

JAERI-Tech
99-005



JP9950021



γ 線によるポリテトラフルオロエチレン
(PTFE)の放射線架橋技術の開発

1999年2月

池田重利*・笠井 昇・大島明博・草野広男**
春山保幸・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, 1999

編集兼発行 日本原子力研究所

γ線によるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の
放射線架橋技術の開発

日本原子力研究所高崎研究所材料開発部

池田 重利*・笠井 昇・大島 明博・草野 広男**

春山 保幸・瀬口 忠男

(1999年1月7日受理)

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に⁶⁰Co-γ線を照射して架橋させるための照射容器を製作し、架橋技術の研究開発を行った。

γ線を使用すると、肉厚の試料や複雑な形状の試料について適切な架橋が可能であった。また、照射による試料の温度上昇が小さく、試料の温度を一定に制御できた。

高崎研究所：〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233

* (株)レイテック

** 日立電線(株)

Development of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Crosslinking
Technology by ^{60}Co γ -rays

Shigetoshi IKEDA*, Noboru KASAI, Akihiro OSHIMA, Hiroo KUSANO**
Yasuyuki HARUYAMA and Tadao SEGUCHI

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

(Received January 7, 1999)

The irradiation vessel for polytetrafluoroethylene (PTFE) crosslinking by ^{60}Co γ -rays was constructed, and the crosslinking was studied. By using γ -rays irradiation, the thick PTFE material or various shaped materials could be crosslinked uniformly, and the control of material temperature was rather easy because γ -rays heating was much small.

Keywords : Irradiation Vessel, Polytetrafluoroethylene (PTFE),
 γ -rays Irradiation, Crosslinking

* Raytech Corporation

** Hitachi Cable, Ltd.

目 次

1. はじめに	1
1.1 PTFEの特徴	1
1.2 架橋PTFEの特徴	3
2. 実験	3
2.1 試料	3
2.2 放射線照射	3
3. 照射容器の製作	4
3.1 照射容器の構造	4
3.2 照射容器の温度特性	6
3.3 照射手順	7
4. 結果および考察	8
4.1 γ 線照射容器-I	8
4.2 γ 線照射容器-II	10
5. まとめ	11
謝辞	11
参考文献	11

Contents

1. Introduction	1
1.1 Properties of Polytetrafluoroethylene	1
1.2 Properties of Crosslinked Polytetrafluoroethylene	3
2. Experiment	3
2.1 Material	3
2.2 Irradiation	3
3. Construction of Irradiation Vessel	4
3.1 Structure of Irradiation Vessel	4
3.2 Temperature Control of Irradiation Vessel	6
3.3 Process of Irradiation	7
4. Result and Discussion	8
4.1 Irradiation Vessel- I	8
4.2 Irradiation Vessel- II	10
5. Conclusion	11
Acknowledgements	11
Reference	11

1. はじめに

これまで放射線分解型の高分子に分類されていたポリテトラフルオロエチレン(Polytetrafluoroethylene:PTFE)¹⁾は、不活性ガス雰囲気中で、PTFEの結晶融点以上の340℃前後で放射線照射すると、架橋反応が起こることは既に報告してきた^{2)~6)}。

電子線照射においては線量率が高く照射時間は短い、照射による発熱のために、照射中の試料温度の制御が難しい⁷⁾。

一方、 γ 線においては線量率が電子線に比べ極めて低いことから、電子線照射のような試料の温度上昇はほとんど無視できる。したがって、照射開始から終了まで試料温度を一定に保持できることから、架橋PTFEの照射温度とその諸特性の評価において、 γ 線はより適した照射方法であると考えられる。また、 γ 線は電子線に比べて透過能力が大きいいため、肉厚の試料や複雑な形状の試料についても均一な架橋が可能である。

本研究は、コバルト60- γ 線によりPTFEの最適架橋条件の探索を行うとともに、その架橋技術の開発を行うことを目的とした。また、得られたPTFE架橋体の諸特性についても調べた。

1.1 PTFEの特徴⁸⁾

PTFEは、テトラフルオロエチレン(Tetrafluoroethylene ; TFE)を重合させて得られる重合体であり、その色は白色である。

PTFEの分子量は、 $3 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$ 程度で、密度が $2.1 \sim 2.2 \text{g/cm}^3$ の結晶性高分子であり、その結晶融点は327℃である。耐熱性に優れ連続最高使用温度は260℃であり、短期間であればさらに高温の280℃での使用も可能である。一方、低温特性にも優れており、-269℃程度でも柔軟性を保持するので極低温用のシール材などに使用される。次ページの表にPTFEの諸特性を示した。

PTFE の諸特性

融点	327℃
物理的性質	
比重	2.1～2.2g/cm ³
屈折率	1.35
吸水率	<0.00
水の接触角	104°
力学的性質	
引張強度	14.0～35.0MPa
弾性率	400MPa
耐熱性(常用)	260℃
難燃性(0.1%)	95<
耐薬品性	
酸	非常に優れている
アルカリ	非常に優れている
溶剤	非常に優れている
比誘電率	2.1
透明性	使用可
耐放射線性	使用不可

PTFE は、フッ素原子(F)と炭素原子(C)の結合力が大きいために、化学的に安定であり、通常の酸、アルカリ、溶剤には全く侵されず、わずかに高温高圧のフッ素ガス、熔融アルカリ金属、及び三フッ化塩素などの特殊な薬品に侵されるのみで、高分子の中では最も優れた耐薬品性を有する。またフッ素は表面張力が低いので、低摩擦係数、非粘着性の特性を持つ。また、PTFEは無極性で吸湿性もなく電気絶縁性に優れており、広い周波数と温度範囲にわたって安定で低い誘電率及び誘電正接を示す。この他、難燃性で耐候性に優れ、屈折率が小さく、水や油性の物質をはじく性質がある。しかし、放射線に対しては主鎖切断型の代表的な高分子であり、切断の確率(G値)は3～4とさほど大きくないが⁹⁾、PTFEの分子量が百万以下になると力学的特性を失ってしまうので、少ない線量で劣化し、極めて耐放射線性の低い材料に分類されている。

PTFE はパッキン、ガスケット、バルブシート、軸受け、シートライニング材、電気部品などに用いられている。また、未焼成（重合したままの PTFE）のものは、ネジシール用テープとして広く使用されている。

1.2 架橋 PTFE の特徴

架橋 PTFE 特有の性質もしくは PTFE が架橋反応を起こしたことの判断基準となり得る特性としては以下のものが挙げられる。

結晶化度の低下

PTFE を 340℃、不活性ガス雰囲気中で電子線 (EB) 照射して得られた架橋 PTFE について線量と融解熱量および結晶化熱量の関係を Fig. 1 に示す。線量が 100kGy 程度までは一旦熱量が増加するが、その後は線量と共に減少する。これは PTFE が架橋することにより結晶化し難くなり非晶化 (アモルファス化) し、結晶化度が低下するためである^{3) ~ 6)}。放射線照射により主鎖切断が起こった場合は分子鎖が配列し易くなり結晶化度は増大する¹⁰⁾。そのため融解熱量および結晶化熱量の低下は架橋反応進行の指標となる。

融解温度および結晶化温度の低下

線量と融解温度および結晶化温度の関係を Fig. 2 に示した。いずれも線量とともに低下する。これは架橋の進行に伴い結晶成長が難くなり結晶のサイズが小さくなることに起因する^{3) ~ 6)}。主鎖切断が起こった場合はこのような現象は見られない。結晶量の低下と同様、融解熱量および結晶化熱量の低下は架橋反応の進行状況を反映するものである。

照射 (架橋) 条件の最適化を検討するには、上記の熱特性を指標にして評価することができる。

2. 実験

2.1 試料

PTFE 試料は旭硝子製 G192 の厚さ 0.5mm シート、G163 のパウダー、および G163 のブロック形状成形体を用いた。

2.2 放射線照射

PTFE の γ 線照射は、高崎研究所・食品照射棟 1 セルで行った。 γ 線による PTFE の放射線架橋技術の開発において 2 種類 (I および II) の専用照射容器を製作して用いた。各容器内の線量率はアラニン線量計で測定した。

線量率は、 γ 線照射容器 - I において照射試料設置部中心で 3.0kGy/h、 γ 線照射容器 - II においては照射試料設置部中心で 1.5kGy/h であった。

放射線照射による PTFE の温度上昇は、融解温度以上の温度において次のようになる。比熱(C_p) = 1.345 (J/g · K) より、1kGy の照射での PTFE の温度上昇は、 $1 \text{ (J/g)} / 1.345 \text{ (J/g} \cdot \text{K)} = 0.74\text{K}$ 。すなわち、冷却がなければ PTFE は 1kGy の照射で理論的に 0.74℃ 温度が上昇する。線量率: 3kGy/h の γ 線における温度上昇は約 2℃/h である。電子線では γ 線に比べて短時間に所定線量を照射できるが、試料の温度上昇が大きくなる。電子線の照射条件の一例として、線量率 0.2kGy/sec で 100kGy の照射を行った場合、試料は約 74℃ 上昇する。これを約 8 分間で与えられると、冷却速度を大きく上回り試料の温度が上昇することになる。

3. 照射容器の製作

γ 線照射技術の開発に当たり 2 台の照射容器 (I および II) を製作した。容器や各種構造材の材質は γ 線照射により発生するオゾンや加熱・照射により試料から生成する腐食性の分解ガス対策のため、断熱材や制御測定器関連部品等を除き可能な限りステンレス材 (SUS-304) を用いた。温度制御器や試料回転調節計などは、照射室壁のスリーブを通して照射室外に設置し、照射室内の照射容器の温度や試料回転などの制御を行った。

3.1 照射容器の構造

3.1.1 γ 線照射容器 - I

PTFE の架橋においては酸素があると架橋が阻害されるため、酸素の影響を排除する必要がある。そのため照射容器は真空中に排気できる気密構造の外容器と、照射試料を均一に加熱するための内容容器との二重容器構造とし、外容器と内容容器の間に断熱材を入れて内容容器の内部温度を均一に保つものとした。

照射容器本体の大きさは外径 ϕ 220mm、高さ 300mm の円筒形状である。二重構造 (保温容器) 内部の試料を加熱する部分は外径 ϕ 140mm、高さ 210mm を有し、最大で ϕ 100mm \times 100mm の試料が照射できる。また、照射線量を均一にするため試料を回転できる構造とした。ファンの回転速度はコントローラーで毎分 0~20 回転に調節できる。また、試料台とガス攪拌用ファンは同軸で回転する構造であり、その軸受け部分は底部の水冷式回転導入フランジとした。

上蓋はボルトにより固定するタイプであり、容器の加熱と気密性を保つために水冷式オーリングフランジを使用した。使用温度範囲は加熱用電気ヒータを用いて室温から最大 400℃ まで使用可能である。照射容器概略を Fig. 3 に、外観を Phot. 1 に容器内部の様子を Phot. 2 に示す。

(1)加熱系

試料の加熱は試料全体の温度を均一にするため窒素ガスを介した熱対流によって間接的に試料を加熱する方式とした。内容器底部に設置した1kWの渦巻状ヒータにより照射容器内の窒素ガスを加熱し、底部に設けられたガス攪拌用ファンで内部温度を均一化させる。

(2)温度制御系

照射容器内の温度は熱電対導入フランジを介して照射試料近傍に設置したKタイプの熱電対（シース型）により測定した。温度制御器はPID動作型の制御器（OMRON製E5AX-A）としデジタル温度設定、デジタル温度表示できるものを選択した。

3.1.2 γ 線照射容器-II

照射試料の温度の均一性を高めるため、保温のための内容器の構造およびガス循環機構が γ 線照射容器-Iとは異なる照射容器（ γ 線照射容器-II）を製作した。この場合も照射容器は、真空中に排気できる気密構造の外容器と、照射試料を均一に加熱するための内容器との二重容器構造とした。本容器では試料温度の均一性を高める目的で内容器にステンレス製デュワー瓶（外径 ϕ 200mm、高さ300mm）を用いた。

容器の寸法は外径 ϕ 350mm、高さ466mmの円筒状で、その内部において最大、外径 ϕ 120mm、高さ125mmの試料が照射できる。本容器においてもまた照射線量を均一にするため試料を回転できる構造とした。照射容器の上蓋はボルトにより固定し、フランジは気密性を保つためにオーリング付きとした。またオーリングおよびモーターの加熱を防ぐために冷却ジャケットを外容器に設けた。内部ガス循環用ファンと内容器の上蓋の間には断熱部を設け、熱が直接試料回転用モーターおよびファン回転用モーターに伝わらないような措置を施した。使用温度範囲は室温～最大400℃まで設定が可能なものとした。照射容器概略をFig. 4に、外観をPhot. 3に容器内部の様子Phot. 4に示す。

(1)加熱系

容器製作当初は内容器底部に配した渦巻状ヒーターで加熱を行ったが温度分布が大きくバンド型ヒーターに変更した。

試料の加熱は全体の温度を均一にするため窒素ガスを介した熱対流によって間接的に試料を加熱する方式とした。400Wのバンド型ヒーターを試料カゴ上部および下部の外側に配備し、内容器上部のシロッコ型ファン（2基）と外周に設けられたガス流通用のパイプにより内部ガスを攪拌・循環して温度の均一化を図る。

(2) 温度制御系

照射容器内の温度は熱電対導入フランジを介して、照射容器内の試料カゴ近傍に配置してある熱電対導入用のさや管にKタイプの熱電対（シース型）を差し込み測定し、容器内の温度制御を行った。2ヶのバンド型ヒーターは上下それぞれ独立して制御される。温度制御器（コントローラー）は γ 線照射容器-Iと同様にPID動作型の制御器（OMRON製E5AX-A）としデジタル温度設定、デジタル温度表示できるものを選択した。

3.2 照射容器の温度特性

3.2.1 γ 線照射容器-I

照射容器内試料照射位置の温度特性を調べた。Fig. 5に示す位置に熱電対Kを6点取り付け、試料の無い状態で試料照射位置の空間温度を測定した。温度制御器を300℃に設定して加熱した時の各位置の昇温状況をFig. 6に示す。どの位置においても昇温速度は一定であるが、300℃に近づくと20℃程度の温度差が見られ、加熱から40分程度で平衡状態に達することが分かった。昇温後、設定温度を変えた時の各位置の温度分布をFig. 7に示す。試料位置の中心部温度は設定温度より10℃高く、照射部の上下では約10℃の温度差があることが分かった。このため、試料の加熱において、所定温度より10℃だけ温度制御器の温度を下げ設定するとともに、試料の設置位置についても考慮する必要があった。

3.2.2 γ 線照射容器-II

照射容器内試料照射位置の温度特性を調べた。Fig. 8に示す位置に熱電対Kを6点取り付け、試料の無い状態で試料照射位置の空間温度を測定した。温度制御器を340℃に設定したときの各位置の温度分布をFig. 9に示す。底部のヒーターに近い部分ほど温度が高く、試料カゴ底部と上部との間に約60℃の温度差が生じた。照射容器製作に当たり試料の出し入れなどを考慮して、照射容器-Iと同様に容器底面に渦巻状ヒーターを配置して雰囲気ガスの加熱を行う方式とした。しかし、ヒーターが底部に配置してあるのに対してファンが上部に設置してあることや、攪拌能力の不足のためにガス循環が不十分となり上部と下部において温度不均一を生じることが明らかになった。

