

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-255081
(P2003-255081A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)	
G 2 1 F	1/10	G 2 1 F	1/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/08	C 0 8 K	3/08	
	3/38		3/38	
C 0 8 L	33/06	C 0 8 L	33/06	
	101/00		101/00	

審査請求 有 請求項の数47 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-57410 (P2002-57410)

(22) 出願日 平成14年3月4日 (2002.3.4)

(71) 出願人 501204525

独立行政法人海上技術安全研究所
東京都三鷹市新川6丁目38番1号

(71) 出願人 502078882

株式会社カネカテクノロジー
兵庫県神戸市兵庫区大開通1丁目1番1号

(72) 発明者 三浦 俊正

茨城県那珂郡東海村白方2番4号 日本原子力研究所構内 独立行政法人海上技術安全研究所東海支所内

(74) 代理人 100100413

弁理士 渡部 温

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線遮蔽材組成物

(57) 【要約】

【課題】 中性子線，およびガンマ線を高いレベルで遮蔽でき、かつ低放射化性を有し、耐熱性に優れ、熱中性子吸収材および重金属の分散性も良好な遮蔽材の組成物または硬化物を原料とする材料をその作成手段や原子炉施設等からの放射線を遮蔽する方法も含めて提供すること。

【解決手段】 本発明の放射線遮蔽材組成物は、硬化性樹脂原料、原子番号が22以上の重金属又は原子番号が22以上の重金属を含む化合物、及び熱中性子吸収材より成る。本発明の放射線遮蔽材組成物によれば、中性子とガンマ線の双方の遮蔽材として優れた遮蔽性能を示す極低放射化遮蔽材を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硬化性樹脂原料、原子番号が 22 以上の重金属又は原子番号が 22 以上の重金属を含む化合物、及び熱中性子吸収材より成る放射線遮蔽材組成物。

【請求項 2】 前記重金属が鉛である請求項 1 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 3】 前記熱中性子吸収材が、硼素を含む化合物である請求項 1 又は 2 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 4】 前記硬化性樹脂原料が、 6.0×10^{22} 個 / cm^3 以上の水素原子密度を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 5】 水素原子密度が 5.8×10^{22} 個 / cm^3 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 6】 前記硬化性樹脂原料が、分子内に水素数 20 以上の置換基を有する反応性モノマーの単体またはその混合物を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 7】 前記反応性モノマーが、分子内に炭素数 10 以上のアルキル基を有する化合物である請求項 6 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 8】 前記硬化性樹脂原料が、(メタ)アクリル酸の長鎖脂肪族エステル(エステル置換のアルキル基の炭素数 10 以上)の単体またはその混合物を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 9】 前記硬化性樹脂原料が、多官能性化合物の単体または混合物を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 10】 前記多官能性化合物が多官能性アクリル樹脂である、請求項 9 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 11】 前記硬化性樹脂原料が、予備重合物を含む請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 12】 ラジカル重合開始剤により硬化し得る請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 13】 20 ~ 100 の温度で硬化し得る請求項 12 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 14】 前記硬化性樹脂原料が、ジアシルパーオキシドおよび第 3 級アミンを含有する、請求項 12 又は 13 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 15】 過酸化ラウロイルおよび N,N - ジメチルアニリンを開始剤として使用する請求項 14 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 16】 熱中性子吸収材中の硼素原子含有量が、硬化性樹脂原料 100 質量部に対して 10 質量部以下である、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 17】 熱中性子吸収材としての硼素化合物の

平均粒径が 1 mm 以下である請求項 16 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 18】 硬化性樹脂原料 100 質量部に対して、重金属を含む化合物が重金属元素量として 100 ~ 1000 質量部含まれる、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 19】 重金属の平均粒径が 200 μm 以下である請求項 18 に記載の放射線遮蔽材組成物。

【請求項 20】 請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の組成物からなる硬化物または注型材。

【請求項 21】 前記硬化性樹脂原料を予備重合化する工程を含む、1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 22】 前記硬化性樹脂原料の予備重合化の手段として、ラジカル重合反応を用いる、請求項 21 に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 23】 ラジカル重合反応を熱により開始させる請求項 22 に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 24】 前記硬化性樹脂原料 100 質量部に対して過酸化ベンゾイルを 0.01 ~ 5 質量部加えて加熱することによりラジカル重合反応を開始させる、請求項 23 に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 25】 前記硬化性樹脂原料 100 質量部に対して光重合開始剤を 0.01 ~ 10 質量部加えて光を照射することによりラジカル重合反応を開始させる、請求項 22 に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 26】 電子線を照射することによりラジカル重合反応を開始させる請求項 22 に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 27】 ガンマ線を照射することによりラジカル重合反応を開始させる、請求項 22 に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 28】 前記硬化性樹脂原料を撈拌する工程を有し、撈拌終了時の温度における粘度を 500 ~ 100,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ とする、請求項 21 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 29】 多官能性化合物を配合する工程を有する、請求項 21 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 30】 重金属および熱中性子吸収材を配合した後に脱泡工程を有する、請求項 21 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法。

【請求項 31】 請求項 21 ~ 30 のいずれか 1 項に記載の放射線遮蔽材組成物製造方法により得られた放射線遮蔽材組成物。

【請求項 32】 請求項 31 に記載の放射線遮蔽材組成物を硬化させて得られた硬化物及び注型材。

【請求項 33】 前記硬化前の硬化性樹脂原料の 45 の温度における粘度を、500 ~ 100,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ とする請求項 32 に記載の放射線遮蔽材組成物硬化方

法。

【請求項34】 前記硬化を酸素の少ない雰囲気下で行う、請求項32に記載の放射線遮蔽材組成物硬化方法。

【請求項35】 請求項33又は34に記載の放射線遮蔽材組成物硬化方法により得られた硬化物又は注型材。

【請求項36】 粉碎しアセトン抽出を行った際に抽出される成分量が、全質量に対し5質量%以下である、請求項20、32及び35のいずれか1項に記載の硬化物または注型材。

【請求項37】 熱重量測定により測定した200の10 温度における質量減量が1質量%以下である、請求項20、32及び35のいずれか1項に記載の硬化物または注型材。

