

高分子系高性能遮蔽材の開発と応用に関する研究

三浦 俊正*、平尾 好弘*、金井 康二**、
石田 紀久***、小田野 直光***、頼経 勉***

Study on the Development and Application of High-Performance Shielding Materials of Polymer-Type

By

Toshimasa MIURA, Yoshihiro HIRAO, Yasuji KANAI, Toshihisa ISHIDA,
Naoteru ODANO, Tsutomu YORITSUNE

Abstract

It is necessary to make the shield structure of marine reactor lighter and smaller until nuclear ships are put into practical use. Meanwhile, efforts have been made to reduce the exposure of employees in nuclear facilities following instructions based on the ALARA spirit, which requires more shields. Development of high-performance shielding materials is one of the ways to meet these requirements which oppose each other. Such materials are also very useful for the transport or the storage technology of radioactive materials.

Studies are carried out to develop high-performance shielding materials that have good shielding performance for both neutrons and gamma rays and have low activation property. As raw materials, lead and boron or their chemical compounds and high hydrogen content monomers are selected. They are mixed and made into a solid state by using an ultraviolet curing system. Computational analysis of the materials proves their shielding and activation properties sufficiently well as expected. That is, an ordinary concrete shield can be replaced with the material of about half thickness. Furthermore, almost no change is observed in their weight when they are heated up to 100°C degree from room temperature.

Tentatively, one of the materials is applied as a compensational shield in irregularities, that is, a bent duct and an annular offset gap. Calculations prove that the application of the material to these shield defects is made successfully.

* 東海支所

** システム技術部

*** 日本原子力研究所

原稿受付 平成11年1月 5日

審査済 平成11年5月19日

-目次-

1. まえがき
2. 元素の選択と元素比率の決定
3. 液体遮蔽材の作成とゲル化手法の検討
 - 3.1 溶解実験
 - 3.2 アクリル酸鉛モノマー、ポリマーの作成
 - 3.3 メタクリル酸鉛モノマー、ポリマーの作成
 - 3.4 紫外線硬化モノマーによるゲル化の検討
4. 紫外線硬化法による遮蔽材の作成
 - 4.1 紫外線硬化法
 - 4.2 溶液の密度測定
 - 4.3 単官能基紫外線硬化モノマーによる遮蔽材の作成
 - 4.4 多官能基紫外線硬化モノマーによる遮蔽材の作成
 - 4.5 積層化
 - 4.6 高密度化
 - 4.7 中性子吸収材の検討
 - 4.8 高性能遮蔽材の元素密度
 - 4.9 温度特性
5. 遮蔽材 E-01 の遮蔽性能と放射化
 - 5.1 遮蔽計算
 - 5.2 計算結果と検討

6. まとめ

参考文献

[付録A] 高分子系高性能遮蔽材の補償遮蔽設計への適用

- A. 1 2回90度屈曲円筒ダクト
- A. 2 オフセット状円環ギャップ

[付録B] 硼素含有割合の遮蔽性能への影響

参考文献

1. まえがき

実用的な船用炉の実現化のためには、遮蔽構造の軽量・小型化が極めて重要な課題とされている⁽¹⁾。しかし、原子力施設の従事等に対する被曝低減化については、ARARAの思想に従い従前より不断の努力が続けられているが、安全性等のより一層の向上が要求されている。これらの背景から、遮蔽の軽量・小型化と一層の遮蔽性能の向上を同時に可能とするような高性能、高機能な遮蔽材料の技術開発を行うことが望まれている。これはまた、今後増加することが予想される放射性物質、あるいは放射性物質に汚染された物質の海上における運送・貯蔵に関する技術開発としても重要である。そこで、本研究ではそのような高性能遮蔽材の開発を目指して中性子およびガンマ線の双方に対する良好な遮蔽効果、良好な施工性、低放射化あるいは廃棄物処理を行う際問題が少ない等、遮蔽材料として望ましい特性を有する遮蔽材料の試作を行い、その性能評価等を行った。

原子炉で使用される遮蔽材は中性子及びガンマ線の双方に対して良い遮蔽性能を持つ必要がある。遮蔽材

の放射線に対する遮蔽性能は材料に含まれる元素の種類及び各元素の単位体積当りの数により決定される。ガンマ線に対して良い遮蔽性能を示す元素は一般的に密度の大きな物質であり、例えば、鉄、タングステン、タリウム、鉛、ビスマス、ウラン等がそうである。一方、良い中性子遮蔽材としての条件はガンマ線の場合のように単純ではない。条件の一つは水素の含有量の大きなこと⁽²⁾であるが、それだけでは十分とはいえない。中性子に対する遮蔽性能は元素の種類や中性子のエネルギーによって複雑に変化するので中性子と物質の反応断面積と反応の効果、及び中性子が物質と相互作用した結果発生する二次的な放射線、さらには中性子が吸収されることによる物質の放射化の効果を含めて考慮する必要がある。放射化は例えば原子炉の停止時における保守点検作業における被曝の原因となる。また、施設の解体撤去の際の廃棄物処理に伴う環境への影響を考えると放射化量をできるだけ少なくすることが望ましい。このようにいろいろな観点から最適な遮蔽材を見つける必要があるが、これは必ずしも容易ではない。実際には構造材としての性能や経済性等の点で有利なコンクリートや鉄が一般的な遮蔽材として使用され、また部分的には鉛、水、ポリエチレン等が使用される。表-1にこれらの材料の定性的評価を示す。これらの遮蔽材の遮蔽材としての性能の概略を述べると以下ようになる。

最もよく使用されるコンクリートには普通コンクリートと重コンクリートがある。普通コンクリートの密度は2.2~2.4でガンマ線に対する遮蔽性能はそれほどよくない。密度が3.7~4.8の重コンクリートの方が遮蔽性能はよいが高価である。また、重コンクリートは放射化量が多い。コンクリートの中性子遮蔽性能は含水量により大きく影響される。高温ではこの含水量が急速に減ることに注意する必要がある。鉄もコンクリートと同じようによく使用される。鉄は構造材として

表-1 一般的な遮蔽材の定性的評価

遮蔽材	遮蔽性能		2次γ線発生量	放射化	施工性	価格
	中性子	γ線				
コンクリート	△*	△	▲	▲	○	◎
鉄	▲	◎	■	■	○	○
鉛	▲	◎	△	◎	▲	▲
水	◎	■	▲	◎	◎	◎
ポリエチレン	◎	■	▲	◎	○	▲