温度の不均一性を解消するため底部の渦巻状ヒーターを外し、2つのバンドヒーター（幅40mm、直径80mmリング状）を試料カゴ外側の内容器側面に円周状に、上部と底部の高さの位置に設置した。バンドヒーターを用いた時の照射容器内の温度特性を調べた。試料の無い状態でFig. 8に示す試料照射位置での

空間温度を調べた。昇温状況を Fig. 10 に、各設定温度における照射試料部各位置での温度分布を Fig. 11 にそれぞれ示す。照射試料の無い場合、内部温度が一定となるまでは 40 分以上を必要とし、内部温度差は最大でも約 10℃以内に制御できた。

照射試料として PTFE パウダー (G-163) の焼成物 (サイズ: $\phi 100 \times 110\text{mm}$ 、密度: 約 0.63g/cm^3 、重量: 約 500g) を用いたときの試料内の温度分布を調べた。なお、試料は内部からも温風により加熱できるように中心部に穴をあけた (ドーナツ状) 形状とした。熱電対の設置位置を Fig. 12 に、昇温状況を Fig. 13 に、温度分布を Fig. 14 に示す。試料の無い場合、加熱開始から 40 分程度で空間温度が一定になったが、試料があると 3 時間を要する (試料外面: E) ことが分かった。また、試料内部の温度が一定になるためには更に加熱の時間を要し、加熱開始から 5 時間以上必要であった。試料内の温度分布は縦方向の中心部が高く、上下面が低い結果となった。このことは、縦方向中心部が試料周りに円周状に設置された上下 2 本のバンドヒーター (幅 40mm) の輻射熱の影響を受けているものと思われる。今回用いた試料において、内部および表面の温度差は最大約 22℃であることが分かった。

3.3 照射手順

いずれの照射容器を用いた実験においても、下記の手順により照射実験 (架橋処理) を行った。

- ①照射容器を照射室内の照射位置に設置し、冷却水配管、ガス配管および電源・温度制御の配線を接続する。
- ②PTFE 試料を照射容器内に挿入セットする。
- ③照射容器を密閉し、ロータリーポンプ (真空機工 MBS-050) により約 1 torr の真空度まで真空排気する。
- ④不活性ガスを充填してガス置換した後、所定のガス流量を流通させる。
- ⑤ヒーターにより加熱する。
- ⑥所定の温度になったところで照射を開始する。

4. 結果および考察

4.1 γ 線照射容器-I

4.1.1 シート試料における照射温度と熱特性の関係

本装置において最適照射温度を調べるため、PTFE シート (G192:60×200×0.5mm) を用いて加熱・照射を行った。温度制御器の設定温度を 320~370℃ の各温度で 60kGy 照射して得られたシートの融解熱量および結晶化熱量を Fig. 15 に、融解温度および結晶化温度を Fig. 16 にそれぞれ示した。融解熱量および結晶化熱量は共に 330℃ において極小値をとり、その温度において最も結晶量が小さく、架橋反応が進行していることを示した。さらに融解温度についても同様に 330℃ において極小値となった。融解温度の低下は結晶サイズの低下に起因するものと考えられることから、架橋の進行を裏付けているものと言える。また、結晶化温度は照射温度と共に低下しており他の測定項目との直接的な関連付けは難しいが、総合的に考えてシート試料においては温度制御器の設定温度 330℃ がこの装置での最適値であるといえる。

4.1.2 パウダー試料における照射温度と熱特性の関係

シート試料と比べて、自由な形状や厚さに加工可能なパウダー (粉体) 試料について最適照射温度を調べた。パウダー試料として G163 の重合のもので未焼成物と 380℃ で焼成 (シンター) した 2 種類を用いた。試料は DSC (走査示差熱分析計: PERKIN-ELMER 製 DSC-7) 測定用アルミニウムパン内 (パンサイズ: $\phi 7 \times 1$ mm、試料約 10mg) に入れた状態で所定の温度にて照射した。温度制御器の設定温度を 320~370℃ の各温度で 60kGy 照射して得られた 2 種類のパウダー試料の融解熱量、結晶化熱量、融解温度および結晶化温度を Fig. 17、18、19、20 に示す。融解熱量および結晶化熱量については焼成の有無に関係なくどちらの熱量においても 330℃ で極小値を持ち、両者の値は同等のものとなった。また融解温度について言えば焼成物では 330℃ で極小となった。一方、未焼成物では 330℃ および 335℃ において著しい低下が見られるが、2 つの融解温度 (DSC ダイアグラムに 2 つのピーク) をもつ架橋体となった。このことは照射の過程で試料全体が同時に架橋反応を起こしていないためと思われる。また同様のことが結晶化温度についても言え、330℃ 以下で著しい低下が見られるが、未焼成物では 330 および 335℃ において 2 つの結晶化温度が観測された。340℃ 以上の温度では未焼成物と焼成物との間に違いが見られなくなるが、これは 340℃ に加熱すること自体が焼成処理に相当するためと考えられる。以上をまとめると未焼成物と焼成物を 330~335℃ で照射すると、未焼

成物には2つの融解温度と結晶化温度が現れ、焼成物には1つの融解温度と結晶化温度が現れる。現在のところ、そのことが諸特性に及ぼす影響については不明である。しかし、製品への使用を考えた場合、重合パウダーについては焼成したものを架橋処理するのがよいと思われる。また、パウダ試料の照射温度はシート試料と同様に制御器の設定温度として 330℃が最適であることが分かった。

4.1.3 架橋に及ぼす加熱温度と照射温度の影響

PTFE は架橋密度が高くなるに伴い結晶化温度が低下し、より低い温度でも熔融状態となる。すなわち、照射中に架橋の進行に応じて照射温度を下げるができる。照射温度を下げるにより余分な分解反応を抑制し、試料の変形・発泡を防止すると共に分解による重量減少を抑えることができる。このことは、電子線照射において架橋の起こる温度範囲において照射温度を変化させても機械特性に著しい変化は無く、照射温度が低いほど照射による重量減少を抑えられることから明らかである。電子線照射は照射による温度上昇が無視できないため、照射による温度上昇がほとんど無い γ 線を用いて PTFE の架橋に及ぼす加熱温度と照射温度の影響について調べた。

試料を DSC 測定用アルミニウムパン内に入れて 340℃で加熱して一度熔融（融点 327℃）させた後、結晶化温度（310℃）以上の 320℃で照射し、熱特性を調べた。比較のため試料を熔融温度以下、結晶化温度以上の 320℃で照射した場合と熔融温度以上の 330℃で照射したものについても調べた。結果を下表に示す。

G163 パウダーの DSC 測定結果

照射条件 加熱温度／照射温度 (℃)	熱特性	
	融解温度 (℃)	結晶化熱量 (J/g)
320 / 320	331.2	55.0
340 / 320	332.0	65.7
330 / 330	321.7	28.6

試料の加熱温度にかかわらず照射時の温度が 320℃では融解温度・結晶化熱量共に低下しない。すなわち架橋しない。このことから、照射温度を融解温度以下に下げると試料が結晶化して架橋しないことが分かった。したがって、本照射容器を用いた γ 線照射においては 330℃の一定温度において照射を行う必要がある。

4.1.4 温度と機械特性の関係

各温度で 60kGy 照射した PTFE シート(G192:0.5mm 厚)の引張試験を行い機械特性を調べた。シートの降伏点強度、モジュラス、破断伸びおよび引張強度の関係をそれぞれ Fig. 21、22 に示す。降伏点強度およびモジュラスは 330～360℃の範囲においてほぼ一定であるが、破断伸びは 340℃を最大値として、引張強度は 330℃を最大値として温度の上昇と共に伸びと強度がそれぞれ低下した。したがって、機械特性の変化からも本照射容器では 330℃の設定温度が理想的な架橋温度であることが分かった。

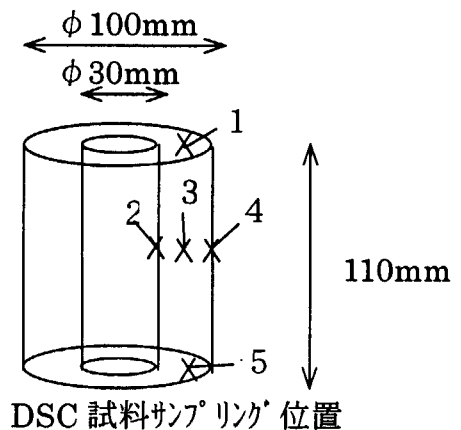
4.2 γ 線照射容器－II

4.2.1 架橋試料の熱特性

γ 線照射容器－II を用いて PTFE:G163 パウダー(サイズ: $\phi 100 \times 110$ mm、重量: 約 500g) を加熱・照射して架橋を行い試料各部における熱特性を調べた。照射試料が 2 つの融解温度を有するのを避けるため、パウダー状試料は予め焼成・成形して照射試料とした。ヒーターの設定温度はそれぞれ上部ヒーター: 315℃、下部ヒーター: 353℃とした。DSC 試料のサンプリング位置と測定結果を以下に示す。また、照射試料を Phot. 5 示す。

G163 パウダー-DSC 測定結果

線量 (kGy)	サンプリング 位置	融解温 度 (℃)	結晶化熱量 (J/g)
100	1	320.5	33.4
	2	323.7	32.9
	3	322.0	33.2
	4	323.2	36.6
	5	318.6	32.8



サンプリング位置の 4 は融解温度、結晶化熱量共に高く、他の部分に比べて架橋条件が最適でなかったと考えられる。この場合は位置が上部と下部のヒーターの間であることから、照射時の温度が高かったと思われる。また、試料は照射により外径および高さが 1 割程度縮小した。部分的に結晶化熱量が目標値である 35J/g を超える箇所があるものの、 γ 線照射容器－II を用いることにより、1 バッチの照射で、肉厚のパウダー状の試料を約 500g 架橋させることができた。

5. まとめ

製作した2種類の γ 線照射容器を用いて PTFE の架橋条件の探索を行った結果、最適架橋温度は 330℃ の設定であることが分かった。

γ 線照射において、一旦融解させた試料を融解温度以下、結晶化温度以上の温度範囲にして PTFE を熔融状態に保っても、試料が結晶化を起し架橋反応が起こらないことが分かった。

コバルト 60- γ 線により、電子線では架橋が不可能である肉厚の PTFE 試料の架橋体が得られた。このことから、複雑な形状やブロックなどの PTFE についても架橋が可能と考えられる。また、架橋したパウダー状の試料は、原料として、任意の形状の架橋 PTFE 製品への成形・加工することが期待できる。

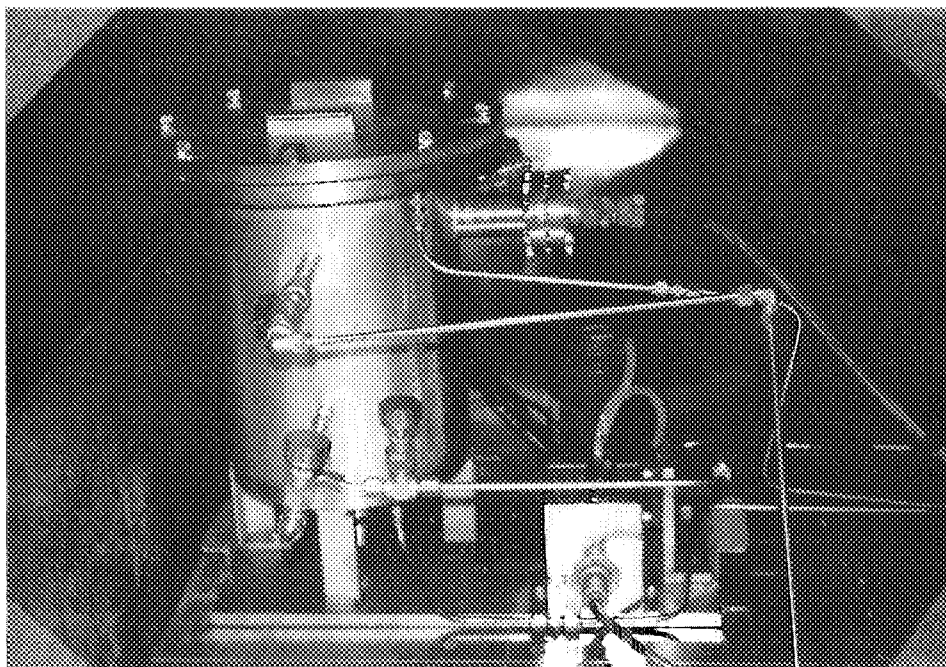
謝 辞

本研究を進めるにあたり、日立電線(株)パワーシステム研究所 山本康彰主任研究員に試料の提供などの協力を頂いた。旭硝子(株)中央研究所 両角三春主幹研究員には諸物性について教示を頂いた。ここに感謝の意を表します。

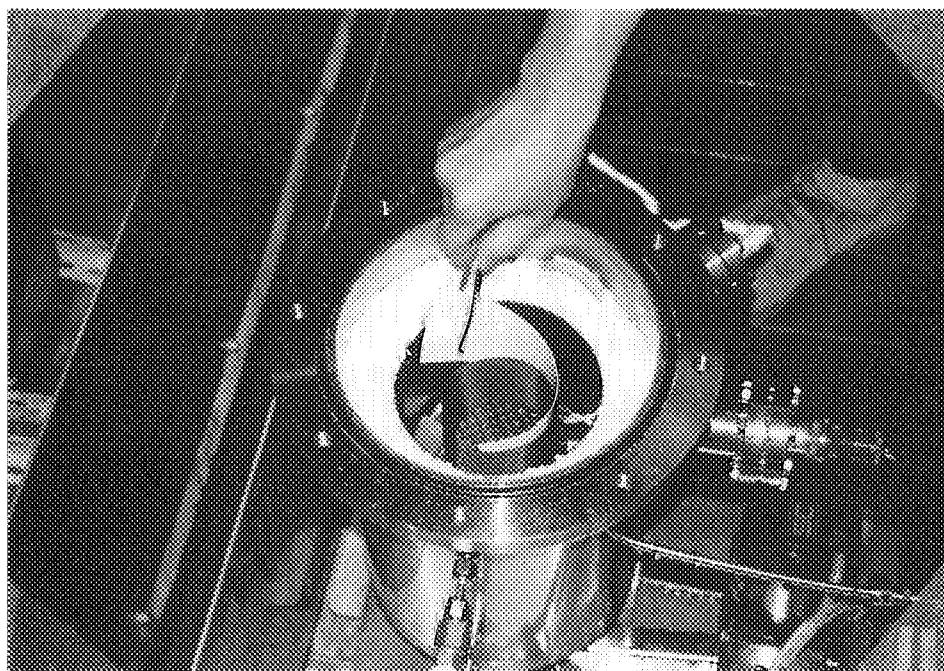
参考文献

- 1) A. Charlesby; Nucleonics 12, 18(1954)
- 2) Yoneho Tabata, Solid State Reactions in Radiation Chemistry, Taniguchi Conf. pp118-120, Sapporo, 1992.
- 3) 大島明博: 東海大学工学部原子力工学科・卒業論文;
"ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 及びテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) の放射線照射効果の研究 (1992)"
- 4) Akihiro Oshima, Yoneho Tabata and Tadao Seguchi; Scientific program and abstracts of "Radiation Induced Crosslinking of Porytetrafluoroethylene and its Properties" in The 14th International Symposium on Fluorine Chemistry, 278, 1994, Yokohama
- 5) Akihiro Oshima, Yoneho Tabata, Hisaaki Kudoh and Tadao Seguchi;
Radiat. Phys. Chem. Vol. 45, pp269-273, (1995)

