (5)式から求めた UHM-PE からの水素発生量と線量の関係

D (kGy)	100	1000	2000	3000	5000	10000	20000
[H]/AD	0.9997	0.9967	0.9934	0.9902	0.9837	0.9678	0.9369
D (kGy)	30000	50000	100000	200000	300000	500000	
[H]/AD	0.9074	0.8519	0.7324	0.5556	0.4358	0.2922	

以上のような(5)式による水素の物質収支を基本とした解析では、線量が 3 MGy までは、[H]/AD が 0.99 以上であり、水素は線量にほぼ比例して生成することになる。

ところが、現実の測定においては、水素の発生量の減少は水素脱離の量が十分に小さい範囲の線量域で起こっている。次の表(b)は実測の水素発生量と線量の関係を示す。即ち、10kGy, 30kGy, 100kGy, 300kGy, 1000kGy, 3000kGy における [H]/AD の値を表示したが、前表(a)に比べると、極めて小さい値となっている。

表(b) UHM-PE からの実測された水素発生量と線量の関係

線量 $D_1$ (kGy) <sup>*1</sup>	< 10	30	100	300	1000	3000
[H]/AD <sub>1</sub> <sup>*2</sup>	1.00	0.97	0.93	0.81	0.68	0.51
相当線量 $D_2$ (kGy) <sup>*3</sup>	< 3000	7500	22000	65000	124000	230000
線量比率 ( $D_2/D_1$ )	> 300	250	220	217	124	77

\*1, \*2: Figs. 5, 6 のデータから読みとった値。

\*3: (5)式から計算で求めた [H]/AD<sub>1</sub><sup>\*2</sup> に相当する線量(表(a)および Fig. 9)。

水素発生の実測値は、表(b)の線量比率で示すように、PE に水素が十分存在していても放射線分解で水素がある程度減少すると、発生の確率が大幅に低下することを意味している。300kGy 以下の線量域においては、1分子の水素が離脱すると、あたかも 200-300 の水素分子が離脱したような挙動を示している。

分解で生成した水素ガスが元の PE と再結合するような反応、即ち、放射線化学反応機構の節で示した反応の逆反応が起こる確率はほとんど無いと考えられる。この証拠は実験結果のところで述べたとおり、照射時のガラス管内の水素圧力が著しく上昇しても、水素生成量に影響を与えないことである。

従って、この水素離脱の抑制は、照射された PE に起因すると考えられる。その原因は水素の離脱によって生成される二重結合にあり、これがあたかも安定剤のような挙動をしていると解釈した。その根拠の一つは、二重結合を多数含むポリイソプレン(PIS)は水素発生の確率が小さいことである。PIS は炭素 5 個に 1 個の二重結合を持つ非晶質の炭化水素高分子であるが、その発生量は Table 5 に示すように、PE の 14%程度である。

PE 中の水素発生の抑制効果は、水素の離脱で PE マトリックス中に二重結合が形成され、この二重結合がその周りに存在する多数の水素離脱を防護するというモデルである。

PE の二重結合の生成量は、水素が離脱分子数とある一定の関係にあるが、ここでは、水素 1 分子生成に対する二重結合の保護効果(離脱が抑制される水素分子数)を C 分子と仮定する。実測のデータから見積もると、C は 300kGy 以下の線量では、200-300 となる。

(2) 或いは (3) 式を変形して、

$$[H]/D = A(1 - e^{-CkD}) / (CkD) \quad (6)$$

が導かれる。もし、二重結合がその周りの水素の離脱を完全に防護するのであれば、全ての線量範囲で、同じ倍率で水素の生成を抑制するであろう。しかし、300、1000、3000 kGy と高線量になると、表 b の線量倍率が下がってくる。

これは PIS の場合にもおいても、PE の 14% の水素を生成することからわかるように、二重結合が生成されても、その周りでの水素の発生は起こるために、水素の抑制倍率が徐々に低減してくると解釈できる。

この二重結合の周りからの水素の発生確率を B と仮定する。これを PIS からの水素生成量を適用すると、B は A の 14% となる。この場合の式は、式(2)に式(6)を変形して付加し、

$$d[H]/dD = A e^{-CkD} + AB(1 - e^{-CkD}) e^{-BkD} \quad (7)$$

これを積分すると、

$$[H]/A = (1 - e^{-CkD})/Ck + (1 - e^{-BkD})/k - B(1 - e^{-(B+C)kD})/(B+C)k \quad (8)$$

が導かれる。A, B, C, k は定数であり、D が線量である。A, k は式(5)までと同じ定数である。B, C をパラメーターとして、式(8)の H と D の関係を計算し、実測の kGy から約 3,000 kGy までの線量に近似できる値を求めると、B=0.40, C=400 となる。この場合の関係図を Fig.9 に併せて示す。

このことは、1分子の水素が離脱すると、その 400分子の水素が安定化され、その部分の放射線に対する水素離脱の確率(反応性)は 0.40 (40%) になるということである。二重結合の生成量は水素分子発生量の 50% と仮定すると、1分子の二重結合はその周りの 800個の  $-CH_2-$  を安定化させるというモデルになる。この数は二重結合の中心から、半径 1.6nm の球の中に含まれる  $-CH_2-$  に相当する。この保護効果 40% は、おそらく一律ではなく、二重結合中心からの距離の関数になるであろうが、その保護効果として作用する平均的な距離になっていると考えることができる。なお、ポリイソプレン(PIS)の場合には、炭素原子 5個に一つの二重結合があるが、この構造から発生する水素の量は UHM-PE の 14% であり、ここで求めた値(B=0.40)は、PIS の約 3倍となる。

一方、EPR の放射線分解水素に関して、二重結合を持った分子を 2-5 wt% 共重合した EPR (1000炭素に 2-5個の二重結合)では、水素の発生量が元の EPR の 70%程度に低下するという実験事実<sup>(11)</sup>もあり、本モデルで求めた二重結合の水素離脱の抑制効果が 40% という値は、妥当なものであるといえる。

このモデルを図で表わすと、Fig.10 のようになる。一次の放射線(電子線)による二重結合生成はそのエネルギー付与効果(LET)から予測すると、電子線の飛跡に沿って 250nm の距離に分布するであろう。生成した二重結合はその周りの 800個の  $-CH_2-$  を安定化させ、次に来る放射線の感受性(水素離脱)を 40% に低減させることになる。

以上のように、放射線照射したときの PE からの水素ガス発生が飽和傾向を示すことは、二重結



合の生成によるその周辺の水素の分解抑制効果という機構で解析できる。

なお、論文(8)で発表されている水素ガスの量が、その後の検討で、絶対量について10%強の誤差が判明した。本レポートはそれを補正しているが、論文(10)では、低い値が使用されている。しかし、基本的な解析結果と二重結合による保護効果については、変更はない。

### 4.3 温度依存性の機構

分解ガス生成量は放射線による分子結合の解離反応の確率であり、その確率が照射温度でどのような影響を受けるかである。水素の生成量を見る限り、水素圧が上がっても、その圧力に関わりなく水素が生成されることから、解離した水素が高分子と再結合する確率は無視できるので、いわゆる逆反応は考慮する必要はなさそうである。

高分子においては、温度、即ち、熱は、分子の凝集エネルギーと共有結合のエネルギーに分けて考えることができよう。前者はガラス転移、結晶融解など相変化と温度との関係であり、分子の運動性に関わる温度効果である。放射線による解離は分子の運動性と密接に結びついており、ある程度の回転運動がなければ切断は起こらないと推定される。高分子の C-H は結晶内部でも、また、液体ヘリウムなどの極低温でも、回転運動をしており、切断が起こって水素ガスを発生させる。しかし、ガラス転移温度や結晶融点を境に、運動性が変化すると切断の確率も追従することになる。一方、温度が結晶融点を超えて上昇すると、共有結合力は弱められ、熱分解温度になると解離する。従って、このような温度領域に入ると、少ない放射線のエネルギーで解離するので、単位線量に対する分解の確率が上昇し、生成量が増大することになる。

本実験の温度依存性は、120°C程度までは、分子運動性が寄与し、それ以上の温度になると、共有結合力の寄与が支配的になっているものと推定される。

## 5. 線量計への応用

### 5.1 線量計としての特長

UHM-PE は放射線による分解ガスのうち水素の割合が高く(99.9%を越える)、線量に対する水素ガス生成量が極めて再現性のよい関係にある。その相関関係は、放射線化学的な解析によっても裏付けられた。また、この PE は熱履歴によって、ポリマーとしての形態 (Morphology) 変化が小さいので、種々の形状に高温で成形加工しても、放射線照射による水素発生量が一定の関係に保持されること、安定剤などの添加剤を必要としない素材であり、品質が安定していること、さらに、本素材は工業製品であり、今後とも長期にわたり供給される。以上の諸条件は、線量素子としての要件を備えた素材であることを示している。

この素材の線量計としての特長は、次の事項として列挙できる。

- (1)放射線照射後、生成された水素ガスは安定であり、ガラス管などに封入されている限り、温度などの環境が変動しても長期間にわたり変化しない。
- (2)生成ガス量の絶対値を測定する方法であり、線量の絶対測定となる。即ち、標準線量との比較なしで、線量が測定できる。
- (3)線量範囲が 1kGy 程度から数 MGy と広い。
- (4)素子の価格、測定装置の価格が比較的安価である。
- (5)照射時の温度の影響は小さく、室温から 50°C までは、同一と見なせること、また、100°C 程度

