UDC 621.315.616.96.014.1: 537.311.32
537.312.5論 文
56-A 23

各種高分子絶縁材料の放射線誘起電流

正 員	高 橋	享	(藤倉電線)
非会員	新 元	孝	(藤倉電線)
正 員	一 色	節 也	(藤倉電線)
正 員	中 瀬	吉 明	(原 研)
非会員	栗 山	将	(原 研)

1. ま え が き

原子力発電所などで、原子炉の一次格納容器内で用いられる電線・ケーブル類は、想定事故の一つである冷却材喪失事故 (Loss of coolant accident-LOCA) が起こっても、事故の拡大を防止するために、ある期間その機能を発揮することが要求されている。アメリカでは既に電線・ケーブルを含む電気機器に対し、形式試験法 (IEEE Std. 323 & 383, 1974) が制定されている。日本では、原子力発電所用ケーブルの仕様の中に、IEEE Std. に準拠した試験を行なうべきことが記載されている。この試験中に、絶縁抵抗の測定も必要とされているが、試験に対する可否は試験後の屈曲浸水耐電圧結果に基づいてのみ決定されている。

一方、高分子材料に放射線を照射すると、荷電担体が蓄積されることは公知である。従って、原子炉用電線・ケーブルのうち、制御用(特に信号用)ケーブルでは蓄積された荷電担体が雑音などの原因となり、原子炉の誤動作を起こす可能性がある。

本論文はこの点に注目し、各種高分子絶縁材料について放射線照射により誘起された電流の温度依存性(室温以上)および線量率依存性について検討し、材料の微細構造(結晶化度など)、化学構造との関連につい

ても言及した。矢作氏⁽¹⁾は、室温以下での研究成果を報告している。

放射線誘起電流の測定値は、試料系のふんい気により大きく影響されることが知られているが、本研究においてもまず測定方法の確立を行なった。この内容は付録として記述した。

2. 実験方法

〈2・1〉 試 料 供試料の種類とその化学式(繰返し単位)を第1表に示した。各試料名は、今後、同表に略記したものをを用いる。試料は約100mm×100mm×1mmのシートであり、熱プレス法で調製した。ただし、PImは市販フィルム(商品名:カプトン、厚さ50μm)を用いた。各シートの一面に集電極(50mmφ)、その周りにガード電極を、その裏面には電圧印加電極を金蒸着により作成した。

〈2・2〉 測定方法 γ線源は⁶⁰Co (3.8kCi 円筒線源および44kCi 板状線源)である。線量は原則と

第1表 試 料

Table 1. Samples.

試 料 名 称	繰 返 し 単 位
低密度ポリエチレン (LDPE)	-CH ₂ -CH ₂ -
高密度ポリエチレン (HDPE)	-CH ₂ -CH ₂ -
ポリプロピレン (PP)	-CH ₂ -CH(CH ₃)-
エチレン・プロピレン ゴム (EPR)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-
ポリスチレン (PS)	-CH ₂ -CH(φ)-
ポリイミド (PIm)	$\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \phi \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{N}-\phi-\text{O}-\phi \end{array}$

Radiation-Induced Currents in Various Polymeric Materials. By Tohru Takahashi, Member, Takashi Shinmoto, Non-member, Satsuya Isshiki, Member (The Fujikura Cable Works Ltd.), Yoshiaki Nakase, Member & Isamu Kuriyama, Non-member (Japan Atomic Energy Research Institute).

高橋 享: 正員, 藤倉電線株式会社
新元 孝: 非会員, 藤倉電線株式会社
一色節也: 正員, 藤倉電線株式会社
中瀬吉明: 正員, 日本原子力研究所
栗山 将: 非会員, 日本原子力研究所

第 1 図 誘起電流測定回路構成図

Fig. 1. Block diagram of radiation-induced current measuring circuit.

第 2 図 誘起電流測定容器(鉄製)

Fig. 2. Schematic drawing of iron apparatus of radiation-induced current measurement.