- 6) 大島明博:東海大学大学院工学研究科・修士論文;
"極限環境下におけるフッ素系高分子の放射線照射効果 -フッ素系高分子の照射温度依存性の研究-" (1995)
- 7) 春山保幸, 大島明博, 池田重利, 須永博美, 滝沢春喜, 瀬口忠男 ; JAERI-Tech 95-003(1995) "高温電子線照射容器の開発"
- 8) 実用プラスチック辞典編集委員会編; 実用プラスチック辞典, 403-417, (1993)
- 9) Akihiro Oshima, Shigetoshi Ikeda, Tadao Seguchi and Yoneho Tabata;
Radiat. Phys. Chem. Vol. 49, 279. (1997)
- 10) Kline, D. E; J. Poly. Sci. PartA, 1, 1621. (1963)



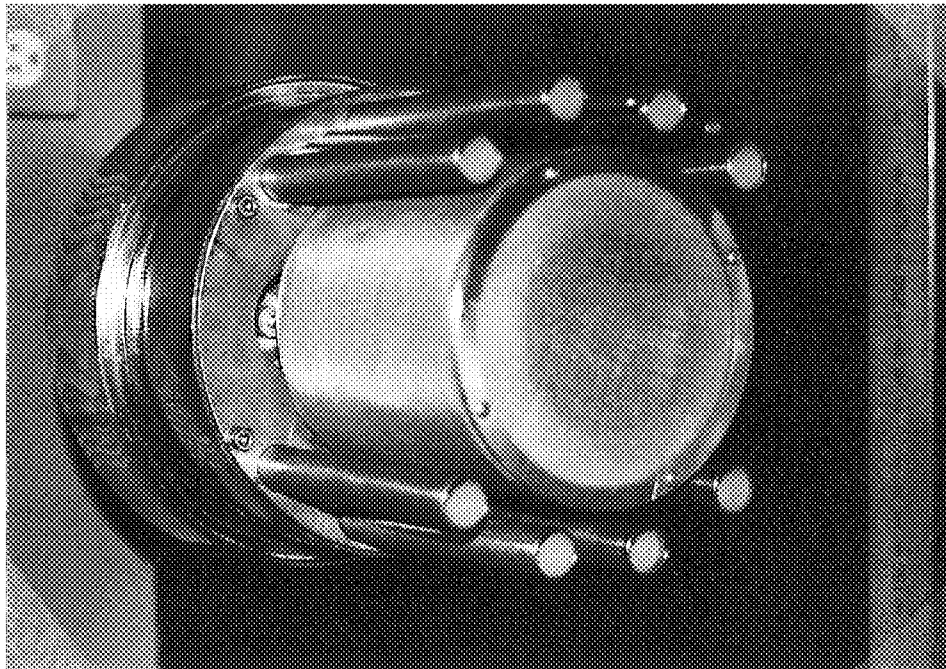
Phot. 1 Appearance of irradiation vessel-I



Phot. 2 Inside of irradiation vessel-I

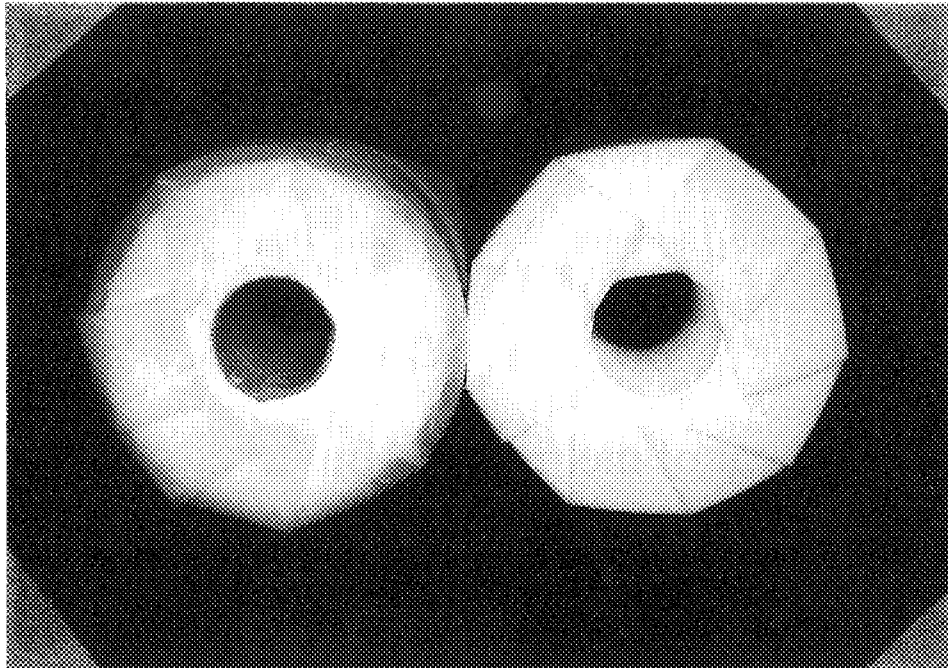


Phot. 3 Appearance of irradiation vessel-II



Phot. 4 Inside of irradiation vessel-II

視覚的に架橋の状態が判断できるように、PTFEシートでパウダー試料を覆って架橋させている



Right : 100kGy crosslinked , Light : virgin

Pohot.5 PTFE sample : G163 powder

(size : ϕ 100 \times 110mm、 weight : 500g)

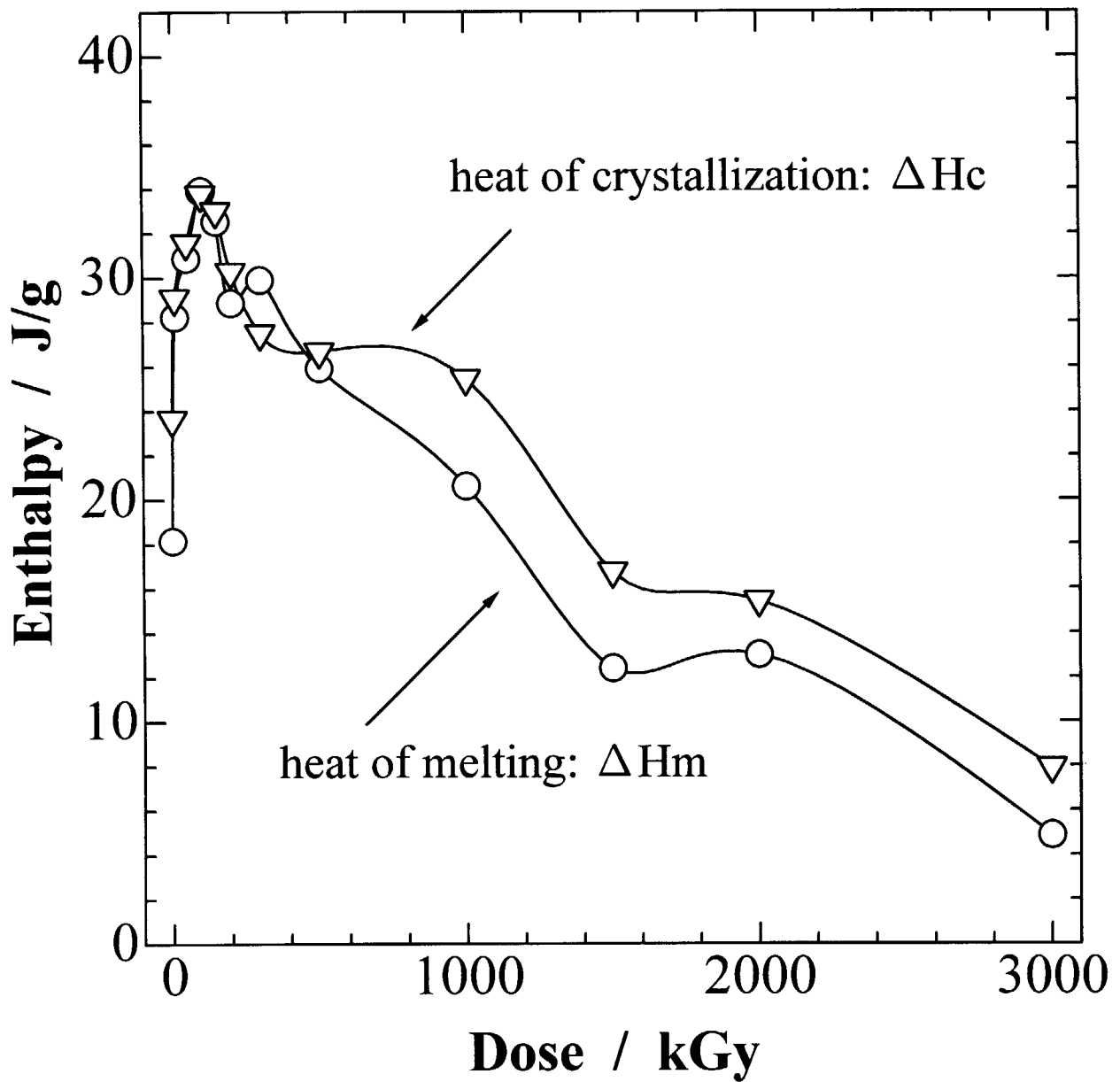


Fig.1 Heats of melting and crystallization as a function of dose for crosslinked PTFE irradiated by EB.

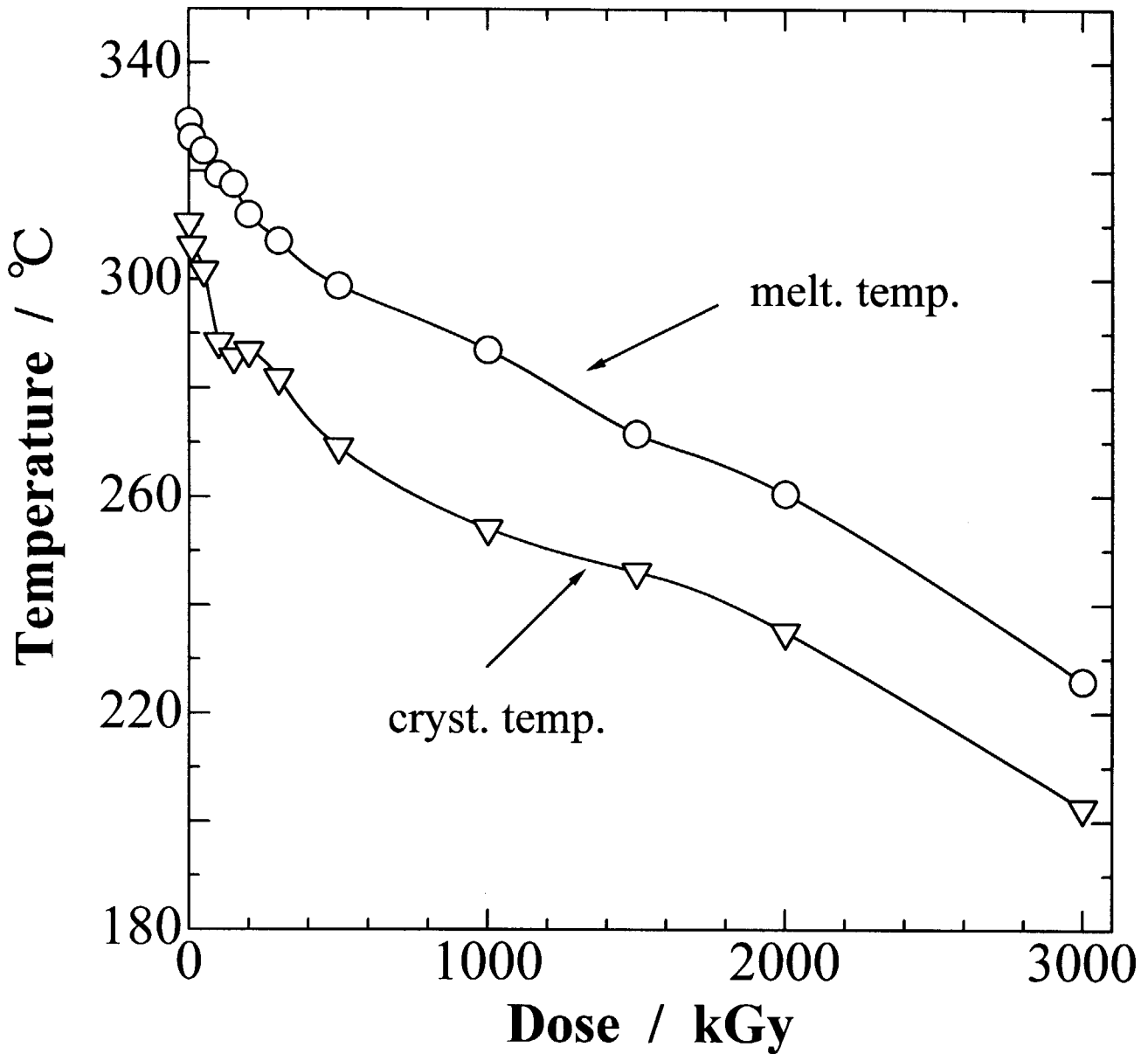


Fig.2 Melting and crystallizing temperatures as a function of dose for crosslinked PTFE irradiated by EB.