*◎極めて良い、○良い、△まずまずである、
▲あまり良くない、■悪い

の強度が大きく、熱や放射線損傷にも強い。このため、他の遮蔽材の補強材としても用いられる。鉄の中性子遮蔽性能はそれほどよくない。しかし、高いエネルギーでは非弾性散乱断面積が大きいので水素より遮蔽性能がよくなる。鉄は中性子の捕獲や非弾性散乱によりエネルギーの高い二次ガンマ線を発生するため、それらに対する遮蔽を考慮する必要がある。鉄の放射化についてはそれ自体の他にそれに含まれる不純物であるマンガン、ニッケル、クロム、コバルト等も考慮する必要がある。鉛は機械的強度が小さく、融点が327度と低く熱に弱い、放射線損傷に強く、また放射化しにくい特徴を持つ。鉛の遮蔽性能はガンマ線に対しては優れているが中性子に対してはよくない。しかし、鉄と同じように高いエネルギーでは非弾性散乱断面積が大きいので水素より遮蔽性能がよくなる。水はよい中性子遮蔽材であるが中性子捕獲断面積が比較的大きく、2.23MeVの捕獲ガンマ線を100%放出することに注意する必要がある。また、放射線分解により水素ガスを発生することにも注意する必要がある。しかし、放射線損傷は小さい。ポリエチレンは一般的な遮蔽材のなかで最も中性子遮蔽効果の大きな物質である。しかし、熱に弱く40度℃位から柔らかくなり始める。また、放射線損傷に対しては弱い。中性子捕獲ガンマ線については水と同様である。従って、水やポリエチレンを中性子遮蔽材として使用する場合は捕獲ガンマ線に対する遮蔽材を併せて使用する必要がある。

一方、特殊な遮蔽材として最近我国等において開発されたあるいは開発中の遮蔽材としてはシリコンゴム系、ポリエチレン系、含水素金属系、セラミックス系、その他のものがある(表-2参照)。遮蔽材として望ましい点あるいは特性としては前述の遮蔽性能の他に化学的安定性、耐火性、施工性等の点で良いこと、使用後の廃棄物処理が容易、低価格である等があげられる。これらの点を考えるとこれらの遮蔽材はいずれも一長一短である。

本研究では中性子及びガンマ線の双方に対する良好な遮蔽効果、良好な施工性、低放射化あるいは廃棄物処理を行う際問題が少ない等遮蔽材料として望ましい多くの特性を有する遮蔽材料を開発する。水素の含有量が多い、いわゆる高含水素物質は水素の反応断面積が大きい中高エネルギーにおいて遮蔽性能が極めて良い。しかし、高エネルギーでは水素の断面積が小さくなるため遮蔽性能はよくない。また、熱エネルギーに近づくと水素に比べ圧倒的に断面積の大きな物質がいくつか存在する。さらに当然のことであるが高含水素物質は密度が小さいのでガンマ線に対する遮蔽性能は期待できない。そこで高エネルギー領域において非弾性散乱による減速効果が期待でき、またガンマ線の遮蔽効果のある鉛や鉄等の重い物質、低エネルギーにおける捕獲断面積の大きなカドミウムや硼素等の中性子

吸収材を高含水素物質の中に適当な形で取り込み固定させることにより新しい遮蔽材を作成することを試みる。遮蔽材の作成方法としてこれまで行われたものとして、焼結法、凍結・部分脱水法、粉末冶金法等があるが、本研究では界面活性剤を用いた溶解法、および紫外線硬化法⁽³⁾による材料作成法を検討する。また、新しい遮蔽材の開発を行う場合、それをどのように利用できるかを併せて明らかにしておくことも必要である。そこで、高性能遮蔽材の中性子及びガンマ線の混在場における遮蔽欠損部補償遮蔽設計⁽⁴⁾への適応性を調べた。この結果を付録Aに示す。

2. 元素の選択と元素比率の決定

物質の遮蔽効果は放射線の種類とエネルギーに依存して変化する。ガンマ線に関して遮蔽上考えねばならない反応は主に光電効果、コンプトン散乱、及び電子対生成である。これらの反応の断面積は、近似的にい

表-2 我国等において開発された、または開発中の遮蔽材

シリコンゴム系	シリコンゴムに重金属粉末、金属酸化物、ホウ素化合物、ポリエチレン粉末、水素吸蔵合金を添加したものである。重金属粉末を混ぜたものはガンマ線用である。その他のものは主に中性子用であるが、数 MeV 以上の高エネルギー中性子に対する遮蔽効果は低い。水素吸蔵合金を添加したものは熱中性子を除く中性子及びガンマ線に対し良い遮蔽効果を示すが極めて高価である。耐熱性はポリエチレンを混ぜたものが70度と低い、その他のものは200度と樹脂系のものとしては比較的高い。
ポリエチレン系	ポリエチレン樹脂にホウ素化合物を添加し、成型したものである。これはシリコンゴム系のものに比べ水素密度を大きくできるが、数 MeV 以上の高エネルギー中性子やガンマ線に対する遮蔽効果は低い。また耐熱性は約70度と低い。
含水素金属系	ZrHやTiH等がある。これらは中性子及びガンマ線の双方に対して遮蔽効果は良いが極めて高価である。
セラミックス系	セラミックスに遮蔽機能を付加しようとするもの。
その他	放射化に重点をおいた低放射化コンクリート、高速炉用の遮蔽材として黒鉛、酸化ガドリニウム、タングステン、鉄を高温、高圧下で焼結させたもの等がある。

例えば、光電効果と電子対生成の場合はそれぞれ元素の原子番号 Z の5乗及び2乗に比例し、コンプトン散乱の場合は電子密度に比例する。それ故、ガンマ線に対する遮蔽性能は原子番号の大きな元素のほうが良いといえる。一方、中性子の物質中での挙動に係わる現象は図-1に示すように複雑である。まず高エネルギーで発生した中性子は物質と弾性あるいは非弾性散乱を起こしてエネルギーを減少または減速する。その後同様の減速を繰り返し最終的には物質を構成する原子核に吸収される。この間、中性子のエネルギーは大きく変化し、例えば平均エネルギーが約2MeVの核分裂中性子が熱中性子となる場合、約 $1/10^8$ となる。また、この過程において、非弾性散乱や吸収の際、二次的なガンマ線が発生する。吸収によって発生する捕獲ガンマ線はエネルギーが高いため透過力が強いので、その遮蔽は重要な問題である。また、中性子を吸収した原子核は放射化し、一定の半減期で崩壊しながら崩壊ガンマ線を放出する。これは原子炉等の施設の運転停止時に行う保守点検時における被曝の主な線源となる。図-2に中性子遮蔽における重要な元素の全断面積のいくつかを示す。一般に水素の含有量が大きな水やポリエチレンは良い中性子遮蔽材である。それは水素の1回の衝突あたりの中性子減速効果が大きいためである。しかし、図-2に示すようにその断面積は10keVを越えるあたりから減少し始め100keV以上から数MeVまではほぼ中性子速度に逆比例して減少する。数MeV以上ではさらに急速に減少する。このためエネルギーの高いところでは他の原子核と比べて遮蔽効果は高いとはいえない。図-2に示すように数MeV以上ではむしろ鉄や鉛のような重い核の方が遮蔽効果が高い。このエネルギー領域での中性子と重い核の主な反応は非弾性散乱である。例えば、鉄に10MeVの中性子が入射した場合、非弾性散乱により放出される中性子のエネルギーは10MeV以下1keV程度まで連続分布する。特に1MeV近