の高温になっても、数%の変動である。

以上の要件と特長は、現在使用されている各種の線量計と比較して、優れたものと言える。

## 5.2 計測方法

具体的な線量計の計測方法は次の手順で行われる。

(1) UHM-PE 線量計素子としては、1 g以下の量で重量が同じものが望ましい。その例として、本研究で使用したチューブは工業製品として販売されているものであり、これを一定の長さ(30mm程度)に切断したもの(0.43g)が実用的な素子として利用できる。但し、このチューブは成形加工に際に滑剤としてのステアリン酸が若干量付着しているため、シクロヘキサンなどの有機溶媒で加熱して洗浄することが望ましい。また、正確な重量の素子を準備するためには、素子を研削して秤量することにより、 $0.4300 \pm 0.0005$  g 程度には比較的容易に調整できる。

(2) ガラス管などの密封容器に素子を真空にして封入することが必要条件である。真空度は  $10^{-3}$  torr 以下が望ましく、比較的短時間の封入する場合には、ガラス管ごと加熱した状態で真空引きするとのがよい。120°Cまでの加熱では、チューブの変形も無く、1時間以内の真空引きで封入できる。

(3) 放射線照射後に、密封容器内に蓄積された発生ガス量を計測する。測定器の容積と圧力を計測するとするとガス量の絶対量(モル数)が求められる。水素ガスが全体の99.9%であるため、発生ガス量を水素量と見なすことができる。圧力とは異なる方法で水素濃度を定量しても、発生水素量が計測できる。

本線量計の測定精度は計測器の精度に依存する。特に、圧力を高精度で測定することが重要である。容積は標準となる既知の容積のものを測定装置に接続させておけば、 $P_1V_1=P_2V_2$  の関係から容易に求められる。その精度は圧力計の精度で決められる。

現状で取り扱いが容易で、信頼性の高い圧力計はMKS バラトロンである。フルスケール100 torrの計測センサーを1個使用することにより、0.01 torr までを読みとることができる。但し、1.0%以内の精度で測定するためには、測定時の圧力は1 torr 以上が必要である。測定装置の容積を40 cm<sup>3</sup>程度にして、線量素子の重量が1 gの条件では、5 kGy 以上で1 torr 以上の測定が可能となる。1 kGy 程度まで精度よく測定するためには、装置の容積を小さくし、素子の重量を増やすことで達成できる。一方、線量の大きな計測のためには、素子の重量を減らすことと、装置の容積を増やすことである。

水素発生量から線量を求める場合には、線量が30kGy以下の線量域においては、発生ガス量が線量に比例する関係式を利用できる。30kGyから数MGyの線量域においては、Fig.4に示すように、 $[H_2] = A D^{0.1}$  のような関係式を使うことができる。このようにして求めた線量は Fig.6 に示す、ガス生成量/線量( $\mu\text{mol/g}\cdot\text{kGy}$ )と線量の関係でチェックして、正しい値を求めることができる。

この測定方法での最大の課題は、PE素子をガラス容器などの真空中に封入することにある。10 kGy以下の線量を精度よく測定するためには、 $10^{-4}$  torr 以下の圧力で封入する必要がある。10 kGy以上の線量計測では、室温で $10^{-3}$  torrの脱気封入でも1%以内の精度が得られる。

## 6. まとめ

高分子の放射線照射効果において、生成物の線量依存性を解明することが基礎的な課題であった。一方、精度が高く使いやすい化学線量計の開拓として、高分子からの分解ガス量を計測する方法が検討され、そのための基礎データを取得する必要がある。このため、ポリエチレンなど

の高分子に $\gamma$ 線を照射したときの分解ガス生成量を正確に測定することにした。約 1kGy から数 MGy までの広い線量範囲で照射し、分解ガス量を系統的に測定分析した。ガスの測定分析はガスクロマトグラフを利用するのが常套手段であったが、より簡便に且つ正確にガス量を計測するため、高性能の圧力計を応用した測定装置を試作した。

検討した3種のポリエチレンとエチレンプロピレンゴムの中から、超高分子量ポリエチレン(UHM-PE)が、発生ガス量が多いとともに、水素の成分が極めて高いことを見出した。これに焦点を絞り、線量依存性、温度依存性、形状効果などの種々の測定を行った。

放射線化学的な観点からは、線量の増大につれて反応性が低減する原因が二重結合の生成に起因するという仮定のもとに、水素発生の機構(Dynamics)を解析し、測定結果を定量的に説明できる結果を得た。

一方、線量計としての応用については、UHM-PE が素子材料は、1kGy から数 MGy までの広い線量範囲で水素生成量の再現性がよく、新たな高性能線量計として利用できることが判った。特に、数 kGy から 30 kGy までは水素生成量は線量に比例しており、1%以内の高精度で測定が可能である。30kGy 以上では、徐々に飽和する傾向が認められるが、数 MGy までは一定の関係式に当てはまり、1%程度の精度が保障できるという結論を得た。

本研究は検討の開始から8年を要したが、PEの放射線分解ガス生成の基本的なデータが蓄積され、その化学反応機構について定量的な取り扱いができるまでになった。この知見が高分子の放射線加工処理の基盤的な構築に役立てば幸いである。また、この方法を活用した新たな線量計が利用・展開されることを期待しているところである。

## 参考文献

- (1) Manderkern L., "The radiation Chemistry of Macromolecules, Vol. I" edited by Dole M., (1972) Academic Press, New York.
- (2) Foldiak G., (Ed.), "Radiation Chemistry of Hydrocarbons", (1981) Elsevier, New York.
- (3) Unger G., (1981) J.Materi.Sci., Vol.16, 2635.
- (4) Seguchi T., Hayakawa N., Tamura N., Hayashi N., Katsumura Y., and Tabata Y., "Radiation effects of paraffins as polymer model compounds. I, II, III", Radiat.Phys.Chem., (1988) Vol.32, 753, (1989) Vol.33, 119, (1990) Vol.36, 259.
- (5) Wu Chozhong, Katsumura Y., Kudoh H., Moriã Y., Seguchi T., "Temperature dependence of radiation effects in polyethylene: crosslinking and gas evolution", J.Polym.Sci., A, Polym.Chem., V.37, (1999) 1541-1549.
- (6) Kudoh H., Kasai N., Sasuga T., Seguchi T., "Low temperature gammaray irradiation effects on polymer materials (4): gas analysis of GFRP and CFRP", Radiat.Phys.Chem., V.48, (1996) 1541-1548.
- (7) Tanaka R., Kaneko H., Tamura N., Katoh K., Moriuchi Y., "Standard measurement of processing level gamma ray dose rates with a parallel-plate ionization chamber", Proceedings of an international symposium on highdose dosimetry (IAEA, Vienna, Oct812, 1984), STI/PUB/671 (IAEA, Vienna, 1985), p.203-220.  
小島拓治、橘宏行、羽田徳之、金子広久、春山保幸、田中隆一、「放射線加工レベル 60Co  $\gamma$  線高線量率校正用電離箱システム」、Radioisotopes, Vol.50, 291-300 (2001)
- (8) 日本工業規格(JIS)、アラニン線量計測装置(JIS Z 4571)、(2001)
- (9) Arakawa K., Seguchi T., Watanabe Y., and Hayakawa N., "Radiation-Induced Oxidation of Polyethylene, EthyleneButene Copolymer, and EthylenePropylene Copolymer", J.Polym.Sci., Poly.Chem,Ed., Vol.20,(1982) 2681-2692.
- (10) Seguchi T., "Mechanisms and kinetics of hydrogen yield from polymers by irradiation", Nucl.Inst.Method.B, 185 (2001), 43-49.
- (11) 荒川和夫、博士論文「高分子の放射線酸化に関する研究」 pp.46-49 (1989 年)

Table 1. Characteristics of polymers

Polymer Code	Name and Supplier	Characteristics				
		Code name	Sample shape	Size	Density*2	Other comments*2
UHM-PE Ultra high molecular weight polyethylene	Hizex million  Linear high molecular weight PE more than million and no branch  Mitsui chemical Co.ltd.	145M	sheet	1.4 mm thick	0.941	Mn: 1.15 million
		145M	powder	0.10-0.15mm diameter	0.941	Mn: 1.15 million Average diameter : 155
		240S	film	0.13 mm thick	0.938	Mn: 2.0 million
		240M	tube*1	6.0 mm /4.0 mm Outer/Inner diameter	0.934	Mn: 2.4 million
LD-PE Low density polyethylene	Long branched polyethylene  Ube Industry Ltd.	UBE-C520N	sheet	1 mm	0.922	MI: 1.0
LLD-PE Linear low density polyethylene	Short branched polyethylene  Mitsubishi chemical Co.Ltd.	X-138	sheet	1 mm	0.918	
EPR Ethylene-propylene copolymer (rubber)	Ethylene/Propylene: 70/30 (mol)  Japan synthesis rubber (JSR)	EP07P	sheet	1 mm	0.86	
PIS Poly-isoprene	$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2)_n-$		sheet	1 mm	0.913	Containing double bond

Stabilizers or additives are not mixed after the receive from suppliers.

