

JAERI-M  
7244

$^{60}\text{Co}$  -  $\gamma$  線照射による高分子材料からの  
発生ガスの定量分析 (I)

1977年9月

荒川 和夫・早川 直宏・栗山 将

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

$^{60}\text{Co}$  -  $\gamma$  線照射による高分子材料からの発生ガスの定量分析 (I)

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

荒川和夫・早川直宏・栗山 将

(1977年8月8日受理)

原子炉周辺の放射線場で使用される高分子材料からの発生ガスを調べることを目的として、ポリエチレン (PE) および炭化水素系高分子、実用高分子材料 (ケーブル絶縁用素材および真空パッキング材料) を真空中において、また、エチレン-プロピレンゴム (EPR) を高温水蒸気雰囲気中において、 $^{60}\text{Co}$  -  $\gamma$  線照射を行った。各試料からのガス発生量およびG値を求め、さらに質量分析計を用いてガスの組成を調べた。低密度PEのG (全発生ガス) 値は3.2 ~ 3.4, 高密度PEのG (全発生ガス) 値は2.5 ~ 2.7であり、いずれも発生ガスの大部分は水素である。低密度PEに耐放射線性助剤の添加により、発生ガス量が著しく減少した。ケーブル絶縁用素材であるハイパロン (Chlorosulfonated PE) は、二酸化硫黄が多量生成した。真空用パッキング材の実用配合試料は、素材試料の約5分の1のガス発生量である。高温水蒸気雰囲気中のEPRからのG (全発生ガス) 値は約3であり、温度依存性がない。

Quantitative analysis of the gas evolved from high polymers in  
 $\gamma$ -irradiation

Kazuo ARAKAWA, Naohiro HAYAKAWA and Isamu KURIYAMA  
Pilot Scale Research Station, Takasaki Radiation Chemistry  
Research Establishment, JAERI

(Received August 8, 1977)

Polymers are used as insulator of cables in nuclear-reactor radiation field. To estimate the evolution of gases when irradiated, total gas yield and composition were measured for variety of polymers.

Samples were irradiated at room temperature in vacuo with  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  rays. For ethylene propylene rubber (EPR), irradiation in high-temperature steam was also made. Composition of the gas was determined with a mass spectrometer.

G-value of the total gaseous product was 3.2 to 3.4 for low-density polyethylene (LDPE) and 2.5 to 2.7 for high-density polyethylene (HDPE). In both polyethylene, hydrogen gas predominated. When an anti-radiation oil was added to LDPE, gas evolution was reduced drastically.

For chloro-sulfonated PE (Hypalon),  $\text{SO}_2$  gas was one of the major products even when the polymer contained only about 1 % of sulfonyl groups. G-value of the total gas for EPR irradiated in high-temperature steam was 3.1, regardless of the temperature.

Keywords: Quantitative Analysis, Evolution Gas, High Polymer,  
 $\gamma$ -irradiation, G-value, Mass Spectrometer, Radiation  
Effects, Polyethylene,

## 目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 実験方法	2
2.2 質量スペクトルの測定	2
2.2.1 質量分析計	2
2.2.2 測定方法	2
2.2.3 スペクトルの解析	3
3. 結 果	4
3.1 ポリエチレン ( P E ) および炭化水素系高分子	4
3.1.1 P E およびその関連高分子	4
3.1.2 添加物効果	8
3.2 エチレン-プロピレンゴム ( E P R )	13
3.2.1 実験方法	13
3.2.2 結 果	14
3.3 実用高分子材料	17
3.3.1 ケーブル絶縁用素材	19
3.3.2 真空用パッキング材料	23
4. あとがき	28
参照文献	29

## 1. はじめに

すべての高分子は放射線に曝露されることによって、分子鎖間の架橋や側鎖および主鎖間の切断が起こり、多種類の気体を発生する。発生する気体の種類と量は、高分子の種類、雰囲気および線質等によって異なる。

放射線照射による高分子からの発生ガス<sup>1)</sup>は、一般に、高分子の物性に関連して補助的に調べられていることが多く、発生ガスを調べることを主目的とした報告は比較的少ない。発生ガスの報告は、種々の条件においてポリエチレン<sup>2)~10)</sup>が最も多いが、同一条件で多種類の高分子について調べたもの<sup>6)</sup>は少なく、また、実用配合高分子材料についての報告はほとんどない。

原子力発電所では比較的強い放射線場で多種類の高分子材料が使われている。最近特に、炉周辺の火災、LOCA時対策、または日常の炉の安全性および健全性の確保という観点から、炉周辺で使用されるケーブル絶縁材料およびその他の高分子材料の耐放射線性ないしは耐久性の評価にも関連して、腐食性、可燃性、および有毒ガスの発生量が問題になりつつある。

本報告は、原子炉周辺の放射線場で使用される高分子材料からの発生ガスを調べることを目的として、ポリエチレン(PE)および炭化水素系高分子、実用高分子材料(ケーブル絶縁用素材および真空用パッキング材料)を真空中において、また、エチレン-プロピレンゴム(EPR)を高温水蒸気雰囲気中において、<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線照射を行った。各試料からのガス発生量およびG値を求め、さらに質量分析計を用いてガスの組成を調べた。

この報告を<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線照射による高分子からの発生ガスの定量分析の第一報とする。

## 2. 実 験

### 2.1 実験方法

各試料 2~5 g を精秤したのち、ブレーカブルシールのついたガラス試料びん (約 40 cc) に入れ、 $2 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-7}$  mmHg に排気した後、これを熔封した (図 1-a)。この試料を所定の条件のもと  $7 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$  R/hr の線量率で  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  線を用いて照射した後、試料びんを真空系につなぎ、ブレーカブルシールを破り、発生気体の圧力を水銀マンローメーターを用いて測定した (図 1-b)。圧力測定後、この気体の一部を質量分析計に導入して、発生ガスの組成比を求めた。77°K および加熱実験 (20~150°C) は、各温度で照射し、圧力および質量スペクトルの測定は室温で行った。質量スペクトルの測定後、この試料びんの容積は水銀を用いて求め発生ガス量と G 値を求めた。

### 2.2 質量スペクトルの測定

#### 2.2.1 質量分析計

使用した装置は 90° 単収束日立 RMU-6 型質量分析計で、イオン電流の検出には Ag-Mg 16 段の二次電子増倍管を通常の DC 増巾器と結合して使用し、理化電機 B-34 形 3 ペンレコーダーで測定した。これにより検出しうる最低イオン電流は  $1 \times 10^{-19}$  A である。電子ビームの収束のためイオン源の中心に約 100 ガウスの磁場を用いたが、 $\text{H}^+$  および  $\text{H}_2^+$  イオンを測定する際には、この磁場を使用しなかった。これは電子ビーム収束用磁場を加えることにより、イオン源内でのイオンの軌道が曲げられ分析用主磁場に入射しえなくなるためである。

イオン化電圧 75 V (但し 75~10 V まで使用), 全エミッション電流 100  $\mu$  A,  
 トラップ電流 46  $\mu$  A, イオン加速電圧 3.0 KV, 二次電子増倍管ダイノード印加電圧 1.5 KV。

#### 2.2.2 測定方法

発生ガスの分析に先立ち、質量分析計のバックグラウンド (B.G) のスペクトルを測定し、次に n-ブタンのスペクトルを測定して、パターンおよび感度 (div/ $\mu$  mmHg) の調整を行った。その後発生ガスの一部を導入して、その質量スペクトルを通常イオン化電圧 (75 eV) で測定した。次にイオン化電圧を低下させながら (10 eV 付近まで) 測定をくり返した。この測定により、相対的に親イオン (parent ion) ピークが強く現われ、断片イオン (fragment ion) ピークは減少し、より容易に親イオンを判定しうるようになった。このような測定においてもガス組成が明確にならない時は、さらに試料びんを液体窒素、メタノールドライアイスなどでトラップして、さらに同じ測定をくり返して調べた。