【請求項38】 6～8cm厚みの硬化物または注型材を作成したとき、厚み方向の任意の一方の端から5～15mm位置の密度が同他方の端から5～15mm位置の密度の80%以上である、請求項20、32及び35のいずれか1項に記載の硬化物または注型材。

【請求項39】 100の20 温度まで加熱しても流動化を起こさない、請求項20、32及び35のいずれか1項に記載の硬化物または注型材。

【請求項40】 核分裂線源に対し中性子、一次ガンマ線、二次ガンマ線の合計線量の減衰率が、遮蔽体の厚さが20cm以上の領域においてコンクリート、水、ポリエチレン、鉄及び鉛より大きい、請求項1～19及び31のいずれか1項に記載の放射線遮蔽材組成物、請求項32、35～39のいずれか1項に記載の硬化物または注型材よりなる放射線遮蔽材。

【請求項41】 熱中性子フルエンスで $10^{17}/\text{cm}^2$ の30 照射後2週間経過時点における放射化量が1グラム当たり74Bq以下である、請求項1～19及び31のいずれか1項に記載の放射線遮蔽材組成物、請求項32、35～39のいずれか1項に記載の硬化物または注型材よりなる放射線遮蔽材。

【請求項42】 請求項1～19及び31のいずれか1項に記載の放射線遮蔽材組成物、請求項20、32、35～39のいずれか1項に記載の硬化物又は注型材の成型体または成型体の小片を各種部材で固定した材料を中性子線および/またはガンマ線の遮蔽に用いる方法。

【請求項43】 請求項1～19及び31のいずれか1項に記載の放射線遮蔽材組成物、請求項20、32、35～39のいずれか1項に記載の硬化物又は注型材の成型体または成型体の小片を容器に充填したものを中性子線および/またはガンマ線の遮蔽に用いる方法。

【請求項44】 請求項1～19及び31のいずれか1項に記載の放射線遮蔽材組成物、請求項20、33、41のいずれか1項に記載の硬化物又は注型材の成型体または成型体の小片を複合材料用マトリックスで固定した複合材料を中性子線および/またはガンマ線の遮蔽に用いる方法。

【請求項45】 (メタ)アクリル酸の炭素数10以上のアルキル基を含む長鎖脂肪族エステルを予備重合して得られた予備重合体に、多官能の(メタ)アクリル樹脂モノマーと平均粒径100 μm 以下の硼酸粉とアンチモン含量が1mg/kg以下でかつ平均粒径100 μm 以下の鉛粉を配合し、ジアシルパーオキサイドおよび第3級アミン促進剤を配合した組成物、およびその組成物を100以下の温度で硬化させたとき熱重量測定で測定した200での重量減少が1%以下でありかつその大きさが、6～8cm厚みの硬化物または注型材を作成したとき、厚み方向の任意の一方の端から5～15mm位置の密度が同他方の端から5～15mm位置の密度の80%以上である放射線遮蔽材組成物。

【請求項46】 請求項45に記載の組成物を硬化させて得られる硬化物又は注型材。

【請求項47】 請求項45に記載の放射線遮蔽材組成物、又は請求項44に記載の硬化物又は注型材を中性子線および/またはガンマ線の遮蔽に用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガンマ線、中性子線を同時に高いレベルで遮蔽し、極低放射化を可能とする組成物、該組成物を硬化させてなる硬化物とその硬化法、および得られた硬化物の放射線遮蔽材としての用途に関するものである。さらに詳しくは原子炉、照射済み燃料、放射性同位元素等放射能を有する物質等から放出される中性子とガンマ線とが混在した放射線を中性子吸収の結果発生する二次ガンマ線を含めて高いレベルで遮蔽でき、実用的な遮蔽物質の中では最も遮蔽効果が大きく、また、使用期間中あるいは使用後における生成放射能を無視できる程度に少なくできる熱硬化性樹脂組成物または硬化物またはそれらの製造方法に関する発明である。本発明によれば、比較的容易な設備で、複雑な形状や大型のサイズにも対応した成型体を提供することができる。

【0002】

【従来の技術】放射線遮蔽材としては、放射線遮蔽能をもつ素材を配合した樹脂、ゴム、コンクリート、セラミックス、ガラス、金属等が発明されている。複雑な形状、大型のサイズの遮蔽材を比較的簡易な設備で作成できるという点においては、樹脂材料はその他のどの材料よりも有利である。樹脂やゴムについては、中性子線遮蔽材と放射線、特にガンマ線遮蔽材と組み合わせた系として以下のような技術が存在する。

【0003】特開平08-201581号公報(放射線遮蔽用組成物並びにその用途)、特開昭53-105700号公報(放射線遮蔽材)では熱可塑性樹脂と放射線遮蔽材との組み合わせによる放射線遮蔽用組成物、特開平05-271466号公報(透明放射線遮蔽材及びその製造方法)、特開平05-098067号公報(透明

放射線遮蔽材及びその製造方法)では、熱硬化性樹脂と遮蔽材との組み合わせによる放射線遮蔽材、特開平02-189350号公報(ゴム組成物)では、ゴムと硼酸鉛の組み合わせによる放射線遮蔽材、特開平03-012598号公報(放射線防護用手袋)ではゴムと遮蔽材の組み合わせを用いた放射線防護用手袋、特開昭58-208699号公報(放射線を遮蔽・制御するFRP及び高分子樹脂積層成型構造物)では、各種遮蔽材(及び強化繊維)と高分子樹脂との組み合わせにより放射線を遮蔽・制御する積層成型構造物、が各々開示されている。

【0004】上記公報に開示された技術によれば、放射線遮蔽材としてある程度の効果を得ることができる。しかしながら、特開平08-201581号公報、特開昭53-105700号公報に記載の組成物においては軟化点が80程度までの熱可塑性樹脂を用いているために、100程度の環境下での形状保持性に問題がある。

【0005】特開平05-271466号公報、特開平05-098067号公報に記載の遮蔽材は、樹脂100部に対する鉛含有量が最大30部程度と少ないので、放射線特にガンマ線の遮蔽に高性能を期待することは難しい。特開平02-189350号公報に記載の遮蔽材は、ゴム100部に対する硼酸鉛含有量が最大60部程度と少ないので、放射線特にガンマ線の遮蔽に高性能を期待することは難しい。

