

樹脂、重金属及び熱中性子吸収材を素材とする 遮蔽材の開発に関する研究

三浦 俊正*、平尾 好弘*、林 隆行**、奥野 功一***、
石田 紀久****

Study on the Development of Shielding Materials Using Resin,
Heavy Metal and Thermal Neutron Absorber as Raw Materials

by

Toshimasa MIURA, Yoshihiro HIRAO, Takayuki HAYASHI,
Koichi OKUNO and Toshihisa ISHIDA

Abstract

High-performance shielding materials and their production techniques are developed by an ultraviolet curing method and a heat curing method. They are mainly made of resin, lead powder, and a boron compound. As resin materials, single functional monomers are selected. As a practical use, the heat curing method is recommended. In this case, styryl methacrylate (SMA) is used as a monomer. To get good dispersion of lead and the boron compound in the resin, the viscosity of SMA is increased by adding a small amount of a peroxide into the liquid monomer and heating up to the temperature of about 100° C. The viscous SMA is mixed with a peroxide, lead powder, a boron compound, a three functional monomer, and a curing accelerator, and is cured in an atmosphere of nitrogen after removing bubbles using a vacuum pump. Measured properties of the cured material are as follows. The curing rate of SMA is 97 %. The typical densities are between 2 and 3 g/cm³ which stay almost constant in the range from room temperature to 150° C. The weight-change measured by a thermogravimetry is 0.16 % in the range from room temperature to 200° C. Details of fragments in the gas released from the material is analyzed by a gas chromatography and a mass spectrometry. The hydrogen content of the material is about 6x10⁻²²/cm³. The shielding effect of the curing material is measured for a ²⁵²Cf neutron source. Comparison of experimental results with MCNP Monte Carlo calculations indicates a good agreement. The shielding effect is calculated for a fission source by an Sn code ANISN. They are quite excellent. For example, concrete shield of a certain thickness can be replaced by the material having a thickness of less than a half of concrete. The shielding effect of the material is larger than those of the practical shielding materials. Several samples of the material are irradiated at an irradiation facility of the research reactor JRR-4 installed at Japan Atomic Energy Research Institute. At the 14th day after irradiating with the thermal neutron fluence of 6.6x10¹⁵/cm², the radioactivity is less than 4.4 Bq/g.

* 環境・エネルギー研究領域東海原子力研究グループ
** (株)カネカテクノロジー
*** (株)間組技術研究所
**** 日本原子力研究所

原稿受付 平成 14 年 9 月 17 日
査読済 平成 14 年 11 月 13 日

目 次

- 1 . 緒言
- 2 . 原材料と硬化法の選択
- 3 . 紫外線硬化法による遮蔽材作成法の最適化
 - 3 . 1 紫外線硬化法
 - 3 . 2 紫外線硬化手法の最適化
- 4 . 電子線硬化法の検討
- 5 . 熱硬化法の検討
- 6 . 熱硬化法の最適化
 - 6 . 1 鉛の分散均一化手法
 - 6 . 2 原材料配合量の最適化
- 7 . 熱硬化法による遮蔽材作成の実際的な方法
- 8 . 熱硬化遮蔽材の物性
- 9 . 遮蔽材の対放射線性
- 10 . 遮蔽材製作及び利用に関する考察
- 11 . まとめ
 - 謝辞
 - 参考文献

1 . 緒言

遮蔽の工学的研究において、これまで発表された遮蔽材開発に関する研究はそれほど多くはない。一般的に使用されている遮蔽材であるコンクリートは構造材としての強度を持ち施工が容易でかつ極めて安価なため、これに代わるような遮蔽材の開発の可能性は極めて低いと考えられることがその原因の一つである。また、遮蔽材開発には材料製作に関する技術開発が必要であり、そのためには遮蔽工学以外の専門知識が必要なため、遮蔽研究者が単独で研究を進めることが難しいこともその原因の一つになっていると考えられる。例えば、コンクリートを主材料とする遮蔽材なら骨材等の材料、製法、試験法等、コンクリートに関する諸々の知識が、高分子系の遮蔽材なら化学工学、材料化学等の知識が必要である。しかしながら、高性能なあるいは特殊な遮蔽材の開発の必要性はそれに関する極めて多くの特許件数を見ても明らかである。従来から、このような遮蔽材の開発の多くのものは遮蔽設計において必要性が生じた時点で個々に開発され、その時点で特許を申請し終了してきたものと考えられる。

これまでに遮蔽材に関する調査研究としていくつかの研究成果が公表されている。遮蔽材の遮蔽性能等に関して、Hodge と Sowden¹⁾ は遮蔽材作成のための原材料となる物質の調査研究を中性子遮蔽の観点から行った。すなわち、いろいろな物質を中性子遮蔽効果の指標として単位体積当たりの含有水素数で整理を行った。その他、使用温度、密度、融点、コスト等についてもデータを示している。そ

の結果から判断すれば、一般的に使用されている中性子遮蔽材としてはポリエチレンが水素密度 $7.9 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ で優れている。しかし、その最高使用温度は約 50 と低く、適用範囲は限られたものになる。最高使用温度が約 400 と高く、水素密度の大きな物質として TiH_2 と ZrH_2 がある。水素密度は前者が $9.4 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 、後者が $7.6 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ と高く、また、その密度も前者が $3.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、後者が $5.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ とガンマ線遮蔽効果も高い。しかしながら、これらの物質は価格が極めて高いことが難点である。Jaeger 等²⁾ は広範囲の実用的な遮蔽材に関して遮蔽特性のみならず物理的、機械的、化学的特性を明らかにしている。扱われている物質は鉛、鉄、ウラン、タングステン、ビスマス、銅、アルミニウム、土、セラミックス、水、コンクリート、黒鉛、有機物、カドミウム、硼素等ほぼ全ての実際的な遮蔽材を網羅している。また、多重層遮蔽の項目では鉄と水の多重層の他、樹脂を染みこませた木や布等も扱っている。Profio³⁾ は代表的な遮蔽材についてその物性や遮蔽材としての性状をまとめている。日本原子力学会から発行されている 2 種類の遮蔽ハンドブック^{4, 5)} にもコンクリート、鉄、鉛、鉛ガラス、重金属含有材料、含水素材料、水、グラファイト、硼素、ポリエチレン、水素化リチウム、水素化チタン、及び水素化ジルコニウムの性状がまとめられている。

遮蔽材の開発に関しては Crouch⁶⁾ が原子力船に関する著書で液体遮蔽材の利用を薦めている。それは水溶性のタリウム化合物とカドミウム化合物を水に溶かしたものである。すなわち、水の水素と重金属であるタリウムにより中性子を減速させ、また、熱中性子の吸収の結果生ずる二次ガンマ線をカドミウムで抑えるという考え方である。あらかじめ空の容器を据え付けておき、現地で溶液を注入することで遮蔽体を設けることができるため、複雑な機器が狭隘な場所におかれ、クレーンのような重機が使用しにくい原子力船内の施工のような場合に特に有効としている。しかしながら、液状の遮蔽材の場合漏洩の問題があるのが難点である。重金属を溶かし込んだ液体は一般に有毒であるため、漏れた場合問題は大きくなる。坂元等⁷⁾ は高含水ゴムの遮蔽特性を測定し、中性子遮蔽材としての有効性を報告している。しかし、2 次ガンマ線の発生を抑えるために熱中性子吸収材を混入させることが必要と考えられる。また、柔軟性・加工性に富んでいるのが特徴の一つであるが、耐熱温度は約 45 と低くポリエチレン並であるため温度的な面で適用範囲が狭い。井上等⁸⁾ は原料として黒鉛、酸化ガドリニウム、タングステンをバインダー材としての鉄の粉末と高温高圧下で焼結させることにより耐熱性及び機械的強度に優れた中性子及びガンマ線同時遮蔽用遮蔽材を開発した。また、原料として水素化チ

タンを選択した高速中性子用、及び酸化ガドリニウムを用いた熱中性子用遮蔽材も開発した。金野等⁹⁾は極めて広範囲の骨材、セメント、及び補強筋等の材料に関して実験的な検討あるいは選択を行うことにより、低放射化コンクリートに関する詳しいデータを示すとともに各種の低放射化コンクリートを開発した。千田等¹⁰⁾は硼化チタン、窒化硼素、炭化クロム等のセラミックスに対して中性子遮蔽性能、熱衝撃強度特性、高温エロージョン等を評価し、中性子遮蔽に対してセラミックスの適用性を検討した。

しかし、船用炉の実現化、原子力施設における被曝低減化、放射性物質の保管及び輸送における技術開発の観点等から見れば、以下に述べるような理由により、これまでに開発されてきた遮蔽材だけでは十分ではないものと考えられる。このような施設における放射線場は中性子とガンマ線の混在場であるため、遮蔽材としては中性子とガンマ線の双方に対して優れた遮蔽性能が要求される。当然のことではあるが中性子遮蔽に関しては二次ガンマ線を含めて考慮する必要がある。また、被曝低減の観点から放射化はできるだけ少ないものが望まれ、使用場所に応じた耐放射線性が要求される。また、耐熱性や機械的強度も要求される。もちろん、経済性は無視できないのでその遮蔽体作成コストはできるだけ低く抑えねばならない。しかし経済性に優れている普通コンクリートも遮蔽性能の点ではそれほど良いとはいえない。すでに明らかとした¹¹⁾ように、線源を核分裂線源とすると中性子と一次、二次ガンマ線を含めた全線量を1/10に減衰させるのに20数cmの厚さのものが必要である。二次ガンマ線は線量で考えれば中性子と比較してそれほど多くは発生しないが、遮蔽壁の厚さが1mを超えると無視できなくなる。また、放射化に関してもコンクリートは放射性核種の数が多く、かつ、放射化量が大いので被曝低減化や廃棄物処理の観点から問題が多い。このような理由で我々は平成4年から「高性能液体遮蔽材の開発に関する研究」¹¹⁾を実施し、高含水素物質、重金属、及び中性子吸収材からなる高性能遮蔽材の開発の見通しをつけた。しかし、実施へ適用するには実用的な作成法の確立、原子力環境における厳しい条件下での適用性等の観点から遮蔽材の製作方法の改善と最適化、物性及対放射線特性の評価を実施することが必要であった。

本研究の目的は中性子及びガンマ線の双方に対して優れた遮蔽効果と極低放射化性を有する高性能遮蔽材を開発することである。著者等はそのような遮蔽材の作成手法として、これまで紫外線硬化法によりモノマーがポリマー化する過程で重金属や熱中性子吸収材を硬化物内に固定する方法を研究してきた。その結果、1回の紫外線照射により厚さ約1mmの硬化物を作成し、それを積層化することによる遮蔽材作成手法を開発¹¹⁾した。しかしながら、実用化の観点からは積層化作業がかなり煩雑であること、

遮蔽材作成専用の紫外線照射装置を製作する必要がある等の問題があり、また、中性子照射により各層の間に剥離が生ずる等の問題点が明らかになった。そこでそのような問題点を解決できる方法として熱硬化法による作成法の開発を試みた。本報告では遮蔽材製作法である紫外線硬化法及び熱硬化法の開発と最適化、並びにこれらの方法により作成した遮蔽材の物性及び対放射線特性に関する性能を示す。また、電子線硬化法に関する実験結果も示す。

2. 原材料と硬化法の選択

本研究における遮蔽材の作成の際の原材料の選択は次のような考えに基づき行った。高エネルギー中性子は、主に重金属の非弾性散乱により水素の減速効果が有効に働くエネルギー領域まで減速し、その領域においては主に水素の弾性散乱により低エネルギー領域まで減速する。最後に減速された中性子を吸収断面積が大きく、かつ、二次ガンマ線発生が少ない熱中性子吸収材により吸収させる。これにより熱中性子吸収材以外の物質による中性子吸収は少なくなり、二次ガンマ線の発生は抑えられる。それでも発生する二次ガンマ線の透過は主に重金属の遮蔽効果で抑える。また、一次、二次を含めたガンマ線の遮蔽に関しては、重金属含有量を調整することにより遮蔽体の密度を適切なものとし、その減衰率を中性子のものとほぼ等しくする。このような考えを成り立たせるため、遮蔽材の原材料の主なものは高含水素物質、重金属及び熱中性子吸収材とした。すなわち高含水素物質としては紫外線硬化法で使用されているモノマー¹²⁾から選択した。できるだけ高い含水素率を考慮した結果、これらはいずれも単官能基を持つモノマーとなった。重金属としては非弾性散乱効果が大きく、低放射化性を有し、かつ実用化の観点から比較的low価格な鉛(粉)を選択した。熱中性子吸収材としては二次ガンマ線発生の極めて少ない硼酸を選んだ。これらの物質の最適な混合割合は対象とする放射線における中性子とガンマ線の比率やそれらのエネルギーにより異なる。本研究では線源として主に核分裂線源を対象とした。この場合、線源中性子は核分裂スペクトルを有し、また同時に放出される(一次)ガンマ線はエネルギーに対して指数関数で表されるようなスペクトルを有する。これに対して2次ガンマ線を含めたガンマ線の減衰率と中性子のそれをほぼ等しくすれば、遮蔽効率は最も良くなる。これまでの経験¹¹⁾から本研究で扱うような原材料で構成される遮蔽材の場合は密度が2~3 g/cm³の間でガンマ線と中性子の減衰率をほぼ等しくできることがわかっている。従って、以下では密度を混合液の状態では2.2程度になるよう配合を定めた。実際には硬化収縮があるため、硬化物の密度はさらに大きくなる。硬化法としては反

