

論文

CR-39 樹脂表面の吸湿現象と除湿

鶴田隆雄¹⁾, 丹羽健夫¹⁾, 邑岡克哉²⁾
大塚隆生²⁾

Moisture absorption and evaporation on the
surface of CR-39 resin

Takao TSURUTA¹⁾, Takeo NIWA¹⁾, Katsuya MURAOKA²⁾,
Takao OTSUKA²⁾

(Received: 30 November, 1996)

ABSTRACT

Moisture absorption and evaporation on the surface of allyl diglycol carbonate (CR-39) resin were examined by measuring thickness and mass. The resin moistens and swells in standard conditions or in hot water. The swelling is saturated within 2 hours in water at 90°C. Drying the resin in an oven at 80°C or 100°C eliminates the swelling within 5 or 2 hours, respectively. It was found that the moisturizing and drying treatments increased the diameter of etch-pits. The increase seems to be the result of the rise in the bulk etching rate. Moisture control is essential for the accurate measurement of thickness or mass of the resin and the diameter of etch-pits.

KEYWORDS

moisture absorption, evaporation, allyl diglycol carbonate, CR-39, thickness, mass, swelling, drying, etch-pit, bulk etching rate.

I. はじめに

固体飛跡検出器をエッチング溶液に浸して、検出器表面に生成している重荷電粒子飛跡を蝕刻、エッチピットに拡大しようとするとき、一般に、検出器表面も少しずつエッチング溶液に溶け出して行く。飛跡に沿ってエッチングが進行する速さをトラックエッチング速度、検出器表面の溶出の速さをバルク

エッチング速度という。トラックエッチング速度を V_T 、バルクエッチング速度を V_B とするとき、検出器表面と成す角度が次式で与えられる臨界角 θ_c 以下の飛跡はエッチングピットに拡大されない¹⁾。

$$\theta_c = \sin^{-1}(V_B/V_T) \quad (1)$$

また、固体飛跡検出器の飛跡生成感度 S は、次式で表されることが多い。

¹⁾〒577 東大阪市小若江 3-4-1 近畿大学原子力研究所

²⁾〒577 東大阪市小若江 3-4-1 近畿大学理工学部

¹⁾Atomic Energy Research Institute, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka, Osaka 577 Japan.

²⁾School of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka, Osaka 577 Japan.

$$S = (V_T/V_B - 1) \quad (2)$$

すなわち、 V_T が V_B に比べて大きいほど、臨界面角は小さく、したがって飛跡からエッチピットになる効率は大きい。また、飛跡生成感度が高くなる。このように、バルクエッチング速度は、トラックエッチング速度とともに、臨界面角や飛跡生成感度のような固体飛跡検出器の基本的特性を決定する重要な要素である。バルクエッチング速度は、エッチング前後に検出器の厚さ又は質量を測定し、その測定値の差から求めることが出来る。

アリル・ジグリコール・カーボネイト・プラスチック、すなわち、CR-39 樹脂は、 α 線や陽子線のような比較的軽い重荷電粒子線の検出に向いており、これらの荷電粒子線や中性子の検出器、また、空気中のラドンの測定器として広く利用されている²⁻⁵⁾。CR-39 樹脂の最大の特徴は、「制限されたエネルギー損失率 (REL)⁶⁾」のしきい値が 20MeV/g/cm² と他の樹脂に比べて大幅に低く⁷⁾、そのため、他の樹脂では困難な反跳陽子線の検出が可能ながある。

この樹脂の表面は吸湿性があり、厚さ、質量、エッチピットの形状等の測定の際にはそのことを考慮しなければならない。本研究は、CR-39 樹脂の吸湿の現象と除湿のための条件を調べ、バルクエッチング速度等を求める際に参考となるデータを整えること、また、吸湿及び除湿処理がエッチピットの成長速度に与える影響を調べることを目的とする。

II. 実験材料及び実験方法

使用した C-39 樹脂は、次の 2 種類である。

A. ソーラ・オプティカル・ジャパン社製 (SOLA CR-39)

B. フクビ化学工業社製 (BARYOTRAK)

A, B いずれも、密度は約 1.3、重量比で、CR-39 (Allyl diglycol carbonate, C₁₂H₁₈O₇) 100 に対して IPP (Diisopropyl peroxy dicarbonate, C₈H₁₄O₆) を 3 の割合で含む。厚さは、A が 1.2mm, B が 0.9mm である。

これらの樹脂板から、3 × 6 cm 程度の面積の小片をプラスチック・カッターで切り取り、切り取りの際に表面に付着した屑を水洗し、自然乾燥させた。その後、²⁴¹Am 線源を使用し約 3MeV の α 線をほぼ垂直に入射させたものを実験試料とした。 α 線照射は、吸湿及び乾燥処理のエッチピット成長への影響を調べるためのものである。