【0006】特開平03-012598号公報に記載の手袋は、塊状の材料ではないため、高強度の放射線を遮蔽するには適していない。特開昭58-208699号公報に記載の構造物では各層において単独の遮蔽材が含まれるのみであり各種放射線をまとめて遮蔽することが困難であり、それを補うために積層成型体としており、積層する技術も必要となる。

【0007】一方、原子炉や照射済み核燃料等の放射線源から放出される放射線にはガンマ線と高エネルギーから熱エネルギーまでの中性子が混在しており、これらの放射線を全て効果的に遮蔽する技術が必要である。一般に、中性子遮蔽に対しては、従来水素が最も効果的な元素と考えられ使用されてきた。しかし中性子エネルギーが高くなると水素の遮蔽効果が減少するという問題がある。原子炉等から出るエネルギーの高い中性子の遮蔽では、この水素の遮蔽効果が減少するエネルギー領域の中性子を遮蔽することも重要である。水素の遮蔽効果の減少を補うものとして非弾性散乱により高エネルギー中性子を減速させる効果のある重金属があげられる。また、熱中性子等の中性子を吸収した場合には通常エネルギーが極めて高く透過力の強い二次ガンマ線が発生する。二次ガンマ線の発生を抑えるには熱中性子吸収材が、また、その透過を抑えるには比重の大きな鉛のような重金属が必要である。

【0008】本発明者らはこれらのことを勘案し水素含有量の高い樹脂のような物質、熱中性子吸収材、重金属を適切な割合で配合し、中性子および二次的に発生するものを含めてガンマ線を同等に遮蔽することが最も効果的な遮蔽方法と考え、このような特性を有する遮蔽材の開発に取り組んできた。一方、樹脂等の水素含有率の高い物質、重金属、熱中性子吸収材を組み合わせ中性子遮蔽性能に重点を置いた遮蔽材は多く開発されてきているが、原子炉施設等において発生する中性子に対する遮蔽性能に関しては、現状においては極めて高価なこと、安定性に問題があること等のため実用化には適していない水素化ジルコニウム、水素化チタン、及び水素化リチウムを除けば高密度ポリエチレンが最も性能が良い。

【0009】高密度ポリエチレンは実用材料の中では、最も中性子遮蔽性能が良い材料である。その理由は水素含有量が最も大きなことにある。しかし、水素含有量がポリエチレンより少なくても、水素含有量の不足を重金属で補うことにより高密度ポリエチレンとほぼ同等の性能を持つ遮蔽材を開発できる可能性がある。従来開発されてきた遮蔽材では重金属は主にガンマ線の遮蔽のために用いられており、重金属の高エネルギー中性子遮蔽効果に関する配慮が十分なされていなかったため、この点に工夫をこらしてポリエチレンと同等な中性子遮蔽効果を持つ材料を開発できる可能性がある。

【0010】また、原子炉施設の使用期間終了等に伴う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。従って、それらが問題とならない程度の放射能しか発生しない極低放射化遮蔽材の開発が望まれている。

【0011】以上のように、樹脂を用いて放射線を遮蔽する技術として、各種樹脂と遮蔽材との組み合わせがあるが、上記のような原子炉等の放射線遮蔽分野において、ガンマ線と中性子に対する高い遮蔽効果、極低放射化性、実用的な耐熱性等高性能、高機能を有する遮蔽材を、簡略な装置を用いて単一の成型体として作り出す方法を開発することは困難であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上のことから、本発明においては、原子力施設等の中性子およびガンマ線が混在する放射線場において、簡略な装置で作成できかつ実用的に使用できる遮蔽材として最高の遮蔽性能、実用的な耐熱性を有し、遮蔽材の分散性がよく、また極低放射化特性を有する放射線遮蔽材組成物およびその硬化物、それらの製造方法およびそれらを用いることによる原子力施設等からの放射線の遮蔽方法を提供することを課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の硬化性樹脂原料、重金属を含む化合物、及び熱中性子吸収材よりなる組成物が上記課題を解決し得るという知見を得

た。本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、硬化性樹脂原料、原子番号が22以上の重金属又は原子番号が22以上の重金属を含む化合物、及び熱中性子吸収材より成る放射線遮蔽材組成物を提供するものである。また、本発明は、上記組成物からなる硬化物または注型材を提供するものである。

【0014】また、本発明は前記硬化性樹脂原料を予備重合化する工程を含む、上記放射線遮蔽材組成物の製造方法を提供するものである。すなわち本発明においては、高エネルギー中性子線およびガンマ線に高い遮蔽効果を示す重金属を含む化合物、中性子遮蔽効果の大きい水素含有率の高い硬化性樹脂原料、および熱中性子吸収材を組み合わせることで中性子線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な遮蔽材としては最も高い遮蔽効果を実現できる放射線遮蔽材組成物を提供できる。

【0015】好ましい実施態様として重金属として鉛、熱中性子吸収材として硼素化合物を挙げることができ、放射化されやすい不純物を制御することにより使用期間および使用後の廃棄の際に放射化が問題とならないほどの極低放射化性を有する放射線遮蔽材組成物およびその硬化物及び注型材およびそれらの製造方法である。遮蔽材の分散を良好にしかつ硬化反応を制御しやすくするために、予備重合により粘度を高め反応性官能基を減少させた硬化性樹脂原料を経由し、放射線遮蔽材組成物を製造することができる。

【0016】また、前記硬化性樹脂原料は、 6.0×10^2 個/cm³以上の水素原子密度を有することが好ましく、放射線遮蔽材組成物の水素原子密度は 5.8×10^2 個/cm³以上であることが好ましい。また、前記硬化性樹脂原料としては、反応性化合物の単体または混合物を用いることができ、該反応性化合物としては、反応性モノマーの単体またはその混合物、多官能性化合物の単体または混合物が挙げられる。また、前記硬化性樹脂原料は、分子内に水素数20以上の置換基を有する反応性モノマーの単体またはその混合物を含有するものであることが好ましく、該反応性モノマーは、分子内に炭素数10以上のアルキル基を有する化合物であることが好ましい。

