

絶縁被膜材料の放射線劣化初期過程の研究

BASIC STUDY OF THE PRIMARY PROCESS OF RADIATION DEGRADATION OF INSULATING MATERIALS

西井聡志, 近藤孝文, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 田川精一, 吉田陽一

Satoshi Nishii, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Seiichi Tagawa, Yoichi Yoshida

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Abstract

Polymers which used for the insulating materials are decomposed by ionizing irradiation. In those processes, alkyl radicals will be generated as reactive species resulting decomposition of polymers. A formation dynamics of alkyl radicals was examined by a femtosecond pulse radiolysis in *n*-dodecane. In this work, a femtosecond pulse radiolysis system was upgraded for enabling observation of alkyl radicals in UV region. The formation time constant of alkyl radical was estimated to be 3 ps from the femtosecond pulse radiolysis. The formation dynamics of alkyl radical was agreed well with that of a dodecane radical cation. Therefore, it was strongly suggested that the alkyl radical was formed mainly from the same precursor of an alkyl radical and a dodecane cation radical, and the precursor of alkyl radical could be an excited radical cation.

1. はじめに

加速器の信号ケーブルや電源ケーブル、電磁石のコイルに用いられている電線の絶縁被覆材料に使用されている高分子材料は、散乱 X 線やビームロスなどの放射線に長時間晒されるため、放射線分解による材料劣化が問題となる。材料の放射線分解過程を解明することで、耐放射線材料の開発にとって重要な知見を得ることができる。本研究では、高压絶縁材料として広く用いられているポリエチレンのモデル化合物としてこれまでによく研究されているドデカン ($n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$) をサンプルとして用いた。パルスラジオリシスにより高分子の分解過程において重要な中間生成物であるアルキルラジカル ($\text{R}\cdot$) の生成ダイナミクスを観測した。ドデカンは、使用済核燃料の再処理工程にも用いられており、アルキルラジカルについていくつかの報告があるが、これまでのパルスラジオリシスによる測定では時間分解能が不十分であり、生成挙動の直接観測には至らなかった^[1]。アルキルラジカルの生成ダイナミクスを直接観測するためには、フェムト秒パルスラジオリシスでの測定が必要である。アルキルラジカルは紫外部に吸収ピークがあるので、紫外領域でフェムト秒パルスラジオリシスを行う必要がある。しかし、紫外フェムト秒パルスラジオリシスを行うためにはいくつかの問題があり、従来のシステムを拡張・改良する必要があった。本研究では、紫外フェムト秒パルスラジオリシスを実現するために、プローブ光を紫外領域に拡張した。高時間分解能測定のためには光路長が短いサンプルセルで測定する必要がある。これは、サンプル中ではその屈折率に応じて電子ビームとプローブ光に速度差が生じ、時間分解能が劣化するためである。しかし、光路長が短いために、得られる光吸収が小さくなり、S/N 比が悪くなるという問題も生じる。測定に十分な S/N 比を得るために

S/N 比の向上を行った。また、紫外領域では石英セルが電子ビーム照射による過渡吸収をもつので、これも紫外パルスラジオリシスの問題点となった。セルの吸収の扱いについては後述する。

本研究では、フェムト秒パルスラジオリシスシステムの測定波長領域を 240 nm まで拡張することにより、ドデカン中のアルキルラジカルの生成ダイナミクスを直接観測し、ドデカンの放射線分解過程を解明することを目的とした。

2. 実験方法

本実験は、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設付属のライナックを用いたナノ秒パルスラジオリシスシステムおよびフェムト秒パルスラジオリシスシステムにより行った。パルスラジオリシスとは、短パルスの電子ビームをサンプルに照射し、生成した活性種の時間変化を電子ビームと時間同期した分析光により観測する手法である。本システムは、電子ビームに対して分析光の入射タイミングを少しずつ変化させて過渡吸収の時間変化を得るストロボスコピック法を用いた。

ナノ秒パルスラジオリシスでは L バンドライナックにより加速した 28 MeV の電子線を試料に照射し、キセノンフラッシュランプを分析光に使用した。ナノ秒パルスラジオリシスシステムの時間分解能は約 8 ns である。