CR-39 のエッチングは、通常 60~90℃ の KOH 又は NaOH 水溶液中で行われることが多い⁸⁾。そ

こで、吸湿の条件としては次の 3 条件を採用した。

- a) 実験室雰囲気での自然吸湿
- b) 60℃ に保った温水中に浸しての吸湿
- c) 90℃ に保った温水中に浸しての吸湿

また、乾燥の条件としては次の 5 条件を採用した。

- a) 室内でガーゼの上に置いて自然乾燥
- b) シリカゲルを入れた容器の中でガーゼの上に置いての乾燥
- c) 60℃ に保った乾燥器中につり下げでの乾燥
- d) 80℃ に保った乾燥器中につり下げでの乾燥
- e) 100℃ に保った乾燥器中につり下げでの乾燥

吸湿又は乾燥の前後に、試料の厚さをマイクロメータで、また、質量を精密天秤で測定した。試料を水又は乾燥器から取り出してから測定する場合において、取り出してから測定までの条件・時間を一定に保つことによって、誤差を生じないように務めた。

III. 実験結果及び考察

1. 樹脂の自然吸湿とその除湿について

実験室の雰囲気中で保管されていた試料 A1 及び B1 を、100℃ に保った乾燥器中につり下げて 4 時間乾燥した場合における、乾燥時間と厚さ及び質量の変化の関係を Fig. 1~4 に示す。横軸の、4 時間までが乾燥時間を示している。また、Fig. 1, 3 の縦軸は乾燥前と乾燥後の厚さの差を示している。Fig. 2, 4 の右縦軸は乾燥前と乾燥後の質量の差を試料の表面積で除した値、左縦軸は試料の密度が変化しないものとして、質量の変化から換算した厚さの差を示している。

Fig. 1, 3 に見られるように、マイクロメータによる厚さの測定値からは、この乾燥条件における除湿効果は顕著には観測されない。しかしながら、Fig. 2, 4 から分かるように、天秤による質量の測定値からは明らかに除湿効果が観測される。質量は、最初の 30 分間は急速に減少し、1 時間でほぼ下げ止まり、やがて一定値に漸近している。試料 A, B について、減少する質量の飽和値はそれぞれ 0.83, 0.67mg/cm² 程度、その値から換算される厚さ減少の飽和値はそれぞれ 12, 10 μ m 程度である。

これらの実験結果から、通常の実験室の雰囲気中で保管されている CR-39 検出器試料は、実験開始前にすでにある程度水分を吸収していると考えられる。これは、通常大きな樹脂板から検出器用の小片を切り出す際に表面に細かい切り屑が付着するので水洗いする必要があるが、その操作中に吸湿し、又

は、その後の保管期間中に空気中の湿分を吸着するものと考えられる。

2. 温水中の樹脂の吸湿について

(1) 90°Cの温水

上記のように、100°Cに保った乾燥器中につり下げて4時間乾燥した試料 A1 及び B1 を、その後90°Cの温水中に5時間釣り下げ、その間の厚さと質量の変化を調べた。Fig. 1~4の横軸の4時間を超え9時間までの間が、この温水吸湿の時間を示している。厚さ、質量ともに最初の1時間は急速に増加し、2時間でほぼ飽和に達している。Fig. 1, 3から、試料 A, B について、増加する厚さの飽和値はそれぞれ 16, 12 μm 程度であることが読み取れる。Fig. 2, 4から、試料 A, B について、質量増加の飽和値はそれぞれ 1.8, 1.2 mg/cm^2 程度、その値から換算される厚さ増加の飽和値はそれぞれ 27, 19 μm 程度であることが分かる。

また、実験室の雰囲気中で保管されていた試料 A2 及び B2 を、90°Cに保った温水中に5時間釣り下げ、その間の厚さと質量の変化を調べた。Fig. 5~8の横軸の5時間までの間が、この温水吸湿の時間を示している。この場合も、厚さ、質量ともに最初の1時間は急速に増加し、2時間でほぼ飽和に達している。試料 A, B について、増加する厚さの飽和値はそれぞれ 16, 13 μm 程度である (Fig. 5, 7)。試料 A, B について、質量増加の飽和値はそれぞれ 2.0, 1.3 mg/cm^2 程度、その値から換算される厚さ増加の飽和値はそれぞれ 30, 20 μm 程度である (Fig. 6, 8)。

(2) 60°Cの温水

実験室の雰囲気中で保管されていた試料 A3 及び B3 を、60°Cに保った温水中に5時間釣り下げ、その間の厚さと質量の変化を調べた。Fig. 9~12の横軸は、この温水吸湿の時間を示している。60°Cの温水の場合、厚さ、質量ともに最初の1・2時間は急速に増加し、その後増加率はやや鈍るが、5時間でもまだ増加傾向が継続している。これらの図の増加曲線の形と90°Cの温水中の飽和値の値から、60°Cの温水中で飽和に達するには10時間程度を要するものと推定される。