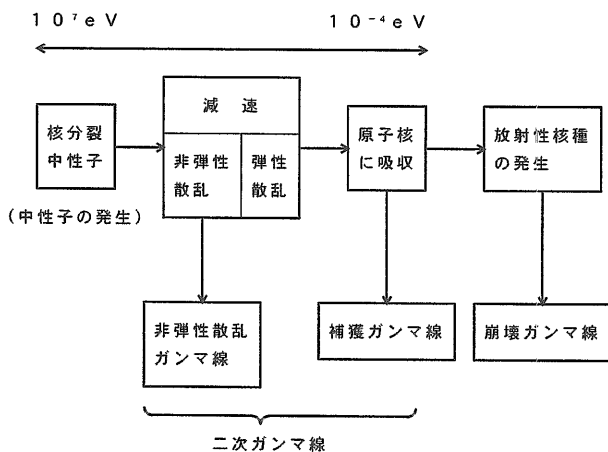


図-1 中性子の挙動と二次ガンマ線の発生

傍のエネルギーに落ちる確率が最も高い。これらのことからMeV領域の中性子の効果的な遮蔽方法として重い核の非弾性散乱により水素の減速効果が大きくなる領域までエネルギーを落とすことが考えられる。また、水素を多く含む物質は電子密度が小さくガンマ線に対する遮蔽効果はあまり期待できないが、重い元素を加えることによりガンマ線に対する遮蔽効果を大きくできるので都合がよい。エネルギーの低いところでは例えばカドミウムや硼素のように水素に比べ圧倒的に中性子吸収効果の高い物質がある(図-2参照)。このような中性子吸収材には、例えば硼素のように捕獲ガンマ線をほとんど発生しないものもある。中性子に対する

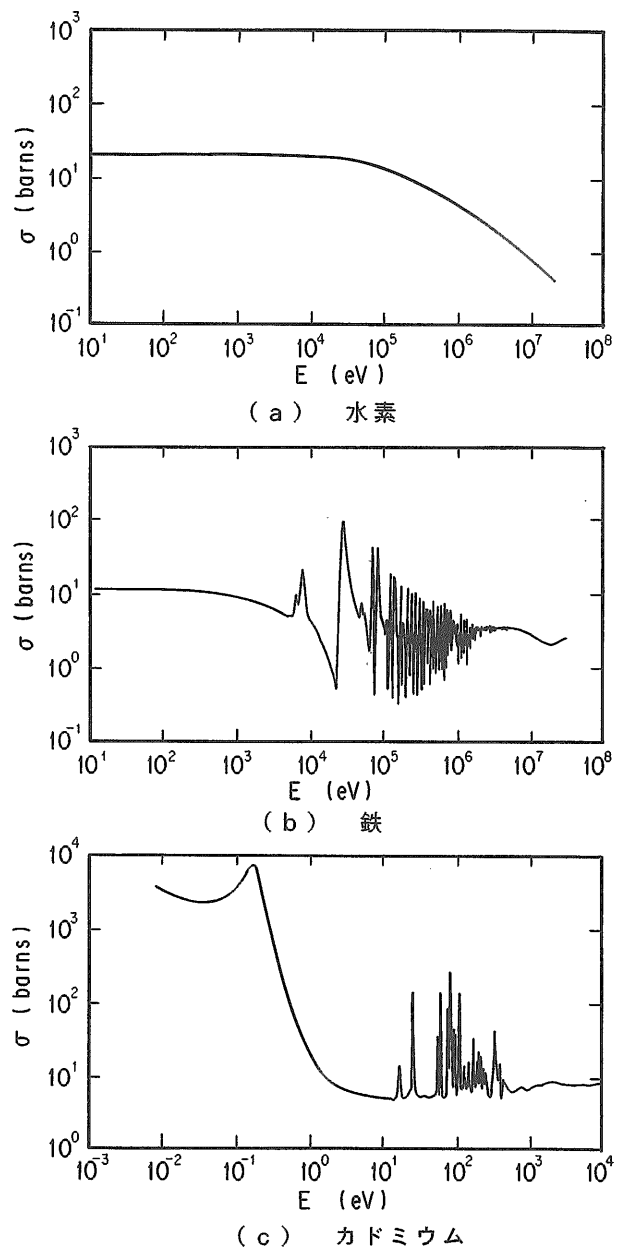


図-2 水素、鉄、カドミウムの全断面積

遮蔽性能を考える場合、二次ガンマ線に対する遮蔽効果を含める必要があるため、このような中性子吸収材を用いれば遮蔽効果を飛躍的に高められることが期待できる。従って、中性子遮蔽材に対しては (1) 広いエネルギー範囲に渡る中性子遮蔽性能、(2) 二次放射線の発生量とそれに対する遮蔽性能、(3) 放射化量とその経時変化を考慮する必要がある。

本研究では (1) に対する観点からすでに示したように低エネルギーから高エネルギーの中性子に対し高含水素物質を、高エネルギー中性子及びガンマ線に対し重い物質として鉛化合物、低エネルギー吸収材として天然硼素化合物を選んだ。鉛化合物及び天然硼素化合物を選んだ理由は鉛及び硼素は放射化し難いこと、比較的安価で現実的であること等による。

これらの物質の混合割合は次のような条件で定めた。まず本遮蔽材は中性子を主な対象とする。しかし、ガンマ線に対しても普通コンクリート並の遮蔽性能を持たせる。これより、密度は2.2を目標とする。また、硼素の含有量は5重量%とする。これより水素、鉛、硼素の元素比率を次のように決定する。まず、水、鉛、天然硼素の混合により密度2.2の物質を作成とする。これらの比重はそれぞれ1.0、11.3及び2.3である。従って、これらの混合物1cm³中のそれぞれの体積をv₁、v₂、v₃とすると

$$v_1 + 11.3 \times v_2 + 2.3 \times v_3 = 2.2 \quad (1)$$

$$2.3 \times v_3 = 2.2 \times 0.05 \quad (2)$$

$$v_1 + v_2 + v_3 = 1 \quad (3)$$

となる。これを解くと

$$v_1 = 0.842 \quad (4)$$

$$v_2 = 0.110 \quad (5)$$

$$v_3 = 0.0478 \quad (6)$$

となり、これより原子数比率は

$$N_H : N_{Pb} : N_B = 5.63 \times 10^{22} : 3.63 \times 10^{21} : 6.12 \times 10^{21} \\ \approx 16 : 1 : 2 \quad (7)$$