\*1: The tube was processed at Sakushin kogyo Co.Ltd. The lubricant on the surface of the tube for processing was removed by cyclohexane at the boiling temperature for 3 hours and dried.

\*2: Catalogue data

Table 2 Component gas in evolved gases from polymer by gamma-rays irradiation under vacuum at various temperatures

Sample Polymer	Code	Irradiation condition			Total Gas Yield		Component gas						
		Temp (°C)	Dose kGy	D. rate kGy/h	time h	Torr	$\mu$ mol/g	H2 %	CH4 %	C2H6 %	CO %	CO2 %	Others *1 %
UHM-PE	Hizex Million 145M	RT	800	10	80	49.1	256	99.91	0.014	0.024	0.026	0.033	0.001
			2500	10	250	99.6	625	99.93	0.028	0.019	0.018	0.009	0.001
	120	163	1.7	96	13.1	82	99.7	0.19				0.11 *2	
								99.7	0.21				0.09 *2
	150	163	1.7	96	9.6	85	99.6	0.23				0.17 *2	
								99.6	0.26				0.14 *2
LD-PE	UBE C-520N	RT	100	10	10	16.4	38.5	99.14	0.21	0.22	0.03	0.01	0.39
		120	163	1.7	96	8.7	73	93.7	0.52	3.25			2.5 *3
						6.6	72	93.4	0.53	3.61			2.5 *3
LLD-PE	Mitsubishi- chemical X-138	150	163	1.7	96	8.8	78	93.5	0.48	2.52			3.5 *3
						7.2	77	93.5	0.52	2.53			3.5 *3
		RT											
EPR	JSR EP07P	120	163	1.7	96	7	77	94.1	0.52	2.99			2.5 *3
						8.4	78	93.8	0.48	3.17			2.6 *3
		150	163	1.7	96	7.8	73	93.7	0.49	2.34			3.5 *3
						8	74	93.6	0.49	2.43			3.5 *3
		RT	800	10	80	105	304	98.83	0.96	0.07	0.056	0.035	0.05
			2500	10	250	267	850	98.85	0.99	0.11	0.034	0.003	0.01

\*1: C2H4, C3H8, C3H6, C4 compounds

\*2: C2H6, CO, CO2 including

\*3: CO, CO2 including

Table 3. Gas evolution from polyethylene (Ultra high molecular weight polyethylene: UHM-PE) by gamma rays irradiation under vacuum at room temperature (RT) and at elevated temperatures.

Polymer	Sample Code name	Irradiation condition of CO-60 $\gamma$ -ray		Sample weight #1 [g]	Pressure #1 [torr]	Gas yield accumulated in vessel		Comments			
		Temp [°C]	Dose [kGy]			Dose rate [kGy/h]	time [h]		[ $\mu$ mol]	[ $\mu$ mol/g.kGy]	
UHM-PE	Hizex million 145M #2 1.4mm sheet	RT	105	5.0	21	19.6	83.2	43.6	0.415	RT: 25-30°C	
			320		64	48.3	212	123		0.385	
			552		110.5	78.5	339	196		0.345	
			1030		206	136.2	585	320		0.311	
			1000	10.0	100	37.3	155	312		0.312	
			3000		300	72.0	307	723		0.241	
			5000		500	97.6	417	1050		0.211	
			RT		24	8.7	39.9	46.8		0.414	RT: 30-40°C in thermostat
					48	16.4	77.9	88.6		0.392	
				116	35.6	166	192		0.352		
				213	58.9	275	313		0.313		
		50	4.7	48.3	8.7	38.7	88.7		0.391		
				234	30.7	135	337		0.306		
		80	4.7	48.3	10.4	46.4	93.5		0.411		
				145	25.9	116	248		0.362		
				234	41.6	183	373		0.337		
		100	4.7	186	36.4	147	332		0.379		
				186	35.2	143	326		0.373		
UHM-PE	Hizex million 145M #2 powder	RT	17.2	5.73	3	2.7	7.97	7.96		0.464	
			28.7		5	4.4	13.4	13.4		0.467	
			57.3		10	8.4	25.8	25.7		0.451	
			165	5.5	30	22.1	70.1	69.8		0.423	
			512		93	56.2	187	185		0.362	0.14MPa in glass tube
			990		180	97.1	323	321		0.325	0.25MPa
			1001		182	55.0	168	322		0.321	0.14MPa
			3608		656	139.5	427	848		0.235	0.36MPa
			4787		870	176.0	537	1042		0.218	0.46MPa

Table 3. Cont.(2/4)

Sample Polymer Code	Irradiation condition of CO-60 $\gamma$ -ray			Sample weight [g]	Pressure #1 [torr]	Gas yield accumulated in vessel		Comments			
	Temp [°C]	Dose [kGy]	Dose rate [kGy/h]			[ $\mu$ mol]	[ $\mu$ mol/g]				
UHM-PE Hizex million 145M *3 1.4mm sheet	RT	0.886	0.89	1	0.9834	0.128	0.411	0.417	0.471	5Cell Standard	
		1.05	1.05	1	1.1909	0.196	0.585	0.491	0.469		
		2.09	1.05	2	1.3047	0.41	1.296	0.993	0.474		
		2.49	0.83	3	1.0551	0.384	1.232	1.168	0.471	2Cell	
		5.88	0.84	7	0.9965	0.858	2.749	2.759	0.468		
		7.2	7.20	1	1.3371	1.39	4.445	3.332	0.462	28 torr in glass tube	
		21.6		3	1.3492	4.11	13.17	9.758	0.452	82 torr	
		36		5	1.2394	6.26	20.12	16.23	0.451	120 torr	
		72		10	0.9584	9.335	29.91	31.21	0.434	190 torr	
		216		30	0.967	25.07	80.58	83.32	0.386	500 torr	
		360		50	1.0229	41.09	132.7	129.7	0.361	0.11MPa, 7 $\mu$ mol/g solv in PE	
		619		86	0.9471	59.13	189.6	200.2	0.323	0.16MPa, 10 $\mu$ mol/g	
		835		116	1.0781	84.99	272.8	253.1	0.303	0.22MPa, 14 $\mu$ mol/g	
		2376		330	1.0913	170.2	598.9	548.9	0.231	0.45MPa, 30 $\mu$ mol/g	
		3578		497	1.266	293.9	920.6	727.1	0.203	0.8 MPa, 57 $\mu$ mol/g	
		7200		1000	1.1331	409.6	1296	1143	0.159	1.1MPa, 74 $\mu$ mol/g	
		60	173	7.2		1.0781	23.2	74.89	69.46	0.401	60/RT=1.02
			173			0.8562	18.89	61.09	71.35	0.412	
		80	180	7.5		1.0759	25.56	82.26	76.46	0.425	80/RT=1.05
			180			1.13	27.09	86.89	76.9	0.427	
100	180			1.0092	24.48	79.1	78.38	0.435	100/RT=1.08		
	180			1.0379	25.13	81.1	78.14	0.434			
120	173	7.2		1.1604	30.8	98.69	85.05	0.492	120/RT=1.2		
150	173			1.1491	31.54	101.4	88.27	0.511	150/RT=1.3		
	173			0.8806	24.81	80.05	90.9	0.525			
150	180	7.5		0.1162	3.45	11.16	96.08	0.534	Small sample		
	180	7.5		0.0963	2.85	9.32	96.79	0.538			



Table 3. Cont. (3/4)

Sample Polymer Code	Irradiation condition of CO-60 $\gamma$ -ray				Sample weight [g]	Pressure		Gas yield accumulated in vessel		Comments
	Temp [°C]	Dose [kGy]	Dose rate [kGy/h]	time [h]		*1 [torr]	[ $\mu$ mol]	[ $\mu$ mol/g]	[ $\mu$ mol/g.kGy]	
UHM-PE Hizex million 145M #3 1.4mm sheet	120	43	1.8	24	1.334	8.4	30.1	22.5	0.523	
		86		48	1.213	14.92	53.1	43.7	0.508	
		874	4.7	186	0.457	39.5	156	341	0.391	
		874		186	0.506	44.5	174	344	0.394	
	150	43	1.8	24	1.094	7.95	28.3	25.9	0.602	
		86		48	1.392	16.98	66.3	47.6	0.554	
	200	41	1.7	24	1.329	9.85	34.7	26.1	0.634	
		82		48	1.063	14.89	52.5	49.4	0.602	
	122		72	1.276	25.5	87.7	68.8	0.564		
	286		168	1.236	56.7	196	159	0.556		
UHM-PE Hizex million 240S #2 0.13mm film	RT	0.86	0.86	1	1.9065	0.275	0.787	0.413	0.48	
		4.3	0.86	5	1.8811	1.29	3.71	1.97	0.46	
		16.8	5.6	3	0.9535	2.53	7.4	7.76	0.461	
		27.9		5	0.9742	4.3	12.6	12.9	0.461	
		55.8		10	0.9606	8.03	23.4	24.4	0.437	
		165	5.5	30	1.8821	40.84	123	65.5	0.397	
		445		80	0.9668	49.55	153	158	0.355	
		1034		188	0.4967	52.16	161	324	0.314	
		3483		633	0.4812	125.4	365	760	0.218	
		4778		869	0.4685	151.5	464	991	0.208	
Hizex million 240S #3 0.13mm sheet	RT	821	7.2	114	0.096	7.72	25.28	263.3	0.321	120 torr in glass tube
		2218		308	0.0893	15.36	49.61	555.5	0.251	290 tor
		3600		500	0.1338	32.14	103.01	769.9	0.214	370 torr
		7027		976	0.0875	35.74	115.9	1324	0.188	660 torr