3. 樹脂の種類による吸湿量の違い等について

Fig. 1と3, Fig. 2と4, Fig. 5と7及び Fig. 6と8を対比させ、吸湿による厚さ及び質量の増加の飽和値を、試料 A, B について比較すると、いずれも1.3~1.5倍、Aの方が大きい。SOLA CR-39はBARYOTRAKより吸湿性が高いといえる。

次に、Fig. 1と5, Fig. 2と6, Fig. 3と7及び Fig. 4と8を対比させ、吸湿による厚さ及び質量の増加の飽和値を見ると、温水処理前の乾燥の程度によらず、飽和値は樹脂の種類に応じてほぼ一定の値をとることが読み取れる。

また、Fig. 1と2, Fig. 3と4, Fig. 5と6及び Fig. 7と8で、天秤で求めた質量から換算した厚さの飽和値とマイクロメータで求めた厚さの飽和値を比較してみると、1.5~1.9倍、いずれも前者の方が大きい。水分を吸収して膨張した表面に近い層の密度が通常の樹脂の密度より高くなっているとすると、この現象を説明することができる。

4. 温水中での吸湿させた樹脂の除湿について

(1) 100~80°Cでの乾燥

90°Cの温水中に4又は5時間釣り下げ、吸湿させた試料 A1, A2を100°Cの乾燥器中で乾燥しはじめたところ、短時間の内に表面に亀裂が走り、破損してしまつた。次に、90°Cの温水中に2時間釣り下げ、ほぼ飽和まで吸湿させた試料 A4を90°Cの乾燥器中で乾燥しはじめたところ、やはり短時間の内に表面に亀裂が走り、破損してしまつた。樹脂 Aにとって、これらの乾燥条件は過酷すぎるようである。そこで、90°Cの温水中に2時間釣り下げ、吸湿させた試料 A5を80°Cの乾燥器中で乾燥したところ、亀裂、破損はなく、厚さ及び質量の減少を測定することが出来た。Fig. 5・6の5時間を超え10時間までの間にこの乾燥の結果を示す。厚さ、質量ともにしだいに減少する様子が分かる。これらの図からは減少はまだ継続するように見えるが、別の試料のデータから、5時間の乾燥での厚さ、質量はともに、ほぼその飽和値に近いものと考えられる。

90°Cの温水中に4又は5時間釣り下げ、吸湿させた試料 B1, B2を100°Cの乾燥器中で乾燥したところ、亀裂、破損はなく、厚さ及び質量の減少を測定することが出来た。Fig. 3・4の9時間を超え13時間までの間と、Fig. 7・8の5時間を超え9時間までの間がこの乾燥の時間を示す。厚さ、質量ともに最初の30分間程度で急速に減少し、その後しばらく緩慢に減少を続け、2時間程度で安定することが観測された。安定する厚さは、吸湿処理前の厚さに近く、質量は、吸湿前の値より低い値となつた。

(2) その他の条件での乾燥

ほぼ飽和まで吸湿させた試料 A6-8を次の3つの条件で乾燥させた場合の厚さと質量の変化の測定結果を Fig. 13・14に示す。これらの図の縦軸は、乾燥直前を基準としてその後の減少の大きさを示している。

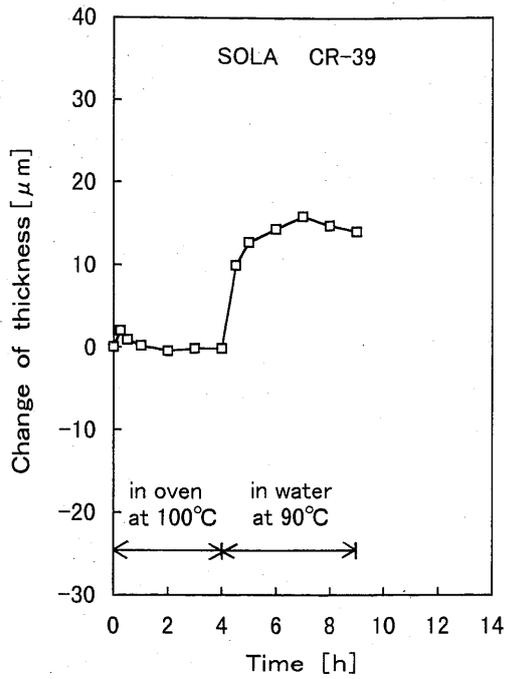


Fig. 1. Change of thickness of SOLA CR-39 A1.

