高分子の放射線劣化と耐放射線性材料

田畑米穂

Yoneho Tabata, 東京大学 工学部 附属原子力工学研究施設

田畑米穂 東京大学工学部附属原子力工学研究施設 (113 東京都文京区本郷 7-3-1) 教授・工博

昭和 27 年東京大学工学部応用化学科卒。31 年東大工学部講師, 36 年助教授, 47 年より現職。専門分野は放射線高分子化学。現在の研究は放射線重合, パルス放射線分解, ポジトロンと中間子の化学
<趣味> 旅行

1. 耐放射線性高分子材料

高分子材料が放射線に対して安定であるかどうかを判定する方法としては, いくつか表示の方法がある。すなわち, 発生ガス量, ラジカル生成量, 橋かけまたは分解の G 値, 諸種の力学的, 機械的性質の変化などである。したがって, 耐放射線性について, 詳しい議論をするときは, その内容について対応関係をはっきりさせる必要がある。もちろん, 一般的に安定性が大きいのは, 放射線を受けてもガスの発生が少なく, G 値は小さく, 機械的性質の変化の小さいものになることはいうまでもない。

1-1. 高分子の高エネルギー, 電子線, γ 線に対する安定性

芳香族化合物は, 安定であることが知られており, これらのグループによって成り立つ高分子は, 極めて耐放射線 (γ 線と電子線) 性が大きい。したがって, 一般の高分子の耐放射線性を向上するためには, これらのグループを分子内に導入するか, 添加剤として高分子材料中に混入することが行なわれている。

芳香族化合物による耐放射線性付与を示す実験は古くから行なわれており, いくつかの例がある¹⁾。ドデカン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ に γ 線を照射するときに C-C 鎖切断に 20 eV を必要とするが, ナフチル基を末端に導入すると 32 eV となり, 分子鎖の中心部に導入すると 49 eV になる。ナフチル基は分子鎖をとおして安定化に役立っていることがわかる。ポリメチルメタクリレートは, 放射線に敏感で鎖切断のみが起こるが, スチレンの単位を共重合により, ポリマー鎖中に導入すると, 切断の G 値は著しく減少する。イソブチレンポリマーの場合も同様のことが観測されている。ポリジメチルシロキサンヘフエニル基を導入することによって, 著しく安定性が向上することが観測されている²⁾。

身近な芳香族系ポリマーはポリスチレンであり, 放射線に対して極めて安定である。ポリエチレンにポリスチレンをブレンドすることによっても, 耐放射線性を付与することができる³⁾。水素ガスの発生量は著しく減少する。同様なことがナフタレン, アンスラセン³⁾, アセナフテン⁴⁾, アセナフチレン系などを添加したり, グラフトさせることによって, 試みられており, 耐放射線性を付与できることが示されている。

その他, 放射線保護グループを導入することによっても耐放射線を付与することができる。例えば, モノアルキルジチオカルバメート基をポリ塩化ビニルに反応, 導入させて, 耐放射線性を向上することに成功し

ている⁵⁾。置換率は約 10% であり, 分解ガスの発生は極度におさえられる。

高分子鎖の構造や, 凝集状態も放射線に対する安定性と無関係ではない。構造単位の結合様式は重要な要素である。

1-2. 耐放射線高分子材料と高分子の耐放射線性

諸種の高分子物質を放射線の立場から分類したものを第 1 図に示す⁶⁾。

なお, 耐放射線性にすぐれた高分子材料としては, 下記のものが典型的な例としてあげられる (第 2 図)。

2. LET 効果, 特に高速中性子による照射効果

放射線の材料に対する照射効果で LET^{*1)} (線エネルギー損失) 効果は重要である。放射線には, γ 線あ

*1 高エネルギー加速粒子の飛跡に沿って単位長さ当たり, 系に与えられる放射線エネルギーの量であり, 粒子の電荷数, 質量および速度の関数である。 γ 線や高速中性子では二次的に発生した荷電粒子による効果を考える。

第1図 高分子材料の耐放射線性による分類⁶⁾

り、高エネルギーの電子線や高エネルギー荷電粒子、高速中性子などがあり、照射効果はこれらの放射線の質によって大きく変わってくる。原子炉の安全性の立場から、各種非金属材料に対しても、中性子の照射効果を明確にしておく必要があり、将来の問題としては、核融合炉の周辺材料に対する高速中性子線の照射効果についてデータを蓄積する必要がある。

高速中性子による照射効果の研究はスタートしたばかりである。

東京大学原子力工学研究施設にある高速中性子源炉を使って、中性子の照射効果の体系的な研究が行なわれており、いくつかの興味あるデータが得られている。

2-1. ポリメチルメタクリレート PMMA⁷⁾

照射によって一方的に分子鎖の切断が起こる。高速

第2図 耐放射線性に優れた高分子材料

(山岡仁史: 超電導材料および絶縁材料などの照射効果, 研究報告書, 東北大学 (1982))

