

53 熱硬化法による高性能遮蔽材の開発

環境・エネルギー研究領域

東海原子力研究グループ

(核)カテナリサーチ

* 三浦 俊正、平尾 好弘

林 隆行

1. まえがき

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した⁽¹⁾。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。そこで今回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。

2. 熱硬化法の可能性の検討

本遮蔽材の遮蔽原理は次の通りである。高エネルギー中性子は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主に熱中性子吸収材により吸収する。これにより吸収材以外の物質の中性子吸収により発生する二次ガンマ線は抑えられる。また、吸収材以外の物質から発生した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。このような原理を働かせるように、遮蔽材の原材料と

しては高含水素物質、重金属及び熱中性子吸収材を含める。今回の研究においても、これらの原材料は紫外線硬化法の場合と同様のものを選んだ。すなわち高含水素物質としては紫外線硬化用に使われているモノマー⁽²⁾から選択した。できるだけ高い含水素物質を選択した結果、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低価格な鉛(粉)を選択した。熱中性子吸収材としては硼酸を選んだ。これらの材料から硬化物を得るためモノマーの熱硬化の可能性を以下のように検討した。まず、熱硬化剤として過氧化物(パーオキサイド、以下POと略記する)を加えることによる熱硬化の様相を調べた。PO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PO(以下KP)、ラウロイルPO(以下LP)、ベンゾイルPO(以下BP)、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペロキシジカーボネイト(以下PC)、1,1-ビス(*t*-ブチルペロキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(以下PK)を選定した。モノマーとしては熱硬化の可能性を調べる段階では、とりあえず、これまでの研究で性状が比較的良好にわかっているラウリルアクリレート(以下LA)を選択した。まず、LA-PO系の硬化可能性を見るため、LAに各種POを1重量%添加し、温度を変えて、粘度の変化を見た。その結果常温では変化は見られなかったが、かなりの高温にすると(例えば200℃)検討した全ての系で粘度上昇やゲル化が起こりPOが機能していることがわかった。常温硬化させるためLAに各種PO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(以下

DMA)をPOの半量添加したところ、KPとPK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LPの系が最も高粘度になった。しかし、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、種々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。POとしては上記の検討で最も粘度が高くなったLPを用いた。LAにLP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DMAを約10%を添加したところ全ての系で硬化物が得られた。このようにLAに多官能モノマーを加え、LPとDMA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（SA）及びステアリルメタクリレート（SMA）に換えて同様の実験を行った。ただし、配合の仕方及び配合後の環境（温度）は少し変えた。SAの場合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、LAの場合と同様であった。SA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LA系に比較してSA系の方が全体に遅かった。SMA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。SMA系がLA系、SA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①SA-LP-メタクリル酸アリル-DMA②SA-LP-トリメタクリル酸トリメチロールプロパン-DMA③SA-BP-トリメタクリル酸トリメチロールプロパン-DMAの3種類のSA系で行った。50℃～60℃でSAを融解し、PO及び多官能モノマーを加え、硼酸をSAに対して約3重量%、鉛を同じく約20

0重量%配合してよく攪拌した。攪拌しながらDMAをすばやく添加した。鉛粉は試薬1級品を用いた。①、②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③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。

以上の実験的検討からSA系で硬化触媒としてBPとDMA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かとなった。

3. 鉛の分散均一化手法の検討

SA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PO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。まず、SAとSMAに過氧化物BPまたはLPを加え、その反応と粘度向上の様相を見た。その結果SMAに比べてSA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。また、またLPよりBPの方が粘度向上効果が高かった。それ故、モノマーとしてSMAを、POとしてBPを選択した。BPの配合量の検討を行うため、その添加量を変化させ粘度向上の様相を調べた結果、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かとなった。樹脂量との関係では、100gスケール（使用容器において溶液深さ約3cm）では樹脂温度が約100℃で加熱を止めて水槽で水冷すれば、適切な粘度（数千～1万mPa・s）の樹脂液が作成可能であった。500gスケール（同溶液深さ約6cm）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。実際の工程を考えると、さらに急激な放冷方法を使用すれば冷却効率がさらに悪くなる500g以上のスケールでも制御できると考えられる。温水

／冷水の切り替えが可能なジャケットを備えた反応釜の使用が最も望ましい。その他急激な放冷方法として、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冷する方法もある。別法としてPOの量を少なくし加熱温度を下げる方法や、反応が穏やかなLPを使用する方法も考えられる。

