



Title	ポリエチレンを含む炭化水素化合物の照射効果の機構に関する考察
Author(s)	田村, 雅英; Tamura, Masahide; 奈良, 茂男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 443-450
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40746
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_443-450.pdf



ポリエチレンを含む炭化水素化合物の 照射効果の機構に関する考察

田村 雅 英
奈良茂男 柏原久二
小松 剛 相馬純吉

Note on the Radiation Chemistry of Polyethylene and Normal Paraffin

Masahide TAMURA, Shigeo NARA, Hisatsugu KASHIWABARA,
Tsuyoshi KOMATSU and Junkichi SOHMA

Abstract

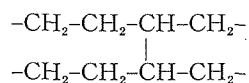
Electron spin resonance spectra of neutron irradiated polyethylene and γ -irradiated hexatriacontane were observed and some considerations were made on the radiation induced chemical changes in hydrocarbon materials. When the high density and the low density materials of polyethylene were subjected to neutron irradiation at room temperature, singlet spectrum of ESR was more dominantly observed for the high density materials than the low density ones, and this singlet spectrum was very stable even at temperature higher than 100°C. This shows that polyene type structure was easily made in the crystalline parts of the materials by the action of neutron radiation, which ionize the materials densely around its spur, and cross-linking bonding in primary step of reaction may be made more favorably in the amorphous phase.

Observation of ESR spectra of γ -irradiated normal hexatriacontane showed that possible existence of scission type free radicals under irradiation. With polyethylene, ESR spectra corresponding to the free radicals of scission type were not observed even at 77°K. This indicates that the cage effect in normal paraffin seems to be milder than in polyethylene.

1. 序 論

高分子が原子炉中性子又は電離放射線により照射される場合、鎖状分子間の架橋又は、鎖状分子の崩壊による分子量の低下が生じ、高分子の見かけの物性に变化を生ずることはよく知られているが、これらの現象は古くは原子炉内の遮蔽材としてプラスチックが用いられ始めた頃、遮蔽材の劣化を含める物性変化ということが発見された時代から興味の持たれていたことである。それ以来プラスチック材料の照射効果という問題が多くの研究者の興味の対象となりおびただしい数の報告が蓄積されてきた¹⁾。勿論、放射線照射の結果、高分子の中にはい

ろいろの反応が起こるので分子鎖間の橋かけ結合ばかりが起こったり、あるいは分子鎖の切断ばかりが起こるということはなく、それらの両方が共に起こるのが当然である。しかし、どちらの反応がより多く起こるかによって橋かけ型の高分子とか、崩壊型の高分子という区別がよくいわれる。高分子の構造のうちどういう構造のものが橋かけ型であり、どういう構造のものが崩壊型であるかということについては、今まで得られた報告を整理しても一般的なことは云えないが大ざっぱに云って大きな分子が側鎖についていない様なものは橋かけ型であり、大きな分子が側鎖についている様なものは一般に崩壊型であるという事が云える場合がある²⁾。それは例えば橋かけが起こる為に分子鎖間の接近が起こり易いかどうかということがその一つの理由になる。又、重合熱の大小による区別もなされている³⁾。つまり重合熱が小さい程、崩壊しやすく、大きい程、橋かけしやすいという様な事がいくつかの高分子の例から考えられている。この様に高分子の照射効果を一般的に分類すれば、橋かけ型と崩壊型の2つになるわけであるが、高分子の放射線照射効果という問題が当初興味の対象になったのは、橋かけ型の高分子の場合に放射線照射による機械的又は熱的強度が増す可能性が考えられるので、高分子の放射線加工という様な意味から高分子の照射効果というものが工業的にも興味の対象となってきたのである。ポリエチレンは鎖状高分子の中ではこの橋かけ結合が顕著に起こるものの代表的な例である。即ち、ポリエチレンは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の形の構造をしているが、C-H 結合の H が放射線により切れてラジカルが生じ、それらのラジカルが再結合して次の様な架橋結合が生じ、