して吸収線量(線量率×照射時間×吸収係数)で示されるが、本論文では吸収線量と実質的に同一と考えられる照射線量(線量率×照射時間)を用いた。ここで吸収係数は材料を構成する元素により若干異なるが、例えばポリエチレンは C と H よりなり、吸収係数は 0.99 である。

使用した線量率範囲は $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ R} \cdot \text{h}^{-1}$ であり、 $1 \times 10^5 \text{ R} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下は 3.8 kCi 線源を、それ以上は 44 kCi 線源を用いた。

誘起電流測定回路を第 1 図に示す。電流測定には振動容量形微小電流計(川口電機製 MMA II-17)を用い、電磁オシログラフ(横河電機製 Type-3125)で記録した。第 2 図に示すような鉄製の測定容器内に試料をセットした。試料シートの集電極に銅線(0.2 mmφ)をシルバーペイントで接着し、次に同軸ケーブルに接続した。また、ガード電極を黄銅リングで押え接地すると共に、高圧電極に圧着させた。

試料の温度は高圧電極の温度と同等とみなした。試料温度は高圧電極と試料シートとの間に熱電対をはさんで測定した。測定容器内部の真空度は、ニードルバルブで調節し、ピラニ形真空計で測定した。

誘起電流測定時の印加電圧は乾電池で与えた。厚さ約 1 mm の試料シートには、+300～+500 V を印加し、約 50 μm シートには +100～+200 V を印加し

た。電界強度は後者の場合でも $2 \sim 4 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、オーム則の成立する範囲である⁽²⁾。

誘起電流の測定値は、試料間の相互比較をすることが目的であるため、次式に従い誘起電流を導電率に換算して単位をそろえた。

$$\sigma = 1/\rho = Id/SV \quad (\text{Ω} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 ρ : 体積抵抗率(Ω・cm)、 I : 誘起電流(A)、 d : 試料の厚さ(cm)、 S : 集電極面積(cm²)、 V : 印加電圧(V)

また、 σ は照射前、照射中および照射終了後にそれぞれ測定したので、それらを区別して次のように示した。

σ_0 : 照射前の導電率

σ_{eq} : 照射中の導電率(照射開始後 30 s 後には平衡値に達している)

$\sigma_d(t)$: 照射終了後の導電率

一般に、 γ 線照射による導電率の増加は次式で示される⁽³⁾。

$$\sigma - \sigma_0 = \sigma_{eq}(1 - \exp(-t/\tau_0)) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、時定数 τ_0 は線量率が高いほど小さくなり、本研究で主に用いる $1 \times 10^5 \text{ R} \cdot \text{h}^{-1}$ では PE, PS で約 10 s である。

σ_0 および σ_{eq} は試料の種類、劣化の程度で異なるので、誘起導電率の変化などの検討は $\sigma_{eq} - \sigma_0 (= \Delta\sigma)$ で行なった。照射終了後の導電率 $\sigma_d(t)$ の変化は、単一な指数関数的な減衰とはならない。この減衰挙動の理論的および経験的な考察から、 $\sigma_d(t)$ に対し幾つかの式が提案されている^{(4)~(6)}。本論文では、 $\sigma_d(t)$ を数種の時定数を持つ荷電担体の和として表わす方法⁽³⁾を採用し、各寿命の荷電担体について検討した。

$$\sigma_d(t) - \sigma_0 = \sum \sigma_i \exp(-t/\tau_i) \quad \dots\dots\dots (3)$$

t : 照射終了時を 0 としたときの経過時間

3. 結果と考察

〈3.1〉 誘起導電率の温度依存性 各種高分子絶縁材料の誘起導電率を各種温度で測定した結果を第 3 図に示す。

HDPE の 26°C 以外で測定した場合、および PIm の 100°C 以上で測定した場合を除いて、照射中の導電率は照射開始後 30 s 以内で平衡値(σ_{eq})に達している。いずれの試料においても測定温度が高くなるほど σ_{eq} は大になる。しかし、照射終了後の減衰曲線 [$\sigma_d(t)$] は試料の種類によりかなり異なっていることがわかる。

測定温度と平衡誘起導電率との関係を第 2 表に示し

第 3 図 誘起導電率(照射中および照射終了後)の温度依存性 ($\dot{D}=1 \times 10^5 \text{ R/h}$)

Fig. 3. Temperature dependence of induced conductivity (during and after irradiation) ($\dot{D}=1 \times 10^5 \text{ R/h}$).