となる。なお、硼素含有量の最適値を検討した結果を付録Bに示すが、核分裂線源の場合、遮蔽体が150cm以下であれば硼素含有量が0.2から5%の間で変化しても線量当量率の変化は小さい。

3. 液体遮蔽材の作成とゲル化手法の検討

原子炉等を対象とした場合最も効果的な遮蔽材としては、減速能の大きな高含水素物質、高エネルギーにおいて非弾性散乱による遮蔽効果が期待できる重い物質、低エネルギーにおいて吸収効果が期待できる中性

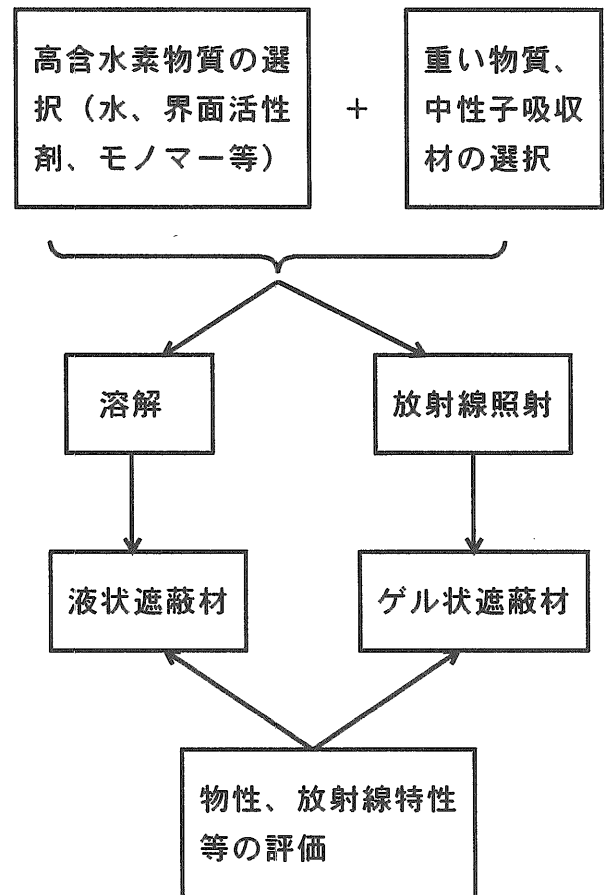


図-3 遮蔽材の作成方法

子吸収材を適切な比率で混合したものが考えられる。混合した物質を安定化させる方法としては溶解、乳化分散、化合、ゲル化等が考えられる。そこで図-3の高性能遮蔽材開発方法に示すように高含水素物質、重い物質、中性子吸収材等に対して含水素量、放射線特性、物質間の化学的相性、溶解方法、放射線硬化特性等について検討を行った上で適当な物質を選択、混合し、液状に溶解させるかまたは放射線照射により硬化させることにより遮蔽特性が良好かつ安定的な化学的性質を有する液状またはゲル状遮蔽材を開発することを試みる。

3.1 溶解実験

溶解に関する主な問題点は各物質の溶解度の大きさ、溶解度の温度による変化、及び各物質間の相性である。各物質間の相性は溶解度に大きな影響を与える。一般的に、鉛の化合物と硼素の化合物は水に溶解しにくい。従って、適切な界面活性剤を選択し、水中にミセルを作り、その中に鉛及び硼素の化合物を取り込むことにより溶解させる。ミセルとは界面活性剤が溶液内部で界面活性剤分子またはそのイオンが会合して生じる集合体である。このような溶液をコロイド溶液という。

また、互いに混合しない2液相の一方が他方にコロイド状に分散している系をエマルション（乳濁液）という。ここでは、鉛と硼素化合物を取り込むのに適したコロイドを作成する界面活性剤の選択、溶解条件等に関するデータを取得することを試みた。実験としては表-3に示す試薬の組合せで鉛化合物、硼素化合物、水、界面活性剤を混合分散させた。以下に実験例として試薬の組合せ1、2の場合について実験結果を示す。使用した界面活性剤は3種類で、それらの化学名、化学式、分子量を表-4に示す。分散液の作成は表-5に示す5種類の試薬の配合に対して行った。例えば、配合番号1-1の場合、鉛20.7g、硼酸12.4g、界面活性剤A、3.3gを乳鉢

表-3 試薬の組合せ

組み合わせ番号	試薬名	混合比率 (モル数)	備考
1	a 鉛(粉末)	1	Pb
	b 硼酸	2	H ₃ BO ₃
	c 水	5 - m x / 2	
	d 界面活性剤	x	水素分子換算
2	a 硼酸鉛	1	Pb(BO ₂) ₂ · H ₂ O
	b 水	7 - m x / 2	
	c 界面活性剤	x	水素分子換算
3	a 硝酸鉛	1	Pb(NO ₃) ₂
	b 硼酸	2	H ₃ BO ₃
	c 水	5 - m x / 2	
	d 界面活性剤	x	水素分子換算
4	a 鉛白	1	PbCO ₃ · Pb(OH) ₂
	b 硼酸	2	H ₃ BO ₃
	c 水	12 - m x / 2	
	d 界面活性剤	x	水素分子換算
5	a 酢酸鉛	1	Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O
	b 硼酸	1	H ₃ BO ₃
	c 界面活性剤	適量	

[注] 表中mは界面活性剤の仮想分子式をH_m · Aとしたときのmである。

表-4 実験に使用した界面活性剤

	化学名	分子式	分子量
界面活性剤A	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	C ₃₅ H ₆₄ OR ₁₁	660
界面活性剤B	テトラメチル5デシン4,7ジオール(EO)	C ₂₂ H ₄₂ O ₆	402
界面活性剤C	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	C ₁₉ H ₄₀ O ₄	332

