γ 線照射フィルムの外線透過率曲線

東洋食品工業短期大学 松井悦造，清水義弘

UV Transmission Curves of γ -Ray Irradiated High Molecular Films

E. MATSUI and Y. SHIMIZU

Toyo Junior College of Food Technology (Kawanishi-shi, Hyogo-ken)

Summary

The UV transmission curves of high molecular films were affected by γ -irradiation.

(i) At dose of 1×10^6 R, no significant effects on films were observed. At dose of 7×10^6 R, the UV transmission curves of pure cellophane, polyvinylalcohol, polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and polycarbonate changed their shapes and patterns, whereas those of polystyrene and polyester remained unchanged. (Fig. 1-7)

(ii) By γ irradiation, some of the films browned, and moreover, the tints of color gradually changed with the lapse of time after irradiation.

The UV transmission curves of polyvinylidene-chloride and polyvinyl chloride, irradiated at the dose of 4.5×10^6 R, were shifted slowly downwards, indicating further decomposition. (Fig. 8,9)

On the contrary, the UV curve of irradiated polycarbonate was shifted downwards for a time, and then upwards, indicating restoration of chemical status of the films.

(iii) At the dose of 1×10^7 R, the progressive changes in the UV curves of polyvinylidene chloride (Fig. 12) and polycarbonate (Fig. 13) were more remarkable.

The UV curves of irradiated and colored glass plates, probably containing free radicals, also were shifted upwards during storage. (Fig. 14)

緒 論

著者らはかねてから各種透明フィルムの波長220～380 m μ における外線透過率を手動式BFB-u型日立分光光度計によって測定し，それを方眼紙にプロットして透過率曲線を描いて来た。

本報では⁶⁰Coによる γ 線を照射したフィルムについて、その各々の波長における紫外線透過率の変化(すなわち透過率曲線の形と位置の変化)と、さらにそれらの経時変化との実験結果を報告する。

照射フィルムの紫外線透過率曲線

〔実験 1〕 γ 線 1×10^6 Rおよび 7×10^6 R照射

各フィルムを⁶⁰Coによる γ 線を 1×10^6 R照射して紫外線透過率曲線を描いたが、元の照射しないフィルムの曲線とはほとんど変わらないことが多かったので、さらに 6×10^6 R照射した。合計 7×10^6 R照射のフィルムは各波長における透過率が悪くなり、その透過率曲線は形が変わり、また位置も下方にさがるのがあった。たとえば、純セロファン(Fig. 1), ポリビニルアルコール(Fig. 2), 高圧法によるポリエチレン(Fig. 3), ポリプロピレン(Fig. 4), 硬質塩化ビニル樹脂(Fig. 5), ポリカーボネート(Fig. 6)のごときである。また透過率曲線がほとんど元のものとは変わらないものには、ポリスチロール(Fig. 7)とポリエステルがあった。

7×10^6 R照射されたフィルムのうち、硬質塩化ビニル樹脂とポリカーボネートとは褐色になった。しかしこれを暗所に保存しておくと、その色はしだいに前者は濃くなり後者は淡くなり、経時的に変化しつつあることに気付いた。透過率を測定してみると實際上その透過率曲線の位置が移動する。この現象をさらに詳しく検討するために次の実験を行なった。

照射フィルムの紫外線透過率曲線の位置に現われた経時変化

〔実験 2〕 γ 線 4.5×10^6 R照射

(i) 塩化ビニリデン樹脂(Fig. 8)。照射した直後に紫外線透過率を測定し、次に1, 2, 3週間後、さらに1, 2, 3, 4ヶ月後に測定した。紫外線透過率は递减し、透過率曲線の位置がしだいに下方に移動して止まるところがない。肉眼でも着色が濃くなる。

(ii) 無可塑剤塩化ビニル樹脂(Fig. 9)も同様の傾向を示す。

(iii) 純セロファン(Fig. 10), ポリエチレン, ポリビニルアルコール, ポリスチロール, ポリエステル, 酢酸繊維素, ポリアミド(Fig. 11)などは照射後の紫外線透過率曲線の位置にはほとんど経時変化がない。