応性樹脂モノマーを主材料とするため、紫外線硬化法、電子線硬化法、及び熱硬化法を検討した。

3. 紫外線硬化法による遮蔽材作成法の最適化

3.1 紫外線硬化法

紫外線硬化法は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及び架橋等の化学反応を経て高分子化する技術である。図-1にこれまでに開発した紫外線硬化法を用いた遮蔽材作成工程を示す。¹⁾ 紫外線硬化モノマーはアクリロイル基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4 eV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耐熱性や耐放射線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。遮蔽材を混ぜ合わせた場合の効果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。紫外線硬化法では紫外線の透過距離が短いので、一回の照射で厚い硬化体を作成することはできない。従って、本研究では実際の遮蔽材を作成するため薄いシートを積層化する工夫を行っている。

3.2 紫外線硬化手法の最適化

これまで紫外線硬化法による遮蔽材作成法に関する実験的研究¹⁾及び調査を行ってきたが、この方法の最適化を図るため以下に示すような紫外線硬化に関する詳細な実験を行った。樹脂材料であるモノマーとしてはすでに実施した研究結果¹⁾を検討し、表-1に示すようにラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート及びステアリルメタクリレートを選択した。重金属は鉛粉または硝酸鉛、中性子吸収材は硼酸とした。まず、表-2に示すような原材料の配合に対して硬化実験を行った。光開始剤としては

メチルベンゾイルホルメートとベンゾフェノンを用いて0.05モルずつ配合した。鉛化合物として硝酸鉛を使用した場合は表-2に示すように水素密度がかなり低くなる。紫外線照射時間はいずれの場合も5分とした。材料混合後の溶液の変化の様子、硬化物の色及び性状、及び硬化率を表-3に示す。硬化率は試料1.5~2gを粉碎し、アセトン20ml中で超音波振とう可溶分を抽出し、溶媒を蒸発乾固後残渣を秤量することにより測定した。図-2に硬化率測定手順を示す。いずれの配合でも硬化は起こったが、硼酸が少ない程硬化率が大きくなった。以上の硬化体を検討した結果、試料番号、
、
、
の配合によるものが比較的性状がよいと判断したので、これらについて積層化を行い厚さ約1cmの試料を作成し、物性を調べた。熱重量法により室温から200℃までの重量減少を測定した結果を表-4に示す。試料の重量減少率が大きいのは硬化率が他のものに比べて低いためであると考えられる。従って、熱的安定性を得るためには硬化率を高くすることが一つの条件であると考えられる。温度を150℃で1時間保持した場合発生する水素ガスの量は表-5に示すようになった。試料の場合にガス発生量が最も少ない結果となった。すなわち、水素の減少量は約0.1%程度で遮蔽性能に与える影響は無視できる量であった。試料、
、
は強度的に十分保持されていたので、これらについてはその断面を電子顕微鏡で観察した。その結果、各層は鉛または硝酸鉛凝集層と有機物+硼酸層に分かれており、積層間に空隙部も観測された。これらの結果から以下のような問題点が明らかとなった。それらは(1)密度差のため鉛フィラーと樹脂とが分離しており部分的にフィラーが表面に露出していた、(2)未硬化と思われる部分が存在していた、(3)層間の強度が弱く剥がれやすかった、等である。なお、ここでフィラーとは樹脂の品質を向上させるために混ぜられる不活性な金属等を指し、本論文では鉛と硼酸を意味する。(1)を解決するために、第1段階としてフィラーを除く樹脂部に対して事前に多少の紫外線照射(表-6のステップ1参照)を行い、樹脂粘度を高めた上で第2段階としてフィラーを添加し良く分散させた後、紫外線硬化を行う方法(以下2段階硬化と呼ぶ)を試みた。(2)を解決するためには紫外線硬化可能な最大の樹脂厚みを見いだして、その厚み以下で積層板を作成することにした。すなわち、1回の紫外線照射で十分硬化されるためには試料の厚さをステアリル系では約1mm以下に、ラウリル系では約0.5mm以下にする必要があることを明らかとした。この際紫外線強度を大きくしても最大厚みは変化しなかった。(3)については樹脂の未硬化やフィラーと樹脂との分離が直接の原因と考えられたが、硬化した表面に次の層として半硬化樹脂を塗布し、硬化させた場合の層間密着の程度を確認を行い、スパチュラ(へら)で樹脂

間が剥がれることはなく、また曲げに対しても層間せん断剥離しないことを確認した。少なくとも触れただけでは剥がれない程度の密着性があった。以上の検討をもとに、物性的にもよくまた遮蔽性能的にも水素含有量の大きい試料の配合で厚さ約 1 cm の積層体を作成した。その手順及び内容を表 - 6 に示す。その結果、ステアリルアクリレート系では、フィラー抜きの配合物を紫外線で適当な粘度になるまで硬化し、フィラーを配合し 2 段階目の硬化をすることで、目視で分散状態が良く未硬化の部分のない積層板を作成できることがわかった。これに関連してステップ 1 で照射時間 20 秒以上行くと真空脱泡の際泡抜けが悪く、照射時間が 10 秒ではすぐに脱泡することがわかった。ラウリルアクリレート系では硬化状況の検討のみを行った。ステアリルアクリレート系と同じく二段階硬化で積層板を作成できることがわかったが、積層する際の 1 層の厚みをより薄くする必要がある。

次に試料の配合で 2 段階硬化法による積層体に対し物性の測定を行った。まず、密度測定では測定値 2.62 g/cm^3 を得た。この値は溶液密度 2.2 g/cm^3 より 20 % 程度大きめである。このうち 10 % 程度は硬化収縮によると考えられる。しかしながら、残りの 10 % の理由は明らかではない。一方、密度測定値のばらつきは最大で 10 % 程度であった。配合成分の配合比と密度から、密度のばらつきはほとんど鉛の分散のばらつきにより決定されると考えられるので、実験室で作成する規模の試料での鉛の分散は、この程度であることが予測される。しかし、実際的な大きさの遮蔽材を作成すれば局所的な密度のばらつきはならされるので、遮蔽の観点からは十分均一な組成分布を得ることは容易であると考えられる。このことは、コンクリートにおける骨材や鉄筋などによる局所的密度の不均一さは、ここで議論している密度のばらつきよりかなり大きいと考えられるが、平均密度で正確に遮蔽性能を評価できることを考えれば理解されよう。組成の詳細については試料を乳鉢で粉末化し分析を行った。C, H, N については試料 2.5 mg を CHN コーダで測定した。CHN コーダは有機物質中の炭素、水素、窒素等の含有率を同時定量する微量定量分析法である。また、酸素は試料 1.5 ~ 2 mg を酸素コーダで測定した。鉛と硼素は試料 0.2 g に濃硝酸 6 ml を加え湿式分解後プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) で測定した。得られた結果を配合比から計算した値と共に表 - 7 に示す。測定結果は合計が 95.9 % であり、部分的な過小評価となっている。しかしながら、金属を含む試料を分析した場合の CHN コーダの信頼性は必ずしも高くないので、この程度の一致はまずまずのものといえる。鉛の場合約 3 % 程度計算値より高めとなっているが、これは測定試料が 0.2 g と少ないため、鉛の局所的偏在を平均したものにならなかったためであると考えられる。また、

硼素は逆に少な目となっている。さらに良い精度の値を得るには、より多くの試料の分析を行うことが必要である。試料に含まれる水分量はカールフィッシャー間接法で測定した。その結果、水分は 0.32% と低い値を示した。さらに、室温から 600 までの温度範囲における熱的な変化を熱重量 / 示差熱分析 (TG/DTA) 法で測定した。測定に用いた試料は 10mg である。図 - 3 に TG/DTA による結果を示す。昇温による試料の減量は 200 までで 0.87 %、355 までは 2.5 % となっており、2 段階硬化をしない場合 200 までで 1.2 % の減量であったのに比べ、減量が少なく好ましい結果となっている。370 付近で大きく減量しており、また、吸熱ピークが見られることから、この温度付近で樹脂成分が分解していると考えられる。51.8 の吸熱ピークは水分や有機ガスの発生の結果生じたと考えられる。328 の鋭い吸熱ピークの原因は不明である。この分析から明らかとなった重要なことは、350 までは破壊的な反応は生じないことである。

4 . 電子線硬化法の検討

紫外線硬化法に代わるものとして電子線硬化法がある。この方法の特徴のひとつは、紫外線に比べ電子線の方が透過力があるので、1 度の照射でより厚いものが作れることである。紫外線硬化法では 1 回の照射では最大高々 1 mm の厚さのものしか作れず、実際には 0.5 mm 程度のものしか作成できない。しかし、電子線では電子エネルギーに依存するが 5 mm あるいはそれ以上の厚さのものも 1 回の照射で作成できる。また、電子線硬化法では電子線のエネルギーが十分大きいので、通常光開始剤のような開始剤は必要としない。従って、モノマーをより大きな割合で使用できる。開始剤に含まれる水素密度はモノマーより小さく遮蔽効果はモノマーより小さいと予測されるので、開始剤を使用しない分だけモノマーを使用できれば、それだけ遮蔽性能はよくなると考えられる。

本研究では日本原子力研究所高崎研究所の 1 号加速器^{13,14)}を使用して電子線硬化法の可能性の検討を行った。同加速器の加速電圧は 0.5 ~ 2.0 MV である。まず、電子線の照射条件を検討した。電子線照射方法は移動式台車上のトレイに照射物を固定し、これを一定の速度で上方より下方に照射される電子線ビーム中をくぐらせる方法である。基本条件は電子線エネルギー 2 MeV、電流値 1 mA、台車の速度が 1 m / 秒である。このとき台車の照射位置で 2.58×10^{13} 電子 / cm^2 という照射が得られる。¹⁵⁾ なお、台車速度の逆数は照射時間に比例する。ここで厚さ 1 mm、密度 2.5 g/cm^3 の試料を基本条件で照射した場合、試料の阻止能としてかなり粗い近似ではあるが水の阻止能 ($1.86 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$) を使用すると、試料に吸収される

エネルギー E_e は MeV から Joule(J)への変換係数 1.6×10^{-13} (J/MeV) を用いて

$$E_e = K \times N \times E_i \times S_w \times t$$

より 3.84 J/cm^2 となる。ここで

- K : MeV から Joule への変換係数
- N : 試料の単位面積あたりに入射する電子数、
- E_i : 入射電子エネルギー (MeV)、
- S_w : 水の阻止能、
- : 試料の密度、
- t : 試料の厚さ

である。

一方、本研究で使用している紫外線照射装置は照射位置で 70 mW/cm^2 の紫外線強度である。遮蔽材を混合した紫外線硬化モノマーは約 1 分照射するとほぼ硬化する。それ故、この場合試料に吸収されるエネルギーは 4.2 J/cm^2 である。従って、両者の値はほぼ等しい。そこで、電子線照射においては基本条件をもとに、ラウリルアクリレート及びステアリルアクリレートを試料とする予備的な照射を行い、照射条件を定めた。その結果、前者のモノマーでは条件を変えても状態の変化はほとんどなかったが、後者のモノマーでは粘度の向上が見られた。それ故、電流と台車速度の比が 0.6 すなわち、電流 1.5 mA、台車速度 2.5 m/s でステアリルアクリレートを事前照射し粘度を向上させたものに鉛粉及び硼酸を混合し、再び電子線照射した。混合物に対する照射は事前照射と同条件で 1 回あるいは 2 回の照射を行った。この結果目視上硬化した試料が得られた。電子線硬化法では光開始剤を必要としないし、実際モノマーのみを照射しても粘度向上が見られた。しかし、光開始剤を添加した方が容易に粘度向上したため、本実験では事前照射のときから光開始剤を加えた。硬化した試料の硬化率を測定した結果、混合物に対する照射を 1 回照射したものが 62.9 %、2 回照射したものが 70.0 % で十分な硬化率ではなかった。電子線照射量を増すと若干硬化率は上がったが、同様の方法で高い硬化率を得るのは難しいと考えられた。硬化率が上がらない理由の一つとして、鉛粉による電子の吸収が硬化反応を弱めることがあげられる。なぜならば、電子の入射方向に関して鉛粉の前部と後部では電子照射量の不均一性は大きいと考えられるからである。しかしながら、現状では、この点を改善するために必要な、鉛粉の電子線硬化に及ぼす影響に関するデータは乏しい。参考に混合物に対する照射を紫外線で行ったところ 95.5 % の硬化率が得られた。鉛の分散に関しては均一なものが得られ、この点に関しては紫外線硬化法に比べ有利な結果が得られた。密度、組成密度、水分含有率等について室温では紫外線硬化法によるものと変わりなかった。

しかしながら、硬化率が低いいため熱的な強度が極めて低く、50 以上で形状が保てないほど流動化した。200 までの重量減少も 5~7 % と大きかった。そこで、架橋構造の導入により熱的強度を向上させることを考え、3 官能基を有するトリメロールプロパントリメタクリレートを加え上記と同様の照射実験を行ったが結果的にはほとんど改善はなされなかった。このように本研究では電子線硬化法に関しては良い結果は得られなかった。しかし、例えば、一回の照射の中で電子の照射方向を変える等、照射方法を改善する、あるいは、鉛粉の粒径をより小さいものにする等の工夫を行うこと等により、高い硬化率が得られる可能性も残されている。この他、試料の配合成分と厚さ、電子線エネルギー、照射量、照射率、架橋剤や硬化促進剤の添加等についての系統的な実験も必要と考えられる。