(a) は γ 線, (b) は高速中性子線
第3図 初期数平均分子量当たりの高分子鎖切断数 $u\tau$ と M_w/M_n 比との関係⁷⁾

中性子 (LET, 3.7 eV/Å) と γ 線 (LET, 0.02 eV/Å) との比較が行なわれた。G 値を第1表にまとめた。

PMMA の分解に対しては、G 値の点から高速中性子の方が、 γ 線より安定であることがわかる。一方、分子鎖切断位置の空間分布は M_w/M_n と高分子鎖の切断数 ($u\tau$) の関係から評価することができる。第3図に γ 線と高速中性子の結果を示す。 $\Delta\tau/x$ は、切断の空間分布の不均一度を表わすパラメータである。高速中性子は、 M_w/M_n と $u\tau$ との関係で maximum が現われる。 γ 線の場合に比して、著しく不均一に高分子鎖の切断が起こることがわかる。化学効果の空間分布の差が明確に示された最初の例である。注目すべきことは、 γ 線照射でも相当程度の不均一分布をもっていることがわかる。

2-2. ポリスチレン⁸⁾

真空中と空気存在下では効果が大きく異なる。真空中では、橋かけ、分解の G 値はともに γ 線より高速中性子の方が数十倍程度大きい値を示している。空気中では、高分子鎖切断の G 値が γ 線に比較して高速中性子の方がむしろ小さくなり、注目される。さらに第4図に示したように照射前後の分子量分布も γ 線と中性子では大きな差がある。

第4図は、 γ 線では橋かけと分解がかなり random に起こっているのに対して、中性子では非常に空間的に不均一に橋かけや分解が起こっていることを示している。

2-3. ポリエチレン

第1表 各種ポリマーの LET 効果

	$\gamma(0.02 \text{ eV}/\text{\AA})$		$\gamma(3.7 \text{ eV}/\text{\AA})$	
	G(X)	G(S)	G(X)	G(S)
PMMA ⁷⁾	—	1.54	—	1.04
$M_n^0 = 8.07 \times 10^5$	—	0.73 ^a	—	6.66 ^a
PSt ⁸⁾	0.036	0.019	0.264	0.209
$M_n^0 = 1.1 \times 10^5$	0.033	0.030	0.142	0.225
$= 3.9 \times 10^5$	0.031 ^a	0.150 ^a	0.085 ^a	0.089 ^a
	0.034 ^a	0.143 ^a	0.055 ^a	0.111 ^a
PE ¹⁰⁾	1.42	0.48	1.42	0.48
EPR ¹⁰⁾	1.09	0.33	1.09	0.33
TFP ¹⁰⁾	1.25	0.42	1.25	0.42

a は空気存在下, その他は真空中での照射, PE: 9.092, 結晶化度 40%, EPR: $C_2H_4 : C_3H_6 = 4 : 1$, TFP: $C_2F_4 : C_3H_6 = 1 : 1$ の共重合体, 室温照射

ポリエチレンや低分子量の炭化水素の固体に低温で γ 線や高速中性子を照射すると, ラジカルが生成する. このラジカルの空間分布は常磁性共吸収スペクトルを測定することによって知ることができる. 77 K 照射で同温度で測定した結果として, 高速中性子と γ 線で生成したアルキルラジカルの局所濃度比は 3.3 と得られている⁹⁾.

室温照射でゲル分率から求められた橋かけと分解の G 値は, 誤差の範囲内で一致している(第1表)¹⁰⁾. これらの値を求めるに当たっては, 高速中性子による吸収線量が注意深く評価された.

2.4. その他のポリマー¹⁰⁾

エチレン・プロピレン共重合体, テトラフルオロエチレン・プロピレンのエラストマーについて室温で高速中性子と γ 線による照射効果の比較が行なわれている. この場合も, ゲル分率の測定から G 値を求めたが, 誤差の範囲内で一致していた(第1表).

いままでに確認された5種の高分子についての結果をまとめると第1表の如くなる. このように, γ 線や電子線で, いわゆる耐放射線性の大きいといわれる材料ほど高 LET の粒子線による劣化, または効果が著しいことを示すデータが得られており, 体系的に多くの材料について, データの蓄積が必要である.

芳香族化合物(例えば, ベンゼン, ターフェニル, その他)は一般的に γ 線や電子線では極めて安定であるが, 原子炉からくる高速中性子では, 分解が著しい. その機構はイオン化や励起密度の高い LET の大きな高速中性子, または高エネルギー荷電粒子では, 励起分子どうしの反応が起こる確率が高くなり, 分解が進むからである.

