

JAERI-M
82-057

軽水炉型(BWR, PWR)原子力発電所用
電線・ケーブル絶縁材の難燃・耐放射線
化に関する研究

1982年8月

萩原 幸・森田 洋右・宇田川 昂
小田 英輔*・藤村 俊一*

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公開している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

軽水炉型 (BWR, PWR) 原子力発電所用電線・ケーブル
絶縁材の難燃・耐放射線化に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所開発部

萩原 幸・森田洋右・宇田川 昂

小田英輔^{*}・藤村俊一^{*}

(1982年5月13日受理)

軽水炉型原子力発電所用電線・ケーブルは高度の難燃性に加えて、熱および放射線に対する安定性、さらにLOCA環境においても十分な性能を保持することが必要とされている。本研究は上述のような要求を満足する難燃・耐放射線性絶縁材の開発を目的として行なったものである。特に、難燃化効果の向上と性能の長期保持の方法として重合性難燃剤に着目し、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムへの適用を検討した。各種重合性難燃剤を合成し、その特性を検討して、軽水炉型原子力発電所用電線・ケーブル絶縁材の難燃剤としては、(1)炭素-炭素結合からなり、(2)縮合型芳香環をもつこと、さらに(3)重合性である化合物を基本構造とすべきとの指針を設定した。さらに、この指針を具体化するための考察と詳細な実験的検討により、臭素化アセナフチレン縮合物 (Con-BACN) の有効性とその根拠を明確にした。最後に、Con-BACN配合の実寸法ケーブルを試作し、IEEE標準に従った各種性能試験を実施してその優れた性能を実証した。

*) 古河電気工業株式会社

Studies on the Flame and Radiation Resistant Modification of
Wires and Cables for Nuclear Power Generation Plants

Miyuki HAGIWARA, Yosuke MORITA, Akira UDAGAWA
Eisuke ODA* and Shunichi FUJIMURA*

Division of Development,
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received May 13, 1982)

For the use in the light-water nuclear power generation plants, wires and cables are required to keep high flame retardancy and superior resistivity against heat and radiation throughout the whole period of service. They are expected, further, to fulfill their functions even under LOCA conditions. The present work aimed to provide new technology to give flame and radiation resistancy to insulating materials for the cables which are used under the above requirements.

For the improvement of flame retardancy and the elongation of life time, polymerizable flame retardants were examined their applicability to ethylene-propylene-diene rubber. Various polymerizable flame retardants were first synthesized, and their performance was analyzed, especially, as to the relationship between molecular structure and their effectiveness. As a guiding principle for developing of a high performance flame and radiation resistant reagent, it was suggested that the back born of the reagent molecule should be constructed by carbon-carbon bond including fused aromatic rings and groups which can undergo polymerization by radical initiators. After careful consideration and detailed experimental work, condensed bromoacenaphthylene (con-BACN) was shown to have an effectiveness enough for the present purpose. Its satisfactory performance was also shown by making cables of a practical size using con-BACN, and by carrying out various performance tests based substantially on IEEE standards.

* The Furukawa Electric Co., Ltd.

Keywords: Nuclear Power Plant, Wire and Cable, Insulation, Flame Retardancy, Radiation Resistance, Ethylene-Propylene-Diene Rubber, Polymerizable Flame Retardant, Bromoacenaphthylene, LOCA, IEEE standards

目 次

1. 緒 論	1
2. 重合性難燃剤によるエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムの難燃化	3
2.1 実験方法	3
2.2 結果および考察	6
2.3 結 言	10
3. 重合性難燃剤による難燃化EPDM の耐放射線性および耐高温水蒸気性	12
3.1 実験方法	12
3.2 結果および考察	12
3.3 結 言	22
4. 臭素化アセナフチレンおよびその縮合体の合成とその難燃化効果	24
4.1 実験方法	24
4.2 結果および考察	26
4.3 結 言	35
5. 臭素化アセナフチレン縮合体を配合した難燃化 EPDM の耐放射線性	37
5.1 目 的	37
5.2 実験方法	37
5.3 結果および考察	37
5.4 結 言	44
6. Con-BACN配合難燃 EPDM 絶縁ケーブルの試作とその特性	45
6.1 実験方法	45
6.2 試作結果と考察	50
6.3 結 言	60
7. 総括と結論	61
謝 辞	62
付録 1. 原子力発電所用ケーブルの難燃性および耐放射線性試験	63
付録 2. Con-BACN の分解性, 濃縮性および変位原性調査	66

Contents

1. Introduction	1
2. Flame Retardant Modification of Ethylene-Propylene-Diene Rubber (EPDM) with Polymerizable Flame Retardants	3
2.1 Experimental	3
2.2 Results and Discussion	6
2.3 Summary	10
3. Radiation and Steam Resistant Properties of EPDM modified with Polymerizable Flame Retardants	12
3.1 Experimental	12
3.2 Results and Discussion	12
3.3 Summary	22
4. Syntheses of Brominated Acenaphthylenes(BACN) and their Condensates(Con-BACN), and their Flame Retardant Effects on EPDM	24
4.1 Experimental	24
4.2 Results and Discussion	26
4.3 Summary	35
5. Radiation Resistance of EPDM Modified with Con-BACN	37
5.1 Experimental	37
5.2 Results and Discussion	37
5.3 Summary	37
6. Manufacturing of a Cable insulated with the Flame Retardant EPDM Containing Con-BACN, and the results of the performance tests	45
6.1 Experimental	45
6.2 Results and Discussion	50
6.3 Summary	60

7. Summary and Conclusion.....	61
Acknowledgement.....	62
Appendix 1. IEEE Specifications for Class 1E Cables for Nuclear Power Generating Stations: Flame and Environmental Tests	63
Appendix 2. Results of Preliminary tests for softness and toxicity of Con-BACN: Bio-degradability, Accumulation in Fish Body, and Mutagenicity...	66

1. 緒 論

合成ポリマー系絶縁材は、その優れた電気的および機械的性質により広範な用途を得ており、いろいろな環境のもとで使用されている。最近注目されているケーブル被覆材料の難燃性や耐放射線性は原子力発電所内での電線ケーブルの信頼性および健全性に関連し、特に火災発生時の延焼性や大線量照射による被覆材の劣化を問題としている。

原子力発電所で用いられるケーブルのうち、特に1E級^{注)}にランクされるものはいわゆる設計基準事故 (Design Basis Accident, 以下 DBA) に際し、事故の拡大を防止するために必要な性能と機能を保持しなければならない。DBA としては、火災と原子炉炉心の燃料を冷却するいわゆる一次冷却システムの配管破断を想定した冷却材喪失事故 (a postulated Loss-of-Coolant Accident, LOCA) が重要である。

1975年、米国 Browns Ferry 原子力発電所で起きたケーブル火災は原子力発電所における火災として最も苛酷なものであった。¹⁾ これはケーブル貫通部の気密シール施工を行なっていて気密性の点検に使用していたローソクの炎がシール材であるポリウレタンに引火し、消火が遅れてケーブルに延焼したものである。その後、詳細な原因調査が行なわれたが、その結果に基づき我国でもいろいろな対策がとられている。²⁾ 米国 The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE) は、すでに Browns Ferry 火災の前年の1974年に原子力発電所用1E級ケーブル、現地接続および終端接続の型式試験標準を発行し、ケーブルを非延焼性とすることの重要性を指摘している。³⁾ そこでは垂直トレイに布設された多条のケーブルが、設計基準事故として想定された1500°Fの温度の火災に対して延焼性を試験する方法を定めている。その判定基準は、火災を伝播するかどうかと、火源を取去った時に自己消火性であるかどうかによるものとしている。

一方、格納容器内の DBA としては、LOCA が重要である。これについても IEEE は1E級機器の品質認定標準を同じく1974年に発行しており⁴⁾ 米国ではこの年以降のケーブルは、この IEEE の標準に準拠した試験に合格することが義務づけられるようになった。これはケーブルの布設寿命の最後の時点で LOCA が発生することを想定するものであり、ケーブルは大線量の放射線照射を受けるほか、高温高圧の蒸気と熱に耐えなくてはならないので、前述の難燃性と相まって厳しい特性の要求といえるものである。米国の軽水炉を導入している日本に於ても、IEEE 標準に準拠した試験によりケーブルの評価が行なわれるようになっている。⁵⁾ 真の LOCA ではないにしても、最近の米国 Three Mile Island 原子力発電所の事故は、LOCA 時の機器の健全性の確保がいかに重要であるかを改めて示した。

現在、軽水炉用ケーブル絶縁材としては、エチレン・プロピレン・ジエン (EPDM) 共重合体を基本とする組成物が用いられており、その比較的高い耐放射線性が評価されている。⁶⁾ し

注) 原子炉緊急停止，格納容器隔離，原子炉心の冷却，格納容器と原子炉の熱除去に必須であるか，または放射線物質が多量放出することを防止する上で必須である電気機器と系統に使用されるケーブル

かし、このものは可燃性であるために実用にあたっては難燃化する必要がある。一般に難燃剤としては有機ハロゲン化合物が用いられるが、これを加えるともとの好ましい耐放射線性に悪い影響をおよぼすという問題があり、原子力発電所用としての総合的な性能を追求するうえで大きな障害となっている。この報告で述べる研究は、上述のような問題に着目し、EPDMの難燃化と耐放射線性の向上を同時に行ない得る新しい改質剤(難燃・耐放射線性助剤)の開発を目的として行なったものである。まず、各種重合性難燃剤を合成し、それぞれの難燃性付与効果を評価するとともに、⁷⁾組成物の耐放射線性や耐高温水蒸気性を検討して目的とする改質剤が備えべき条件を検討した。⁸⁾つぎに、その条件を満足する化合物に関する考察と実験的検討を進め、^{9~11)}新しい臭素化アセナフチレン縮合物の有効性を明らかにし、さらに実寸径ケーブルを用いた各種性能試験により、その良好な実用性を確認した。

本報告は1976年11月から1981年12月までの約5年間に行なわれた上記研究の経過と成果をまとめたものである。

なお、本研究開発の具体的な目標を示すために、難燃性とLOCA模擬環境試験のIEEE標準の概要を付録1に紹介した。¹²⁾

参 考 文 献

- 1) " Browns Ferry Nuclear Plant Fire " U. S. Government Printing Office, Washington ; 1975年9月16日
- 2) 例えば、通商産業省令、「発電用原子力設備に関する技術基準を定める省令(昭和40年通商産業省令第62号)」の改正(1975年12月23日)。
- 3) IEEE std. 383-1974 (1974年2月28日承認)。
- 4) IEEE std. 323-1974 (1973年12月13日承認)。
- 5) 「米国原子力発電所事故調査報告書」原子力安全委員会、米国原子力発電所事故調査特別委員会(1980)。
- 6) 「絶縁材料の放射線劣化と耐放射線性試験法の現状」絶縁材料放射線試験調査専門委員会編、電気学会(1979)。
- 7) Y. Morita, M. Hagiwara and K. Araki, J. Appl. Polym. Sci., 25, 2711(1980)。
- 8) 萩原, 森田, 荒木, 大島, 小田, 藤村, 内部資料日本原子力研究所(1979)。
- 9) M. Hagiwara and Y. Morita, Radiat. Phys. Chem., 18, 701(1981)
- 10) Y. Morita and M. Hagiwara, J. Appl. Polym. Sci., in press.
- 11) Y. Morita, M. Hagiwara and N. Kasai, J. Appl. Polym. Sci., in press.
- 12) 萩原, 森田, 宇田川, 小田, 藤村, 内部資料日本原子力研究所(1982)。

2. 重合性難燃剤によるエチレン・プロピレン・ ジエン共重合体ゴムの難燃化

諸言

原子炉用電線ケーブルは、前章に述べたように(1)難燃性（自己消火性）のほかに、(2)耐放射線性（76～200 Mrad）および、(3)耐 LOCA 環境性等の要求を満足する性能をもたなければならない。ポリエチレン(PE)やエチレン-プロピレン共重合体(EPゴム)は電気絶縁材料として優れた性能を有しており、各種の電線ケーブル被覆材として多用されている。これらのポリマーは燃焼時に腐蝕性のガスを発生することもなく、かつ汎用樹脂の中では良好な耐放射線性を有していることが知られている。^{1,2,3)}しかし、可燃性であることが最大の欠点となっており、要求されるような難燃性をこれらに如何にして付与するかが大きな研究課題となっている。

PE および EP ゴムはその分子構造上から反応性に乏しい樹脂であり、これらの難燃化には従来、添加型の難燃剤が多量に用いられてきた。しかしながら、添加型の難燃剤では基材となるポリマーの機械的物性が低下する、また長い間には難燃剤がポリマーから滲出するなどの問題がある。特に40年間という長期にわたる通常使用のほかに、LOCA 環境下での健全性に対する要求を考えると原子炉用電線ケーブル被覆材に対して、このような難燃剤を用いることは大きな問題となることが予想される。

上述のような問題は難燃剤を高分子量化することによって解決できると考えられる。しかし、単に難燃性のポリマーをブレンドしても、これをベースポリマー中に均一に分散させることが難しく、結果として高い難燃化効果は得られない。そこで本研究では、基材となるポリマーに、重合性の難燃剤をあらかじめモノマー状態でブレンドした後に、重合開始剤の作用で重合させ高分子量化するという難燃化法について検討した。ここでは、基材ポリマーとしては主としてエチレン-プロピレン-ジエン(EPDM)共重合体ゴムを用い、重合性難燃剤(難燃化モノマー)として、臭素及びリンを含む化合物を新たに合成した。難燃剤に多用されるハロゲンのうちでも臭素は塩素よりもEPDMゴムに対する難燃化効果が高く、従って使用量が少量ですむこと、また、燃焼時に発生する臭酸は塩酸にくらべ金属製電気機器や装置に対する腐蝕性が弱いなどの利点がある。さらに、リンの難燃化の特徴は燃焼時の残渣を多くし、煙の発生量を減少させる作用があることが知られている。このような効果は、塩素系難燃剤に比較して原子炉用電線ケーブルに要求される難燃化の条件を満足するものと考えられる。

2.1 実験方法

2.1.1 重合性難燃剤の合成

(i) 試薬

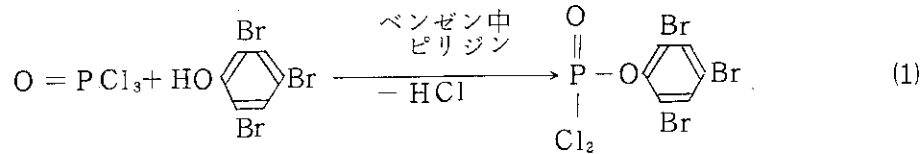
p-ビニルフェノール(丸善石油(株))はトルエン溶媒にて再結晶法により精製した。アクリル酸クロライドは使用直前に減圧蒸留を行い、含まれている高分子量体を除いた。ヒドロキシエチルアクリレート、オキシ塩化リン及びモノ、トリ、ペンタブロムフェノールは市販品をそ

のまま用いた。ベンゼン、ピリジン、トリエチルアミンは、常法に従って脱水精製した。

(ii) ホスフェート、ホスホネート化合物の合成

代表例として Bis(p-vinylphenyl) tribromophenyl phosphate の合成法を述べる。

反応(1)

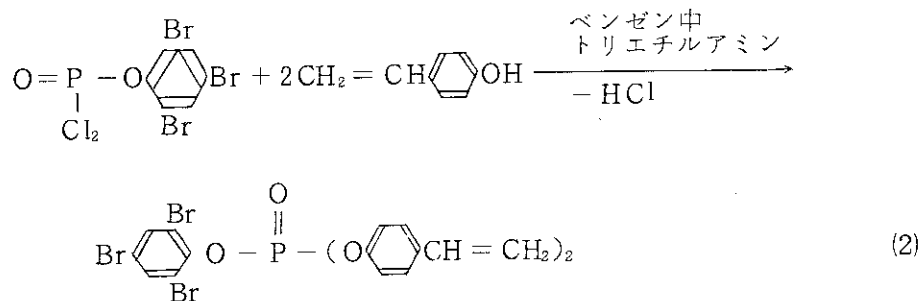


に従って、約150ccのベンゼンで希釈された1モルのピリジンと1.2モルのオキシ塩化リンに、ベンゼンに溶解させた1モルのトリブロムフェノール液を滴下させ、20~30℃の温度にて攪拌下に反応させた。滴下終了後、反応を完結させるため65~75℃に昇温した。その後、反応混合液からピリジンの塩酸塩をろ別し、さらに、未反応のオキシ塩化リン、ピリジン及び溶媒であるベンゼン

を減圧にて留去した。残存物は元素分析により $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_3$ であることが確かめ

られた。

つぎに反応(2),



に従って、1モルの p-ビニルフェノールと1モルのトリエチルアミンをベンゼンに溶解させ、

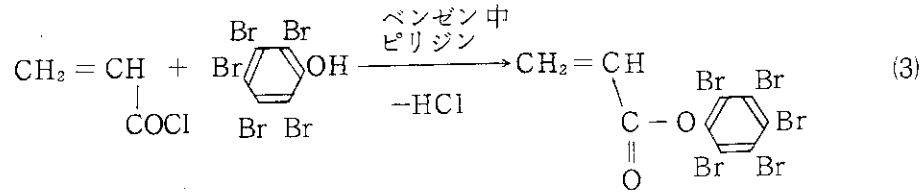
これに0.5モルの $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_3$ のベンゼン溶液を滴下した。反応温度は十分攪拌

した状態で20~30℃の範囲に保った。滴下終了後、重合禁止剤であるヒドロキノン少量を加え、反応液を70℃以上にし反応を完結させた。トリエチルアミン塩酸塩をろ別し、ろ液を5%カセイソーダ液ついで精製水で洗浄して未反応物を除去し、さらに脱水乾燥後ベンゼン溶液を減圧にて留去した。得られた粗生成物をエーテルにて2~3回再結晶法により精製した。生成物は元素分析、IRによって構造を確認した。他のホスフェート、ホスホネート化合物も同様の方法により合成した。

(iii) アクリレート化合物

Pentabromophenyl acrylate の合成法を述べる。

反応(3)に従い



蒸留直後のアクリル酸クロライド1モルとピリジン1モルをベンゼンにとかし、これにベンゼンに溶解させたペンタブロムフェノールを滴下した。反応は20~30℃で行ない、この後はホスフェートの合成において行なったとまったく同様の処理によりペンタブロムフェニルアクリレート精製物を得た。さらに、元素分析、IRによって構造を確認した。

2.1.2 難燃剤の重合とその熱分析

アンプル中のベンゼン溶媒10cc中に重合性難燃剤1g、開始剤であるベンゾイルパーオキサイド5mg(モノマーに対し0.5%)を溶解させ、凍結脱気を3回繰返した後アンプルを溶封した。これを80℃の恒温槽に入れ、所定時間重合させた。重合終了後メタノールを大量に投入し、ベンゼン溶液から難燃ポリマーを再沈させた。再沈ポリマーをさらにアセトンで洗浄し、減圧乾燥後秤量して重合収率を求めた。さらに、ポリマーの空気中での熱分解をTG(理学電機(株)、TG-DSC標準型)により測定した。昇温速度は2.5℃/minで行なった。

2.1.3 難燃化EPゴム試料の作成

(1) 配合薬品

難燃剤は合成した上記重合性難燃剤のほかに、市販の重合性難燃剤としてトリブロムフェニルアクリレート(大阪有機合成(株))をエーテルにて再結晶精製したものを用いた。また、比較例として添加型難燃剤デカブロムジフェニルエーテル(DBDE)を使用した。ベースポリマーは日本合成ゴム(株)製エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(商品名EP-21、プロピレン含量34%、ヨウ素価19(I₂g/EPDM 100g)及びEP-11(プロピレン含量49%))を用いた。その他、難燃助剤である三酸化アンチモン、滑剤としてのステアリン酸、橋かけ剤としてのジクミルパーオキサイド(DCP)、硫黄、橋かけ助剤としての亜鉛華、無機充填剤としてのタルク等は市販品をそのまま用いた。また、熱老化防止剤にはノクラック-224(大内新興化学(株))を用いた。

(2) 難燃化EPゴム試料の作成

EPDMに対し上記の重合性難燃剤、あるいは添加型難燃剤(12.8~40 phr)、三酸化アンチモン(6~10 phr)、硫黄(0.4 phr)、亜鉛華(5 phr)、ノクラック-224(1.5 phr)、ステアリン酸(1 phr)、タルク(100 phr)を120℃のミキシングロール(寺川製作所、TEST ROLL MILL 410SHECW型)で混練した後、ロール温度を40~50℃としてジクミルパーオキサイド(3 phr)を混合し、その後160℃のホットプレスにて100 kg/cm²の圧力で30分間加熱して成形した。

2.1.4 難燃性の評価

難燃化EPDM試料の難燃性は酸素指数法⁵⁾により評価した。これは、酸素と窒素のあらかじめ調整された混合ガス中で難燃化EPDM試料(厚さ3mm×巾6.5mm)を燃焼させ、ろうそく状の炎をあけて焼える時点での限界酸素濃度(%)で試料の難燃性を表示するものである。

2.2 結果および考察

前述のように、難燃化EPDM試料の調製では、重合性難燃剤をベースポリマー(EPDM)と混練し、160℃で加圧成形する。この加圧成形時にEPDM中の重合性難燃剤がベースポリマー中で重合すると考えられるが、表2.1に見られるように、各重合性難燃剤の融点は160℃より低く従って加圧成形時にはすべての重合性難燃剤は融解状態で重合に関与すると考えられる。

図2.1は各種重合性難燃剤により処理して得た難燃化EPDMの酸素指数と試料中の臭素含量の関係を示したものである。難燃剤を加えずに加工したブランクのEPDMシートの酸素指数は22.5であった。図から明らかなように、酸素指数は臭素含量の増大とともに増大する。そして、重合性難燃剤であるトリブロムフェニルアクリレート(TBPA)、ペンタブロムフェニルアクリレート(PBPA)及びホスフェート〔Ⅲ〕は添加型難燃剤DBDEに比較して大きな酸素指数を与える。特に、ホスフェート〔Ⅲ〕は臭素のみのTBPAやPBPAよりも高い酸素指数を示し、臭素とリンの共存が難燃性を高めるのに有効であることが判る。また、TBPA量を変化させた時、酸素指数(○印)は図のように曲線となり、臭素含量0.20g/g-EPDM(TBPA添加量は30 phr)以上で飽和する傾向を示す。そして、PBPAとTBPAは同一臭素含量で比較すると、ほぼ同程度の酸素指数を示す。しかしながら、臭素およびリンを含有した重合性難燃剤でもホスフェート〔Ⅳ〕やホスホネート〔Ⅴ〕の難燃化効果は添加型難燃剤DBDEと同程度である。一方、TBPAをあらかじめ重合してポリマーとしたものをEPDMに添加しても、その酸素指数(●印)は低い値しか示さなかった。このことは、難燃剤をポリマーとして添加した場合はEPDM中での分散が悪いため低い難燃化効果しか示さないと考えられる。この事実から、重合性難燃剤をモノマー状態でベースポリマー中に分散させ、その後ベースポリマー中で重合させる方法は有効な難燃化方法と思われる。

図2.2は各重合性難燃剤のベンゼン溶液重合での時間-収率曲線である。この図から重合性官能基としてアクリロイルエトキシ基を2個もったホスフェート〔Ⅰ〕の重合性が一番大きいことが判る。ついで、アクリレート系難燃剤であるTBPA、PBPAの重合性が高い。一方、パラビニルフェニル基を1個有するホスフェート〔Ⅱ〕、〔Ⅴ〕の重合性は低い、これを2個するホスフェート〔Ⅲ〕はアクリレート系とほぼ同等の重合性を示す。このような各難燃剤の重合性と図2.1に示した酸素指数の関係を整理すると図2.3のような関係が得られる。この図のたて軸は臭素含量0.14g/g-EPDMでの難燃化EPDM試料の酸素指数を示し、横軸は難燃剤の初期重合速度の対数である。ホスフェート〔Ⅰ〕を除いて臭素量がほぼ同一の場合、難燃剤の重合性が増すに従ってより高い難燃化効果が得られることが判る。このことは、EPDM中での重合により難燃性ポリマーをより多く生成する難燃剤ほど、高い難燃化効果を与えることを示唆している。

図2.4はEPDM中で重合したTBPA量をトリエン抽出法により求め、これと酸素指数との

表2.1 重合性難燃剤

難燃剤	Br(%)	P(%)	m.p
(I) Bis (4 acryloyloxy) - tribromophenyl phosphate (FR-2)			
$(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{P} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_3$	39.5	5.1	38.7°C
(II) Bis (4 mono bromophenyl) - p-vinylphenyl phosphate (FR-3)			
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br})_2$	31.6	6.1	49°C
(III) Bis (4 p-vinylphenyl) - tribromophenyl phosphate (FR-4)			
$(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{P} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_3$	39.2	5.1	98°C
(IV) Bis (4 tribromophenyl) - p-vinylphenyl phosphate (FR-5)			
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{Br})_3)_2$	58.1	3.8	-
(V) Tribromophenyl - p-vinylphenyl - phenyl phosphonate (FR-6)			
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{Br})_3) - \text{OC}_6\text{H}_5$	41.9	5.4	105.8°C
(VI) Tribromophenyl acrylate (TBPA)			
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_3 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Br}$	62.3	-	70.5°C
(VII) Pentabromophenyl acrylate (PBPA)			
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}(\text{Br})_5 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Br}$	73.7	-	152°C
Decabromodiphenyl ether (DBDE)			
$\text{Br} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_8 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Br}$	83.0	-	315°C