5 . 熱硬化法の検討

紫外線硬化法の問題点を解決できる方法として熱硬化法の可能性を検討した。まず、熱硬化剤として過酸化物 (パーオキシド) を加えることによる熱硬化の様相を調べた。過酸化物としては貯蔵温度、分解温度等を検討した結果、メチルエチルケトンパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド及びビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイトを選定した。さらに、架橋構造を持った硬化物を作成する観点からラジカルを 1 分子で 2 個発生できる 1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールも選定した。モノマーとしては熱硬化の可能性を調べる段階では、これまでの研究で性状が比較的よくわかっているラウリルアクリレートを選択した。まず、ラウリルアクリレート - 過酸化物系の硬化可能性を見るため、ラウリルアクリレートに各種過酸化物を 1 重量% 添加し 60 に保って 2 日間粘度の変化を見た。その結果いずれの試料にも粘度の変化は見られなかった。そこで約 200 において熱硬化がおこるかどうの実験を行った。この結果、検討したすべての系で粘度上昇やゲル化が見られ、過酸化物が機能していることがわかった。常温硬化させるためラウリルアクリレートに各種過酸化物を 5~10 重量% 添加したものに硬化促進剤として、N,N-ジメチルアニリンをラウリルアクリレート + 過酸化物の半量添加したところ、硬化促進効果について表 - 8 のような結果が得られた。すなわち、メチルエチルケトンパーオキシドと 1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールの系では粘度変化は見られなかったが、他の 3 種については粘度上昇が見られた。数時間経過後にはラウロイルパーオキシドの系が最も高粘度になった。粘度が上がるまでの時間は、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカ

ーボネイト系が最も早く、ついでベンゾイルパーオキシド系、ラウロイルパーオキシド系の順であった。以上のようにラウリルアクリレートのポリマー化現象は見られたが、常温硬化までには至らなかった。そこで、多官能基を有するモノマー(以下多官能モノマー)による架橋構造の導入を考え、いくつかの多官能モノマーの効果を調べた。多官能モノマーとしては、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン(アクリレート系3官能)、ジメタクリル酸エチレングリコール(アクリレート系2官能)、メタクリル酸アリル(アクリレート系2官能)、55% ジビニルベンゼン・異性体混合物(スチレン系2官能)を検討した。過酸化剤としては上記の検討で最も粘度が高くなったラウロイルパーオキシドを用いた。常温(25℃)においてラウリルアクリレートにラウロイルパーオキシドを10重量%添加したものに多官能モノマー約20%を加え、さらにN,N-ジメチルアニリンを約10%を添加したところ表-9のような結果が得られ、全ての系で硬化物が得られた。このようにラウリルアクリレートに多官能モノマーを加え、ラウロイルパーオキシドとN,N-ジメチルアニリンで反応させることで硬化物が作成できた。

次にモノマーをより水素密度の大きいステアリルアクリレート及びステアリルメタクリレートに換えて同様の実験を行った。ただし、これらのモノマーの熔融温度はラウリルアクリレートより高いため、配合の仕方及び配合後の環境(温度)は以下に示すように多少変わっている。ステアリルアクリレートの場合、50℃において液化したステアリルアクリレートに硬化剤ラウロイルパーオキシドを10%混合して攪拌、溶解させた。これに多官能モノマーを約20%配合し、さらに硬化促進剤N,N-ジメチルアニリンを約10%加え室温で状況の観察を開始した。反応の様相を表-10に示す。多官能モノマーを配合することによる硬化挙動の傾向は、ラウリルアクリレートの場合と同様であった。ステアリルアクリレートは常温では固化しやすいため、途中から50℃に加熱したが、常温での反応性はラウリルアクリレート系に比較してステアリルアクリレート系の方が全体に遅かった。ステアリルメタクリレートの場合も多官能モノマーにより挙動は若干異なったが、最終的に全ての配合で硬化できた。ステアリルメタクリレート系がラウリルアクリレート系、ステアリルアクリレート系と最も異なるところは硬化物の着色が薄い点である。メタクリレート系は副反応が起こりにくいためと考えられる。さらに、鉛と硼酸を混合させた場合の熱硬化の可能性を検討した。実験はモノマー/過酸化剤/多官能モノマー/硬化促進剤の組み合わせとしてステアリルアクリレート/ラウロイルパーオキシド/メタクリル酸アリル/N,N-ジメチルアニリン、ステアリルアクリレート/ラウロイルパーオキシド/トリメタクリル酸トリ

メチロールプロパン/N,N-ジメチルアニリン、及びステアリルアクリレート/ベンゾイルパーオキシド/トリメタクリル酸トリメチロールプロパン/N,N-ジメチルアニリンの3種類のステアリルアクリレート系で行った。50℃~60℃でステアリルアクリレートを融解し、過酸化剤及び多官能モノマーを加え、硼酸をステアリルアクリレートに対して約3重量%、鉛を同じく約200重量%配合してよく攪拌した。攪拌しながらN,N-ジメチルアニリンをすばやく添加した。鉛粉は試薬1級品を用いた。この配合では、室温でも60℃放置でも1時間内に明確な硬化反応は見られなかった。それに対してこの配合では、1~2分程度で発熱が起こってきた。そこで攪拌を止めて放置し硬化させた。数分で発熱はおさまり硬化体が作成できた。

以上の実験の検討からステアリルアクリレート系で硬化触媒としてベンゾイルパーオキシドとN,N-ジメチルアニリンを併用し、また架橋剤として多官能モノマーを使用することで硼酸、鉛粉入りの硬化体が作成できることが明らかとなった。

6. 熱硬化法の最適化

6.1 鉛の分散均一化手法

ステアリルアクリレート系のモノマーは粘度が小さい溶液なので、混合液が硬化するまで鉛の沈降を抑え、上下方向に関する分散性をよくするためにはモノマーの粘度を上げる必要がある。そこで、硬化体を作成する前段階としてモノマーに過酸化剤を適量加えて加熱する方法で、粘度の高いオリゴマー状態にすることを試みた。オリゴマーは低分子量のポリマーで、ポリマーになる前段階のものである。これにはメチルメタクリレートの塊状重合の第1段階でアクリルシロップと呼ばれる粘度を上げたものを作成する方法¹⁾(6.17)を参考にした。まず、ステアリルアクリレートとステアリルメタクリレートの粘度向上に与える過酸化剤ベンゾイルパーオキシドの効果を調べた。55℃で溶解したステアリルアクリレート及びステアリルメタクリレートを容量150ccのポリプロピレン製ディスコップに約10g入れ(深さ約0.5cm)、ベンゾイルパーオキシドを0.5~5%加えた。これを55℃で保ったところ粘度向上は見られなかった。そこで、約100℃のウォーターストーム上で加熱し反応の様子を見た。その結果は表-11のようになり、全ての場合で粘度向上があった。ステアリルアクリレート系とステアリルメタクリレート系を比較するとステアリルアクリレート系では全ての場合で気泡の発生が見られたが、ステアリルメタクリレート系では5%の場合のみ見られた。このようにステアリルメタクリレートに比

べてステアリルアクリレートは反応が激しくなりやすく、反応を制御しにくいことがわかった。同様に過酸化物ラウロイルパーオキシドを使用した場合も粘度向上が見られたが、反応はより穏やかであった。しかし、粘度向上効果はベンゾイルパーオキシドの方が高かった。それ故、モノマーとしてステアリルメタクリレートを、過酸化物としてベンゾイルパーオキシドを選択した。なお、気泡の発生は反応が激しいことによる樹脂の沸騰、あるいは過酸化物の量が過剰で、ベンゾイルオキシラジカルが C=C 結合と反応する前に CO₂ を発生してベンジルラジカルになっていること等が原因¹⁷⁾と考えられる。さらにベンゾイルパーオキシドの配合量の下限を検討するため添加量 0.02、0.1、0.3、及び 0.5 % で温度をモニターしながら溶液の様子を観測した。その結果、0.3 と 0.5 % で粘度向上が見られた。この場合、樹脂温度は加熱後約 90 で安定したが、0.5% では約 15 分後、0.3 % では約 25 分後それぞれ急激に発熱が起こり温度上昇が起こった。0.02 と 0.1 % では樹脂温度が約 90 で安定し続け、粘度向上は見られなかった。以上の検討より過酸化物ベンゾイルパーオキシドは 0.3 % 以上添加する必要があることがわかったが、数 100 g 程度の試料を扱う実験室規模の場合は、粘度向上時間及び反応の制御までを考慮して、0.5 % 以上の添加が現実的であることが明らかとなった。ただし、工場規模のように樹脂量が多くなると、樹脂内部での蓄熱のため温度が上がりやすくなるので、0.5 % より減らす必要性が出てくる可能性もある。なお、過酸化物ベンゾイルパーオキシドの商品には水を含む粉体のもの、ジオクチルフタレートで希釈したペースト状の物等がある。当初本研究では水を含む物を使用していたが、オリゴマーの底に液滴が認められたので、ペースト状のものを用いることとした。樹脂量との関係では、100 g スケール(使用容器において溶液深さ約 3 cm)では樹脂温度約 100 で加熱を止めて水槽で冷やせば、適切な粘度(数千~1万 mPa・s)の樹脂液が作成可能であった。500 g スケール(同溶液深さ約 6 cm)で行った時には、冷却の効率が悪く加熱を止めてもさらに温度上昇が見られたので、95 を越えたところで加熱を止めて水槽で冷却し、適切な粘度を得た。さらに効果的な冷却方法を使用すれば、冷却効率がさらに悪くなる 500 g 以上のスケールでも、急激な温度上昇を抑え、樹脂の温度を約 100 に制御できると考えられる。従って、実際の工程の場合、温水と冷水の切り替えによって、このような温度制御を行うことができる、ジャケットを備えた反応釜の使用が最も望ましい。その他急激な放熱方法として、冷媒との表面積を広げるために冷却したトレイに一気に流し込んで放熱する方法、過酸化物の量を少なくし加熱温度を下げる方法、反応が穏やかなラウロイルパーオキシドを使用する方法が考えられる。

モノマーの粘度を上げる方法の有効性を調べるため、最終的に作成した遮蔽材の鉛均一性、すなわち密度の均一性を測定した。その結果、表 - 1 2 に示すように実験室規模で注意深く作成した直径 10 cm、厚さ 7.7 cm の試料 1 では下から 1 cm と上から 1 cm での密度比は 1.12 であり、また、実際のな規模で製作した直径約 40 cm、厚さ 6.2 cm の試料 2 では下から 1cm と上から 1 cm での密度比は 1.20 であった。モノマーの粘度を上げないと、鉛は急速に沈殿し、上下方向の密度差は極めて大きくなるのに比べ、この方法を用いれば実用上ほぼ問題のない程度までの均質性が得られことが明らかとなった。さらなる均一性が必要な場合は、硬化時に適当な時間で硬化体の上下を反転させる、あるいは回転させる、薄い層を重ねて均質化する、等の方法が考えられる。この場合、層間のつながりが極めてよいので紫外線硬化法の場合に起こった層間の剥離は起こらないと考えられる。については実験的検討を行った。方法としては硬化時に適当な時間で硬化体の上下を反転させる方法をとった。ステアリルメタクリレートオリゴマーとしては粘度 4000 mPa・s のものを使用した。硬化体作成には直径 4 cm、高さ 6 cm のポリプロピレン製容器を用いた。まず、ステアリルメタクリレートオリゴマー、遮蔽材、硬化剤、架橋材、硬化促進剤を混ぜたものを容器に流し込み 60 に加熱して硬化時間を測定した。硬化時間は N,N-ジメチルアニリン配合後 55 分であった。次に 7 個の容器に混合物を流し込み N,N-ジメチルアニリン配合後 23 分たった時間から 10 分おきに容器に蓋をして反転させ、60 に加熱したまま 2 時間放置し、その後冷却して容器より取り出した。これを両端から 5 mm の間隔で、また残りの部分はほぼ 10 mm 間隔で切断し、それぞれの部分の密度測定を行った。N,N-ジメチルアニリン配合後 33 分から 63 分の間で 10 分間隔で反転させた場合の密度分布を表 - 1 3 に示す。N,N-ジメチルアニリン配合後 43 分で上下を反転させた場合はほぼ均一な密度分布をしていることがわかる。以上の結果、適当な時間で上下反転させる方法の有効性が示された。

6.2 原材料配合量の最適化

すでに我々はステアリルメタクリレートオリゴマーを硬化させるための触媒として適している過酸化物の検討¹⁸⁾を行った。本研究では、その結果を踏まえ、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、及びビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイトを選択し、それらの反応性を調べた。この検討は多官能モノマーであるトリメチロールプロパントリメタクリレートも加えた状態で行った。ステアリルメタクリレートオリゴマーにトリメチロールプロパントリメタクリレートを 3 % 加え、さらに過酸化物を樹脂に対して約 0.5 % 加え

攪拌し 55 に保った。この系の経時変化を表 - 14 に示す。この結果、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイトは他の2種と比べて溶解性が悪く、また粘度上昇が大きく、型に流し込む前に硬化し始める等の問題点があったが、他の二種の場合はビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイトよりは緩やかな粘度上昇があった。これらのことから、以下の検討において、オリゴマーを硬化させるための触媒に最適な過酸化物の候補からビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイトを除いた。

架橋構造を作るため導入した多官能モノマーは表 - 10 に示したような検討結果から、最も効果的なメタクリレート系3官能基のトリメチロールプロパントリメタクリレートを採用した。トリメチロールプロパントリメタクリレートの配合量は水素密度を確保するためにできるだけ少量であることが望ましいので10%以下で適正な配合量を検討した。ステアリルメタクリレートオリゴマーにベンゾイルパーオキシドを0.5%加えて55オーブン中で溶解させトリメチロールプロパントリメタクリレートを1,5,及び10%配合したものを作成した。真空乾燥器中で真空脱泡を行い、ウォーターバス上で100に保持した。結果を表 - 15 に示す。同表に示すように、いずれの系でも硬化し、広い範囲で配合量の調整が可能であることがわかった。

さらに、ステアリルメタクリレートオリゴマー100に対して鉛200を加えた系(ラウロイルパーオキシド1, N,N-ジメチルアニリン0.3を含む)に対し多官能モノマートリメチロールプロパントリメタクリレートを5,3,1%加えて硬化体を作成し、100に保つことによりその形状保持性を調べた。その結果、100で8時間放置しても外観に変化は認められなかった。なお、トリメチロールプロパントリメタクリレートが0.5%では、150でかなりやわらかくなり大きなサイズにしたときには自重に持ちこたえられない可能性があるためトリメチロールプロパントリメタクリレートは1%以上配合する必要がある。