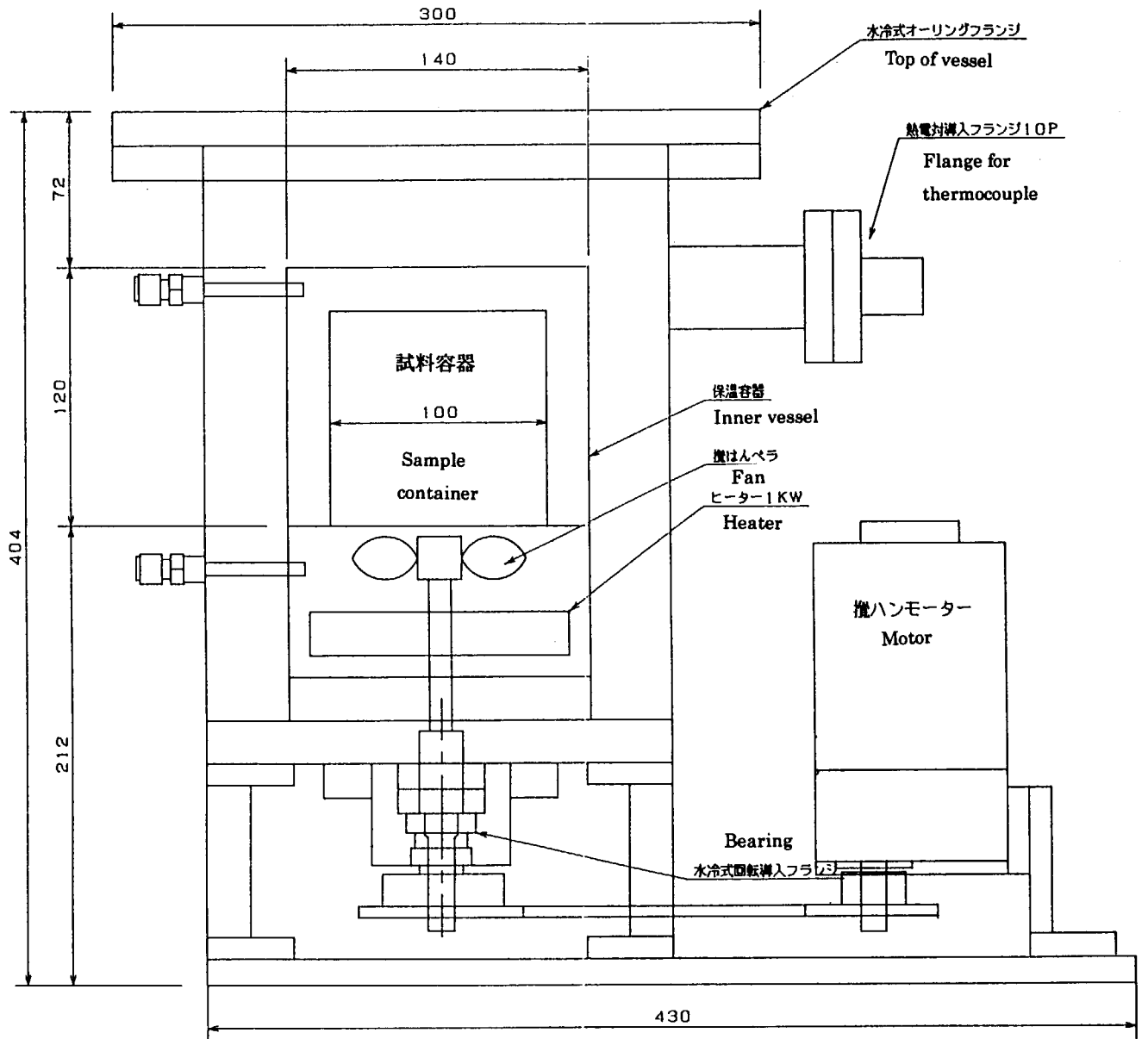


Fig.3 Appearance of irradiation vessel- I

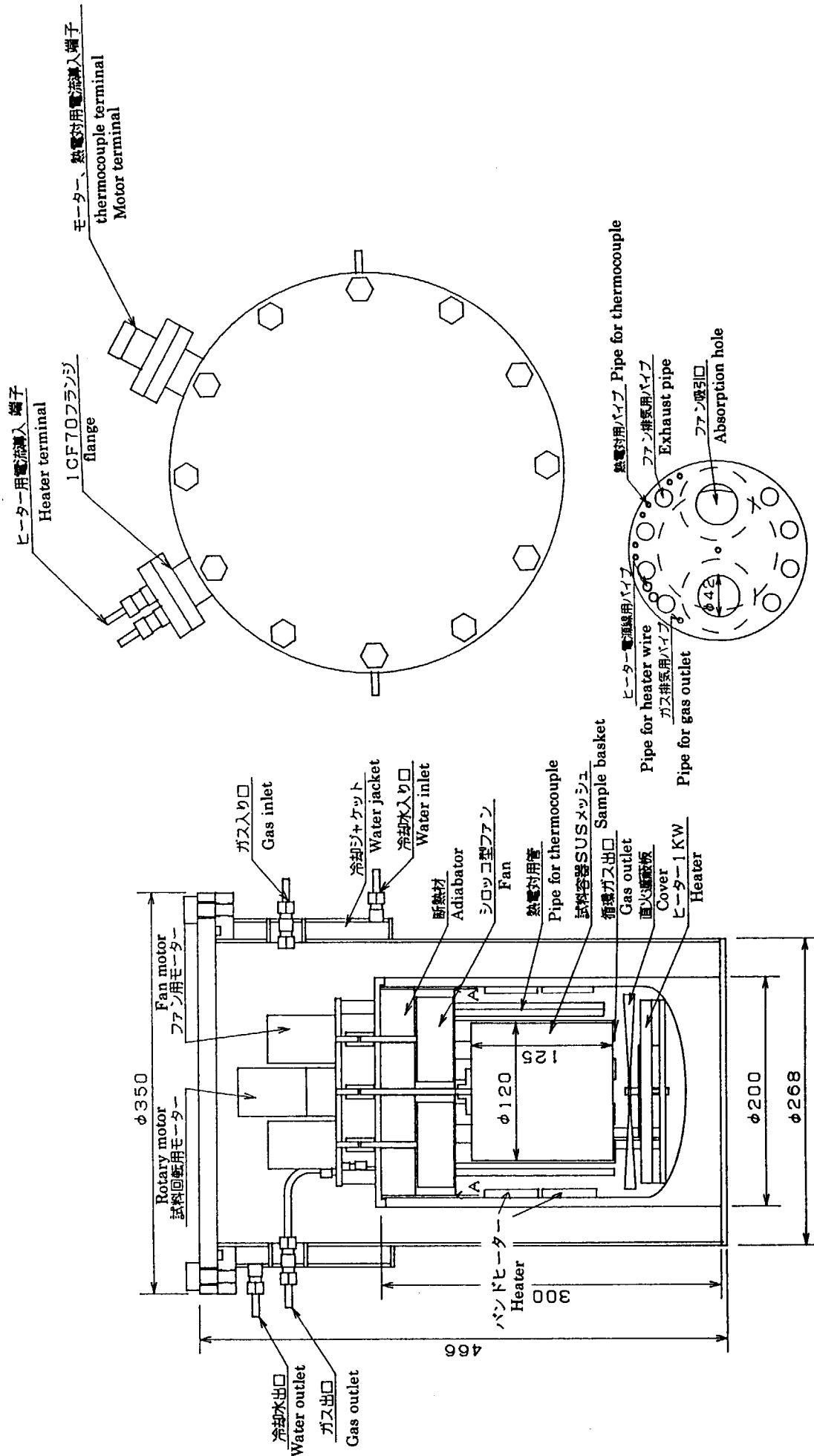


Fig.4 Inside of irradiation vessel- II

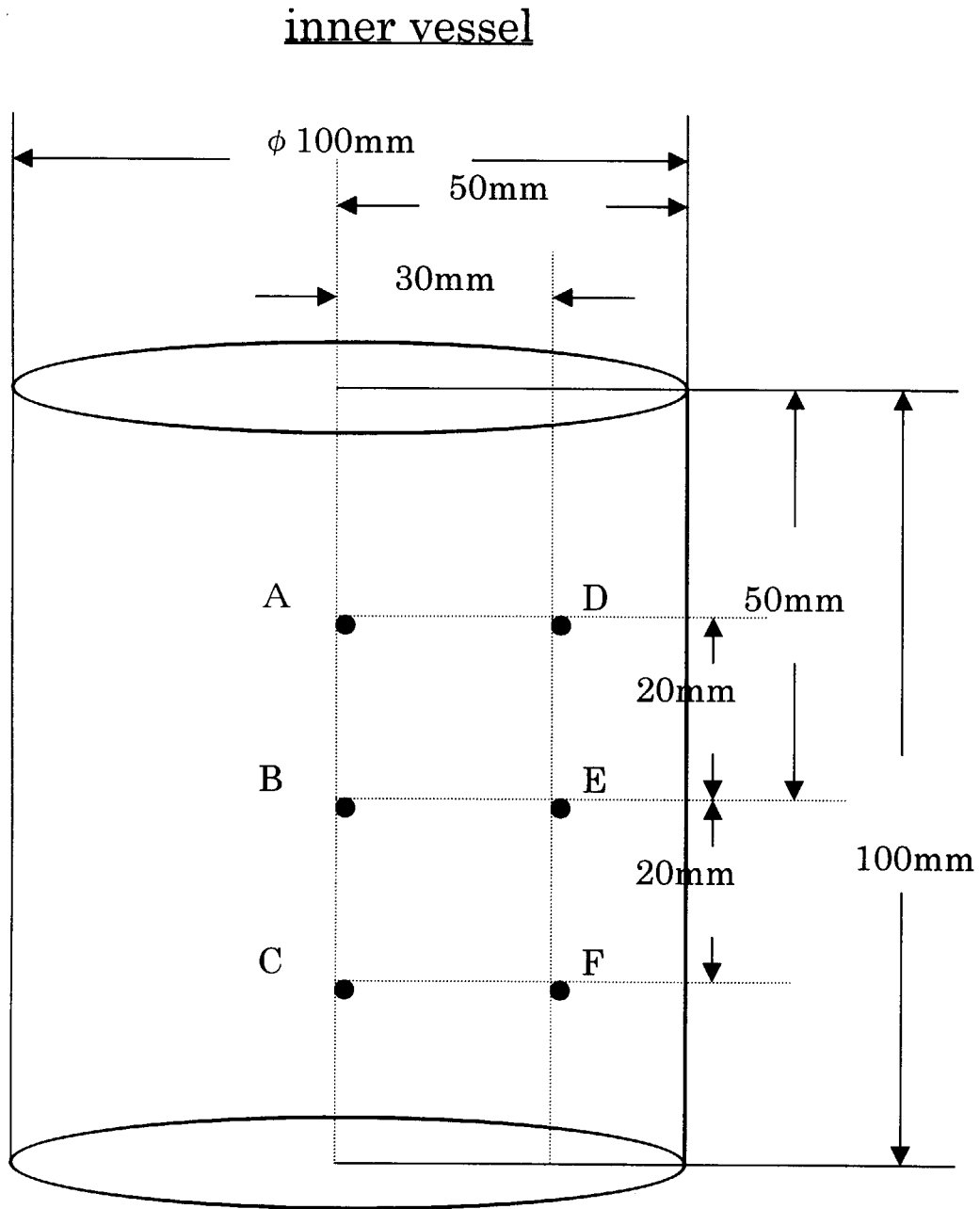


Fig.5 Setting position of thermocouples in irradiation vessel- I .

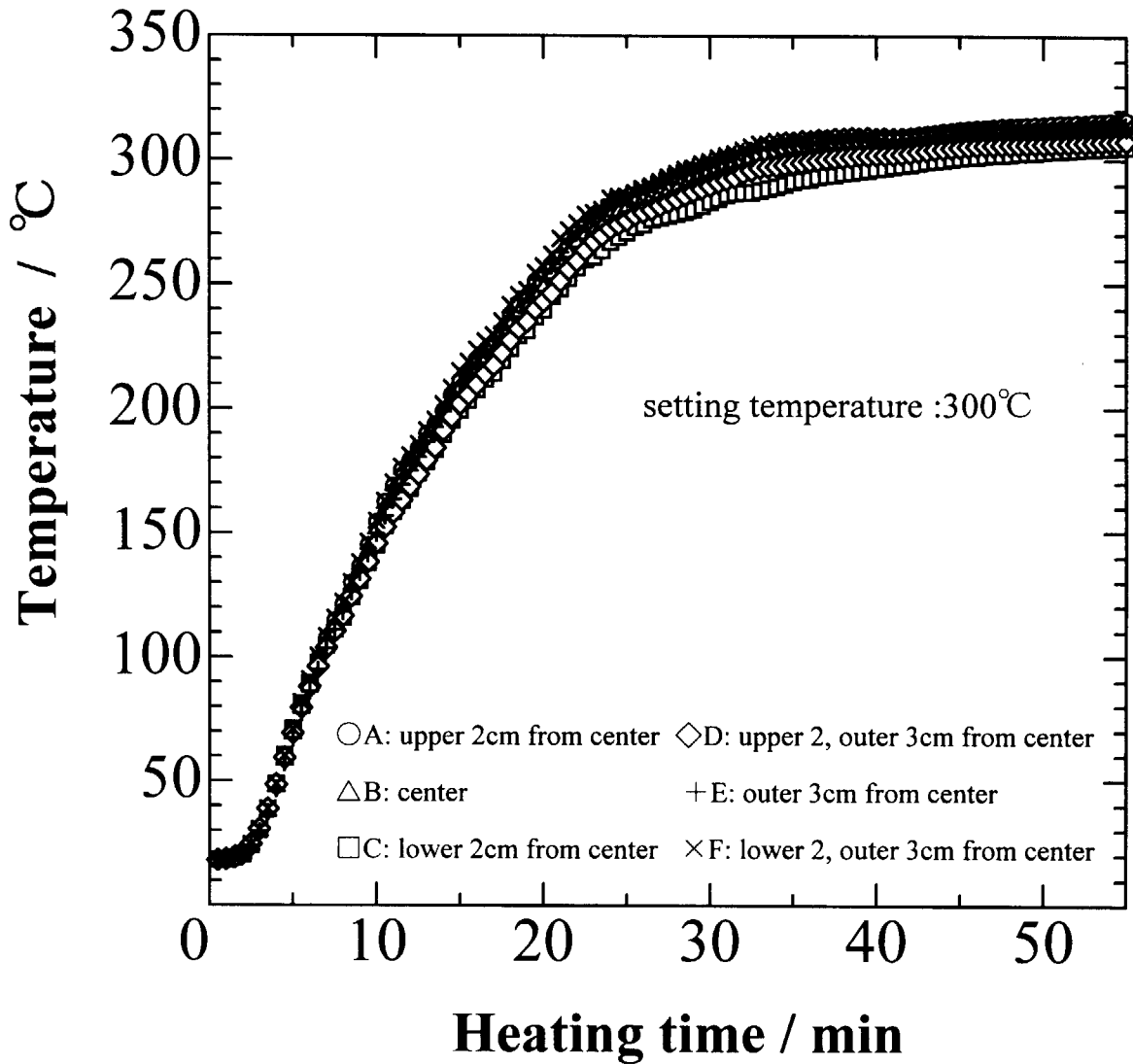


Fig.6 Temperature changes in vessel- I for γ -rays irradiation.