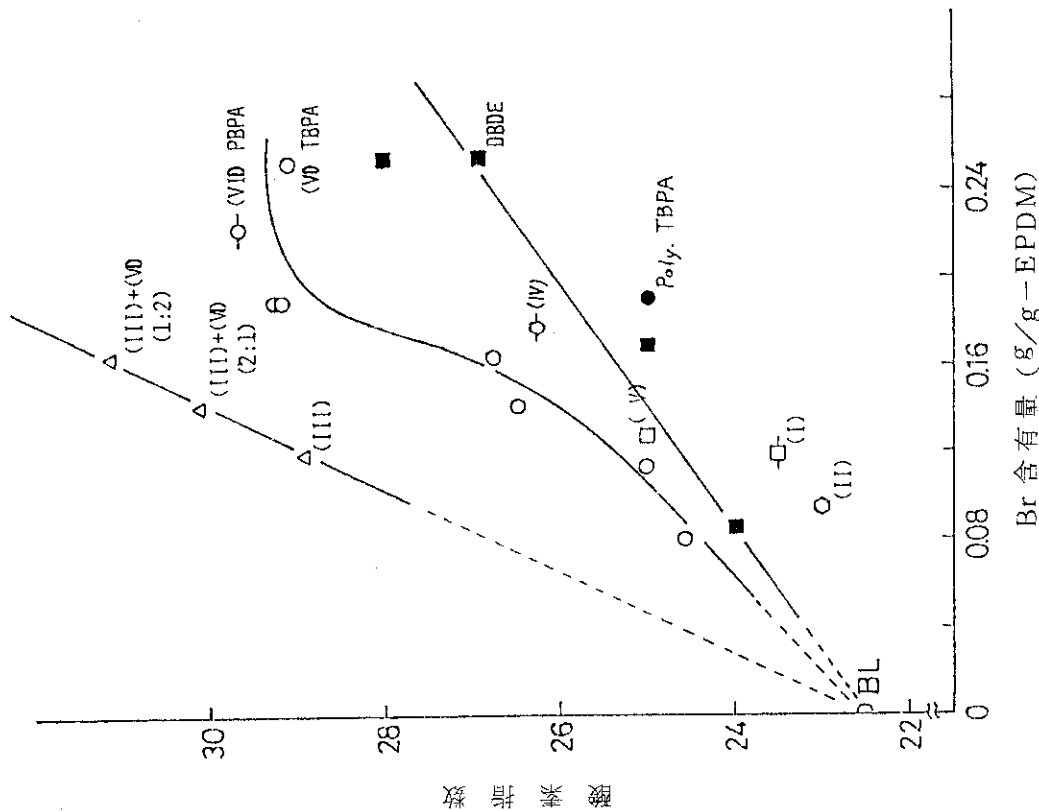


図2.1 難燃化EPDMの酸素指数と臭素含有量 (I)~(VII), DBDEは表2.1参照

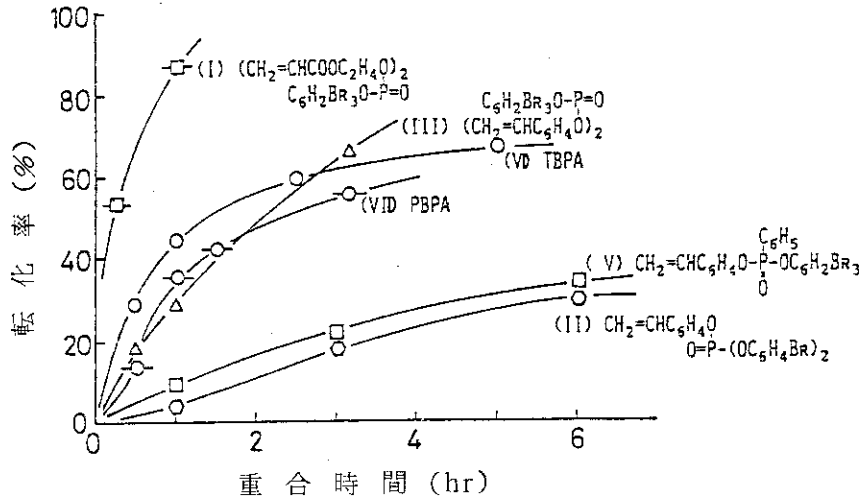


図 2.2 重合性難燃剤の時間-収率曲線
 Benzen : Monomer : B. P. O = 10 : 1 : 0.005,
 重合温度 80 °C

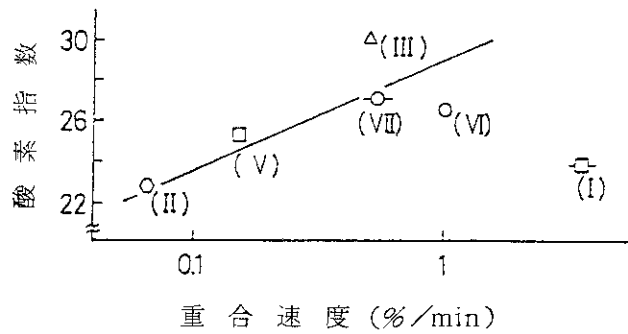


図 2.3 難燃化 EPDM の酸素指数と難燃剤の重合速度
 臭素含有量 0.14 g/g - EPDM

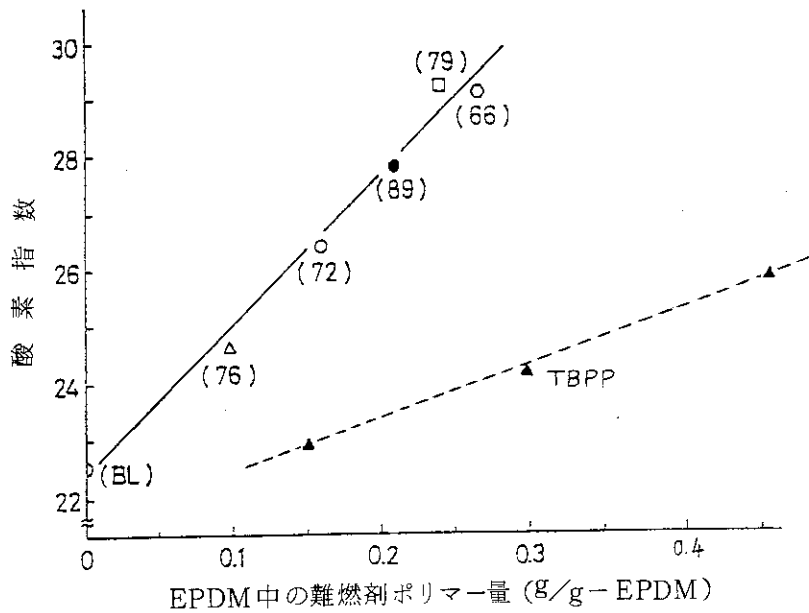


図 2.4 難燃化 EPDM の酸素指数と難燃剤ポリマー量の関係
 (△), TBPA 13 phr ; (○), TBPA 22 phr ;
 (●), TBPA 22 phr DCP 6 phr ; (□), TBPA 30 phr ;
 (○), TBPA 40 phr ; (), 転化率 (%)
 約 2mm 角の細片化した EPDM シート (TBPA) をトルエンにて
 50 時間抽出

関係をプロットしたものである。図中の各点は EPDM に混練した TBPA 量が異っており、また各点のカッコ内の数値は添加 TBPA 量をベースとしたモノマーのポリマーへの転化率である。この図から EPDM 中の難燃性ポリマー量が増すにつれて、酸素指数が直線的に増大していることが判る。また、特に混練時に加えた TBPA 量が同じ 22 phr でも架橋剤であるジクミルパーオキサイド (DCP) 量が 6 phr と多い場合は難燃性ポリマーの収率が高く、それによって高い酸素指数が得られる。また、TBPA 量 40 phr の場合難燃性ポリマーの収率が 66% と低く、TBPA 量 30 phr の場合と EPDM 中の難燃剤ポリマー量はほぼ同量 (0.24~0.27 g/g-EPDM) となる。このことが、TBPA 添加量が 30 phr (Br 含有量 0.19 g/g-EPDM) 以上になると酸素指数値が飽和するという図 2.1 に示された結果の原因であると考えられる。以上のことから、重合性難燃剤は EPDM 中でモノマーからポリマーになることによって、はじめてすぐれた難燃化効果を示し得るものであることが推論される。

図 2.4 の点線は Tribromo phenyl propionate (TBPP) の添加量と酸素指数を示したものである。TBPP は、TBPA のビニル基が水素付加によって飽和されたもので、重合性を有していない。図から重合性のある TBPA のほうが難燃剤としてはるかに有効であることがわかる。このことは、重合性をもつことが難燃性付与にきわめて重要であることを示すものである。分子量の小さなモノマー状態で火炎により熱せられると、モノマーの急速な蒸発飛散が起こり消炎効果が著しく小さくなってしまうためと思われる。ところで、図 2.3 に示した難燃剤の重合

性と難燃化EPDM試料の酸素指数の関係において、重合性官能基としてアクリロイルエトキシ基をもったホスフェート〔I〕は、その高い重合性にもかかわらず難燃化効果が低いことを示している。ホスフェート〔I〕のこの低い難燃化効果は重合性以外の因子、即ちホスフェート〔I〕が重合してできる難燃性ポリマーの熱分解性が関係していると考えられる。

図 2.5 は各重合性難燃剤の単独重合により得られた難燃性ポリマーのTG 曲線である。一般

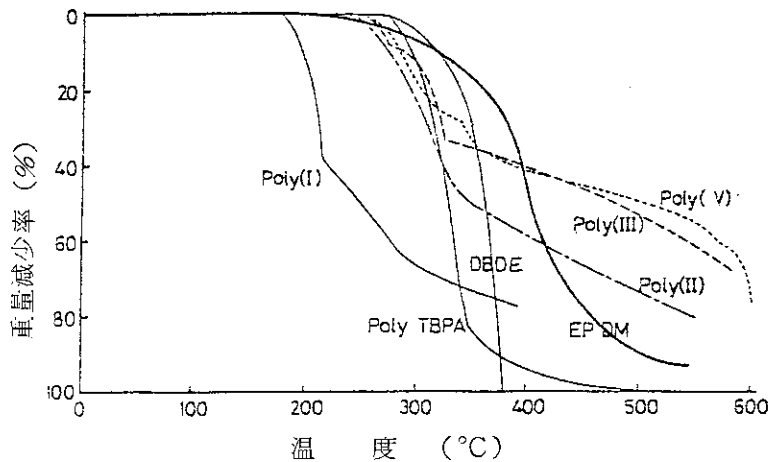


図 2.5 難燃剤ポリマーのTG 曲線
昇温速度 2.5°C/min, 空气中

に、ハロゲン系難燃剤はペーポリマーの熱分解が起こる温度の±50°C程度の範囲内で熱分解するものが高い難燃化効果を示すといわれている。この図から判るように、ホスフェート〔I〕の重合で得られたポリマーはEPDMの熱分解が起こる390°Cよりはるかに低い210°Cで分解している。つまりホスフェート〔I〕の難燃化効果が低いのはこれがポリマーになってもなお、低い温度で分解飛散するためと考えられる。これにくらべ、重合性官能基としてパラビニルフェニル基をもったホスフェート〔II〕、〔III〕及びホスホネート〔V〕は300°C付近で第一段の分解を起こし、リン含有難燃剤の特徴であるがその後ただただと分解し500°Cにおいても30~50%の残査を残す。また、アクリレート系の難燃性ポリマーは約320°Cで急激な熱分解を起こす。従って、これら〔II〕~〔VII〕までの重合性難燃剤では同一の臭素含有量で比較した場合、重合体の熱分解の面からみた難燃化効果の差異は小さく、むしろ先にのべたように、主に重合性が難燃化の支配因子になっていると考えられる。以上のことから、有効な重合性難燃剤を得るには、重合性が高く、かつベースポリマーのそれに等しい熱分解性の難燃性ポリマーとなるものを開発すべきであることが判る。

2.3 結 言

高難燃性、煙の低腐食性等を考慮し、臭素および/あるいはリン含有の各種重合性難燃剤を合

成し、まずこれらを基材ポリマー中で重合させることを特徴とするEPDMゴムの難燃化法について検討した。その結果を要約するとつぎのとおりである。

1. 難燃剤として臭素含有アクリル系燐酸エステル(1種)、臭素含有スチレン系燐酸エステル(3種)、臭素含有スチレン系亜燐酸エステル(1種)、および臭素含有アクリル酸エステル(2種)を合成した。これらはラジカル開始剤存在下で重合性を有することが確認された。
2. 上記重合性難燃剤のうち臭素含有スチレン系燐酸エステルと臭素含有アクリル酸エステルにより難燃化されたEPDMゴムは、添加型のDBDEによって難燃化されたものより高い酸素指数を示した。
3. 臭素および燐は相乗的に酸素指数を増大させる効果のあることが認められた。
4. 重合性難燃剤の重合反応性と難燃化効果の関係を求めたところ、EPDM中での難燃剤の重合変化率が高いほど難燃化効果が増大することが認められた。
5. また、高い難燃化効果を得るためには、難燃剤の重合物は基材ポリマーに近い熱分解温度をもたなければならないことが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) C. D. Bopp and O. Sisman, "How radiation changes polymer mechanical properties" *Nucleonics*, **13** (1955) 51.
O. Sisman and J. C. Wilson, "Engineering use of damage data" *ibid*, **14** (1956) 58.
- 2) C. L. Hanks and D. J. Hamman, "Radiation effects design hand book", section -3 - Electrical insulating materials and capacitors. NASA CR-1787 (1971)
- 3) M. H. Van de Voode and C. Restat, "Selection guide to Organic Materials for Nuclear Engineering" CERN 72-7 (1972)
- 4) J. W. Lyons, *Fire and Flammability*, 1, 302, 1970 (Oct.).
J. W. Lyons, *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, pp 23 (1970).
- 5) JIS-K7201-1972「酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法」
- 6) I. N. Einhorn, Paper Presented at Polymer Conference Series on Flammability Characteristic of Polymer Materials, University of Utah, June, 15, 1970

3. 重合性難燃剤による難燃化EPDMの耐放射線性 および耐高温水蒸気性

緒言

既述のように、軽水型原子力発電所用ケーブル絶縁材には難燃性のほかに、耐放射線性、耐熱老化性およびLOCA時を想定した耐高温水蒸気性等が要求される。ここでは前章で作成された難燃化EPDMについて、耐放射線性、耐高温水蒸気性その他の特性を調べ、軽水炉用ケーブル絶縁材の難燃剤はどのような条件を具備すべきであるかについて考察する。

3.1 実験方法

難燃化EPDM試料は前章2.2.3に述べた通りである。試料の劣化処理はつぎの条件で行った。

- (i) 熱老化；難燃化EPDM試料を121℃のギアオープン中で168時間（7日）加熱処理した。
- (ii) 放射線暴露；試料を 5×10^5 rad/hrの ^{60}Co γ 線を空気中にて、全線量50Mrad, 100Mrad, および200Mrad照射した。
- (iii) 水蒸気暴露；試料を150℃の飽和水蒸気雰囲気下で72時間処理した。
- (iv) 高温薬液処理；試料をアルカリ性薬液（ H_3BO_3 0.28モル， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.064モル，NaOH 約0.275モルを1ℓの水道水にとかし25℃でpH 10.5となる溶液）に浸し、150℃にて72時間浸漬処理した。
- (v) 逐次環境暴露；試料を通常環境下で軽水炉用電線ケーブルに使用する条件については、熱老化（121℃，168時間）－放射線暴露（ γ 線50Mrad）をこの順序で行なった。また、LOCAを考慮した場合については熱老化（121℃，168時間）－放射線暴露（ γ 線50Mrad）－放射線暴露（ γ 線150Mrad）－高温薬液暴露（150℃ 72時間）を行なった。

3.2 結果および考察

3.2.1 重合性難燃剤の耐放射線性への影響

図3.1には各重合性難燃剤〔I〕～〔VII〕，添加型難燃剤DBDEによる難燃化EPDM（EP-21）および難燃化されていないblank試料の伸び率と引張り強度を示した。この図からこれらの値は大きく3つのグループに分けられる。即ち、①重合性のよい1官能性のアクリレート難燃剤によるものは伸び率は500%～600%でblank試料より若干小さいが、引張り強度はblank試料より1.5～2倍程度大きな値を示す。これは重合性難燃剤によりEPDMの橋かけが促進されているものと思われる。②1分子中に2個の重合性官能基をもつホスフェート〔I〕および〔III〕によるものは伸び率が200%以下と非常に少ない。重合性難燃剤によりEPDMの橋かけが過度に促進されたためと考えられる。③重合性の低いホスフェート〔II〕や添加型難燃剤DBDEによる難燃化試料およびblank試料がこのグループに属する。試料の引張り強度が 0.4 kg/mm^2 と他にくらべ低い。これは難燃剤がEPDMの橋かけに関与していないことを示している。こ

これらのうち、②は伸び率が著しく小さく、電線被覆材として必要とされる伸び率（300%以上）よりも低い値を示し、従ってホスフェート〔I〕および〔III〕を大量に使用することは、この点から適当でない。これらの難燃剤は添加量を少なくし橋かけ促進剤として使用するべきである。①のグループは重合性難燃剤を大量に使用しても試料の伸び率および引張り強度の両者とも電線被覆材として妥当な値を示す。

図3.2に各重合性難燃剤による難燃化EPDM (EP-21)に γ 線を照射した結果を示す。ブランク試料および添加型難燃剤DBDEの試料ではほぼ同じ傾向を示す。しかし、100 Mradの照射によって、DBDE試料の伸び率は110%とブランク試料より低い値を示す。一方、重合性難燃剤を用いた試料では、重合性の低いものほど50 Mradの照射による伸び率の低下が著しい。即ち、50 Mradによる伸び率の低下は、ホスフェート〔II〕 \gg TBPA \gg ホスフェート〔I〕および〔III〕である。また、重合性難燃剤を使用すると、ブランク試料の50 Mrad照射にみられる強度の減少はほとんどない。一般に、PEやEPゴムに放射線を照射したとき、高分子鎖に生じた活性種（ラジカルあるいはイオン）は分子鎖の切断あるいは橋かけ反応を引き起こすことが知られている。そして、活性種に比較して酸素濃度が高い条件では活性種は酸素と反応し、分子鎖の切断が主として起こり、橋かけは著しく抑制される。一方、酸素濃度が低い場合には、照射で生成した活性種間の反応、即ち橋かけが主として起こることが知られている。空気中でのEPゴムシート等に対する放射線の効果は線量率と酸素の拡散速度との兼ねあいによって、表面の酸化劣化部分と中心部の橋かけを起こす部分とが出来る。難燃化EPDM試料では表面の酸化劣化部分は暗褐色等に変色し、中心部分の橋かけ反応と目視によって明らかに区別できる。厚さ2 mmの引張り試験用試料についての観察から、 5×10^5 rad/hrではこの酸化劣化部分は0.34₅ mm程度であった。これから、全体の約1/3が酸化劣化部分であり、残りの2/3が中心部分として橋かけが主に起っている領域と考えられる（この割合は50 Mrad、あるいは100 Mradの照射でもほとんど変りない）。50 Mradの照射により重合性の低い難燃剤を用いた試料の伸び率が著しく低下するのは、試料の中心部に残存している未反応の難燃剤が照射により橋かけを促進するためと考えられる。また、引張り強度の増加も同様の原因によるものと考えられる。このため、重合性難燃剤を用いた場合、ブランク試料にくらべ100 Mrad照射後の伸び率は100%程度、あるいはそれ以下となり、放射線場で用いる電線被覆材の物性として問題となる。従って、この伸び率の低下をおさえるには、橋かけしにくいEPゴムを使用するか、重合時に難燃剤を完全に反応させておく必要がある。図3.3にEPゴムとしてEP-11を用いた結果を示す。EP-11はEP-21と異なりジェン成分がまったくなく、このため橋かけしにくい。しかしながら、EP-11においても重合性難燃剤を用いた場合、100 Mradの照射による伸び率の低下は著しい。

以上に述べたように、重合性難燃剤を用いると一部未反応のものが残存するため、照射劣化時に橋かけ反応が促進され、伸び率が大幅に低下することが明らかとなった。

3.2.2 重合性難燃剤の耐放射線性助剤への影響

重合性難燃剤による難燃化EPDMの耐放射線性は未反応難燃剤が残留することにより著しく低下するので、難燃剤の重合反応に対する耐放射線性助剤の影響のしかたによっては、これらの放射線保護効果も大きく変化することが予想される。ここでは、重合性難燃剤と併用し得る

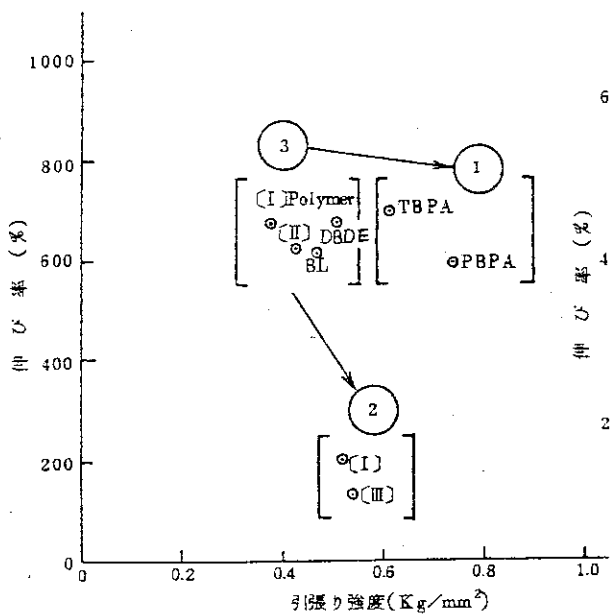


図 3.1 難燃化EPDM (EP-21) の機械物性

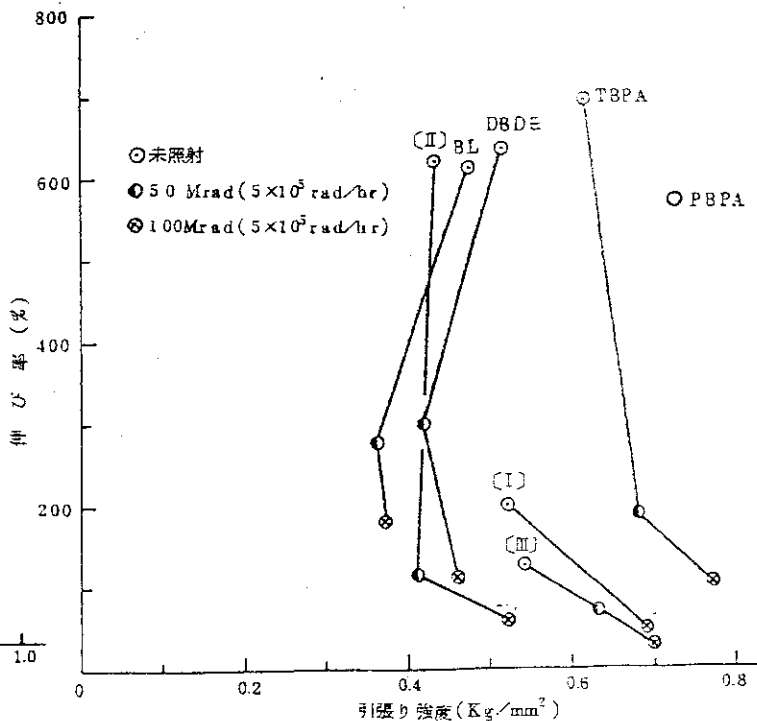


図 3.2 難燃化EPDM (EP-21) の耐放射線性

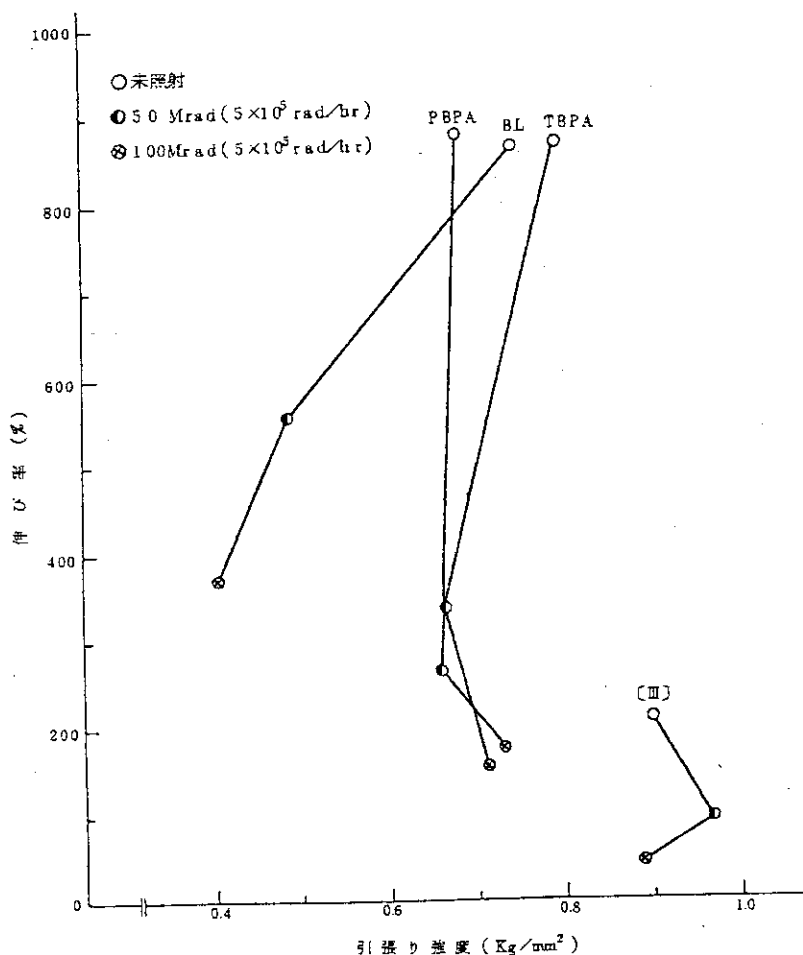


図 3.3 難燃化EPR (EP-11) の耐放射線性

有効な耐放射線性助剤の条件を見出す目的でラジカル捕捉剤、ヒドロパーオキシド分解剤、消光剤および多環芳香族化合物の代表的なものについて、それらの放射線保護効果を検討した。