次に硬化促進剤であるN,N-ジメチルアニリンの配合量について検討した。過酸化物としてはベンゾイルパーオキシドよりステアリルメタクリレートオリゴマーに溶解しやすいラウロイルパーオキシドを選択した。実験はステアリルメタクリレートオリゴマー/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ラウロイルパーオキシド/N,N-ジメチルアニリン系で行った。55で溶解させたステアリルメタクリレートオリゴマーにトリメチロールプロパントリメタクリレートを10%加え混合した。これに、ラウロイルパーオキシド1に対して3,1,0.67,0.33のモル比になるようにN,N-ジメチルアニリンを加えて攪拌し、底面が60の真空乾燥機中で脱泡を行った後、

そのまま加熱し、樹脂温度を硬化反応の指標としてモニターすることにより硬化触媒効果を調べた。結果を表 - 16及び表 - 17に示す。表 - 16に示すように配合量が少なくなると最高温度に到達する時間が長くなり、最高温度は高くなる傾向にある。いずれの場合も硬化したことから硬化温度約60に対して、N,N-ジメチルアニリン量はある程度の幅を持って硬化促進することができることがわかった。またN,N-ジメチルアニリン量により硬化速度をコントロールできることがわかった。従って、硬化物の物性への要求特性を満たす範囲で、作業しやすい条件を選定できる可能性がある。硬化率はいずれの場合も98%程度であり、硬化は十分進んでいるといえる。また、N,N-ジメチルアニリンが減ると若干硬化率が上がる結果となっている。樹脂表面のべとつきに関しては表 - 17に示すようにN,N-ジメチルアニリンが減るほど少なくなった。しかし、いずれの場合も表面が多少べとつく程度なので通常は問題ないといえる。なお、ステアリルメタクリレートオリゴマーの融点が30台であるので、熔融した樹脂を使用できる限界の40で硬化体作成を試みたが、良い結果は得られなかった。従って、現状では作成温度としては55~60が必要である。ラウロイルパーオキシドの配合量は2%にすると硬化が早く始まり過ぎるので1%とした。作成を試みた硬化物内部は十分硬化しているが、空気中の酸素がアクリル樹脂の硬化を阻害するため空気に接する表面には約1mm厚程度の未硬化層が生じた。そこで、窒素雰囲気中で硬化させてみた。その結果、表面を凹凸のある手袋でさわると跡がつくが、ほぼ表面まで硬化させることができた。従って、硬化作業は窒素雰囲気で行うことが望ましい。あるいは、空気と接触する面を少なくできるような型を使用してもよいし、重合の際に空気と接触する面に空気遮断性の膜を形成する物質を配合してもよい。以上の検討の結果、原材料の最適な配合は表 - 18のようになった。

7. 熱硬化法による遮蔽材作成の実際的な方法

熱硬化法による遮蔽材作成の実際的な作成法は以下~に示す通りである(図 - 4参照)。熔融したステアリルメタクリレートに硬化剤として過酸化ベンゾイルパーオキシドを加え、ステアリルメタクリレートを100加熱下でオリゴマー化し、鉛粉を混合するのに適切な粘度($10^3 \sim 10^4$ mPa·s)にする。ステアリルメタクリレートオリゴマーに硬化剤として過酸化ラウロイルパーオキシドを60にて溶解し、架橋剤であるトリメチロールプロパントリメタクリレート、遮蔽材である硼酸粉、鉛粉を配合後、脱泡する。促進剤としてN,N-ジメチルアニリンを配合後、型に流し込み、脱泡する。 雰囲気窒

素置換した後、60 で合計 2 時間～3.5 時間硬化し、放冷したのち型から取りす。実際に大量に硬化体を作成する場合に対し以下(1)～(3)の知見も得られた。

- (1)ステアリルメタクリレートオリゴマー作成の工程では、作成したステアリルメタクリレートオリゴマーの粘度にばらつきがあったが、実験的検討の結果、ある程度高粘度のオリゴマーを作成しておき、ステアリルメタクリレートで希釈して粘度調整して使用すれば粘度調整が可能であることを示した。ただし、適正な粘度になるように作成したオリゴマーと高粘度のオリゴマーをステアリルメタクリレートで希釈し適正粘度にしたものの分子量分布を測定したところ、両者には差が見られた。すなわち、高粘度オリゴマーの分子量分布は適正粘度のものより広がっており、従って、硬化時間等に差が現れることが予想される。
- (2)粘度調整のためにオリゴマーにステアリルメタクリレートモノマー溶液を混ぜた場合は、通常の場合に比べ硬化のタイミングがかなり遅れる。この原因は、モノマー原料に保存時の重合防止用に重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテルが約 250 ppm 入れられているためであると考えられる。従って、粘度調整を行う際には重合禁止剤を取り除く等の操作が必要である。この現象を逆に利用すれば、遮蔽作成規模をスケールアップして行く過程で作業時間が不足する場合等に、硬化時間を伸ばすこと（作業時間の調整）ができると考えられる。このように粘度調整の可能性を示したが、その実施に当たっては物性変化等についてさらに検討することが必要であろう。
- (3)ステアリルメタクリレートオリゴマーの作成後の安定性を粘度変化で確認し、作成後の使用可能期間を調べたところ、実験では作成後 1 日～5 日経過後の粘度変化はほとんどないことがわかった。従って少なくとも作成後 5 日間程度は使用可能であるが、重合反応が完全に停止していると思われるので、実際にはさらに長い期間で使用可能であると考えられる。

8 . 熱硬化遮蔽材の物性

表 - 1 8 の配合の原材料を用い、図 - 4 の方法で作成した試料に対し以下の物性測定を行った。モノマーの硬化率はアセトン抽出による硬化率測定法を用いて図 - 2 の手順で求めたところ表 - 1 9 に示すように 96.7 % であった。すなわち、モノマーレベルで残存しているステアリルメタクリレートはほとんどなかった。密度は室温、60、

100、及び 150 において試料を 1 時間加熱し、その後電子天秤及び空気比較式比重計により測定した。結果を表 - 2 0 に示す。同表のように温度に伴う密度変化は最大でも約 1 % 程度であった。測定値の平均は 2.35 g/cm^3 であり、理論密度は 2.15 g/cm^3 であるので硬化物は約 9 % の硬化収縮をしたことになる。また、水平方向に関しても密度のばらつきは 1 % 以下と小さかった。密度決定に影響する原材料は表 - 1 8 に示したように主にモノマーと鉛である。従って、密度のばらつきは鉛の分散の程度を表していると考えられるので、サンプリング箇所による鉛粉の分散が均一であったと結論できる。室温放置したものと、100 で 1 時間放置したものについて鉛粉の分散性を電子顕微鏡で観測したが、これら 2 つの試料では有意な差は認められなかった。上下方向の密度の分布については 6 . 1 節に示したように通常の方法で作成した場合は約 6 cm の厚さで 12 または 20 % の密度差を測定したが、硬化の途中で上下を反転させる方法を用いれば、密度差は 2 % 以下に抑えられることを明らかとした。次に、熱重量 - ガスクロマトグラフィー / 質量分析法により室温から 200 までで発生するガス成分を測定した。その結果、表 - 2 1 に示すように発生ガスとしては水、脂肪族系炭化水素、フタル酸ジブチル、メタクリル酸エステル等が観測された。水は昇温と同時に徐々に発生し、約 95 からさらに発生した。脂肪族系炭化水素は 125 から、また、フタル酸ジブチル、メタクリル酸エステルは 165 から発生した。しかしながらこれの発生量は少なく 200 における重量減少量は 0.16 % であった。紫外線硬化物の場合、最も良い値でも重量減少量は 0.87 % であったので、それに比べ熱硬化物の場合は 1/5 程度に少なくなっており、紫外線硬化物に比べてより高い耐熱性を持っていることが確認された。次に、室温及び 100 で行った組成成分の測定値、及び配合量から計算した組成を表 - 2 2 に示す。温度を変化させた場合、組成の測定値には差が見られる。炭素、水素の差の原因の一つとして試料量が 2 mg と少ないため、サンプリング箇所によるばらつきがあげられる。また、これらの元素の測定は金属 (Pb) が存在している場合精度が悪い等の問題点があるので、この程度の差は有意なものとはいえないであろう。より精度の高い数値を得るには分析法の改善を検討する必要がある。鉛と硼素の場合は試料量が 200 mg と比較的多いので予想通りの結果となっている。なお、金属を含む試料に関する通常酸素含有量分析法の信頼性は乏しいので、ここでは全体を 100 として炭素、水素、鉛、硼素の値の和を差し引いたものを記載している。以上のような理由で炭素と水素の測定値にはかなりの不確かさがあるので、それを勘案すれば測定値と計算値の一致の程度はますますといえる。さらに、熱重量分析結果からも明らかのように、作成した試料から組成量

に影響するような散逸成分は認められないので、表 - 1 8 の配合量から求めた元素組成の計算値は十分信頼できると考えられる。試料中の水分量は室温、100 放置品ともに約 0.5 重量% であった (表 - 2 3 参照)。

以上熱硬化法による遮蔽材に関する物性測定から以下 ~ の結論を得た。

硬化率測定から、原料樹脂は十分よく重合している。

150 まで密度の変化はほぼない。

水平方向に関しては密度のばらつきも小さく、鉛粉 がほぼ均一に分散をしている。

組成成分分析では、100 まで組成の変化はない。

発生ガス分析と熱重量分析から耐熱性は 150 まである。

このように原材料、作成行程について最適化された熱硬化品は、均質性、及び耐熱性に関して実用上満足すべき性能を有する。

9 . 遮蔽材の放射線特性

高性能遮蔽体の遮蔽性能を評価を行うため、表 - 1 8 の配合で遮蔽試験体を作成し、間組技術研究所の遮蔽実験設備において遮蔽実験を行った。試験体としては直径 39 cm、厚さ 6.2 cm で密度 2.39 g/cm³ の円盤状のものを 5 枚作成した。線源としては ²⁵²Cf を用いた。実験体系の概念図を図 - 5 に示す。実験体系は主に試験体 (高性能遮蔽体)、上部及び下部コンクリート遮蔽体、及び上部及び下部コンクリート試験体の間に挿入した厚さ 2.9 cm の鉄製のスペーサ、下部コンクリート遮蔽体と床の間の厚さ 12 cm のコンクリートスペーサからなる。上部コンクリート遮蔽体と鉄スペーサの間には直径 0.9 cm の鉄製のコ口が数本挿入されている。上部コンクリート遮蔽体には直径 40cm の孔があけられておりここに試験体を設置した。上部コンクリート遮蔽体は中央で 2 つに分けられており、コ口により手で左右に動かせるようになっている。従って、試験体の設置は容易に行うことができる。下部コンクリート遮蔽体の中心部には直径 30 cm の孔が設けられている。床の中央部の約 1m x 1m の領域には厚さ 5 cm の鉄が貼られている。線源は床より上方 6cm のところに設置した。遮蔽実験では厚さ 6.2 cm の試験体を 1 枚ずつ追加していきその上下で中性子線量を測定した。線量測定はバブルディテクター¹⁹⁾で行った。図 - 6 に同測定器の寸法を示す。同図先端の 4.6 cm の部分が検出部である。バブルディテクターは過熱状態にある小さな液滴を弾性ポリマーの中に一様に分布させたもので、中性子により生じた反跳荷電粒子が走ることが引き金となり液滴が気泡となり、この気泡の数を数えることにより中性子線量を測定するものである。ここで使用したバブルディテクターは

約 300 keV から 10 数 MeV までほぼ一定の感度を有するものである。また、この検出器の感度は通常温度とともに変化するため、本実験では感度が約 20 から 40 の間で一定である温度補償型を使用した。測定器は発砲スチロールの板の上に検出部を内側に放射状に 10 本固定し各測定点に設置した。試験体の下側の測定点では鉄スペーサに設けられた巾 40 cm のスリット状の切り込みに沿って測定器を挿入した。気泡の測定は目視で行った。従って、数え落としがないよう、気泡の数が 100 個 / 本以下となるように各測定点ごとに事前照射を行い照射時間を調整した。計数は検出領域を 5 ~ 6 領域に分け、1 回の計測数が 20 程度あるいはそれ以下となるようにし、これらの領域の計数を加えあわせた。この結果数え落とし等による読み取り誤差は高々 3 % に抑えられたと考えられる。中性子線量は気泡の数 (計数值) から次の式で求められる。

$$\text{線量}(\mu\text{Sv}) = \frac{\text{計数值} - \text{バックグラウンド}}{\text{感度}}$$

中性子照射は各測定点ごとに行った。従って後ろの検出器が前の検出器の陰になることにより生ずる検出器間のシャドウ効果はない。実験誤差の原因として考えられるものとしては、気泡数の統計的変動、検出器感度に含まれる誤差、気泡数の読みとり誤差、検出器の測定位置の不確かさ、各測定における中性子線源の位置の再現性等があげられる。このうち測定位置及び線源位置の誤差は極めて小さいので無視できる。検出器感度はメーカーから与えられたものを使用したが、その誤差は評価していない。気泡数の統計的変動は測定データを統計処理して求めた。気泡数読みとり誤差は 3 % である。以上より検出器感度に含まれる実験誤差は 8 ~ 19 % となったがその主なものは統計的変動であった。本検出器の場合この統計的変動は単に気泡の数の統計だけでなく検出器自体のばらつきにもよっていると考えられ、気泡数の統計誤差以上の誤差が生じる。実験の解析計算はモンテカルロコード MCNP-4C²⁰⁾を使用して行った。計算条件は以下の通りである。使用した核断面積は核データ JENDL-3.2 に基づくものである。幾何学的な体系表現に関しては線源部の詳細、試験体とコンクリート遮蔽体の 0.5 cm の隙間等を正確に模擬した。実験室の天井及び壁は厚さ 20 cm のコンクリートとした。計算はヒストリー数を 1,000,000 ~ 4,000,000 の間で実施した。測定器の占める空間に設定したセル内での中性子束は、セル内を通過する粒子の飛程長を評価²⁰⁾することにより求めた。得られた中性子束の統計精度は全ての計算点で 1 % 以下であった。実験値と計算値の比較を図 - 7 に示す。両者の一致は良い。従って、試験体を構成する元素密度は精度良く決定されていると結論できる。