(iv) ポリカーボネートは照射後しばらくは着色が濃くなり、次に逆に色が淡くなる。紫外線透過率曲線の位置も同じ傾向を示す。

この事実を一層明瞭に表わそうとして、次の高線量の照射実験を行なった。

〔実験 3〕 γ 線 1×10^7 R照射

(i) 塩化ビニリデン樹脂(Fig. 12)。その紫外線透過率曲線は、照射直後、2日後、さらに1, 2, 3, 4, 5, 6および7週間後と日が経つにつれて位置がしだいに下方に移動することが明らかにみられる。

(ii) ポリカーボネート(Fig. 13)は照射直後よりも2日後の方が紫外線透過率が悪くなり、透過率曲線は下方にさがる。次に逆に曲線が上方に位置を変えはじめ、あるところで止まることがこの図でよくわかる。

(iii) 無機ガラス(Fig. 14)。参考のために顕微鏡のデッキガラスに γ 線を照射してみた。照射直後が紫外線透過率は最も低く、以後毎日測定すると、しだいに透過率が回復する。肉眼でも着色が少しずつ淡くなるのがわかる。ガス焔で直接熱すると肉眼では無色になり、透過率曲線も著しく回復する。

Fig. 1. UV transmittance of pure cellophane, irradiated at 1×10^6 R and 7×10^6 R

Fig. 2. UV Transmittance of polyvinyl alcohol films, irradiated at 1×10^6 R and 7×10^6 R

Fig. 3. UV transmittance of polyethylene film, irradiated at 1×10^6 R and 7×10^6 R

Fig. 4. UV transmittance of polypropylene film, irradiated at 1×10^6 R and 7×10^6 R

Fig. 5. UV transmittance of polyvinylchloride film, irradiated at $1 \times 10^6 R$ and $7 \times 10^6 R$

Fig. 6. UV transmittance of polycarbonate film, irradiated at $1 \times 10^6 R$ and $7 \times 10^6 R$

Fig. 7. UV transmittance of polystyrene film, irradiated at $1 \times 10^6 R$ and $7 \times 10^6 R$

Fig. 8. Shift of UV transmission curves of polyvinylidenechloride film, irradiated at $4.5 \times 10^6 R$, with the lapse of time.

Fig. 11. Shift of the UV transmission curves of polyamide 6 film, irradiated at $4.5 \times 10^6 R$, with the lapse of time

Fig. 12. Shift of UV transmission curves of polyvinylidenechloride film, irradiated at $1 \times 10^6 R$, with the lapse of time

Fig. 9. Shift of UV transmission curves of polyvinylchloride film, irradiated at $4.5 \times 10^6 R$, with the lapse of time

Fig. 10. Shift of the UV transmission curves of pure cellophane, irradiated at $4.5 \times 10^6 R$, with the lapse of time

Fig. 13 Shift of UV transmission curves of polycarbonate film irradiated at $1 \times 10^7 R$, with the lapse of time

Fig. 14. Shift of UV transmission curves of inorganic glass plate, irradiated at $1 \times 10^7 R$, with the lapse of time

結 論

(1) 高分子物質のフィルムに γ 線を 10^6 R 以上照射すると着色するものがあり、また肉眼では着色が認められないものもあるが、大抵は紫外線透過率が低下している。

(2) 塩化ビニルと塩化ビニリデン樹脂のフィルムは照射によって褐色になり、そののち時日の経過するほど色が濃くなる。紫外線透過率も低下するばかりであって、止まるところがない。分解によるためであろうと一応考えられた。

(3) ポリカーボネートも照射によって着色し、始めは遞減し、数日後からは逆に回復に向い、透過率が次第によくなる。

(4) ちなみに無機ガラスは照射直後が紫外線透過率は最低であって、時日の経過とともにしだいに回復に向う。

このガラスの着色はラジカルが残存するためであると説明されているが、ポリカーボネートの着色についても同様の説明が可能であろうか、今後さらに研究を進めるつもりである。