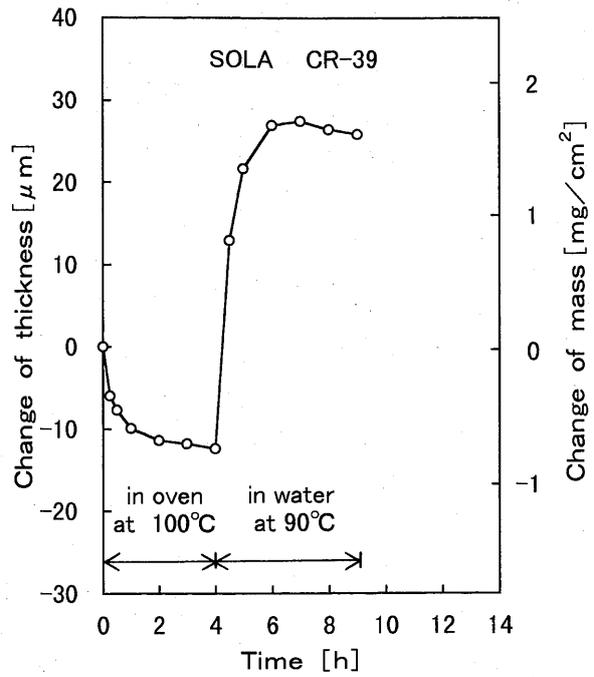


Fig. 2. Change of mass of SOLA CR-39 A1 and derived change of thickness.

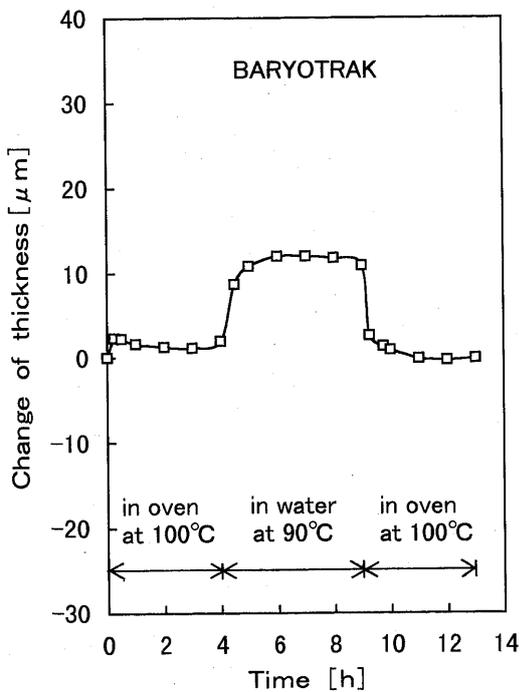


Fig. 3. Change of thickness of BARYOTRAK B1.

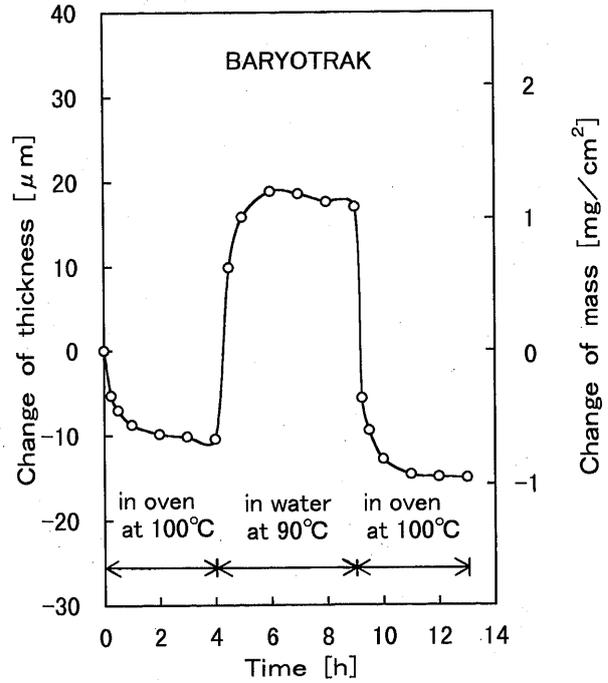


Fig. 4. Change of mass of BARYOTRAK B1 and derived change of thickness.

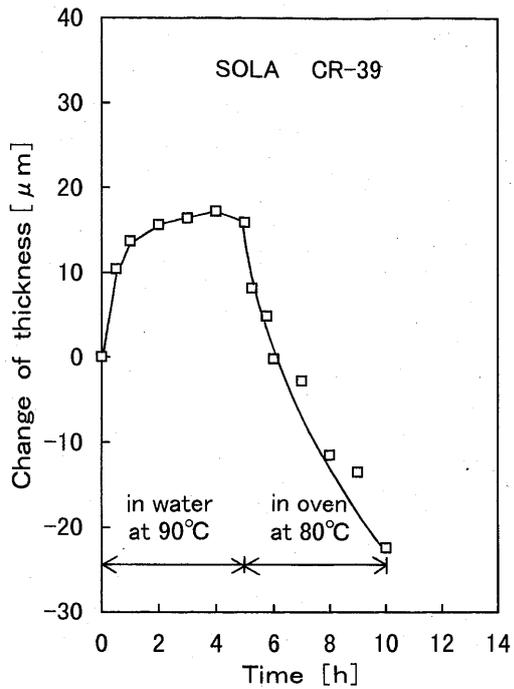


Fig. 5. Change of thickness of SOLA CR-39 A2&A5.