表 3.1 に試験試料の組成を一括して示した。EPDMの橋かけは、難燃剤の重合率を可能な限り上げることが目的に、開始剤としてDCP (3 phr) とパークミルP (6 phr) あるいはDCP (3 phr) とパーブチルD (6 phr) の混合物を用いた。この組み合わせの選択は用いた耐放射線性助剤の種類により適宜変えた。例えば、パークミルPを含む組み合わせはジブチルカルバミン酸ニッケル(NBC)のような強力なヒドロパーオキシド分解剤を含む系には用いることができないので、この場合にはDCPとパーブチルDの組み合わせを用いた。

表 3.2 は各試料の放射線劣化による引張り強度と伸び率の変化を示したものである。このような物性測定からは残存伸び率の大きいものほど耐放射線性に優れているといえるので、参照試料(試料番号1)との比較から明らかなように、ラジカル捕捉剤のみでは耐放射線性は添加しない場合よりも悪くなることがわかる。これは、難燃剤の重合がラジカル捕捉剤によって阻害され、大量の未反応難燃剤が残留したことによる副作用であると思われる。これらの試料では200Mradの照射により伸び率は70~75%まで低下する。しかし、ラジカル捕捉剤もヒドロパーオキシド分解剤や多環芳香族化合物と併用すると若干の改善効果を示すようになる。さらに、これらに消光剤を加えると保護効果は一層顕著になり、200Mrad照射後も150%以上の伸び率を残すものが得られるようになる。なかでも、ある種のヒドロパーオキシド分解剤あるいは消光剤と多環芳香族化合物の併用はきわめて有効であり、この場合にはラジカル捕捉剤の添加はかならずしも必要でない。

ヒドロパーオキシド分解剤ではNBCが特に優れている。これは一般にゴムのオゾン劣化防止剤として用いられているものであるが、励起カルボニルおよび O_2 の消光さらには若干のラジカル捕捉作用も有していると報告されている。一方、サノール744はヒンダードアミン系の光安定剤として知られているもので、 O_2 および励起種の消光作用が優れているとされている。一方、これらと併用される多環芳香族化合物の保護作用ももっぱらエネルギー移動効果によることを考慮すると、耐放射線性の付与にはポリマー分子からの過剰エネルギーの除去が最も重要であることが推論される。

3.2.3 耐高温水蒸気性への影響

図 3.4 はEPDM試料(厚さ21~35 μ m)を150℃のLOCA薬液に24時間浸漬処理したときIRスペクトルの変化を示したものである。スペクトル(a)および(b)は重合性難燃剤を加えずにDCPおよびパーブチルD(いずれも3 phr)からなる混合開始剤により橋かけされたものの処理前後のスペクトルである。3450 cm^{-1} ($-OH$), 1720~1690 cm^{-1} ($>C=O$), 1600 cm^{-1} ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)付近にやや顕著な変化が認められるが、いずれも開始剤断片が抽出除去されたことによるものと思われる。つぎのスペクトル(c)および(d)は重合性難燃剤としてホスフェート(III)を添加した場合の結果で、高温薬液処理により、3200~3500 cm^{-1} ($-OH$)にきわめて大きな吸収が現われるようになる。また1550 cm^{-1} ($-\text{C}(\text{Br})_2-$) および 550 cm^{-1} ($C-Br$)が減少し、1080 cm^{-1} ($-OH$)が増大する。これらの変化は燐酸エステルが加水分解していることを示すものである。

表 3.1 耐放射線性付与剤の性能試験組成

1. 基本配合組成

基材ポリマー (EP-21) 50g ; 亜鉛華 2.5g ; 硫黄 0.2g ; ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン) 0.75g ; ステアリン酸 0.5g ; 三酸化アンチモン 5g ; トリブROMフェニルアクリレート 15g ; タルク 50g

2. 耐放射線性付与剤組成

試料番号	組 成	試料番号	組 成
1	—	11*	C, D
2	A	12	A, C, D
3	A, B ₁	13	B ₃ , C, D
4	A, B ₂	14	A, B ₂ , B ₃
5	A, B ₃	15	A, B ₂ , B ₃ , D
6	A, C	16	B ₃ , C, D
7	A, D	17	A, B ₂ , C, D
8	C, D	18*	B ₃ , C, D
9	B ₃ , C		
10	A, B ₃ , D		

注 A = ラジカル捕捉剤

Irganox 1010(0.25g) + Irgafos(0.25g)

B = ハイドロパーオキサイド分解剤

B₁ = Diphenyl disulfide 0.50g

B₂ = DLTDP 0.50g

B₃ = NBC 0.50g

C = 消光剤 (ベンダートアミン系)

サノール 744 1 g

D = 多環芳香族化合物

ビレン 2.5g

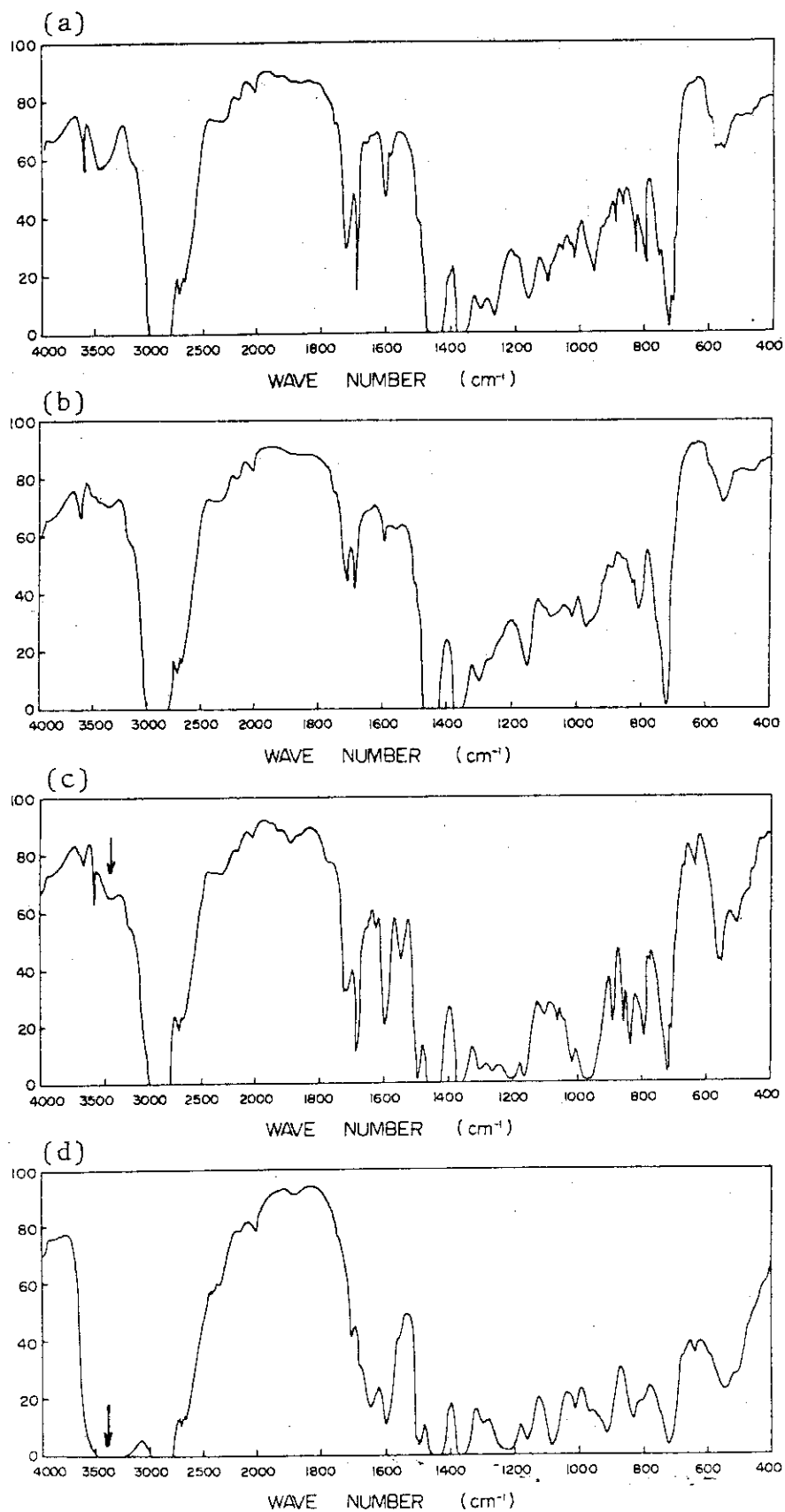
* 亜鉛華と硫黄を添加せず。

表 3.2 耐放射線性試験結果

試料番号 物性 線量(Mrad)	1		2		3		4		5		6	
	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)
0	0.87	650	0.71	690	0.72	765	0.82	715	1.01	530	0.91	640
50	0.95	275	0.82	220	0.84	265	0.87	275	1.06	315	0.91	270
100	1.05	160	0.95	125	0.98	165	0.94	135	0.98	195	1.06	150
200	1.16	75	1.12	75	1.09	90	1.10	80	1.12	100	1.04	70

試料番号 物性 線量(Mrad)	7		8		9		10		11		12	
	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)
0	0.83	750	0.81	675	0.84	470	0.96	570	0.72	675	0.88	680
50	0.80	350	0.84	305	0.89	190	1.08	375	0.78	360	0.90	365
100	0.87	185	0.96	200	0.95	105	0.98	225	0.93	245	0.89	190
200	0.99	90	1.07	130	1.23	120	1.03	155	0.99	125	1.10	125

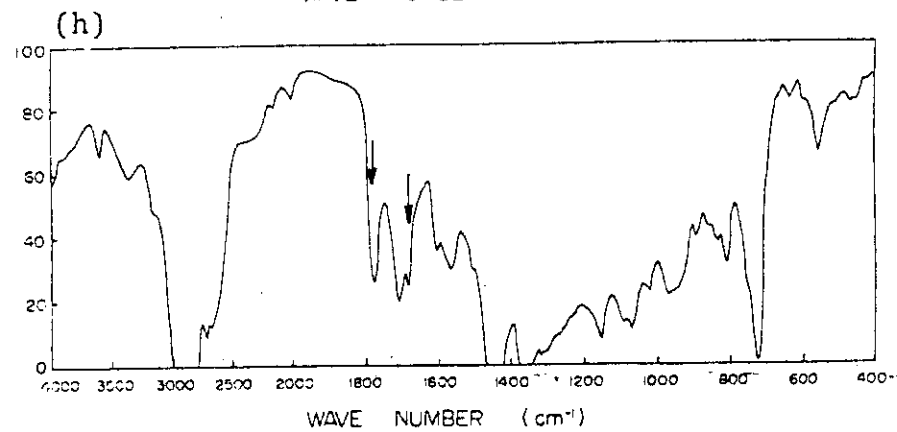
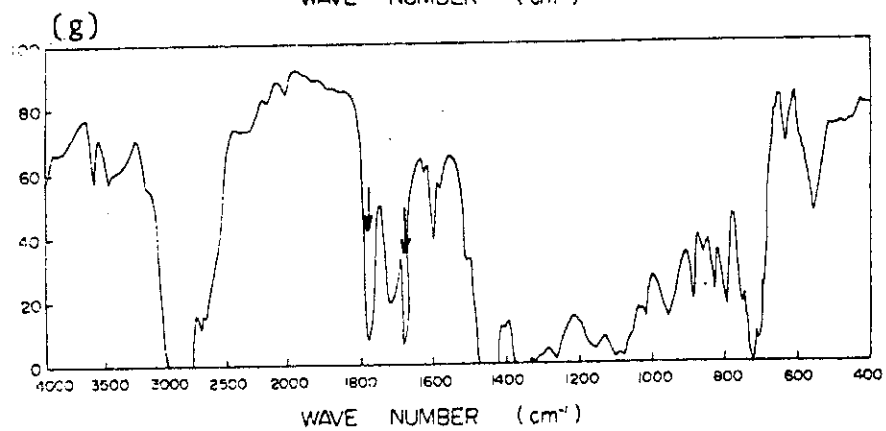
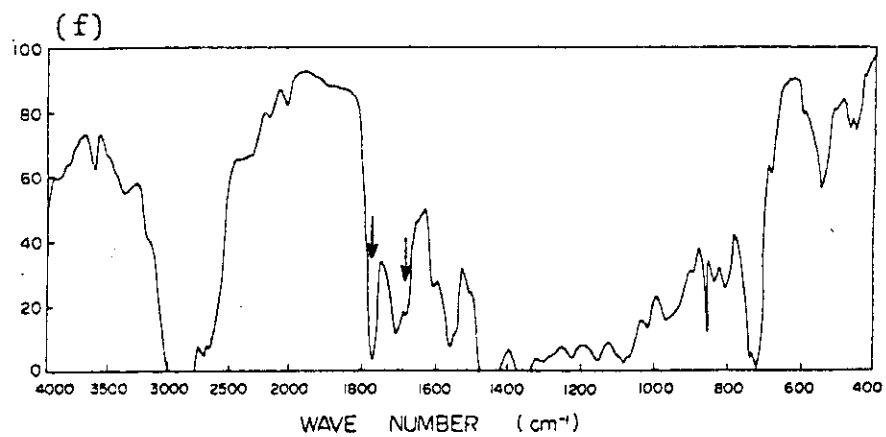
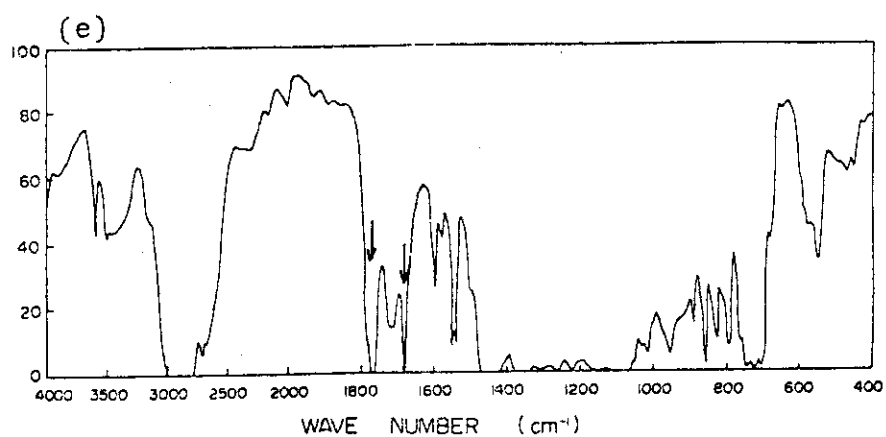
試料番号 物性 線量(Mrad)	13		14		15		16		17		18	
	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)	破断強度 (Kg/mm ²)	伸び率 (%)
0	0.80	560	0.90	550	0.97	570	1.03	550	0.83	665	0.96	520
50	0.92	345	0.87	320	0.90	360	0.83	310	0.80	315	0.87	220
100	0.87	205	0.97	220	0.95	245	0.93	190	1.01	225	1.03	195
200	1.07	150	1.11	110	0.97	120	1.06	115	1.14	120	1.03	90



(a), (b)重合性難燃剤無添加(c), (d)ホスフェート〔Ⅲ〕20 phr


図 3.4 難燃性ポリマー含有EPDMのLOCA薬液処理によるIRスペクトル変化
架橋および重合条件

DCP 3phr ; パーブチルD 3phr ; 温度 160℃ ; 時間 30 min ; フィルム厚 20 ~ 35 μ



(e), (f) TBPA添加 20 phr (g), (h) PBPA添加 20 phr

図 3.4 (続き) 難燃性ポリマー含有EPDMのLOCA薬液処理によるIRスペクトル変化

一方、(e)と(f)および(g)と(h)はそれぞれTBPAおよびPBPAを難燃剤として用いたときのスペクトル変化を示したものである。1780 cm⁻¹のピークは >C=O (in $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{--O--}$ )による吸収である。いずれの場合も高温薬液処理により減少する傾向を示すが、-OHの吸収には変化がなく、磷酸エステルに比較してアクリル酸エステルは良好な耐加水分解性を有していることがわかる。

3.2.4 難燃化EPDMゴムの熱-放射線-高温LOCA薬液による複合劣化

重合性難燃剤としてPBPA、耐放射性付与剤としてジチオカルバミン酸ニッケル(NBC)とピレンの混合物を用いて得られた難燃化EPDMについて、熱-放射線-LOCA薬液のシリーズによる劣化試験を行った。図3.5に示した通り参照試料であるDBDE添加による難燃化EPDMを含めて、PBPA使用試料ともに薬液暴露まで行くと著しい劣化が起こり、ケーブル被覆材としての性能を失うに至った。劣化の進行のめやすとなる伸び率の変化を見ると、PBPAのみを使用したものは放射線200Mrad、続く薬液暴露と劣化条件が過酷になるにつれて若干ではあるが参照試料よりも優位な性質を示すようになる。これに対して、PBPAにNBCおよびピレンを加えたものは予期に反して前記2者よりも低い物性を示した。すでに熱劣化の時点で急激な伸び率の低下を起こしており、熱処理によりNBCおよびピレンが蒸発飛散してしまったものと考えられる。また、目視によりPBPA使用のものは薬液処理により表面の酸化層が著しく劣化することが認められた。一方、参照試料では均一な膨潤が起っていた。

表3.3は薬液劣化におよぼす熱および放射線の効果をみるために、薬液処理後の試料状態を目視により観察した結果である。薬液処理のみ、あるいは熱-薬液処理では試料の表面状態に大きな変化は認められなかった。また、放射線-薬液処理でも50Mradまでは大きな変化は認められなかったが、200Mradでは表面の酸化劣化層に多数の水泡が発生した。このことから、熱-放射線-薬液の順で行ったシリーズ劣化試験の最も大きな劣化原因は、ポリマー表面が放射線酸化を受ける結果、水蒸気がポリマー中に浸透し易くなるためと考えられる。

3.2.5 軽水型原子力発電所用電線ケーブル絶縁材のための難燃剤開発の技術指針

基材ポリマー中で十分に高重合体となることができ、また生成重合体が基材ポリマーの熱分解性に近い耐熱性をもつ場合には、重合性難燃剤は優れた難燃化効果を有する。しかし、僅かでも未反応の難燃剤モノマーが残存する場合は、放射線照射により重合が継続的に進行し、難燃化物の機械的特性の変化が助長され、耐放射線性の観点から好ましくない。このため、難燃剤モノマーの放射線重合性はあまり高くない方がよい。耐放射線性の付与にはいわゆる老化防止剤あるいはピレンのような縮合型芳香族化合物の添加が有効であることが示された。しかし、ピレンの場合のように、縮合型芳香族化合物は昇華性が大きいので、難燃化物の耐熱老化性を悪くする。このため、好ましくはこれらも重合性とし、不揮発性のものとして利用し得るようになる必要がある。

さらに、軽水型原子力発電所用としてはLOCA環境下での健全性が重要であるから、耐加水分解性の良好な分子構造を基本骨格とすべきである。これまで検討してきた磷酸系およびアクリル酸系化合物は、いずれも重合性官能基と難燃性付与基とがエステル結合によって結ばれて

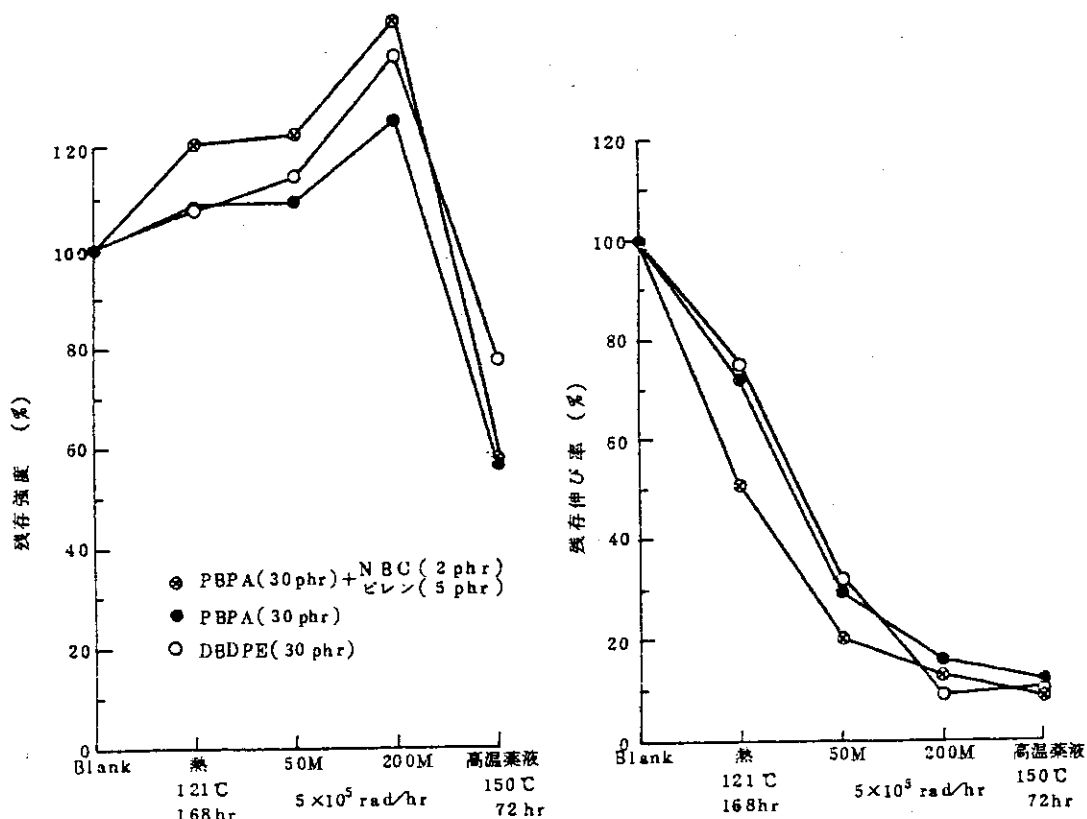


図 3.5 熱-放射線-高温薬液暴露のシリーズ劣化試験結果

表 3.3 難燃 EPDM (重合性難燃剤) の高温薬液処理による劣化

番号	難燃剤* (PHR)	処理方法	高温薬液処理による難燃 EPDM の劣化	
			表面の劣化状態	薬液処理後の状態の変化
S-2-B	PBPA (30)	薬液処理のみ	良	処理前後で変化なし。
S-2-1	PBPA (30)	熱-LOCA	良	" "
S-2-2	PBPA (30)	熱-50Mrad- -LOCA	良	" "
S-2-5	PBPA (30)	熱-200Mrad- -LOCA	不可	放射線による酸化層がひどく劣化。 表面に小さな水泡のぶつぶつが出来る。
95-B	TBPA** (30)	薬液処理のみ	良	処理前後で変化なし。
95-200	TBPA (30)	200 Mrad- -薬液処理	不可	放射線による酸化層の劣化が激しい。 表面に小さな水泡のぶつぶつが出来る。

* 他は通常配合。

** 開始剤として、通常配合のほかにパークミル P 3 PHR 使用。

いるものである。これらは高温水蒸気に対しては、基材ポリマーで幾分かは保護されているにもかかわらず、十分には安定ではないことが明らかになった。

つまり、重合性と難燃性の結合は耐加水分解性の強い結合によるべきであり、最も望ましい例としては、分子構造はC-C結合を基本とし、難燃性基としては磷の使用は難しく、煙の腐食性等に問題はあるものの、当面はC-X (X:ハロゲン)に限る必要がある。