励起

失活 (低 LET)

第4図 照射前後の分子量分布⁹⁾

原子炉に使用する各種の有機材料で, 高速中性子の照射を受けるものについては, 原子炉の安全性を確保するために十分検討しておく必要がある. 一方, 核融合炉で, 超電導マグネットその他で使用される材料については, 極低温下, 高磁場下などでの高速中性子の照射効果について, 十分なデータをとっておくことが必須であろう.

耐放射線性とか, 放射線効果といっても, γ 線や電子線によるものと, 高速中性子によるものとを, 画一的に議論することはできない. 前者の結果から, 簡単に後者の結果を推定することはむずかしい. むしろ, 前者で安定なものほど, 後者による不安定性が目立つ. これらの点は大いに注意すべきものと思われる.

3. 高分子溶液系における高分子の劣化

高分子溶液系での放射線照射効果では溶媒の役割が大きいことは経験的によく知られている. 例えば, カルボキシメチルセルロースのソーダ塩水溶液では, 分子鎖切断の G 値は数十になることが知られており¹¹⁾, ポリエチレンオキッドでも, 水溶液系で極めて効率よく分子量が減少することが知られている.

溶液系で橋かけ反応が促進される例もある, 溶媒効

果としては大きく分けると二つの要因が考えられる。

1) 高分子のコンホメーション. 貧溶媒か親溶媒かによって, 溶液中の高分子のひろがり状態が変わってくる. かたい糸まり状になった場合と, 大きく伸びて広がった状態では分子内相互作用と分子間相互作用の程度が変わってきて, 橋かけや分解にその効果が現われる。

2) 溶媒系に生じた活性種による間接効果. 希薄溶液では, 放射線エネルギーの大部分は溶媒に吸収され, イオン, 電子励起状態およびラジカルが生成する. これらの活性種の種類や量は溶媒の何であるかに依存する. 溶媒中に生成した活性種による間接効果で, 分解や橋かけの様子が変わってくる。

上記二者は, 明確には区別できないこともあるが, はっきりしている場合もいくつかある。

従来の研究では, 分解または橋かけの機構については, 最終生成物の分析を通して行なわれており, 放射線効果の初期に現われる活性種との関連は明確にされていなかった. このため, 分解や橋かけに対する促進や保護対策を予見, 予測することは困難であった. 最近, 筆者らの研究室では, パルスラジオリシス^{*2}の方法によって, 一般に安定といわれているポリスチレンに対する放射線効果に対して, 分解につながるプレカーサーを直接測定することに成功し, 極めて興味ある結果を得たのでここに紹介する. 光照射では, PSt のシクロヘキサンまたはジオキサン溶液では分解は酸素のあるなしにかかわらずほとんど進行しないが, 塩素化炭化水素の溶液中は酸素が存在する場合は, 非常に効率よく分解することが知られていた¹²⁾. PSt シクロヘキサン, 四塩化炭素およびクロロホルム溶液中における放射線効果を, 10 ps~4 ns 幅 (ps は 10^{-12} 秒, ns は 10^{-9} 秒である) の, 35 MeV 電子線パルスによって研究を行なった¹³⁾.

PSt のシクロヘキサン溶液 (200 base mM) では 500 nm 近辺で発光と吸収が観測され, 両者の寿命は約 20 ns となり, とともに一次の減衰に従う. この結果から, 同系では放射線照射による主要生成活性種はエキサイマーであることがわかる. 一方, 四塩化炭素とクロロホルム溶液系では 500 nm 付近に強い吸収が現われ, その寿命は 230 ns および 470 ns と長く, 発光は観測されない. この 500 nm 近辺の強い吸収は, PSt のかわりにベンゼン (c1ccccc1) やクメン

第2表 ポリスチレンおよび関連化合物クロロホルム溶液のパルス放射線分解

	吸収極大		寿命
PSt	~500 nm	320 nm	470 ns
クメン	~500 nm	320 nm	800 ns
ベンゼン	~500 nm	310 nm	1, 160 ns

の構造に相当する) を溶質として用いた場合も観測される. いずれも一次の減衰であり, 一連の電荷移動錯体が生成していることがわかる. クロロホルム溶媒中での吸収極大および寿命は上記のとおりである。

クロロホルム溶媒中での電荷移動錯体の生成は次の過程によって生成されるものと考えられる。

ここに M は, PSt, クメンおよびベンゼンを表わす. この錯体の減衰は, 寿命が大きく M に依存することからプロトン移動によって, 起きるものと考えられる。

クロロホルムや四塩化炭素中酸素の存在下では非常に効率よく分解が進む. 一方, シクロヘキサン中では, 酸素の有無によらず, クロロホルム, 四塩化炭素中では, 酸素のない場合, 分解はほとんど進まない. γ 線