第 2 表 各種試料のガラス転移温度 (T_g), 融解開始温度 (T_s) および $\Delta\sigma (= \sigma_{eq} - \sigma_0)$ の温度依存性

Table 2. Glass transition temperature (T_g), starting temperature of melting (T_s), and temperature dependence of $\Delta\sigma (= \sigma_{eq} - \sigma_0)$.

ポリマー	T_g (°C)	T_s (°C)	測定温度 (°C)	$\Delta\sigma$ ($\times 10^{-15} \text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	ポリマー	T_g (°C)	T_s (°C)	測定温度 (°C)	$\Delta\sigma$ ($\times 10^{-15} \text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)			
LDPE	-45	103	25	2.5	0.8	PS	86	—	20	0.3	0.3			
			41	30					60	1.0				
			60	92					80	1.9				
			80	130					100	4.4				
PP	-20	147	20	0.9	0.5	PIIm	385	—	20	0.1	0.3			
			60	9.0					39	0.2				
			80	16					59	0.4				
EPR	-61	—	20	1.8	0.3				80	0.7				
			53	2.5					101	2.0*				
			60	4.0					120	11*				
			80	5.7	HDPE	-18	123	26	3.0*	—				
100	8.0	40	12*											
60	140*													
80	160*													

*：照射終了時の σ である。

*: 照射終了時の σ である。

た。また、 $\Delta\sigma$ と測定温度の逆数との関係、すなわちアレニウスプロットより求めた活性化エネルギーをも同表に示した。結晶性高分子材料の場合、 $\Delta\sigma$ も大きく、

かつ活性化エネルギーも 0.5 eV 以上である。平衡誘起導電率が高いのは、試料分子の測定時の分子運動性、あるいは結晶化度との関連があると考えられるた

め、ガラス転移温度および示差走査熱量測定における加熱曲線から求めた融解開始温度を第2表に示した。

結晶性高分子材料では、融解開始温度は結晶域の分子運動の開始温度に対応し、一方そのガラス転移温度は非晶域の分子運動の開始に対応しているため、両者はからみ合って平衡誘起導電率の増加に関連している。HDPEでは結晶化度が高く(X線結晶化度 73%)、かつ融点よりかなり低温で誘起電流を測定している。一方、PPでも融点よりかなり低温で測定しているが、この場合の結晶化度は比較的低いところから、HDPEと異なった結果が得られたものと考えられる。

非晶性材料の場合、EPR では測定温度は常にガラス転移点より高温であるが、PIImではガラス転移点よりかなり低温で測定し、PS ではガラス転移点をはさんで測定している。HDPEで σ_{eq} が大きい誘起導電率の平衡値が得られるためには長時間照射すること(後述)を考えると、照射により誘起された荷電担体の移動が多数の結晶域の存在により定常になり得ないこと、すなわち結晶と非晶の界面の重要性が推定できる。PIImの場合、100°C以上で測定したとき3分間照射では誘起導電率は平衡値に達しないが、これはHDPEの場合と類似している。ここで、カプトンには不均一な二相構造、すなわち分子鎖配列の規則性の高い領域とそうでない領域の存在することが報告されている⁽⁷⁾。このような二相構造の存在が、HDPEと同様に平衡誘起導電率を簡単に示さない原因と考えられる。HDPEでは結晶、非晶とかなり明確な区別がされているが、PIImではそれほど上述の二相に明確な差がないため、高温でのみ平衡値が得られない現象が認められたものと思われる。

一般的に、導電率は次式で示される。

$$\sigma = en\mu \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 e : 荷電担体の電荷、 n : 担体の数、

μ : 担体の移動度

測定温度により導電率が異なるのは、荷電担体の数が増加したためではなく、その移動度が増したためである。ここで、放射線照射による活性点(反応を起こし得る原子、分子)の生成量は温度により変わらないことが一般的に知られている⁽⁸⁾。