以上の推論を要約すると、求めるべき難燃剤は(1)分子の基本骨格はC-C結合からなり、(2)縮合型芳香環をもち、(3)重合性であることを基本とすべきであることがわかる。また、C-X結合としては難燃化効果および煙の低腐食性等からC-Brが有効であると思われる。

さて、C-C結合を基本とする重合性の芳香族化合物としては、ビニル系のものではスチレン、ビニルナフタレン、また芳香族性をもつ複素環系化合物としてビニルピロリドン、ビニルカルバゾール等が代表的なものとして例示できる。また、重合性は劣るが、芳香環に直結した1, 2-置換型のものとしてインデン、アセナフチレン等がある。ところで、スチレンやビニルナフタレンの重合体は加熱により容易に解重合するため、基材ポリマーのそれに近い耐熱性を得るうえで困難が予想される。また、縮合環を有するビニルナフタレンは高価であるため、経済性に問題がある。ピロリドン、カルバゾール類は親水性が強過ぎると懸念される。

一方、インデン、アセナフチレンは原料としては石油中に含有されている。またアセナフチレンはアセチレンとナフタレンからも合成できる。需要が増大すれば経済的に有利になると予想される。さらに縮合環を有していることを考慮するとアセナフチレンは、今後検討すべき化合物の一つと考えられる。

3.3 結 言

軽水型原子力発電用電線ケーブル絶縁材の開発指針を得るため、重合性難燃剤を配合した難燃化EPDMの耐放射線性、難燃剤の耐加水分解性および難燃化EPDMの複合劣化挙動を検討し、つぎのような結果を得た。

1. 重合性難燃剤と併用可能な耐放射線性付与剤としては、難燃剤の重合を阻害しないものでなければならない。例えば、ヒンダードアミン、ジチオカルバミン酸塩および多環芳香族化合物の併用が有効であった。

2. 麟酸エステルはEPDM中においても高温LOCA薬液暴露により容易に加水分解される。一方、アクリル酸エステルは比較的良好な耐加水分解性を示した。しかし、実用的には十分に安定であるとは言い難い。

3. 熱-放射線-高温LOCA薬液の順で行ったシリーズ劣化試験では、200Mradの放射線照射による表面の酸化層が水蒸気劣化を促進することがわかった。

4. また、上記試験により、高温で揮発し易い添加剤は熱老化を著しく促進することがわかった。

5. 以上の知見を総合し、難燃剤は(1)耐放射線性付与剤としての作用を兼ね備えるのが望ましく、(2)耐加水分解性の良好な構造であること、さらに(3)重合性を有し、容易に不揮発化し得ること等の条件を設定した。

6. さらに、これらの要求性能から、軽水型原子力発電所用電線ケーブル絶縁材の難燃剤開発の技術指針としては、在来の添加型のものに代り、(1)分子構造はC-C結合を骨格とし、かつ(2)縮合型芳香環をもち、(3)重合性の化合物を基本とすべきことが推論された。

4. 臭素化アセナフチレンおよびその縮合体の合成とその難燃化効果

緒言

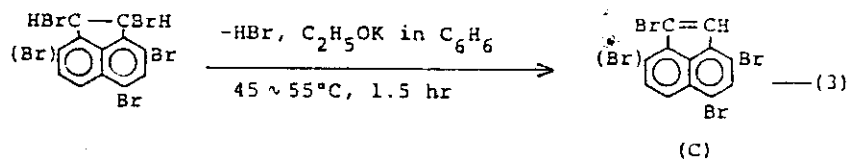
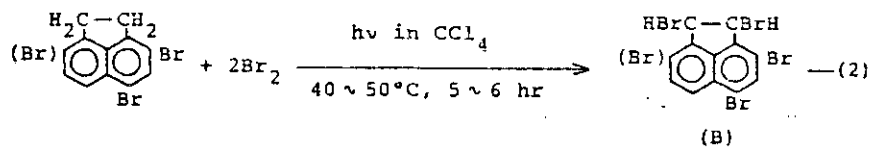
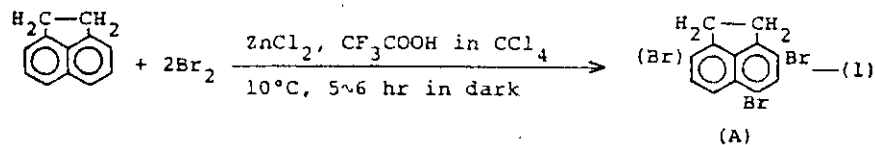
第2章では、重合性難燃剤は重合性に優れ、基材ポリマー中で容易には揮発しない程度の高分子量体となること、さらに生成高分子量体は熱的にも安定で、基材ポリマーに近い耐熱性と分解挙動を示すときに優れた難燃化効果が期待できることを明らかにした。また、難燃化組成物の耐放射線性、耐熱老化性、耐高温水蒸気性の検討から、第3章では結言でまとめたように、難燃剤は、耐加水分解性に優れ、放射線保護作用も兼ね備えることを理想とし、(1)分子構造骨格がC-C結合からなり、(2)縮合型芳香環をもち、(3)重合性である化合物とすべきことを述べた。この指針にもとずきやや具体的な考察を進めた結果、基本構造としてアセナフチレンが有効であろうと推論した。

本章ではまず、これを難燃剤とするための臭素化法について触れ、つぎに生成物の難燃化効果の検討結果について述べる。

4.1 実験方法

4.1.1 臭素化アセナフチレンおよびその縮合体の合成

臭素化アセナフチレンは反応(1)~(3)により合成した。



ZnCl₂は粉碎し、120℃にて約20時間、減圧下に乾燥した。他の試薬は特級品をそのまま用いた。反応(1)では、アセナフチレン1モルに対して、触媒としてZnCl₂1モル、CF₃COOH 1.75モルを用いた。CCl₄を反応溶媒として上記試薬を混合したものに、遮光した状態でBr₂のCCl₄

溶液 ($\text{Br}_2 : \text{CCl}_4 = 2.5 : 1$ (重量比)) を滴下した。つぎに、触媒を除去、水洗、乾燥した後、さらに反応(2)において電燈光を当てながら Br_2 と接触させた。以上により得られる中間体の臭素化アセナフテンは、反応液を冷アセトン中 ($0 \sim -10^\circ\text{C}$) に注いで沈澱物とし、ろ別により粉末として得られる。反応(3)は、アルコール・ KOH により脱 HBr 反応を行ない、臭素化アセナフチレンとする工程である。生成物は同じく沈澱 - ろ別により粉末として得られる。3 臭素化アセナフチレンを基準とした場合、収率は 61% であった。

反応(1)において FeCl_3 を触媒すると、縮合化した臭素化アセナフチレンが主に生成する。1 モルのアセナフテンに対して 0.5 モルの FeCl_3 を加え、6 モルの Br_2 を反応させた。反応は $\text{ZnCl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$ 系の場合よりも若干高めの温度 ($25 \sim 30^\circ\text{C}$) で行ない、反応(2)は省略した。4 臭素化アセナフチレンを基準とした場合の収率は 54% であった。

なお、得られた臭素化アセナフチレン及びその縮合物の難燃化効果を比較する基準としては、市販のデカブロムジフエニエーテル (DBDE) を用いた。

4.1.2 難燃化 EPDM の作製

難燃化試料の作製は第 2 章で述べた通りである。後述の表 4.2 に示したように、得られた臭素化アセナフチレン系難燃剤は融点が $114 \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲にあるため、はじめ 120°C でロール混練し、つぎに 140°C 以上の温度で再度練和して可能な限り均一に分散させるようにした。

4.1.3 各種分析および特性試験

臭素化アセナフチレンの GPC 曲線は、ウォータース社製 ALC/GPC-202/R401 型 GPC 装置により測定した。100 Å, 500 Å および 1000 Å の μ -スチラゲルを充てんした 1 ft カラムを連結して用いた。流速は 1 cc/min とした。分取用 GPC としては、東洋曹達製 HLC-827 に G 2000 H10 ($\sim 10^2$ Å) および G 4000-H10 ($\sim 10^4$ Å) のカラムを装着したものをを用いた。溶媒に CHCl_3 を用い温度 38°C 、流速 = 6.2 cc/min にて操作した。分取された各フラクションの分子量は蒸気圧法 (日立・パーキンエルマー製蒸気圧測定装置 115 型) より測定した。NMR スペクトルは CDCl_3 を溶媒とし、JEOL-PET-100 型装置により測定した (100 MHz, ^1H , 室温)。

難燃性は、酸素指数 (O.I.) の測定 (JIS-K7201) および UL-94-VO 規格にもとづく垂直燃焼法により試験した。UL-94-VO による方法では 127 (長さ) \times 12.7 (巾) \times 3 (厚さ) mm の試料を 3 方を囲った燃焼室に垂直に吊し、下端にプロパンバーナーの炎を 10 sec 間接触させ、炎を取去った後の燃焼時間を測定した。この試験では炎が消えてから再び接炎し、燃焼時間を測定する。この操作を 10 回くり返した。試料中の難燃剤の分布状態は臭素に対する X 線マイクロアナライザー (JEOL, JXA-733) により測定した。EPDM および難燃剤の熱分解挙動は真空理工製 TGD-1500 型熱天秤により測定した。空気雰囲気中、昇温速度 = $2^\circ\text{C}/\text{min}$ にて分解させた。

4.2 結果および考察

4.2.1 臭素化アセナフチレンおよびその縮合物のキャラクタリゼーション

図4.1は $\text{ZnCl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ あるいは FeCl_3 を触媒として合成された臭素化合物のGPC曲線である。 $\text{ZnCl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ を用いた場合、溶出量31カウントのところに最高ピークがあり、これよりも高分子量側に2つの小ピークが現われる。一方、 FeCl_3 の場合は最高ピークは26.5カウントのところに現れ、これよりも低分子量側に3つの小ピークが観測される。図から明らかなように、曲線(a)の28.7カウントのピークと曲線(b)の29.1のそれとの僅かなずれを除くと、各ピークの位置は、曲線(a)および(b)の間でよく一致している。なお、32カウントの位置に現われるピークは、ベンゼン(31.5カウント)よりも低分子量の位置にあるところから ghost ピークと思われる。以上のGPC曲線の特徴から各触媒とも分子量上、大きく3種類の臭素化物を生成することがわかる。そして、 $\text{ZnCl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ の場合には、分子量の最も低いものが主に生成し、 FeCl_3 では最高分子量のものが主成分となる。

各成分についてさらに詳しく検討するため $\text{ZnCl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ により得られた臭素化物から、各成分をGPC法により分別収集した。この時のGPC曲線は図4.2の通りで、リサイクル法により分別した。また、フラクションの分子量、元素分析値、および融点等は表4.1に示した通りである。図4.1で観測されたI、IIおよびIIIの各ピークはリサイクルさせることによりさらに分別されることがわかる。これは、表4.1の結果から各ピークが臭素置換度のちがう成分を含んでいるためと思われる。分子量および臭素含量の測定結果から、Fr(I)は臭素の3および4置換体の混合物、また、Fr(II)は4および5置換体の混合物と思われる。また、Fr(III)は臭素含量は少ないにもかかわらず、Fr(I)よりも大きな分子量を有している。この分子量はアセナフチレンの3臭素置換体の約2倍であることから、Fr(III)は臭素化アセナフチレンの2量体と考えられる。同様の推論によりFr(II)は3量体からなると考えられる。この2および3量体は反応(1)の臭素化の過程で起こる縮合化により生成するものと思われる。一般に芳香環^{1,2)}の縮合は反応(1)で設定した温度(10℃以下)で起り難いので、今回観測された縮合体はアセナフチレンのベンジル位の炭素間あるいはこれと芳香環中の炭素との反応により生成したものと思われる。このような考察から推定される各フラクションの分子構造を表4.1に示した。すでに図4.1に示されているように触媒を変えても成分の種類としては、ほぼ同じものが得られる。図4.1の曲線(a)のカウント数28.7のピークと曲線(b)の29.1のそれはいずれもFr(II)に属し、ともに2量体であると考えられる。カウント数の僅かなずれは臭素化度の違いによるものと思われる。つまり以上の結果を総括すると $\text{ZnCl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ を触媒とした場合は主として臭素化アセナフチレンの単量体(臭素置換度3~4)が、一方 FeCl_3 では縮合物(主に3量体、臭素置換度2~3)が生成していることがわかる。

図4.3は中間体および最終生成物の¹H-NMRスペクトルである。いずれのスペクトルにも $\delta_{\text{H}}=7.0\sim 7.9$ ppmにナフタレン環に結合した¹Hのピークが観測される。中間体(スペクトル(a))では $\delta_{\text{H}}=5.65\sim 5.9$ のベンジル位置の¹Hによるピークが顕著である。最終生成物(スペクトル(b))では、このピークは $\delta_{\text{H}}=6.7\sim 7.0$ に移動し、強度も小さくなる。このような移動はアセナフチレンとアセナフチレンの間でも観測される。³⁾すなわち、このような変化は中間体(B)の脱

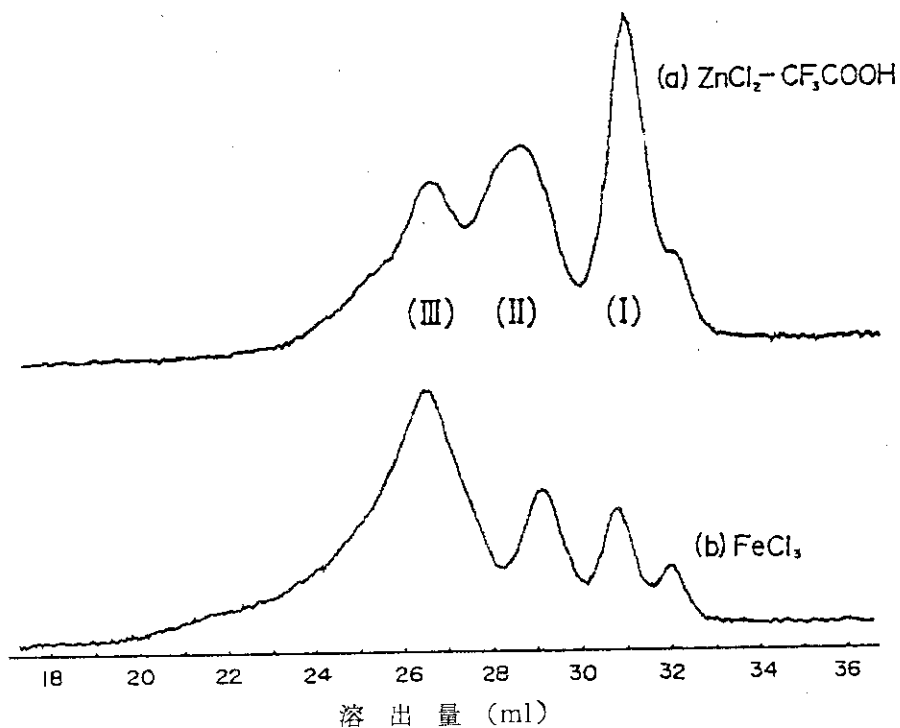


図 4.1 臭素化アセナフチレンの GPC 曲線
 (a) $ZnCl_2 - CF_3COOH$ 触媒使用
 (b) $FeCl_3$ 触媒使用

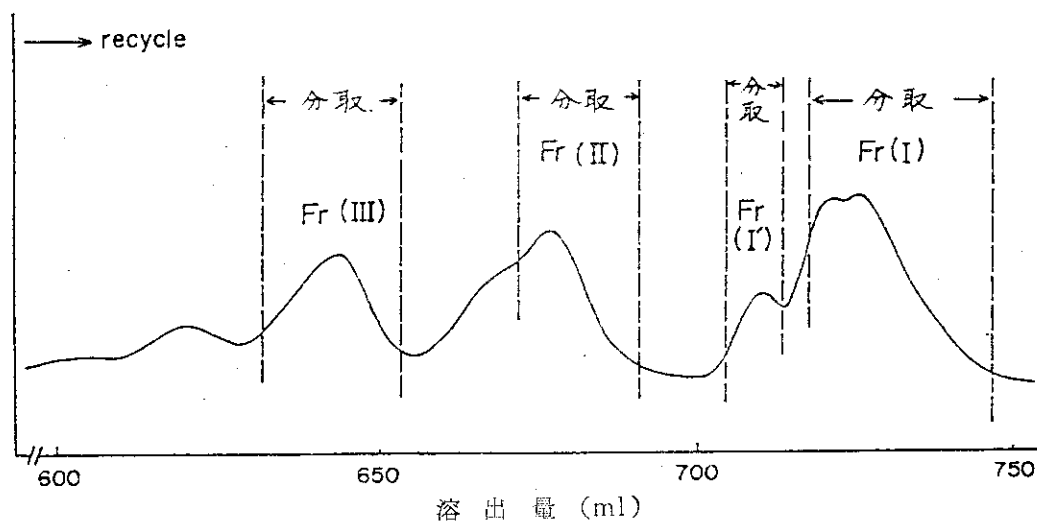
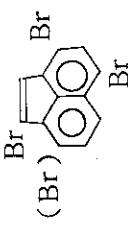
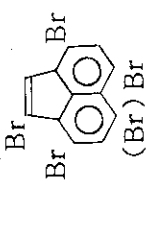
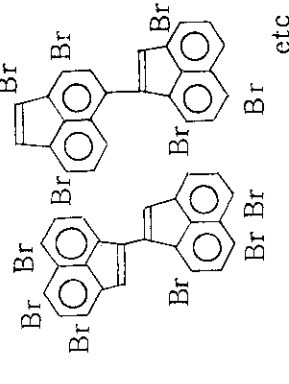


図 4.2 臭素化アセナフチレン ($ZnCl_2 - CF_3COOH$ 触媒使用) の分別 GPC 曲線

表 4.1 臭素化アセナフチレンン分別物の性質

Fr. No.	分子量 *a)	元素分析値	分子式	融点(°C)	推定構造式
Fr(I)	440	C ; 33.69	$C_{12}H_{3.4}Br_{3.5}$	70 ~	
	429	H ; 0.790 Br ; 64.66			
Fr(I')	494	C ; 29.25	$C_{12}H_{1.7}Br_{4.3}$	171 ~ 173	
		H ; 0.343 Br ; 69.32			
Fr(II)	755	C ; 39.08	$C_{12}H_{3.6}Br_{2.5}$	100 ~ 105	
		H ; 0.987			
	743	Br ; 54.79	$Cl_{0.62}$	縮合体	etc
		Cl ; 5.93 *b)			
Fr(III)	1117	C ; 40.04	$C_{12}H_{2.9}Br_{2.3}$	172 ~ 177	縮合 3 量体
		H ; 0.815			
	1140	Br ; 51.45	$Cl_{0.75}$	縮合体	縮合 3 量体
		Cl ; 7.41 *b)			

* a) 蒸気圧平衡法にて測定した。溶媒クロロホルム。

* b) $FeCl_3$ からの塩素と思われるが、わずかに塩素化されている。

参照：分子重量計算値， $C_{12}H_5Br_3=389$ ， $C_{12}H_4Br_4=469$ ， $C_{12}H_3Br_5=548$ ， $(C_{12}H_5Br_3)_2=778$ ， $(C_{12}H_5Br_3)_3=1167$ 。

HBr 反応により、2つのベンジル炭素間に2重結合が生成されたことを示している。強度の低減は¹Hの数が減少したためであり、またピーク位置の移動は新しく生成した2重結合がナフタレン環と僅かながら共鳴しているためと思われる。なお、上述のような変化は、FeCl₃を触媒としたものにも同様に観測される。以下、次節では生成物の難燃剤としての有効性を検討するが、ZnCl₂-CF₃COOHにより得られたものをBACNと呼び、FeCl₃により得られたものは主として縮合物からなるのでCon-BACNと呼ぶことにする。各々の臭素含量、軟化点等を表4.2に示した。

4.2.2 BACNあるいはCon-BACNによるEPDMの難燃化

図4.4は難燃化物のO.I.を試験試料中の臭素含量の関数として示したものである。難燃化に際しては難燃剤としてSb₂O₃を用いているが各試料ともSb/Br≒1/3となっている。O.I.は臭素含量に対して直線的に増大しており、有効性はDBDE<<BACN<con-BACNとなっている。各直線から得られる酸素指数勾配(OIS)は、DBDE=0.17；BACN=0.35，Con-BACN=0.45でBACNとCon-BACNはいずれもDBDEの2倍以上となっている。

ポリマーの燃焼はいろいろな因子に影響されるので複数の試験法で評価しておくのが望ましい。O.I.測定では試料の上端に着火し、炎は下方に移動する。これに対して、試料の下端に着火し、炎を上方に移動させる場合は予熱効果が大きいためより厳しい試験となる。

表4.3はこのような条件の試験をUL-94の規格に準拠して行った結果である。すでに4.1.3項で述べたように10秒間の接炎を10回くりかえし、その間の燃焼持続時間を測定した。結果は表4.3にまとめた通りである。難燃剤を含まない試料は一回の接炎で全焼した。難燃化試料には0.20~0.30g/g-EPDMの臭素を含ませるように各難燃剤を添加した。DBDEの場合、1~4回の接炎では着火せず、5回目でかなり長く燃焼が持続した。このときに試料の相当の部分が焼失し、8~9回目でドリップを伴うようになった。10回目では試料がほぼ完全になくなり、着火操作そのものが不可能の状態となった。BACN添加試料の場合も5回目で持続的燃焼が起こるようになるが、炎そのものは極めて小さく、延焼性にとぼしい。この傾向はCon-BACNの場合にさらに顕著でドリップもなく、焼損部分はもとの形状を残したまま灰化して残る。このような観察から明らかなように、BACNおよびCon-BACNともにDBDEよりも優れた難燃化効果を有していることが明らかである。

UL-94による試験では延焼炎により試料が著しく予熱される。DBDEは融点が315℃で、ほぼ融解と同時に蒸発する。このためDBDEは延焼炎の予熱により飛散し易く、難燃剤の無駄な消耗が多いものと考えられる。BACNやCon-BACNはDBDEに比べて融点は低い。しかしナフタレン環の外の2重結合は重合性を有しており、このためにEPDMの成形過程でラジカル開始剤による橋かけ処理を行なう際にBACNやCon-BACNも反応して高分子量化し、飛散しにくい性質が付与されるものと考えられる。

BACNやCon-BACNがEPDM中でどの程度反応しているかを調べた結果が表4.4である。難燃化処理したEPDMシートを沸騰THFに24時間浸漬し、抽出されたBACNあるいはCon-BACNをGPC法により定量した。EPDMへの添加量から抽出量を差し引くとEPDM中に固定化された量が求められる。表から明らかなように、約50~60%のBACNあるいはCon-

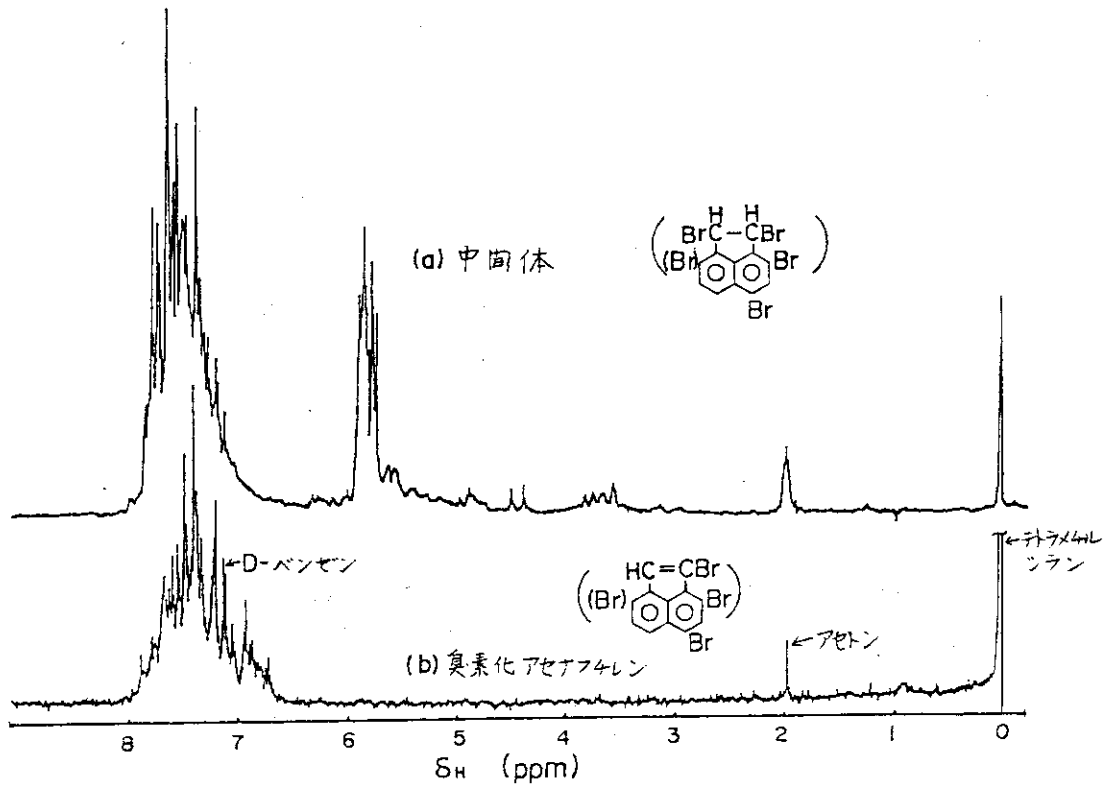


図 4.3 臭素化アセナフチレンの¹H-NMR
 (a) 中間体(B) (b) 最終生成物
 (いずれも ZnCl₂-CF₃COOH 触媒使用)