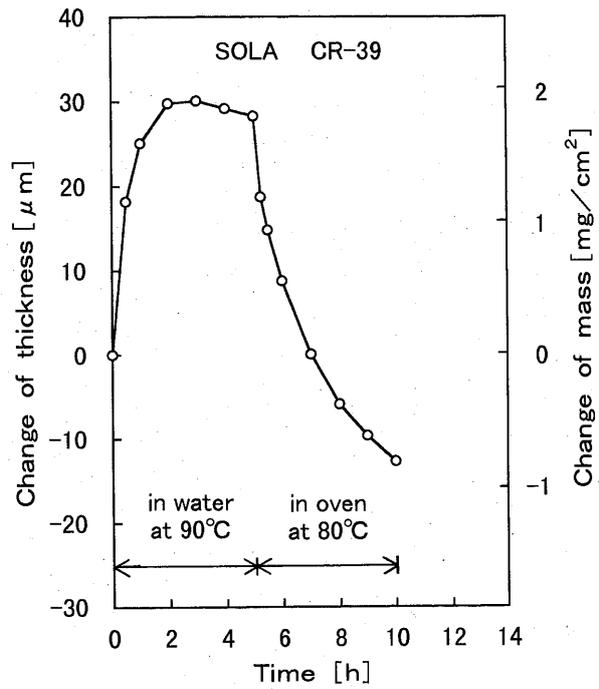


Fig. 6. Change of mass of SOLA CR-39 A2&A5 and derived change of thickness.

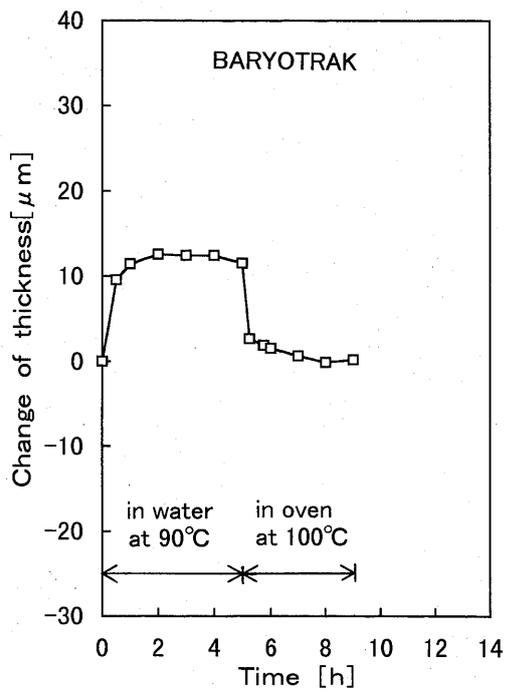


Fig. 7. Change of thickness of BARYOTRAK B2.

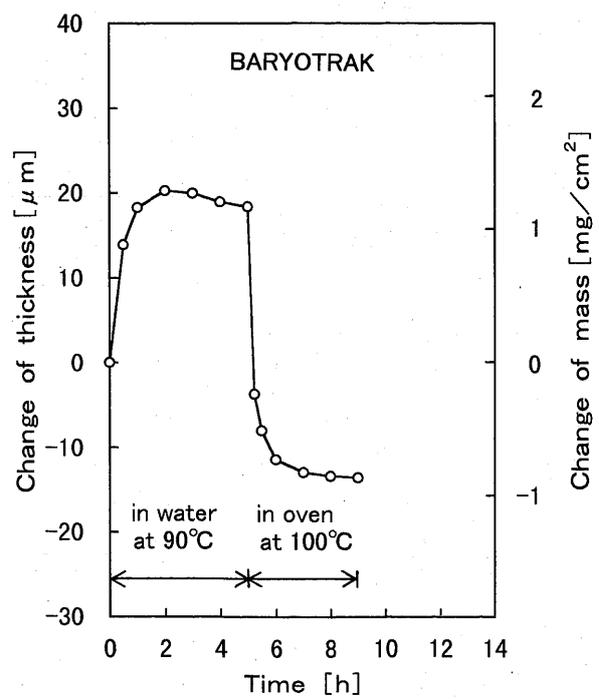


Fig. 8. Change of mass of BARYOTRAK B2 and derived change of thickness.