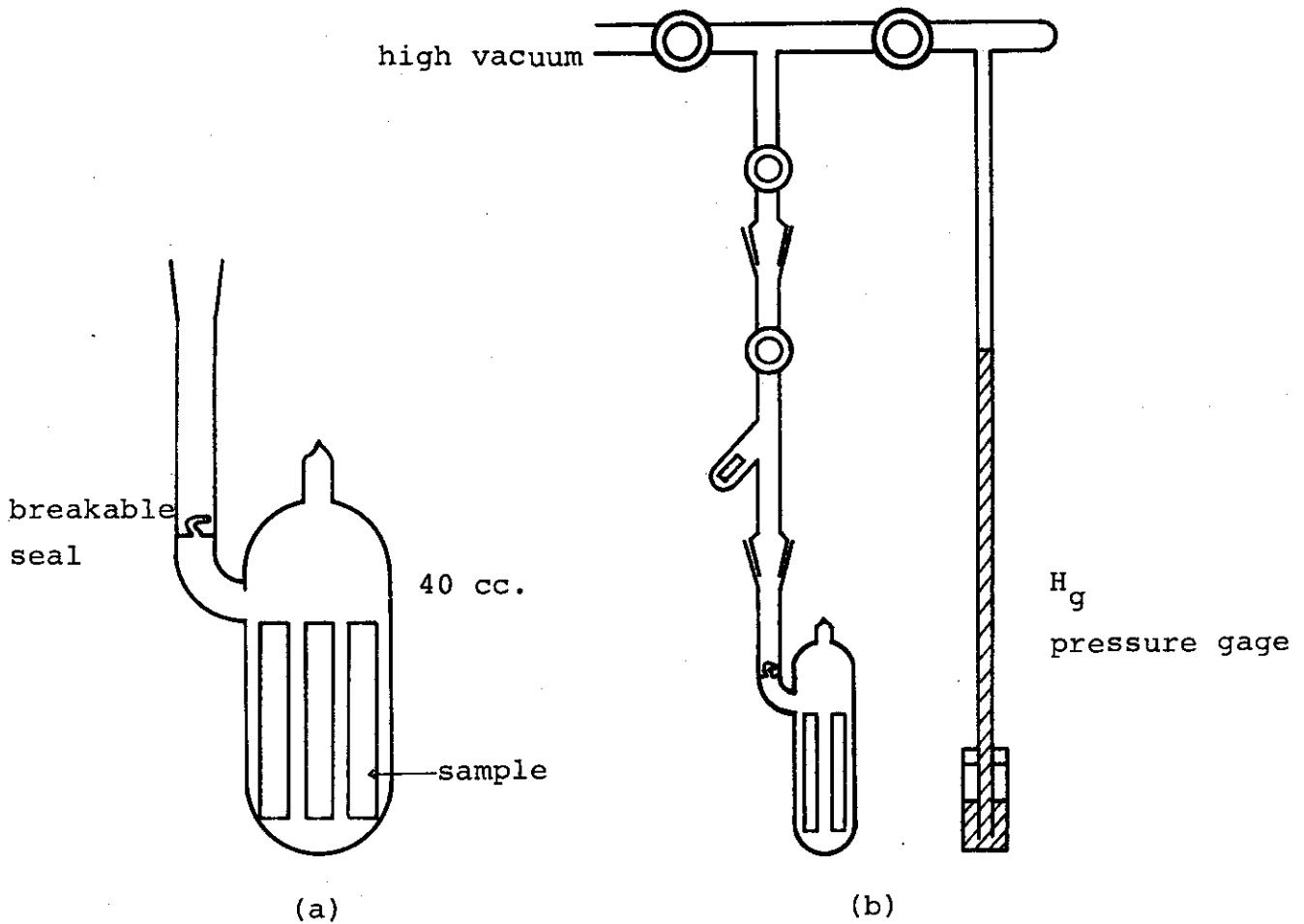


図1 試料びんおよび発生ガス圧力測定系の概略図

### 2.2.3 スペクトルの解析

一般に高分子の放射線照射による発生ガスは成分数が多いため、そのマスマスペクトルはかなり複雑なものとなり、これを完全に解析することは特別な場合を除いては不可能に近い。そこで、この複雑なスペクトルを同定解析するために、(1)複雑なスペクトルの中から明らかに単一成分ピークと判断されるものを見い出す、(2)低イオン化電圧でのスペクトルから各成分の親イオンピークを判別する、(3)同位体比を使用する(C<sub>13</sub>, Si, C, S etc.), (4)液体窒素、ドライアイス-メタノールでそれぞれトラップした時のスペクトルを比較検討する。(1)~(4)の方法をいくつか使用して、イオン化電圧75 eVのスペクトルの数値解析を行った。このようにしてマスマスペクトルを数値解析したのち、別にn-ブタンを基準に各ガス組成の標準試料を用いて検量線を作成し、各成分の組成比を求めた。炭化水素系高分子の場合はC<sub>1</sub>。以上の化合物の生成量が少なく正確な同定が困難な場合には最も合理的に全スペクトルを説明しうる化合物のスペクトルを用いて解析し、その時の組成を示した。



## 3. 結 果

## 3.1 ポリエチレン (PE) および炭化水素系高分子

## 3.1.1 PE およびその関連高分子

高分子の基礎的材料として、炭素と水素原子だけで構成されているPE、エチレン-ブテン共重合体 (Ethylene-Butene Co-polymer: E-B Co-polym.) およびエチレン-プロピレンゴム (Ethylene-Propylene Rubber: EPR) について、真空中室温照射 (一部は77°K照射) を行い、その発生ガス量と組成比を求めた。ここで使用した試料は次のようなものである。

(試料)

◦ 低密度PE (Sumikathene G 804)

粉末, メチル分岐  $\text{CH}_3/1000\text{C} = 28.6$

分子量 ( $\bar{M}_n$ ) =  $1.7 \times 10^4$ , 密度  $0.909_g$

基本構造



◦ 高密度PE (Sholex 6050)

粉末, 分子量 ( $\bar{M}_n$ ) =  $4.8 \times 10^4$ , 密度:  $0.960$

基本構造



◦ 低密度PE (Ube 520N)

密度:  $0.920$ , メチル分岐  $17/1000\text{C}$ , 熱プレス法により厚み  $0.5\text{ mm}$  のシートに成形した。分子量 ( $\bar{M}_n$ ) =  $2.5 \sim 3.5 \times 10^4$  ( $M \cdot I \approx 1.00$ )

◦ 低密度PE (Sumikathene F101-1)

粉末, メチル分岐  $\text{CH}_3/1000\text{C} = 15.6$ , 分子量 ( $\bar{M}_n$ ) =  $4.2 \times 10^4$ , 密度:  $0.918_g$

◦ E-B Co-polym. (エチレン-ブテン共重合体)

粉末, 解媒法で共重合したものである。

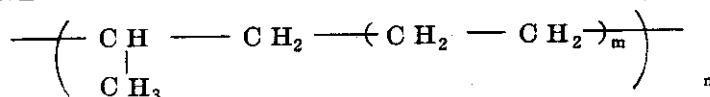
メチル分岐  $\text{CH}_3/1000\text{C} = 16.7$ , 分子量 ( $\bar{M}_n$ ) =  $4.8 \times 10^3$ , 密度:  $0.936_g$

◦ EPR (エチレン-プロピレンゴム)

エチレン-プロピレン共重合体 (タフマ0480) をパーオキサイド架橋したもので、熱プレス法により厚み  $2.0\text{ mm}$  のシートに成形した。

分子量 ( $\bar{M}_n$ ) =  $1.4 \times 10^5$ ,  $MI = 1.2$ ,  $\mu =$  粘度 ( $100^\circ\text{C}$ ):  $40$

基本構造



(1) ガス発生量

PEおよびその関連高分子からの放射線照射によるガス発生量およびG値を表1に示す。照射線量率は $1 \times 10^6$  R/hr (77°K照射は $0.7 \times 10^6$  R/hr)である。PEからの全発生ガスのG値は表1で明らかなように、Sholex 6050 (高密度(直鎖)PE)で2.5~2.7の範囲にあるが、Sumikathene G 804, F 101-1, およびU be 520 Nの低密度(分岐)PEでは3.2~3.4であり、低密度PEの方がより大きなG値である。すべてのPEは全発生ガス中96%以上が水素ガス(表2~4参照)であるので、このG値はほぼ水素の発生G値と考えてもよい。このように低密度PEの方がより大きな水素発生G値を示すということは、これまでの多くの報告<sup>2)~10)</sup>の傾向と良い一致を示している。また、E-B Co-polym. およびEPRも、G(全発生ガス)値は3.2~3.5であり、分岐PEのG値ともよく一致していることからその構造は分岐PEと同等と考えることもできる。

室温照射と液体窒素温度照射(77°K)を表1で比較すると、Sholex 6050はほとんど差は見い出せないが、U be 520 Nは77°K照射の方がかなり発生ガス量が少ない。これは室温における非晶域の分子鎖の分子運動性の相異によると考えられている。

図2はPEの照射による水素発生G値と温度との関係を示すもので、Chapiro<sup>1)</sup>が多くの

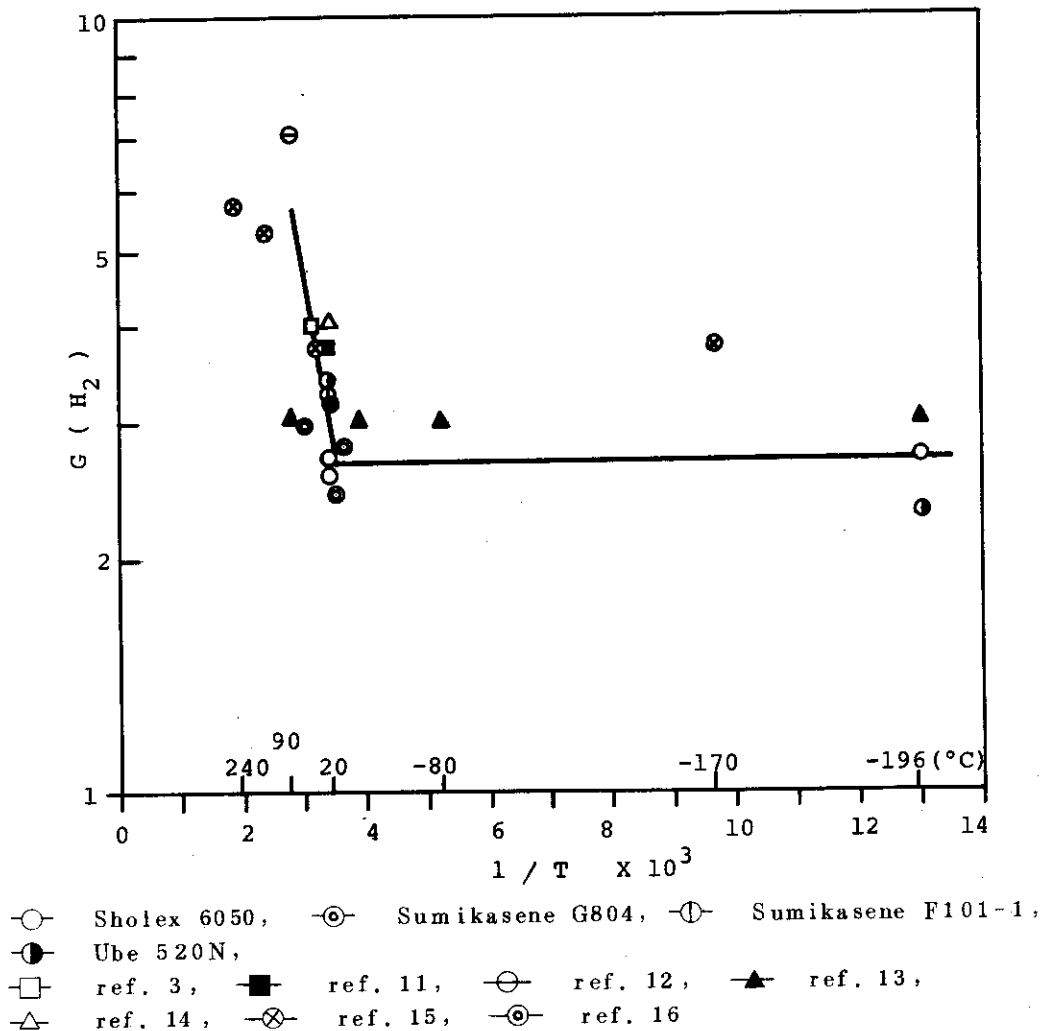


図2 ポリエチレンの照射温度と水素発生G値

表1 PEおよび関連高分子からの発生ガス量およびG値

sample	irradiation dose $\times 10^6$ [R]	evolution gas $\times 10^{-4}$ [mol/g]	total gas G value	irradiation Temp.
Sholex 6050	16	0.426	2.60	room
Sholex 6050	48	1.347	2.70	room
Sholex 6050	26.6*	0.732	2.65	77°K
Sumikathene G804	16	0.534	3.20	room
Sumikathene F101-1	16	0.534	3.22	room
Ube 520N	25	0.903	3.47	room
Ube 520N	26.6*	0.622	2.25	77°K
E-B cop.	16	0.523	3.16	room
EPR	30	1.077	3.45	room

dose rate ;  $1.0 \times 10^6$  R/hr, \*  $7.0 \times 10^5$  R/hr

人の種々の条件での実験結果（使用されたPEも同一のものではない）を一つの図にまとめたもので、この図上に、ここで得られたG値をプロットしたもので、参考のために示した。