#2 and #3 are different batch of respective UHM-PE

Table 3. Cont. (4/4)

Sample Polymer Code	Irradiation condition of CO-60 $\gamma$ -ray			Sample weight #4 *1 [g]	Pressure [torr]	Gas yield accumulated in vessel		Comments	
	Temp [°C]	Dose [kGy]	Dose rate [kGy/h]			time [h]	[ $\mu$ mol]		[ $\mu$ mol/g] [ $\mu$ mol/g.kGy]
UHM-PE Hizex million 240M 6/4mm tube	RT	3.03	5.97	0.507	0.4300	0.27	0.65	1.51	0.489
		4.8	0.96	5	0.4300	0.35	0.935	2.22	0.463
		5.89	5.81	1.014	0.4300	0.41	1.16	2.71	0.476
		6.65	0.95	7	0.4300	0.53	1.285	3.03	0.456
		7.35	14.5	0.507	0.4300	0.61	1.47	3.42	0.465
		9.7	0.97	10	0.4300	0.82	1.941	4.51	0.465
		14.5	14.3	1.014	0.4300	1.17	2.82	6.56	0.452
		29.9	5.97	5	0.4300	2.46	5.93	13.8	0.462
		68.6	13.7	5	0.4300	5.31	12.8	29.7	0.433
		102	5.97	17	0.4300	7.85	19.1	44.2	0.435
		128	5.81	22	0.4300	9.44	22.9	53.2	0.417
		143	5.97	24	0.4300	10.62	25.6	59.5	0.415
		233	13.7	17	0.4300	15.93	38.7	89.9	0.386
		336	14	24	0.4300	21.54	52.1	121.2	0.361

\*1: Pressure in vessel at measurement after break off of glass tube for sample irradiation

\*4: Sample weight is adjusted within 0.4300± 0.0005g

Table 4. Gas evolution from polyethylene (Low and very low density polyethylene: LD-PE and LLD-PE) by gamma rays irradiation under vacuum at room temperature (RT) and at elevated temperatures.

Sample Polymer Code	Irradiation condition of CO-60 $\gamma$ -ray			Sample weight [g]	Pressure *1 [torr]	Gas Yield accumulated in vessel		Comments			
	Temp [°C]	Dose [kGy]	Dose rate [kGy/h]			$\gamma$ -ray time [h]	[ $\mu$ mol/ g]		[ $\mu$ mol/ g.kGy]		
LD-PE UBE, C-520N 1mm sheet	RT	100	2.0	50	1.456	16.43	56.1	38.5	0.385		
		200	2.0	100	1.369	30.91		104	76.1	0.381	
		120	43	1.8	24	0.476	2.85		9.8	20.6	0.477
			86		48	0.464	5.65		19.3	41.6	0.484
			130		72	1.596	29.16		94.9	59.4	0.457
		150	41	1.7	24	0.432	2.80		9.5	22.1	0.539
	82			48	0.457	5.60		18.8	41.1	0.501	
	200	38	1.6	24	1.363	6.95		26.5	19.5	0.508	
		115		72	0.889	15.34		53.2	59.8	0.519	
		269		168	0.476	15.96		63.5	134	0.499	
	LLD-PE Mitsubishi chemical X-138 1mm sheet	RT	110	2.2	50	1.552	17.51	68.7	44.2	0.401	
190			1.9	100	1.568	34.72		118	75.5	0.391	
120			43	1.8	24	0.513	3.32		11.3	22.1	0.514
			86		48	0.477	4.81		19.7	41.2	0.479
150			43	1.8	24	0.502	2.79		11.5	23.1	0.537
			170	1.7	100	1.625	36.86		123	75.5	0.451
200		41	1.7	24	1.485	8.7		33.9	22.8	0.556	
		122		72	1.031	18.41		63.3	61.4	0.503	
		286		168	0.515	17.87		71.1	138	0.483	

Table 5. Gas evolution from ethylene-propylene rubber (EPR) and Poly-isoprene by gamma rays irradiation under vacuum at room temperature (RT) and at elevated temperatures.

Sample Polymer Code	Irradiation condition of C0-60 $\gamma$ -ra				Sample weight [g]	Pressure [*1] [torr]	Gas Yield accumulated in vessel		Comments	
	Temp [°C]	Dose [kGy]	Dose rate [kGy/h]	time [h]			[ $\mu$ mol]	[ $\mu$ mol/g [ $\mu$ mol/g.kGy]		
EPR	RT	100	5.0	20	1.038	10.2	46	44.3	0.443	
				64	0.992	29.7	134	135	0.422	
				110.5	1.039	52.0	228	220	0.398	
				206	0.965	85.8	369	382	0.371	
				500	0.578	197.5	810	1400	0.281	
	RT	102	4.25	24	1.612	16.3	73.9	45.8	0.449	in a thermostat
				48	1.657	33.1	148	89.1	0.437	
				116	1.509	66.1	308	204	0.409	
				213	1.519	114.4	533	351	0.382	
	50	298	4.2	71	0.599	17.0	75.9	127	0.426	50/RT: 1.00
				144	0.549	29.6	131	239	0.395	
				256	0.532	48.5	217	407	0.379	
80	298		71	0.574	17.7	76.7	133	0.446	80/RT: 1.03-1.05	
			146	0.467	27.1	118	252	0.417		
			256	0.454	43.2	188	413	0.384		
100	319		76	1.068	40.9	166	155	0.486	100/RT: 1.10-1.12	
			164	0.588	43.9	174	295	0.428		
120	319		76	1.087	41.3	168	154	0.483	120/RT: 1.15-1.16	
			164	0.455	36.1	143	315	0.457		
PIS	RT	1.8	1.8	1	1.245	0.053	0.142	0.114	0.0635	
		177	1.8	98	1.124	5.25	10.8	9.63	0.0544	

\*1: Pressure in vessel at measurement after break off of glass tube for sample irradiation