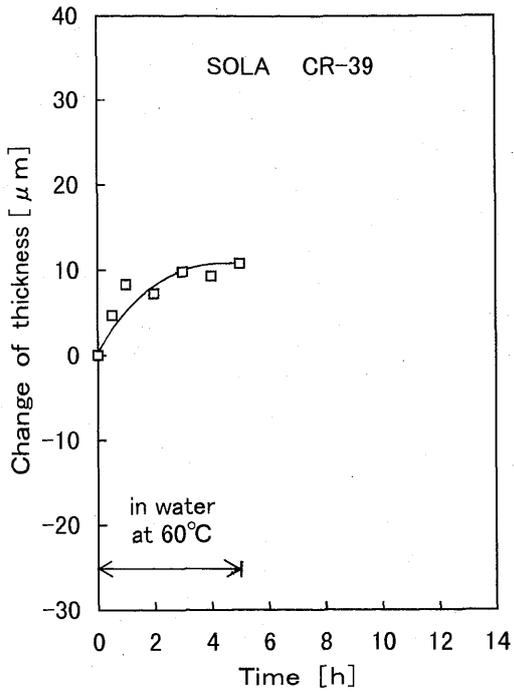


Fig. 9. Change of thickness of SOLA CR-39 A3.

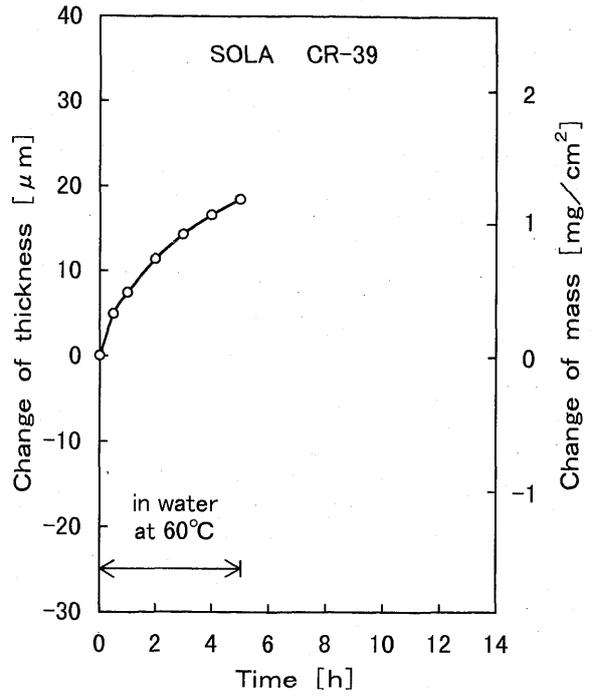


Fig. 10. Change of mass of SOLA CR-39 A3 and derived change of thickness.

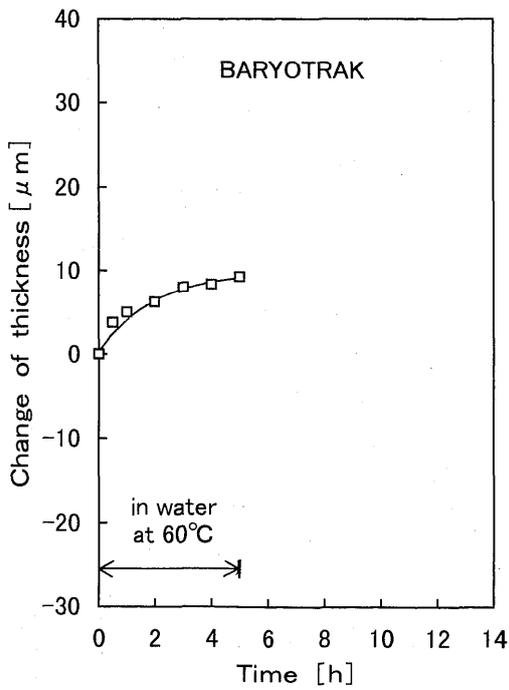


Fig. 11. Change of thickness of BARYOTRAK B3.

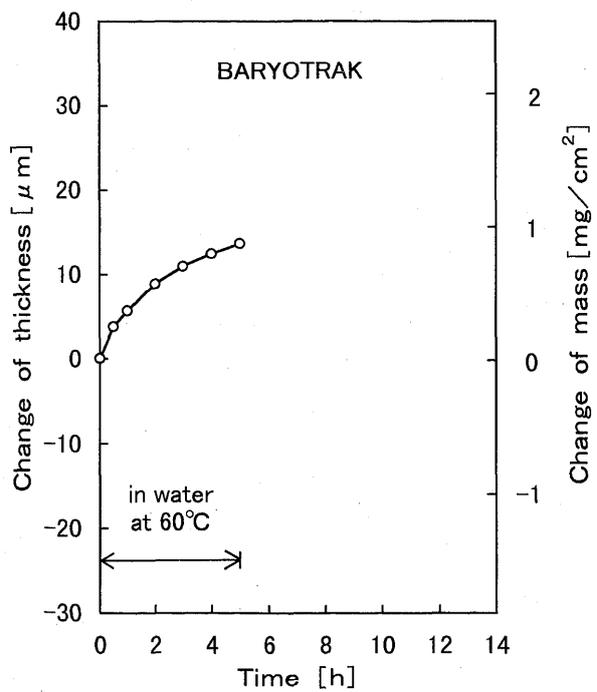


Fig. 12. Change of mass of BARYOTRAK B3 and derived change of thickness.