(2) 発生ガスの組成

Sholex 6050 : 真空中において室温および77°Kで照射した場合の主な発生ガスの組成を表2を示す。いずれの温度においても、発生ガスの大部分は水素であり、他に若干の炭化水素が検出され、温度による差はほとんどない。しかしながら室温ではC<sub>9</sub>化合物の炭化水素まで検出されたのに対し、77°KではC<sub>7</sub>化合物の炭化水素までしか検出されなかった。表2の他に、室温照射ではC<sub>5</sub>H<sub>12</sub> : 3.1 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> : 2.9 × 10<sup>-4</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : 1.2 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> : 3.3 × 10<sup>-4</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> : 1.3 × 10<sup>-4</sup> および C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> : 4.6 × 10<sup>-4</sup> (%) が検出されたが、これらの物質はいずれも少量であり、また感度も未補正（従ってみかけの値）である。一方、77°KにおいてもC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> : 1.1 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> : 8.3 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : 2.6 × 10<sup>-3</sup>, およびC<sub>7</sub>H<sub>16</sub> : 9.9 × 10<sup>-4</sup> (%)（いずれも感度未補正）が検出された。C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>は異性体間の質量スペクトルの差がほとんどないため、表2では全異性体のC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>のクラッキングパターンの平均を用いて解析し、感度の補正には1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>を用いて行った。なお、C<sub>5</sub>以上の化合物は微量であり、正確に同定することは困難であったが、C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> : 1-pentene, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> : n-pentane, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> : 1-hexene, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : n-hexane, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> : n-heptane, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> : n-octane および C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> : n-nonane として質量スペクトルを解析した場合が最もよくスペクトルを説明しえた。

Sumikathene G 804 および F 101-1 : 真空中室温照射した場合の主な発生ガスの組成を表3に示す。G 804, F 101-1 いずれも発生ガスの大部分は水素であり、他に若干の炭化水素が検出された。

G 804 では表3の他に、H<sub>2</sub>O : 4.0 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> : 3.3 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> : 4.2 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : 4.6 × 10<sup>-2</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> : 1.5 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> : 7.7 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> : 7.7 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> : 3.0 × 10<sup>-3</sup> (%)（いずれも感度未補正）が検出された。

F 101 でも、表3の他にC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 8.2 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> : 1.5 × 10<sup>-2</sup> (mol %) (感度補正済), およびH<sub>2</sub>O : 2.1 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> : 1.5 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> : 2.1 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : 1.7 × 10<sup>-2</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> : 5.2 × 10<sup>-4</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> : 3.0 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> : 1.4 × 10<sup>-4</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> : 3.0 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> : 1.1 × 10<sup>-3</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> : 2.9 × 10<sup>-4</sup> (%)（いずれも感度未補正）が検出された。

U be 520 N : 真空中における室温および77°K照射した場合の主な発生ガスの組成を表4に示す。室温、77°Kいずれも発生ガスの大部分は水素であり、他にメタン、エタン、ブタンなどの炭化水素が検出された。相対的に室温照射の方が水素が少なく、炭化水素が多くなっている。室温照射では表4の他に、H<sub>2</sub>O : 1.2<sub>4</sub> × 10<sup>-2</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> : 1.2<sub>4</sub> × 10<sup>-2</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> : 2.3<sub>0</sub> × 10<sup>-1</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> : 8.8<sub>6</sub> × 10<sup>-3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : 6.1<sub>6</sub> × 10<sup>-2</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> : 1.2<sub>6</sub> × 10<sup>-3</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> : 1.3<sub>1</sub> × 10<sup>-2</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> : 1.2<sub>5</sub> × 10<sup>-2</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> : 4.5<sub>8</sub> × 10<sup>-3</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> : 1.2<sub>7</sub> × 10<sup>-3</sup> (%)（いずれも感度未補正）が検出された。一方、77°Kでは、H<sub>2</sub>O : 9.5<sub>2</sub> × 10<sup>-3</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : 1.1<sub>6</sub> × 10<sup>-2</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> : 3.1<sub>7</sub> × 10<sup>-3</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> : 1.5<sub>2</sub> × 10<sup>-1</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> : 3.5<sub>3</sub> × 10<sup>-3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : 2.6<sub>8</sub> × 10<sup>-2</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> : 7.0<sub>5</sub> ×

$1.0^{-4}$ ,  $C_7H_{16}$ :  $7.0_5 \times 10^{-3}$ ,  $C_8H_{18}$ :  $3.5_3 \times 10^{-3}$ ,  $C_9H_{20}$ :  $3.8_8 \times 10^{-3}$  (%) (いずれも感度未補正)が検出された。 $C_5$ 以上の炭化水素は $C_5H_{10}$ : 1-pentene,  $C_5H_{12}$ : n-pentane,  $C_6H_{12}$ : 1-hexene,  $C_6H_{14}$ : n-hexane,  $C_7H_{14}$ : 1-heptene (または3-methyl trans 3 hexeneの可能性もある),  $C_7H_{16}$ : n-heptane,  $C_8H_{16}$ : 1-octene (または2,5 dimethyl trans 3 hexane),  $C_8H_{18}$ : n-octane,  $C_9H_{18}$ : 1-nonene,  $C_9H_{20}$ : n-nonane,  $C_{10}H_{22}$ : n-decaneとしてスペクトルを解析した場合が比較的よく説明しえた。

E-B共重合体: 真空中で照射した場合の主な発生ガスの組成を表5に示す。発生ガスの大部分が水素であり、他に若干のエタン、メタン、ブタンなどが検出された。この他に、CO:  $1.7_2 \times 10^{-1}$ ,  $CO_2$ :  $6.4_5 \times 10^{-2}$  (mol %)も検出された。また $C_5$ 以上のものでは $C_5H_{10}$ :  $1.2_6 \times 10^{-3}$ ,  $C_5H_{12}$ :  $4.8_7 \times 10^{-2}$ ,  $C_6H_{12}$ :  $9.7_1 \times 10^{-3}$ ,  $C_6H_{14}$ :  $1.5_5 \times 10^{-2}$ ,  $C_7H_{14}$ :  $1.0_0 \times 10^{-3}$ ,  $C_7H_{16}$ :  $5.0_3 \times 10^{-3}$ ,  $C_8H_{18}$ :  $1.0_9 \times 10^{-3}$ ,  $C_9H_{20}$ :  $4.0_0 \times 10^{-3}$ ,  $C_{10}H_{22}$ :  $8.5_7 \times 10^{-4}$  (%) (いずれも感度未補正)が検出された。

EPR: 真空中で30MR照射した場合の主な発生ガスの組成を表5に示す。発生ガスの大部分は水素であり、炭化水素はメタン以外は非常に少ない。表の他にCO:  $8.1_4 \times 10^{-1}$ ,  $CO_2$ :  $9.9_9 \times 10^{-2}$ ,  $C_6H_6$  (Benzene):  $1.5_4 \times 10^{-3}$  (mol %)が検出された。 $C_5$ 以上の化合物は、 $C_5H_{10}$ :  $2.2_5 \times 10^{-3}$ ,  $C_5H_{12}$ :  $1.4_8 \times 10^{-2}$ ,  $C_6H_{12}$ :  $4.7_4 \times 10^{-4}$ ,  $C_6H_{14}$ :  $3.0_8 \times 10^{-3}$ ,  $C_7H_{16}$ :  $1.4_2 \times 10^{-3}$ , n-propyl benzene (またはiso-):  $1.5_4 \times 10^{-3}$  (%) (いずれも感度未補正)が検出された。

### 3.1.2 添加物効果

高分子に放射線を照射すると初期過程で生ずる変化は複雑であるが、最終的には見かけ上単純化され、分子鎖間の架橋と主鎖切断などの照射効果を生じ、その結果高分子は劣化し、機械的、電気的及び熱的実用物性が低下する場合が多い。そこで一般に、放射線場で使用される電線用ポリマー材料等には充填剤の他に耐放射線性助剤、酸化防止剤(老防剤)などの添加剤を少量加えて、照射中に生ずる実用物性の低下をできるだけ防止することが考えられている。われわれはポリエチレンの耐放射線性におよぼす添加剤効果について調べており、ここでは耐電圧性、耐トリッキング性の比較的すぐれた多環状芳香油<sup>17)</sup>をポリエチレンに加えて、発生ガスの影響を調べた結果について述べる。

ここで使用した試料は次のようなものである。

(試料)

◦低密度PE (Ube 520 N)

密度0.920, メチル分岐17/1000C, 分子量( $\bar{M}_n$ )= $2.5 \sim 3.5 \times 10^4$  ( $M \cdot I \div 1.00$ )

このPEに、mixing rolling法で耐電圧性、耐トリッキング性の比較的すぐれた多環状芳香族化合物<sup>17)</sup>を添加した試料で、熱プレス法により厚み0.5mmのシートに成形した。

(1) ガス発生量

真空中において添加量に対する低密度PE (Ube 520 N)からのガス発生量およびG (全発生ガス)値を表6に示す。室温および77°K照射の線量率はそれぞれ $1.0 \times 10^6 R/hr$ ,  $0.7 \times 10^6 R/hr$