本実験で使用したフェムト秒パルスラジオリシスシステムを Figure 1 に示す^[2]。フェムト秒パルスラジオリシスは、フォトカソード RF 電子銃、ライナック、磁気パルス圧縮器、分析光用フェムト秒レーザーシステム、時間分解分光測定系から構成される。フォトカソード RF 電子銃では、電子ビームを発生するため Nd: YLF ピコ秒レーザーの 4 倍高調波(FH)を用いて、銅カソードを励起した。発生した電子

ビームをRF電子銃とライナックで32 MeVまで加速し、磁気パルス圧縮器により約500フェムト秒の電子ビームまでパルス圧縮を行い、サンプルに入射した。ライナックの運転繰り返しは10 Hzである。また、分析光としてTi:Sapphireフェムト秒レーザーを用い、スペクトラフィジックス社製の光パラメトリックアンプ(OPA)TOPASの導入により240 nmのフェムト秒パルス分析光を発生できるように改善した。

このOPA出力の強度と位置の安定性が光吸収測定には非常に重要である。広帯域のOPA出力波長全域でOPAの出力位置を制御するシステムは無いので、OPAへの入射光である1 kHzの増幅したフェムト秒レーザー光をフィードバック制御し、入射位置の安定化を行った。主光路から分岐した光線を2つの位置検出器(PSD)で測定し、位置情報と角度情報をフィードバックしてレーザーの位置調整を行うビームアライナーを用いた。これにより過渡吸収測定のス/N比の向上に成功し、新たに240 nmでの測定が可能となった。

サンプルにはAldrich製の無水ドデカンを用い、サンプルセルには光路長が10 mm、2 mm、1 mmの石英セルを用いた。また、測定を行う前にアルゴンバブリングにより脱酸素した。

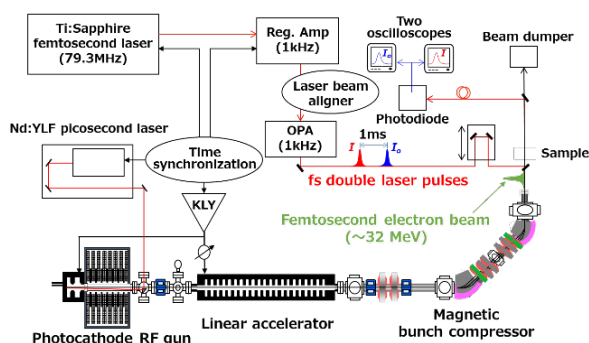


Figure 1: Schematic diagram of a femtosecond pulse radiolysis system.

3. 実験結果

3.1 ドデカンの過渡吸収スペクトル

ナノ秒パルスラジオリシスで測定したドデカンの過渡吸収スペクトルをFigure 2に示す。これまでの報告から240 nm付近の吸収帯はアルキルラジカルによるものと帰属できる。また、可視領域から近赤外領域にかけて、850 nm付近、650 nm付近に吸収極大を持つ吸収帯はそれぞれラジカルカチオン(RH⁺)およびドデカンの励起一重項状態(RH^{*})と帰属される。さらに近赤外領域から可視領域にかけて電子によるブロードな吸収帯がオーバーラップして観測できた^[1,3]。

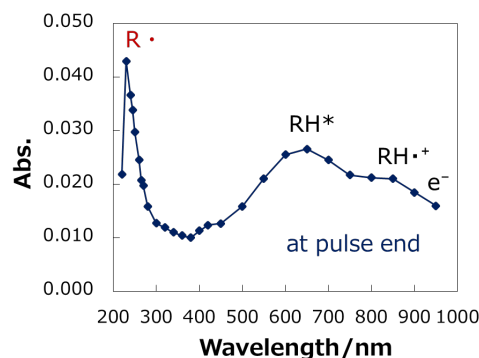


Figure 2: Transient absorption spectrum of *n*-dodecane observed by a nanosecond pulse radiolysis.