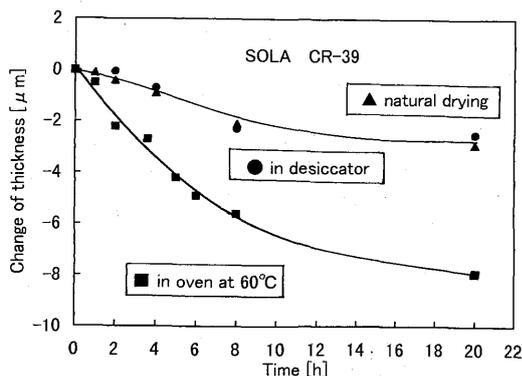


Fig. 13. Change of thickness of SOLA CR-39 A6~8.

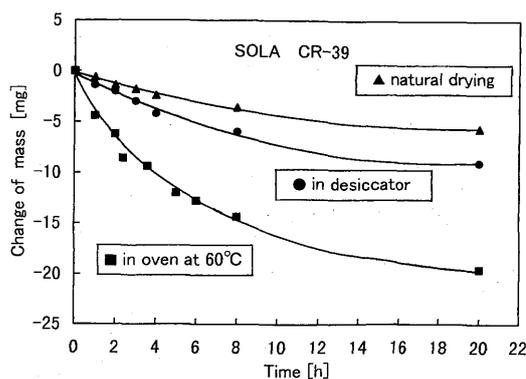


Fig. 14. Change of mass of SOLA CR-39 A6~8.

(a) 室内でガーゼの上に置いて自然乾燥
 (b) シリカゲルの入った容器の中のガーゼの上に置いての乾燥
 (c) 60°Cに保った乾燥器中につり下げての乾燥
 いずれの条件でも、厚さ及び質量の緩慢な減少が見られる。一番減少の早い条件(c)で20時間を経過しても、目標とされる減少飽和値の2分の1以下でしかなく、これらの条件で完全な乾燥を実現することは困難と考えられる。

5. 吸湿、除湿処理のエッチピット形成に与える影響について

²⁴¹Am 線源を使用し約 3MeV の α 線をほぼ垂直に入射させた後、吸湿及び(又は)除湿の処理を行った試料と、吸湿・除湿処理を行なわなかった試料を、90°Cの30%KOH 水溶液でエッチングした際に得られたエッチピットの顕微鏡写真を Photo 1~4 に示す。また、これらの写真からエッチピットの直径を読み取り、その結果を Table 1 に示す。エッチング時間は試料 A については15分、試料 B については1時間のデータを用いた。

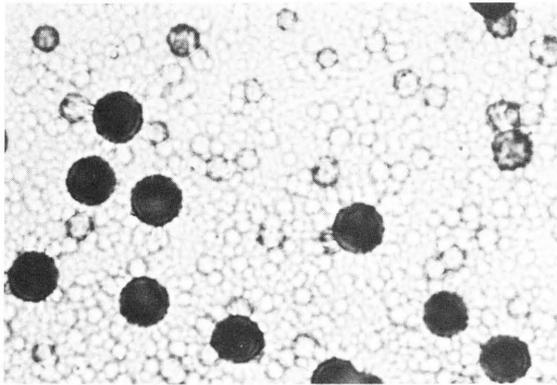
Photo 1~4 及び Table 1 から、吸湿・除湿処理を行なった試料のエッチピットはそれを行わなかった試料のエッチピットに比べて大きいことが分かる。エッチピットの成長速度はバルクエッチング速度に比例することが知られているので、吸湿・除湿処理は表面付近のバルクエッチング速度を増加させるものと考えられる。

IV. ま と め

1. 常温の水で数分間洗浄し、自然乾燥させたのち保存していたような CR-39 板は表面に水分を吸着している。
2. CR-39 板は温水中で水分を吸着し、厚さと質量を増大させる。90°Cの温水の場合、厚さ、質量ともに最初の1時間程度で急速に増加し、2時間程度でほぼ飽和値に達する。この飽和値は、温水処理前の試料の乾燥の程度に依存せず、樹脂の種類に応じてほぼ一定値となる。
3. 温水中での厚さと質量の増大の飽和値は CR-39 樹脂の種類により異なる。SOLA CR-39 と

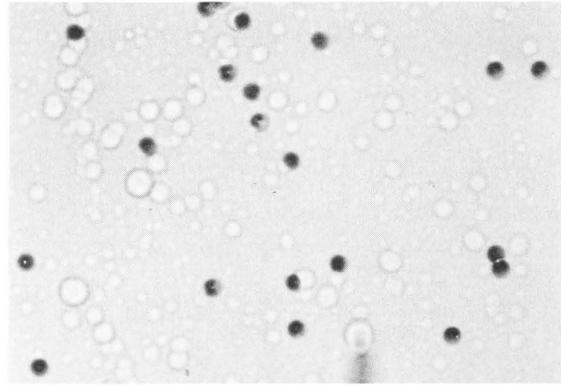
Table 1. Effect of moisturizing and drying treatments on etch-pit diameter (Treatments were done after irradiation and prior to etching.)
 Etching conditions A: 30%KOH, 90°C, 15m.
 B: 30%KOH, 90°C, 1h.