表 4.2 難燃剤の臭素含量と融点

難燃剤	臭素 (%) [*]	融点 (°C)
(I) Bromoacenaphthylene (BACN)	65.0	114 ~ 120
(II) Condensed bromoacenaphthylene (con-BACN)	66.7	130 ~ 140
Decabromodiphenyl ether (DBDE)	83.0	315

* 元素分析値

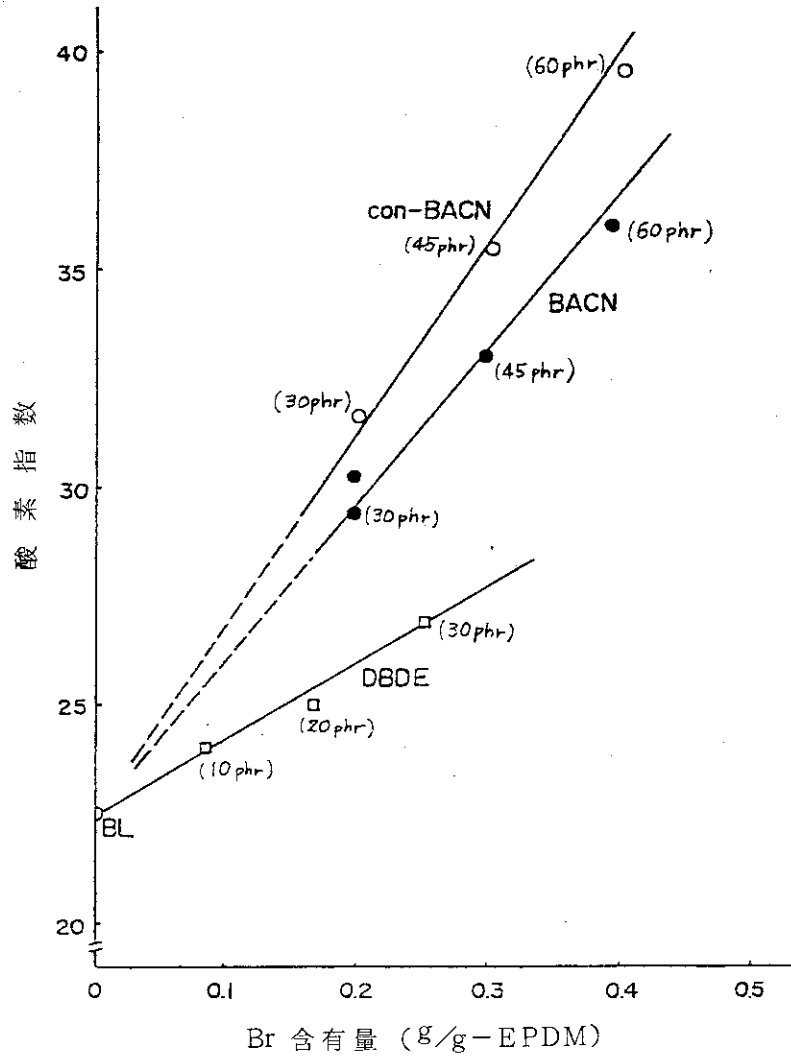


図 4.4 難燃化 EPDM 中の臭素含有量と酸素指数
 組成：EPDM, タルク (100 phr), 難燃剤 (10 ~ 60 phr),
 Sb_2O_3 (3.3 ~ 16 phr ; Sb : Br = 1 : 約 3),
 老化防止剤 (polymerized 2,2,4-trimethyl-
 1,2-dihydroquinoline, 1.5 phr), ステアリン酸
 (1 phr), ZnO (5 phr), 硫黄 (0.4 phr),
 DCP (3 phr).

表 4.3 難燃化EPDMの垂直燃焼試験 (UL-94に準拠)

難燃剤 (phr)	燃 焼 時 間 (sec)			
	None	DBDE (30)	BACN (30)	Con-BACN (45)
臭素含有量 (g/g-EPDM)	0	0.25	0.20	0.30
着火回数*a)				
1	全焼	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	1	0
4	0	0	1	0
5	37	28	34	25
6	0	11	11	19
7	1	6(d)	57	30
8	15(d)*b)	12(d)	0	3
9	10(d)	全焼	12	4
10	全焼	全焼	1	0
計	—	—	117	81
				28, 29

*a) 着火; 10 sec / 1回

*b) (d); ドリップ

表 4.4 難燃化EPDMからの難燃剤の抽出 *a)

難燃剤 (phr)	添加量 (g/g-組成物)	抽出量 (g/g-組成物)	抽出率 (%)
DBDE (30)	0.121	0.116 _s * b)	96.3
BACN (30)	0.121	0.046 * c)	38
Con-BACN (30)	0.121	0.057 * c)	47

*a) テトラヒドロラン溶媒使用

*b) UV 310nm で検出

*c) UV 340nm で検出

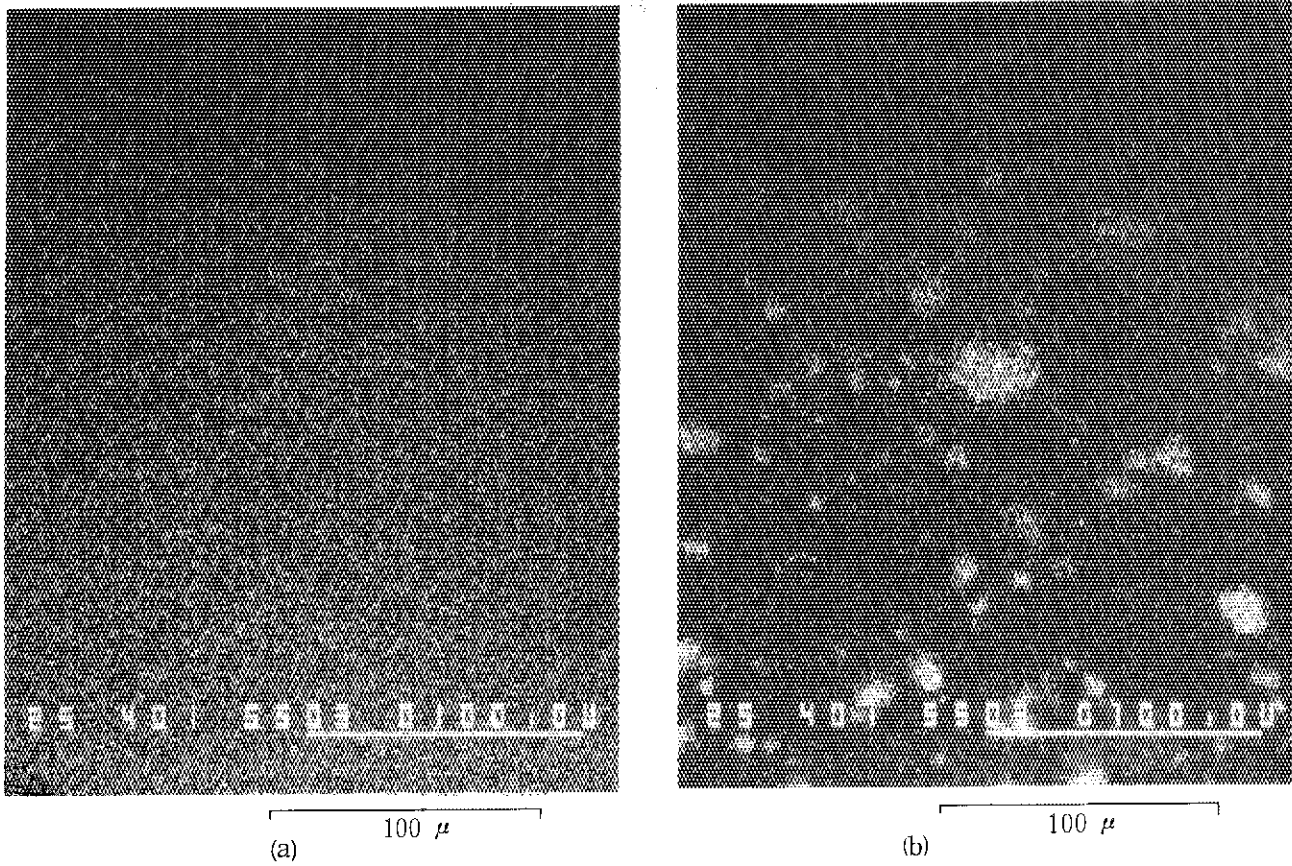


写真 4.1 シート断面の XMA (臭素検出)
 (a) Con-BACA (60 phr) 含有 EPDM 組成物
 (b) DBDE (30 phr) 含有 EPDM 組成物

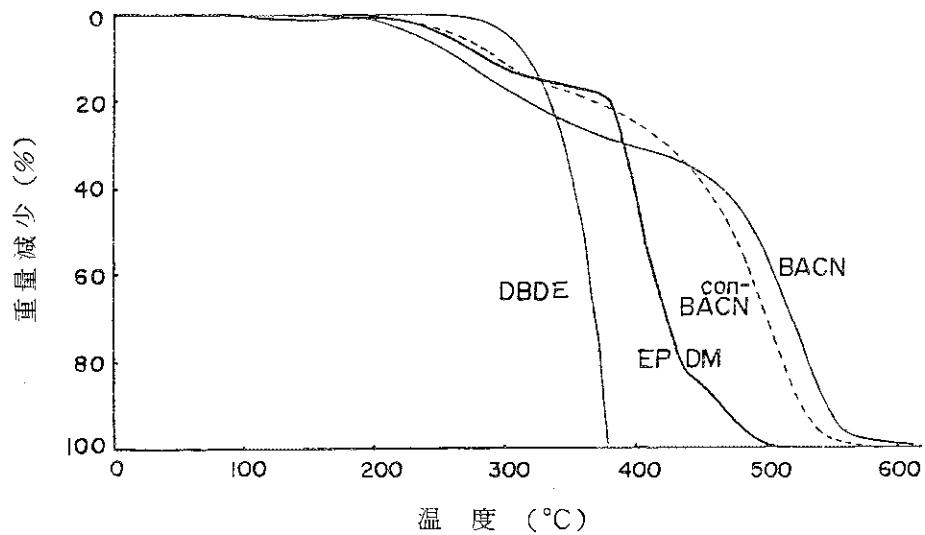


図 4.5 難燃剤および架橋 EPDM の TG 曲線
 昇温速度, 2°C/min, 空气中

BACNが固定化されていることがわかる。これはおそらくEPDMの成形過程で重合あるいはEPDMにグラフトしたことが原因と思われる。

すでに第2章で明らかにしたように、重合性難燃剤は基材ポリマーに適した熱分解性の重合体となる必要がある。BACNやCon-BACNの高い難燃性は重合によりそのような重合体を得られるためと思われる。重合性難燃剤のもう一つの特徴は、そのすぐれた分散性にある。ポリマー同志の混合では均一な分散状態が得られにくい、モノマーをポリマーに混ぜるのは比較的容易である。BACNやCon-BACNはともにEPDMのロール温度で溶解する。このためEPDM中に分散させ易い。写真4.1は難燃化試料中のBrの分散状態をXMA法で調べた結果である。Con-BACNの場合、均一な反射が観測されるのに対して、DBDEの場合は5~10 μ の粒子状で混合していることがわかる。これはDBDEはロール上では融解せず、もとの粒子の形状がそのまま残っているためである。ハロゲン含有難燃剤の作用は、炎中の連鎖伝播体であるOHやHラジカルを不活性化することにある。したがって、ポリマーの分解による可燃性物質の放出と、難燃剤からのハロゲンの放出とがタイミング的に一致することが必要で、どちらか一方が速すぎたり遅すぎたりしたのでは有効な難燃化は達成し得ない。図4.5は難燃剤および橋かけEPDMのTG測定による熱分解曲線を示したものである。橋かけEPDMの分解は第1段階=200℃~305℃、第2段階=305℃以上~約500℃の2段階に分れて起こる。DBDEのTG曲線は260~380℃で急激な重量減少を示す。これは融点315℃前後の昇華および蒸発によるものと思われる。BACNおよびCon-BACNはEPDMと同様2段階で分解する。第1段階はBACNでは160~335℃、Con-BACNでは200~315℃、第2段階はいずれの場合も350~560℃で起こる。このような分解挙動から、EPDMとBACNおよびCon-BACNの分解は、タイミング的にもよく一致していることがわかる。

BACNおよびCon-BACNの分解が2段階で起こるのは、分子中に結合力の異なる2種類のC-Br結合が存在するためであろう。そして、このことが比較的低温から高い温度に至る広い範囲で分解が持続する原因になっており、BACNおよびCon-BACNの優れた難燃化効果の理由の一つとして重要な役割をはたしているものと思われる。

4.3 結言

以上、臭素化アセナフチレン(BACN)およびその縮合物(Con-BACN)をそれぞれZnCl₂-CF₃COOHおよびFeCl₃を触媒として合成し、EPDMに対する難燃化効果を検討した。得られた結果を要約すると次の通りである。

1. BACNは主として臭素置換度3~4の臭素化アセナフチレン単量体であり、Con-BACNは臭素置換度2~3の縮合体(主として3量体)である。
2. 酸素指数(OI)法による難燃性試験ではその難燃化効果はDBDE<<BACN<Con-BACNの順に大きくなることがわかった。なお、OISはDBDE=0.17, BACN=0.35, Con-BACN=0.45であった。
3. UL-94-VOに準拠した難燃性試験でもBACNおよびCon-BACNは優れた難燃化効果を示した。

4. BACNおよびCon-BACNはEPDMの橋かけ処理過程で約50~60%が抽出不能の重合物となり、EPDM中に固定化される。

5. XMA測定から、BACNおよびCon-BACNはEPDMに対して良好な分散性を有していること、またTG測定からそれぞれがEPDMとほぼ同一の温度領域で分解することが見いだされた。このような特徴がBACNおよびCon-BACNの優れた難燃化効果の原因であると推論された。

参 考 文 献

- 1) A. Breuer and T. Zincke, Ber., **11**, 1404 (1878)
- 2) J. F. Spencer and G.M. Price, J. Chem. Soc., **97**, 338 (1910)
- 3) C. J. Pouchert and J. R. Campbell, The Aldrich Library of NMR Spectra, Vol. IV, Aldrich Chemical Company, Inc. 1974, pp19 (D) A 80-5 and pp33 (C) A10-4.
- 4) W. A. Rosser, H. Wise and J. Miller, Seventh International Symposium on Combustion, Butterworth's, London, 1959.
- 5) H. Wise and W. A. Rosser, Ninth International Symposium on Combustion, Butterworth's, London, 1963, pp 733.

5. 臭素化アセナフチレン縮合体を配合した 難燃化EPDMの耐放射線性

5.1 目的

臭素化アセナフチレン縮合体(Con-BACN)がEPDMに対して優れた難燃化効果を有していることは前章で明らかにした通りである。本章では、難燃化EPDMの耐放射線性を評価するとともに耐放射線性に対するCon-BACNの作用機構について述べる。

5.2 実験方法

Con-BACNの合成法は前章で述べた通りである。得られたCon-BACNは平均分子量=856、臭素含有量 65.2wt%, 3量体が主成分である。DBDEおよびアセナフチレン(ACN)は市販品をそのまま用いた。EPDMは日本合成ゴム製EP-21を用いた。EPDM試料は、すでに述べたと同じ方法により作製した。すなわち、はじめ添加物とEPDMを120°~150°Cのロール上で混練し、40~50°CでDCPを加えた。次に160°C、100 kg/cm²にて30分間加圧保持することにより、シート状試料を得た。

γ線の照射は⁶⁰Coを線源とし、線量率5×10⁵ rad/hr、室温、空気中で行った。また、O₂およびN₂雰囲気中での照射も並行して進めた。このときの線量率は1×10⁵ rad/hrである。照射試料の引張試験はInstron 1130型引張り試験機により25°C、引張り速度=500 mm/minの条件で行った。難燃剤あるいはACNの抽出試験は沸騰THFを用い、抽出量の測定はGPC法(Waters社製ALC/GPC-202/R401)によった。

5.3 結果および考察

図5.1は引張り強度および伸び率と線量の関係を示したものである。各試料には安定剤として2.2.4トリメチルジヒドロキノリン重合体(1.5 phr)、滑剤としてステアリン酸(1.0)橋かけ助剤としてイオウ(0.4)および亜鉛華(5)さらに、難燃助剤として酸化アンチモン(10~20)を加えてある。BLは上記の組成からなり、DBDEおよびCon-BACNはさらにそれぞれの難燃剤が添加されている。

図から明らかなようにCon-BACN添加効果の特徴は、まず照射による引張り強度の変化が少なくなることである。約600Mradまでは原品のそれとほとんど同じであることがわかる。一方、BLとDBDE添加試料は、はじめ強度が減少し、つぎに線量とともに増大する。どの試料も照射により硬くなり、可撓性がなくなって脆弱化する。この脆弱化の程度は伸び率で評価できる。照射によりどの試料も伸び率が連続的に低下し脆化が進行していることがわかる。伸び率が50%以下になると試料は2つ折りにより容易に破断するようになる。そこで伸び率が50%になる線量を各試料の使用限界値とすると、Con-BACN添加試料は800~900Mradの耐放射

線性を有していることがわかる。一方、DBDE添加試料は200 Mrad, また、BLは約600 Mradとなる。しかしBLの場合試料表面は、それ以前に酸化分解によって著しく粘着性を帯びるようになる。以上の観察から、Con-BACNはEPDMに対して難燃剤と同時に耐放射線性助剤としても働くことがわかる。

EPDMのようなゴム材料の劣化は酸化分解による基材ポリマーの低分子量化および橋かけによる高分子量化のいずれもがその原因となる。酸化分解は材料を軟弱化させ、橋かけは脆弱化させる。そしてこの二つの要因の寄与する割合は試料内部への酸素の拡散の程度により異なる。酸素の供給が十分な表面付近は酸化が主反応となるが、厚い試料を高い線量率で照射すると、中心部分では酸素が不足し、橋かけが支配的となる^{1, 2)}。ここでは2 mm厚の試料に対して 5×10^5 rad/hrの γ 線を照射しているが、この場合酸化層は色の変化から表面から0.345mmまでと考えられる。DBDEやBLでの、初期の強度低下は表面の酸化劣化によると思われる。また、その後線量とともに強度が徐々に増大するのは、内部での橋かけによるものであろう。

図5.2はゲル分率および重量膨潤率と線量との関係を示したものである。DBDEとBLでは200~600Mradで明らかにゲル分率の低下が起こる。表面付近での酸化分解によりトルエン可溶成分が増加したためと思われる。一方Con-BACNを用いた糸では、ゲル分率は600Mradまで実質的に変化せず、600~1000Mradではむしろ増大している。この事実は表面の酸化部分においてもCon-BACNにより低分子量体の生成が抑制されていることを示すものである。重量膨潤比は線量とともに連続的に減少しており中心部分の橋かけによるものと思われる。なお、BLとDBDEを加えた試料の400Mrad以上の結果はかなりの誤差を含んでいると考えられる。これは低分子量化したポリマーが膨潤溶媒であるトルエンに溶解してしまうためである。したがって膨潤比の低下は橋かけの増加に直接には結びつかない。しかし、Con-BACNの場合、膨潤比の低下はBLやDBDEの場合よりも明らかに抑制されており、このことからCon-BACNによる放射線保護作用の存在が示唆される。

Con-BACNおよびDBDEの酸化分解や橋かけに対する影響を別々に評価するためには各反応が試料全体を支配する条件で照射する必要がある。そこで試料の厚さを1mm, 線量率を 1×10^5 rad/hrとし、さらに雰囲気には酸素あるいは窒素を用いて照射した。このような条件では、酸素も窒素も試料全体にゆきわたる³⁾。なお添加物として新しくアセナフチレン(ACN)を追加したが、これはCon-BACN中の芳香環の影響を知ることを目的としている。また、各試料の初期の橋かけ度はDCP量を加減することにより、各試料とも同一レベルになるように調節した。照射結果は表5.1および5.2に整理したとおりである。これから膨潤比と線量との関係をプロットすると図5.3が得られる。図から明らかなように、いずれの試料も、膨潤比は酸素中では増大し、窒素中では減少する。この結果をさらに詳細に観察すると、DBDEは酸素中での分解および窒素中での橋かけのいずれをも促進していることがわかる。これに対して、ACNはそれらのいずれをも抑制しており、Con-BACNは酸素中での分解は抑制するが窒素中の橋かけは促進していることがわかる。表5.3は、DCPによる橋かけ処理およびその後の γ 線照射によりEPDM中で反応した添加剤量の測定結果である。ACNは橋かけ処理の際に完全に反応しており、照射による変化は認められない。これはACNがDCP存在下で加熱することにより2量化したり重合したことによるためと思われる^{4~6)}。Con-BACNは約半量が橋かけと同時に反

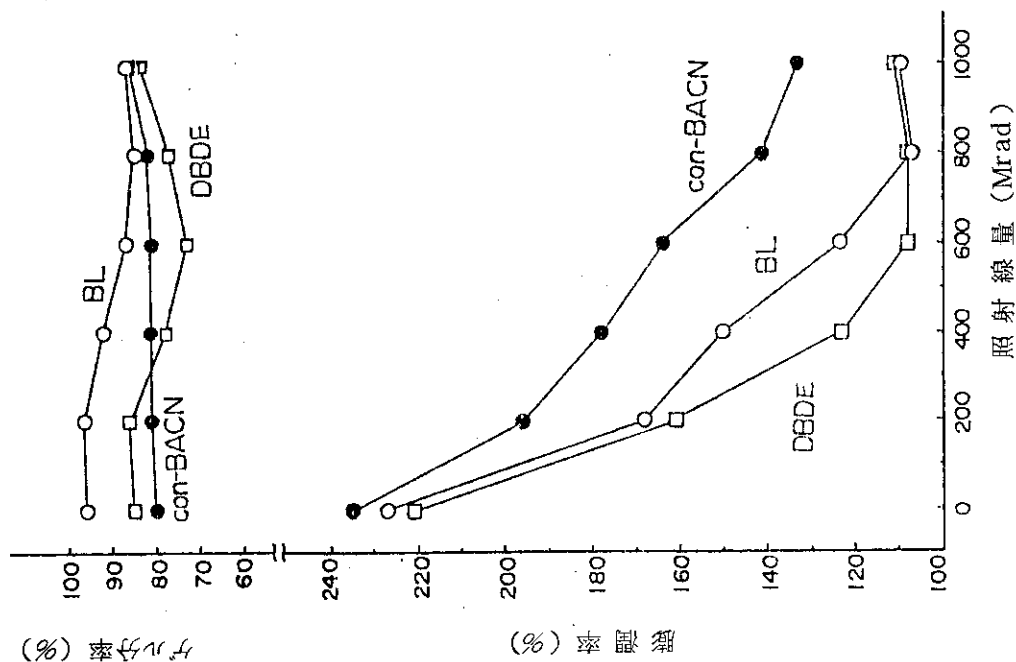


図 5.2 照射による EPDM 組成物のゲル分率および膨張率の変化
難燃剤量および照射条件は図 5.1 に同じ。

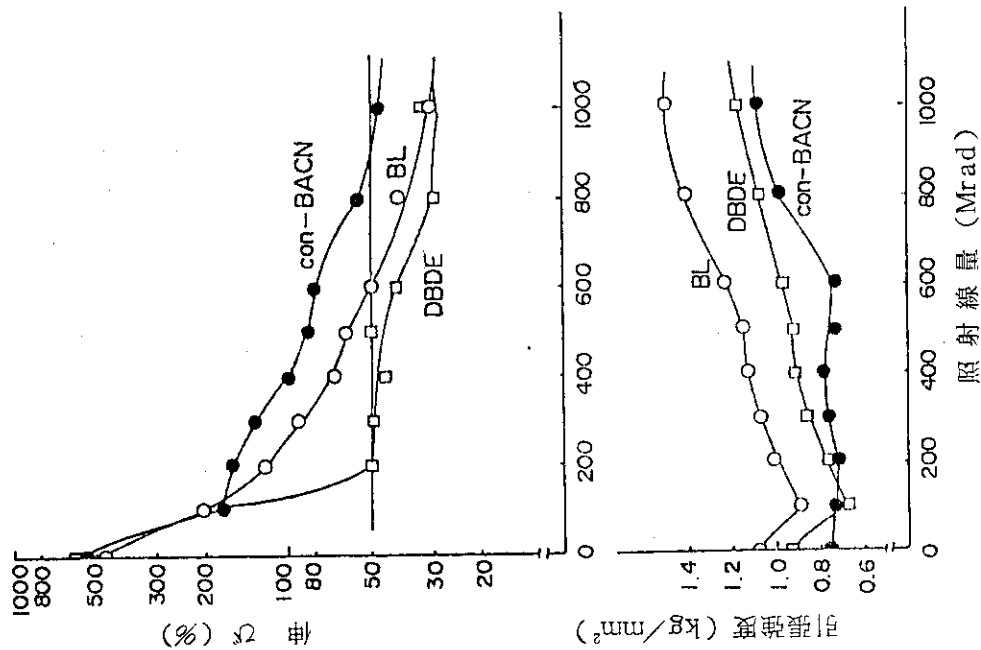


図 5.1 照射による EPDM 組成物の伸びおよび引張強度の
変化・Con-BACN(60 phr), DBDE (30 phr) ;
照射, $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線 5×10^5 rad/hr, 空气中室温

表 5.1 酸素雰囲気中で照射された EPDM の膨潤比

添加物	照射量 ^{*a)} (Mrad)	膨潤比 (%)	相 対 膨 潤 比	架橋点の数 (mole/g)
BL (none)	0	345	1	1.33×10^{-4}
	21.5	455	1.32	0.90×10^{-4}
	46.5	656	1.90	0.59×10^{-4}
	66.5	1004	2.91	0.42×10^{-4}
ACN (15 phr)	0	352	1	1.29×10^{-4}
	21.5	394	1.12	1.10×10^{-4}
	46.5	398	1.13	1.10×10^{-4}
	66.5	426	1.21	0.99×10^{-4}
con- BACN (15 phr)	0	373	1	1.19×10^{-4}
	21.5	425	1.14	0.99×10^{-4}
	46.5	451	1.21	0.92×10^{-4}
	66.5	492	1.32	0.82×10^{-4}
DBDE (15 phr)	0	351	1	1.3×10^{-4}
	21.5	530	1.51	0.75×10^{-4}
	46.5	895	2.55	0.45×10^{-4}
	66.5	1397	3.98	0.36×10^{-4}

*a) $^{60}\text{Co} - \gamma$ 線, 1×10^5 rad/hr.