に取り、よく混合した後、水6.1gを加え混合分散させた。その他の場合も同様にした。その結果、実験番号1-1、1-2の場合は混合分散直後はペースト状であったが、時間の経過とともに固形化し、上層部が白色、下層部が灰色となって分離し、安定性は不良であった。上層部は白色であるので鉛と硼酸が反応してできた硼酸鉛(白色)と硼酸、界面活性剤の水溶液、下層部は主として鉛(灰色)と考えられる。配合番号2-1、2-2、2-3の場合はいずれも混合分散直後はペースト状であったが、時間の経過とともに固形化した。水を所定量の2倍としても分離し、下層が固まり、安定性は不良であった。上層部は界面活性剤の水溶液、下層部(白色)は主として硼酸鉛と考えられる。

これらの実験例からもわかるように、鉛化合物を界面活性剤が作るコロイド粒子の中に閉じこめ、分散させて安定化させることはかなり難しいことが明らかとなった。その理由としては(1)鉛化合物と界面活性剤の相性(2)鉛化合物と界面活性剤の比重の差等があげられる。これらの問題は鉛化合物と界面活性剤が分離しているため起こることなので、両者を結合させれば解決できると考えられる。そこで、以下のように高分子有機鉛化合物を合成することにより安定した乳化分散液あるいはゲル化物をつくることを試みた。

3.2 アクリル酸鉛モノマー、ポリマーの作成

ここでは、アクリル系の化合物に酸化鉛、塩化鉛等を反応させアクリル酸鉛モノマーを合成し、補助剤として界面活性剤を用いて乳化重合させ分散液またはゲル化物の作成を試みた。以下に実験手順と結果を示す。

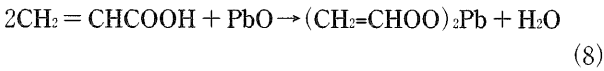
(1) アクリル酸鉛モノマーの合成

材料としてはアクリル酸[CH₂=CHCOOH]100gと酸化鉛155gを使用した。まず、攪拌機、ガス導入管、温度計及びコンデンサーを付けた500ccの四つ口フラスコの中へアクリル酸100gを入れ、窒素ガスを通しながら攪拌し、その中に酸化鉛155gを徐々に入れた。初めは反応熱により温度が上昇したが、コントロールしながら温度を100~105℃に保つと、約3時間で白色ベ

表-5 試薬の組合及び配合量(単位:g)

試薬名	配合番号				
	1-1	1-2	2-1	2-2	2-3
鉛	20.7	20.7	-	-	-
硼酸鉛	-	-	31.1	31.1	31.1
硼酸	12.4	12.4	-	-	-
水	6.1	8.6	9.7	11.8	11.9
界面活性剤A	3.3	-	3.3	-	-
界面活性剤B	-	0.4	-	0.8	-
界面活性剤C	-	-	-	-	0.4

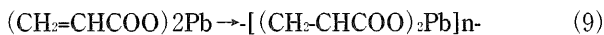
ペースト状になったので冷却して反応物を取り出した。ここでは次式の反応が起こったと考えられる。



しかし、得られたものは水に不溶の比重約2.2の白色固形物であった。また、同様のことをメタクリル酸 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}]$ を使用して行ったが、水に不溶の固形物となった。

(2) アクリル酸鉛モノマーのポリマー化

まず、以下のようにアクリル酸鉛モノマーを合成した。すなわち、(1)と同じ四つ口フラスコの中へ溶媒ジオキサン $[(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}_2]$ 200gと酸化鉛77.5gを仕込み、窒素ガスを通しながら攪拌し、その中にアクリル酸50gを徐々に加えた。初めは反応熱により温度が上昇したが、コントロールしながら温度を90~95℃に保つと、約1時間で白濁してきた。これを同温度範囲に保ちながら約5時間反応させると白色の分散液となった。これを冷却後ろ過し溶媒を取り除くと白色固形物の形でアクリル酸鉛モノマーが得られた。次に、同じフラスコに蒸留水120gと乳化剤ステアリン酸ナトリウム $[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Na}]$ 5gを入れ溶解させ、その中に合成したアクリル酸鉛モノマー100gと開始剤過硫酸ナトリウム $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 1gを入れ、窒素ガスを通しながら加熱攪拌して還流させた。反応開始約1時間後急激に反応しペースト状になったので停止剤ヒドロキノン $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]$ を0.5gを加えたが、固化し水と分離し沈澱した。ろ過すると固い固形物を得られた。起こった反応は次式で示される。



結果として得られたものは固い白色固形物で水に不溶であった。

以上 (1) (2) で示したように、アクリル酸と酸化鉛を反応させ、アクリル酸鉛モノマーを合成したが生成物は固形物であり、乳化重合しても乳化分散液にならず水不溶の固形物となった。ポリマー化しても同様な結果となった。

3.3 メタクリル酸鉛モノマー、ポリマーの作成

ここでは、アクリル酸をメタクリル酸に換え3.2と同様の実験を行った。

(1) メタクリル酸鉛モノマーの合成

材料としてはメタクリル酸100gと酸化鉛130gを使用した。まず、攪拌機、ガス導入管、温度計及びコンデンサーを付けた1000ccの四つ口フラスコの中へジオキサン400gと酸化鉛130gを入れ、窒素ガスを通しながら攪拌し、その中にメタクリル酸100gを徐々に加えた。

初めは反応熱により温度が上昇したが、コントロールしながら温度を90~95℃に保ちながら約5時間反応させると淡いピンク色の分散液となる。この反応物を冷却し、約40℃でエバポレータにてジオキサンを回収すると、結晶物が析出したのでこれを濾過し、結晶物をデシケータにて乾燥した。得られたものは水に不溶の淡黄白色の固形物であった。

(2) メタクリル酸鉛モノマーのポリマー化

(1)と同様の500ccフラスコに蒸留水200ccとメタクリル酸鉛モノマー $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Pb}]$ 80gを仕込み、窒素ガスを通しながら攪拌し、その中に開始剤過硫酸ナトリウム1gを加え還流させる。約5時間反応させるとペースト状となったので、停止剤ヒドロキノン0.5gを加え、冷却し濾過した。これを乾燥させると水に不溶の硬い淡黄色の固形物となった。

以上3.2と3.3に示したように、この方法では分散液、または高含水素なゲルまたは固体の物質を作成することは難しいと考えられる。この方法については今後さらに検討することとするとし、紫外線硬化法によるゲル状遮蔽材の作成に関する予備実験を行った。