Plate	Treatment	Etch-pit diameter (μm)
A 9	in water at 90°C, 2h	10.3±0.2
A10	in oven at 80°C, 5h	5.1±0.1
A11	none	3.5±0.2
B 1	in oven at 100°C, 4h + in water at 90°C, 5h + in oven at 100°C, 4h	17.4±0.3
B 2	in water at 90°C, 5h + in oven at 100°C, 4h	16.1±0.4
B 3	in water at 60°C, 5h	12.4±0.3
B 4	none	11.3±0.3



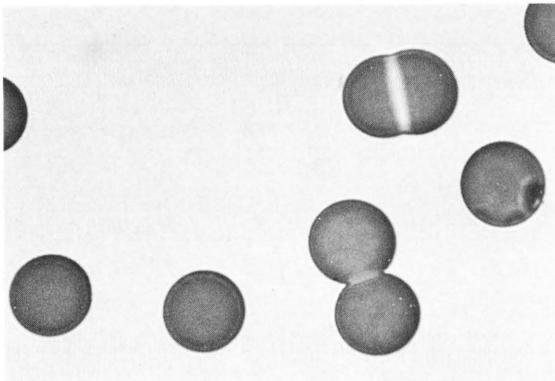
50 μ m

Photo. 1 Etch-pits of α particles on the SOLA CR-39 A9. Etching was made under conditions of 30%KOH, 90°C for 15m after moisturizing treatment.



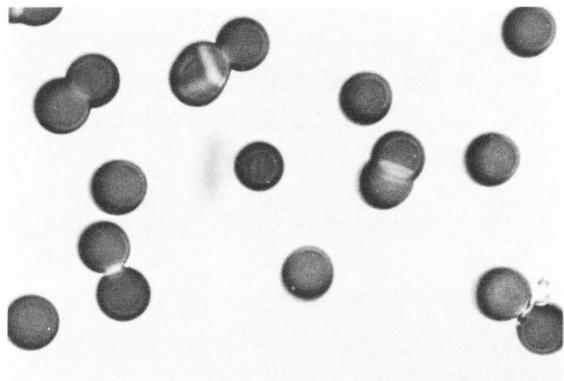
50 μ m

Photo. 2 Etch-pits of α particles on the SOLA CR-39 A11. Etching was made under conditions of 30%KOH, 90°C for 15m without moisturizing and drying treatments.



50 μ m

Photo. 3 Etch-pits of α particles on the BARYOTRAK B1. Etching was made under conditions of 30%KOH, 90°C for 1h after moisturizing and drying treatments.



50 μ m

Photo. 4 Etch-pits of α particles on the BARYOTRAK B4. Etching was made under conditions of 30%KOH, 90°C for 1h without moisturizing and drying treatments.

BARYOTRAK を比較すると前者のほうが1.3～1.5倍程度大きい。

4. 水分を吸着し膨張した層の密度は通常の樹脂の密度より大きくなっているものと考えられる。

5. 自然吸着による膨張も温水中での吸湿処理による膨張も、CR-39 板を80-100°Cの乾燥器中に一定時間保つことによって除去することが出来る。SOLA CR-39 の場合、80°Cで5時間程度、BARYOTRAK の場合100°Cで2時間程度で乾燥処理はほぼ完了する。

6. 60°C以下の乾燥器中、デシケータ入りの容器中又は自然乾燥で乾燥処理を完了させることは難しい。

7. 吸湿及び乾燥処理は、バルクエッチング速度を増加させ、結果としてエッチピット直径を増大させる。

参 考 文 献

- 1) Durrani, S. A., Bull, R. K.: *Solid state nuclear detection*, Pergamon Press (1987).
- 2) Cartwright, B. G. et al.: *Nucl. Instr. Meth.*, **153**, 487 (1978).
- 3) Tsuruta, T., Juto, N.: *J Nucl. Sci. Technol.*, **21**, 871 (1984).
- 4) Tsuruta, T., Niwa, T., Fukumoto, Y.: *ibid.*, **29**, 1108 (1992).

- 5) Maged, A. F., Tsuruta, T., Durrani, S. A.: *Radioanalyt. Nucl. Chem.*, **170**, 423 (1993).
- 6) Benton, E. V., Nix. W. D.: *Nucl. Instr. Meth.*, **67**, 343 (1969).
- 7) 道家忠義, 林 考義: *放射線*, **9**, 3 (1982).
- 8) 鶴田隆雄, 福本義巳: *保健物理*, **22**, 25, (1985)