次に高性能遮蔽材及びいくつかの遮蔽材に対する遮蔽

特性の評価を S_n 計算法に基づく ANISN-ORNL コード^{2.1)}で行った。ANISN コードによる計算はコンクリート 1.5 m の深層透過問題でモンテカルロ計算と速中性子で 4 % 以内の一致を示す等の結果^{2.2)}を得ており、遮蔽性能評価において信頼できる結果が得られるものと考えられる。放射線源は原子力施設のうち重要なものの一つである原子炉からの放射線を模擬するため、核分裂線源を等方線源として遮蔽体の入口面に設置した。中性子及びガンマ線の発生率は 1 回の核分裂当たりそれぞれ 2.5 個及び 7.4 個とした。中性子スペクトルは Cranberg による Watt の式の修正式⁵⁾で表現し、ガンマ線スペクトルは $14 \times \exp(-1.1E)$ とした。ただし、この数式中の E はガンマ線のエネルギーである。計算に使用した核定数ファイルは ENDF/B-VI に基づく VITAMIN-B6^{2.3)}である。計算において角度分点数は S_{128} 、ルジャンドル展開項は P_3 でうち切った。図 - 8 に高性能遮蔽材中の中性子、1 次及び 2 次ガンマ線実効線量の分布を示す。同図から本遮蔽材の中性子とガンマ線に対する遮蔽効果はほぼ等しいこと、また、発生し透過する二次ガンマ線の線量は中性子線量に比べ十分少ないことが明らかである。図 - 9 及び図 - 10 には一般的に最もよく使用される遮蔽材である普通コンクリート、中性子のみを対象とすれば一般的に使用されるものの中で最も効果的な遮蔽材とされるポリエチレンのうち低密度のもの、高密度のもの、紫外線硬化法で作成した遮蔽材、及び熱硬化法で作成した遮蔽材において構成要素である鉛を鉄に入れ替えた遮蔽材との比較を示す。鉄と鉛の入れ換えは空間的に占める割合が同じになるようにした。図 - 9 は全中性子線量分布の比較であり、図 - 10 は中性子、一次ガンマ線及び二次ガンマ線を合わせた線量分布の比較である。これらの図中で CONC はコンクリート、HP(Pb) は熱硬化法で作成した遮蔽材、HP(Fe) は同じく鉛を鉄に置き換えたもの、HP(UV) は紫外線硬化法で作成したもの、PE(Low) と PE(High) はそれぞれ低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンに対応する。これらの物質に対して計算で用いた元素組成密度を表 - 24 に示す。図 - 9 より 2 種類のポリエチレン及び鉄を用いた熱硬化法による遮蔽材の中性子遮蔽性能はほぼ等しく、それに次いで鉛を用いた高性能遮蔽材となっている。コンクリートの中性子遮蔽性能はこれらに比べればかなり悪いといえる。図 - 10 の二次ガンマ線を含めた中性子遮蔽性能では鉛を用いた熱硬化法による遮蔽材の性能が最も良いことを示している。ポリエチレンの場合はガンマ線の遮蔽効果が小さいので、全体としては遮蔽効果は小さい。ここでもコンクリートの遮蔽性能はそれほど良くないことがわかる。また、図 - 10 から例えばコンクリート壁 100cm と同じ遮蔽効果が約 46 cm の高性能遮蔽材で得られることが計算できる。このように高性能遮蔽材の遮蔽性能は極めて優れ

ており、それは例えばコンクリート遮蔽壁と同じ遮蔽効果を高性能遮蔽材ではその半分以下の厚さで得られるようなものである。

耐放射線性及び放射化に関しては日本原子力研究所 JRR-4 原子炉で照射実験を行った。照射は表 - 25 に示す 3 つの条件で行った。ガンマ線線量は $1.9 \times 10^4 \sim 2.6 \times 10^5$ Gy^{2.4)}である。同表に示すように速中性子フルエンスで 1.3×10^{15} 個/cm² までの照射を行ったが、目視による外観の変化は見られなかった。詳細な物性変化については表 - 25 の照射条件、のものに対して行った。照射条件のものも外観は、のものとの差はなかった。試料温度を 200 °C まで変化させ発生ガスを分析した結果を表 - 26 に示す。全体的に発生ガスは水を除いて照射試料の発生開始温度が未照射試料に比べ 10 °C 程度低くなっている。また、200 °C での重量減少量も照射試料の方が多少多くなっている。一方、密度は室温で照射試料の約 10 % 程度の密度低下が認められたが、60 ~ 150 °C の測定ではその差は小さくなった。恐らく、発生したガスは少量でも体積膨張の観点からは大きく、その影響と考えられる。以上のように、明らかに照射試料には照射の影響が表れているが、これは主に少量の発生ガスによる体積膨張の結果であり、今回の照射量程度では明瞭な照射損傷は観測されなかったと結論できる。

放射化については、遮蔽材試料を JRR-4 の N パイプ照射筒で 440 秒照射し、照射後 14 日目に照射試料からのガンマ線スペクトルをゲルマニウム検出器で測定し、残留放射能を評価した。このとき中性子フルエンスは速中性子で 4.2×10^{14} 個/cm²、熱中性子で 6.6×10^{15} 個/cm²であった。当初本研究では鉛として試薬 1 級品を使用していたが、鉛に含まれる不純物による放射能を低減させるためガスアトマイズ粉を使用することとした。図 - 11 にゲルマニウム検出器で測定した照射済み熱硬化物からの放射化ガンマ線スペクトルを示す。また、表 - 27 に鉛として試薬 1 級品、ガスアトマイズ粉、及びスタンプ粉の不純物分析結果を示す。図 - 11 より明らかなように試薬 1 級品の鉛を使用した場合、ガンマ線スペクトルに ¹²²Sb からの 0.56 MeV 及び ¹²⁴Sb からの 1.69 及び 2.09 MeV のエネルギーのガンマ線によるピークが見られる。ガスアトマイズ粉を使用した場合、⁶⁰Co のピークが見られるがアンチモンによるピークは見えなくなり放射能は大きく低減している。不純物分析からもガスアトマイズ粉の場合、アンチモンが少なく、また、コバルトが微量含まれていることがわかる。最終的にはガスアトマイズ粉を使用した場合、放射能は 4.4 Bq/g 以下であり、極めて低いことが確認された。

10. 遮蔽材製作及び利用に関する考察

本遮蔽材は反応性化合物またはその予備重合物またはそれらの混合物に、多官能化合物又はその予備重合物又はそれらの混合物、熱中性子吸収材、重金属又は重金属を含む化合物、ラジカル重合開始剤を配合するが、配合の順番に制限はない。必要に応じて促進剤を配合し、型に流し込んで加熱硬化させる。配合後に適宜脱泡工程を入れてもよい。配合における攪拌については攪拌棒のような手作業からニーダー、ブラレンダー、らいかい機、攪拌スクリュウ、攪拌棒、ミキサー等一般に工業分野で使用されている各種手法を用いることができる。脱泡については、各種真空ポンプ等減圧に使用できる装置とその減圧に耐え得る容器を用いて行う。その容器の加熱装置の有無は問わない。遮蔽用原材料にラジカル重合開始剤(及び促進剤の併用を含む)を加えて型に流し込み、加熱することで硬化を進めるが、加熱方法に特に制限はない。型への流し込み方法については特に制限はない。一度に流し込んでよいし、複数回に分けて流し込み、その間に硬化を進めてもよい。本遮蔽材は注型材としては板状の成型体のみならず鋳型による自在な形状の成型体を実用的な大きさで作成できる。それらの成型体を単独でもしくは成型体同士を組み合わせたり、成型体もしくは成型体の小片を遮蔽材として容器に充填して用いたり、また枠などの各種部材で固定して用いたり、各種樹脂、ゴム、コンクリート、金属、パテ等の複合材料用マトリックスで固定した形態で用いたりすることができる。本遮蔽材は中性子とガンマ線の両方に対し遮蔽効果を有し、重金属と硬化性樹脂原料との配合比率を調整することにより任意に中性子線遮蔽効率とガンマ線遮蔽効率とをコントロールすることができ、原子炉のように核分裂線源を扱う施設等において実用的で最も高い遮蔽効果を実現できるものである。遮蔽材の使用終了時においては、放射化した遮蔽材はその保管や環境汚染の観点から問題が多いが、極低放射化性を有する本遮蔽材にはそのような問題もほとんどないといってよい。従って、原子炉施設、核燃料や放射性廃棄物の輸送あるいは貯蔵容器や施設、またはそれら放射性物質の輸送車両や運搬船等における遮蔽材として、また、使用済み核燃料、放射性同位元素、核融合炉、加速器等各種の放射線源から放出される中性子やガンマ線の実用的な遮蔽材として利用できる。具体的な使用方法として一例をあげると、中性子とガンマ線が混在する原子炉の遮蔽壁等において配管等による遮蔽欠損部の前後に本遮蔽材を配置することで放射線漏洩の影響を減らし、遮蔽欠損が無い遮蔽壁と同等の遮蔽効果を持たせることができる、いわゆる補償遮蔽材として利用できる。¹¹⁾

11. まとめ

中性子及びガンマ線を二次ガンマ線も含めて同時に遮蔽でき、実用的な遮蔽物質との比較では最も遮蔽効果が大きく、かつ、使用期間において生成される放射能について考慮を払う必要が無いほどの低放射化性を有する高性能遮蔽材の製作法を開発した。本遮蔽材は原子炉や核燃料施設のように中性子とガンマ線が混在する場所において最も効果的に利用できるものである。その場合、材料の混合割合を調整することにより、線源である中性子とガンマ線の割合に対応して最も効果的な遮蔽材とすることができる。一般的な核分裂線源に対して、その遮蔽性能は普通コンクリートに必要な遮蔽厚さを半分以下にすることができる。耐熱性に関しては150℃まで利用可能であり、また、破壊的な変化は約350℃まで起こらない。放射化に関しては熱中性子フルエンスで $6.6 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 照射しても、照射後14日で放射能は4.4 Bq/gと極めて低かった。耐放射線性については少なくとも速中性子フルエンスで $4.2 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ まで問題はないことを確認した。しかし、今後ガンマ線に対する耐性を含めてさらに詳細な耐放射線性を調べる必要がある。このような遮蔽材の製作法としては紫外線硬化法と熱硬化法を開発した。紫外線硬化法では二段階硬化法を開発し、目視で分散状態が良く未硬化の部分のない積層板を作成できるようにした。しかしながら、実際的な利用を考えると熱硬化による方法が適している。熱硬化法では粘度の低いモノマーをオリゴマー化し、また、硬化時における反転法等を検討し、密度の均一化手法を確立した。今後は実際的な利用方法やその利用を待つ利用過程における問題点等を検討していく必要がある。なお、電子線硬化法についても検討したが良い結果は得られなかった。この方法を開発するにはさらに系統的な実験が必要であろう。

謝辞

本研究は日本原子力研究所、(株)カネカテクノリサーチ及び(株)間組技術研究所とそれぞれ共同研究を行うことにより実施された。本研究の実施にあたり、電子線照射実験では、日本原子力研究所高崎研究所放射線高度利用センター照射施設管理課の方々、特に春山保幸氏にご協力を頂いた。原子炉照射実験では日本原子力研究所研究炉部研究炉利用課並びにJRR-4管理課の方々にご協力を頂いた。モンテカルロ計算の実施にあたっては、日本原子力研究所安全性試験研究センターの桜井淳氏に有益なご助言とご協力を頂いた。化学分析及び物性測定では、(株)カネカテクノリサーチの方々にご協力を頂いた。また、遮蔽実験では、(株)間組技術研究所の方々にご協力を頂いた。これらに対してここに謝意を表する。

なお本研究は、原子力委員会の評価に基づき、文部科学省原子力試験研究費により実施されたものである。

参考文献

- (1) N. Hodge, R. G. Sowden, " Neutron-Shield Materials, " Nucleonics, 19[11], 158 (1961).
- (2) R.G. Jaeger, et. al., " Engineering Compendium on Radiation Shielding, " Vol. II, Springer -Verlag, Berlin Heidelberg New York (1975).
- (3) A. E. Profio, " Radiation Shielding and Dosimetry, " A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1979).
- (4) 日本原子力学会：「ガンマ線遮蔽設計ハンドブック」(1988)。
- (5) 日本原子力学会：「中性子遮蔽設計ハンドブック」(1993)。
- (6) H. F. Crouch, " Nuclear Ship Propulsion, " Cornell Maritime Press, Cambridge, U. S. A. (1960).
- (7) 坂元重康他：「新しい速中性子遮蔽材高含水ゴムの特性」日本原子力学会年会要旨集第 分冊, p. 228 (1990).
- (8) 井上賢紀他：「放射線遮蔽用複合材料」原子力工業 第 38 巻, 2 号, 60 頁 (1992)。
- (9) 金野正晴：「熱中性子用低放射化コンクリート構造体の開発に関する研究」博士論文(東北大学工学部)(2001).
- (10) 千田哲也他：「中性子遮蔽に対するセラミックスの適用に関する研究」船舶技術研究所報告 第 36 巻第 4 号 総合報告 (1999).
- (11) 三浦俊正他：「高分子系高性能遮蔽材の開発と応用に関する研究」船舶技術研究所報告 第 36 巻第 3 号 (1999).
- (12) 加藤清視：「紫外線硬化システム」(株)総合技術センター (1989)。
- (13) 四本圭一他：「2MeV, 60kW デュアルビーム形電子加速器照射施設」JAERI-M 84-032 (1984).
- (14) 金沢孝夫他：「高崎研 1号加速器(デュアルビーム型, 2MeV, 60kW)の電子線出力特性」JAERI-M86-005 (1986).
- (15) 春山保幸：私信 (2000).
- (16) 本多恵羊：「プラスチック材料講座 8. アクリル樹脂」日刊工業新聞社 (1961).
- (17) 浅見高：「プラスチック材料講座 12. アクリル樹脂」日刊工業新聞社 (1970)
- (18) 有機過酸化物研究グループ編：「有機過酸化物」化学工業社 (1972).
- (19) H. Ing, H. C. Birnboim, " Bubble-Damage Polymer Detectors for Neutron Dosimetry, " 5th Symp. Neutron Dosimetry, Neuherberg, Germany 17-21 Sept. (1984).
- (20) J. F. Briesmeister, Ed., " MCNP - A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 4C, " LA-13709-M (2000).
- (21) W. W. Engle, Jr., " ANISN, A One-Dimensional Discrete Ordinates Transport Code with Anisotropic Scattering, " K-1693 (1967).
- (22) T. Miura, et al., J. Nucl. Sci. Technol. Supplement 1, p.660 (2000).
- (23) D. T. Ingersoll, et. al., " Production and Testing of the Revised VITAMIN-B6 Fine-Group and the BUGLE-93 Broad-Group Neutron/Photon Cross Section Libraries Derived from ENDF/B-VI Nuclear Data, " ORNL-6795, NUREG/CR-6214 (1995).
- (24) 日本原子力研究所：「研究炉利用ハンドブック」p.88 (1995).