その為機械的強度、耐熱性というものが著しく増す事があるので特に興味の対象となった。又ポリエチレンは、良く知られている様にその分子構造が非常に簡単である為に放射線照射効果というものの機構を調べる上にも便利であり、ポリエチレンについては非常に多くの研究が報告されている⁴⁾。又、この様にポリエチレンは橋かけ型高分子の代表的例となっているが、この橋かけ結合の生起する機構は今述べた様にラジカルによるものと考えられている。このラジカルは電子スピン共鳴法(以下 ESR 法と略記)で検出され得るので、ESR 法が照射効果の機構をしらべる上に有用になってくるわけである。しかしながら、いかなる高分子の放射線化学反応に於いても、ESR 法が有効かつ適切に利用し得るというわけではない。というのは ESR 法を用いるという事は勿論ラジカルの検出同定を行ない、それらのラジカルの時間変化を追跡しラジカル反応としての化学変化の機構を明確にする事に役立つわけであるが、特に高分子照射効果の場合には不幸な事に照射による生成ラジカルが一種類だけでない場合が多いという事と、高分子ラジカルの ESR スペクトルは一般に非常に線幅が広く図形が diffuse である場合が多いので個々のラジカルに対応する ESR スペクトルを分離同定し、又、夫々のラジカルの振舞いというものを詳細に追跡するという事は一般に困難になってくる。しかしながらポリエチレンの場合は、それらの困難にも拘わらず比較的 ESR による観測が容易であった数少ない例の

一つである⁹⁾。

照射によりポリエチレン中に生じたフリーラジカルの種類についてはこれまでに幾人かの研究者により報告がなされ⁵⁾⁻⁸⁾、大体確からしいと思われる事は次に述べる事である。即ちポリエチレンを照射すると、ごく普通の場合には2種類のラジカルがESRスペクトルとして観測される。即ち殆んど6重項として観測されるスペクトルでアルキル型のラジカル、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ 、(Fig-1のa) もう一つは、7重項として観測されるアリル型ラジカル、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-$ 、(Fig-1のb) が照射により生起することが報告され、これらは大体確かめられている。この2種類のラジカルのうちアルキル型のラジカルは非常に早く減衰し、低温でないと安定には観測されない。それに反し、アリル型のラジカルは常温以上の温度に於いても非常に安定に観測されるという特徴があり、加熱によって減衰し、結晶の融点以上加熱すれば消滅する⁹⁾。

これらの2種類のラジカルの他に非常に大線量照射した場合に単一スペクトルが観測される場合がある。これはポリエン型ラジカル、 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_2-$ 、に対応していると考えられている¹⁰⁾。この様な不飽和2重結合が連続して生じている様な部分が、照射によって生ずる為に、その部分に捕捉されているラジカルと考えられているわけである。

上記のラジカルのうちアルキル型のラジカルは、低温から順次昇温によって著しく減衰し常温では顕著には観測されない。このラジカルはポリエチレンの試料の中で再結合して架橋結合の生成によると推定される。これはそのラジカル構造からも予想されるし、又このラジカルのG値*が架橋生成量の約2倍に当ることからも容易に推定される¹¹⁾。これに反し、長寿命ラジカルであるアリル型ラジカルは、常温でも安定に観測され、又、その生成量は試料の結晶化度が多くなればなる程大きくなるので、比較的rigidな領域に生成されているものであると思われる⁹⁾。

この様にポリエチレン試料中に照射によって生ずるラジカルについては相当の知識が蓄積されてはいるが、それらのラジカルの振舞を詳細に観測する事により、照射効果の機構を更に

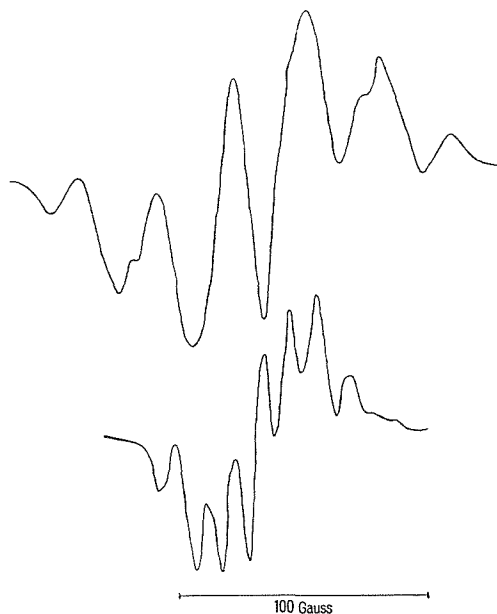


Fig. 1. ESR spectra of irradiated polyethylene.