3.2 アルキルラジカルの過渡吸収の時間変化

フェムト秒パルスラジオリシスで測定したドデカンの240 nmにおける過渡吸収の時間変化について述べる。前述したように、この波長では石英セルによる吸収が問題となる。セル中にドデカンを入れて測定した過渡吸収の時間変化およびセル中を空にして測定した過渡吸収の時間変化をFigure 3に示す。

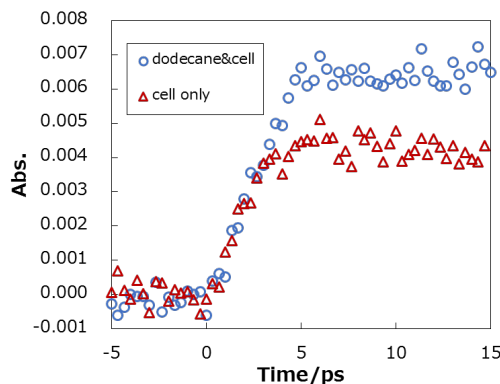


Figure 3: Time profile of the transient absorptions of *n*-dodecane in quartz cell and empty quartz cell observed at 240 nm.

アルキルラジカルの過渡吸収を得るためには、セルの吸収を差し引く必要がある。空セルの吸収を差し引くことによって得られたドデカンの240 nmにおける過渡吸収時間変化をFigure 4に示す。Figure 4aは光路長10 mmのセルを用いて、照射後400 psまでの過渡吸収時間変化を観測したものである。アルキルラジカルは測定的时间分解能である約20 psより速く生成し、以降の生成は観測できなかった。これは、田川らによる以前の報告と同様である^[1]。すなわち、電子とラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合によって生成した励起状態からの分解過程は主要過程ではないことを示している。本研究では、このアルキルラジカルの生成過程を観測するために、光路長1 mmのセルを用いることにより時間分解能を向上し、より速い時間領域での測定を行った(Figure 4b)。時間分解能の向上によりア

ルキルラジカルの生成を観測することができ、この生成ダイナミクスを 1 次反応としてシミュレーショ

ンした結果、アルキルラジカルの生成時定数として 3 ps を得た。

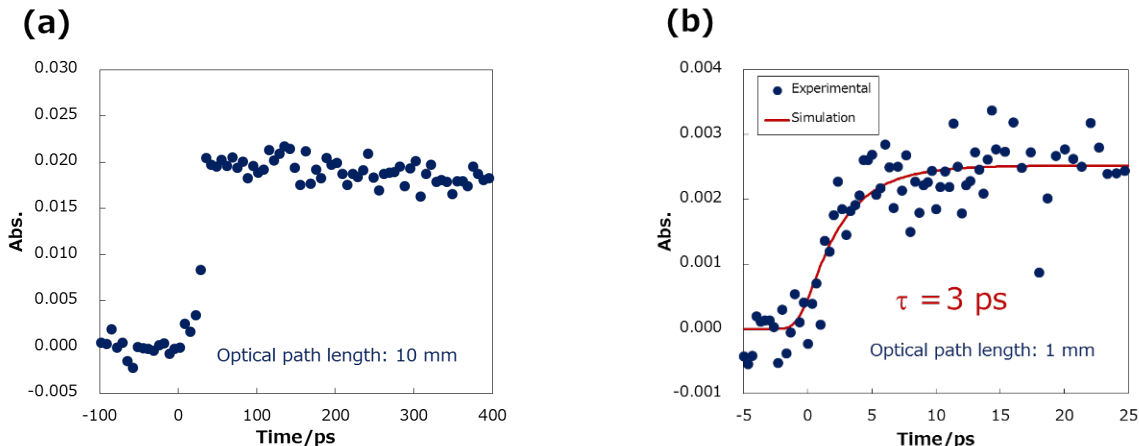


Figure 4: Time profiles of the transient absorption of *n*-dodecane observed at 240 nm with subtraction of the transient absorption of empty cell using (a) 10 mm quartz cell and (b) 1.0 mm quartz cell.