【0017】前記硬化性樹脂原料は、(メタ)アクリル酸の長鎖脂肪族エステル(エステル置換のアルキル基の炭素数10以上)の単体またはその混合物を含有することが好ましく、また多官能性化合物の単体または混合物を含有してもよい。前記硬化性樹脂原料は、多官能アクリル樹脂の単体および/または混合物を含有してもよく、硬化性樹脂原料の予備重合物を含んでいてもよい。

【0018】本発明の放射線遮蔽材組成物は、ラジカル

重合開始剤により硬化し得るものが好ましく、その場合20~100の温度で硬化し得ることが好ましい。また、前記硬化性樹脂原料は、ジアシルパーオキシドおよび第3級アミンを含有してもよい。

【0019】本発明の放射線遮蔽材組成物は、過酸化ラウロイルおよびN,N-ジメチルアニリンを開始剤として使用することができる。

【0020】本発明の放射線遮蔽材組成物に含有される熱中性子吸収材中の硼素原子含有量は、硬化性樹脂原料100質量部に対して10質量部以下であることが好ましく、熱中性子吸収材としての硼素化合物の平均粒径は1mm以下であることが好ましく、100μm以下であることが更に好ましい。

【0021】本発明の放射線遮蔽材組成物は、硬化性樹脂原料100質量部に対して、重金属を含む化合物が重金属元素量として100~1000質量部含有することが好ましく、重金属の平均粒径が200μm以下であることが好ましく、50μm以下であることが更に好ましい。本発明の放射線遮蔽材組成物は、(メタ)アクリル酸の炭素数10以上のアルキル基を含む長鎖脂肪族エステルを予備重合して得られた予備重合物に、多官能の(メタ)アクリル樹脂モノマーと平均粒径100μm以下の硼酸粉とアンチモン含量が1ppm以下でかつ平均粒径100μm以下の鉛粉を配合し、ジアシルパーオキシドおよび第3級アミン促進剤を配合した組成物、およびその組成物を100以下の温度で硬化させたとき熱重量測定で測定した200での重量減少が1%以下でありかつその大きさが、6~8cm厚みの硬化物または注型材を作成したとき、厚み方向の任意の一方の端から5~15mm位置の密度が同他方の端から5~15mm位置の密度の80%以上であることが好ましい。

【0022】本発明の放射線遮蔽材組成物の製造方法について説明すると、本発明の放射線遮蔽材組成物の製造方法は、前記硬化性樹脂原料を予備重合化する工程を含む。また、予備重合化の手段として、ラジカル重合反応を用いることが好ましく、ラジカル重合は、熱により開始することができる。また、ラジカル重合の開始手段としては、例えば前記硬化性樹脂原料100質量部に対して過酸化ベンゾイルを0.01~5質量部加えて加熱する、前記硬化性樹脂原料100質量部に対して光重合開始剤を0.01~10質量部加えて光を照射する、放射線(電子線又はガンマ線)を照射することによりラジカル重合反応を開始させる等の手段がある。

【0023】また、前記硬化性樹脂原料を攪拌する工程を有するが、攪拌終了時の温度における粘度を500~100,000mPa・sとすることが好ましい。また、硬化前の硬化性樹脂原料の45の温度における粘度を、500~100,000mPa・sとすることが好ましい。また、本発明の放射線遮蔽材組成物の製造方法においては、多官能性化合物を配合する工程を有すること

が好ましく、重金属および熱中性子吸収材を配合した後に脱泡工程を有することが好ましい。

【0024】本発明の硬化物及び注型材は、本発明の放射線遮蔽材組成物からなるものである。具体的には、本発明の放射線遮蔽材組成物を硬化させて製造する。本発明の放射線遮蔽材組成物の硬化方法は、酸素の少ない雰囲気下でラジカル重合を行うことが好ましい。例えば、窒素雰囲気下で行うことができ、また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、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。本発明の硬化物及び注型材は、粉碎しアセトン抽出を行った際に抽出される分量が、全質量に対し5質量%以下であることが好ましく、また熱重量測定で評価した200の温度における質量減量が1質量%以下であることが好ましい。

【0025】また、本発明の硬化物又は注型材は、6～8cm厚みの硬化物または注型材を作成したとき、厚み方向の任意の一方の端から5～15mm位置の密度が、同他方の端から5～15mm位置の密度の80%以上である。また、100の温度まで加熱しても流動化を起

こさないものである。
【0026】本発明の放射線遮蔽材組成物、硬化物及び注型材は、放射線遮蔽材として用いることができ、この放射線遮蔽材は核分裂線源に対し中性子、1次ガンマ線、二次ガンマ線の合計線量の減衰率が、遮蔽体の厚さが20cm以上の領域においてコンクリート、水、ポリエチレン、鉄及び鉛より大きく、20cm以下でも最も遮蔽性能が良いポリエチレンとほぼ同等である。

【0027】また、本発明の放射線遮蔽材は、熱中性子線量（熱中性子フルエンス）で $10^{17}/\text{cm}^2$ の照射後2週間経過時点における放射化量が1グラム当たり74Bq以下であることが好ましい。

【0028】本発明の放射線遮蔽材組成物、硬化物及び注型材は、中性子線及び/又はガンマ線の遮蔽に用いることができる。本発明の放射線遮蔽材組成物、硬化物及び注型材の成型体または注型材は、そのまま用いることもでき、小片を容器に充填したものを用いることもでき、枠などの各種部材で固定して用いることもできる。

【0029】本発明の放射線遮蔽材組成物、硬化物及び注型材成型体または成型体の小片を複合材料用マトリックスで固定した複合材料を中性子線および/またはガンマ線の遮蔽に用いてもよい。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明で述べている硬化性樹脂原料とは、反応性化合物の単体または混合物であり、より具体的には反応性モノマーおよびその予備硬化物及び/又は多官能性化合物及びその予備硬化物またはそれらの任意の混合物を指す。