表タイトル

- 表 - 1 原材料の性状
- 表 - 2 モノマーを1モルとしたときのモル配合比率
- 表 - 3 紫外線照射実験結果
- 表 - 4 200 までの重量減少率測定結果
- 表 - 5 150 でのガス発生量
- 表 - 6 2段階硬化法による紫外線硬化手法
- 表 - 7 組成分析結果 (重量%)
- 表 - 8 N,N-ジメチルアニリンの硬化促進効果確認実験
- 表 - 9 ラウリルアクリレート/ラウリルパーオキシド/多官能モノマー/N,N-ジメチルアニリン混合系の常温 (約 25) での変化
- 表 - 10 ステアリルアクリレート/ラウリルパーオキシド/多官能モノマー/N,N-ジメチルアニリン混合系の変化
- 表 - 11 ステアリルアクリレートまたはステアリルメタクリレートに過酸化ベンゾイルパーオキシドを加えた系の 100 での変化
- 表 - 12 上下方向密度変化測定結果
- 表 - 13 硬化体上下方向相対密度分布測定結果
- 表 - 14 ステアリルメタクリレートオリゴマー/過酸化トリメチロールプロパントリメタクリレート/過酸化系の 55 における経時変化
- 表 - 15 ステアリルメタクリレートオリゴマー/過酸化/架橋材トリメチロールプロパントリメタクリレート系の経時変化
- 表 - 16 ステアリルメタクリレートオリゴマー/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ラウロイルパーオキシド/硬化促進剤 N,N-ジメチルアニリン系の 55 での硬化状況
- 表 - 17 硬化促進剤 N,N-ジメチルアニリンと過酸化物のモル比の変化に伴う硬化率の測定結果
- 表 - 18 高性能遮蔽材の原材料最適配合表
- 表 - 19 熱硬化物の樹脂の硬化率測定結果
- 表 - 20 温度変化に伴う密度の測定結果
- 表 - 21 温度依存発生ガス成分分析結果
- 表 - 22 組成成分の分析値と計算値の比較
- 表 - 23 水分分析結果
- 表 - 24 計算に使用した元素組成と原子個数密度 (個数/cm³)
- 表 - 25 JRR-4での照射条件
- 表 - 26 原子炉照射及び未照射試料の発生ガス分析
- 表 - 27 鉛不純物分析結果 (単位 mg/kg)

表 - 1 原材料の性状

分類	材料名	分子式	分子量	比重	水素密度 ^{*)}
樹脂材料 (モノマー)	ラウリアクリレート	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240	0.87	6.10
	ステアリアクリレート	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	0.86	6.36
	ステアリルメタクリレート	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	324	0.86	6.43
重金属及び 中性子吸収材	鉛	Pb	207.2	11.34	-
	硝酸鉛	PbO ₆ N ₂	331.2	4.53	-
	硼酸	H ₃ BO ₃	61.8	1.51	4.42
光開始剤	メチルベンゾイルフェノン	C ₉ H ₈ O ₃	164.2	1.16	3.40
	ベンゾフェノン	C ₁₃ H ₁₀ O	182	1.11	3.68

*) 単位：×10²² 個/cm³

表 - 2 モノマーを1モルとしたときのモル配合比率

試料 番号	樹脂材料 (モノマー) ^{*)}			重金属		中性子 吸収材	水素原子 個数密度 (×10 ²² /cm ³)
	LA	SA	SMA	鉛	硝酸鉛	硼酸	
	1			2.31		0.138	5.21
	1			2.41		0.74	5.13
	1			2.57		1.65	5.03
	1			3.25		6.10	4.76
	1				2.28	0.0189	3.81
	1				2.42	1.04	3.78
	1				2.64	1.36	3.73
	1				4.32	10.0	3.06
		1		3.15		0.186	5.46
		1		3.29		1.0	5.36
		1		3.50		2.22	5.24
		1		4.52		8.26	4.87
		1			3.11	0.0256	3.99
		1			3.29	1.40	3.94
		1			3.59	3.19	3.87
		1			5.29	13.55	3.69
			1	3.29		0.194	5.50
			1	3.43		1.04	5.40
			1	3.65		2.32	5.27
			1	4.70		8.60	4.89

*) LA：ラウリアクリレート、SA：ステアリアクリレート、SMA：ステアリルメタクリレート

表 - 3 紫外線照射実験結果

試料番号	溶液状態の観察結果	硬化物性状	
		色・性状	硬化率(%)
*)	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色ゲル状	96.6
*)	5分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色ゲル状	79.1
	5分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色ゲル状	66.5
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色ゲル状	48.7
*)	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	淡黄色ゲル状	96.9
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	淡黄色ゲル状	75.2
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	淡黄色ゲル状	71.5
	粉末がしめっている程度。分離しない	白色ゲル状	47.0
*)	5分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色硬化物	97.0
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色硬化物	93.3
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色硬化物	85.0
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色硬化物	36.8
*)	1分以内に硝酸鉛・硼酸が沈殿し分離	淡黄色硬化物	96.1
	1分以内に硝酸鉛・硼酸が沈殿し分離	淡黄色硬化物	84.8
	1分以内に硝酸鉛・硼酸が沈殿し分離	淡黄色硬化物	81.6
	粉末がシャーベット状。分離しない	淡黄色硬化物	47.5
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色硬化物	93.7
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色硬化物	86.1
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色硬化物	75.5
	1分以内に鉛・硼酸が沈殿し分離	黒色硬化物	54.1

*)比較的性状のよい硬化体を得られた試料。

表 - 4 200 までの重量減少率測定結果

試料番号	重量減少率 (%)
	2.5
	12
	1.1
	1.2
	0.53

表 - 5 150 でのガス発生量

試料番号	発生量 (mmol/g)
	2.4
	1.3
	2.0
	0.34
	0.53

表 - 6 2段階硬化法による紫外線硬化手法

ステップ 1	紫外線(UV)照射(10秒間)と攪拌を繰り返す。 照射時間は合計230秒。
ステップ 2	130 真空乾燥器中で5分間真空脱泡。
ステップ 3	1層目0.5mm、2~13層目0.75mm、14層0.5mm、15層 0.25mmの厚みで、各層ごとにそれぞれ塗布し130 で 2分間脱泡した後、UV射を5分間行う。
ステップ 4	130 で10分間加熱した後、5分間常温プレスを行い、 厚さ約10mmとする。

表 - 7 組成分析結果 (重量%)

	C	H	O	Pb	B	合計
測定値	20.8	3.41	4.43	67.2	0.11	95.9
計算値	26.4	4.07	4.40	64.9	0.20	100.0

表 - 8 N,N-ジメチルアニリンの硬化促進効果確認実験

過酸化物	混合直後		混合後30分以降	
	粘度変化	着色	粘稠化	着色
メチルエチルケトンパーオキシド	無し	黄色	無し	無し
ラウロイルパーオキシド [*])	無し	無し	有り	褐色
ベンゾイルトパーオキシド [*])	有り	濃い褐色	有り	濃い褐色
ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイト [*])	有り	褐色	有り	褐色
1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	無し	無し	無し	無し

*) N,N-ジメチルアニリンの硬化促進効果が認められた過酸化物

表 - 9 ラウリルアクリレート/ラウリルパーオキシド/多官能モノマー /N,N-ジメチルアニリン混合系の常温(約25℃)での変化

多官能モノマー	経過時間	状態
トリメタクリル酸トリメチロールプロパン [*])	8分	白濁
	10分	硬化、褐色
ジメタクリル酸エチレングリコール	20分	白濁、60℃程に発熱
	1.5時間	硬化、褐色
メタクリル酸アリル	15分	粘度がやや上昇
	30分	かなり粘稠化
	1.5時間	硬化、褐色
55%ジビニルベンゼン・異性体混合物	2時間	2層に分離、下半分がゲル状
	数日	硬化、褐色

*) 硬化時間の観点から最も効果的な多官能モノマーと考えられる。

表 - 10 ステアリルアクリレート/ラウリルパーオキシド /官能モノマー /N,N-ジメチルアニリン混合系の変化

多官能モノマー	経過時間	状態
トリメタクリル酸トリメチロールプロパン [*])	10分	下半分が白濁ゲル化
	15分	全体がゲル化
	25分	硬化、褐色
ジメタクリル酸エチレングリコール	10分	粘度変化無し、無色
	20分	硬化、褐色
メタクリル酸アリル	20分	下から約9割がゲル化
	1.7時間	硬化、褐色
55%ジビニルベンゼン・異性体混合物	45分	ゲル化
	1.7時間	硬化、褐色

*) 硬化時間の観点から最も効果的な多官能モノマーと考えられる。

表 - 1 1 ステアリルアクリレートまたはステアリルメタクリレートに過酸化物ベンゾイルパーオキシドを加えた系の 100 での変化

過酸化物の割合 (%)	ステアリルアクリレート		ステアリルメタクリレート [*])	
	経過時間	状態	経過時間	状態
5		-	約2分 約3分 3.5分	粘度向上 気泡が数滴出現 反応が激しくなる
2	2.5分	気泡が出現、粘度向上	約3.5分 約5分	粘度向上 さらに粘度向上、気泡は発生せず
1	約3.5分	気泡が多数発生、粘度向上	約5分 約7分	粘度向上 さらに粘度向上、気泡は発生せず
0.5	約20分	他の場合と同程度に粘度向上、気泡は5個ほど発生	約20分	他の場合と同程度に粘度向上、気泡は発生せず

*) 本表の結果からステアリルメタクリレートの方が反応がゆるやかで制御しやすいことがわかる。過酸化物の割合は、実験室規模の場合、0.5%程度でよい。ただし、工場規模では蓄熱が大きくなるので、0.5%より多少減らす必要性がでる可能性がある。

表 - 1 2 上下方向密度変化測定結果

	下部5～15mmの密度(g/cm ³)	上部5～15mmの密度(g/cm ³)	密度比 (下部 / 上部)
実験室規模で作成した試料	2.51	2.24	1.12
実際的な規模で作成した試料	2.60	2.17	1.20

表 - 1 3 硬化体上下方向相対密度分布測定結果

DMA ¹⁾ 混合後 経過 時間(分)	領域番号 ²⁾				
33	1.00	-	-	-	1.06 ³⁾
43	1.00	0.98	1.00	1.01	1.00
53	1.00	0.98	0.99	0.98	0.96
63	1.00	0.98	0.96	0.97	0.95

- 1) 硬化促進剤 N,N-ジメチルアニリン
- 2) 厚さ 6.2 cm の試料の上端、下端各 5 mm の厚さの部分を除いた残りをほぼ 1 cm 間隔で 5 分割した。上端側から領域と名付ける。
- 3) 領域 の密度に対する密度比

表 - 1 4 ステアリルメタクリレートオリゴマー / 過酸化剤 / トリメチロールプロパントリメタクリレート / 過酸化剤系の 55 における経時変化

過酸化剤	経過時間 (時間)	状態変化の様相
なし	130 299	変化無し。粘稠な液体で存在 硬化。表面は以下の 3 種と同様べとつく
ベンゾイルパーオキサイド	60 108 130 154 299	過酸化剤は溶解。粘度向上 粘度さらに向上 粘稠な液体の上部がリング状に硬化 全体が硬化 154時間後と変化無し
ラウロイルパーオキサイド	60 108 130 154 299	過酸化剤は溶解。粘度向上 粘度さらに向上。ゲル化における硬化収縮のため容器が変形 樹脂の下半分が硬化、上部は粘稠な液体 表面の 1 mm 程度を除き、硬化。硬化時の体積変化のため、表面に亀裂がはいる 154時間後と変化無し
ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネイト	60 108 130 299	過酸化剤の溶け残り有り。粘度向上。粘度は上記 3 種のどれよりも高い 粘度さらに向上。 ほぼ硬化。上層はべとつく 130時間後と変化無し