表2 高密度PE (Sholex 6050) からの主な発生ガスの組成比

Compn.,	irradiation at room Temp	irradiation at 77°K
	mol. %	mol. %
H <sub>2</sub>	99.9 <sub>0</sub>	98.7 <sub>4</sub>
CH <sub>4</sub>	1.7 <sub>0</sub> X 10 <sup>-2</sup>	3.2 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.0 X 10 <sup>-3</sup>	3.5 <sub>1</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8.5 X 10 <sup>-3</sup>	1.2 <sub>5</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.0 X 10 <sup>-3</sup>	9.3 X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.5 X 10 <sup>-3</sup>	8.8 X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6.3 X 10 <sup>-4</sup>	1.7 X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.2 X 10 <sup>-4</sup>	2.5 X 10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> O*	6.8 X 10 <sup>-3</sup>	8.5 X 10 <sup>-1</sup>
CO	8.0 X 10 <sup>-3</sup>	1.6 X 10 <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	2.5 X 10 <sup>-2</sup>	1.4 X 10 <sup>-1</sup>

\* 感度未補正

表3 低密度PE (Sumikathene) からの主な発生ガスの組成比

Compn.,	G804	F101-1
	mol. %	mol. %
H <sub>2</sub>	97.8 <sub>1</sub>	98.5 <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	4.7 X 10 <sup>-2</sup>	2.3 X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8.2 <sub>6</sub> X 10 <sup>-1</sup>	2.0 <sub>3</sub> X 10 <sup>-1</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.8 <sub>3</sub> X 10 <sup>-1</sup>	1.7 <sub>7</sub> X 10 <sup>-1</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> *	1.4 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>	4.1 X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.9 X 10 <sup>-2</sup>	5.0 X 10 <sup>-2</sup>
CO	8.2 <sub>6</sub> X 10 <sup>-1</sup>	8.2 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	5.4 X 10 <sup>-2</sup>	3.7 X 10 <sup>-2</sup>

\* 感度未補正

表4 低密度PE (Ube 520N) からの主な発生ガスの組成比

Compn.,	irradiation at room Temp	irradiation at 77°K
	mol. %	mol. %
H <sub>2</sub>	97.4 <sub>0</sub>	98.7 <sub>6</sub>
CH <sub>4</sub>	1.6 <sub>7</sub> X 10 <sup>-1</sup>	1.0 <sub>3</sub> X 10 <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.0 <sub>0</sub>	4.5 <sub>8</sub> X 10 <sup>-1</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.9 <sub>2</sub> X 10 <sup>-1</sup>	2.6 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.2 <sub>4</sub> X 10 <sup>-1</sup>	3.3 <sub>0</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	8.5 <sub>5</sub> X 10 <sup>-2</sup>	2.2 <sub>0</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.9 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>	1.4 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>

表5 E-B CopおよびEPRからの主な発生ガスの組成比

Compn.,	E-B cop.	EPR
	mol. %	mol. %
H <sub>2</sub>	98.9 <sub>7</sub>	98.6 <sub>8</sub>
CH <sub>4</sub>	5.3 <sub>3</sub> X 10 <sup>-2</sup>	1.0 <sub>4</sub> X 10 <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.8 <sub>9</sub> X 10 <sup>-1</sup>	7.7 <sub>0</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.4 <sub>8</sub> X 10 <sup>-2</sup>	6.0 <sub>5</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.4 <sub>3</sub> X 10 <sup>-3</sup>	3.2 <sub>0</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.0 <sub>0</sub> X 10 <sup>-3</sup>	3.5 <sub>6</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		4.1 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		2.7 <sub>3</sub> X 10 <sup>-3</sup>

表6 低密度PE (Ube 520N) の添加物による発生ガス量の影響

additive [parts]	irradiation dose $\times 10^6$ [ R ]	evolution gas $\times 10^{-4}$ [mol/g]	G value (total gas )	irradiation Temp
0	25	0.903	3.4 <sub>7</sub>	room
0	26.6*	0.622	2.2 <sub>5</sub>	77°K
1	25	0.558	2.1 <sub>5</sub>	room
3.5	25	0.446	1.7 <sub>2</sub>	room
7	25	0.437	1.6 <sub>9</sub>	room
7	26.6*	0.341	1.2 <sub>4</sub>	77°K

dose rate ;  $1.0 \times 10^6$  R/hr, \*  $7.0 \times 10^5$  R/hr

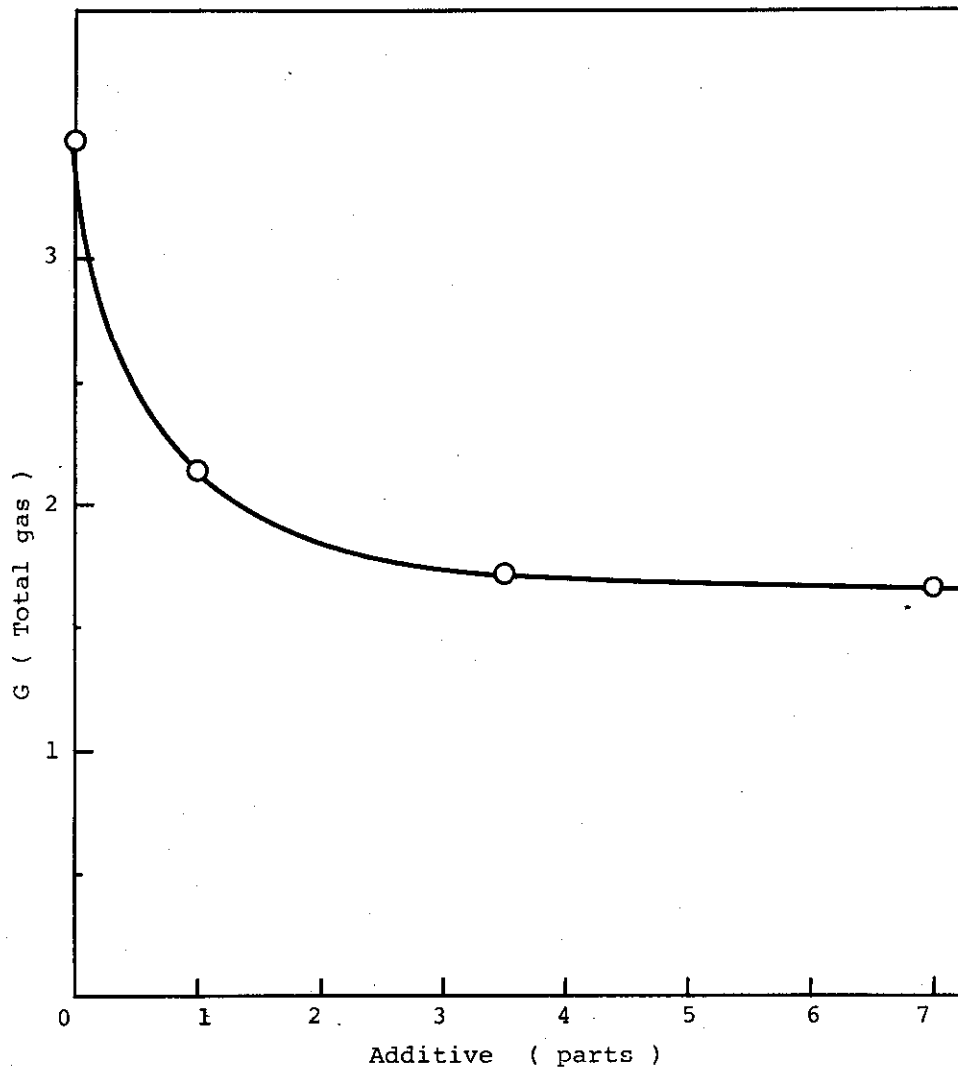


図3 真空中室温で25MR/hr線照射した低密度PE (ウベ520N) における全発生ガスのG値と添加剤量の関係



である。添加剤の添加量の増加により発生ガス量，G値のいずれも著しく減少している。図3は添加量（部）に対するG値の変化をプロットしたものである。添加量は仕込の量であり，従ってみかけの量であるが，3.5部以上加えても発生ガスのG値は減少していない。この傾向は真空中77°Kで15MRの $\gamma$ 線を照射した場合のラジカル収率と添加量との関係の傾向<sup>18)</sup>と良く一致している。発生ガスの面からは3.5部位の添加量が一つの目安といえる。77°Kと室温照射を比較すると，添加量0および7部のいずれも77°Kの方が発生ガス量が少なくなっている。

(2) 発生ガスの組成

Ube520Nに添加剤0と7部の試料につき，25MR照射した時に発生したガスの組成を表7に示す。無添加試料にくらべ添加剤7部の試料の発生ガス量が著しく減少したにもかかわらず，発生ガスの組成比は両試料ともほとんど同じである。発生ガスの大部分が水素であり，その他少量の炭化水素が見い出された。また，C<sub>5</sub>以上の炭化水素化合物では無添加試料でC<sub>10</sub>H<sub>22</sub>まで検出されたが，7部添加試料ではC<sub>9</sub>H<sub>20</sub>まで検出され，相対的に7部添加試料の方が不飽和結合をもつ炭化水素の量を多く生成している。

表7 低密度PE(Ube520N)からの主な発生ガスの組成比

Compn.,	additive 0 parts	additive 7 parts
	mol. %	mol. %
H <sub>2</sub>	97.4 <sub>0</sub>	98.6 <sub>5</sub>
CH <sub>4</sub>	0.1 <sub>7</sub>	0.1 <sub>5</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1 <sub>2</sub>	0.1 <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.0 <sub>0</sub>	0.3 <sub>6</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		5.4 <sub>1</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.9 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>	8.7 <sub>9</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	8.5 <sub>5</sub> X 10 <sup>-2</sup>	7.4 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.7 <sub>9</sub>	0.2 <sub>9</sub>

## 3.2 エチレン-プロピレンゴム (EPR)

(Ethylene-propylene Rubber : EPR)

原子炉周辺で使用される電線材料に対し、米国では炉の火災事故や冷却材喪失事故 (Loss of Coolant Accident) などの非常事態に遭遇しても充分にケーブルの機能を果たすよう厳しいLOCA環境模擬試験 (熱, 放射線, 高温水蒸気, ケミカルスプレイに曝露) のテスト条件を規定している (米国電気電子学会 IEEE Std - 323, 383 - 1974)。

有機材料が高温水蒸気雰囲気中で放射線に曝露された場合の発生ガスについては、ほとんど明らかでなく報告もみあたらない。ここではLOCA環境模擬試験の予備実験として、高分子材料の高温水蒸気雰囲気中における $\gamma$ 線照射により発生するガスを定量することを目的として、パーオキサイド架橋EPRについて調べた。また、比較のために真空中室温照射、真空中加熱照射の場合についても発生ガスを定量した。