- a) Septet spectrum due to alkyl type free radicals
- b) Septet spectrum due to allyl type free radicals

* 吸収された放射線エネルギー 100 eV 当りでの着目している現象の生起数をもってG値とする。この場合は、100 eV 当りのラジカル生成量である。

詳しく推定することが可能である。ラジカルの種類については大体わかっているが、なお詳細については不明な部分が多い。我々は既に蓄積されているラジカルについての知識を使い、種々の条件のもとに於ける照射の結果観測される ESR スペクトルの振舞、つまりラジカルの振舞から、ポリエチレンの照射効果の機構について更に進んだ推論を行なおうとするものである。尚、不思議なことに、従来までの ESR に関する報告では、分子鎖が切断した時に生ずるのであるラジカル、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ に対応する ESR スペクトルが明らかに観測されたという報告は余りない。しかしポリエチレンの場合には、例えば粘度変化の測定からは架橋に対し、分子鎖の切断が 3:1 の割合で生じている事が報告されている¹²⁾。それで切断型ラジカルに対応する ESR スペクトル (この場合には多分 6 重項として観測されるはずである) が、観測されないのは不思議であるが、この問題に関しては第 3 章 B で少しく考察を行なう予定である。

2. 実 験

A) 中性子を照射したポリエチレン試料についての実験

ポリエチレンの試料として低密度ポリエチレン、Sumikathene 及び高密度ポリエチレン、Marlex 50 をとりあげた。夫々を日本原子力研究所東海研究所の一号炉 (JRR-1) で中性子を照射した。夫々の試料につき 2 種類の照射を行ない、照射後 1 週間以上経過した試料をまず常温で ESR スペクトルを観測し、その時観測されるラジカルを総て消滅せしめるために、加熱処理を行ない更に北海道大学 ^{60}Co γ 線照射装置によってあらためて γ 線を照射した試料につき ESR 測定を行なった。

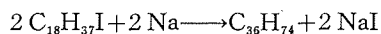
表 1 は試料別、照射時間別に原子炉中性子照射の記録をまとめたものである。

表 1

記号	試料	照射時間	中性子束
S-O	Sumikathene	0	0
S-2 H	”	2 hr	$2 \times 10^5 \text{ n/cm}^2$
S-4 W	”	4 week	$6 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$
M-O	Marlex 50	0	0
M-2 H	”	2 hr	$2 \times 10^5 \text{ n/cm}^2$
M-4 W	”	4 week	$6 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$

B) 低重合度の鎖状炭化水素化合物についての実験

ポリエチレンのモデルサンプルとして鎖状パラフィンを合成し、それを ^{60}Co で γ 線照射したものにつき ESR 測定を行なった。試料としては例えば次の反応により $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ を合成精製した。



C) ESR 測定

ESR 測定は X-band 分光器 (日本電子製) を用い、変調周波数は主として 100 K c/s 及び 380 K c/s で行なった。共振空洞は H_{012} モードを使用した。ポリエチレンラジカルは Power Saturation の影響をうけやすいので、クライストロン出力は数 mW 以下におさえる必要があり、我々の場合も 16 db 以下に出力を絞って測定を行なった*。

測定温度は 77°K は挿入型デュアービンを用いて試料を液体窒素中に浸して測定を行ない、77°K 以上は液体窒素の蒸気を試料に吹きつけて測定し、液体窒素の蒸発速度を変えることにより温度を変えた。

3. 結果及び考察

A) 中性子照射ポリエチレンに関する結果と考察

中性子を照射した試料の常温での ESR スペクトルを観測すると、Fig. 2 に示す様に線幅約 15 ガウス程度の単一項スペクトルが得られる。これは第 1 章に述べた大線量 γ 線照射の際に得られた単一項と同じものであり、ポリエチレン型ラジカルと思われる。