表 - 15 ステアリルメタクリレートオリゴマー/過酸化剤/架橋材
トリメチロールプロパントリメタクリレート系の経時変化

架橋材の 配合量	経過時間 (分)	状態変化の様相
10%	2	液温53 。容器の底が白っぽくなる
	4	液温73 。容器の周辺も白っぽくなる
	8	最高温度98 となる
	10	表面はべとつくが、内部は淡黄色を帯び、透明性は低い 硬化物となる
	自然放冷	白い固体となる
5%	2	液温55 。容器周辺部が硬化し始める
	5	容器周辺部が白っぽくなる
	9.5	最高温度97 となる
	11	表面はべとつくが、内部は淡黄色を帯びた硬化物となる。 10%添加に比べ透明度があり。内部は寒天状
	自然放冷	白い固体となる
1%	2	粘度が向上
	11.5	最高温度90.5 となる
	15	液温は88.5
	16	棒温度計がまだ液内で動かせるが、樹脂は固着している ようである。透明な寒天状の硬化物。

表 - 16 ステアリルメタクリレートオリゴマー/トリメチロールプロパントリメタクリレート
/ラウロイルパーオキサイド/硬化促進剤 N,N-ジメチルアニリン系の 55 での硬化状況

硬化促進剤 (重量%)	硬化促進剤/過酸化剤 (モル比)	最高温度 ()	到達時間 (分)	硬化状況
0.9	3	74	38	硬化
0.3	1	76	51	硬化
0.2	0.66	81	61	硬化
0.1	0.33	88.5	71	硬化

表 - 1 7 硬化促進剤 N,N-ジメチルアニリンと過酸化物のモル比の変化に伴う硬化率の測定結果

促進剤/過酸化物 (モル比)	採取量 (g)	可溶分/樹脂量 (重量%)	硬化率(重 量%)	樹脂表面のべ とつきの程度
3	0.7598	1.9	98.1	1 (最大)
1	0.7289	1.8	98.2	2
0.66	0.7399	1.7	98.3	3
0.33	0.7470	1.6	98.4	4 (最小)

表 - 1 8 高性能遮蔽材の原材料最適配合表

	樹脂	遮蔽材		硬化剤		架橋剤	硬化促進剤
		硼酸	鉛	ベンゾイルパー オキサイド	ラコイルパ ーオキサイド		
化学名	ステアリルメ タクリレート	硼酸	鉛	ベンゾイルパー オキサイド	ラコイルパ ーオキサイド	トリメチロールポ ン トリメタクリレート	N,N-ジメチルア ニリン
モル数	1	0.194	3.3	0.0056	0.0085	0.030	0.0084
重量%	32.2	1.14	65.0	0.26	0.33	0.97	0.10

表 - 19 熱硬化物の樹脂の硬化率測定結果

試料	採取料(g)	樹脂配合量 (重量%)	可溶分/樹脂量 (重量%)	硬化率 (重量%)
熱硬化物	1.676	34.77	3.26	96.74

表 - 20 温度変化に伴う密度の測定結果

	密度 (g/cm ³)			
	室温	60	100	150
試料 1	2.34	2.32	2.34	2.33
試料 2	2.41	2.37	2.37	2.35

表 - 21 温度依存発生ガス成分分析結果

発生ガス	温度依存性
水	昇温と同時に徐々に発生、 95 からさらに発生
脂肪族系炭化水素	約125 から発生
不明成分 [*])	約160 から発生
フタル酸ブチル	約165 から発生
メタクリル酸エステル	約165 から発生

^{*}) 質量と電荷の比が 61 の分子と脂肪族炭化水素。
同定するにはさらに詳細な分析が必要

表 - 2 2 組成成分の分析値と計算値の比較

	温度	組成 (重量%)					
		C	H	N	Pb	B	O
測定値	室温	31.2	5.11	0.3	64.5	0.18	-1.0 [*])
	100	28.1	4.57	0.3	64.4	0.18	2.8 [*])
配合量から求めた計算値		27.0	4.31	0.01	64.1	0.20	4.4

*) 100 から C , H , Pb , B の値の和を引いた値

表 - 2 3 水分分析結果

条件	水分量 (重量%) [*])
室温放置	0.500
100 - 1 時間放置	0.511

*) 二つの試料の平均値

表 - 2 4 計算に使用した元素組成と原子個数密度 (個数 / cm³)

元素名	HP(Pb) ¹⁾	HP(Fe) ²⁾	HP(UV) ³⁾	PE(L) ⁴⁾	PE(H) ⁵⁾	CONC ⁶⁾
C	3.15+22 ⁷⁾	3.15+22	1.67+22	3.95+22	4.08+22	
H	6.04+22	6.04+22	5.02+22	7.90+22	8.16+22	7.14+21
O	3.88+21	3.88+21	2.26+22			3.90+22
Pb	4.51+21		3.40+21			
B	2.66+20	2.66+20	5.33+21			
N	1.15+19	1.15+19				
Fe		1.16+22				1.15+21
Si						1.18+22
Ca						3.27+21
Al						3.09+21
Na						1.10+21
Mg						1.14+21
K						4.50+20
Ti						2.40+20
S						5.00+19
密度(g/cm ³)	2.39	1.81	2.31	0.92	0.95	2.20

- 1) 重金属として鉛を混合した熱硬化体
- 2) 鉛の代わりに鉄を混合した熱硬化体
- 3) 重金属として鉛を混合した紫外線硬化体
- 4) 低密度ポリエチレン
- 5) 高密度ポリエチレン
- 6) 普通コンクリート
- 7) 原子個数密度、 3.15×10^{22} と読む

表 - 2 5 J R R - 4での照射条件

	照射時間 (sec)	f (/cm ²)	th (/cm ²)	線量 (Gy)
	100	9.6×10^{13}	1.5×10^{15}	1.9×10^4
	440	4.2×10^{14}	6.6×10^{15}	8.6×10^4
	1320	1.3×10^{15}	2.0×10^{16}	2.6×10^5

表 - 2 6 原子炉照射及び未照射試料の発生ガス分析

試料照射条件	200 での 相対重量減少 ($\frac{\text{照射試料}}{\text{未照射試料}}$)	発生ガス成分	温度依存性
未照射	1.0	水	・昇温と同時に徐々に発生 ・約120 で発生量最大
		脂肪族系炭化水素	・約130 から発生
		不明成分 [*])	・約180 から発生
		メタクリル酸エステル	・約190 から発生
		酢酸エステル	・約195 から発生
照射時間100秒 f= 9.6×10^{13} /cm ² th= 1.5×10^{15} /cm ² = 1.9×10^4 Gy	1.28	水	・昇温と同時に徐々に発生 ・約120 で発生量最大
		脂肪族系炭化水素	・約105 から発生
		不明成分 [*])	・約160 から発生
		メタクリル酸エステル	・約175 から発生
		酢酸エステル	・約170 から発生
照射時間440秒 f= 4.2×10^{14} /cm ² th= 6.6×10^{15} /cm ² = 8.6×10^4 Gy	1.26	水	・昇温と同時に徐々に発生 ・約120 で発生量最大
		脂肪族系炭化水素	・約115 から発生
		不明成分 [*])	・約160 から発生
		メタクリル酸エステル	・約180 から発生
		酢酸エステル	・約180 から発生

*) 質量と電荷の比が 61 の分子と脂肪族炭化水素。

表 - 27 鉛不純物分析結果 (単位 mg/kg)

元素	試薬1級品	ガスアトマイズ粉	スタンプ粉	検出限界
Co		0.2	0.2	0.1
Ni	0.2			0.2
Cu	10	0.3	1	0.2
As	0.8			0.1
Br		20	10	8
Cd	0.7			0.1
In	2			0.1
Sn	500	1	10	0.2
Sb	60	0.7		0.1
Ba	1	0.1		0.1
Tl	200	200	200	0.1
Bi	60	3	2	0.4

図説明文リスト

- 図 - 1 紫外線硬化法による遮蔽材の作成工程。図中 R・ はフリージカル、M はモノマー、P はポリマーを意味し、添字 n 及び m はモノマー等が n または m 個結合していることを意味する。
- 図 - 2 硬化率測定手順
- 図 - 3 熱重量 / 示差熱分析 (TG/DTA) 法で測定した温度変化に伴う遮蔽材の発熱量と重量減少
- 図 - 4 熱硬化法による遮蔽体の作成工程
- 図 - 5 実験体系概念図
- 図 - 6 バブルディテクター寸法図
- 図 - 7 MCNP による計算値と実験値の比較
- 図 - 8 熱硬化法により作成した遮蔽材の遮蔽特性
- 図 - 9 各種遮蔽材の中性子遮蔽特性の比較
- 図 - 10 各種遮蔽材の一次、二次ガンマ線及び中性子を含めた遮蔽特性の比較。線源は核分裂線源である。
- 図 - 11 遮蔽材の鉛成分中の不純物が放射化に及ぼす影響

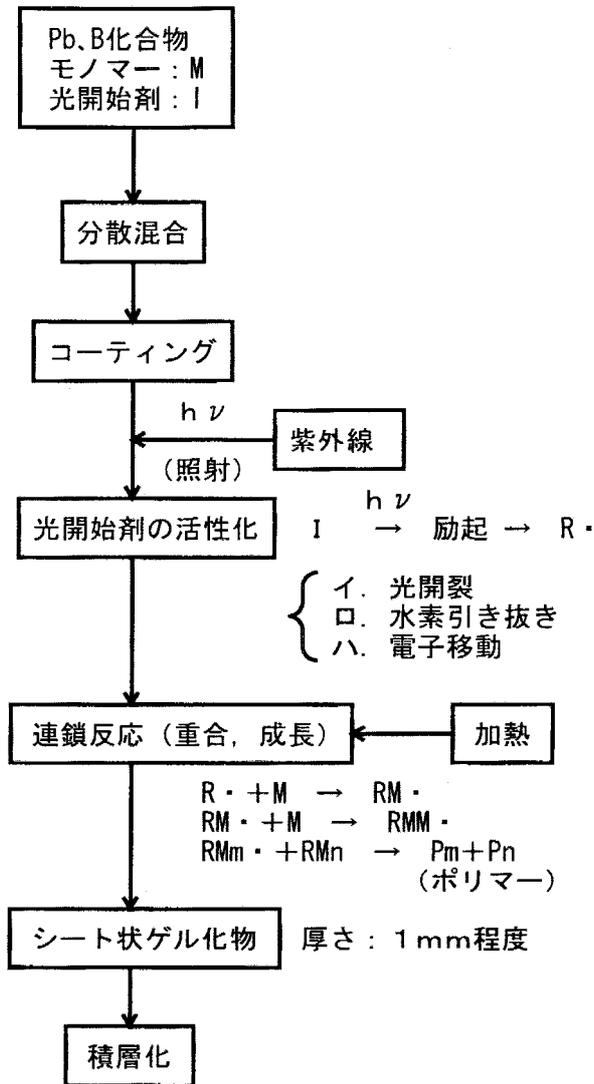


図 - 1 紫外線硬化法による遮蔽材の作成工程。図中 R・はフリージカル、M はモノマー、P はポリマーを意味し、添字 n 及び m はモノマー等が n または m 個結合していることを意味する。