第5図 GPCによるポリスチレン-クロロホルム溶液中での放射線分解過程の測定

*2 パルス状の放射線によって, 短時間(10^{-6} ~ 10^{-11} 秒程度)に活性状態をつくり出し, それらの生成, 反応, 減衰の過程を過渡現象として観測, 研究する手段。

第6図 ポリスチレン-四塩化炭素溶液中での
ポリマーラジカル生成過程

で酸素存在下、クロロホルム中で照射を行なった結果を第5図に示す。GPC による分子量とその分布の変化が示されているが、著しい分解が起こっていることがわかる。分解の G 値は数十の値に達する。これは、高分子鎖の切断が連鎖的に起こっていることを示す。PSt ラジカルに酸素が反応して、パーオキシ・ラジカルを生成し、分解へと進んでいることがわかる。

四塩化炭素を溶媒として用いた場合の、ポリマーラジカル生成の過程を第6図に示す。

四塩化炭素に、シクロヘキサンを添加していくと、電荷移動錯体の生成が極端におさえられると同時に、これによく対応して、高分子鎖の切断が抑制されていくことが、実験的に確かめられた¹³⁾。これらのことから、ハロゲン化溶媒中では、電荷移動錯体の生成とそれに引き続く、パーオキシラジカルの生成が放射線分解の主要プロセスであることが結論される。

4. お わ り に

放射線劣化や耐放射線性は幅広く大きなテーマであ

るが、ここでは、最近注目されている新しい実験結果や、二、三の重要な問題点と、将来重要になる高速中性子の照射効果についてのみ述べた。高速中性子の照射効果は、基礎と応用両面で、極めて重要な新しいテーマと考えており、体系的な研究が実施されることを願っている。

文 献

- 1) 田畑米穂, 荒木邦夫: 放射線加工, 工業ライブラリー 12, 日刊工業 (1969) p 57
- 2) 団野皓文: 工業材料, 15, 23 (1967)
- 3) J. B. Gardner: *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1585 (1965)
- 4) 河西俊一, 萩原 幸: 高分子学会予稿集, 東京 (1982)
- 5) T. Nakagawa, Y. Fujisawa: *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 753 (1976)
- 6) H. Schönbacher, A. Stolarz-Izyska: CERN レポート, CERN-79-04, 79-08 (1979)
- 7) S. Egusa, K. Ishigure, Y. Tabata: *Macromolecules*, 12, 939 (1979)
- 8) S. Egusa, K. Ishigure, Y. Tabata: *Macromolecules*, 13, 171 (1980)
- 9) Y. Katsumura, M. Hamamoto, H. Yanagi, Y. Tabata: *Radiat. Phys. Chem.*, 16, 255 (1980)
- 10) 瀬口忠男, 早川直宏, 吉田健三, 田村直幸, 勝村庸介, 田畑米穂: 放射線化学討論会予稿集, 仙台 (1982)
- 11) 祖父江寛, 田畑米穂, 中村茂夫: 工化誌, 64, 1472 (1961)
- 12) T. R. Price, R. B. Fox: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 4, 771 (1966)
- 13) M. Washio, S. Tagawa, Y. Tabata: International Symp. on First Processes in Radiation Chemistry, Feb. (1982) Tokai; 鷲尾方一, 田畑米穂, 田川精一: 高分子学会予稿集, 名古屋 (1982)

(996 頁より続く)

- Polym. Sci.*, A-2, 9, 829 (1971)
- 35) T. Nishi: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 685 (1974)
 - 36) J. O'Brien, E. Cashell, G. E. Wardell, V. J. McBrierty: *Macromolecules*, 9, 653 (1976)
 - 37) 西 敏夫: 表面, 20, 316 (1982)
 - 38) H. Serizawa, M. Ito, T. Kanamoto, A. Nomura: *Polym. J.*, 14, 149 (1982)
 - 39) T. Nishi, T. T. Wang, T. K. Kwei: *Macromolecules*, 8, 227 (1975)
 - 40) R. C. Hirst, H. Y. Chen: *Rubber Chem. Technol.*, 46, 22 (1973)

- 41) J. E. Anderson, D. D. Davis, W. P. Slichter: *Macromolecules*, 2, 166 (1969)
- 42) E. Geissler: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 13, 1301 (1975)
- 43) T. Nishi, T. Chikaraishi: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B19, 445 (1981)
- 44) B. Deloche, E. T. Samulski: *Macromolecules*, 14, 575 (1981)
- 45) A. J. Brandolini, T. M. Apple, C. Dybowski, R. G. Pembleton: *Polymer*, 23, 39 (1982)
- 46) 写真提供: 旭化成工業株式会社
- 47) 西 敏夫: 81/2 NMR 研究会, 高分子学会 (1981) p 9