又、この際には当然生ずると思われたアリル型ラジカルは観測されない。このことは中性子線の様にイオン化密度の大きい放射線を照射する際には、二重結合の連なりの少ない構造が離れ離れに生ずる可能性が小さい事を示していると思われる。中性子照射により生じたこのポリエチレン型ラジカルは Marlex 50 では観測されるが、低密度試料、例えば S 2 H, S 4 W では、殆んど観測されない。Marlex 50 では Fig. 2-a 又は Fig. 2-c に示す様な単一項が得られるが、この顕著に観測されたポリエチレン型ラジカルは加熱によっても消滅しない。

Fig. 2-b は、Fig. 2-a を 6.5 時間 100°C で加熱後再び常温で ESR スペクトルを観測したものである。更に 100°C で数時間加熱しても強度は変わらない。この様に Marlex 50 の場合非常に安定なポリエチレン型ラジカルが生成されていることがわかる。それで加熱後改めて γ 線を照射した後に観測されるアリル型ラジカルの ESR スペクトルは、Marlex 50 の場合にはこの消滅しなかった単一項スペクトルが重なり、中央部に顕著な突出が出て来る。又、中性子を照射した後に γ 線照射により生成せしめたアリル型ラジカルは加熱によっても減衰が著しくなく (Fig. 3-b, 又は Fig. 3-d) アリル型ラジカルの捕捉されている部位が極めて安定であることを示している。以前著者等の報告した様に小線量の γ 線のみ照射の場合結晶の融解と共

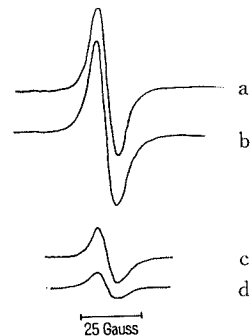


Fig. 2. Singlet spectra of neutron-irradiated Marlex 50; observed at room temperature.

- a) Sample M-4 W; observed before heating.
- b) Sample M-4 W; observed after heating at 100°C for 6.5 hrs.
- c) Sample M-2 H; observed before heating.
- d) Sample M-2 H; observed after heating at 100°C for 6.5 hrs.

* 用いた分光器には X-13 がとりつけてある。

にアリルラジカルが消滅すると云う様なことは中性子照射の場合には見られない。

中性子を当てた試料を加熱処理した後、液体窒素温度で γ 線照射し、この温度で ESR スペクトルを求めると、Fig. 4-a 又は Fig. 4-b の様になる。又、中性子を照射しない試料の ESR スペクトル (Fig. 4-c) と比べると中性子を照射しない場合に比べ中央部の切れ込みが浅く、スペクトルはシャープでない。このことは中性子照射により、結晶部の状態が乱されているためであり、結晶状態の多様性によるスペクトル成分の多様性が反映されているものとおもわれる。

中性子を当てた Sumikathene では常温で観測すると単一項が殆んど観測されないが、これは中性子照射によるラジカルは二重結合生成よりも架橋により多く寄与して単一項スペクトル強度が弱くなるものと思われる。ところが高密度の試料では結晶部が多いから結晶部に出来たラジカルは結晶内を移動していき、二重結合が連なっている部位にて安定に捕捉され、比較的強い単一項スペクトルの観測が可能になることが考えられる。しかも単一項は前述の通り非常に安定である。以前 Lawton¹³⁾等は、低密度試料の架橋生成量を比較した場合に、低密度試料

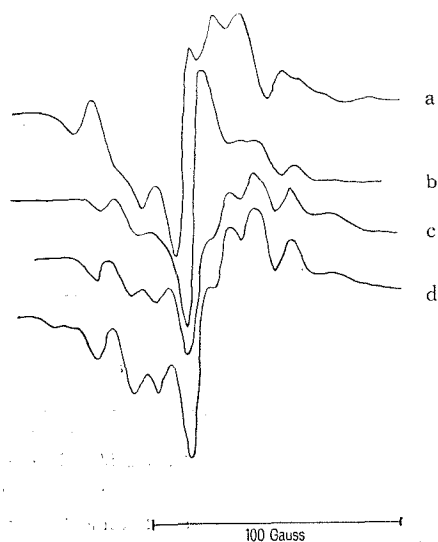


Fig. 3. ESR spectra of Marlex 50 observed at room temperature after γ -irradiation; (Sample was heated at temperature higher than its melting point for more than 3 hrs. and then subjected to γ -irradiation; γ -irradiation temperature was room temperature)
 a) M-4 W; observed before post- γ -irradiation-heating.
 b) M-4 W; observed after post- γ -irradiation-heating at 100°C for 2 hrs.
 c) M-2 H; observed before post- γ -irradiation-heating.
 d) M-2 H; observed after post- γ -irradiation-heating at 100°C for 2 hrs.