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、実験室規模で注意深く作成した場合、直径10cm、厚さ7.7cmの試料では下から1cmと上から1cmでの密度比は1.12であった。また、実際の規模で製作した場合、直径40cm、厚さ6.2cmの試料では下から1cmと上から1cmでの密度比は1.20となった。このようにこの方法の有効性の程度が明らかとなった。さらなる均一性が必要な場合は、①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、②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。現在①については実験的検討を実施中である。

4. 実用的熱硬化手法の開発

硬化物作成の前段階として準備したSMAオリゴマーを硬化させるための触媒として適しているPOを選ぶためBP、LP、PCの反応性を調べた。反応を見やすくするため、多官能モノマーも加えた。架橋剤としての多官能モノマーは検討の結果メタクリレート系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（以下TMPTM）を用いることにした。SMAオリゴマーにTMPTMを3%加え、さらにPOを樹脂に対して約0.5%加えた。この結果PCは他の2種と比べて溶解性が悪く、また粘度上昇も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2種の場合はPCよりは緩やかな粘度上昇があった。TMPTM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。SMAオリゴマーにBPを0.5%加えて55℃オープン中で溶

解させTMPTMを1～10%配合したものをいくつか作成した。真空乾燥器中で真空脱泡を行い、100℃ウォーターバス上で保持したところ、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。なお、TMPTM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TMPTMは1%以上配合する必要がある。

硬化促進剤に関してはSMAオリゴマー／TMPTM-LP／DMA系でLPを1に対して、3, 1, 0.67, 0.33のモル比になるようにDMAを加えて加熱し、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。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、DMA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DMA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。また、SMAオリゴマーの融点が30℃台であるので、溶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60℃が必要である。LP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

表 1 原材料の配合比率

原材料	SMA	BP	LP	TMPTM	硼酸	Pb	DMA
式量	338	242	398	338	618	207	121
モル数	1.0	0.0056	0.0085	0.030	0.194	329	0.0084
重量%	33.1	0.26	0.33	1.0	1.13	64.1	0.10

上の検討の結果、原材料の最適な配合は表1のようになった。

5. 遮蔽材作成の実際的な方法

具体的な作成方法は以下①～④に示す通りである。①溶融したSMAに過氧化物BPを加え、SMA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(約1,000～10,000mPa・s)にする。②SMAオリゴマーに過氧化物LPを60℃にて溶解し、TMPTM、硼酸粉、鉛粉を配合後、脱泡する。③促進剤としてDMAを配合後、型に流し込み、脱泡する。④雰囲気を窒素置換した後、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)SMAオリゴマー作成の工程では、作成したSMA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、ある程度高粘度のものを作成しておき、SMAで希釈して粘度調整して使用すれば同一の性質のSMAオリゴマーが作成でき、粘度調整が可能であることを確認した。すなわち、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SMA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、両者の結果は一致した。(2)粘度調整のためにオリゴマーにSMA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。この原因については、モノマー原料には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250ppm入れられており、この影響であると考えられる。逆にこの現象を利用すれば、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などに、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。(3)SMA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。よ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。

6. 遮蔽材の物性

熱硬化法によるモノマーの硬化率はアセトン抽出による硬化率測定法により求めたところ97%であった。すなわち、モノマーレベルで残存しているSMAはほとんど残っていなかった。密度は室温、60、100、及び150℃において電子天秤及び空気比較式比重計により測定した。硬化物は約9%の硬化収縮を示し、測定値は2.35(理論密度2.15)であった。温度に伴う密度変化は1%以下であった。また、水平方向に関しては密度のばらつきは1%以下と小さく、サンプリング箇所による鉛粉の分散が均一であることを示した。室温放置したものと、100℃で1時間放置したものについて元素分布を電子顕微鏡で調べたが、これら2つの試料では特に鉛粉の分散性に差異は認められなかった。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、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。しかしながらこの量は少なく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1.4%であったので、それに比べ熱硬化物は一桁程度少なく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。また、組成分析を行ったが組成には温度を変化させても特に変化は見られなかった。炭素、水素の分析に関しては試料量が少ないためサンプリング箇所によるばらつきがあると考えられるので分析法の改善を検討する必要がある。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1の配合で作成した遮蔽材は組成分析を行い理論値との比較を行った。その結果、特に測定の難しい水素、酸素を除けば実験値と計算値はよく一致した。水素の場合は実験値が高めにでたが、理論値は十分信頼できると考えられる。