3.4 紫外線硬化モノマーによるゲル化の検討

ここでは鉛及び硼化合物と紫外線硬化モノマーを混合分散した場合、ゲル化が可能かどうか、また、可能な場合どのような種類の紫外線硬化モノマーが適しているか検討を行った。紫外線硬化法の詳細については4章に示す。表-6に予備実験で使用した紫外線硬化モノマーを示す。また、紫外線硬化実験全体を通して使用した主な光開始剤を表-7に示す。表-6の紫外線硬化モノマーは一般的によく使用されているもので、官能基数が1(単官能基)と3(多官能基)のものを選んだ。実験結果を表-8に示す。同表にはモノマー、鉛化合物、硼化合物の組合せと配合比、及びこれらの混合物への紫外線照射結果を示した。光開始剤は実験A-02とA-12を除くと表-7の1を0.06モル、実験A-02は表-7の2を

表-6 予備実験で使用した紫外線硬化モノマー

	化学名	構造式	分子量	官能基数
モノマーA	ペンタエリスリトールトリアクリレート	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2)_3$	298	3
モノマーB	トリメチロールプロパントリアクリレート	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2)_3$	296	3
モノマーC	テトラヒドロフルフリルアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH} \begin{matrix} \\ \text{H} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	156	1
モノマーD	2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピリアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \begin{matrix} \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	222	1

表7 実験に使用した光開始剤

	化学名	分子式	分子量	$\lambda_{\max}^{1)}$ (nm)
光開始剤1	メチルベンゾイルホルメート	$C_9H_8O_3$	164	255
光開始剤2	1, 1ビス(1-ブチルペロキシ, 3, 3, 5トリメチルシクロヘキサン)	$C_{13}H_{24}O_4$	302	- ²⁾
光開始剤3	ベンゾフェノン	$C_{13}H_{10}O$	164	360
光開始剤4	2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパノン-1	$C_{15}H_{21}O_2$ -SN	279	305

1) 最大吸収波長、2) 不明

表8 紫外線硬化法予備実験結果

実験番号	モノマー* (モル数)	混合材 (モル数)	結果
A-01	A (0.74)	硼酸鉛 (1.0)	ペースト状の混合分散液をコーティングし、紫外線照射すると白色の硬くて脆いゲル化物が得られた。
A-02	B (0.7)	硼酸鉛 (1.0)	ペースト状の混合分散液を130℃で30分間加熱ゲル化すると白色の硬くて脆いゲル化物が得られた。
A-03	C (1.17)	硼酸鉛 (1.0)	ペースト状の混合分散液をコーティングし、紫外線照射すると表面は柔軟性があるが内部は脆い不均質なゲル化物が得られた。
A-04	C (1.5)	硼酸鉛 (1.0)	流動性の分散液をコーティングし、紫外線照射するとシートの厚さが約1mm以下であると白色の柔軟性のあるゲル化物となる。シートの厚さが約2mmとなると紫外線照射のみではゲル化しないので80℃で2時間加熱すると完全にゲル化する。
A-05	D (1.0)	硼酸鉛 (1.0)	ペースト状の混合分散液をコーティングし、紫外線照射すると白色の柔軟性のあるゲル化物が得られた。
A-06	C (0.54) D (0.54)	硼酸鉛 (1.0)	ペースト状の混合分散液をコーティングし、紫外線照射すると白色の柔軟性のあるゲル化物が得られた。
A-07	C (0.83)	鉛 (1.0) 硼酸 (2.0)	混合分散物をコーティングし、紫外線照射すると灰黒色の柔軟性のあるゲル化物が得られた。
A-08	C (0.78)	鉛白 (0.33) 硼酸 (2.0)	混合分散物をコーティングし、紫外線照射すると白色の柔軟性のあるゲル化物が得られた。
A-09	C (1.08)	硝酸鉛 (1.0) 硼酸 (2.0)	混合分散物をコーティングし、紫外線照射すると部分的に黄色い白色の柔軟性のあるゲル化物が得られた。
A-10	C (0.08 3)	酢酸鉛 (1.0) 硼酸 (1.0)	混合分散物をコーティングし、紫外線照射したがゲル化物は得られなかった。
A-11	C (0.39) D (0.39)	鉛 (1.0) 硼酸 (2.0)	混合分散物をコーティングし、紫外線照射すると灰黒色の柔軟性のあるゲル化物が得られた。
A-12	C (0.38) D (0.38)	酸化鉛 (1.0) 硼酸 (2.0)	混合分散物をコーティングし、紫外線照射すると灰黒色の柔軟性のあるゲル化物が得られた。しかし、収縮縮が多い。
A-13	D (0.71)	鉛 (1.0) 硼酸 (2.0)	混合分散物をコーティングし、紫外線照射すると黒色の柔軟性のあるゲル化物が得られた。

*本欄のモノマーは表6に示すものである。

0.03モル、実験A-12は表7の1を0.12モルをそれぞれ使用した。各物質の配合量は(4)式を満たすように決定した。実験の詳細は以下の通りである。すなわち、例えば実験A-01ではモノマーAを11g、硼酸鉛15.5g及び光開始剤0.5gを乳鉢に取りよく混合分散させ、ペースト状になった混合分散物をガラス板上にコーティン

グし、紫外線照射装置にて紫外線照射すると白色のゲル化物が得られた。しかし、その性状は硬くて脆く、遮蔽材として不適であった。また、実験A-04では流動性の混合分散液をビニールシート上にコーティングし、紫外線照射すると厚さ1mm程度の白色の1様で柔軟性のあるゲル化物が得られた。しかし、シートの厚さが2mm程度になると紫外線照射のみでは内部までゲル化しなかったため80℃で2時間加熱すると完全にゲル化した。その他は表8の結果の欄に示すと通りである。

以上紫外線硬化モノマーを使用して鉛化合物と硼素化合物をゲル化した結果、単官能基の紫外線硬化モノマーであるテトラヒドロフルフリルアクリレートあるいは2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートを使用した場合は良い結果が得られた。また、これら2種類の紫外線硬化モノマーを混合しても柔軟性のあるゲル化物ができることを確認した。ただし、混合物のシートの厚さが約1mm程度であると紫外線照射のみでゲル化するが、シートの厚さが約2mm以上になると紫外線照射のみではゲル化不足となる。この場合には80～130℃の加熱によりゲル化を促進できた。これに対して3官能基紫外線硬化モノマーの場合は硬化物が脆く均質なものができなかった。

4. 紫外線硬化法による遮蔽材の作成

各種の材料を混合し、光や放射線の照射によりゲル状に硬化させ遮蔽材を作成する手法としては、前章で示した紫外線硬化法他、電子線硬化法、ガンマ線硬化法、可視光による硬化法等がある。これらの硬化技術は照射放射線(あるいは光)が異なるが、使用する硬化材料等に関して共通する部分が多いので、紫外線硬化法を中心に、その説明を以下に示す。