### 3.2.1 実験

この実験で使用したブレーカブルシール付きのガラス試料びんを図4に示す。真空中室温および真空中加熱照射には図4-(a)の試料びんを用いた。高温水蒸気雰囲気は試料びんに試料と水を入れ、これを熔封して加熱する方法 (飽和蒸気) を用いて図4-(b)と(c)の試料びんを用いた。図4-(b)は120°C (飽和蒸気圧2気圧) までの実験に用いた試料びんで、EPRを入れ、充分脱気後、予め真空ラインに取付けてある水<sup>注)</sup>を規定量 (1 cc) だけ液体窒素を用いて図のような試料びんの突起部に移し、この水をトラップしながら試料びんを熔封した。この突起部に水を貯えることで、試料が直接温水に触れることを避けた。150°Cの水蒸気雰囲気中照射には図4-(c)のような耐圧用 (15 Kg/cm<sup>2</sup>) ガラスアンプルを用いた。150°C (飽和蒸気圧約4.7気圧) 照射の場合は耐圧の関係から、ガラスアンプルの破損を避けるために、図4-(b)のような突起部をつけず、試料びんの底にガラス管を入れ、その上にEPRをのせて、直接温水に触れることを避けた。また、水 (および水蒸気) の放射線分解による発生ガスの寄与を調べるために、水だけの加熱照射を耐圧用ガラスアンプルで行った。

加熱照射、高温水蒸気雰囲気中照射、水の加熱照射はいずれも試料を恒温槽に入れて加熱しながら $\gamma$ 線照射した。恒温槽内の線量率分布は予めコバルトガラス線量計を用いて測定し、 $7.0 \times 10^5$  R/hrの線量率で照射した (室温照射は $1.0 \times 10^6$  R/hrの線量率を用いた)。照射後、加熱試料は室温になるまで自然冷却させ、試料びんを真空ラインに取付け、ブレーカブルシールを破り、そのまま全体の圧力 (発生気体圧 (+水の蒸気圧)) を測定した。同時に、水の加熱照射試料の全体圧および別に用意した未照射の水の蒸気圧を測定した。

高温水蒸気雰囲気中照射による発生気体圧力は、この全体圧から水 (+水蒸気) の加熱照射の全体圧との差から気体発生量およびG値を計算した。同様に、水 (+水蒸気) の加熱照射による発生気体の圧力は、加熱照射の全体圧から未照射の水の蒸気圧の差として求めた。質量分析には多量の水が混在するような試料を測定することが非常に困難であるため、水の部分のみをドライアイス-メタノールで凍結させて測定した。

注) 蒸留水をさらに2回真空蒸留精製したもの。

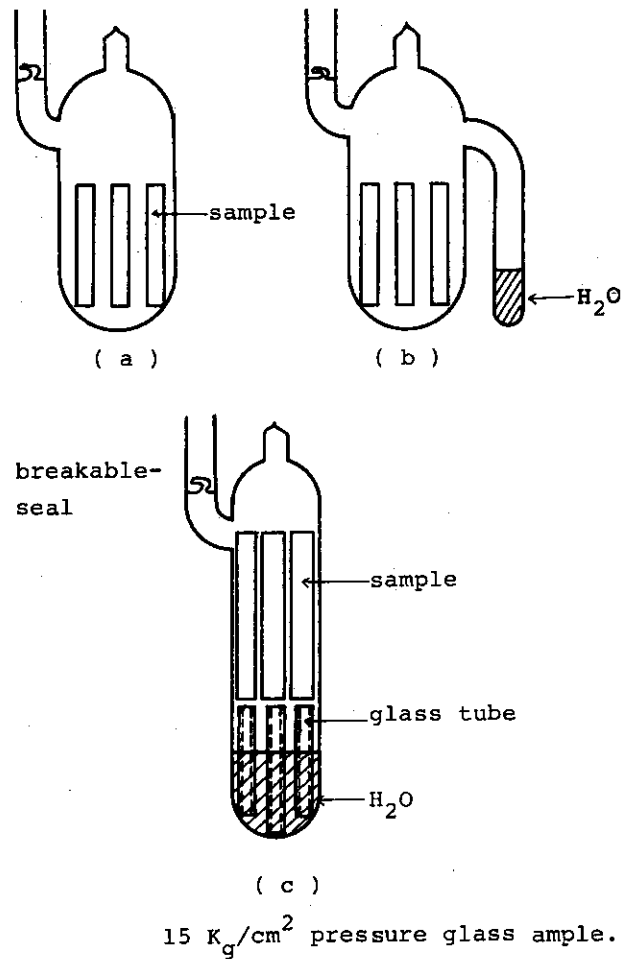


図4 真空中加熱(a)および高温水蒸気雰囲気中(b, c)照射に使用したガラスアンプル

使用した試料は3.1で述べたEPRと同じものを使用した。

### 3.2.2 結果

#### 3.2.2.1 真空中室温照射

照射線量に対する真空中室温におけるEPRからの全発生ガス量とG値を表8および図5に示す。発生ガス量は50MR付近までは照射線量に対してほぼ直線的に増加しているが、それ以上の照射量では若干勾配がゆるくなる傾向を示している(従ってG値も低下している)。すでに表5に示したように発生ガスの大部分が水素であることから、この低下分は照射によりEPR中に生成した二重結合部等に水素が付加しているためと考えられる。

#### 3.2.2.2 加熱照射

##### (1) 全発生ガス量

真空中加熱照射および高温水蒸気雰囲気中照射した場合のEPRからの全発生ガスのG値を表9に示す。比較のため水(含水蒸気)の加熱放射線分解した場合の全発生ガスのG値も示した。このG値を温度に対してプロットしたのが図6である。EPRの真空中加熱照射および高温水蒸気雰囲気中照射のいずれにおいても150℃まではガス発生G値には温度依存性がな

表8 真空中室温照射によるEPRからの全発生ガス量とG値

irradiation dose $\times 10^6$ [R]	evolution gas $\times 10^{-4}$ [mol/g]	G value (total gas)
20	0.718	3.4 <sub>5</sub>
30	1.077	3.4 <sub>5</sub>
50	1.733	3.3 <sub>3</sub>
65	2.075	3.0 <sub>7</sub>
82	2.642	3.1 <sub>0</sub>
100	2.982	2.8 <sub>6</sub>

at room Temp, dose rate:  $1.0 \times 10^6$  R/hr

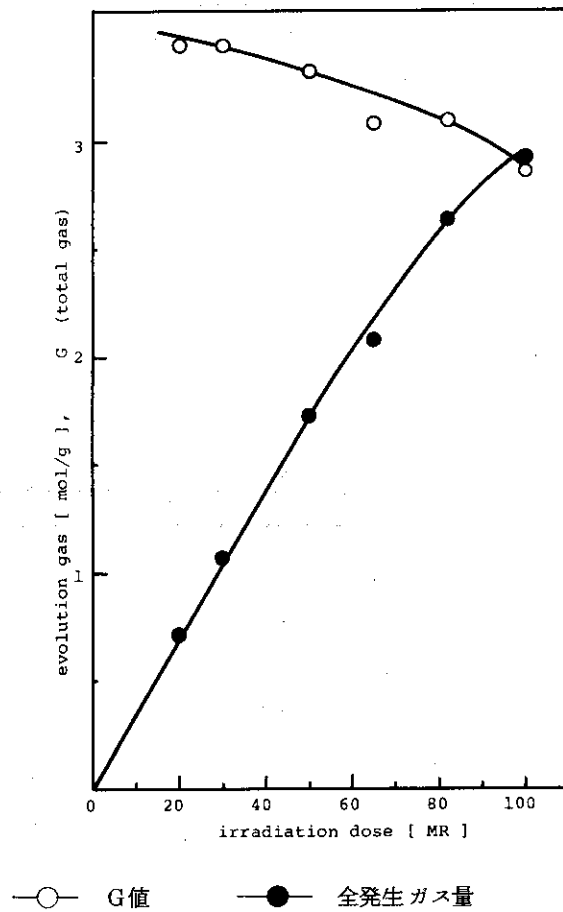


図5 真空中室温でγ線照射した場合のエチレン-プロピレンゴムからの全発生ガス量およびそのG値と照射線量の関係

表9 EPRの真空中加熱および高温水蒸気雰囲気中照射による全発生ガスのG値

irradiation temp [ °C ]	irradiation dose X 10 <sup>6</sup> [ R ] *1)	G value ( total gas )		
		EPR *2)	H <sub>2</sub> O *3)	in high temp steam *4)
80	70.0	3.4 <sub>5</sub>	0.3 <sub>6</sub>	3.1 <sub>3</sub>
100	66.5	3.1 <sub>8</sub>	0.1 <sub>5</sub>	3.1 <sub>7</sub>
120	66.5	3.3 <sub>4</sub>	0.2 <sub>4</sub>	3.1 <sub>0</sub>
150	70.0	3.3 <sub>2</sub>	0.1 <sub>7</sub>	3.1 <sub>5</sub>