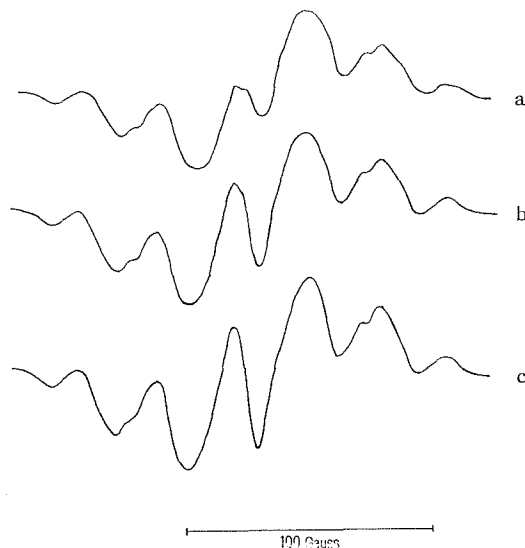


Fig. 4. ESR spectra of γ -irradiated Marlex 50 observed at liquid nitrogen temperature immediately after γ -irradiation at the same temperature (γ -irradiation was made for each sample in the similar manner as the case of Fig. 3; irradiation temperature was 77°K)
 a) M-4 W
 b) M-2 H
 c) Marlex 50 recrystallized from melt. (neutron-irradiation was not made)

の方が架橋効率が良いということ、つまり架橋生成が非晶部でより起り易いという見解を発表しているが、その見解をラジカル観測という立場から裏づけるものと思われる。

B) ノルマンパラフィンに関する結果と考察

パラフィン $C_{36}H_{74}$ の ESR スペクトルを Fig. 5 (a, b), Fig. 6 (a, b) に示す。ここで Fig. 5 (a) は液体窒素温度で γ 線照射 (照射量 $5.0 \times 10^6 r$) それを昇温することなしに、液体窒素温度で測定したものである。これを次に $238^\circ K$ で 5 分間加熱し、再び液体窒素温度で測定したものが Fig. 5 (b) である。この Fig. 5 (b) のスペクトルでは明らかにアルキル型 $-CH_2-CH_2-\dot{C}H-CH_2-$ のラジカルが観測にかかったもので、6 重項を示している。次に Fig. 6 (a) は先の二つのスペクトルの差し引きの結果で、即ち $77^\circ K$ から $238^\circ K$ に昇温した間に消滅したラジカル成分をあら

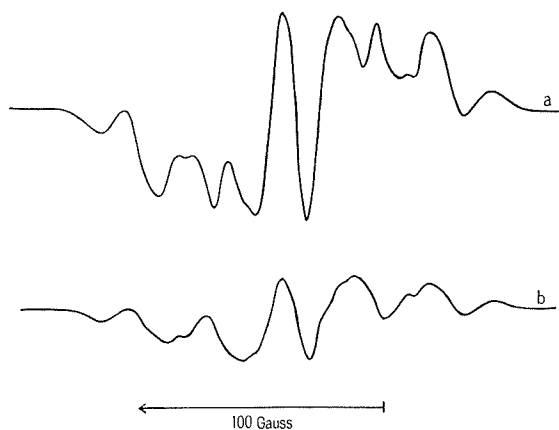


Fig. 5. ESR spectra of γ -irradiated hexatriacontane: (Temperatures both of irradiation and observation were $77^\circ K$)

- a) Observed immediately after irradiation without heating.
- b) Observed after heating at $238^\circ K$ for 5 minutes.