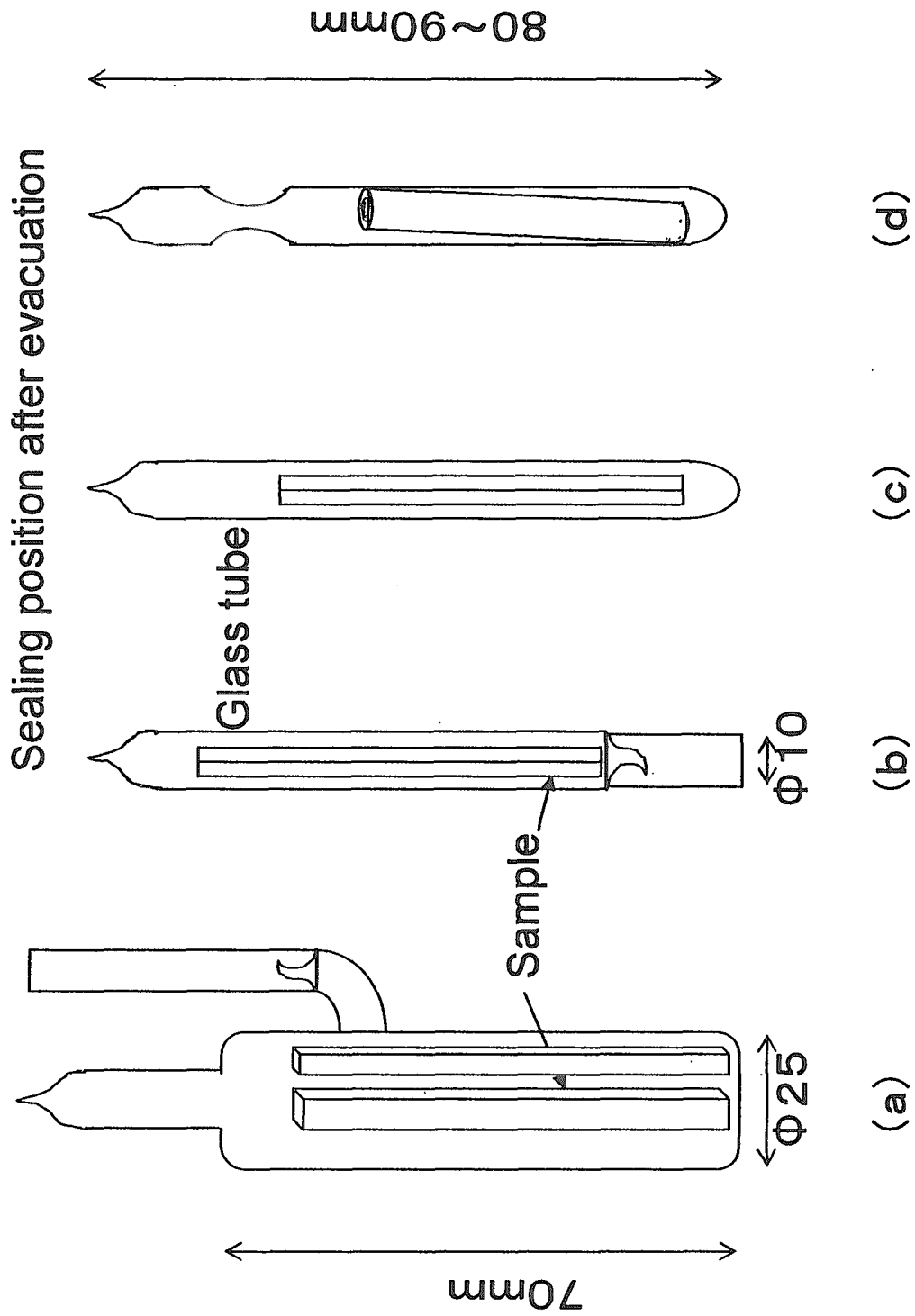


Fig.1 Glass tube for sample irradiation

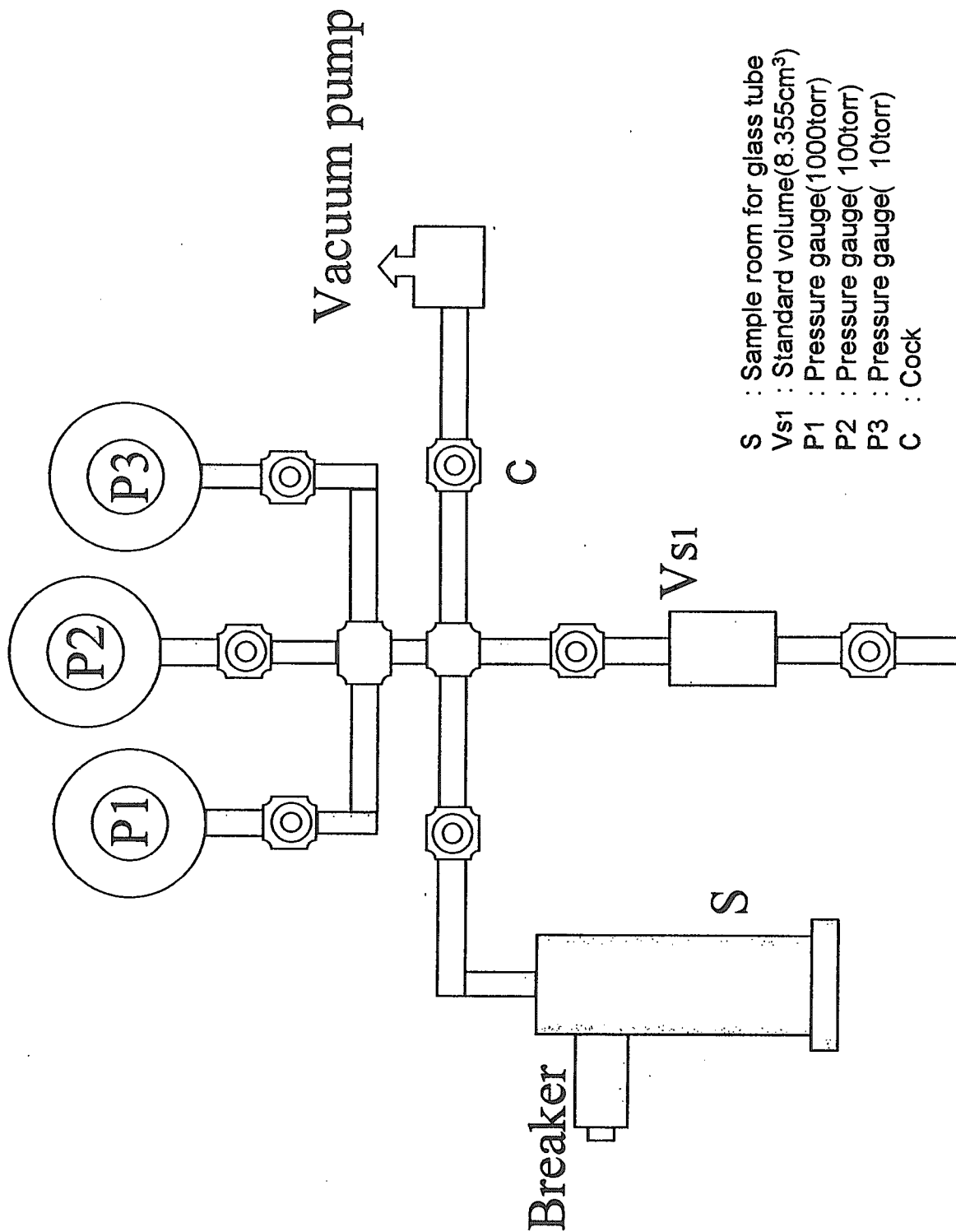


Fig.2 Equipment for measurement of gas yield stored in glass tube

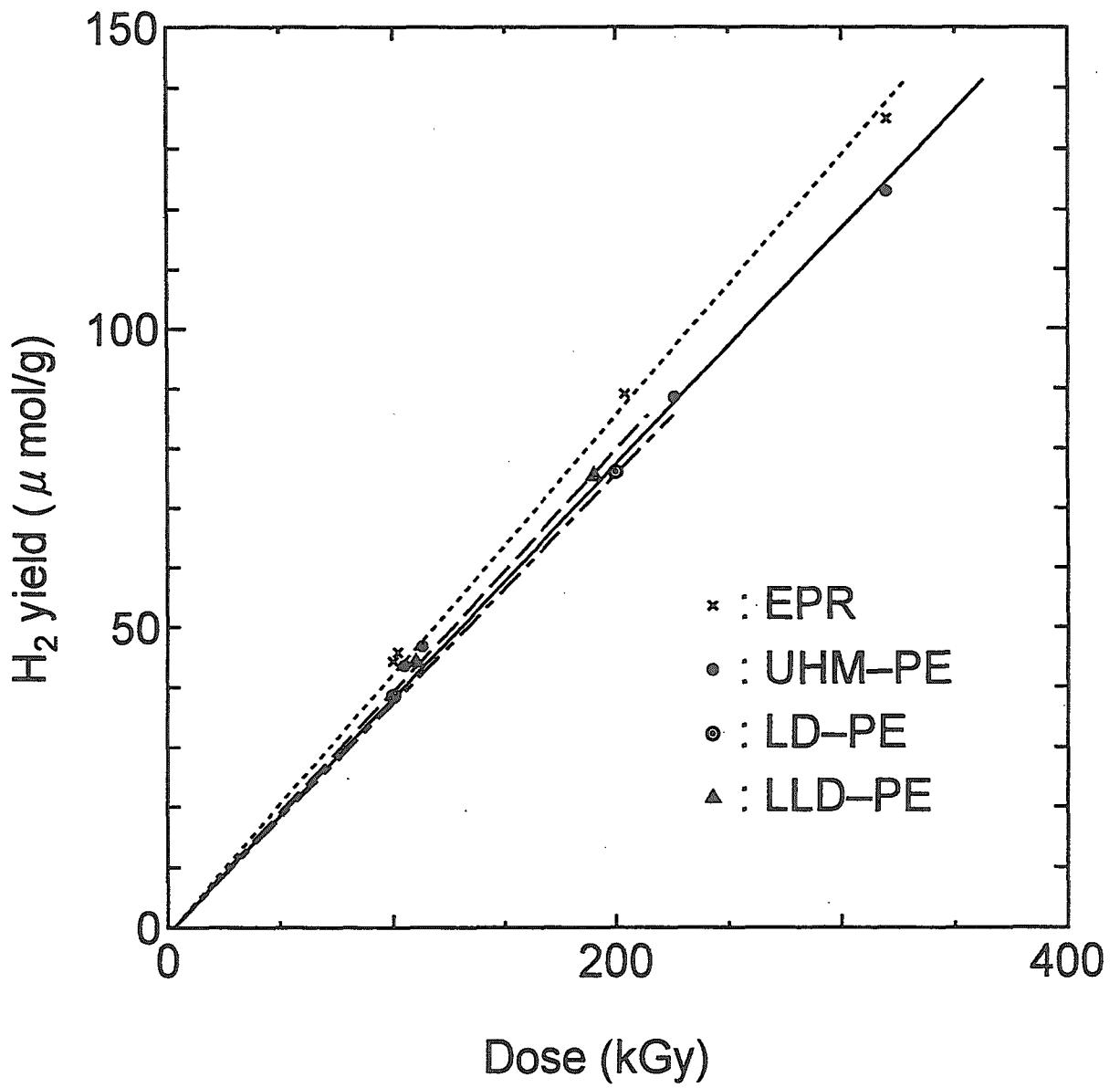


Fig.3 Hydrogen yield vs. dose for EPR, UHM-PE, LD-PE, LLD-PE by gamma rays irradiation at RT after evacuation