\*1) 線量率  $7.0 \times 10^{15}$  R / hr

\*2) 真空中加熱照射によるEPRからの全発生ガス

\*3) 真空中加熱照射による水(および水蒸気)からの全発生ガス

\*4) 高温水蒸気雰囲気中照射によるEPRからの全発生ガス但し、水に溶けた量は無視している。

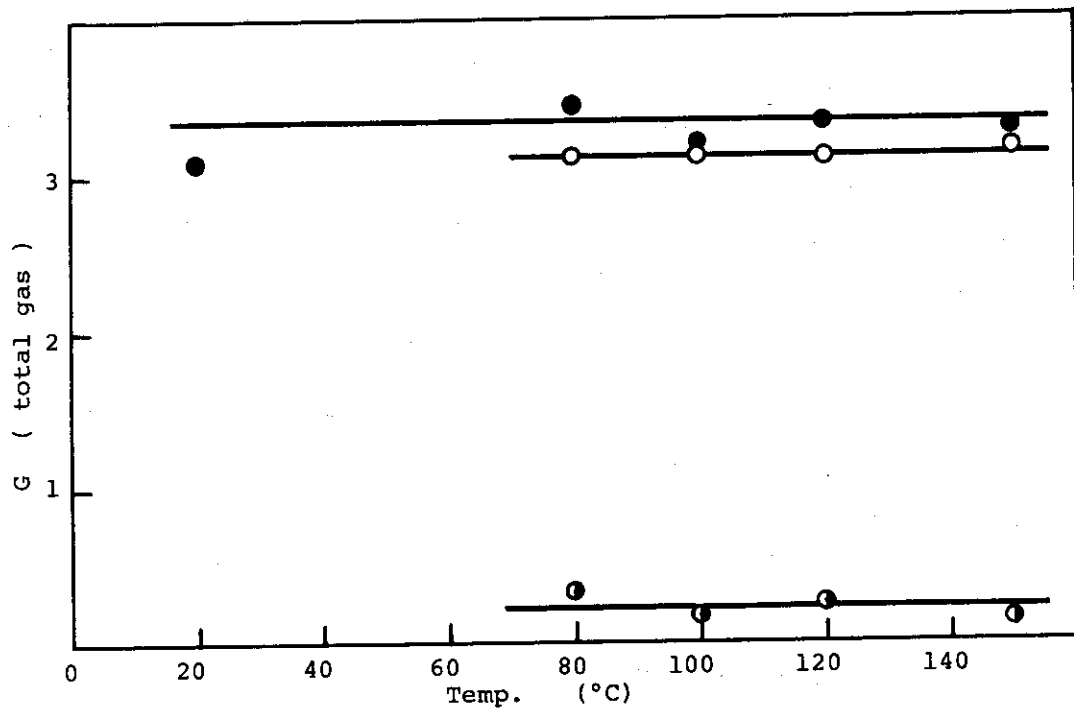


図6 66.5~70 MR r線照射したエチレン-プロピレンゴムおよび水(含水蒸気)の全発生ガスのG値と照射温度との関係

●— 真空中      ○— 高温水蒸気雰囲気中      ●— 水(含水蒸気)

い。また、EPRの真空中加熱照射より高温水蒸気雰囲気中照射の方が全発生ガスのみかけのG値は若干小さくなっている。これは発生ガスの一部（特に二重結合を持ったもの等）が水に溶けたためであり、水がうすい褐色に着色していたこともこのことを示していると考えられる。また、150℃の水蒸気雰囲気中照射では水が黄褐色になり、透明なEPRシートが均一に白濁し、不透明になった。

## (2) 発生ガスの組成

真空中加熱照射によるEPRからの主な発生ガスの組成を照射温度100℃および150℃の場合について表10に示す。発生ガスの大部分は水素であり、他にメタンなどの炭化水素が微量検出された。室温照射の発生ガス（表5）と比較すると、炭化水素の発生量が若干増加している傾向にある。また、表10では150℃の方が炭化水素の発生がより多い傾向にある。表10の他に、両温度において微量のベンゼン、2-ブタノール、イソプロピルベンゼンと思われるピークが検出された。炭化水素化合物はC<sub>7</sub>まで検出された。

高温水蒸気雰囲気中照射による主な発生ガスの組成を水蒸気温度80℃、100℃、および150℃について表11に示す。発生ガスの大部分は水素であり、表10と比較すると、水素の発生比率が増加している。また、水蒸気温度が高くなる（水蒸気の圧力も高くなる）に従って、炭化水素の占める割合が小さくなっている。これは水蒸気の存在により、または水蒸気の圧力が高くなることにより炭化水素の発生が抑えられているとは考え難い。水蒸気の存在により炭化水素が水に溶けたためと考えると、水蒸気の圧力の増加により炭化水素の割合の減少は説明しうる。また、水蒸気の存在する系では質量スペクトルを測定する場合、多量の水が分析計に導入されるのを防ぐために、試料びんの水の部分をメタノールドライアイスでトラップしたことも原因となっているものと考えられる。表11の他に、いずれの温度においてもC<sub>5</sub>以上C<sub>7</sub>までの炭化水素化合物が微量検出された。

表12に水（含水蒸気）の真空中加熱放射線分解した場合の発生ガスの組成比を示す。ガラスアンプルの洗滌および水の精製はEPRの高温水蒸気雰囲気の場合とすべて同様な方法、手順で行っている。この系では水の液相と気相が混在しているが、150℃に加熱した場合、計算によると最初に1cc入れた水のうち0.902±0.025cc程度が液相として存在している。

## 3.3 実用高分子材料

ここではケーブル絶縁材料の素材および真空用パッキング材料について、真空中照射における発生ガスを定量した。ケーブル絶縁材料の素材としてエラスレン351A（Chlorinated PE）、タフマP-0480（Ethylene-Propylene Copolymer）、ネオブレンW（Chloroprene polymer）、およびハイパロン（Chlorosulfonated PE）について調べた。真空用パッキング材料はいずれも実用配合のもので、ここではバイトンゴム、パーフロンCX、フッ素系ゴム、NBR（ニトリルゴム）、EPDM（EPRにエチリデンノルボルネン含有したもの）について調べた。また、比較のため素材としてバイトンB-ダイエル501、エラストマーMG10について調べた。

実用配合の高分子材料には、第三成分・添加物を含んでいるのが一般的であるが、その量は

表10 真空中加熱照射によるEPRからの主な発生ガスの組成比

Compn.,	irradiation temp	irradiation temp
	100° C	150° C
	mol. %	mol. %
H <sub>2</sub>	98.8 <sub>1</sub>	97.9 <sub>5</sub>
CH <sub>4</sub>	2.9 <sub>3</sub> X 10 <sup>-1</sup>	3.7 <sub>8</sub> X 10 <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.9 <sub>9</sub> X 10 <sup>-2</sup>	3.5 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.8 <sub>7</sub> X 10 <sup>-3</sup>	9.1 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.5 <sub>5</sub> X 10 <sup>-2</sup>	2.5 <sub>9</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.2 <sub>4</sub> X 10 <sup>-2</sup>	2.8 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4.7 <sub>4</sub> X 10 <sup>-3</sup>	4.6 <sub>5</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.1 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>	9.4 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CO	2.8 <sub>6</sub> X 10 <sup>-1</sup>	6.9 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	1.9 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>	2.4 <sub>3</sub> X 10 <sup>-1</sup>

表11 高温水蒸気雰囲気中照射におけるEPRからの主な発生ガスの組成比

Compn.,	irradiation temp		
	80 °C	100 °C	150 °C
	mol. %	mol. %	mol. %
H <sub>2</sub>	99.4 <sub>6</sub>	99.5 <sub>6</sub>	99.6 <sub>0</sub>
CH <sub>4</sub>	1.6 <sub>1</sub> X 10 <sup>-1</sup>	1.2 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>	8.1 <sub>5</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.2 <sub>6</sub> X 10 <sup>-2</sup>	4.7 <sub>9</sub> X 10 <sup>-3</sup>	1.2 <sub>0</sub> X 10 <sup>-4</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.6 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>	1.9 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>	7.4 <sub>0</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.6 <sub>8</sub> X 10 <sup>-3</sup>	1.5 <sub>3</sub> X 10 <sup>-3</sup>	4.5 <sub>5</sub> X 10 <sup>-4</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.6 <sub>1</sub> X 10 <sup>-3</sup>	7.3 <sub>4</sub> X 10 <sup>-3</sup>	2.8 <sub>4</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1.0 <sub>6</sub> X 10 <sup>-3</sup>	1.2 <sub>2</sub> X 10 <sup>-3</sup>	7.9 <sub>7</sub> X 10 <sup>-4</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	9.3 <sub>3</sub> X 10 <sup>-3</sup>	5.3 <sub>0</sub> X 10 <sup>-3</sup>	2.6 <sub>6</sub> X 10 <sup>-3</sup>
CO	1.6 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>	1.4 <sub>2</sub> X 10 <sup>-1</sup>	2.2 <sub>9</sub> X 10 <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	1.3 <sub>7</sub> X 10 <sup>-1</sup>	1.2 <sub>5</sub> X 10 <sup>-1</sup>	1.6 <sub>0</sub> X 10 <sup>-2</sup>

不明であり、また材料の履歴も明らかでないことが多く、得られた結果の解析が困難になる場合が多い。ここで用いた実用配合高分子材料も第三成分・添加物の量は不明である。従って吸収係数は高分子素材の値を用いてG値を求めた。

### 3.3.1 ケーブル絶縁用素材

ここで使用した試料は次のようなものである。

(試料)

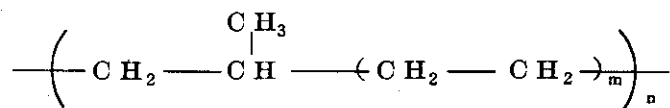
- エラスレン351A (Chlorinated PE)

高分解能NMRの測定によると高分子の1単位につきC原子20ヶ、H原子37ヶ、Cl原子3ヶ含有。

- タフマP-0480 (Ethylene-Propylene Co-polymer)

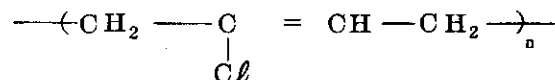
エチレン80%, 不飽和結合なし

基本構造



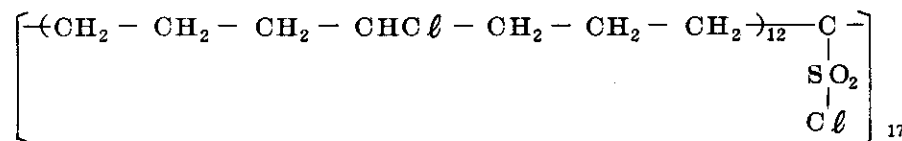
- ネオブレンW (Chloroprene Polymer)

基本構造



- ハイパロン (Chlorosulfonated PE)

基本構造<sup>19-20)</sup>



#### (1) 発生ガス量

表13に真空中室温において $1 \times 10^6$  R/hrの線量率で $1.6 \times 10^7$  [R]照射した時のケーブル絶縁材料の素材からの全発生ガス量とG値を示す。

#### (2) 発生ガスの組成

エラスレン351A： 表14に真空中室温照射による主な発生ガスの組成を示す。発生ガスは水素が最も多く、次いで塩化水素が多量生成している。他に若干の炭化水素と含塩素化合物が検出された。

タフマP-0480： 表15に真空中室温照射による主な発生ガスを示す。発生ガスの大部分は水素であり、他にメタン・エタン・ブタン等の炭化水素が微量生成している。表15の他にトルエン： $2.9_0 \times 10^{-5}$ ，ベンゼン： $6.6_0 \times 10^{-5}$  (mol.%)も検出された。また、 $\text{C}_5\text{H}_{10} \sim \text{C}_7\text{H}_{16}$ までの炭化水素も生成しているが非常に微量である。