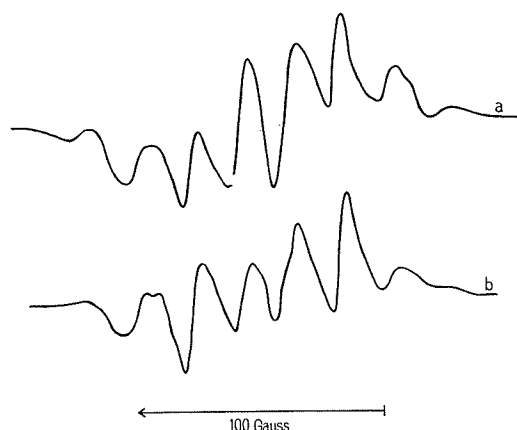


Fig. 6. ESR spectra of γ -irradiated hexatriacontane.

- a) Subtraction of Fig. 5 (b) from Fig. 5 (a).
- b) Subtraction of pattern due to alkyl type free radicals from Fig. 6 (a).

わす。ここでは 8 重項となり、先のアルキル型のラジカルと切断型か又は、先端のメチル基のプロトン 1 個がとんでできた $-CH_2-CH_2-CH_2\cdot$ なるラジカルかその判明はできにくい、とにかくこの 2 種類のラジカルが両方とも減衰して、アルキル型の分離幅約 30 ガウスの 6 重項と、 $-CH_2-CH_2\cdot$ 型の分離幅が異なる 6 重項とが重なっているものとおもわれる。Fig. 6-b はこの Fig. 6-a からアルキル型の 6 重項を差し引いたもので、見かけは 6 重項である。Ayscough¹⁴⁾ 等のハロゲン化アルキルに放射線を照射した際に生ずるラジカルの研究によれば、 $-CH_2-CH_2-CH_2\cdot$ 型のラジカルでは ESR スペクトルの超微細構造に対する β 位のプロトンの寄与はすべて同等でなく、上述の型のラジカルの ESR スペクトルは、6 重項として観測されることが報告されている。我々の得た結果を Fig. 6-b について考えると、分離幅が 22~23 ガウスでアルキル型の 6 重項よりも小さく、Ayscough 等のいう上述の型のラジカルに対応しているものと思われる。

以上から、このパラフィン $C_{36}H_{74}$ の中に、 γ 線照射によって切断型のラジカルができたと推論される。これは、鎖の長さがポリエチレンに比べて短いために、ポリエチレンの場合には観測され得ない切断型ラジカルが、パラフィンの場合には再結合することなしに観測にかかったことになる。

このように、ポリエチレンでは Cage effect のために切断分子の大きな断片がラジカルの形として観測されるには至らず、ポリエチレン類似化合物の直鎖状パラフィンに於いて観測されるラジカルとの比較検討の意味が生ずる。この報告では $C_{36}H_{74}$ だけであるが、この炭素数を種々変えてみることにより、照射効果と分子鎖の長さとの関係を議論する詳しい材料が出てくるのではないかと思う。

尚、本研究の一部は原研共同利用による総合研究費によったことを附記する。

文 献

- 1) O. Sisman and C. D. Bopp: ORNL-928 (1951).
- 2) A. A. Miller et al.: J. Polym. Sci. **14**, 503 (1954).
- 3) L. A. Wall: J. Polym. Sci. **17**, 141 (1955).
- 4) 柏原久二: 同位体と放射線, **4**, 341 (1959).
- 5) H. Kashiwabara: J. Phys. Soc. Japan **16**, 2494 (1961).
- 6) E. J. Lawton et al: J. Chem. Phys. **33**, 395 (1960).
- 7) A. T. Koritsukii et al: Vuisok. Soed. **1**, 1182 (1959).
- 8) S. Ohnishi et al: Polymer **2**, 119 (1961).
- 9) H. Kashiwabara and K. Shinohara: J. Phys. Soc. Japan **15**, 1129 (1960).
- 10) S. Ohnishi et al.: J. Polym. Sci. **47**, 503 (1960).
- 11) 九里・小川: 高分子, **11**, 288 (1962).
- 12) A. Charlesby: Proc. Roy. Soc. **231**, 521 (1955).
- 13) E. J. Lawton et al.: J. Polym. Sci. **32**, 257 (1958).
- 14) P. B. Ayscough and C. Thomson: Trans. Faraday Soc. **58**, 1477 (1962).