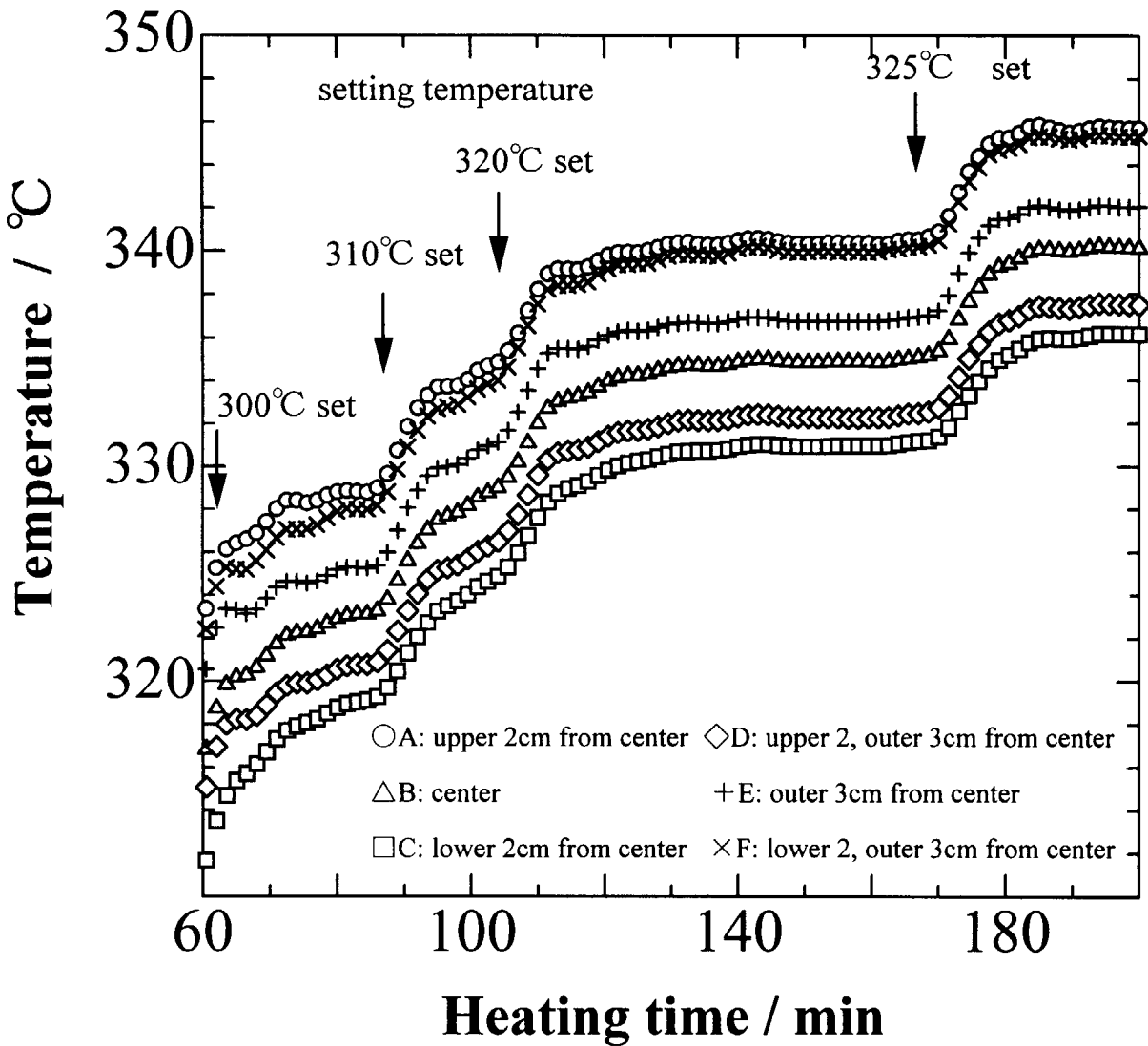


Fig.7 Temperature changes in vessel- I for γ -rays irradiation.

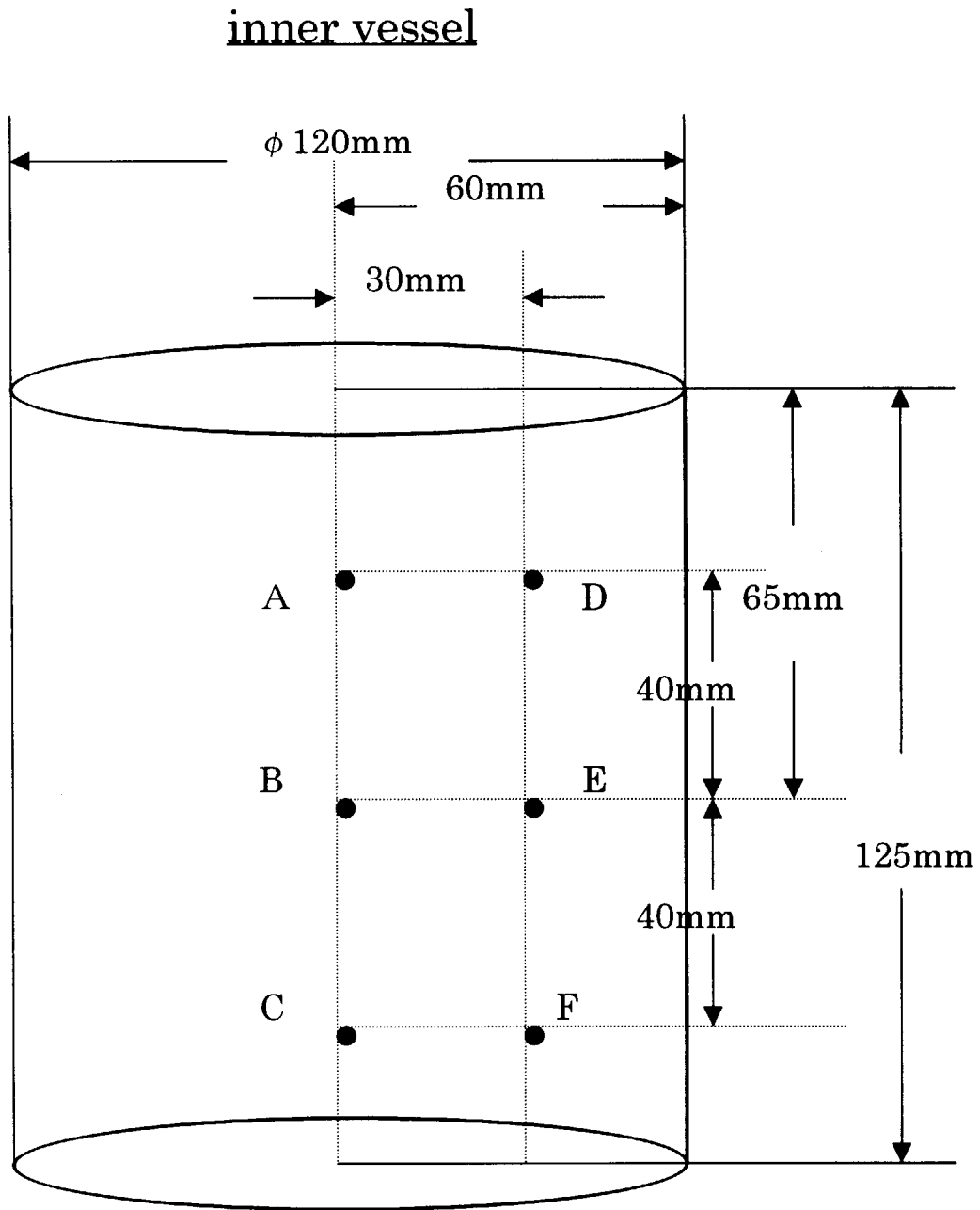


Fig.8 Setting position of thermocouples in irradiation vessel- II .

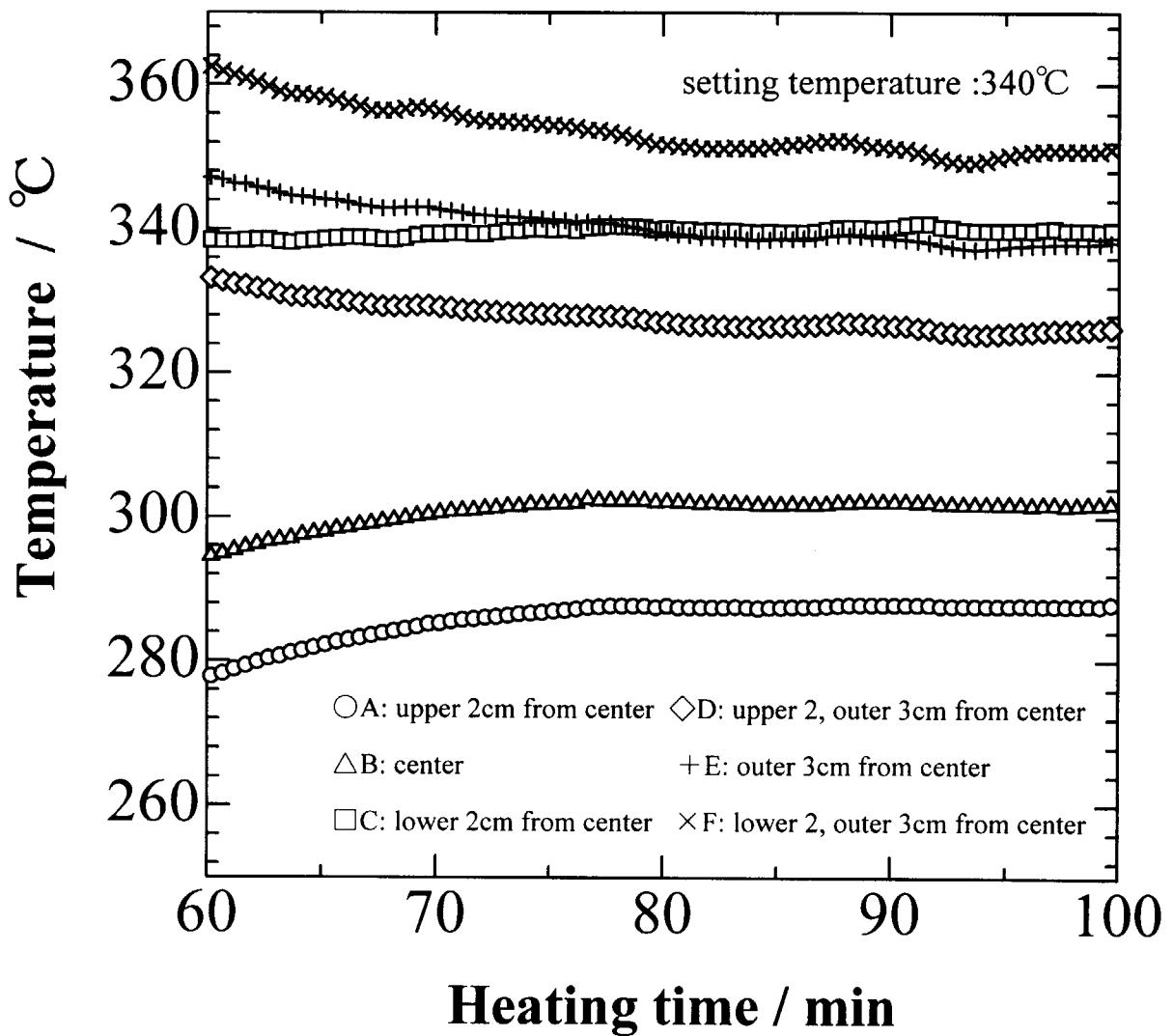


Fig.9 Temperature changes in vessel- II for γ -rays irradiation. (heater : whirl type)

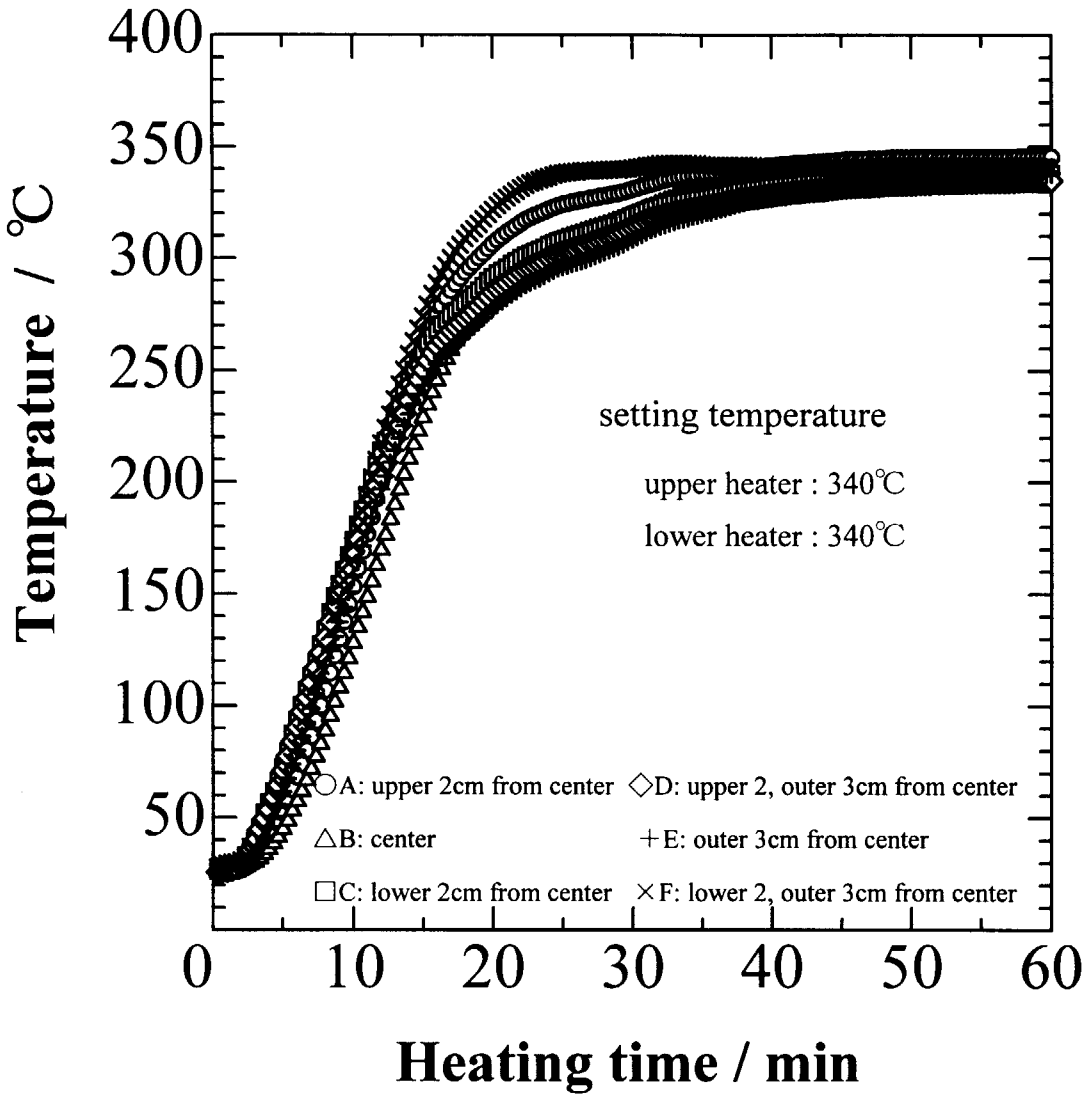
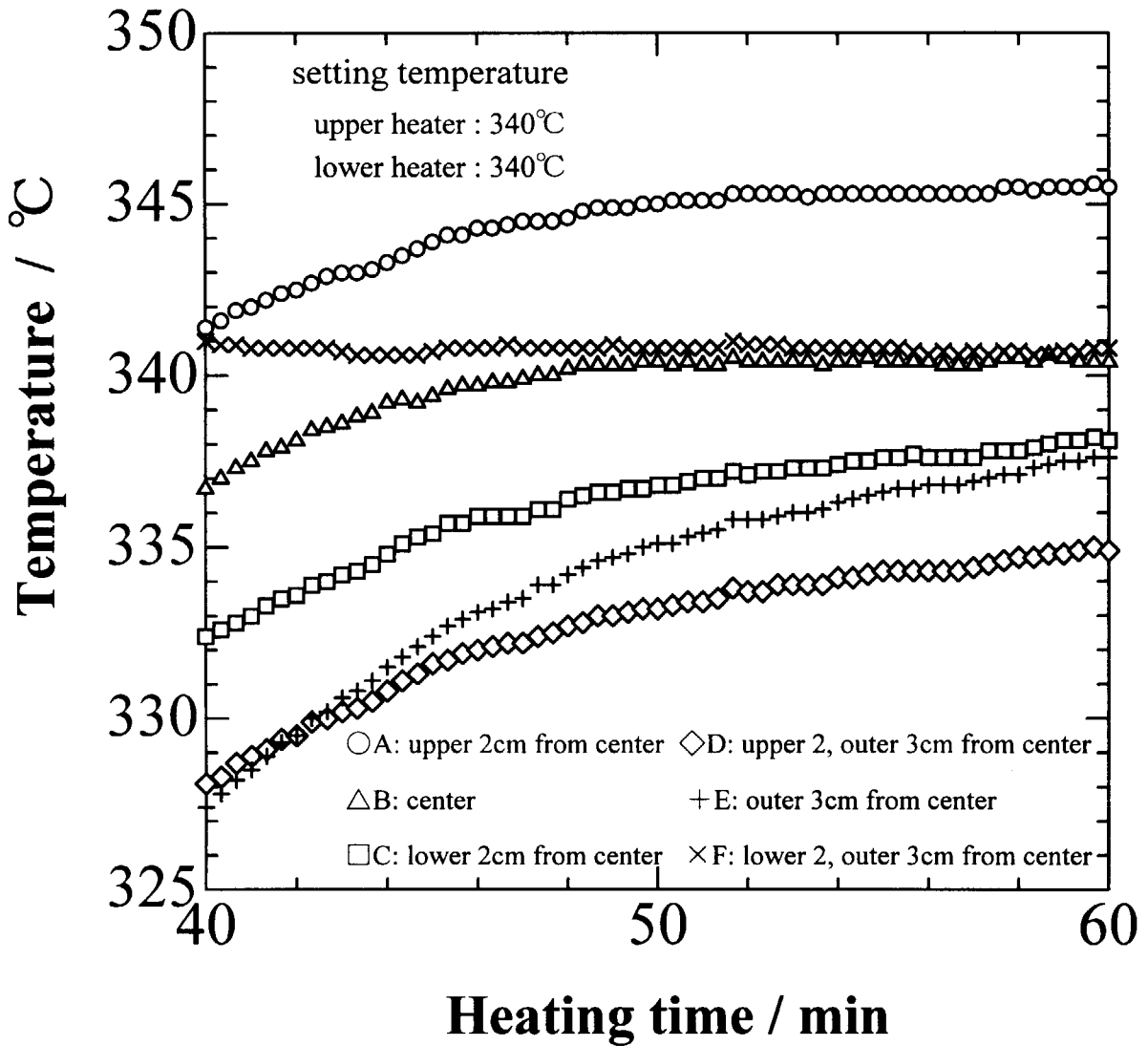