〈3・2〉 誘起導電率の線量率依存性 各種の線量率でLDPEを照射したときの導電率を25°Cおよび60°Cで測定した。第4図は平衡誘起導電率と照射終了後の減衰曲線を示した。他の絶縁材料についてもLDPE(第4図)と同様の測定を行なった。その結果を平衡誘起導電率($\sigma_{eq}-\sigma_0$)の線量率依存性として第5図にまとめて示した。

第4図 LDPEの誘起導電率(照射中および照射終了後の線量率依存性)

Fig. 4. Dose rate dependence of induced conductivity in LDPE (during and after irradiation).

第5図 各種試料の $\Delta\sigma(=\sigma_{eq}-\sigma_0)$ の線量率依存性

Fig. 5. Dose rate dependence of induced conductivity in various polymers (during and after irradiation).

各直線は

$$\sigma_{eq} - \sigma_0 = K \dot{D}^{\Delta} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 K : 定数、 $\dot{D}$: 線量率

として示すことができる。 Δ は室温測定の場合LDPEでは0.6であるが、他の試料では0.8~0.9である。また60°C測定においては、EPRの Δ が0.5である以外、他の試料では0.7~0.8のほぼ一定値を与える。

Δ の一般的な解釈は次のようである⁽⁴⁾。放射線照射によるイオン化で生成した荷電担体の消滅が、1分子反応の場合 $\Delta=1$ となり、2分子反応の場合は $\Delta=1/2$ となる。また荷電担体が電子の場合、電子バンド

デルに基づき電子捕獲中心のエネルギー分布が一様なときは $\Delta=1$ に近くなり、指数分布のときは $1/2 < \Delta < 1$ となる。室温は PIm および PS ではガラス転移点 (T_g) 以下であるため、試料は凍結された状態にあり、荷電担体の消滅は 1 分子的と考えることができる。また両試料は、ポリマー鎖中にフェニル基 (電子共鳴構造) が存在するため、電子捕獲中心のエネルギー分布は一様になると考えられる。LDPE では結晶化度が比較的大きいため、荷電担体捕獲中心が結晶-非晶の界面であると考えられる。結晶内の分子鎖の運動が 60°C ではやや活発となり、その捕獲中心の状態が変化するものと思われる。結晶域におけるポリマー分子の運動は α_c 分散として粘弾性から測定され、LDPE では 40~50°C、PP では 80~90°C である⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。測定温度は LDPE の場合、 α_c 分散の起こる温度より高温である。EPR の 60°C 測定で $\Delta \approx 1/2$ であるのは、ポリマー分子鎖が活発な運動を始めたため、担体の減衰はそれに影響され 2 分子的な消滅になったものと思われる。

ここで、上述のように結晶化度の影響が $\sigma_i - \sigma_0$ に強く現われている例として、HDPE の場合について検討した。HDPE の誘起導電率の線量率依存性を 80°C で検討した。3 種の線量率で照射した結果を第 6 図に示す。低線量率では長時間照射しても平衡誘起導電率には達しない。 $1 \times 10^5 \text{ R} \cdot \text{h}^{-1}$ のとき 30 分間の照射で始めて平衡値が認められた。この場合の時定数 τ_0 は (2) 式より約 9 分が得られた。

HDPE でこのように大きな τ_0 が得られる理由は、次のように考えられる。照射により生成する荷電担体

第 6 図 HDPE の誘起導電率 (照射中および照射終了後) の線量率依存性 (80°C)

Fig. 6. Dose rate dependence of induced conductivity in HDPE (during and after irradiation at 80°C).