表 5.2 窒素雰囲気中で照射された EPDM の膨潤比

添加物	照射量 ^{*a)} (Mrad)	膨潤比 (%)	相 対 膨 潤 比	架橋点の数 (mole/g)
BL (none)	0	330	1	1.42×10^{-4}
	19.2	284	0.86	1.79×10^{-4}
	45.8	248	0.75	2.21×10^{-4}
	97.8	200	0.61	3.15×10^{-4}
ACN (15 phr)	0	341	1	1.36×10^{-4}
	19.2	307	0.90	1.59×10^{-4}
	45.8	290	0.85	1.73×10^{-4}
	97.8	239	0.70	2.37×10^{-4}
con- BACN (15 phr)	0	351	1	1.3×10^{-4}
	19.2	293	0.83	1.71×10^{-4}
	45.8	244	0.695	2.29×10^{-4}
	97.8	205	0.58	3.03×10^{-4}
DBDE (15 phr)	0	351	1	1.3×10^{-4}
	19.2	254	0.72	2.14×10^{-4}
	45.8	204	0.58	3.06×10^{-4}
	97.8	157	0.45	4.7×10^{-4}

*a) $^{60}\text{Co} - \gamma$ 線, 1×10^5 rad/hr.

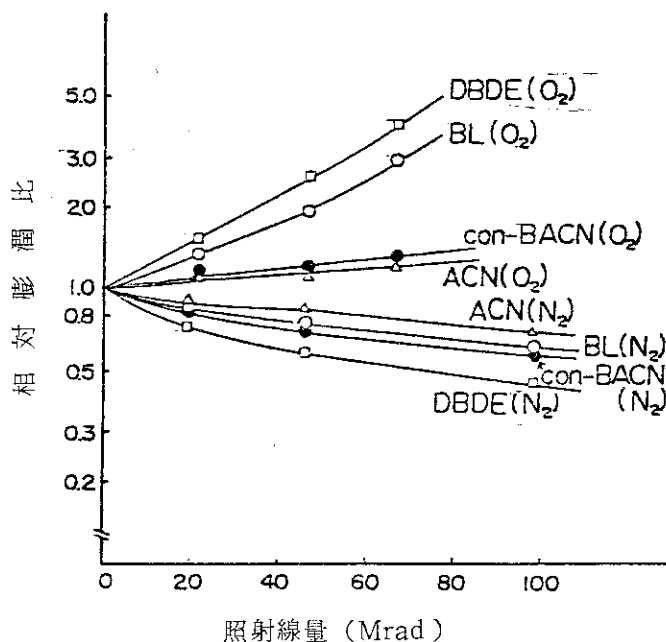


図 5.3 酸素および窒素雰囲気中で照射された EPDM の相対膨潤比

表 5.3 成型時およびその他の照射による EPDM 中の添加物の変化 *a)

a) 酸素雰囲気照射

添加物	変化率			
	0	21.8 Mrad	66.4 Mrad	93.2 Mrad
ACN *b)	100 %	—	100 %	—
con-BACN *c)	49 %	64.5 %	69 %	71 %
DBDE *d)	0.0 %	3.6 %	7.4 %	8.0 %

b) 窒素雰囲気中照射

添加物	変化率			
	0	19.2 Mrad	65.4 Mrad	97.8 Mrad
ACN *b)	100 %	—	100 %	—
con-BACN *c)	52 %	60 %	70.5 %	76 %
DBDE *d)	0.0 %	0.7 %	3.2 %	—

* a) EPDM 組成物は 24 時間、沸騰 THF にて抽出した。抽出された添加物（未変化物）は GPC 測定によって定量された。

* b) ACN の検出は UV 338 nm で行なった。

* c) con-BACA ; 同 340 nm。

* d) DBDE ; 同 310 nm。

応しており、その後反応量は照射とともにゆるやかに増大する。ACNよりも反応性は劣るが、Con-BACNも重合性の2重結合を有しており、抽出量の減少はマトリックスであるEPDMとの反応が起ったためと思われる。Con-BACNのこの反応性について注目すべきことは、この反応が空気中でも窒素中でもほぼ同じ速度で起こることである。すでに図5.3に示したように、Con-BACNは酸素中では分解を抑制し、窒素中では橋かけを促進する。いま、Con-BACNとEPDMとの反応が、雰囲気によらず橋かけを促進する性格のものであると考えると、酸素下での分解の効果はこの橋かけ反応のために弱められることになる。つまり、Con-BACNの添加により見かけ上分解が抑制されるのは、一方で逆の効果をもつCon-BACNによる橋かけが促進されているためと思われる。

表5.3に示したように、DBDEの反応量はきわめて少ない。DBDEにより酸素中では分解が、窒素中では橋かけがそれぞれ促進されるが、これはハロゲン置換炭化水素の放射線感受性の高さによるものと考えられる。DBDEの放射線分解でBr・が発生し、周辺のEPDMを攻撃することによりポリマーラジカルを生成する。これはさらに酸素下では酸化分解を起こし、一方窒素下では橋かけに関与すると思われる。

表5.1および5.2の結果から、つぎのFloryの式⁷⁾により橋かけ点の数(τ mole/g)が求められる。

$$\tau = -\frac{1}{2} \frac{\ln(1-\nu) + \nu + \mu\nu^2}{V\rho(\nu^{1/3} - \nu/2)} + \frac{1}{\bar{M}_n}$$

ここで ν は膨潤ポリマーの体積分率、 μ はHuggins定数で、ここではアタクティックポリプロピレン-トルエン系について報告されている0.4を採用した⁸⁾。 ρ はEPDMの密度で0.85 g/cc、 $\bar{M}_n (= 34000)$ は数平均分子量、 V はトルエンのモル体積で106 ml/molとした。図5.4に示したように、橋かけ点の数と線量の関係を対数目盛にプロットすると直線が得られる。放射線安全性の観点からは、橋かけも分解も可能な限り少ないのが望ましい。一方、これらの反応を完全に抑制することはできないが、それぞれが起こる割合を制御することは可能である。橋かけと分解が同じ頻度で起こる場合は、図5.4のようなプロットをすると水平な直線となる。勾配が正の場合は橋かけが優勢で負の場合は分解が優勢であることを意味している。

図5.4の結果をもとに、酸素中での $G(s) - G(x)$ および窒素中での $G(x) - G(s)$ を求めた結果が表5.4である。ACNを加えると雰囲気によらず $G(x) - G(s)$ が最も小さくなる。このことは $G(x)$ および $G(s)$ そのものも小さくなっているものと推察される。よく知られているように、芳香環をもった化合物はエネルギー移動剤としての作用により保護効果を有している^{9, 10)}。ACNの場合も、ナフタレン環の保護効果が働いたために $G(x)$ 、 $G(s)$ が小さくなったものと思われる。一方、Con-BACNの場合酸素中で $G(s) - G(x)$ が小さくなるのに対して窒素中では $G(x) - G(s)$ が大きくなっている。いずれも $G(x)$ の増大を考えることにより諸事実を合理的に解釈し得ることがわかる。特に、酸素中では一般に $G(s)$ が過剰となるが、Con-BACNを加えることにより $G(x)$ が増大するので、正味の効果である $G(s) - G(x)$ が小さくなる。Con-BACNの耐放射線性付与効果は、このような補償効果によるところが大きいと考えられる。

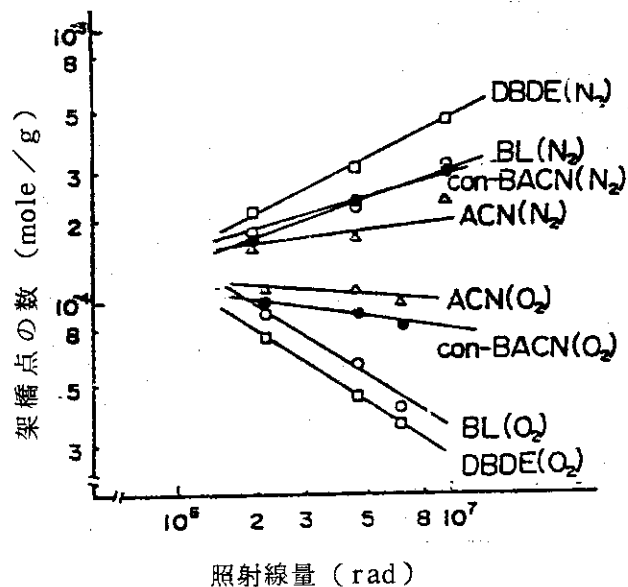


図 5.4 酸素および窒素雰囲気中で照射されたEPDMの架橋点の数

表 5.4 酸素および窒素雰囲気中照射による EPDM の G 値

照射 雰囲気	O ₂	N ₂
添加物	G _s 値 ^{*a)} (0 ~ 46.5 Mrad)	G _x 値 ^{*b)} (0 ~ 45.8 Mrad)
BL	1.6	1.8
ACN	0.4	0.85
con-BACN	0.6	2.2
DBDE	1.9	4.0

*a) G_s - G_x

*b) G_x - G_s

5.4 結 言

重合性難燃剤として新規に開発された Con-BACN を配合し、EPDM の耐放射線性に対する影響を検討した。得られた結果は以下の通りである。

1. 引張り特性から評価した耐放射線性は Con-BACN を配合することにより、著しく改善される。これに対して同じ芳香族臭素系難燃剤でも DBDE の場合は、耐放射線性は低下する。
2. 膨潤性試験の結果、酸素雰囲気中では酸化による分解が、窒素雰囲気中では橋かけが支配的となる。
3. さらに、この試験の結果、DBDE は酸素中の分解および窒素中の橋かけを促進する。一方、Con-BACN は雰囲気によらず橋かけを促進すると推論された。
4. 以上の事実にもとづき、Con-BACN の耐放射線性付与効果の一つとして、Con-BACN が関与する橋かけにより、酸化分解の影響が打ち消される、いわゆる補償効果が存在するものと推論した。

参 考 文 献

- 1) A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. (London) **A215**, 187 (1952).
- 2) M. Dole, C. D. Keeling and D. G. Rose, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4304 (1954).
- 3) T. Seguchi, S. Hashimoto, K. Arakawa, N. Hayakawa, W. Kawakami and I. Kuriyama, Radiat. Phys. Chem., **17**, 195 (1981).
- 4) J. I. Jones, J. Appl. Chem., (London), **1**, 568 (1951).
- 5) K. Ueberreiter and W. Krull, Makromol. Chem., **24**, 50 (1957).
- 6) J. Springer, K. Ueberreiter and R. Wenzel, Makromol. Chem., **96**, 122 (1966).
- 7) P. J. Flory and J. Rehner, J. Chem. Phys., **11**, 521 (1943).
- 8) J. Brandrup and E. H. Immergut, Polymer Handbook, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975, pp IV - 137.
- 9) J. B. Gardner and B. G. Harper, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1585 (1965).
- 10) K. Wüdrich, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **12**, 201 (1974).

6. Con-BACN配合難燃EPDM絶縁ケーブルの試作とその特性

これまでの検討により、Con-BACNはEPDMの難燃化および耐放射線化に対して極めて優れた効果を有していることが確認された。本章ではさらに実寸法ケーブルを試作し、実用形状でのCon-BACNの評価試験結果について述べる。

6.1 実験方法

6.1.1 ケーブルの試作および γ 線照射

難燃化EPDM試作組成は表6.1に示した通りである。これまでの試験用組成と異なるところは、老化防止剤にマークAO-23〔ビス-(2-メチル-4,3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ-5-t-ブチル)フェニルスルフィド〕を用い、さらにカーボン1.5 phrを追加したことである。試作ケーブルの構造を図6.1に示した。また、試作ケーブルは次の手順により製造した。

- (1) Con-BACNマスターバッチの製造
- (2) 絶縁用EPDM組成物の製造：内容積75ℓのバンバリーにて混練。
- (3) 絶縁線心の製造：FSCV^{注)}にて製造。温度200℃、圧力3kg/cm²。
- (4) 撚り合わせ
- (5) シース被覆：FSCVにて製造。

6.1.2 試験ケーブルの照射

以上の方法により製造されたケーブルの性能試験を行なうにあたり、 γ 線照射は次のごとく行なった。

i) LOCA模擬環境および耐放射線性試験用ケーブルの照射

⁶⁰Co- γ 線源(1981年1月現在199,100Ci、板状)を使用し、室温空気中で照射した。1.83cm ϕ 、長さ200cmの試作ケーブルを長径約100cm、短径約70cmの楕円状に丸めて架台に取付け、この架台を板状の線源と平行に置いた(写真6.1参照)。ケーブルの各場所での線量率をコバルトガラス線量計により測定した。結果は図6.2の通りである。この結果にもとづき、ケーブルの各場所における線量率を平均化するため、全照射時間の中間でケーブル試料を前後および上下について反転させた。平均の線量率は 3.6×10^5 rad/hrで、200Mradについては556hr、500Mradまでは1389hrを要した。

ii) 燃焼試験用ケーブルの照射

⁶⁰Co- γ 線源(1981年5月現在202,500Ci、板状)を用い、長さ2.5mのケーブルを直径50cmの輪状にして架台に取付けた。線量率 5×10^5 rad/hrで、途中前後のみの反転を行ない、100～110時間照射した。

注) FSCV ; Furukawa's Pressurised Salt Bath Continuous Vulcanizer の略。加圧浴触媒による連続加硫装置。

表 6.1 ケーブルの試作組成 (phr)

EP-21	100
イオウ	0.4
亜鉛華	5
マ-ク A0-23	1.5
タルク	100
Con-BACN	45
三酸化アンチモン	11.8
DCP	3
ステアリン酸	1
カーボン	1.5

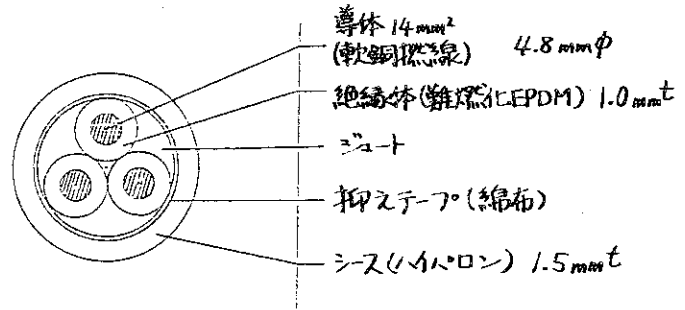


図 6.1 FR-PH $3 \times 14\text{mm}^2$ ケーブル構造
仕上り外径 約 18.3mm

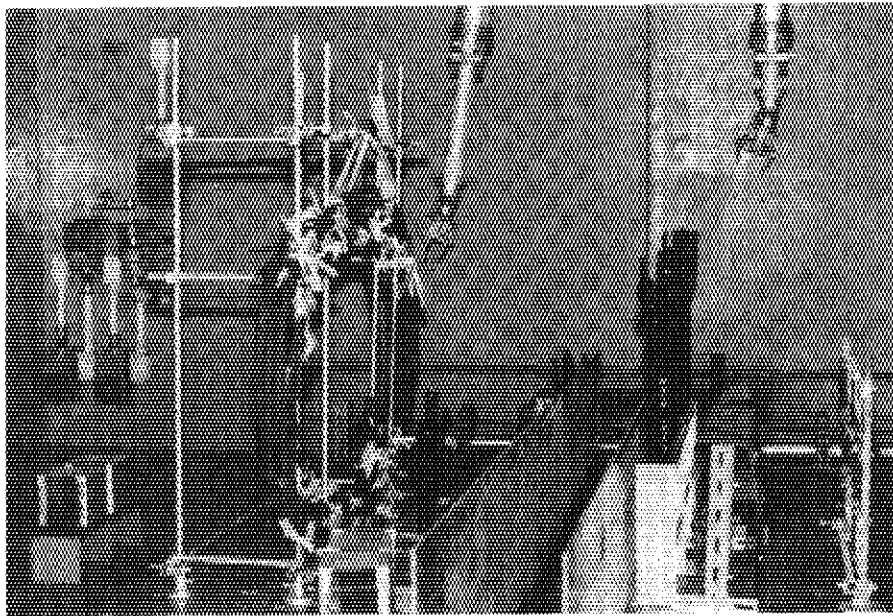


写真 6.1 試作ケーブルの γ 線照射

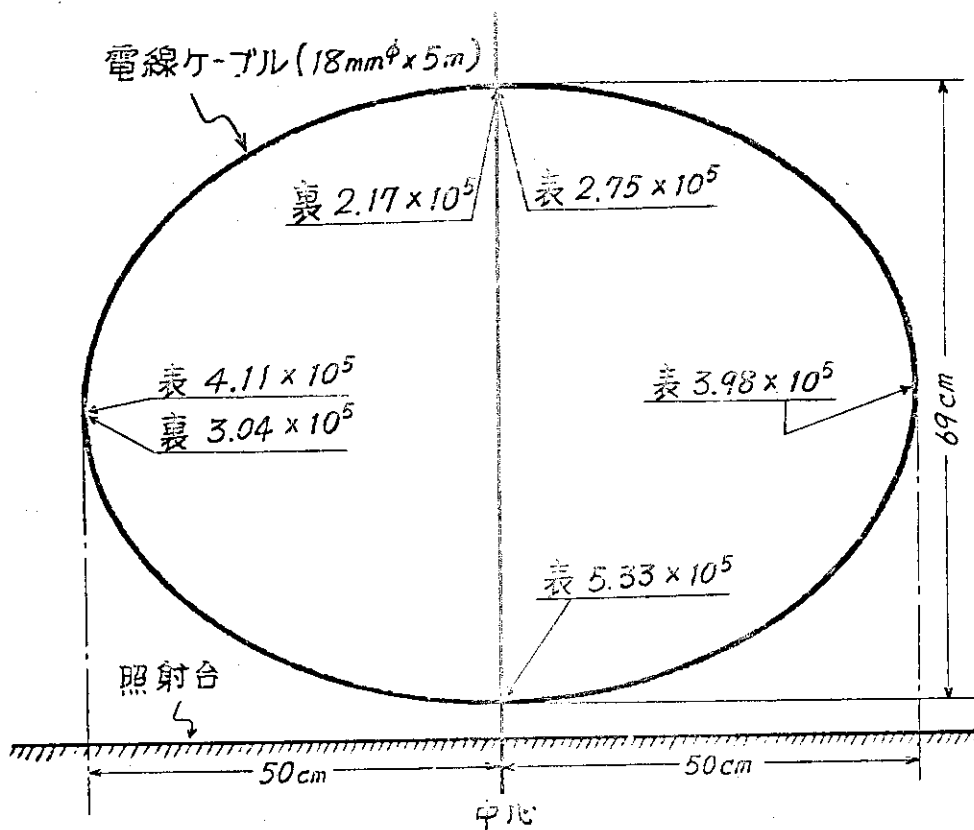


図 6.2 電線ケーブルの配置と各部の線量率 (R/hr)
 線 源：原研高崎研究所第2棟第6ケーブル，コバルト60
 線量計：コバルトガラス

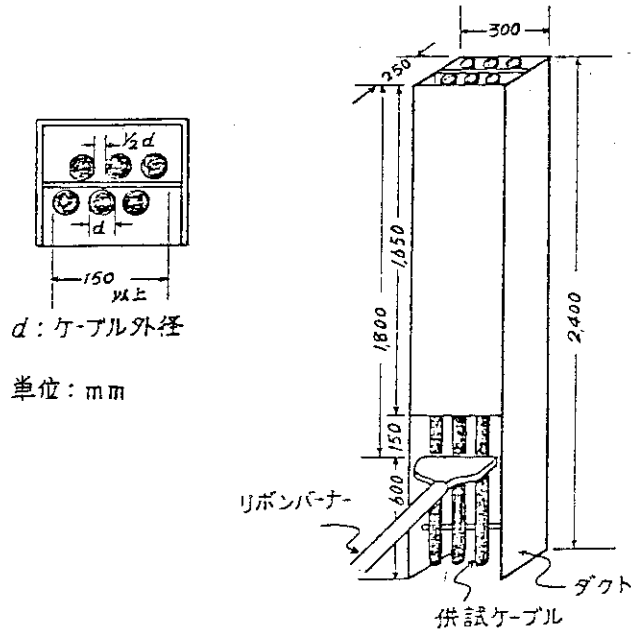


図 6.3 垂直密閉トイレ燃焼試験装置
およびケーブルの配列方法

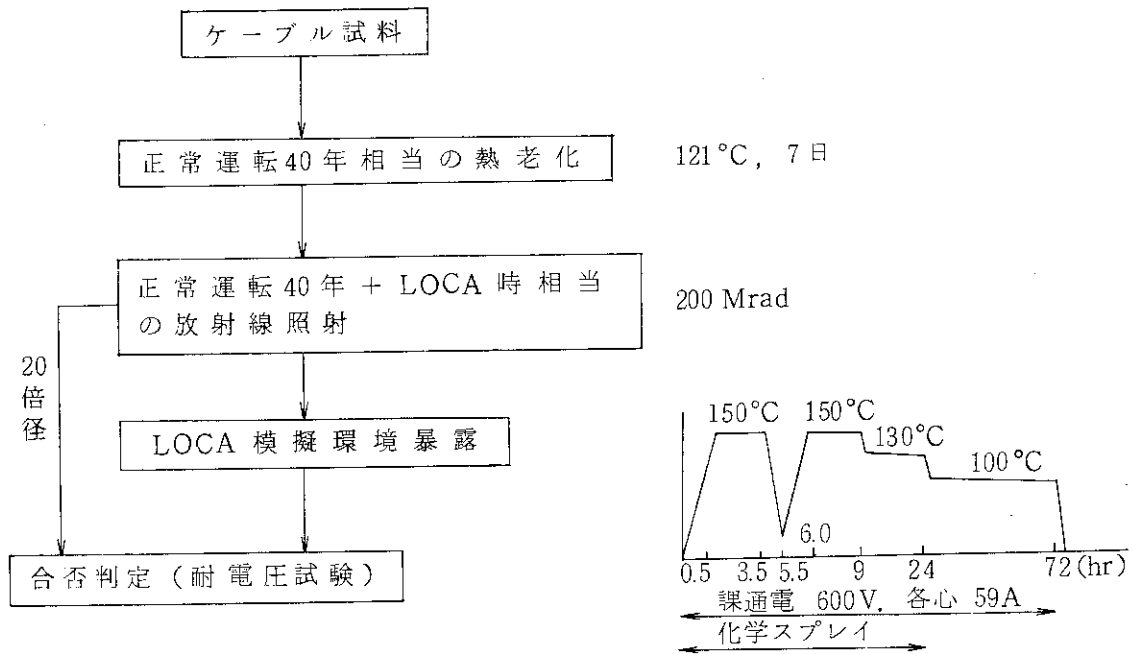


図 6.4 国内 PWR 環境試験の手順 (逐次法)