Fig.10 Temperature changes in vessel- II for γ -rays irradiation. (heater : band type)



**Fig.11 Temperature changes in vessel- II
 for γ -rays irradiation.
 (heater : band type)**

PTFE : pre-sinter G163 powder

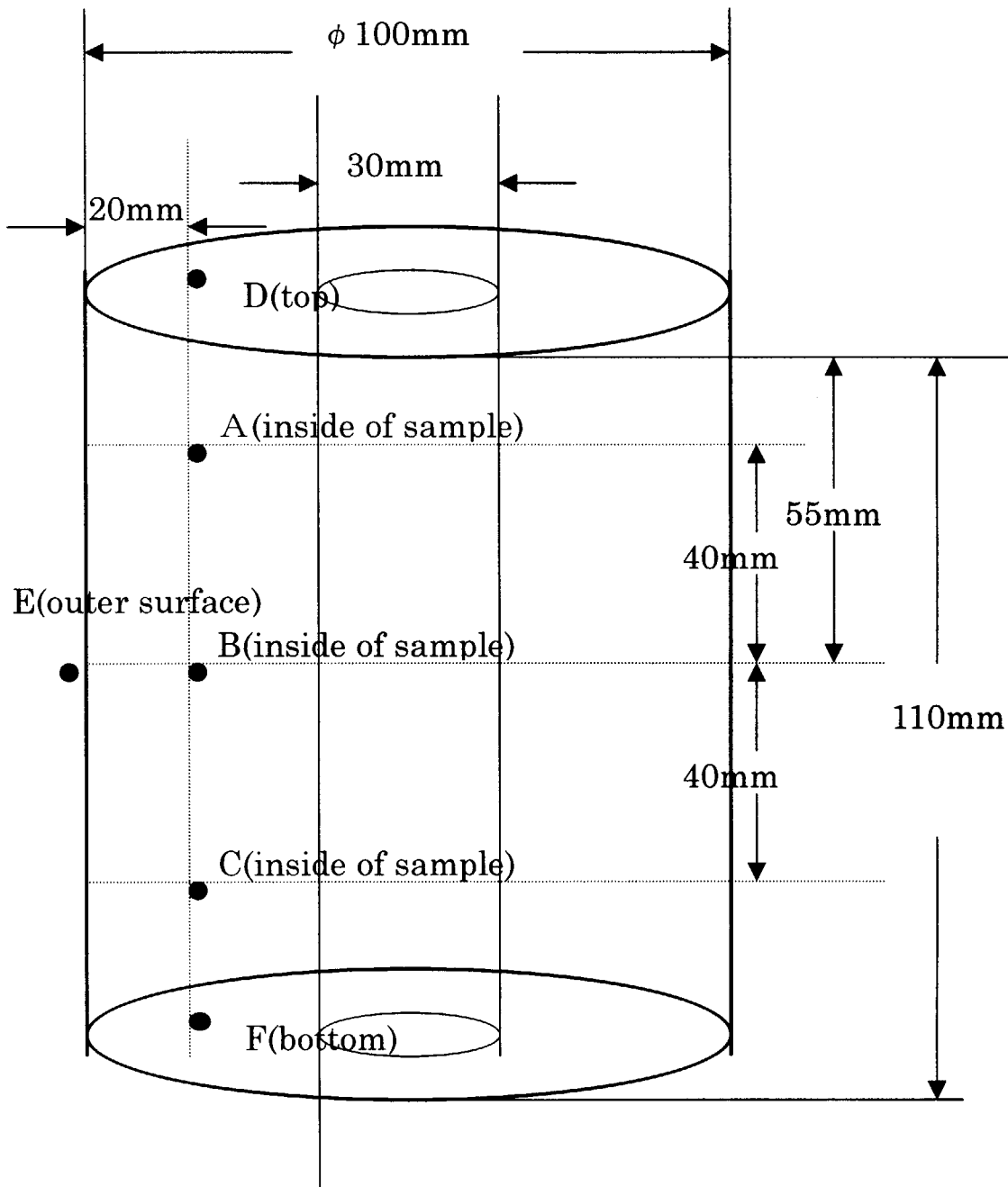
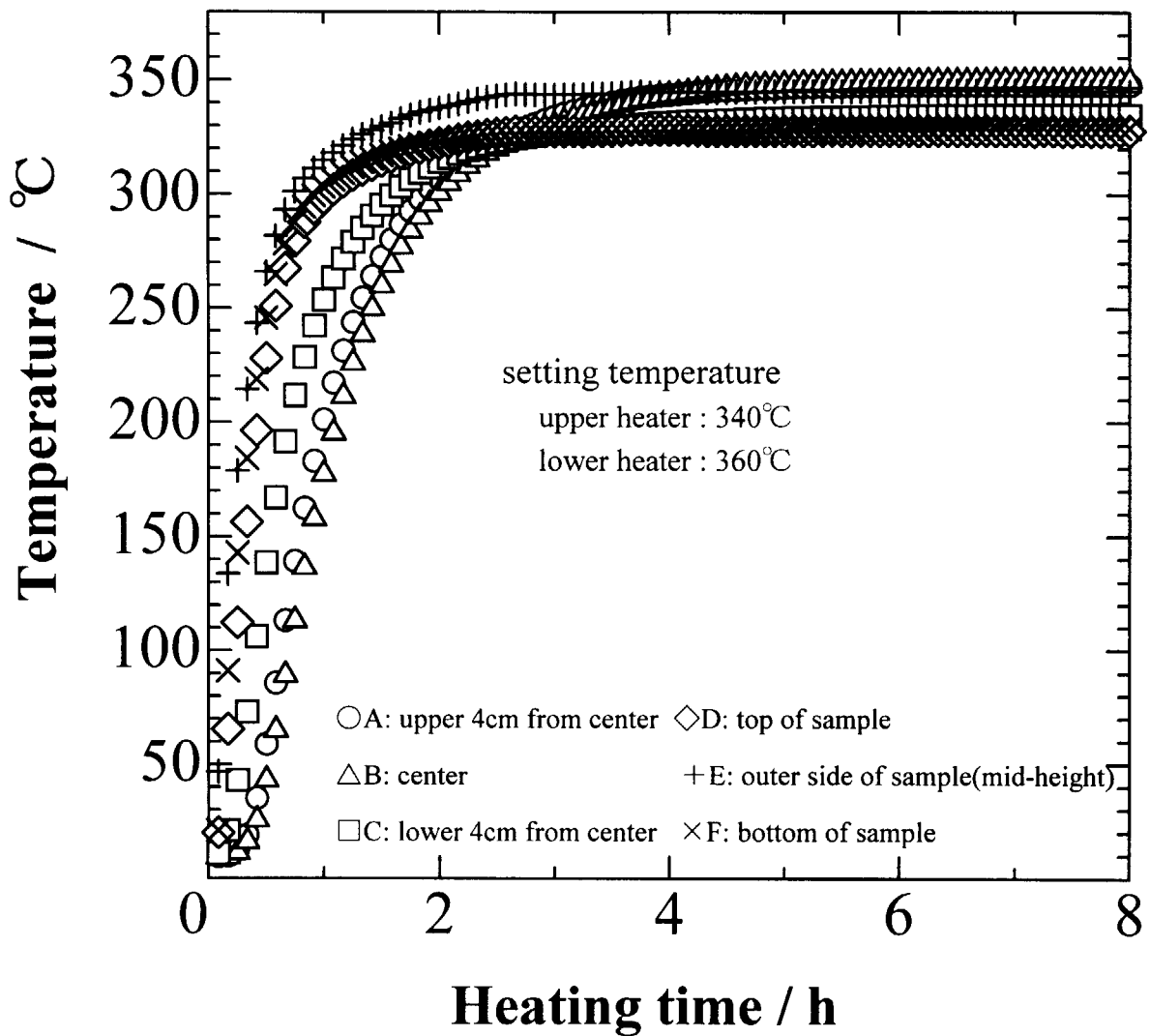
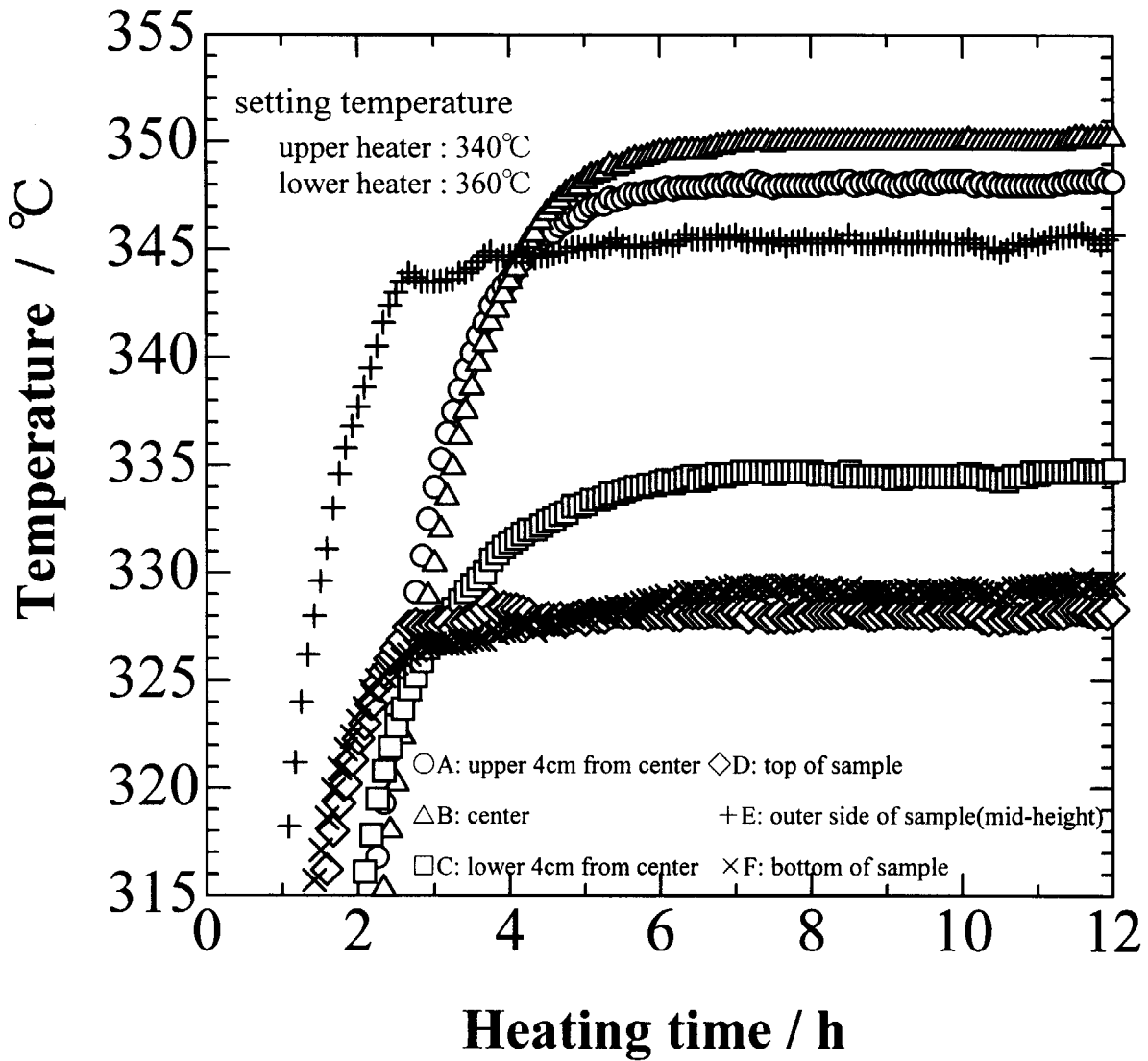


Fig.12 Setting position of thermocouples in vessel- II.