【0031】<原料>中性子線遮蔽能を高いレベルに、また、ガンマ線及び中性子の減衰率を任意に設計できる

ように、水素含有率の高い樹脂原料、重金属、熱中性子吸収材等を使用することを考えた。水素含有率の高い樹脂原料として、(メタ)アクリル酸の長鎖脂肪族置換基をもつ反応性の樹脂原料(モノマー)がある。長鎖脂肪族置換基としては、ステアリル基、ラウリル基等の炭素数10以上、好ましくは14以上のアルキル基が望ましい。硬化性樹脂の種類としては、ラジカル開始剤で高分子量化するビニル基を有する樹脂や、各種硬化剤で硬化するエポキシ樹脂が挙げられる。ビニル基を有する樹脂としては、例えばメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等が挙げられる。これらのモノマーを1種類もしくは2種類以上を混合して用いる。これらのモノマーの具体例として、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等があげられる。

【0032】しかしながら、原料をそのまま使用すると、重金属が直ちに沈降してしまい、重金属が樹脂で十分に固定されない状態になることも多い。ガンマ線および高エネルギー中性子の遮蔽性能の高い重金属の粉体を樹脂中に十分に均一に分散させるために、樹脂原料をあらかじめ高粘度にしておく方法が好ましい。このような方法としては、具体的には、B型粘度計での粘度測定値を500～100,000mPa・sとすることが好ましく、更に好ましくは粘度を1,000～20,000mPa・sとする。

【0033】本発明においては、予備重合させて粘度を向上させる方法を採用した。その手段として、熱分解性のラジカル開始剤を加えて加熱する方法や、光分解性のラジカル開始剤を加えて紫外線を照射する方法や、電子線や放射線を照射する方法が挙げられる。これらの手法は単独で用いてもよく、又は併用してもよい。粘度が高くなりすぎた場合には、ラジカル開始剤を加えた、もしくは加えていない反応性化合物ないしは粘度の低い予備重合物で希釈して粘度調整してもよい。

【0034】加熱による方法では、ジアシルパーオキシドやパーオキシジカーボネート、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル等各種有機過酸化物又はアゾ化合物類を配合して使用してもよい。

【0035】たとえば、過酸化ベンゾイルや過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、過酸化オクタノイル、過酸化アセチル、過酸化プロピオニル、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、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、t-ブチルヒドロパーオキシ

ド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルオア-オキシアセテート、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2メチルプロピオネート)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、1, [(シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピンアミド)等を配合してもよい、これらは単独で用いてもよく、又は二種類以上を配合してもよい。また、促進剤を併用してもよい。

【0036】紫外線照射による方法では、メチルベンゾイルホルメート、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、p-イソプロピル- -ヒドロキシイソブチルフェノン、 -ヒドロキシイソブチルフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 , -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、2-クロロチオキサゾン、2-エチルアンスラキノン、ジベンゾスバロン、メチルチオキサゾン、2-エチルアンスラキノン、ベンゾフェノンアクリレート、ベンジル、メチルオルソベンゾインベンゾエート、チオキサントン系化合物等を配合して用いてもよい。

【0037】電子線照射による方法では、反応性化合物単独に適用できる他、上記熱および/または紫外線照射用のラジカル重合開始用の試薬を配合しても使用できる。上記樹脂原料は重合反応について1官能型であるものも多く、その場合には、重合反応をさせても架橋構造をとらないため、硬化させることは困難である。そこで、架橋剤として多官能化合物を配合することが好ましい。ここでいう多官能化合物とは、1分子中に重合反応に対しての官能基を2個以上有するものを指す。具体的には、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ジ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ジ(メタ)アクリル酸エチレン、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸デカエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ペンタデカエチレングリコール、ジ

(メタ)アクリル酸ペンタコンタヘクタエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1, 3-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1, 4-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ジ(メタ)アクリル酸1, 9-ノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1, 10-デカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸グリセリン、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物ジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコール、(メタ)アクリル酸アリル、ジ(メタ)アクリル酸フタル酸ジエチレングリコール、アルキル変性ジペンタエリスリトールの(メタ)アクリレート、イプシロン-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールの(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリル酸カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジ(メタ)アクリル酸ジグリシジルビスフェノールA、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステル、ジ(メタ)アクリル酸1, 4-プロパンジオール、2-プロペノイックアシッド〔2-〔1, 1-ジメチル-2-〔(1-オキシ-2-プロペニル)オキシ〕エチル〕-5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-イル〕メチルエステル、リン酸2-(メタ)アクリロイロキシエチル、ジビニルベンゼン、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、等が挙げられる。

【0038】本発明放射線遮蔽材組成物において用いられる硬化性樹脂原料は、 6.0×10^2 個/cm³以上の水素原子密度を有することが好ましい。また、硬化性樹脂原料が、分子内に水素数20以上の置換基を有する反応性モノマーの単体またはその混合物を含有することが好ましく、前記反応性モノマーが、分子内に炭素数10以上のアルキル基を有する化合物であることが好ましい。また前記硬化性樹脂原料が、(メタ)アクリル酸の長鎖脂肪族エステル(エステル置換のアルキル基の炭素数10以上)の単体またはその混合物を含有する、ものであってもよい。

【0039】比較的簡易な設備を用いて大きなサイズのものでも硬化反応が暴走して硬化物又は注型材に悪影響を及ぼすことがないように、常温~中温で硬化させることができる樹脂硬化系にするために硬化触媒系を選択した。硬化触媒系の中には酸化還元反応でコバルト等の重金属系の促進剤を用いる系も知られているが、これらの促進剤を用いると、中性子線による放射化の問題が生じる。したがって硬化触媒としてはアシル系有機過酸化物を用い、硬化促進剤として第3級アミンを用いることが好ましい。アシル系有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等を用いることができる。第

3級アミンとしてはN,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルトルイジン、トリ-n-オクチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等を用いることができる。

【0040】熱中性子吸収材としては、低放射化の観点から硼素を含む炭化硼素、窒化硼素、硼酸、無水硼酸、硼酸鉛等のおおのの粉体を用いることが好ましいが、カドミウム、ガドリニウム、ユーロピウム、サマリウム等の化合物の粉体も使用可能である。硬化性樹脂への分散性をよくするために、粒子径の小さいものが好ましい。

