

# γ線照射高分子フィルムの紫外線透過率曲線

松井悦造・清水義弘

## UV Transmission Curves of γ Ray-Irradiated High Molecular Films

ETSUZO MATSUI and YOSHIHIRO SHIMIZU

The UV-transmission curves of high molecular films are affected by γ ray-irradiation.

(i) At doses of  $1 \times 10^6$  r, no significant effects on films are observed. At doses of  $7 \times 10^6$  r, the UV transmission curves of pure cellophane, polyvinylalcohol, polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and polycarbonate change their shapes and patterns, whereas those of polystyrene and polyester remain unchanged. (Fig. 1—7)

(ii) By irradiation, some of the films brown, and moreover, it was observed the tints of color gradually change with the lapse of time.

The UV transmission curves of polyvinylidene chloride and polyvinyl chloride, irradiated at the doses of  $4.5 \times 10^6$  r, are shifted slowly downwards, indicating further decomposition. (Fig. 8, 9)

On the contrary, the UV curve of irradiated polycarbonate are shifted downwards for a time, and then upwards, indicating restoration of chemical status of the films.

(iii) At the doses of  $1 \times 10^7$  r, the progressive changes in the UV curves of polyvinylidene chloride (Fig. 12) and polycarbonate (Fig. 13) are more remarkable.

The UV curves of irradiated and discolored glass plate, probably containing free radicals, also are shifted upwards during storage. (Fig. 14)

### 緒 論

著者らはかねてから各種透明フィルムの波長 220~380mμ における紫外線透過率を手動式 EPB-u 型日立分光光度計によって測定し、それを方眼紙にプロットして透過率曲線を描いてきた。

本報では  $^{60}\text{Co}$  による γ 線を照射したフィルムについて、その各々の波長における紫外線透過率の変化（すなわち透過率曲線の形と位置の変化）と、さらにそれらの経時変化との実験結果を報告する。

### 照射フィルムの紫外線透過率曲線

〔実験1〕  $\gamma$ 線  $1 \times 10^6$ r および  $7 \times 10^6$ r 照射

各フィルムを  $^{60}\text{Co}$  による  $\gamma$ 線を  $1 \times 10^6$ r 照射して紫外線透過率曲線を画いたが、元の照射し

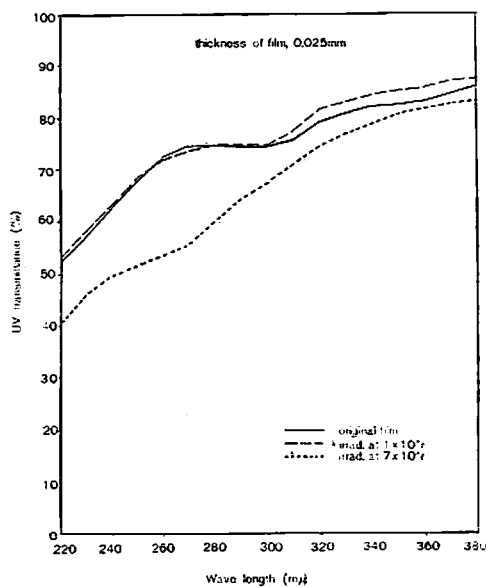


Fig. 1 UV transmittance of pure cellophane, irradiated at  $1 \times 10^6$ r and  $7 \times 10^6$ r

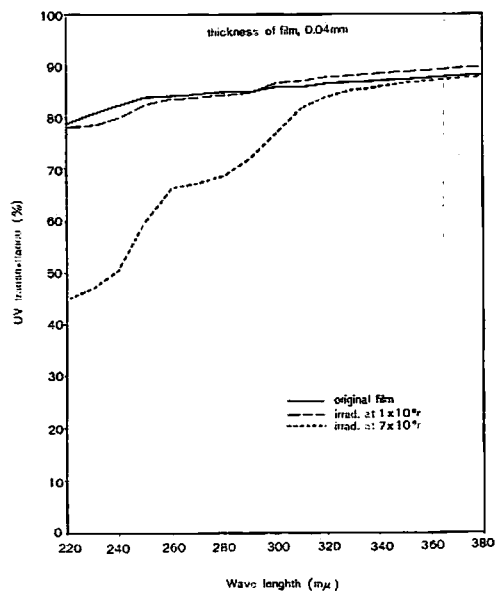


Fig. 2 UV Transmittance of polyvinyl alcohol films, irradiated at  $1 \times 10^6$ r and  $7 \times 10^6$ r