の単位時間あたりの数が、消滅する荷電担体数 (単位時間あたり) より大きい間は誘起導電率は平衡に達しない。ここで、生成する荷電担体数は、一般的な有機材料 (主として C と H とからなる物質) では材料の種類によりそれほど変わらないことが知られている⁽⁸⁾。従って、HDPE で誘起導電率が平衡に達し難いのは、荷電担体の消滅速度が照射時間の増加と共に変化することを意味する。LDPE では照射開始後短時間で平衡に達することを考えると、結晶化度が高いほど荷電担体が消滅しにくいことが推定できる。荷電担体の寿命などについては減衰曲線の解析を行なって次に検討した。

〈3.3〉 誘起導電率の減衰挙動の検討 照射終了

時からの導電率の低下曲線の解析を (3) 式に基づいて行なった。HDPE 以外は第 3 図に示した減衰曲線を利用した。HDPE については第 6 図の 3 分および 30 分照射後の結果を利用し、長時間照射後に生成すると推定した長寿命担体の数について検討した。

第 3 表は各種測定温度における検討結果 (1×10^5

第 3 表 各種試料について σ_i および τ_i の温度依存性 ($\dot{D}=1 \times 10^5 \text{ R/h}$)

Table 3. Temperature dependence of σ_i and τ_i in various samples.

試料	測定温度 (°C)	$\sigma_i \times 10^{14} (\text{U} \cdot \text{cm}^{-1})$ および $\tau_i (\text{s})$							
		$i=1$		$i=2$		$i=3$		$i=4$	
		σ_1	τ_1	σ_2	τ_2	σ_3	τ_3	σ_4	τ_4
LDPE	25	—*	—	0.8	35	0.9	94	0.8	1,030
	41	19	9.9	6.3	23	2.6	95	1.6	610
	60	80	6.0	11	32	1.8	111	1.4	780
	80	110	6.3	9.0	19	2.2	115	1.4	970
PP	20	0.7	5.4	0.07	29	0.5	130	0.06	1,880
	60	3.7	8.6	1.7	33	2.3	87	1.3	1,070
	80	9.0	5.7	3.8	30	1.6	115	0.8	1,180
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EPR	20	1.4	5.5	0.09	25	0.1	133	0.2	1,330
	53	1.8	4.5	0.2	23	0.3	103	0.2	1,220
	80	5.7	7.4	—	—	0.08	113	—	—
	100	8.0	4.6	—	—	—	—	—	—
PS	20	0.3	10	—	—	0.01	206	—	—
	80	1.3	9.2	0.3	50	0.1	91	0.05	810
	100	2.5	8.0	0.7	43	0.6	115	0.2	1,090
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PIm	20	0.1	5.4	—	—	—	—	—	—
	39	0.2	5.3	0.01	33	0.01	280	—	—
	59	0.3	5.5	0.05	23	0.04	97	0.02	870
	80	0.6	5.0	0.1	24	0.08	102	0.06	1,540
	101	0.8	6.0	0.7	44	—	—	0.5	970
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	120	—	—	4.5	18	2.2	103	4.3	1,820
HDPE 3分照射 30分照射	80	60	6.7	50	23	30	198	20	820
	600	16	63	46	65	160	90	1,180	—

*: 該当する成分が分離できなかったことを示す。

R・h⁻¹ で照射した場合)を示す。

減衰曲線は最高4成分に分離できた。各寿命成分の時定数は短い順に5~15 s, 20~50 s, 100~300 s, 更に600~2,000 sとなり, かなり明確に分けられる。各成分の生成量について, 結晶性絶縁材料の場合, 測定温度の上昇と共に短寿命成分が多くなることがわかり, また非晶性材料でも EPR の場合には短寿命成分のみが高温測定で観測された。一方, 非晶性材料でも PS, PIm の場合は, EPR の場合とは逆に温度の上昇と共に長寿命成分の生成量が多くなっていく。EPR と PS, PIm との差は, 後者に共役二重結合が存在することによるとと思われる。

HDPE の場合, 短時間照射では誘起導電率は平衡値に達しないが, このような場合と長時間照射して平衡値に達した場合とでは短寿命成分の生成量が大きく異なる。これは照射初期で生成した荷電担体が安定な場所にトラップされ, 長寿命成分となる。一方, このようなトラップサイトが次第に数少なくなると共に, より不安定な場所にトラップされ短寿命成分が増加すると考えられる。上述の安定なトラップサイトとしては, 結晶-非晶の界面が推定できる。従って, HDPE