6.1.3 燃焼試験

i) 垂直燃焼試験

絶縁線心の垂直燃焼試験は ICEA S-61-402 (1968) に従って試験した。試験規格は次の項目を満たす場合を合格とする。

- a) 5回の接炎後、各回とも炎が1分以上燃え続けられないこと。
- b) 指示旗の損傷が1/4以下であること。

ii) 垂直トレイ燃焼試験

ケーブルの垂直トレイ燃焼試験は IEEE Std. 383-1974 に従って実施した。垂直トレイ燃焼試験装置の概要は、付図 1.2 に示した通りである。垂直な金属性ラダートレイにケーブル外径の 1.5 倍のピッチで試料ケーブルを取付け、リボン型ガスバーナー（プロパンガス）を用い約 815 °C で 20 分間燃焼させる。試験規格はバーナーの位置から上方にケーブルが 180 cm 以上延焼しなければ合格である。

iii) IEEE の標準をもとに、より実地的な評価を行なうため、国内 PWR 型原子力発電所で採用されている密閉トレイ燃焼試験を行なった。この試験法は図 6.3 に示すようにダクトが垂直トレイに付けられている。試験規格はバーナーの位置から上方にケーブルが 180 cm 以上延焼しなければ合格である。

iv) その他

通常使用環境に相当する劣化を行なった後の燃焼性については特に規定はないが、長期間にわたってその性能を保証する意味で燃焼試験を行なうことは有意義である。そこで、通常使用環境に相当する熱老化（121 °C，7日）γ線照射 50 Mrad の複合劣化させた後に垂直トレイおよび密閉トレイ燃焼試験を行なった。

試験規格は上述の IEEE Std. 383-74 に従いケーブルが 180 cm 以上延焼しないこととした。

6.1.4 LOCA 模擬環境試験

i) 国内 PWR 環境試験

通常使用環境での劣化に相当する処理の後に、さらに LOCA 時に相当する放射線照射を行ない、ついで高温高圧水蒸気雰囲気下で化学薬液スプレーに暴露するいわゆる逐次法を採用した。この試験手順を図 6.4 に示した。試験の判定は γ 線照射後および LOCA 模擬後の段階で試料ケーブルを金属製マンドレル（γ 線照射後にはケーブル外径の 20 倍径、LOCA 模擬後には 40 倍径）に巻き付け、室温の水中に浸漬した状態で絶縁体 1 mil 当り 80 V（約 3.15 kV/mm）の AC 電圧を 5 分間課電し、絶縁破壊しなければ合格とする。

ii) その他

環境試験は前述したように一連の劣化処理を行なうのに長期間を要するので、LOCA 模擬試験の予備試験として絶縁線心を高圧高温水蒸気雰囲気中に暴露してその電氣的性能を評価した。試験条件は IEEE Std. 323-74 の PWR/BWR 共用温度条件の場合 171 °C，1 日とし、PWR 温度条件の場合 150 °C，1 日とした。但し、これらの条件はシーズの促進試験として定めたものであるため、絶縁用 EP ゴム組成に対しては若干厳しすぎる事が考えられる。

6.1.5 耐放射線性試験

軽水炉用電線ケーブルの場合、環境試験で照射する放射線量は最大 200 Mrad と IEEE 323-74 に規定されている。しかし、ここでは耐放射線性の裕度を知る目的から熱老化(121℃, 7日)後に、300, 500, 750, 1000 Mrad の γ 線を照射し、電線・ケーブルの電気特性を評価した。

6.2 試験結果と考察

6.2.1 LOCA 模擬環境および耐放射線性試験結果

表 6.2 には原品と熱老化後の絶縁体の機械特性を示した。初期特性の伸びが規格値の 300% を下まわっているが、加硫オーバーの可能性もあり、製造条件の変更により改善が可能と考えられる。老化後の伸びは条件によらず同レベルにあり、優れた耐熱老化性を有していることがわかる。引張り強度は試験温度が高くなるにつれて増大しているが、これは Con-BACN による橋かけもしくは Con-BACN のグラフトに重合が進行したためであると考えられる。

表 6.3 に LOCA 模擬環境試験の予備試験結果を示したものである。この試験ではケーブルを解体して得た絶縁線心に対して水蒸気暴露を行ない、BDV を測定した。熱老化 \rightarrow γ 線照射 \rightarrow 水蒸気暴露という複合環境劣化後の BDV は、シースがないにもかかわらず、実用耐圧(3.2 kV/mm²)以上の値を維持していることがわかった。

表 6.4 に国内 PWR 環境試験の結果を示した。また、写真 6.2～6.7 は環境試験の状況を示したものである。 γ 線照射後および LOCA 模擬後ともに耐電圧試験(3.2 kV/mm², 5分間)に合格するだけでなく、LOCA 後の BDV は原品以上の値を示すほど良好な結果が得られた。一方、水蒸気暴露後の BDV が表中最も低い 18.8 kV となったのは、両端末の遮水シールのうち片方が外れ、絶縁体に水蒸気が入ったためと思われる。このように、シースの遮水効果が大きいので、表 6.3 の予備環境試験がケーブルの結果を推定するのに十分とは言えないまでも、シースが破断した場合などを考慮した参考試験として有効であろう。

表 6.5 は、大線量照射試験の結果を示したものである。熱老化後の γ 線照射を 200, 300, 500, 750 および 1000 Mrad まで行なった結果、BDV はほとんど低下しないことが明らかとなり、極めて優れた耐放射線性を有していることが確認された。

6.2.2 燃焼試験結果

絶縁線心の ICEA 垂直燃焼試験では試料数 3 点で、いずれも残炎時間 0 秒、指示旗の損傷 0% で合格した。損傷長はそれぞれの試料について 60, 65, 65 mm であった。

表 6.6 には、垂直トレイ燃焼試験の結果を示した。原品は損傷長 50, 70 cm とそれぞれ裕度をもって合格した。40 年間の通常運転に相当する複合劣化(熱老化 121℃, 7日 \rightarrow γ 線 50 Mrad)後の損傷長は 50 cm で原品と大差ないが、写真 6.8～6.11 および図 6.5 からわかるように燃焼挙動は明らかに複合劣化後の方が良好であった。その理由は鎮火後のケーブル状況からわかるように、複合劣化後ではシースが炭化層を形成し、絶縁体の損傷を保護しているためと思われる。

表 6.7 は、密閉トレイ燃焼試験の結果である。原品は損傷長 73～105 cm と、垂直トレイ燃

表 6.2 原品および熱老化後における絶縁体の機械特性

試料 機械特性	原 品	熱 老 化 後 [†]		
		100°C, 4日	121°C, 7日	135°C, 7日
引張り強さ, Kg/mm ²	0.83	0.98	1.28	1.37
伸び, %	290	233	230	237
200%モジュラス, Kg/mm ²	0.79	0.74	1.25	1.35

[†] 管状コア-(心線抜き)で老化処理した。

表 6.3 LOCA模擬環境試験のための予備試験結果[†]

老化後の性質 老化処理条件	機 械 特 性			電 気 特 性			
	引張り強さ (Kg/mm ²)	伸び (%)	M ₂₀₀ (Kg/mm ²)	絶縁抵抗 (MΩ-Km)	tanδ (%)	ε	BDV (KV)
熱老化 (121°C, 7日)	1.10	213	0.86	1.9×10 ⁴	0.58	2.64	33.5
水蒸気暴露 (150°C, 1日)	*	*	*	4.2×10 ²	2.51	4.60	11.0
熱老化→γ線 (200Mrad)	1.14	50	—	4.5×10 ²	7.20	4.38	16.5
熱老化→γ線→水蒸気暴露	0.64	47	—	2.8×10 ³	3.16	7.27	3.5

* 試料作成が不可能なため測定値なし。

[†] 絶縁線心で老化処理後試験した結果。n=1。

表 6.4 国内PWR環境試験結果[†]

老化後の性質 老化処理条件	機 械 特 性			電 気 特 性			
	引張り強さ [†] (Kg/mm ²)	伸び (%)	M ₂₀₀ (Kg/mm ²)	絶縁抵抗 (MΩ-Km)	tanδ (%)	ε	BDV (KV)
原 品	0.83	290	0.79	4.1×10 ³	3.18	3.12	33.0
熱老化 (121°C, 7日)	0.96	220	0.73	3.8×10 ³	2.25	2.62	33.2
熱老化→γ線 (200Mrad)	1.19	70	—	6.9×10 ³	2.02	2.79	32.7
熱老化→γ線→LOCA(注)	1.15	80	—	2.3×10 ³	4.03	3.18	38.3
水蒸気暴露 (150°C, 1日)	*	*	*	1.2×10 ³	2.87	3.40	18.8

[†] ケーブル形状で老化処理したのち、試験は絶縁線心で行った。n=3。

* 試料作成が不可能なため、測定値なし。

(注) 国内PWR条件による。

写真. 国内 PWR 環境試験の状況 - 1

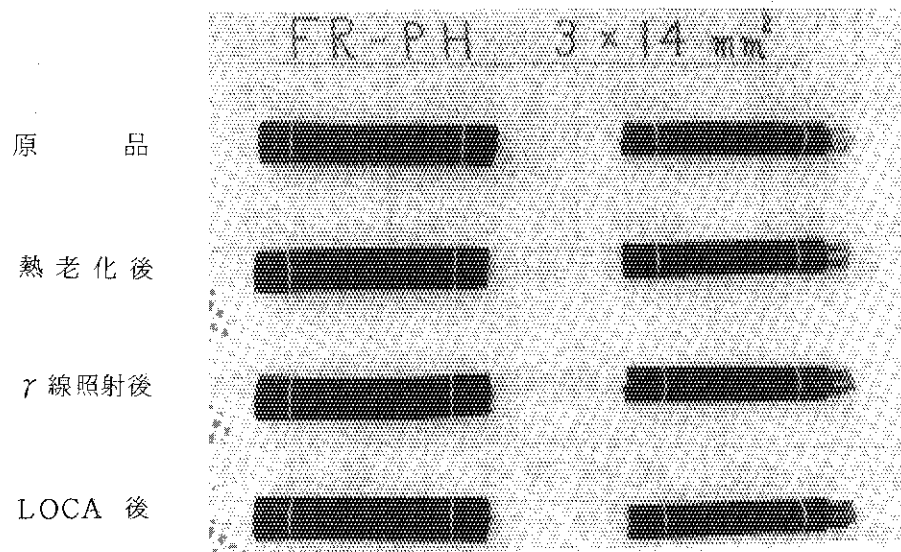


写真 6.2 試験前後におけるケーブルの状態

写真. 国内 PWR 環境試験の状況 - 2

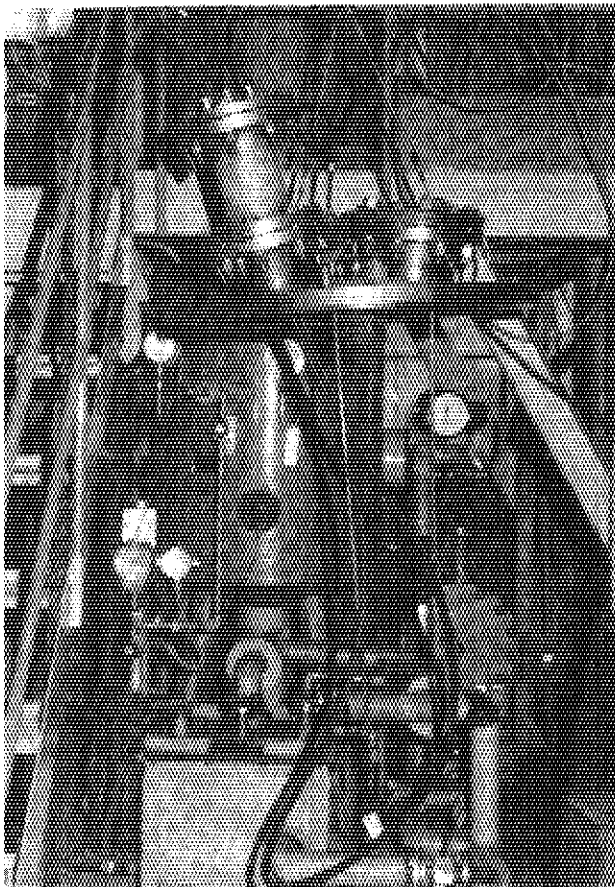


写真 6.3 LOCA 試験前

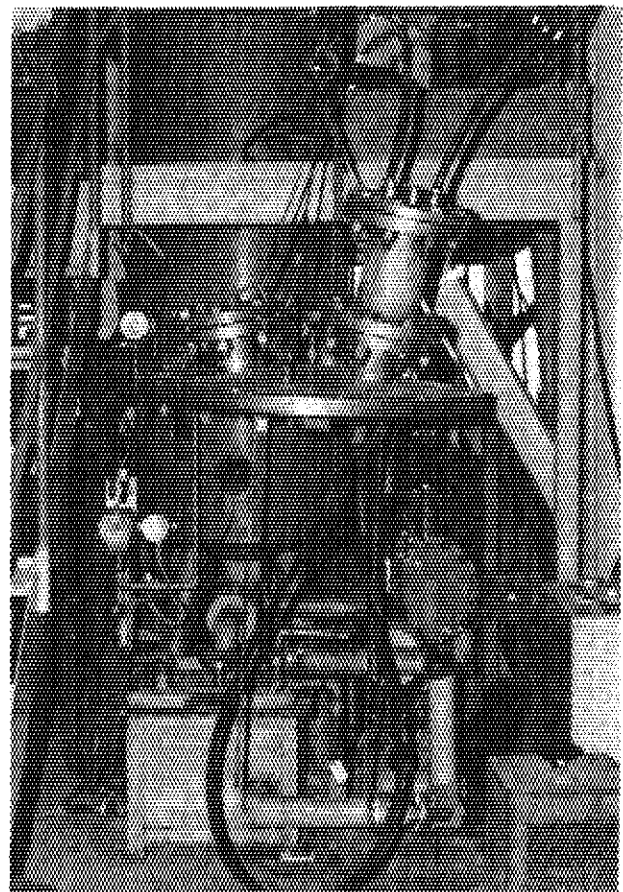


写真 6.4 LOCA 試験後

写真, 国内 PWR 環境試験の状況 - 3

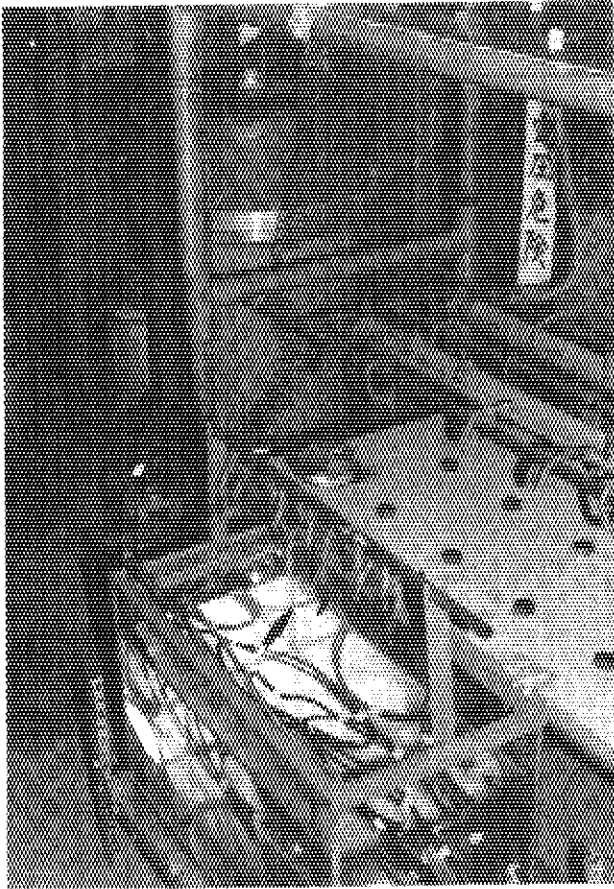


写真 6.5 BDV 装置



写真 6.6 耐電圧試験

写真, 国内 PWR 環境試験の状況 - 4

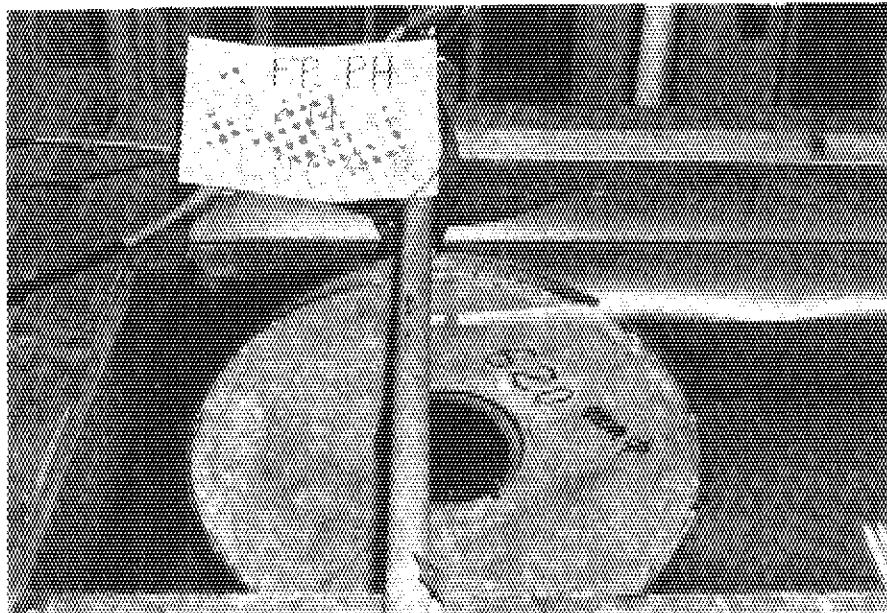


写真 6.7 耐電圧試験

表 6.5 熱老化後大線量 γ 線照射による試験結果[†]

照射後の性質 照射線量	機械特性			電気特性			
	引張強さ (Kg/mm ²)	伸び (%)	M ₂₀₀ (Kg/mm ²)	絶縁抵抗 (M Ω -Km)	tan δ (%)	ϵ	BDV (Kv)
200 Mrad	1.19	70	—	6.9 \times 10 ³	2.22	2.79	32.7
300 Mrad	1.02	33	—	3.9 \times 10 ³	2.17	3.02	40.9
500 Mrad	1.07	20	—	6.8 \times 10 ²	3.69	3.32	34.0
750 Mrad	1.05	27	—	3.1 \times 10 ²	6.64	1.95	29.7
1,000 Mrad	1.06	13	—	5.9 \times 10	9.63	2.31	23.2

[†] 熱老化は 121°C で 7 日間行った。

表 6.6 垂直トレイ燃焼試験結果

項目 ケーブル の条件	損傷長 (cm)		短絡時間 (分.秒)		残炎時間 (分.秒)	判定
	絶縁体	シース	中央部	端部		
原 品	55	70	7'59"	7'55"	0'00"	合格
	48	50	7'05"	6'57"	0'00"	
複合劣化後 [†]	38	50	5'27"	5'34"	0'00"	合格

[†] 熱老化 121°C, 7 日 \rightarrow γ 線 50 Mrad

写真、垂直トレイ燃焼状況-1



写真 6.8 原品, 点火後 5分経過

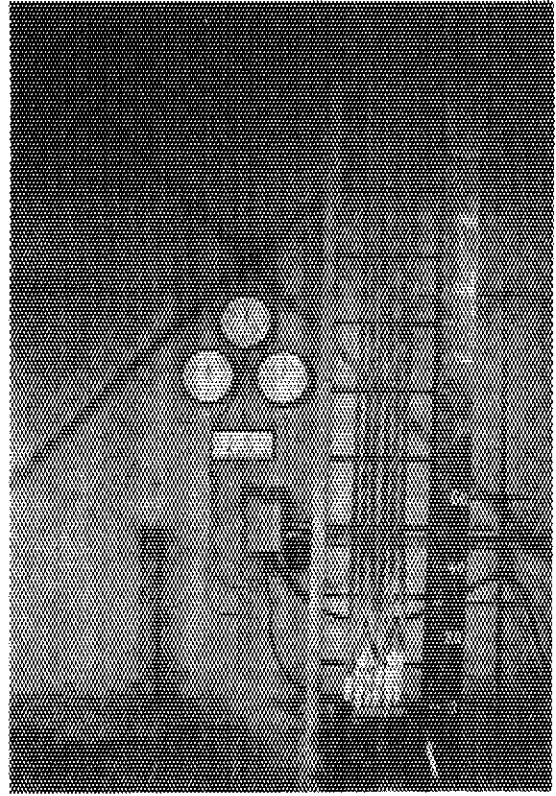


写真 6.9 原品, 鎮火後

写真、垂直トレイ燃焼状況-2

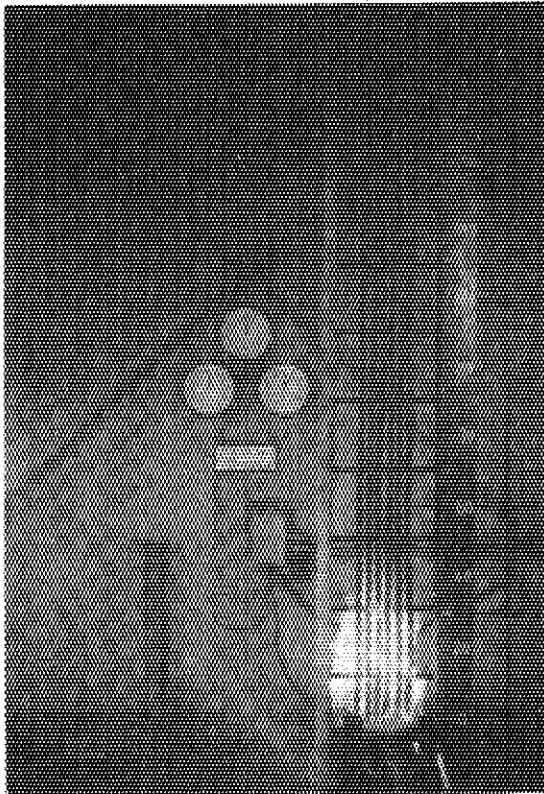


写真 6.10 複合劣化後, 点火後 5分

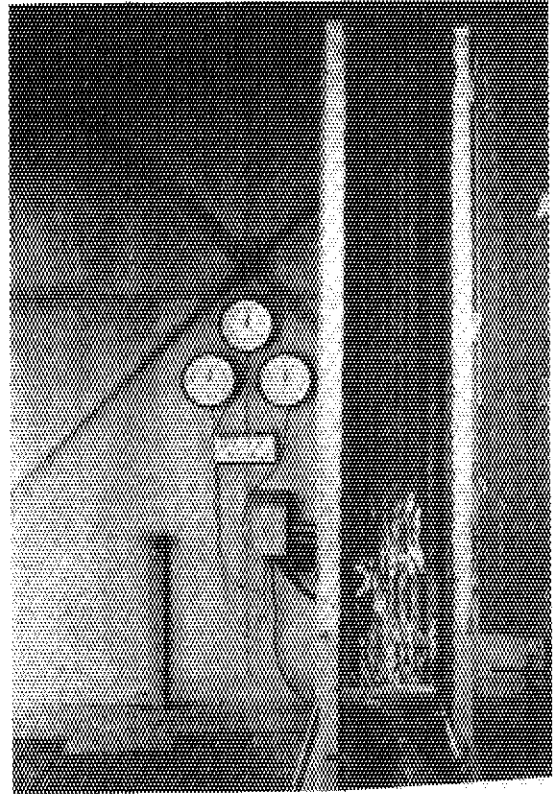


写真 6.11 複合劣化後, 鎮火後

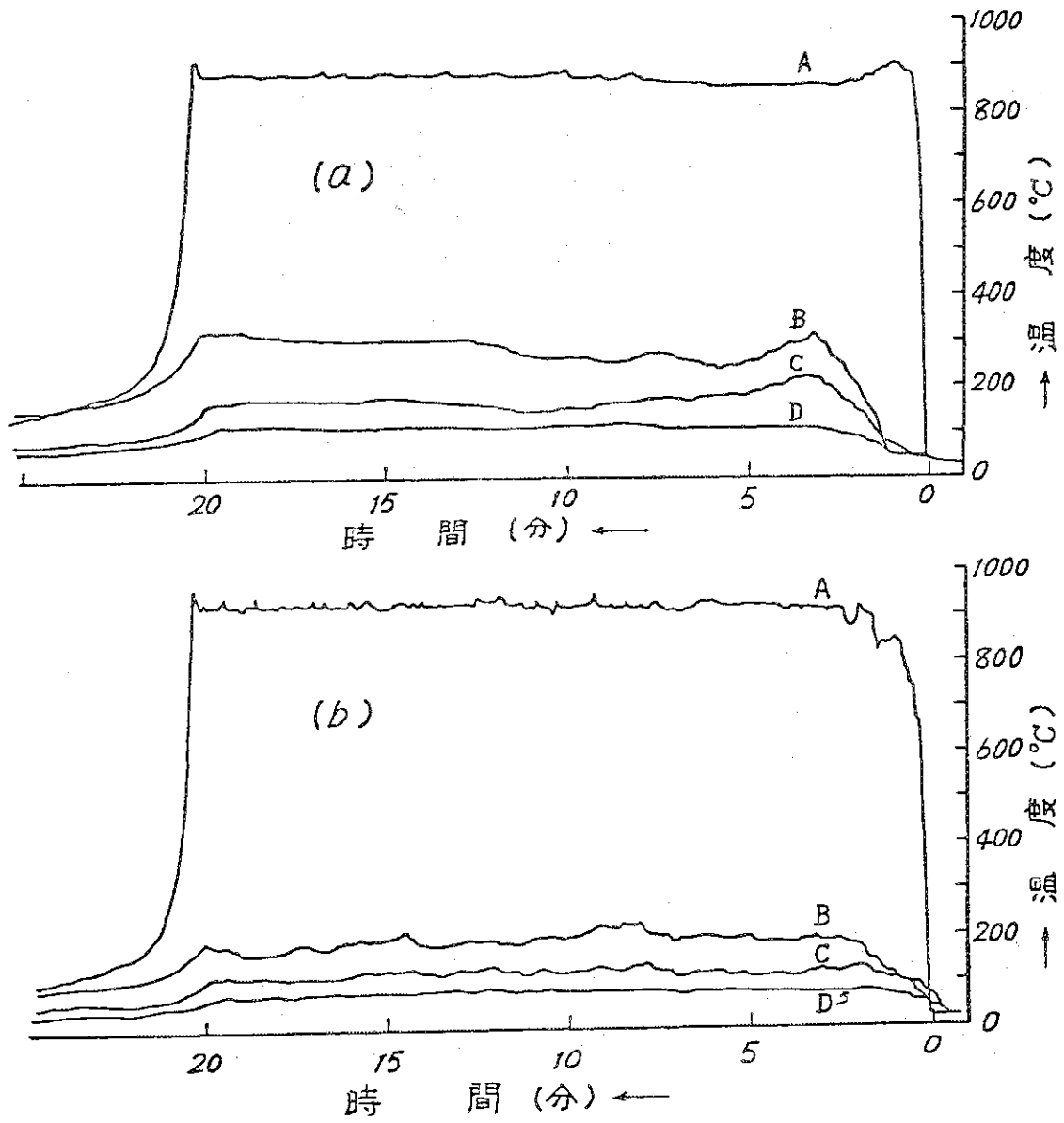


図 6.5 垂直トレイ燃焼試験温度曲線

- (a) 原品 (b) 複合劣化後
 温度測定点, A: バーナーの設定レベル
 B: バーナーより 300 mm 上方
 C: " 600 mm "
 D: " 1200 mm "