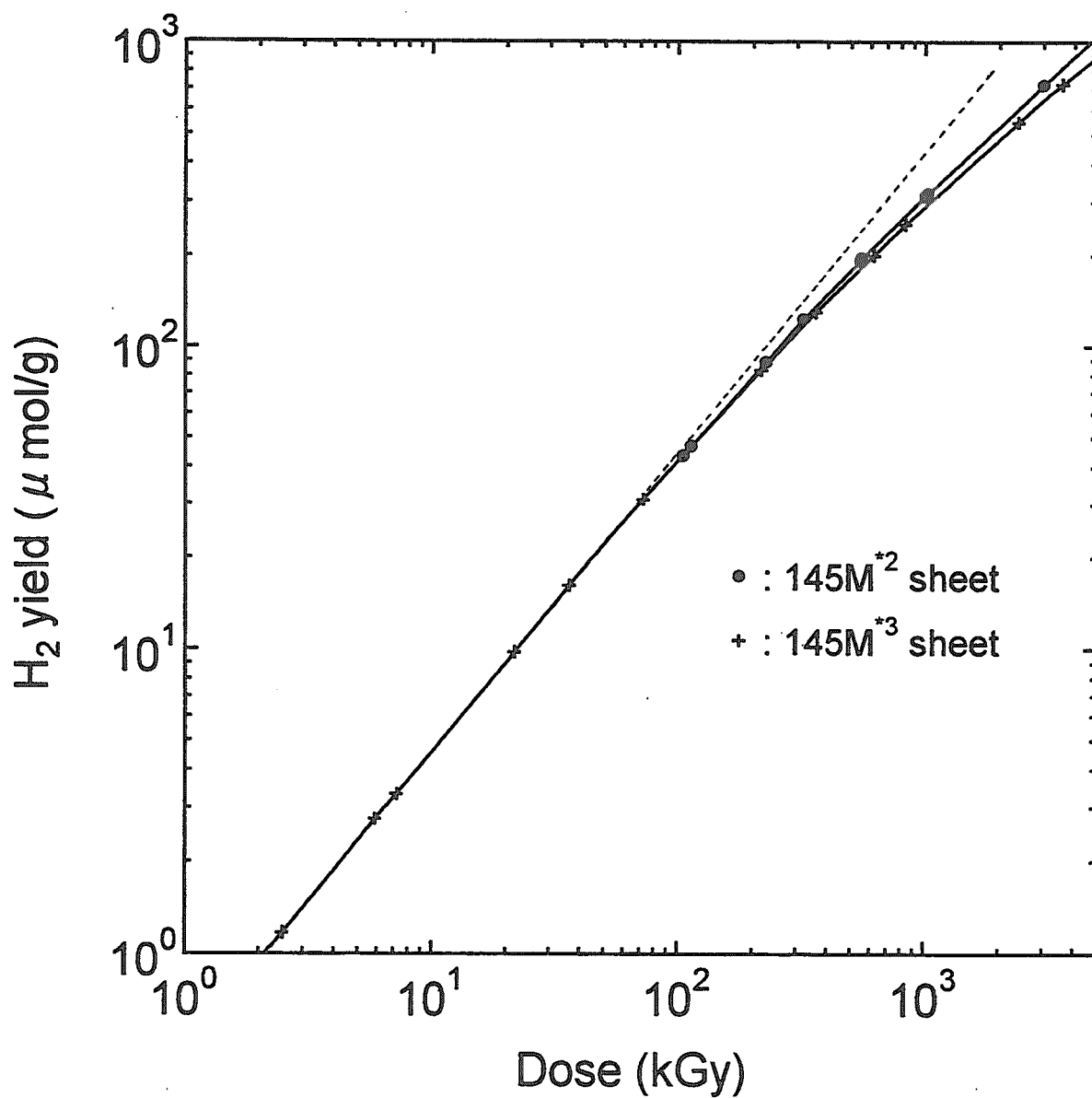


Fig.4 Hydrogen yield vs. dose for UHM-PE (sheet of different batch) by gamma rays irradiation at RT after evacuation



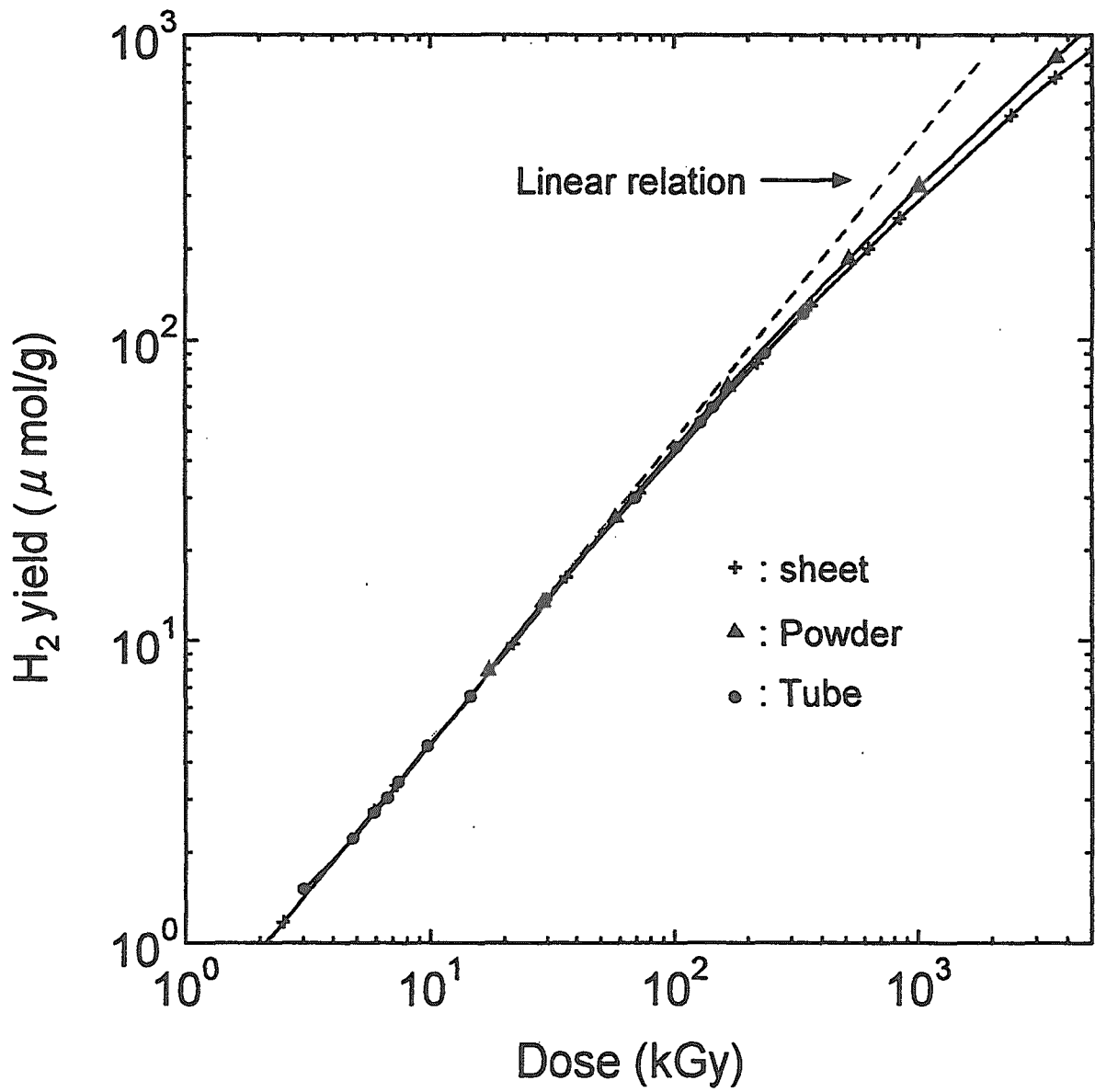


Fig.5 Hydrogen yield vs. dose for UHM-PE (sheet, powder, tube) by gamma rays irradiation at RT after evacuation