**Fig.13 Temperature changes of PTFE powder in vessel- II .
 (heater : band type)**



**Fig.14 Temperature changes of PTFE powder in vessel-II .
 (heater : band type)**

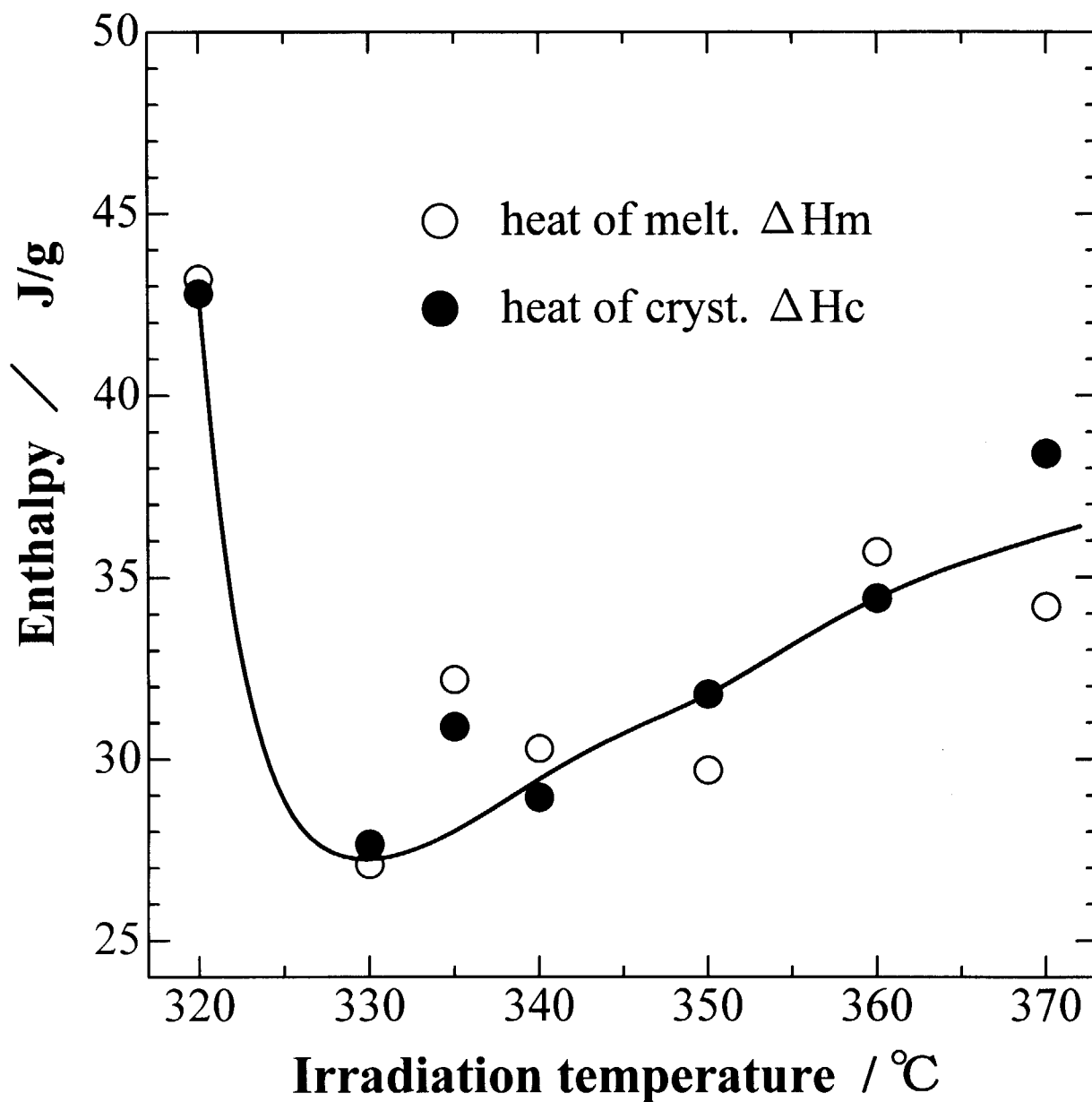


Fig.15 Effect of irradiation temperature on heats of melting and crystallization of PTFE sheet.

(irradiation : ^{60}Co - γ rays at 60kGy)

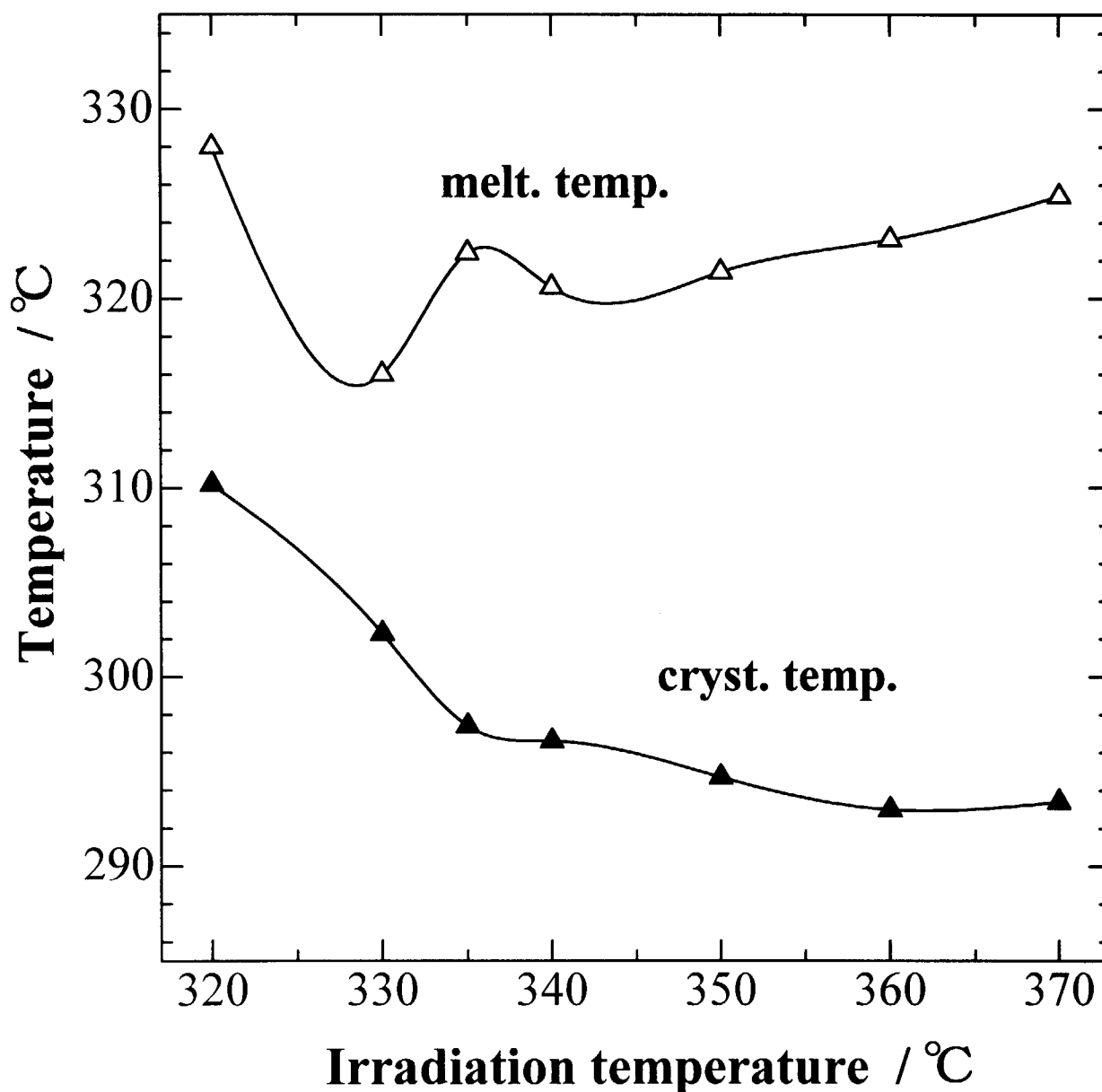


Fig.16 Effect of irradiation temperature on melting and crystallizing temperatures of PTFE sheet.

(irradiation : ^{60}Co - γ rays at 60kGy)

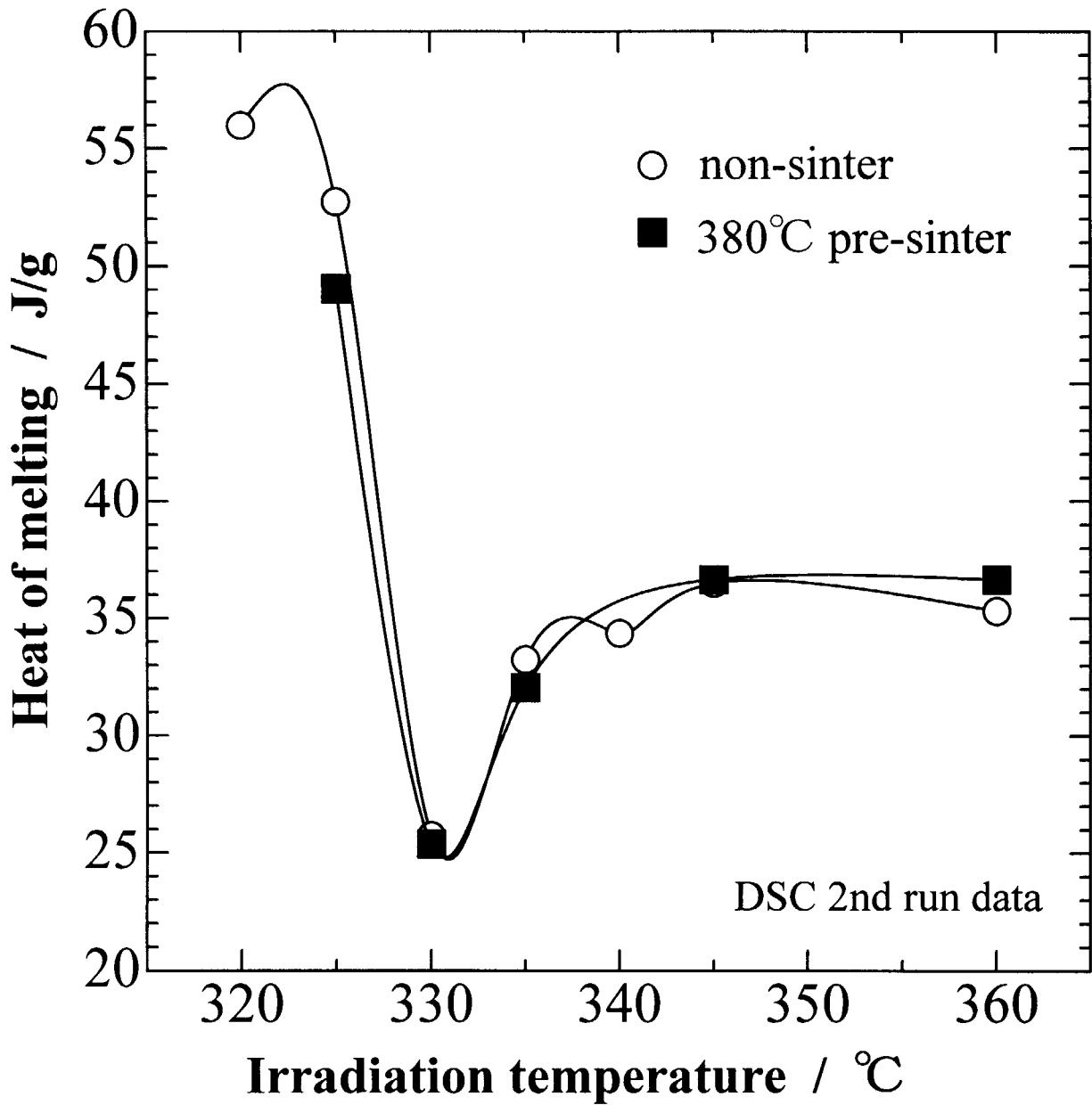


Fig.17 Effect of irradiation temperature on heat of melting of PTFE powder.

(irradiation : ^{60}Co - γ rays at 60kGy)

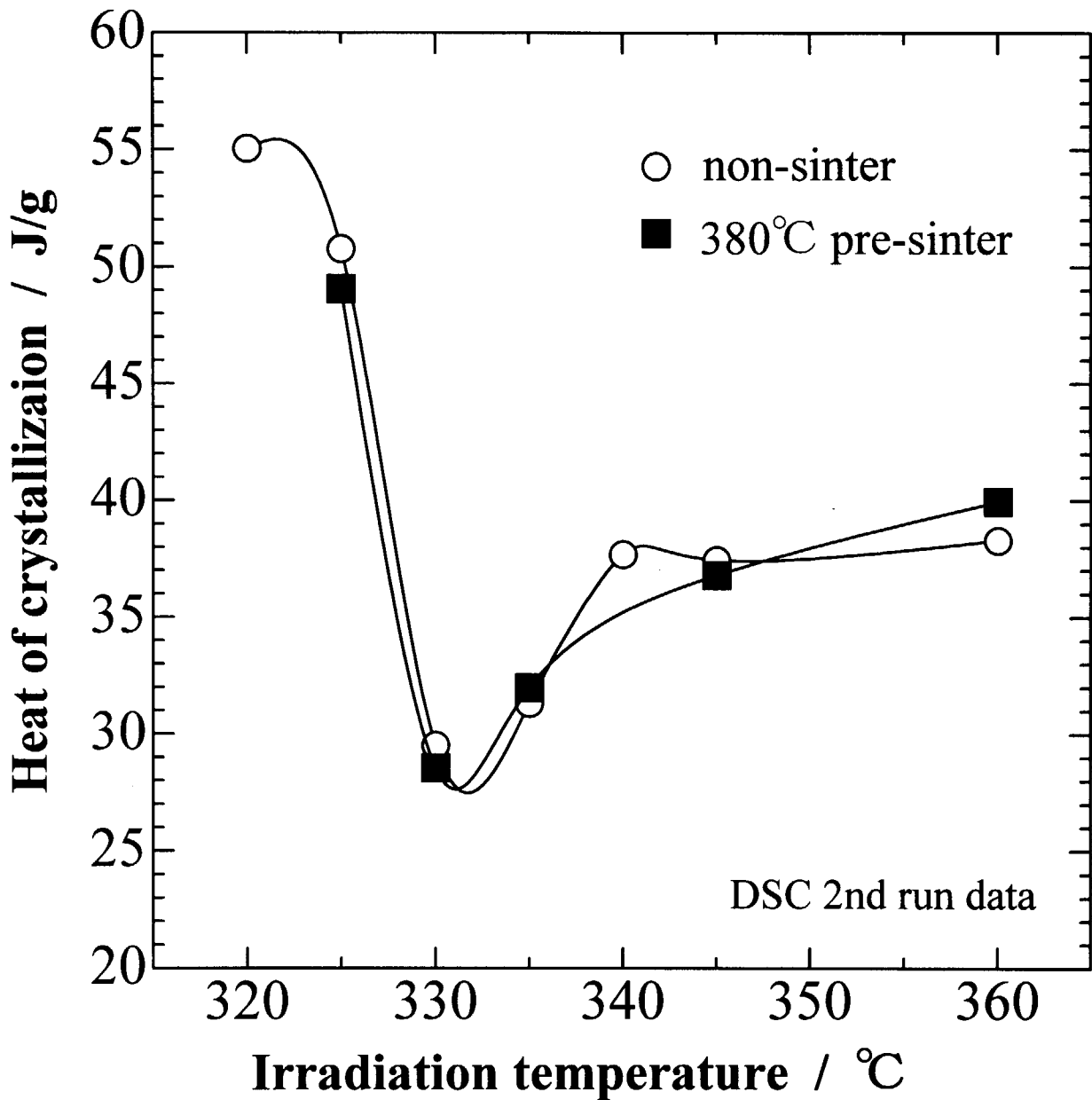


Fig.18 Effect of irradiation temperature on heat of crystallization of PTFE powder.
(irradiation : ^{60}Co - γ rays at 60kGy)