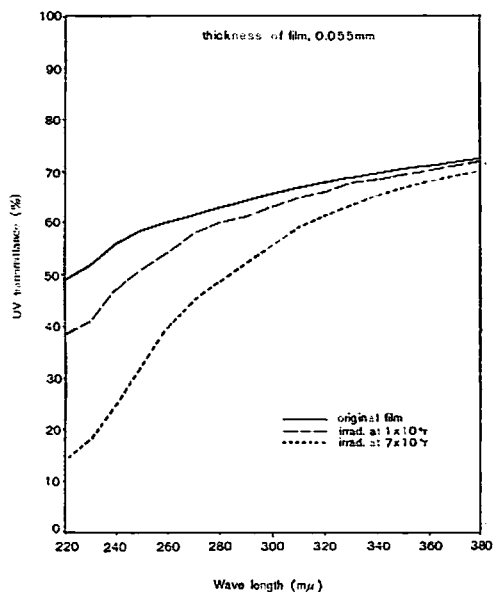


Fig. 3 UV transmittance of polyethylene film, irradiated at  $1 \times 10^6$ r and  $7 \times 10^6$ r

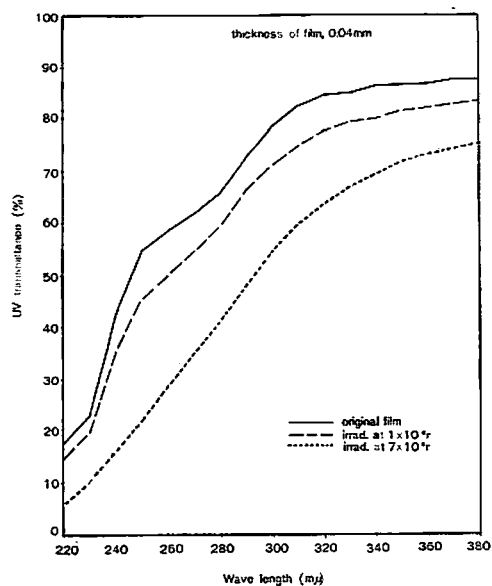


Fig. 4 UV transmittance of polypropylene film, irradiated at  $1 \times 10^6$ r and  $7 \times 10^6$ r

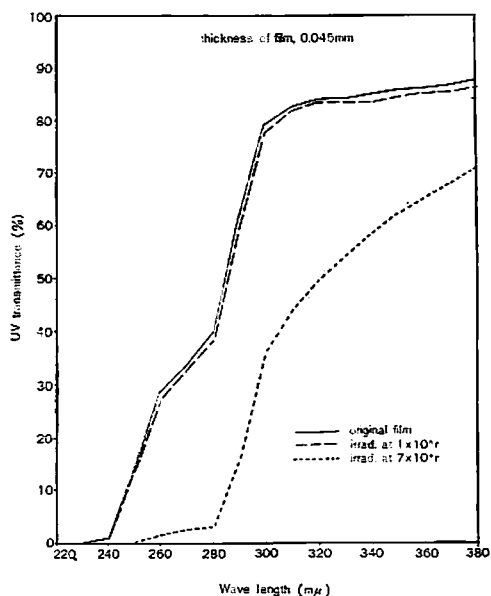


Fig. 5 UV transmittance of polyvinylchloride film, irradiated at  $1 \times 10^6$ r and  $7 \times 10^6$ r

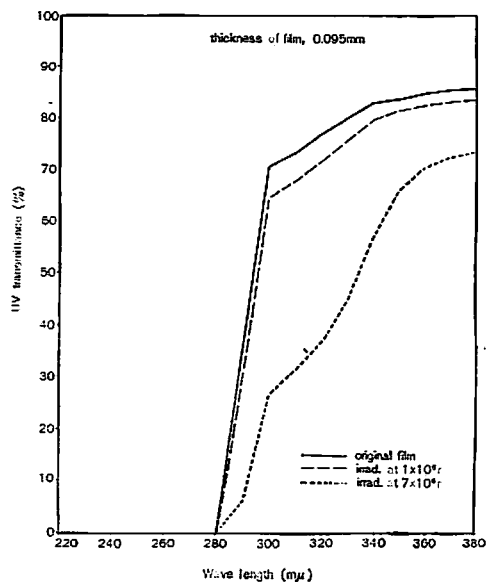


Fig. 6 UV transmittance of polycarbonate film, irradiated at  $1 \times 10^6$ r and  $7 \times 10^6$ r