【0041】ガンマ線および高速中性子遮蔽材としては、例えばウラン、タングステン、鉛、ピスマス、鉄等の原子番号が22以上の重金属又は原子番号が22以上の重金属を含む化合物の粉体を使用できる。実用性(安価)と中性子遮蔽効果のみを考慮すれば鉄が好ましいが、実用性、低放射化性とガンマ線遮蔽性能を考慮すれば鉛が選択される。鉛を含む化合物としては、鉛粉、酸化鉛、硝酸鉛、硼酸鉛等が使用できる。樹脂への分散性をよくするために、粒子径の小さいものが好ましい。粒子形状は問わない。硬化性樹脂原料100質量部に対して、重金属を含む化合物が重金属元素量として100~1000質量部含まれることが好ましく、重金属の平均粒径が200μm以下であることが好ましく、平均粒径が50μm以下であることが更に好ましい。

【0042】中性子、二次ガンマ線を含めたガンマ線を同時に効果的に遮蔽するためにはこれらの材料を適切に配合する必要がある。中性子とガンマ線の同時遮蔽、および高いレベルの中性子遮蔽を考えれば密度は2g/cm³~3g/cm³が望ましい。実際的には、この範囲で樹脂原料、重金属又は重金属を含む化合物、熱中性子吸収材の割合を変えながら放射線輸送計算を実施し、配合比率に関するデータを求め、さらに、硬化物への加工性、硬化物の物性に対する影響を勘案して最終的な配合比率を決定する必要がある。

【0043】放射線源から大量の中性子が放出される場合、本樹脂組成物を遮蔽材として用いた場合も不純物による放射化の可能性がある。放射化物が生成されると、遮蔽材自体が放射線を出すので被曝の原因となる、取扱に支障が出る、あるいは廃棄の際放射化物として隔離保管をせねばならない、環境汚染の原因となる等の悪影響が生じる。そこで、不純物を本樹脂組成物中には極力入れないようにする。最も混入する可能性のある材料は鉛源であり、鉛源中の不純物量は700mg/kg以下のものを用いることが好ましい。鉛では放射化を受けやすい不純物としてアンチモンがあるが、鉛中のアンチモン含有量は1ppm程度あるいはそれ以下のものを用いることが好ましい。

【0044】硬化性樹脂原料は、ジアシルパーオキサ

ドおよび第3級アミンを含有してもよく、また過酸化ラウロイルおよびN,N-ジメチルアニリンを開始剤として使用してもよい。

【0045】<製造方法>反応性化合物の予備重合物を作成する際の予備重合反応の開始に、ラジカル重合開始剤(および促進剤の併用を含む)と熱、ラジカル重合開始剤(および促進剤の併用を含む)と光、放射線や電子線を使用することができる。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、攪拌スクリュー、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。

【0046】本発明の組成物にラジカル重合開始剤(およ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。光照射や放射線照射等別の方法で反応を開始させて重合反応の反応熱を利用して硬化させてもよい。なお、酸素の少ない雰囲気で行うことが望ましい。硬化途中で型の向きを変えて重金属の分散性を向上させてもよい。本発明の組成物ならびに硬化物又は注型材では板状の成型体のみならず鋳型により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、また棒などの各種部材で固定して用いたり、各種樹脂、各種ゴム、各種コンクリート、各種金属、各種合金、各種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で、原子炉や原子炉利用施設、原子炉用燃料貯蔵容器、原子炉使用済み原料、放射線同位元素、核融合炉、加速器等における各種放射線源、放射性廃棄物等における各種放射線源等から放出される中性子やガンマ線を実用的に遮蔽できる方法も提供できる。

【0047】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。下記実施例および比較例中「%」は「質量%」を表す。硬化物のアセトン抽出量は、以下の方法で求めた。硬化物を乳鉢で砕いた粉体約2gを精秤し、これにアセトン(特級)20mLを加えて超音波洗浄機に

より15分間超音波処理した。分析用5C30紙でろ過し、ろ液からアセトンを留去した後の残渣を精秤した。これより処理粉体質量に対する残渣質量を百分率で表した。

【0048】熱重量測定法では、熱天秤を用いて硬化物をHe雰囲気下、室温(20)~200まで10/分の昇温条件で測定した。常温(20)での重量に対する200での重量減少を求めた。樹脂原料ならびに放射線遮蔽材組成物の粘度は、B型粘度計により測定した(JIS K7117-1に準拠)。

【0049】原料及び組成物及び硬化物の密度は、電子天秤で測定した重量を、Beckman式空気比較式比重計で求めた体積で除した値で求めた。重金属中の不純物含有量は誘導結合プラズマ質量分析法により分析した71元素の半定量値のうち、鉛の値を除く70値の総計より求めた。

【0050】重金属中のアンチモン含有量は、誘導結合プラズマ質量分析法により測定した。原料及び組成物及び硬化物中の水素原子密度については、原料の化学式と含有率そして密度とアボガド数より計算した。計算方法の詳細は以下の通りである。例えば、原料A, Bを配合して硬化物を作成し、A, Bの化学式が例えばA: C_aH_bO_c, B: C_dH_eO_fとし、A, Bをそれぞれ

(a), (b)の重量で配合して作成した硬化物の平均密度測定値を ρ とする(C, H, Oは元素記号; ca, ha, ρ_a , ρ_b は自然数)。アボガド数をNaとし、各元素の原子量を元素記号に [] をつけて表す。このとき、(硬化物中の水素原子密度) = $\frac{(a) \times [H] \times ha / ([C] \times ca + [H] \times ha + [O] \times oa) + (b) \times [H] \times hb / ([C] \times cb + [H] \times hb + [O] \times ob)}{(a) + (b)} \times \rho / [H] \times Na$ となる。