以上熱硬化法による遮蔽材に関する物性測定から以下①～⑤の結論を得た。①硬化率測定から、

原料樹脂は十分よく重合している。②150℃まで密度の変化はほぼない。③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。④組成成分分析では、100℃まで組成の変化はない。⑤発生ガス分析と熱重量分析から耐熱性は150℃までである。このように本熱硬化品は、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。なお、硬化時に鉛直上面になっていたところと下面になっていたところでは、鉛粉の分散状態に粗密が認められた。この点について今後硬化方法を工夫し改善を図る。

7. 遮蔽材の対放射線性

表1の配合で作成した高性能遮蔽体に対して遮蔽計算を Sn 計算法による ANISN コードで行った。遮蔽体の元素組成密度を表2示す。放射線源は原子力施設において最も重要である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核分裂当たりそれぞ

表 2 高性能遮蔽材の元素組成

元素名	原子数密度
水素	6.04×10^{22}
硼素	2.66×10^{20}
炭素	3.15×10^{22}
酸素	3.88×10^{21}
鉛	4.51×10^{21}
窒素	1.15×10^{19}

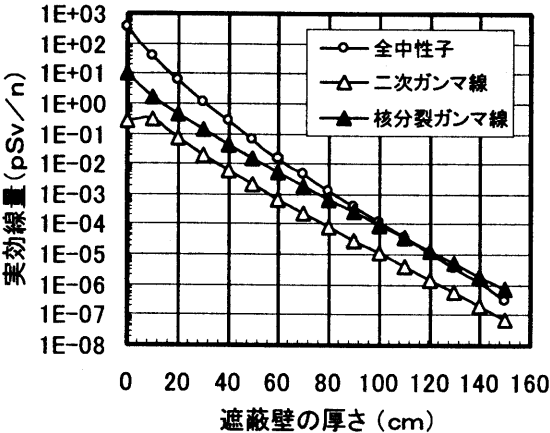


図 1 高性能遮蔽材の遮蔽特性

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⁽³⁾で表現し、ガンマ線スペクトルは $14\exp(-1.1E)$ とした。計算に使用した核定数ファイルは VITAMINE-B6 である。計算において角度分点数は S128、ルジャンドル展開項は P3 でうち切った。図1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、また図2にそれらの合計の線量分布を普通コンクリートの場合と比較して示す。図1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。また、図2の結果から例えばコンクリート壁 100cm と同じ遮蔽効果が約 46cm の高性能遮蔽材で得られることがわかる。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上の厚さで得られるようなものである。

耐放射線性に関しては日本原子力研究所 J R R - 4 原子炉で速中性子フルエンスで 1.2×10^{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。照射による詳細な物性変化については現在測定中である。

放射化については速中性子 4.2×10^{14} 個/cm²、熱中性子 6.6×10^{15} 個/cm² で照射し、照射後 14 日目にゲルマニウム検出器で残留放射能を測定した。その結果、放射能は 4.4Bq/g 以下であり、極低放射化性が確認された。法令によれば規制対象

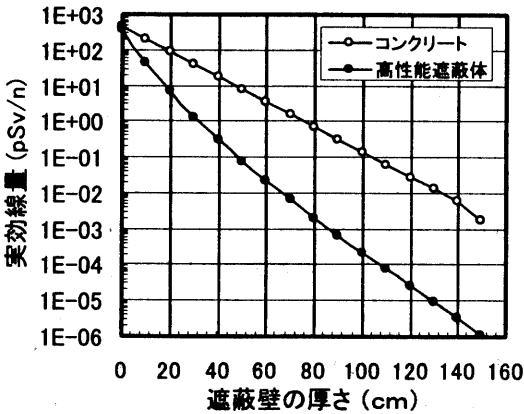


図 2 高性能遮蔽材と普通コンクリートの遮蔽性能の比較

となる放射性同位元素の濃度は 74Bq/g である。上記照射量は本遮蔽材の耐放射線性からほぼ使用期間に受容できる最大中性子フルエンス（樹脂系の遮蔽材では多くても 10^{15} 個/cm² 程度）に近い値である。従って、その範囲の利用であれば放射能を考慮する必要はない。

8. 遮蔽材の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、ブラベンダー、らいかい機、攪拌スクルー、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用いたり、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、また棒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ない。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。⁽³⁾

9. 結 言

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、実用的な遮蔽物質の中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極低放射化性を有する高性能遮蔽材を開発した。今後は実的な利用方法やその利用を待つて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、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) 三浦俊正，他：船舶技術研究所報告 第36巻 第3号（1999）。
- (2) 加藤 清視：「紫外線硬化システム」(株)総合技術センター（1989）。
- (3) 日本原子力学会：「中性子遮蔽設計ハンドブック」（1993）。