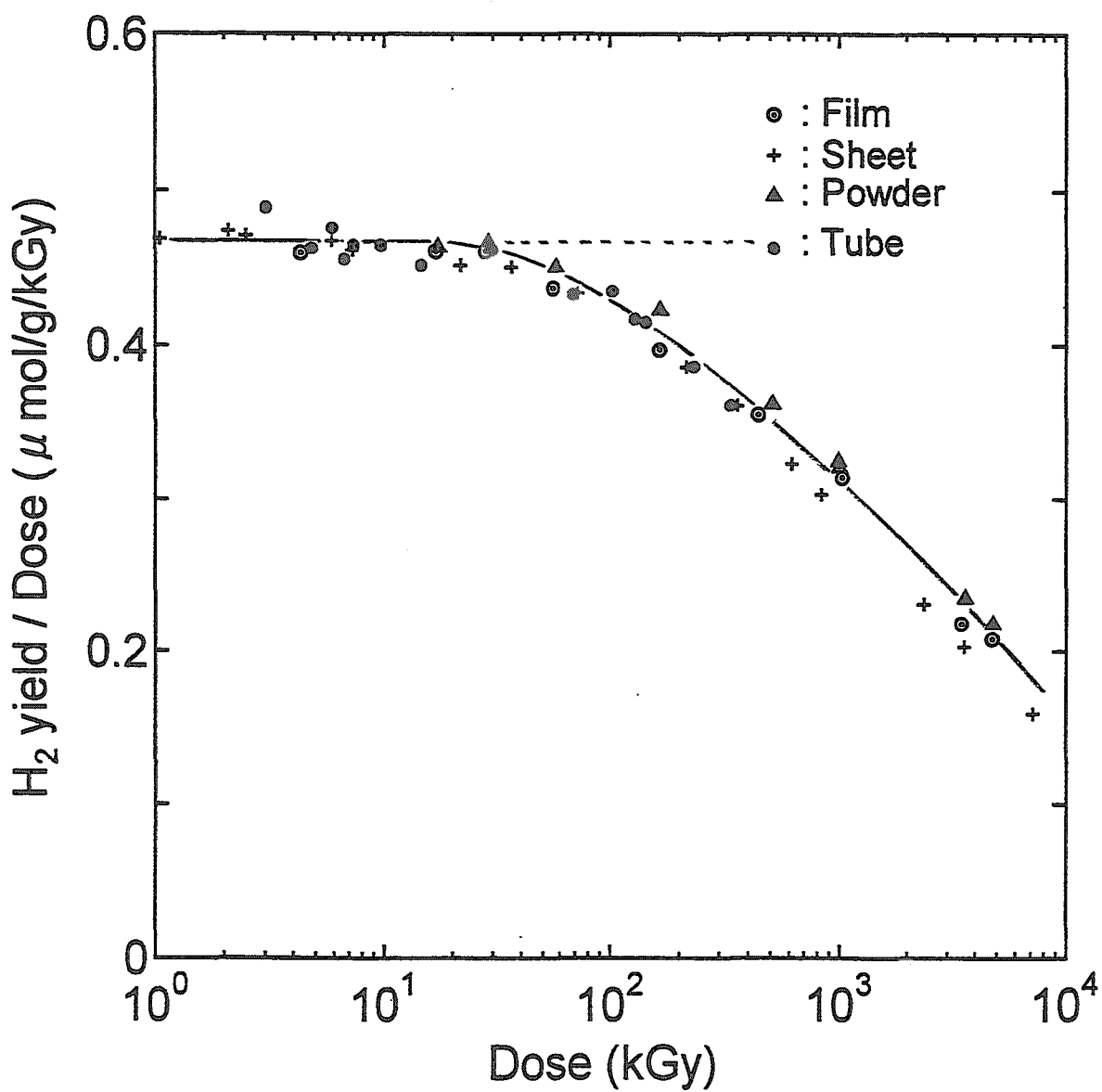


Fig.6 Relation between hydrogen yield per dose and dose for UHM -PE of sheet, powder, tube after gamma rays irradiation at RT after evacuation

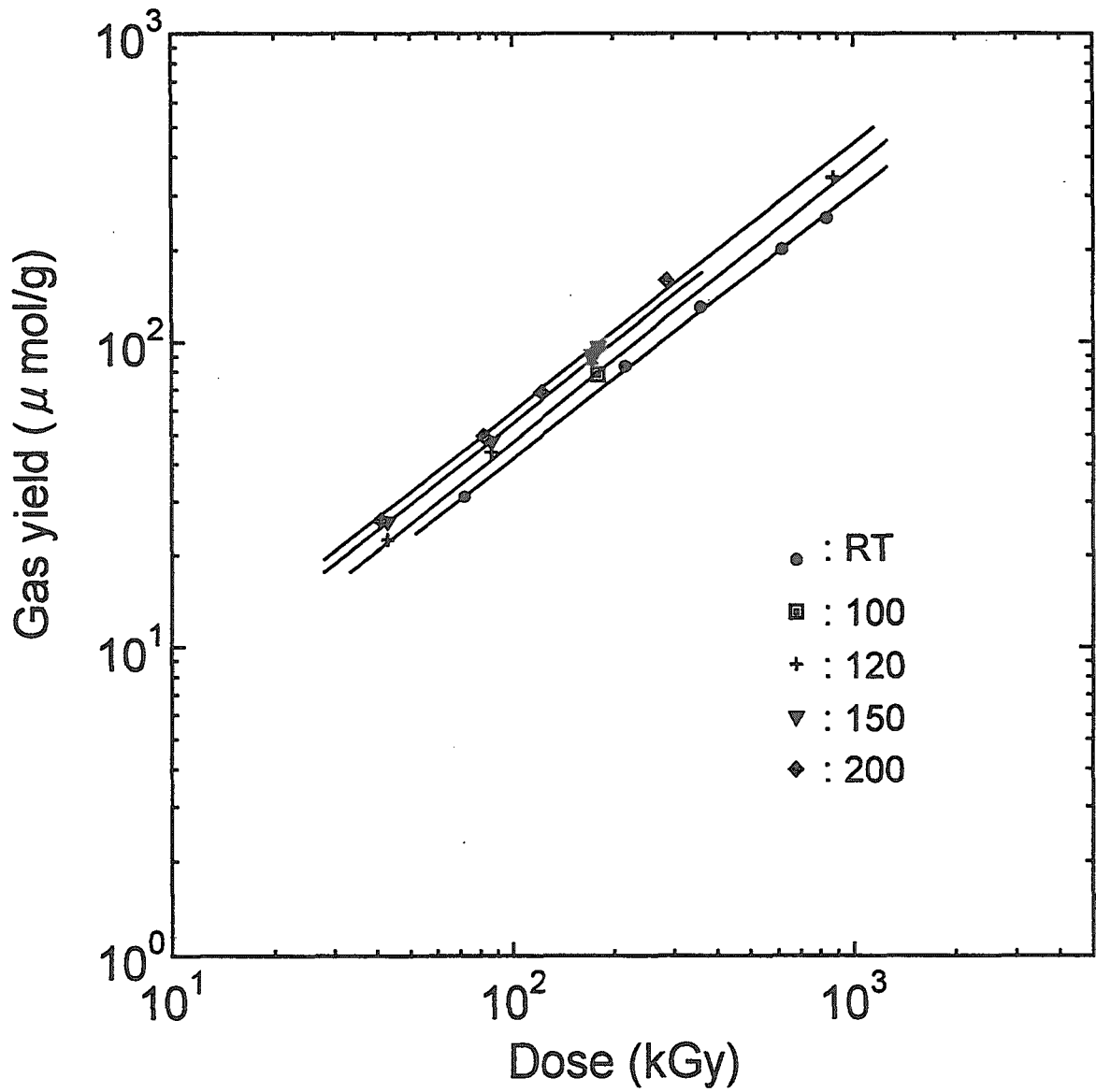


Fig.7 Irradiation temperature dependence on gas evolution for UHM -PE irradiated at various temperatures after evacuation

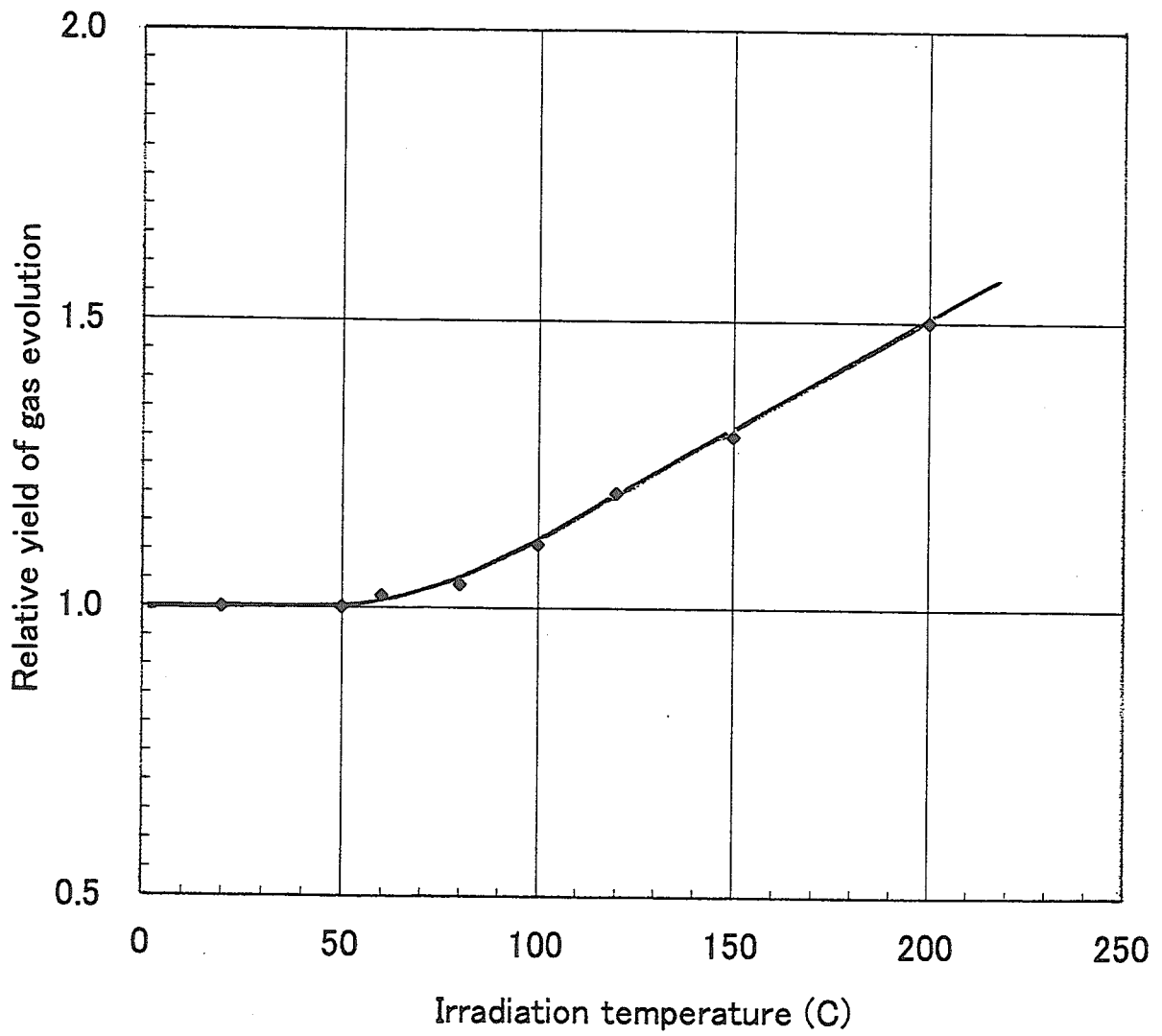


Fig.8 Relative yield of gas evolution from polyethylene by gamma rays irradiation at elevated temperatures after evacuation