【0051】硬化物の放射線遮蔽性能は、最も信頼性の高い計算法とされるANISNコードによる1次元計算で計算した。放射線源は原子力施設において最も重要で、遮蔽において最もよく扱われる核分裂線源とした。すなわち核分裂等方線源を高性能遮蔽材からなる遮蔽体の入口面に設けた。中性子及びガンマ線の発生率は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 $0.453 \times \exp(1.036E) \times \sinh((2.29E)^{0.5})$ 、ガンマ線スペクトルは $14.0 \times \exp(1.10E)$ とした。計算に使用した核定数ファイルはVITAMIN B6である。計算においては角度分点数としてS128をとリルジャンドル展開項数はP3でうち切った。収束基準は 2×10^{-4} とした。

【0052】硬化物の低放射化性については、日本原子力研究所の研究用原子炉JRR-4で速中性子で 4.2×10^{14} 個/cm²、熱中性子で 6.6×10^{15} 個/cm²を照射し、原子炉照射後14日にゲルマニウム検出器で残留放射能を測定した。

【0053】(実施例1) <予備重合> 1Lのポリプロ

ピレン製ディスポーザブルカップに40の温度で溶解したメタクリル酸ステアリル(ライトエステルS: 共栄社化学(株)製)600g, 過酸化ベンゾイル(ナイパーBO; 等量のDOPで希釈したもの: 日本油脂(株)製)4.8gを仕込み、100ウォーターバス上で加熱攪拌した。26分30秒後に加熱を止めて攪拌しながら氷水で冷却した。この予備重合物の粘度は4800mPa・s(測定温度46)であった。

【0054】<本配合> 上記予備重合物504gを1Lのポリプロピレン製ディスポーザブルカップ(約10cm x 14cm)に入れ、過酸化ラウロイル(パーロイルL: 日本油脂(株)製)を5.04gを加え、60オープン中で1時間加熱溶解させた。トリメタクリル酸トリメチロールプロパン(化学用: 和光純薬工業(株)製)15.1g、硼酸(特級: 和光純薬工業(株)製)の粉砕物17.7g、60で予熱しておいた鉛粉(ガスアトマイズ粉Pb(A)-300: 東洋金属粉(株): アンチモン含有量測定値<0.2mg/kg、不純物含有量<520mg/kg)1008gを配合し、60の真空乾燥器中で脱泡した。

【0055】<硬化> N, N-ジメチルアニリン(特級: 和光純薬工業(株)製)1.51gを配合し、60の真空乾燥器中で脱泡した後、雰囲気を窒素に置換した。そのまま60まで加熱し、N, N-ジメチルアニリンを配合した時点から2.5時間硬化反応を進めた。室温まで放冷した後、硬化物を取り出した。<評価> 硬化物を60の温度に加熱し、ナイフで切断したところ上面、下面それぞれ端部から5mm未満の部分を除いて目視で遮蔽材の分散は均一であった。本硬化物は75mm厚みであり、中央部分の密度は 2.38 g/cm^3 であった。上面又は下面からそれぞれ5~15mmの部分の密度は 2.24 g/cm^3 、 2.51 g/cm^3 であり、前者は後者の89%であった。

【0056】この硬化物を乳鉢で細かく砕いたもののアセトン抽出量は、1.1%であった。またこの乳鉢粉砕物を熱重量測定で評価したところ、全質量に対しての200での重量減少は0.16質量%であった。硬化物を100の温度まで加温しても流動化しなかった。

【0057】計算で求めた硬化物中の水素原子密度は 6.0×10^{22} 個/cm³であった。本発明品は、ポリエチレン樹脂単独にはおよばないものの、ポリメチルメタクリレート樹脂単独よりも水素原子数密度が高いことがわかる。放射線遮蔽性の計算の結果を以下に示した。線源は核分裂により放出される中性子及び1次ガンマ線である。以下に全中性子、全ガンマ線、及び全中性子+全ガンマ線に対して遮蔽材の名前とその後の()の中に遮蔽厚さ50, 100, 150cmでの実効線量を単位平方cm当たり核分裂により発生する中性子1個当りに規格したpSv単位で示した。計算に使用した原子密度は本硬化手法により直径40cm厚さ6cmの遮蔽板

を5枚作成し、それぞれに対して体積と重量及び原材料の使用量を測定し決定した。その結果得られた1 cm³当たりの原子密度、炭素3.15×10²¹、水素6.04×10²²、酸素3.88×10²¹、鉛4.51×10²¹、硼素2.66×10²⁰、窒素1.15×10¹⁹を用いた。

【0058】

(A) 全中性子線量

本硬化物 (6.11×10², 1.14×10⁴, 3.14×10⁷)

コンクリート (7.07×10⁰, 1.12×10¹, 9.13×10⁴)

ポリエチレン (2.65×10², 3.92×10⁵, 1.02×10⁷)

(B) 全ガンマ線量

本硬化物 (1.69×10², 1.05×10⁴, 7.98×10⁷)

コンクリート (5.85×10¹, 2.57×10², 8.77×10⁴)

ポリエチレン (1.00×10⁰, 1.04×10¹, 1.16×10²)

(C) 全中性子線量 + 全ガンマ線量

本硬化物 (7.79×10², 2.20×10⁴, 1.11×10⁷)

コンクリート (7.65×10⁰, 1.38×10¹, 1.79×10³)

ポリエチレン (1.03×10⁰, 1.05×10¹, 1.17×10²)

【0059】以上に示したように全中性子線量ではポリエチレンの遮蔽効果が最も良好であったが、本硬化物の線量もポリエチレンの2～3倍程度であり遜色のないものであった。一方、コンクリートは線量が本硬化物の100～3000倍である。全ガンマ線量では本硬化物が最も良好であり、コンクリートは線量で本硬化物の約35～1000倍、ポリエチレンでは約60～14000倍である。遮蔽上最も重要な全中性子線量 + 全ガンマ線量は本硬化物が最もよくコンクリートは線量で本硬化物の約100～1600倍、ポリエチレンでは約13～10000倍であった。これらの結果は、本硬化物の遮蔽性能が格段に優れていることを示している。中性子及びガンマ線に対する遮蔽性能を個別に比較すれば本硬化物より良いものもあるが、実際的な利用を考えると本硬化物より遮蔽性能の良いものは見あたらない。