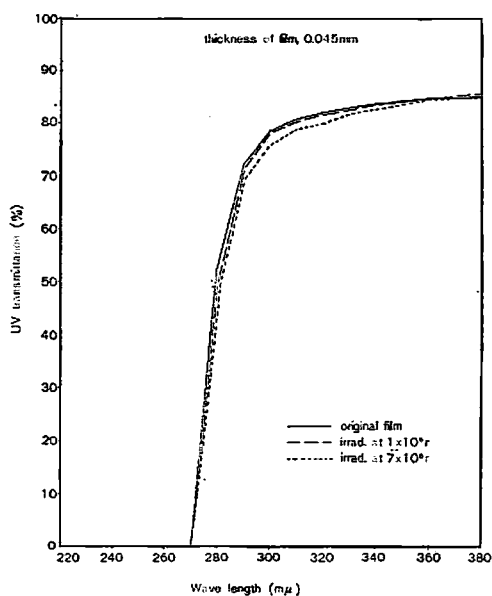


Fig. 7 UV transmittance of polystyrene film, irradiated at  $1 \times 10^6$ r and  $7 \times 10^6$ r

ないフィルムの曲線とほとんど変わらないことが多かったので、さらに  $6 \times 10^6$  r 照射した。合計  $7 \times 10^6$  r 照射のフィルムは各波長における透過率が悪くなり、その透過率曲線は形が変り、また位置も下方にさがるものがあった。例えば、純セロファン (Fig. 1)、ポリビニルアルコール (Fig. 2)、高圧法によるポリエチレン (Fig. 3)、ポリプロピレン (Fig. 4)、硬質塩化ビニル樹脂 (Fig. 5)、ポリカーボネート (Fig. 6) の如きである。また透過率曲線がほとんど元のものとは変わらないものには、ポリステロール (Fig. 7) とポリエステルがあった。

$7 \times 10^6$  r 照射されたフィルムのうち、硬質塩化ビニル樹脂とポリカーボネートとは褐色になった。しかしこれを暗所に保存しておくと、その色はしだいに前者は濃くなり後者は淡くな

り、経時的に変化しつつあることに気づいた。透過率を測定してみると実際にその透過率曲線の位置が移動する。この現象をさらに詳しく検討するために次の実験を行なった。

照射フィルムの紫外線透過率曲線の位置に現われた経時変化

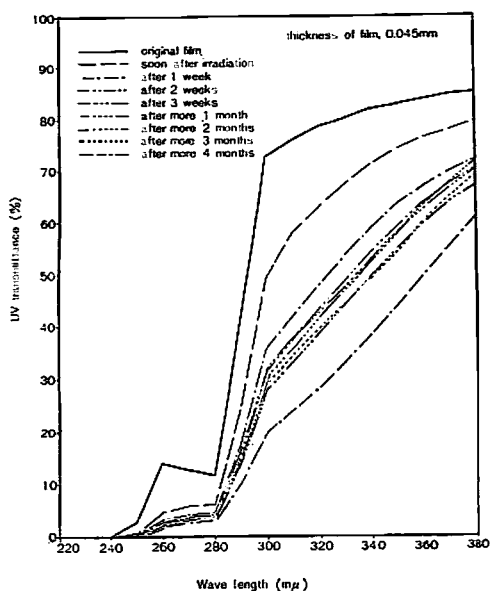


Fig. 8 Shift of UV transmission curves of polyvinylidenechloride film, irradiated at  $4.5 \times 10^6$ r, with the lapse of time.

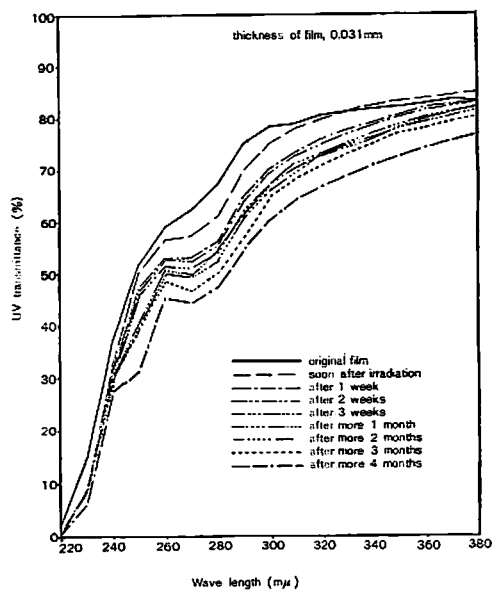


Fig. 9 Shift of UV transmission curves of polyvinylchloride film, irradiated at  $4.5 \times 10^6$ r, with the lapse of time