3.3 ドデカンの分解過程と放射線化学初期過程

アルキルラジカルが非常に高速に生成する事が分かったので、得られた結果を踏まえて、放射線化学初期過程との関係を考察する。ドデカンの放射線化学初期過程は、これまでによく研究されており、イオン化によって生成した電子は、熱化された後、親ラジカルカチオンとのクーロン場の中を拡散運動し、親ラジカルカチオンと再結合する。この過程をジェミネートイオン再結合と呼ぶ。ジェミネートイオン再結合を逃れた電子は自由電子となるが、ドデカンのような非極性溶媒中では、90%以上の電子がジェミネートイオン再結合により親ラジカルカチオンと再結合する。ドデカンの放射線分解過程とジェミネートイオン再結合過程の関係を調べるために、スモルコフスキー方程式 (式 1) を用いてドデカン中の電子とラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合のシミュレーションを行った^[4]。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left(\nabla^2 w + \frac{1}{k_B T} \nabla w \nabla V(r) \right) \quad (1)$$

ここで、 w , D , k_B , T , $V(r)$ はそれぞれジェミネートイオンの確率密度、ジェミネートイオンの拡散係数、ボルツマン定数、温度、クーロンポテンシャルを表している。

Figure 5 にシミュレーションの結果とパルスラジオリシスにより測定した電子とラジカルカチオンの過渡吸収の時間変化を示す。パルスラジオリシスによる観測から、ラジカルカチオンが電子に比べて時間的に遅れて生成するという実験結果が得られている。従来考えられてきたような、イオン化により電子とラジカルカチオンが生成し、それらがジェミネートイオン再結合するというスキームではこのダ

イナミクスを説明できない。そこで、ラジカルカチオンの前駆体として短寿命活性種である励起ラジカルカチオン (RH^{+*}) の導入を提案した^[5]。この励起ラジカルカチオンを考慮したシミュレーションの結果、ラジカルカチオンの生成時定数は 3 ps となった。

アルキルラジカルとラジカルカチオンの生成挙動を比較すると、非常に良く一致した。これは、アルキルラジカルとラジカルカチオンが共通の前駆体をもつことを示唆している。即ち、アルキルラジカルもラジカルカチオンと同様に、励起ラジカルカチオンから生成していると考えられる。このことから、励起ラジカルカチオンがドデカンの放射線分解過程の開始点であるという知見を得た。

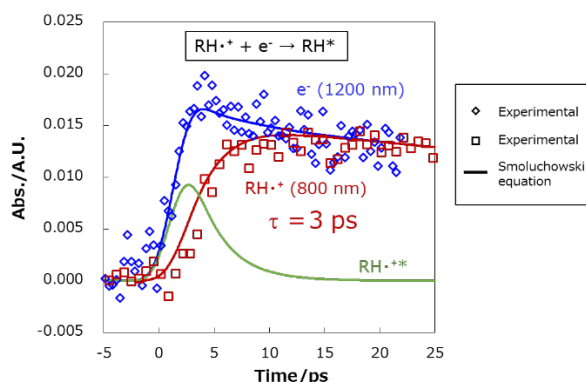


Figure 5: Time profiles of transient absorption of an electron in *n*-dodecane observed at 1200 nm (\diamond), and radical cations observed at 800 nm (\square) plotted with simulated kinetics of an electron in *n*-dodecane, radical cations and the excited radical cation (solid lines).

4. 結論

本研究では、フェムト秒パルスラジオリシスを紫外領域に拡張し、光吸収測定のス/Nを改善してドデカン中のアルキルラジカルの生成ダイナミクスを直接観測した。アルキルラジカルの生成時定数は3 psと見積もられ、この値はラジカルカチオンの生成時定数と一致した。この結果から、アルキルラジカルは、主にラジカルカチオンの前駆体である励起ラジカルカチオンから生成するということが分かった。本研究の結果から、絶縁被覆に使われる高分子材料の分解過程においても、短寿命の励起ラジカルカチオンが重要な活性種であると予想される。

参考文献

- [1] S. Tagawa et al., Radiat. Phys. Chem., 34, 503, 1989.
- [2] J. Yang et al., Nucl. Instr. and Meth. A, 629, 6, 2011.
- [3] Y. Tabata et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 101, 163, 1986.
- [4] Y. Yoshida et al., Radiat. Phys. Chem., 28, 201, 1986.
- [5] T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem., 80, 286, 2011.