の場合に短時間照射で平衡誘起導電率が得られないのは, 長寿命成分の増加によるものと思われる。PIm の高温測定で平衡値に達し難いのは, 前述のように分子の配列の規則性の高い相と, 規則性のあまりない相との間に長寿命成分のトラップサイトが存在することによるとと思われる。

次に各種寿命成分の量の線量率依存性について検討した。HDPE では平衡値が得られなかったため, 減衰曲線の解析は行なわなかった。これらの結果を第7図に示した。また, その依存性を示す直線のこう配 (Δi) も同時に示した。

一般的に, 短寿命成分ほどその傾きは大きく, 最も短寿命の担体に対する傾きは 1.0 ($\Delta i = 1.0$) に近い値を示す。長寿命成分の傾きは 0.5 以下であり, 電子バンドモデル的な考え方をすると, トラップサイトから脱出する際のエネルギーバリアの分布が, 指数分布あるいはそれより更にひずんだ分布になることが考えられる。

結晶性材料 (HDPE, LDPE, PP) では比較的多くの長寿命担体が生成している。例えば, 放射線を照射した PE の熱発光などの検討結果から, 荷電担体(電子)が結晶域あるいは結晶-非晶の界面でトラップされることが示されている⁽¹¹⁾。従って, これは長寿命担体も結晶域あるいは結晶-非晶の界面にトラップされるとする推定を支持するものである。

4. ま と め

各種高分子絶縁材料の γ 線照射中の平衡誘起導電率 (σ_{eq}) および照射終了後の減衰挙動 ($\sigma_d(t)$) の検討を行なった。平衡誘起導電率 (σ_{eq}) から照射しない場合に得られた導電率 (σ_0) を除いたものが, 真に放射線により誘起された導電率と考えられる。

平衡誘起導電率 ($\Delta\sigma = \sigma_{eq} - \sigma_0$) について次のことが明らかになった。

(1) 結晶性高分子材料の場合, $\Delta\sigma$ の温度依存性は大きい ($\Delta E \geq 0.5$ eV)。これは結晶域に存在するポリマー分子の運動性に関連していることを示し, 運動性が高くなるほど $\Delta\sigma$ は大きくなりやすい。

(2) 非晶性材料の場合も同様であるが, その温度依存性は小さい。

(3) 平衡誘起導電率 ($\Delta\sigma$) の線量率依存性の検討から, $\Delta\sigma = K\dot{D}^{\Delta} (0.5 \leq \Delta < 1)$ が得られた。

室温では LDPE で $\Delta = 0.6$, PP, EPR, PS, PIm で $0.8 \sim 0.9$ であり, 60°C では EPR で $\Delta = 0.5$, LDPE, PP, PS, PIm で $0.7 \sim 0.8$ である。HDPE の場合, σ_{eq} を観測するためには長時間の照射が必要である。

第7図 各種の寿命を持つ荷電担体数(導電率)の線量率依存性(室温)

Fig. 7. Dose rate dependence of amount of carriers (conductivity) with various life-time.

次に、誘起導電率の減衰曲線 $[\sigma_d(t)]$ の解析から次のことが明らかとなった。

(4) HDPE で容易に平衡誘起導電率に達しないのは、結晶内または結晶-非晶の界面で長寿命荷電担体のトラップが起こることによると思われる。

(5) 荷電担体は4種の成分に分離できた。短寿命成分の時定数は5~15 sであり、順に20~50 s, 100~300 s, 更に600~1,000 sと大きくなる。

(6) LDPE, PP および EPR では、測定温度の上昇と共に短寿命成分が多くなる。PS, PIm では温度の上昇と共に長寿命成分が多くなり、共役二重結合の存在によると思われる。

(7) 短寿命成分ほど線量率依存性が高く、 $\dot{D}$ の指数は1に近い。長寿命成分の場合は指数は0.5以下である。

(8) HDPE で長時間照射すると (σ_{ss}) に達するまで短寿命成分の量が增大する。長寿命成分のトラップサイトは比較的容易に満たされる。これは結晶性高分子材料に共通のことである。

(昭和54年5月7日受付, 同55年8月11日再受付)