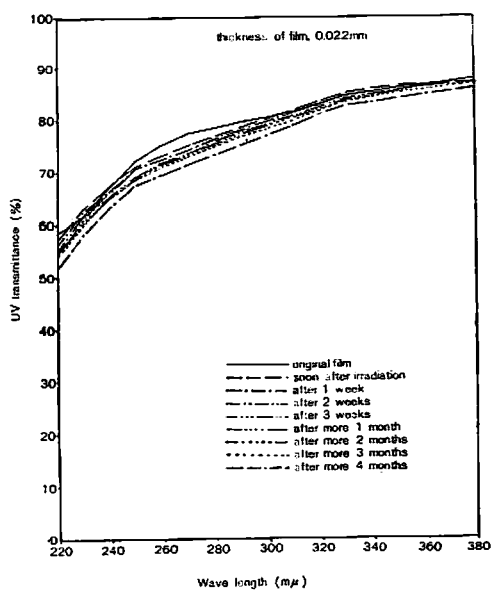


Fig. 10 Shift of the UV transmission curves of pure cellophane, irradiated at  $4.5 \times 10^6$  r, with the lapse of time

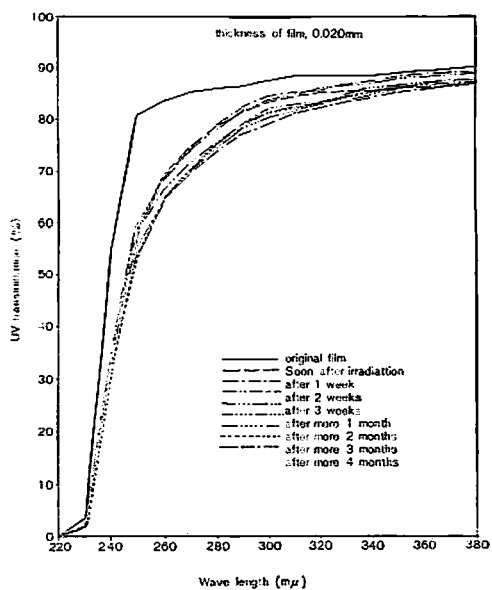


Fig. 11 Shift of the UV transmission curves of polyamide 6 film, irradiated at  $4.5 \times 10^6$  r, with the lapse of time

〔実験2〕  $\gamma$  線  $4.5 \times 10^6 r$  照射

(i) 塩化ビニリデン樹脂 (Fig. 8). 照射した直後に紫外線透過率を測定し、次に1, 2, 3週間後、さらに1, 2, 3, 4カ月後に測定した。紫外線透過率は逡減し、透過率曲線の位置がしだいに下方に移動して止まるところがない。肉眼でも着色が濃くなる。

(ii) 無可塑剤塩化ビニル樹脂 (Fig. 9) も同様の傾向を示す。

(iii) 純セロファン (Fig. 10), ポリエチレン, ポリビニルアルコール, ポリスチロール, ポリエステル, 酢酸繊維素, ポリアミド (Fig. 11) などは照射後の紫外線透過曲線の位置にほとんど経時変化がない。

(iv) ポリカーボネートは照射後しばらくは着色が濃くなり、次に逆に色が淡くなる。紫外線透過率曲線の位置も同じ傾向を示す。

この事実を一層明瞭に表わそうとして、次の高線量の照射実験を行なった。

〔実験3〕  $\gamma$  線  $1 \times 10^7 r$  照射

(i) 塩化ビニリデン樹脂 (Fig. 12). その紫外線透過率曲線は、照射直後、2日後、さらに1, 2, 3, 4, 5, 6 および7週間後と日が経つにつれて位置がしだいに下方に移動することが明かに見られる。

(ii) ポリカーボネート (Fig. 13) は照射直後よりも2日後の方が紫外線透過率が悪くなり、透過率曲線は下方にさがる。次に逆に曲線が上方に位置を変えはじめ、あるところで止まることがこの図でよくわかる。