4.1 紫外線硬化法⁽³⁾

紫外線硬化法は図4に示すように反応性樹脂組成物に高圧水銀ランプ等から放射される紫外線を照射して、フリーラジカルを発生させ、樹脂組成物をラジカル重合またはイオン重合および架橋等の化学反応を経て高分子(ポリマー)化する技術である。これまでの実験で使用した紫外線硬化モノマーとその構造式が表6に示されているが、主原料の光重合性オリゴマーやモノマーはアクリロイル基(表6参照)等の光重合性の大きな官能基を1個ないし数個持っているが、活性種がないと、このままでは重合しにくい。また、紫外線を照射してもそのエネルギーが約4eVと低いためラジカルを発生しにくいので、入射紫外線の波長域に吸収があり、励起状態から効率よくフリーラジカルを発生する化合物である光開始剤を添加する必要がある。光開始剤は紫外線の特定波長のものを吸収し、励起状態となりラジカルを発生する。これに関しては照射する紫外線の波長スペクトルと光吸収剤の吸収特性の整合を

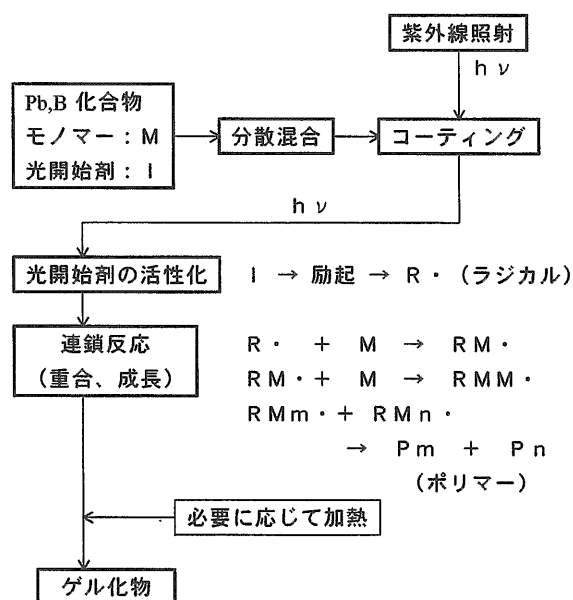


図4 紫外線硬化法によるゲル化 (ラジカル重合機構)

とり、硬化の効率化を図る必要がある。ラジカルを発生するとオリゴマー、モノマーと反応し重合が成長して高分子が作られることになる。この際、官能基の数が2個以上あると架橋が起こりゲルは三次元立体構造となるが、単官能基の場合は架橋は起こらない。架橋の数が多くなると一般にゲルは硬くなり強度が増し、また耐放射線性や耐熱性が向上することが予測されるが、同時に脆くなる傾向があるため、必ずしも、架橋の数が多いほど性状が良いとはいえない。また、このような性状は硬化材料に遮蔽材料を混ぜ合わせた場合変化する。この点に関しては全くデータがないので、実験的に調べる必要がある。電子線硬化法とガンマ線硬化法の場合は入射放射線のエネルギーが100keV以上と紫外線に比べて桁違いに大きいので開始剤は必要としない。また、ガンマ線の場合は透過力が強いので厚い材料を一度に硬化させることができる可能性がある。しかし、電子線およびガンマ線の場合は硬化のための照射がゲル化物の劣化を起こす原因ともなりうるので注意する必要がある。

4.2 溶液の密度測定

紫外線硬化モノマーと鉛化合物等の混合材を混ぜた状態は通常溶液である。これに紫外線を照射すると多少の収縮はありうるがそのままの容積でゲル化すると考えられる。従って、溶液の密度が2.2に近いことが必要である。そこで、6種類の材料の温度変化に伴う密度を測定した。測定には比重計として容量50ccの比重カップを、また、温度を変えるため低温恒温器及び定温恒温器を使用した。結果を表-9に示す。測定は0℃以上で行った。70℃以上になると硬化等の状態変化が起

表-9 溶液の密度測定結果 (単位: g/cm³)

実験番号	モノマー (モル数)	遮蔽材 (モル数)	温度 (℃)							
			0	10	20	30	40	50	60	70
B-01	C(1.0)	硼酸鉛(1.5)	2.026	2.021	2.015	2.012	2.003	1.994	1.987	1.973
B-02	C(0.54) D(0.54)	硼酸鉛(1.0)	2.192	2.159	2.144	2.131	2.116	2.100	2.091	2.085
B-03	C(1.08)	硝酸鉛(1.0) 硼酸 (2.0)	2.214	2.200	2.195	2.194	2.191	2.186	2.182	2.176
B-04	C(0.38) D(0.38)	鉛 (1.0) 硼酸 (2.0)	2.046	2.043	2.042	2.039	2.037	2.031	2.019	2.016
B-05	D(0.26)	鉛 (1.0) 硼酸 (1.0)	2.978	2.975	2.942	2.930	2.924	2.910	2.897	2.889

*本欄のモノマーは表6に示すものである。

こったため測定温度範囲は70℃以下とした。温度が高くなると膨張により密度が小さくなるが、表-9のB-02、B-03の場合はほぼ予定の密度が得られている。同じくB-01、B-04の場合は多少密度が小さめとなっているので、密度を2.2にするには硼酸鉛あるいは鉛の割合を増やす必要がある。しかし、これは遮蔽材としての必須条件ではないので以後の実験では変更を行わない。温度変化に伴う密度の変化量はB-03、B-04が小さい。B-04は比較的大きな密度変化をする。溶液の密度測定を行った結果、0℃から70℃の間で硬化を行えば、硬化の際の収縮も多少期待できるので、密度2.2は達成できると考えられる。また、表-9のB-05の結果から、密度が3程度のものの可能性も得られた。