【0060】原子炉照射後14日の残留放射能は4.4 Bq/g以下であり、極低放射化性が確認された。この放射能濃度は極めて小さい値である。放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律(昭和32年6月10日法律第67号)に関連する科学技術庁告示15号(昭和63年5月18日、放射線を放出する同位元素の数量等を定める件)によれば法律の規制対象となる放射性同位元素の濃度は74 Bq/g以上となっている。上記中性子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量(樹脂系の材料では多くても速中性子が10¹⁶個/cm²程度)に近い値であるので、その範囲での利用であれば放射能を考慮する必要がない。

【0061】(実施例2) <予備重合> 300 mLのポリプロピレン製ディスパーザブルカップに40の温度で溶解したステアリルアクリレート(一級:和光純薬工業(株)製)を216 g、ベンゾフェノン(特級:和光

純薬工業(株)製)を5.47 g、メチルベンゾイルホルメート(商品名VICURE 55:アクゾ ノーベル(株)製)を6.07 g溶解させた。これにUV照射装置トスキュア401(形名HC-04131-B)(東芝ライテック(株)製)を用いて紫外線を照射を10秒間行ったのち樹脂を攪拌する作業を、樹脂粘度が1,000～5,000 mPa・sの範囲に上昇するまで繰り返した。

【0062】<本配合> 上記予備重合物50.4 gを300 mLの製ディスパーザブルカップ(約10 cm × 14 cm)に入れ、パーロイルL 0.504 gを加え、60 オープン中で1時間加熱溶解させた。トリメタクリル酸トリメチロールプロパン1.51 g、硼酸の粉砕物1.77 g、60 で予熱しておいたPb(A) -300 100.8 gを配合し、60 の真空乾燥器中で脱泡した。

【0063】<硬化> N, N - ジメチルアニリン 0.15 gを配合し、60 の温度の真空乾燥器中で脱泡した後、雰囲気窒素に置換した。そのまま60 まで加熱し、N, N - ジメチルアニリンを配合した時点から2時間硬化反応を進めた。室温まで放冷したのち、硬化物を取り出した。

<評価> 硬化物を60 の温度に加熱し、ナイフで切断したところ上面、下面それぞれ端部5 mm未満の部分を除いて目視で遮蔽材の分散は均一であった。

【0064】(実施例3) <予備重合> 約20 cm × 40 cmのポリエチレン袋に、70 の温度で溶解したステアリルアクリレートを350 mL入れて封をした。コッククロフト・ウォルトン型電子加速器を用いて、加速電圧2 MeV、電子線強度0.75 mA、コンベア速度1.25 m/min. の条件で電子線照射を行い、80 における粘度が4,400 mPa・sの樹脂を得た。<本配合> <硬化> 上記予備重合物を用いた他は実施例2と同様にして硬化物を作成した。

<評価> 硬化物を60 の温度に加熱し、ナイフで切断したところ上面、下面それぞれ端部5 mm未満の部分を除いて目視で遮蔽材の分散は均一であった。

【0065】(実施例4) 予備重合物として、45 での粘度が20,000 mPa・sの予備重合物をステアリルメタクリレートで希釈して45 における粘度を5,000 mPa・sにした以外は実施例1と同様にして硬化物を作成した。

<評価> 硬化物を60 の温度に加熱し、ナイフで切断したところ上面、下面それぞれ端部5 mm未満の部分を除いて目視で遮蔽材の分散は均一であった。

【0066】(比較例1) ステアリルメタクリレート予備重合物の代わりにステアリルメタクリレートを使用した他は実施例1 <本配合> 同様に配合した。攪拌後5分経過後に、鉛粉が容器底に沈澱していることが確認された。

(比較例2)45 で推定200,000mPa・sのステアリルメタクリレート予備重合物を用いた他は実施例1<本配合>と同様の方法で配合したが、脱泡が非常に困難であった。この予備重合物は粘度が高かったため粘度計のローターを約半分入れて測定し、100,000mPa・sとなったので、樹脂粘度はその2倍と推定した。

【0067】(比較例3)ナイパーBOを配合しなかった以外は、実施例と同様の方法で予備重合物の作成を行った。粘度上昇は見られなかった。

(比較例4)トリメチロールプロパントリメタクリレートを配合しなかった以外は、実施例1と同様の方法で作成した。配合物の粘度は向上したが、流動性があり硬化していないことが確認された。

【0068】(比較例5)パーロイルLを配合しなかった他は、実施例1と同様の方法で作成した。流動性があり硬化していないことが確認された。

(比較例6)鉛粉として、試薬の鉛粉(一級:和光純薬工業(株)製:アンチモン含有量測定値:360mg/kg、不純物含有量>700mg/kg)を用いた他は、実施例1と同様の方法で作成した。低放射化性を調べたところ、残留放射能は74Bq/g以上であった。*

*Ge検出器の測定結果を解析した結果放射能の主なものは鉛の不純物であるアンチモン由来のものであることが明らかとなった。この鉛粉中のアンチモン量は約400mg/kgであり、残留放射能はアンチモンの放射化が主原因と考えられた。

【0069】(比較例7)硬化触媒および促進剤として、過酸化ラウロイルの代わりに過酸化メチルエチルケトンを用い、N,N-ジメチルアニリンの代わりにナフテン酸コバルトを用いた他は、実施例1と同様の方法で作成した。低放射化性を調べたところ、残留放射能は74Bq/g以上であった。

【0070】(比較例8)窒素雰囲気下でラジカル重合を行わず、通常の空気中で行った以外は、実施例1と同様の方法で作成した。この場合、表面から2mm程度の未硬化が残った。

【0071】

【発明の効果】本発明の放射線遮蔽材組成物は、上述の構成よりなるので、中性子とガンマ線双方を考慮した実際の遮蔽材として最も優れた遮蔽性能を示し、極低放射化性を有し、耐熱性も優れ、遮蔽材の分散も良好となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 2 1 F	1/08	G 2 1 F	1/08
	3/00		3/00
			N
(72)発明者	林 隆行	Fターム(参考)	4J002 AA021 BG031 DA066 DA106
	大阪府摂津市鳥飼西五丁目1番1号 株式会社カネカテクノリサーチ材料分析センター内		DK007