ネオブレンW： 真空中室温照射による主な発生ガスを表16に示す。発生ガスの大部分は塩化水素と水素であり、他に若干の塩素化合物と炭化水素を生成している。二酸化炭素と一酸化



表12 水(含水蒸気)の真空中加熱放射線分解による発生ガスの組成比

Compn.,	irradiation temp		
	100 °C mol.%	120 °C mol.%	150 °C mol.%
H <sub>2</sub>	97.9 <sub>9</sub>	97.7 <sub>6</sub>	98.2 <sub>4</sub>
O <sub>2</sub>	0.9 <sub>1</sub>	1.9 <sub>7</sub>	1.3 <sub>1</sub>
CO*	0.4 <sub>8</sub>	0.2 <sub>2</sub>	0.2 <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub> *	0.6 <sub>3</sub>	0.0 <sub>5</sub>	0.2 <sub>3</sub>

\* ガラスアンプルの熔封時に生成したものと思われる。

表13 真空中照射によるケーブル絶縁素材からの全発生ガス量とG値

sample	irradiation dose X 10 <sup>6</sup> [R]	evolution gas X 10 <sup>-4</sup> [mol/g](total gas)	G value
エラスレン 351A	16	0.424	2.7 <sub>9</sub>
タフマ P-0480	16	0.626	3.7 <sub>8</sub>
ネオプレン W	16	0.304	2.0 <sub>0</sub>
ハイパロン	16	0.481	3.0 <sub>6</sub>

dose rate; 1.0 X 10<sup>6</sup> R/hr

表14 真空中照射によるエラスレン 351A (Chlorinated PE) から  
の主な発生ガスの組成比

Compn.,	mol. %	Compn.,	mol. %
H <sub>2</sub>	66.5 <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.2 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>
HCl	32.3 <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	1.2 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CO	5.7 <sub>4</sub> X 10 <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> Cl	1.6 <sub>6</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CO <sub>2</sub>	3.4 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>	CH <sub>4</sub>	5.5 <sub>0</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.9 <sub>0</sub> X 10 <sup>-2</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> *	1.8 <sub>0</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.2 <sub>8</sub> X 10 <sup>-2</sup>	unknown*	1.2 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>

\* 感度未補正

表15 タフマ P-0480 (Ethylene-Propylene Copolymer) から  
の主な発生ガスの組成比

Compn.,	mol. %	Compn.,	mol. %
H <sub>2</sub>	99.8 <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.1 <sub>1</sub> X 10 <sup>-3</sup>
CH <sub>4</sub>	1.0 <sub>6</sub> X 10 <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6.9 <sub>6</sub> X 10 <sup>-4</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.3 <sub>4</sub> X 10 <sup>-3</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.0 <sub>5</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.0 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>	CO	3.3 <sub>5</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.8 <sub>2</sub> X 10 <sup>-3</sup>	CO <sub>2</sub>	9.6 <sub>8</sub> X 10 <sup>-3</sup>

表16 ネオプレンW (Chloroprene Polymer) からの主な発生ガスの組成比

Compn.,	mol.%	Compn.,	mol.%
HCl	72.6 <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O*	8.4 <sub>6</sub> X 10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub>	23.7 <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Cl	2.0 <sub>2</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CO <sub>2</sub>	2.4 <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	1.7 <sub>1</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CO	4.7 <sub>4</sub> X 10 <sup>-1</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> * <sup>2)</sup>	6.8 <sub>3</sub> X 10 <sup>-3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>1)</sup>	2.2 <sub>2</sub> X 10 <sup>-1</sup>	unknown* <sup>3)</sup>	2.9 <sub>7</sub> X 10 <sup>-1</sup>
CH <sub>4</sub>	7.8 <sub>1</sub> X 10 <sup>-2</sup>		

\* 感度未補正

1) 最大値

2) [CH<sub>3</sub>C≡C-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]と考えられる。

3) 残りのイオンピークの主なものの和

表17 ハイパロン (Chlorosulfonated PE) からの主な発生ガスの組成比

Compn.,	mol.%	Compn.,	mol.%
SO <sub>2</sub>	54.8 <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.5 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub>	22.5 <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.4 <sub>5</sub> X 10 <sup>-2</sup>
HCl	15.2 <sub>9</sub>	CCl <sub>4</sub> *	1.1 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	4.3 <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	2.5 <sub>8</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CO	2.3 <sub>8</sub>	CS <sub>2</sub> *	7.3 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.7 <sub>4</sub> X 10 <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O*	6.8 <sub>8</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CH <sub>4</sub>	9.5 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>		

\* 感度未補正

炭素の検出については原因が明らかでない。表16でエタンは最大値を示し、 $C_7H_{12}$  は同定が困難であるが  $CH_3-C(CH_3)-CH_2-CH_3$  としてスペクトルを解析すると比較的良く説明しうる。エラスレンと比較すると、塩化水素と水素の比が逆転している。これはポリマー中に含まれる塩素の割合の違いとして説明しうる。

ハイパロン：真空中室温照射による主な発生ガスを表17に示す。発生ガスの主なものは二酸化硫黄、水素、塩化水素であり、他に二酸化炭素、一酸化炭素、および若干の炭化水素・塩素化合物である。高分子中に含まれる二酸化硫黄の量にくらべ発生ガスを最も多く生成していることは、 $\gamma$ 線により二酸化硫黄が選択的に切断されていることを示している。

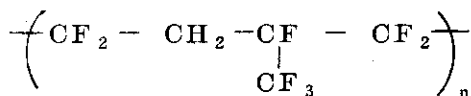
### 3.3.2 真空用パッキング材料

ここで使用した試料はすべて実用に供するものである。

#### ○ バイトン

形状：Oリング，比重1.86，分子量約15万位

基本構造



#### ○ パーフロンOX

形状：シート，バイトンとほぼ同じもの。

#### ○ フッ素系ゴム

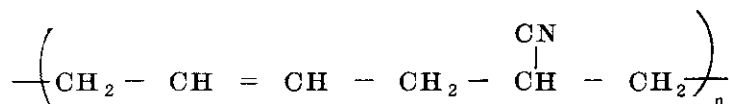
形状：シート，バイトンとほぼ同じもの。

#### ○ NBR (ニトリルゴム)

アクリロニトリルとブタジエンの共重合体。

形状：シート

基本構造

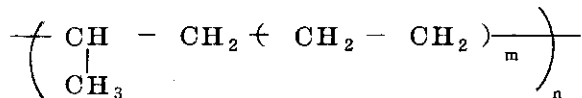


#### ○ EPDM

EPRにエチリデンノルボネルを含有したものである。

形状：シート

基本構造

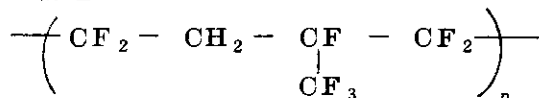


また、標準試料(添加剤なし)として次の2つについて調べた。

#### ○ バイトンB ダイエル501

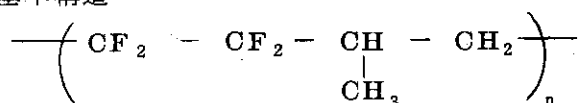
比重1.85

基本構造



○ エラストマー-MG10

基本構造



(1) 全発生ガス量

真空中室温照射による発生ガスの定量した結果を表18に示す。実用配合試料のG値は第三成分・添加剤量が不明のため吸収係数をポリマーの素材の値で計算しており、参考値である。従って、実用配合試料を使用する場合、発生ガス量の評価は1MR当りの生成分子数などで決めることが望ましい。実用配合試料は、標準試料(バイトンBダイエル501およびエラストマー-MG10)にくらべると試料1g当りのガス発生量(生成分子数)は約5分の1位であることが明らかとなった。EPDMとバイトンを真空中で150℃に加熱して、 $1 \times 10^8$  [R]照射した場合の発生ガス量およびG値はそれぞれ $1.2_4 \times 10^{-4}$ ,  $2.0_8 \times 10^{-4}$  (mol/g),  $1.1_6$  および  $2.3_5$  を得た。室温にくらべバイトンのガス発生量が著しく増加しており、これはHFの生成の増加によるものと考えられる。

(2) 発生ガスの組成

表19に真空中室温照射した場合のバイトン, フッ素系ゴムおよびパーフロンからの主な発生ガスの組成を示す。含フッ素化合物ではいずれも $\text{SiF}_4$  (感度未補正, 従って見かけの値)が多量検出され, その他 $\text{H}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  等が比較的多く生成している。含フッ素高分子を照射すれば, フッ化水素が生成することが予期されるが, 本実験ではガラス容器を使用しているため, フッ化水素の測定は困難である。いずれの試料からもM/e 85, 104, 145, 167, 186, 227, 249, 268 および 309 のイオンピークが検出された。これらのイオンは同位体の分布により, いずれもSi化合物であることが明らかであり, それぞれ $\text{SiF}_3^+$ ,  $\text{SiF}_4^+$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_2\text{F}_3^+$ ,  $\text{Si}_2\text{F}_5\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{F}_6\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{F}_5^+$ ,  $\text{Si}_3\text{F}_7\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_3\text{F}_8\text{O}^+$ , および $\text{Si}_4\text{O}_4\text{F}_7^+$  イオンと考えられる。従って, これらの生成イオンから含フッ素高分子の照射により生成したフッ化水素とガラス容器が反応して $\text{SiF}_4$ ,  $(\text{Si}_2\text{F}_3\text{O})_2\text{SiF}_2$ , および $(\text{SiOF}_2)_4$  を生成しているものと考えられる。また, バイトンのみ $\text{CO}_2$ が多量検出されたが, その原因は明らかでない。

表20に標準試料として測定したバイトンBダイエル501とエラストマー-MG10からの真空中室温照射による主な発生ガスの組成を示す。バイトンBでは $\text{SiF}_4$ , 水素, 四フッ化メタンなどが多量生成しており, エラストマーでは全発生ガスのG値がほぼ同じであるにもかかわらず,  $\text{SiF}_4$  と水素の生成の割合が著しく異っている。これは高分子中に含まれるFとHの量の違いからくるものとして説明される。

真空中室温照射によるEPDMからの主な発生ガスの組成を表21に示す。発生ガスの大部分は水素であり, 他に若干の炭化水素を生成している。表21の他に, 微量の $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ などが検出された。