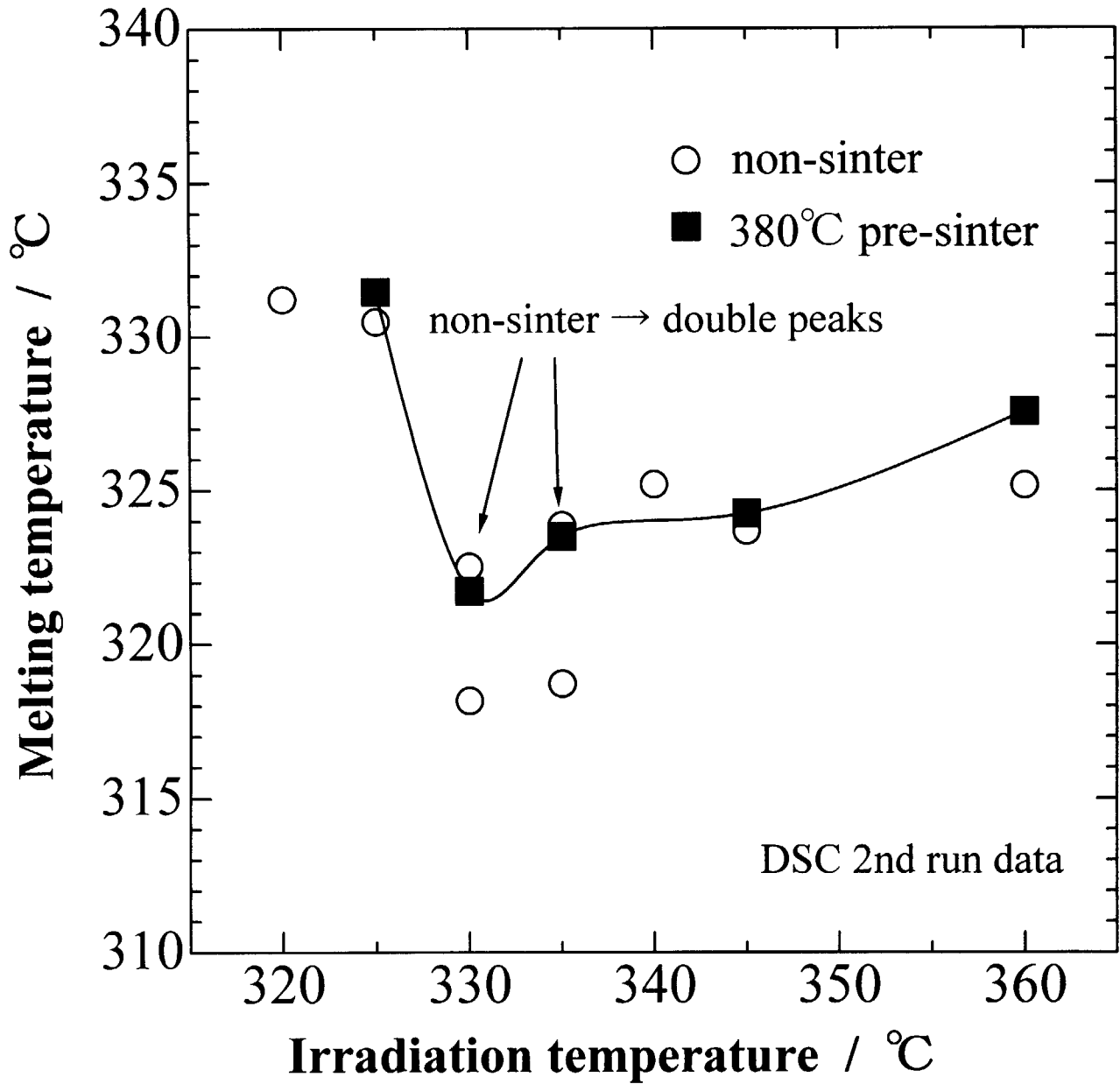


Fig.19 Effect of irradiation temperature on melting temperature of PTFE powder.
 (irradiation : ^{60}Co - γ rays at 60kGy)

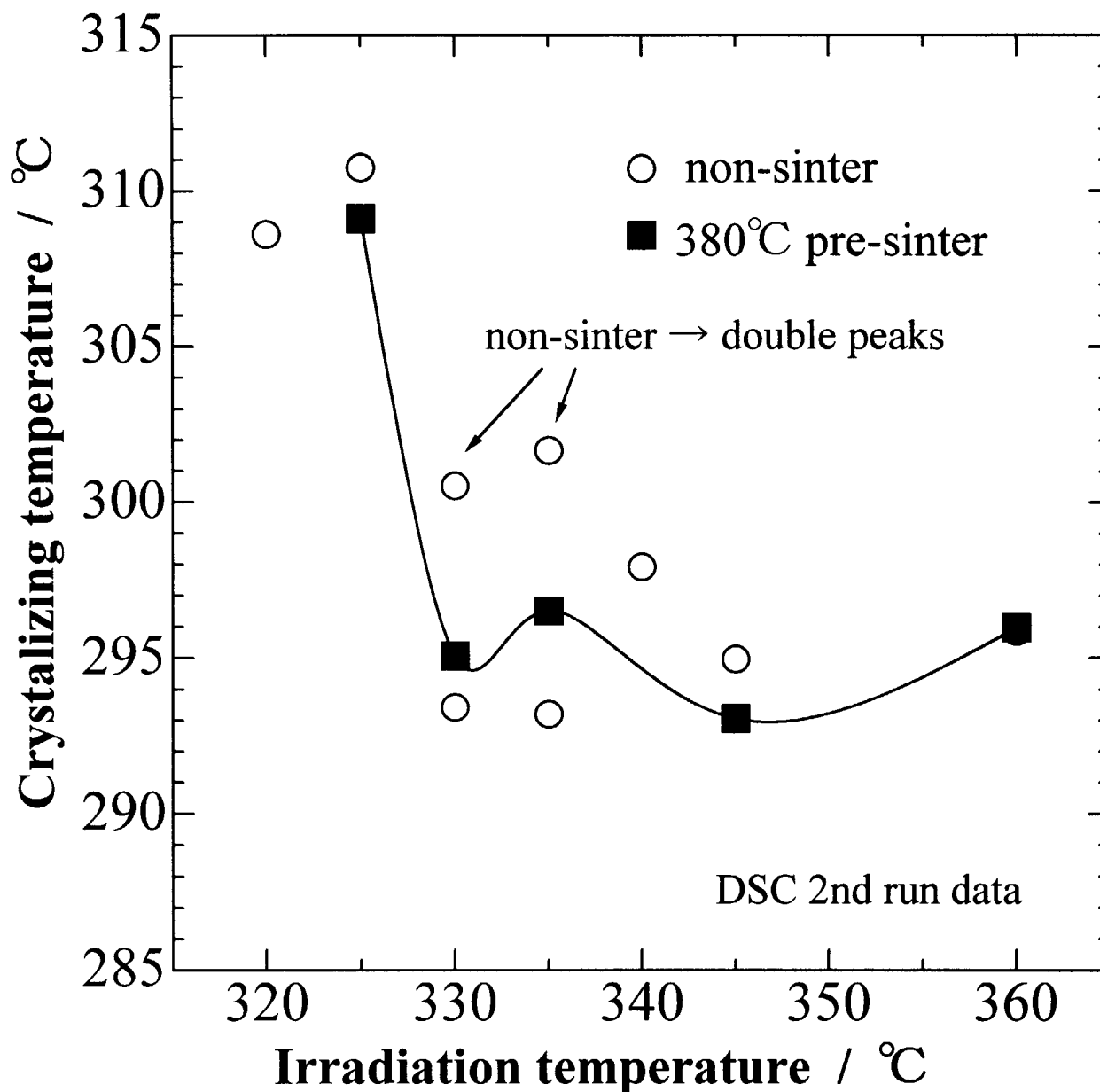


Fig.20 Effect of irradiation temperature on crystallizing temperature of PTFE powder.
(irradiation : ^{60}Co - γ rays at 60kGy)

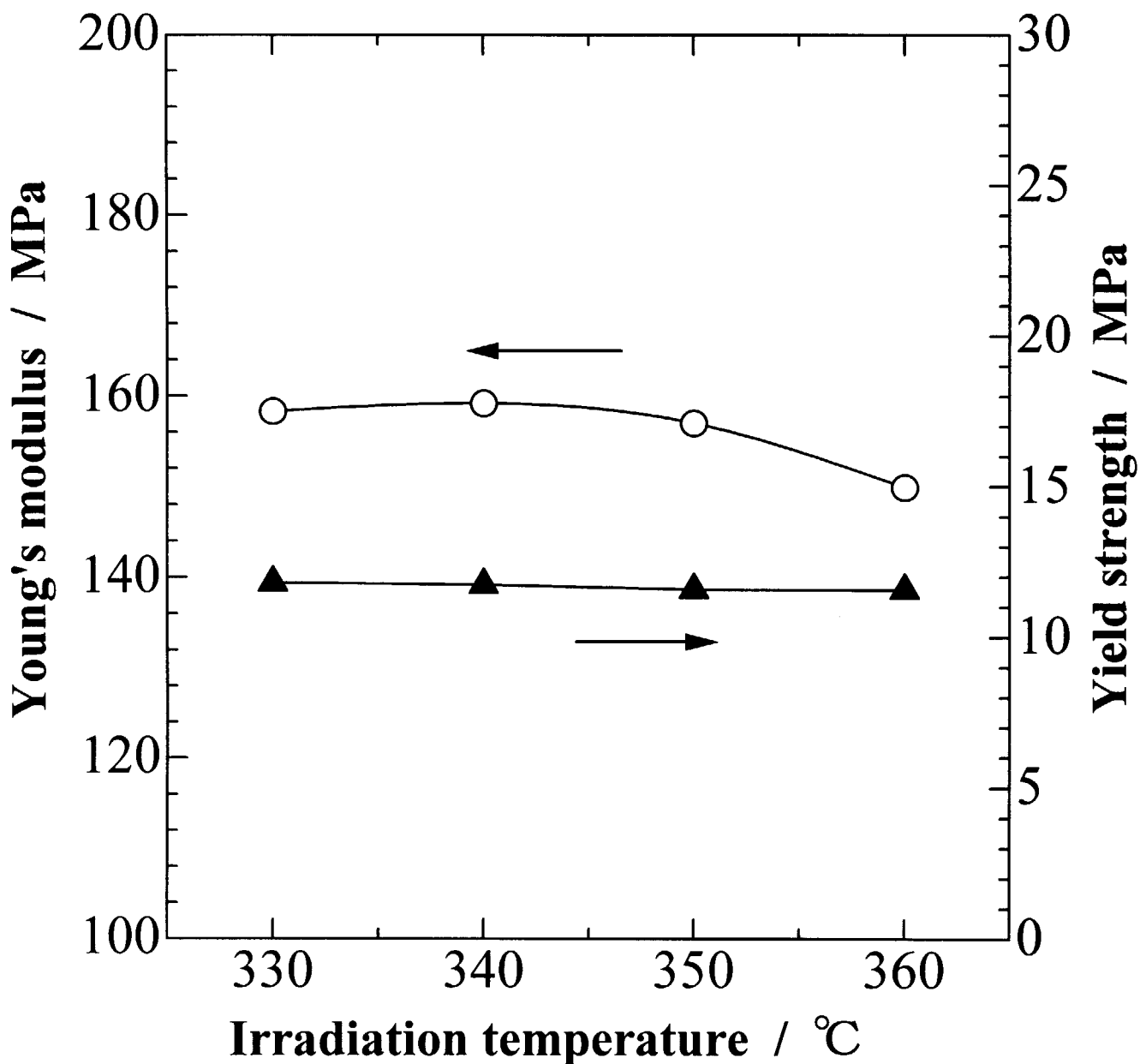


Fig.21 Effect of irradiation temperature on young's modulus and yield strength of PTFE sheet.

(irradiation : ^{60}Co - γ rays at 60kGy)

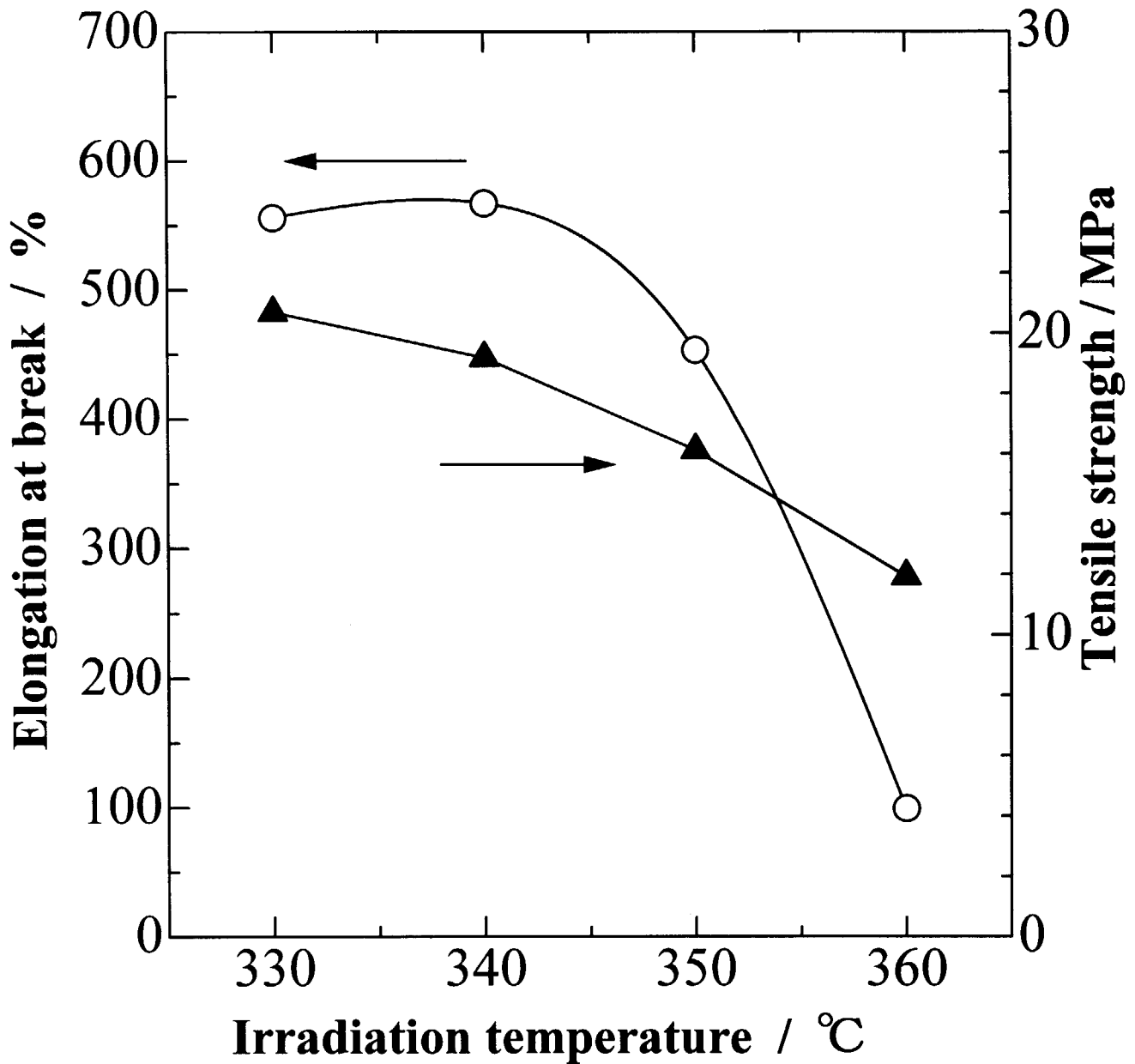


Fig.22 Effect of irradiation temperature on elongation at break and tensile strength of PTFE sheet.

(irradiation : ^{60}Co - γ rays at 60kGy)

This is a blank page.

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 ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
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	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
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	
光度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
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 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	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のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れていない。

換算表

力	N (=10 ⁵ 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/m²)= 10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s=10⁴St(ストークス)(cm²/s)

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

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J (計量法) = 4.184 J (熱化学) = 4.1855 J (15 °C) = 4.1868 J (国際蒸気表)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

γ線によるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の放射線架橋技術の開発