文 献

- (1) K. Yahagi & A. Danno: *J. Appl. Phys.*, **34**, 804 (1963)
- (2) 前田・伊藤・中北: 電気学会絶縁材料研究EIM-76-68 (昭 51)
- (3) S. E. Harrison, F. N. Coppage & A. W. Snyder: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-10**, 118 (1963)
- (4) J. F. Fowler: *Proc. Roy. Soc. London*, **A 236**, 464 (1956)
- (5) 矢作・篠原・森: 電学誌, **83**, 292 (昭 38)
- (6) V. Adamac: *Int. J. Appl. Radn. Isotopes*, **15**, 477 (1964)
- (7) S. Isoda, M. Kochi & H. Kambe: *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan*, **18**, 215 (1961)
- (8) A. Charlesby (団野 訳): 放射線と高分子 (昭 35) 朝倉書店
- (9) L. T. Muus, G. N. McGrum & F. C. McGrew: *Soc. Plastics Eng. J.*, **15**, 368 (1958)
- (10) K. Wolf: *Z. Electrochem.*, **65**, 652 (1961)
- (11) 中村・西尾・沢・家田: 電学論A, **96**, 302 (昭 51)
- (12) S. E. Harrison: IEEE Summer General Meeting, CP 62-125 (1962)
- (13) G. C. Huth: General Electric Co. Report, 58-331 (1953)
- (14) J. F. Fowler: *Proc. Roy. Soc. London*, **A 236**, 464 (1956)
- (15) 矢作・篠原・森: 電学誌, **83**, 292 (昭 38)
- (16) R. A. Meyer, F. L. Bouquet & R. S. Alger: *J. Appl. Phys.*, **27**, 1012 (1956)

付 録

誘起電流の測定条件の検討 試料を大気中で照射したときに誘起される電流を測定する場合、大気中に生成した電離イオンによるリーク電流の影響が現われる。これをなくする手段が色々検討された。

Harrison 氏⁽¹²⁾は、電極およびリード線をエポキシ樹脂で包むとリーク電流が著しく減少することを見い

だした。Huth 氏⁽¹³⁾は、測定容器の真空度を 2×10^{-2} mmHg 以下とすれば空気の電離イオンによるリーク電流は無視できると報告している。また Fowler 氏⁽¹⁴⁾、矢作氏ら⁽¹⁵⁾は測定系の真空度を 10^{-2} mmHg 以下が望ましいと報告している。

筆者らは、測定容器内の真空度を 10^{-2} mmHg 以下にして各種高分子材料の誘起電流を測定したところ、幾つかの試料で負の電流が観察された。このような負の値であっても、照射終了と同時に正の電流に代わって減衰が始まる。

ここで、平衡誘起電流値について、系の真空度との関係を検討した。LDPE および PS で得られた結果を付第1図に示す。室温で線量率 $2 \times 10^4 \text{ R} \cdot \text{h}^{-1}$ の γ 線を照射し、印加電圧 +100 V で、真空度を $3 \times 10^{-1} \sim 10^{-3}$ mmHg の範囲で変更した。LDPE では、 5×10^{-2} mmHg 以下で、一度真空度に依存せず、正の値で一定値を与える。また、 $(2 \sim 1) \times 10^{-2}$ mmHg で誘起電流は負に変わり、 10^{-2} mmHg 以下の真空度で再び一定値を示す。一方、PS の場合は真空度が 10^{-1} mmHg 以下で常に負であり、 5×10^{-2} mmHg 以下で一定値の電流を示す。

次に誘起電流の印加電圧依存性を検討した。LDPE を用い、真空度を一定 (2×10^{-2} mmHg)、線量率 $2 \times 10^4 \text{ R} \cdot \text{h}^{-1}$ 、室温で照射して得られた結果を付第2図に示す。-300~+500 V の範囲で直線関係が得られ、オーム則の成立していることがわかる。また、印加電圧が零のときでは負の電流が観測されるが、この電流については矢作氏ら⁽¹⁵⁾は γ 線照射により測定用リード線、あるいは測定用電極周囲で発生した二次電子によるものとみなしている。

Meyer 氏ら⁽¹⁶⁾は照射中の測定系に流れる電流を数種に分けて真の誘起電流を検討したが、筆者らも同様の方法で真の誘起電流が測定できる条件を検討した。

付第1図 γ 線照射中の平衡誘起電流と真空度との関係

app. Fig. 1. Relationship between radiation-induced current (equilibrium value) and pressure at the sample.