真空中室温照射によるNBRからの主な発生ガスの組成を表22に示す。発生ガスの大部分は水素である。しかしながら発生ガスのマススペクトルはかなり複雑で, 解析が困難である。

表 18 真空用ベッキング材料からの発生ガス量

sample	irradiation dose $\times 10^6$ [R]	evolution gas [mol/g] $\times 10^{-4}$	number of product molecule / $g^l$ $\times 10^7$	G value (total gas)
フッ素系ゴム	100	0.279	1.681	0.3 <sub>2</sub> *
パーフロロン	100	0.420	2.531	0.4 <sub>8</sub> *
バイトロン	100	0.424	2.555	0.4 <sub>8</sub> *
N B R	100	0.186	1.121	0.1 <sub>7</sub> *
E P D M	100	1.004	6.049	0.9 <sub>7</sub> *
バイトンB ダイエル501	16	0.240	9.11	1.7 <sub>0</sub>
エラストマー MG-10	16	0.246	9.26	1.6 <sub>7</sub>

\*  $at 1 \times 10^6$  [R]

1) 吸収係数はポリマー素材の値を用いて計算

表19 真空用パッキング材料からの主な発生ガスの組成比

Compn.,	バイトン	フッ素系ゴム	パーフロン
	mol.%	mol.%	mol.%
SiF <sub>4</sub> *	40.4 <sub>6</sub>	63.5 <sub>1</sub>	72.4 <sub>7</sub>
H <sub>2</sub>	28.5 <sub>3</sub>	29.0 <sub>8</sub>	18.9 <sub>6</sub>
CF <sub>4</sub>	4.9 <sub>6</sub>	1.2 <sub>9</sub>	1.2 <sub>8</sub>
CHF <sub>3</sub> *	4.1 <sub>7</sub>	2.0 <sub>7</sub>	2.2 <sub>7</sub>
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> *	2.1 <sub>6</sub>	2.1 <sub>2</sub>	2.3 <sub>0</sub>
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	0.0 <sub>1</sub>	0.0 <sub>1</sub>	0.0 <sub>1</sub>
(SiF <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub> *	0.0 <sub>7</sub>	0.1 <sub>4</sub>	0.2 <sub>6</sub>
(SiOF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> *	0.0 <sub>1</sub>	0.0 <sub>1</sub>	0.0 <sub>2</sub>
CO	5.2 <sub>6</sub>	0.2 <sub>0</sub>	0.2 <sub>0</sub>
CO <sub>2</sub>	13.1 <sub>1</sub>	0.1 <sub>8</sub>	0.1 <sub>1</sub>
H <sub>2</sub> O*	0.1 <sub>8</sub>	0.1 <sub>1</sub>	0.2 <sub>0</sub>

\* 感度未補正

表21 EPPMからの主な発生ガスの組成比

Compn.,	mol.%	Compn.,	mol.%
H <sub>2</sub>	99.0 <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.0 <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	0.3 <sub>0</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.0 <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0 <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0 <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0 <sub>5</sub>	CO	0.2 <sub>2</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0 <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	0.2 <sub>0</sub>

表20 バイトンB ダイエル501およびエラストマー MG-10からの  
主な発生ガスの組成比

Compn.,	バイトンB ダイエル501 mol.%	エラストマー MG-10 mol.%
SiF <sub>4</sub> *	75.3 <sub>5</sub>	10.3 <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	16.4 <sub>4</sub>	87.0 <sub>1</sub>
CF <sub>4</sub>	3.1 <sub>9</sub>	
CH <sub>4</sub> <sup>1)</sup>		7.2 <sub>9</sub> X 10 <sup>-1</sup>
CO	1.7 <sub>0</sub>	4.0 <sub>3</sub> X 10 <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	4.2 <sub>1</sub> X 10 <sup>-1</sup>	2.1 <sub>2</sub> X 10 <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	2.5 <sub>7</sub> X 10 <sup>-1</sup>	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>2)</sup>		1.8 <sub>4</sub> X 10 <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2.3 <sub>5</sub> X 10 <sup>-1</sup>	3.8 <sub>8</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CHF <sub>3</sub>	3.8 <sub>9</sub> X 10 <sup>-1</sup>	3.7 <sub>9</sub> X 10 <sup>-2</sup>
CH <sub>3</sub> F		7.6 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>
(SiF <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub> *	7.9 <sub>4</sub> X 10 <sup>-3</sup>	6.5 <sub>9</sub> X 10 <sup>-2</sup>
Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O*	8.9 <sub>2</sub> X 10 <sup>-1</sup>	
(SiOF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	2.1 <sub>7</sub> X 10 <sup>-2</sup>	
H <sub>2</sub> O*	1.0 <sub>0</sub> X 10 <sup>-1</sup>	5.4 <sub>4</sub> X 10 <sup>-1</sup>
unknown*	9.9 <sub>8</sub> X 10 <sup>-1</sup>	3.7 <sub>9</sub> X 10 <sup>-1</sup>

1)~2) 最大値

\* 感度未補正



表22 NBRからの主な発生ガスの組成比

Compn.,	mol. %
H <sub>2</sub>	96.9 <sub>0</sub>
CH <sub>4</sub>	0.3 <sub>7</sub>
N <sub>2</sub>	0.0 <sub>7</sub>
CO	1.2 <sub>7</sub>
CO <sub>2</sub>	0.8 <sub>0</sub>
unknown*	0.5 <sub>9</sub>

\* 感度未補正

#### 4. あとがき

原子炉の健全性の確保という観点から、炉周辺で使用されるケーブル絶縁材料を含む高分子材料の放射線曝露による腐食性、可燃性および有毒ガスの発生量が問題になりつつある。特に、実用配合の高分子材料は放射線照射による発生ガスについてはあまり調べられていない。

本報告は<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線照射により高分子からの発生ガスを定量分析することを目的とし、全ガス発生量およびG値を求め、さらにガス組成を質量分析計で調べた。ここで用いた高分子はいずれも照射により多種類のガスを発生するため、マススペクトルは複雑となり完全に同定することは困難であった。今後は高分子の耐放射線性ないしは耐久性の評価とも関連させて、さらに多くの高分子材料についてガスクロマトグラフも併用して定量分析を行う。また、実際の放射線曝露の状態により近い条件で調べるために酸素雰囲気中での発生ガスを定量分析する予定である。

最後に、本実験にあたり試料の一部を提供していただいた日立電線株式会社に深く感謝の意を表します。

表 2 2 NBRからの主な発生ガスの組成比

Compn.,	mol. %
H <sub>2</sub>	96.9 <sub>0</sub>
CH <sub>4</sub>	0.3 <sub>7</sub>
N <sub>2</sub>	0.0 <sub>7</sub>
CO	1.2 <sub>7</sub>
CO <sub>2</sub>	0.8 <sub>0</sub>
unknown*	0.5 <sub>9</sub>

\* 感度未補正

#### 4. あ と が き

原子炉の健全性の確保という観点から、炉周辺で使用されるケーブル絶縁材料を含む高分子材料の放射線曝露による腐食性、可燃性および有毒ガスの発生量が問題になりつつある。特に、実用配合の高分子材料は放射線照射による発生ガスについてはあまり調べられていない。

本報告は<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線照射により高分子からの発生ガスを定量分析することを目的とし、全ガス発生量およびG値を求め、さらにガス組成を質量分析計で調べた。ここで用いた高分子はいずれも照射により多種類のガスを発生するため、マススペクトルは複雑となり完全に同定することは困難であった。今後は高分子の耐放射線性ないしは耐久性の評価とも関連させて、さらに多くの高分子材料についてガスクロマトグラフも併用して定量分析を行う。また、実際の放射線曝露の状態により近い条件で調べるために酸素雰囲気中での発生ガスを定量分析する予定である。

最後に、本実験にあたり試料の一部を提供していただいた日立電線株式会社に深く感謝の意を表します。

## 参照文献

- 1) 例えば次のような総説がある。  
 団野皓文：高分子，13，38（1964）  
 篠原建一，柏原久二：放射線と高分子，樞書店，P.101  
 雨宮綾夫：放射線化学入門（下），丸善，P.470  
 Radiation Chemistry of Polymeric Systems, High Polymers, Vol XV,  
 Inter Science Publishers, JOHN WILEY & SONS, New York, ed.A.  
 CHPIRO（1961）
- 2) Sisman O, Bopp C.D : ORNL-928（1951）
- 3) Charlesby A : Proc. Roy. Soc. A215 .187（1952）
- 4) Charlesby A : Proc. Roy. Soc. A222 . 60（1954）
- 5) Lawton E.J., Zemaný P.D. and Balwit J. S : J. Am. Chem. Soci. 76  
 3437（1954）
- 6) Bopp C.D. and Sisman O : ORNL-1373（1954）: Nucleonics 13, No 10,  
 167（1955）
- 7) Dole M, Keeling C.D. and Rose D.G.: J.Am. Chem. Soci. 76, 4304  
 （1954）
- 8) Harlen F., Simpson W., Waddington F.B and Waldron J.D. : J.Poly.  
 Sci. 18 589（1955）
- 9) Miller A.A., Lawton. E.J., and Balwit. J.S. : J.Phys. Chem. 60 599  
 （1956）
- 10) Danno A., Koike M., and Inoue M.: Prog. Poly. Phys. Japan, 5 267  
 （1962）
- 11) Dole M. and Howard W.H.: J. Phys. Chem. 61 137（1957）
- 12) Charlesby A. and Callaghan L.: J. Phys. Chem. Solids. 4 227, 306  
 （1958）
- 13) Charlesby A. and Davison W. H.: Chem & Ind. (London), 232（1957）
- 14) Dole M., Milner D.C., and Williams T.F.: J.Am. Chem. Soc., 80 1580  
 （1958）
- 15) Lawton E.J., Balwit J.S. and Powell R.S.: J.Poly. Sci. 32 257（1958）
- 16) Schumacher K.: Kolloid-Z., 157 16（1958）
- 17) 特公昭51-12058
- 18) 藤村卓，荒川和夫，早川直宏，栗山将：電気学会絶縁材料研究会 EIM-76-36  
 （1976）
- 19) Smook M. A. et al. Ind. Eng. Chem. 45 2731（1953）
- 20) Nersasian A. and Anderson D. : Proceeding of International Rubber  
 Conference（1959） 537-42.