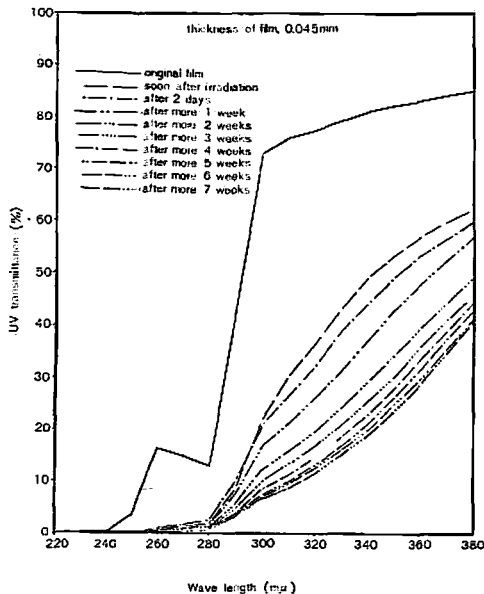


Fig. 12 Shift of UV transmission curves of polyvinylidenechloride film, irradiated at  $1 \times 10^7 r$ , with the lapse of time

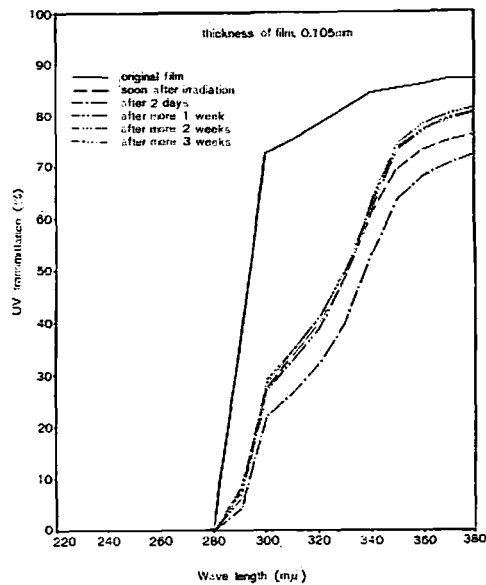


Fig. 13 Shift of UV transmission curves of polycarbonate film irradiated at  $1 \times 10^7 r$ , with the lapse of time

(iii) 無機ガラス (Fig. 14). 参考のために顕微鏡のデッキガラスに  $\gamma$  線を照封してみた。照射直後が紫外線透過率は最も低く、以後毎日測定すると、しだいに透過率が回復する。肉眼でも着色が少しずつ淡くなるのがわかる。ガス焔で直接熱すると肉眼では無色になり、透過率曲線も著しく回復する。

## 結 論

(i) 高分子物質のフィルムに  $\gamma$  線を  $10^6$  r 以上照射すると着色するものがあり、また肉眼では着色が認められないものもあるが、大抵は紫外線透過率が低下している。

(ii) 塩化ビニルと塩化ビニリデン樹脂のフィルムは照射によって褐色になり、そのうち経過するほど色が濃くなる。紫外線透過率も低下するばかりであって、止まるところがない。分解によるためであろうと一応考えられる。

(iii) ポリカーボネートも照射によって着色し、始めは遅減し、数日後からは逆に回復に向い、透過率が次第によくなる。

(iv) 因みに無機ガラスは照射直後が紫外線透過率は最低であって、時日の経過とともにしだいに回復に向う。このガラスの着色はラジカルが残存するためであると説明されているが、ポリカーボネートの着色についても同様の説明が可能であろうか、今後さらに研究を進めるつもりである。

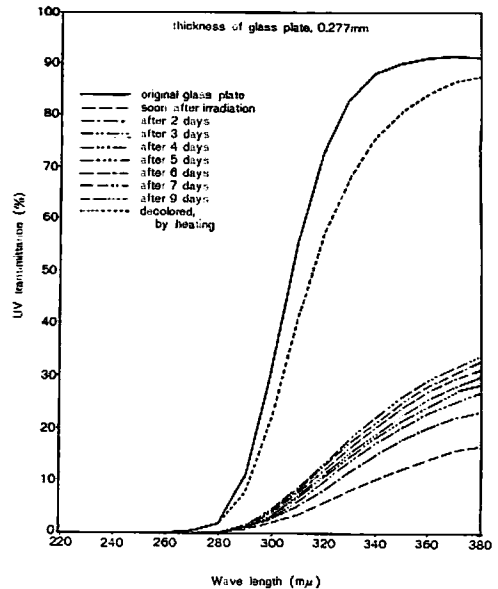


Fig. 14 Shift of UV trans mission curves of inorganic glass plate, irradiated at  $1 \times 10^7$  r, with the lapse of time