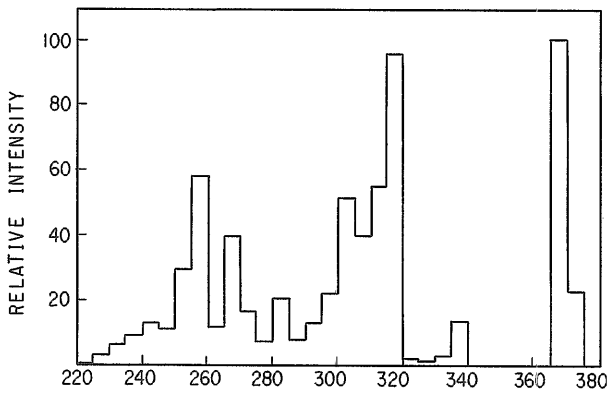
4.3 単官能基紫外線硬化モノマーによる遮蔽材の作成

3章の予備実験で明らかとなったように、多官能基モノマーより単官能基モノマーを用いてゲル化物を作成した方が作成しやすい。そこで、まず、単官能基紫外線硬化モノマーによる遮蔽材の作成を試みるため、単官能基モノマーの調査を行い、それぞれのモノマーについて含水素量を計算し、水素の含有量の大きなものを5種類選択した。選択した5種類のモノマーを表-10に示す。これらのモノマーの単位体積当たりの水素量は予備実験で最もよく用いたテトラヒドロフルフリルアクリレートに比べると23~31%多く、水の場合の90~96%程度になる。ここでは、鉛、硼素、及び水素以外の元素をできるだけ少なくするように、また前章の予備実験の結果を踏まえて15ケースの配合について遮蔽材の作成実験を行った。使用した紫外線照射装置は東芝製のトスキュア401である。照射した紫外線の波長は257~370nmで、その強度は照射試料の位置で70mW/cm²以上である。図-5に紫外線スペクトルを示す。表-11に各実験ごとのモル数換算での配合比、紫外線照射時間及び結果を示す。光開始剤としては表-7の1,3,4を使用した。この結果、全般的に見ると遮蔽材と

表-10 水素密度の大きな単官能基紫外線硬化モノマー

	化学名	分子式	分子量	比重 (g/cm ³)	水素密度 (/cm ³)
モノマーE	長鎖脂肪族アクリレート	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	239	0.87	6.13 × 10 ²²
モノマーF	イソデシルメタアクリレート	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	226	0.87	6.02 × 10 ²²
モノマーG	ラウリルアクリレート	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240	0.87	6.10 × 10 ²²
モノマーH	ステアリルアクリレート	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	0.86	6.36 × 10 ²²
モノマーI	ステアリルメタアクリレート	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	0.86	6.43 × 10 ²²

図-5 紫外線照射装置からの紫外線スペクトル



して硼酸鉛を用いた場合はいずれも良い硬化状態が得られなかったが、硝酸鉛と硼酸または鉛と硼酸を組合せると良い結果が得られる傾向にあることがわかった。イソデシルメタアクリレート（モノマーF）を用いた場合は硬化が難しく、ゲル化しても不完全であった。従って、このモノマーはここで用いた混合材との組み合わせには適していないことが明らかとなった。また、良い結果が得られる場合は紫外線の照射時間が数分程度と短い傾向にある。なお、ステアリルメタアクリレートは熱硬化を併せて考慮する必要がある。

4.4 多官能基紫外線硬化モノマーによる遮蔽材の作成

多官能基モノマーを用いた遮蔽材に作成については、系統的な組合せを行ってはいない。しかし、単官能基の場合と同様にモノマーの調査を行い、水素含有量の大きなものを4種類選択した。これを表-12に示す。これらの多官能基モノマーの水素密度はアルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレートを除くと、表-10の単官能基の場合に比べて少ない。多官能基モノマーに対しては4種類の実験を行った。結果を表-13に示す。多官能基モノマーを用いた場合、紫外線照射によ

表-11 単官能基モノマーによるゲル化物作成結果

実験番号	モノマー* (1モル)	混合材 (モル数)	UV照射時間	結果
C-01	E	硼酸鉛 (1.9)	5分	紫外線照射するとひび割れが生じ、白色の粉末状皮膜となった。
C-02	E	鉛 (3.3) 硼酸 (6.6)	6分	黒色で柔軟性のある、均一なゲル化物が得られた。
C-03	E	硝酸鉛 (3.2) 硼酸 (6.4)	6分	淡黄色で柔軟性のある、均一なゲル化物が得られた。
C-04	F	硼酸鉛 (1.8)	5分	混合物は粉末状になり、紫外線照射しても硬化しない。
C-05	F	鉛 (3.1) 硼酸 (6.2)	10分	混合物は低粘度の液状であったが紫外線照射しても硬化しなかった。
C-06	F	硝酸鉛 (3.0) 硼酸 (6.0)	5分	淡黄色の硬化物が得られたが、未硬化モノマーが残り、ゲル化は不完全であった。
C-07	G	硼酸鉛 (2.0)	10分	混合物は粉末状になり、紫外線照射しても硬化しない。
C-08	G	鉛 (3.3) 硼酸 (6.6)	3分	黒色で柔軟性があり均一なゲル化物が得られた。
C-09	G	硝酸鉛 (3.2) 硼酸 (6.4)	3分	淡黄色で柔軟性があり均一なゲル化物が得られた。
C-10	H	硼酸鉛 (3.2)	10分	混合物は粉末状になり、紫外線照射しても硬化しない。
C-11	H	鉛 (4.7) 硼酸 (9.4)	6分	黒色で硬いゲル化物が得られた。ただし、多少未硬化モノマーが認められた。
C-12	H	硝酸鉛 (4.5) 硼酸 (9.0)	3分	淡黄色で硬い均一なゲル化物が得られた。
C-13	I	硼酸鉛 (3.3)	20分	混合物は粉末状になり、紫外線照射しても硬化しない。
C-14	I	鉛 (4.7) 硼酸 (9.4)	6分	黒色で硬い硬化物が得られた。ただし、一部は熱により硬化した可能性がある。
C-15	I	硝酸鉛 (4.5) 硼酸 (9.0)	3分	部分的に黄色い白色の硬化物が得られたが、ひび割れを生じた。

*本欄のモノマーE~Iは表10のモノマーに対応する。

る硬化時間は単官能基モノマーの場合に比べてかなり短い傾向にある。硬化物が硬いのは架橋が起こっているためである。しかし、硬化物が硬いこと、ゲル化に伴い収縮が起こること、硬化時間が短いこと等のため硬化物に割れが生じやすいことがわかった。4種類の実験ではD-01とD-04の結果が比較的良い。これらについては硬化度や照射条件等今後さらに調べる必要がある。

表-12 水素密度の大きな多官能基紫外線硬化モノマー

	化学名	分子式	分子量	比重 (g/cm ³)	水素密度 (/cm ³)
モノマーJ	アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート	C ₃₁ H ₅₂ O ₁₀	584	1.15	6.17 × 10 ²²
モノマーK	ポリエチレングリコール #600ジアクリレート	C ₂₂ H ₄₂ O ₁₇	708	1.12	5.61 × 10 ²²
モノマーL	ポリプロピレングリコール #400ジアクリレート	C ₂₃ H ₄₀ O ₁₂	536	1.02	5.59 × 10 ²²
モノマーM	ポリプロピレングリコール #400ジメタクリレート	C ₂₅ H ₄₄ O ₁₂	536	1.01	5.63 × 10 ²²