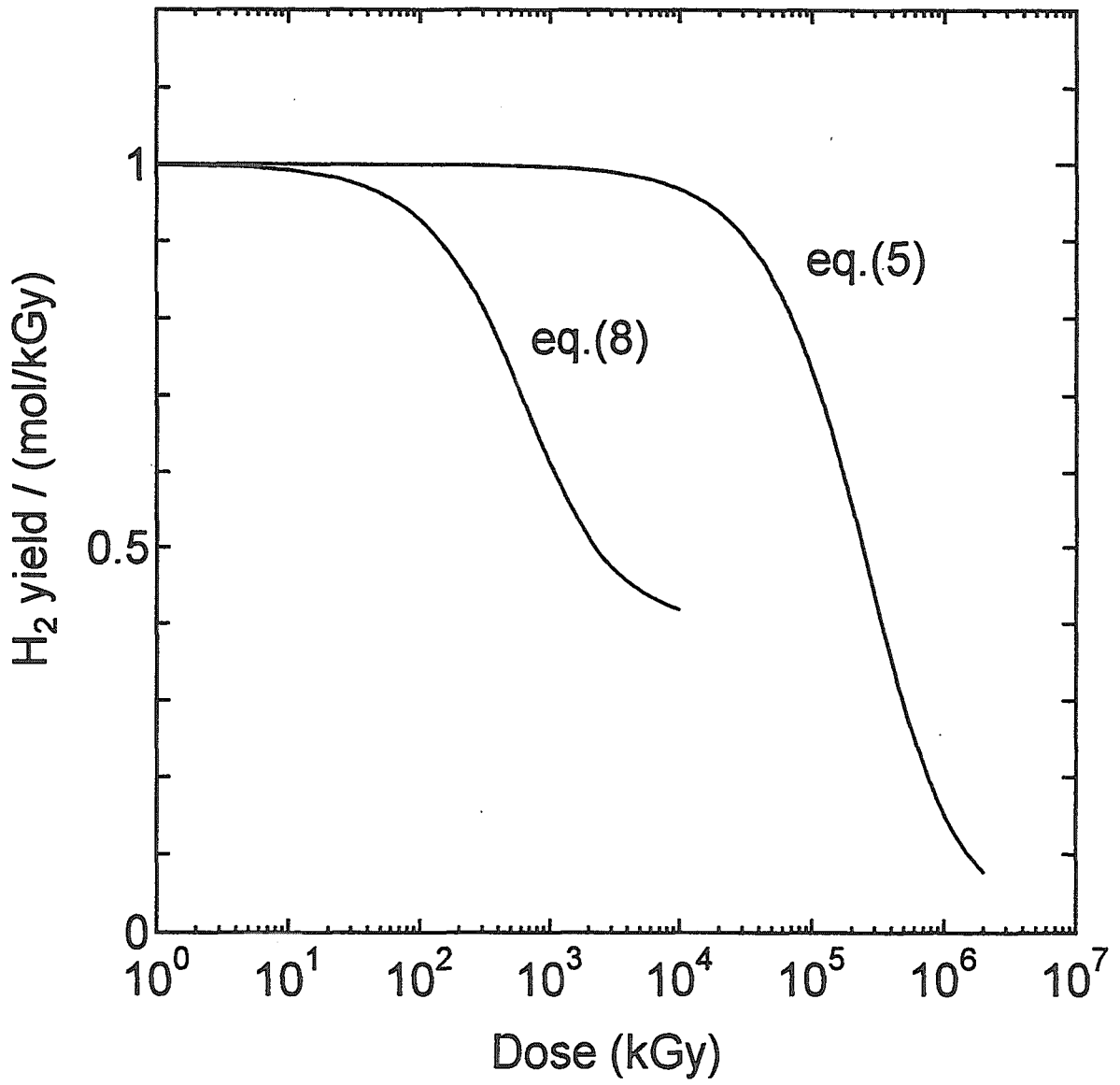


Fig.9 Relations between hydrogen yield per dose and dose for UHM -PE by calculation of eq.(5) and eq.(8)

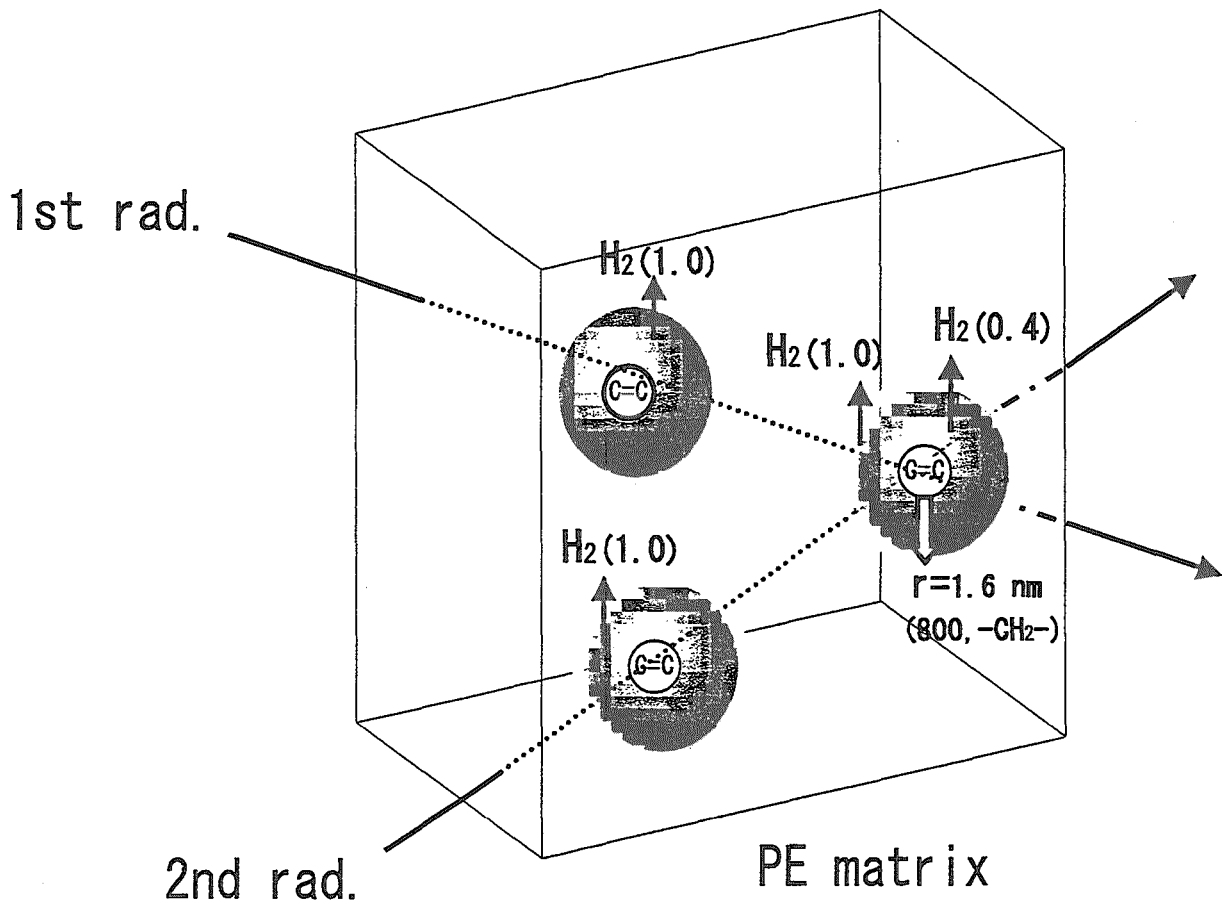


Fig.10 A model of hydrogen evolution and the reduction from polyethylene by irradiation. The double bond produced by the first irradiation reduces hydrogen yield by the second irradiation in the cubic area

# 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」 mmHg を表2のカテゴリに入れている。

## 換算表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg (Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

$$1 \text{ cal} = 4.18605 \text{ J (計量法)}$$

$$= 4.184 \text{ J (熱化学)}$$

$$= 4.1855 \text{ J (15 °C)}$$

$$= 4.1868 \text{ J (国際蒸気表)}$$

仕事率 1 PS (仏馬力)

$$= 75 \text{ kgf} \cdot \text{m/s}$$

$$= 735.499 \text{ W}$$

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

ポリエチレンの放射線分解ガス生成と線量計への応用

**R100**

劣化率100%  
白炭黒70%再生紙を使用しています。