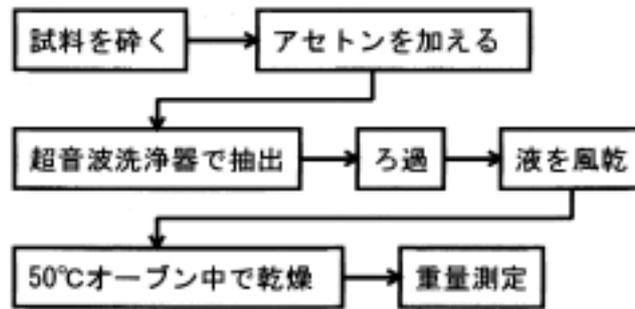


図 - 2 硬化率測定手順

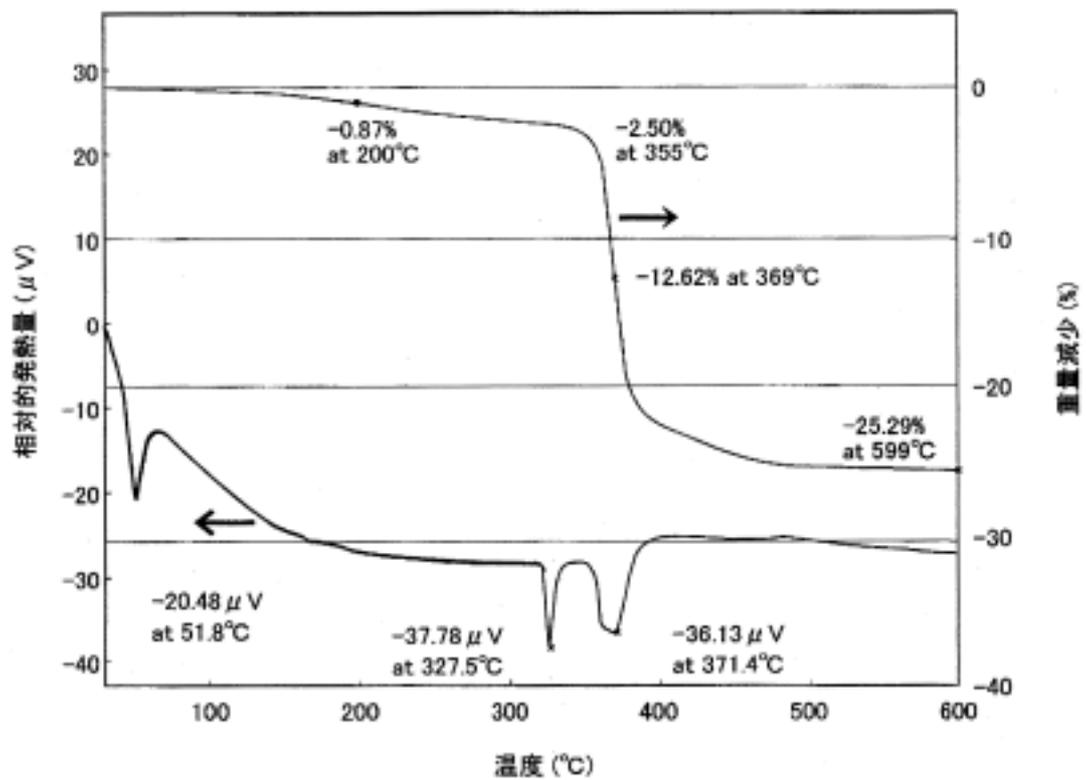


図 - 3 熱重量 / 示差熱分析 (TG/DTA) 法で測定した温度変化に伴う遮蔽材の発熱量と重量減少

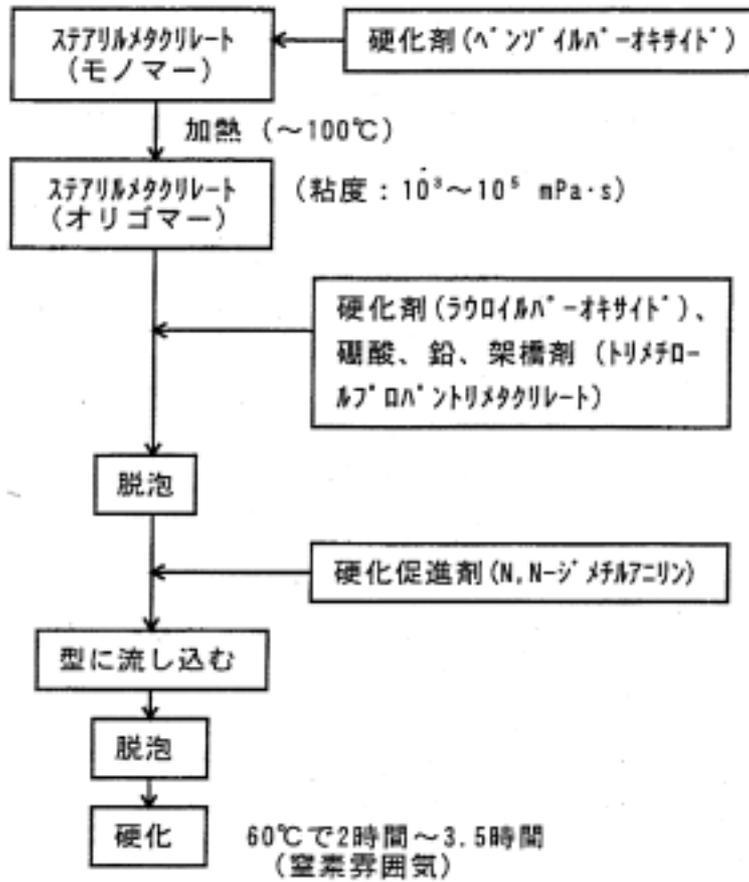


図 - 4 熱硬化法による遮蔽体の作成工程

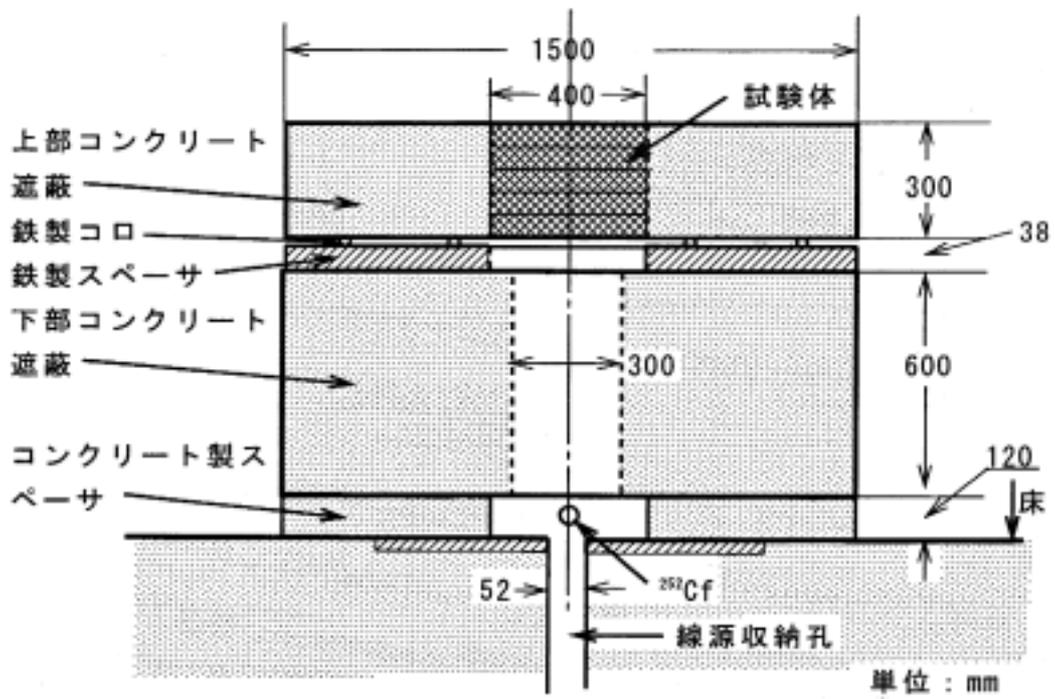


図 - 5 実験体系概念図

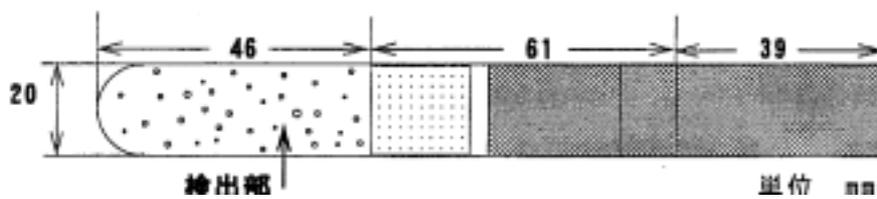


図 - 6 バブルディテクター寸法図

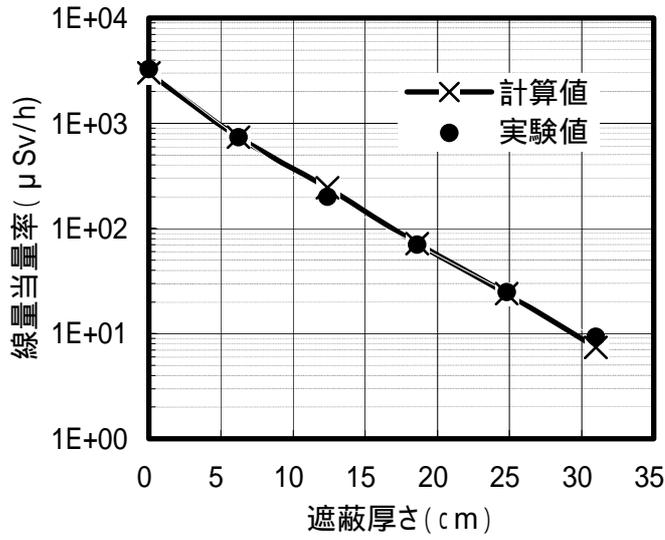


図 - 7 MCNP による計算値と実験値の比較

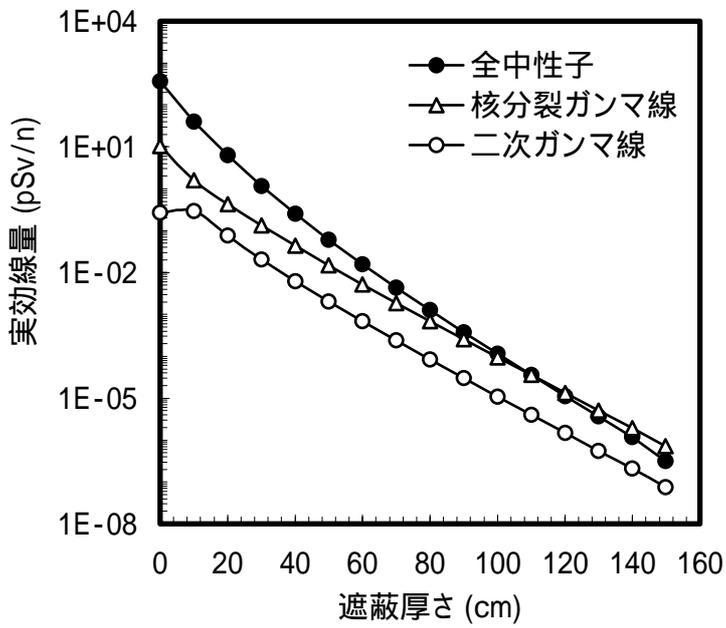


図 - 8 熱硬化法により作成した遮蔽材の遮蔽特性

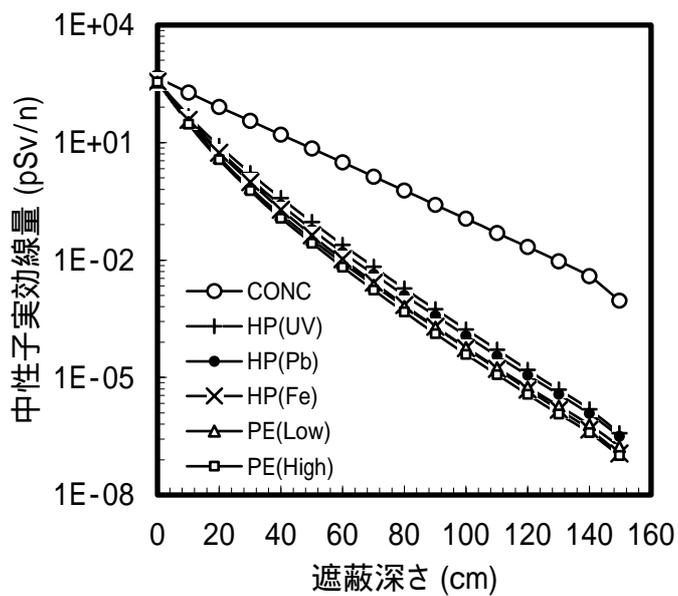


図 - 9 各種遮蔽材の中性子遮蔽特性の比較

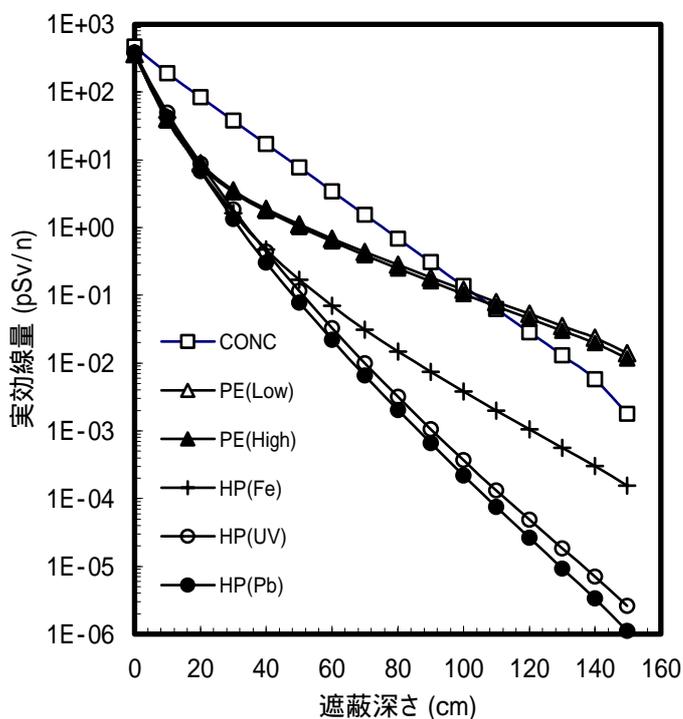


図 - 10 各種遮蔽材の一次、二次ガンマ線及び中性子を含めた遮蔽特性の比較。線源は核分裂線源である。

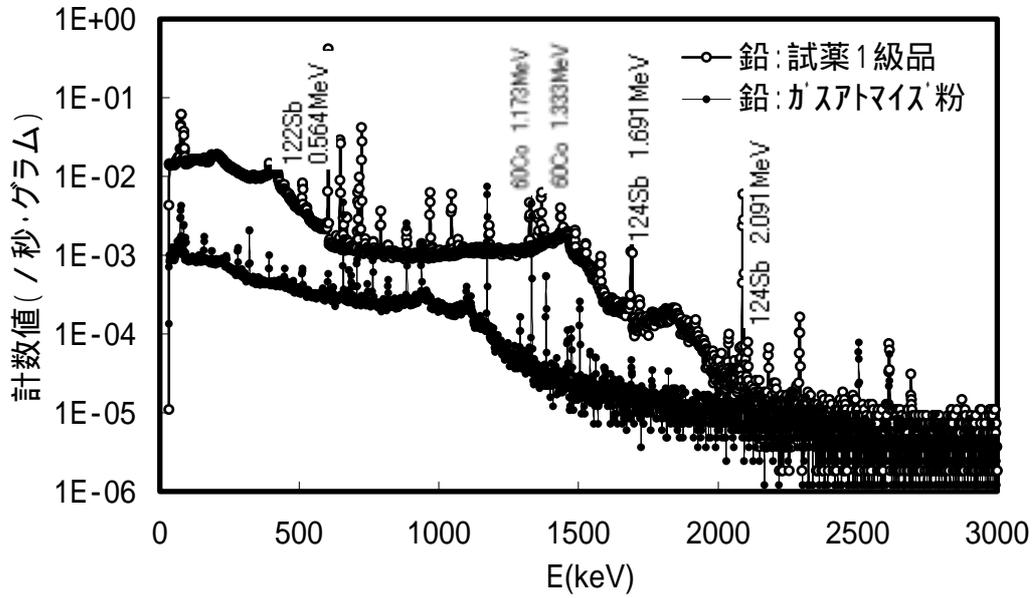


図 - 1 1 遮蔽材の鉛成分中の不純物が放射化に及ぼす影響