付第 2 図 誘起電流と印加電圧の関係 (LDPE)
app. Fig. 2. Relationship between radiation-induced current and applied voltage (LDPE).

付第 3 図 試料中および測定系に流れる各種電流の印加電圧の極性による影響
app. Fig. 3. Effect of polarity of applied voltage on the direction of currents in the sample and in the external circuit due to γ -irradiation.

電流計で測定する値 I は次式で示される。

$$I = I_0 + I_a + I_b + I_c \dots\dots\dots (付 1)$$

ただし、 I_0 : 試料中の真の誘起電流、 I_a : 容器中の気体の電離イオンによるリーク電流、

I_b : 二次電子に帰因する電流、 I_c : コンプトン電子による電流

それぞれの電流の方向については付第 3 図に示す。 I_a は外部から測定回路に流れ込むものであり、印加電圧の正負に対して I と同方向である。 I_b はリード線あるいは測定用電極周囲で発生した二次電子に帰因するものであり、ここではコンプトン電子によるものと区別する。 I_b の方向は γ 線の照射方向と同一である⁽¹⁶⁾。 I_c はコンプトン電子による電流で、印加電圧の正負にかかわらず γ 線の照射方向と逆向きである。

I_a は試料周囲の気体の電離に基づくものであるから、測定容器内を高真空にすると零に近づく。一方、 I_b はリード線、電極周囲で発生した二次電子によるものであるから、系中に空気などの気体が存在するとほとんど零である。高真空下では測定系の幾何的配置により異なるが、ある一定値を示す⁽¹⁵⁾。

I_0 および I_c は系の真空度に依存しないが、 I_a および I_b は大きく依存するため、系の真空度を調節す

付第 4 図 誘起導電率(照射中および照射終了後の減衰)に及ぼす真空度の影響(PS)

app. Fig. 4. Effect of pressure at the samples on the radiation-induced conductivity (during irradiation, and the decay after the irradiation).

ることにより、 $I_a - (I_b - I_c)$ (負電圧印加の場合 $I_a - (I_c - I_b)$) [を非常に小さくすることができる。すなわち、 $I \approx I_0$ となる。更に高真空度になると、 I_b が支配的な大きくなり $I \approx I_b$ となる。

付第 1 図の LDPE および PS の曲線を上述の考え方で解釈すると、LDPE では $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ mmHg の範囲で、また PS では 10^{-1} mmHg 程度で $I \approx I_0$ である。また LDPE の 1×10^{-2} mmHg 以下、PS の 5×10^{-2} mmHg 以下では $I \approx I_b$ となり、正電圧印加の場合は電流は負となる。

このように負の電流が観測された場合でも、照射を停止すると直ちに電流は正に変わり、以降指数関数的に減衰する。これは照射停止と共に I_0 以外は急速に零となり、 I_0 が観測されたためである。従って、 I が I_0 に等しくなるような条件を見いだせばよい。すなわち、試料ごとに適当な真空度を選び、 $I_a - (I_b - I_c)$ または $I_a - (I_c - I_b)$ が零になるようにすればよい。

付第 4 図は PS の例を示したものであり、照射中の誘起電流および照射終了後の誘起電流の変化を示している。ここで、印加電圧が異なっている測定結果と比較する必要があるため誘起電流を導電率に換算した。PS では真空度が 6×10^{-2} mmHg 程度で $I_a - (I_b - I_c)$ が零に近づくことがわかる。他の試料についても同様の検討をした結果、1 mm 厚の試料では印加電圧が $+300 \sim +500$ V で、真空度 $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ mmHg が良いこと、50 μ m 厚の試料では $+100 \sim +200$ V で約 1×10^{-1} mmHg が良いことがわかった。

本測定は、この条件で行なったものである。