表 6.7 密閉トレイ燃焼試験結果

項目 テ-ブル の条件	損 傷 長 (cm)				短絡時間 (分,秒)		残炎時間 (分,秒)	判 定
	前 列		後 列		中 央 部	端 部		
	絶縁体	シ-ス	絶縁体	シ-ス				
原 品	75	80	82	85	5'19"	5'22"	0'00"	合格
	65	73	82	105	5'00"	5'01"	0'00"	
複合劣化後 [†]	85	110	72	80	4'16"	4'16"	1'30"	合格
	85	93	86	95	4'27"	4'33"	2'40"	

[†] 熱劣化 121°C, 7日 → γ線 50 Mrad

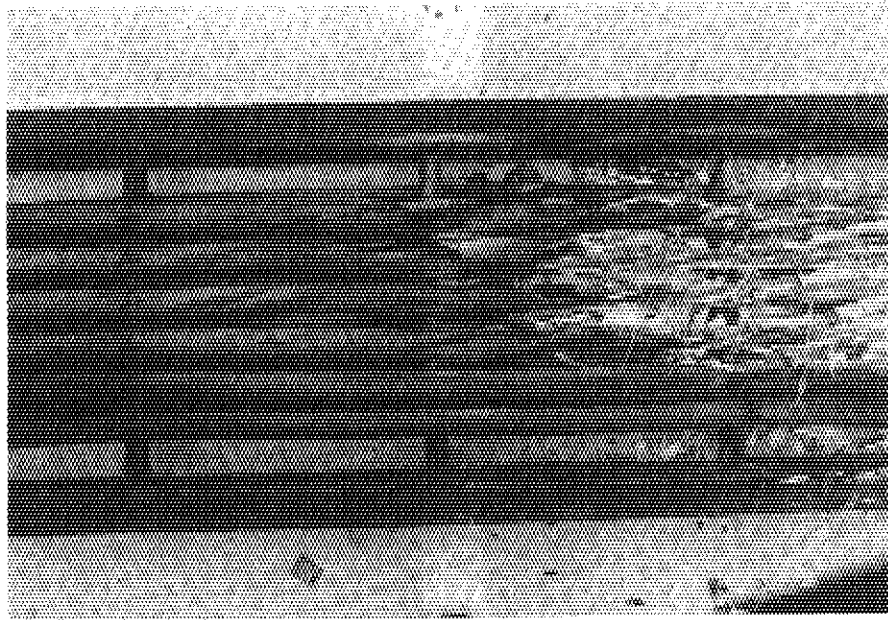


写真 6.12 密閉トレイ燃焼試験後のシ-スの縦割れ

写真. 垂直密閉トレイ燃焼状況-1



写真 6.13 原品, 点火後 5分経過

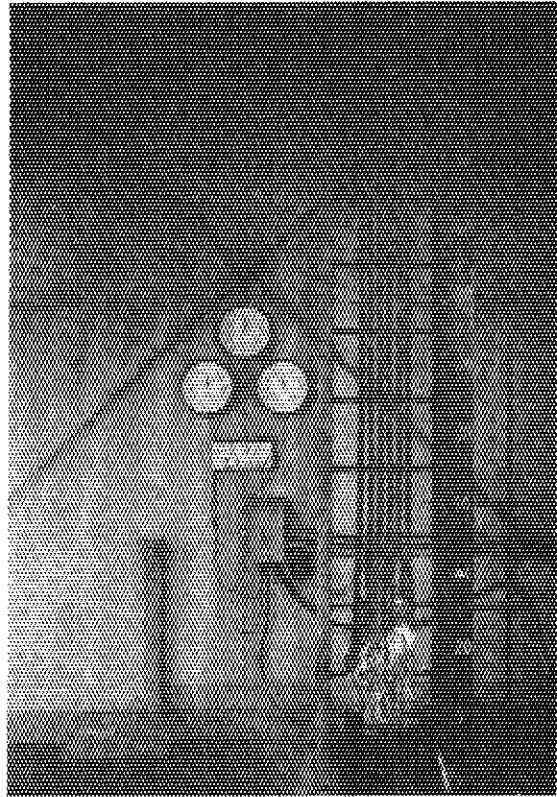


写真 6.14 原品, 鎮火後

写真. 垂直密閉トレイ燃焼状況-2

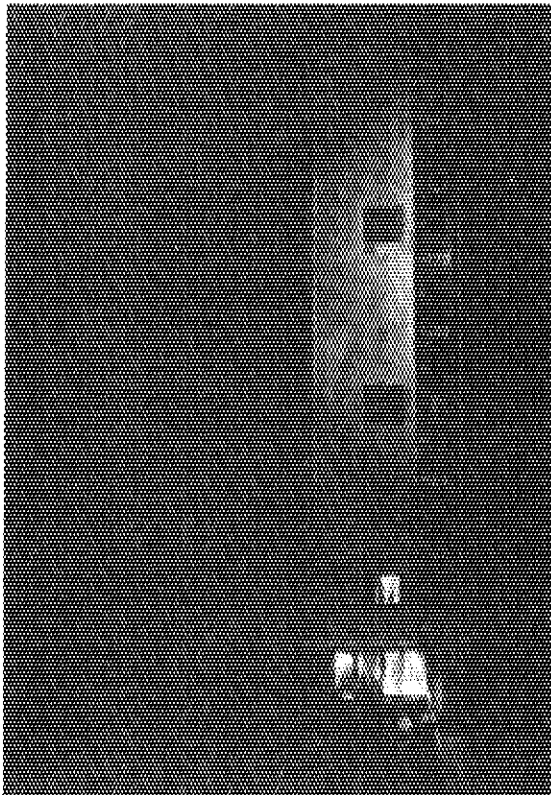


写真 6.15 複合劣化後, 点火後 5分

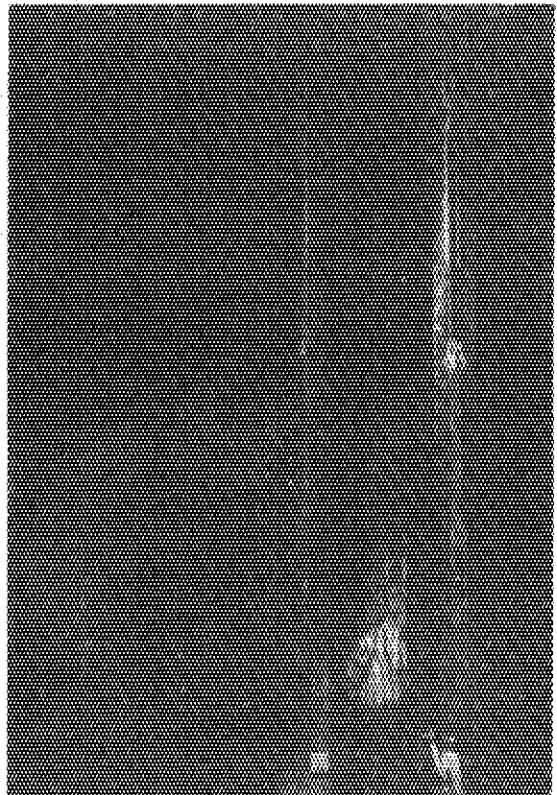


写真 6.16 複合劣化後, 鎮火後

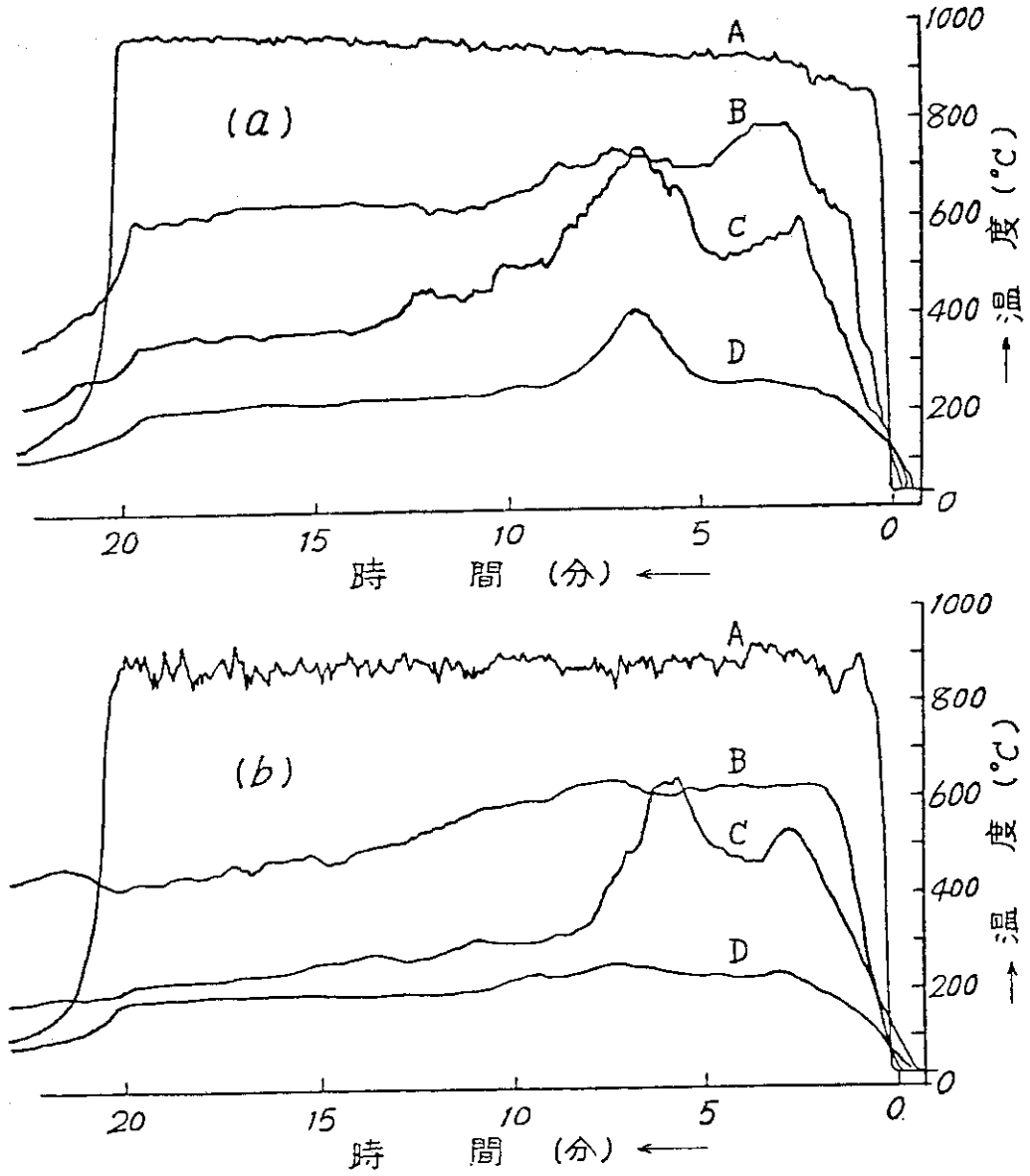


図 6.6 垂直密閉トレイ燃焼試験温度曲線

(a) 原品 (b) 複合劣化後

温度測定点, A: バーナーの設定レベル

B: バーナーより 300 mm 上方

C: " 600 mm "

D: " 1200 mm "

焼試験より延焼している。これは火源の熱量が密閉トレイ内に蓄積され易いことと、試験ケーブル本数が2倍となっていることに原因しているものであるが、判定はいずれも良好な結果で合格である。一方、複合劣化後も試験判定は同じく合格であるが、燃焼挙動は原品と異なる。これは複合劣化後のシースが炭化して壁を作るため、炎がケーブル前面に沿って上昇することになり蓄熱量が大きくなること、試験後のケーブル拡大写真(写真6.12)に見られるようにシースが縦割れして絶縁体や介在物が露出し易くなること等が重なった結果と考えられる。以上の燃焼状況を写真6.13～6.16および図6.6に示した。

6.3 結 言

Con-BACN配合の難燃化EPDM組成物を製造ラインに乗せてケーブルを試作した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Con-BACN組成物の混練性は、マスターバッチ方式で行なえば全く問題がない。
- (2) 初期の伸びが290%と低い結果となったが、シート特性から考えて、橋かけ条件等の変更によって容易に改善できよう。
- (3) 燃焼試験(ICEA垂直, 垂直トレイ, 密閉トレイ)にはすべて良好な結果で合格した。
- (4) 複合劣化(熱老化121℃, 7日→ γ 線50Mrad)後の燃焼試験は、垂直トレイと密閉トレイで逆の燃焼挙動を示した。垂直トレイでは原品より燃えにくい、密閉トレイでは若干燃え易くなった。これは、シースの炭化層形成と試験装置の複合効果と考えられる。
- (5) 熱老化後、200～1000Mradまで大線量の γ 線照射を行なったが、BDVは初期特性に近い値を示し、実用可能である。
- (6) 国内PWR, LOCA模擬環境試験にも裕度をもって合格した。

なお、以上によりCon-BACNの有効性が実証されたが、Con-BACNは「化学物質審査規制法」および「労働安全衛生法」に規定される新規物質である。このため安全性に関する調査が必要である。財団法人、化学品検査協会で行なった調査結果を付録2に示した。

7. 総括と結論

原子力発電所用電線・ケーブルは高度の難燃性に加えて、熱および放射線に対する安定性、さらにLOCAが起った場合の環境においても十分な性能を保持することが必要とされている。日本原子力研究所では、「難燃性絶縁材料の開発」テーマのもとに、上述のような要求を満足する難燃・耐放射線性絶縁材料の研究開発を進めた。この報告は1976年11月から1981年12月に亘る研究成果の概要をまとめたものである。以下に、この研究の総括と主要な結論を記す。

第1章 本研究の必要性と緊急性を述べた。1975年、米国でのBrowns Ferry原子力発電所の火災および1979年の同じく米国でのTMI原子力発電所の事例に触れ、電線・ケーブルの火災時の非延焼性およびLOCA時における健全性の確保がいかに重要であるかを述べた。また、原子力発電所用1E級ケーブルに関する型式試験標準および機器の品質認定標準としてのIEEEの規格を紹介し、本研究の目標を明確にした。

第2章 難燃化効果の向上と性能の長期保持を目的として、臭素および／あるいは磷含有の各種重合性難燃剤を合成し、エチレン・プロピレン・ジエン (EPDM) 共重合体に適用してそれらの難燃化効果を検討した。EPDM中での難燃剤の重合変化率が高いほど難燃化効果が増大することが認められた。また、より高い難燃化効果を得るためには、難燃剤重合物はEPDMのそれに近い熱分解温度領域を有する必要があることを明らかにした。

第3章 難燃化EPDMの耐熱老化性や耐放射線性、さらに難燃剤の耐加水分解性等に対する重合性難燃剤の影響を検討し、軽水型原子力発電所用電線・ケーブル絶縁材の開発指針を考察した。その結果、難燃剤は耐放射線性付与剤としての作用を兼ね備えるのが望ましく、(1)分子構造は炭素-炭素結合を骨格とし、(2)縮合型芳香環を有すること、さらに(3)重合性であることを基本とすべきであるとの考えに至った。また、この指針にもとづき、具体的な考察を進め、基本構造としてアセナフチレンが有効であろうと推論した。

第4章 アセナフチレン骨格の難燃剤を得る目的からその臭素化合物の合成法を検討した。臭素化触媒が $ZnCl_2$ ・ $-CF_3COOH$ の場合は主として臭素置換度3~4の臭素化アセナフチレン (BACN) 単量体を得られるのに対して、触媒が $FeCl_3$ では臭素置換度2~3、平均縮合度3の縮合体 (Con-BACN) が得られることがわかった。酸素指数法およびUL-94-VOによる難燃性試験において、有効性の順位は $BACN < Con-BACN$ であった。また、いずれも添加型のものよりも優れた効果を有していることがわかった。この効果の詳細な検討の結果、基材であるEPDMに対して良好な分散性を有し、その橋かけ処理時に50~60%が重合物となってEPDM中に固定化されること、さらに熱分解の温度領域がEPDMのそれに近いこと等が明らかとなり重合性難燃剤としてほぼ目的どおりのものが得られたことを確認した。

第5章 重合性難燃剤として新規に開発されたCon-BACNを配合し、EPDMの耐放射線性に対する影響を検討した。引張り特性から評価した耐放射線性はCon-BACNにより著しく改善されることが認められた。膨潤性試験の結果、酸素雰囲気中では酸化分解が、窒素雰囲気中では橋かけ反応がそれぞれ支配的であることを明らかにした。ついで、Con-BACNは雰囲気

に係りなく橋かけ反応の促進に関与し、空気中では酸化分解の効果を補償するかたちで耐放射線性の増大に寄与しているものと推論された。

第6章 Con-BACN配合の難燃化EPDM組成物を実際の製造ラインに乗せてケーブルを試作し、軽水型原子力発電所用としての各種性能試験をIEEEの標準に準拠して進めた。Con-BACN組成物の混練性は、マスターバッチ方式で行えば全く問題はない。ケーブルは燃焼試験（垂直トレイ、密閉トレイ）にすべて良好な結果で合格した。熱老化（121℃、7日）後、200～1000 Mrad までの大線量 γ 線照射を行なったが、屈曲浸水耐電圧試験では初期値に近い破壊電圧値が得られ、優れた耐放射線性が確認された。さらに国内PWR、LOCA 模擬環境試験にも裕度をもって合格した。

以上、本研究においては、重合性難燃剤の特性を検討し、軽水型原子力発電所用電線・ケーブル絶縁材のための難燃剤開発の技術指針を明確にした。つぎに、その指針を具体化するための考察と詳細な実験的検討により、臭素化アセナフチレン縮合物の有効性とその根拠を明確にした。さらに、これを配合した実寸法ケーブルを試作し、各種性能試験により、その優れた性能を実証した。

これらの研究は、学問的には重合性難燃剤の特性の解明とポリマーの難燃・耐放射線化の基本的要件を提示したことにより、また工業的には、有効な難燃・耐放射線性助剤を新規に開発し得たことにより、それぞれの分野の進展に寄与することが出来るものと信ずる。

謝 辞

分別GPCの測定条件の設定および測定に関して、大阪支所の林香苗副主任研究員のご協力を得た。また、開発部・技術開発課の渡辺祐平氏に高分解能NMR、同・伊藤洋氏にXMAの測定をお願いした。ここに記して感謝の意とします。さらに、試作ケーブルの製造をして頂いた古河電工㈱、九州電線製造所の関係者に感謝致します。

に係りなく橋かけ反応の促進に関与し、空気中では酸化分解の効果を補償するかたちで耐放射線性の増大に寄与しているものと推論された。

第6章 Con-BACN配合の難燃化EPDM組成物を実際の製造ラインに乗せてケーブルを試作し、軽水型原子力発電所用としての各種性能試験をIEEEの標準に準拠して進めた。Con-BACN組成物の混練性は、マスターバッチ方式で行えば全く問題はない。ケーブルは燃焼試験（垂直トレイ、密閉トレイ）にすべて良好な結果で合格した。熱老化（121℃、7日）後、200～1000 Mrad までの大線量 γ 線照射を行なったが、屈曲浸水耐電圧試験では初期値に近い破壊電圧値が得られ、優れた耐放射線性が確認された。さらに国内 PWR, LOCA 模擬環境試験にも裕度をもって合格した。

以上、本研究においては、重合性難燃剤の特性を検討し、軽水型原子力発電所用電線・ケーブル絶縁材のための難燃剤開発の技術指針を明確にした。つぎに、その指針を具体化するための考察と詳細な実験的検討により、臭素化アセナフチレン縮合物の有効性とその根拠を明確にした。さらに、これを配合した実寸法ケーブルを試作し、各種性能試験により、その優れた性能を実証した。

これらの研究は、学問的には重合性難燃剤の特性の解明とポリマーの難燃・耐放射線化の基本的要件を提示したことにより、また工業的には、有効な難燃・耐放射線性助剤を新規に開発し得たことにより、それぞれの分野の進展に寄与することが出来るものと信ずる。

謝 辞

分別GPCの測定条件の設定および測定に関して、大阪支所の林香苗副主任研究員のご協力を得た。また、開発部・技術開発課の渡辺祐平氏に高分解能NMR、同・伊藤洋氏にXMAの測定をお願いした。ここに記して感謝の意とします。さらに、試作ケーブルの製造をして頂いた古河電工㈱、九州電線製造所の関係者に感謝致します。

付録1. 原子力発電所用ケーブルの難燃性および耐放射線性試験

原子力発電所の格納容器内で使用される1E級ケーブルの試験規格としては、IEEEの標準、IEEE Std. 383-'74が知られている。また、IEEEは原子力発電所で使用される1E級電気機器および系統についても品質認定のための基準、指針を定めている。たとえば、保護系統(IEEE Std. 279-'71)、1E級電力系統(308-'74)、電気ペネトレーション(382-'72)、1E級モータ(334-'74)、1級電磁弁操作器(382-'72)、接続部およびコネクタ(383-'74)、などがあり、1E級電気機器および系統の品質保証を実証するための手引(323-'74)も定められている。

ここでは、383-'74および323-'74に従い、難燃性と耐放射線性に関する標準を簡単に紹介する。これらの標準では、冷却材喪失事故(LOCA)および火災を設計基準事故と規定し、それらの状況を模擬する型式試験に合格することと、通常運転時の品質認定試験が要求されている。付図1.1にこれらの関係を示す。

1) 燃焼試験

燃焼試験は絶縁線心の垂直燃焼試験とケーブルの垂直トレイ燃焼試験より成る。

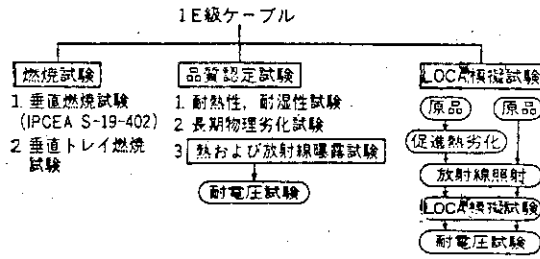
垂直トレイ燃焼試験について述べると、付図1.2に示すように、試験ケーブルを等間隔に垂直トレイに並べ、下方からリボンバーナーにて燃焼させ、その挙動を調べるものである。判定は、20分間の燃焼後トレイ頂部まで炎が伝播せず、自己鎖火すれば合格とされる。たとえば、一般に使用されているJISに適合する難燃性のビニル電線(VV3×5.5mm²)であっても約5分間の短時間で全長にわたって燃焼してしまうなど、従来にない厳しい燃焼試験である。

2) 耐放射線性試験

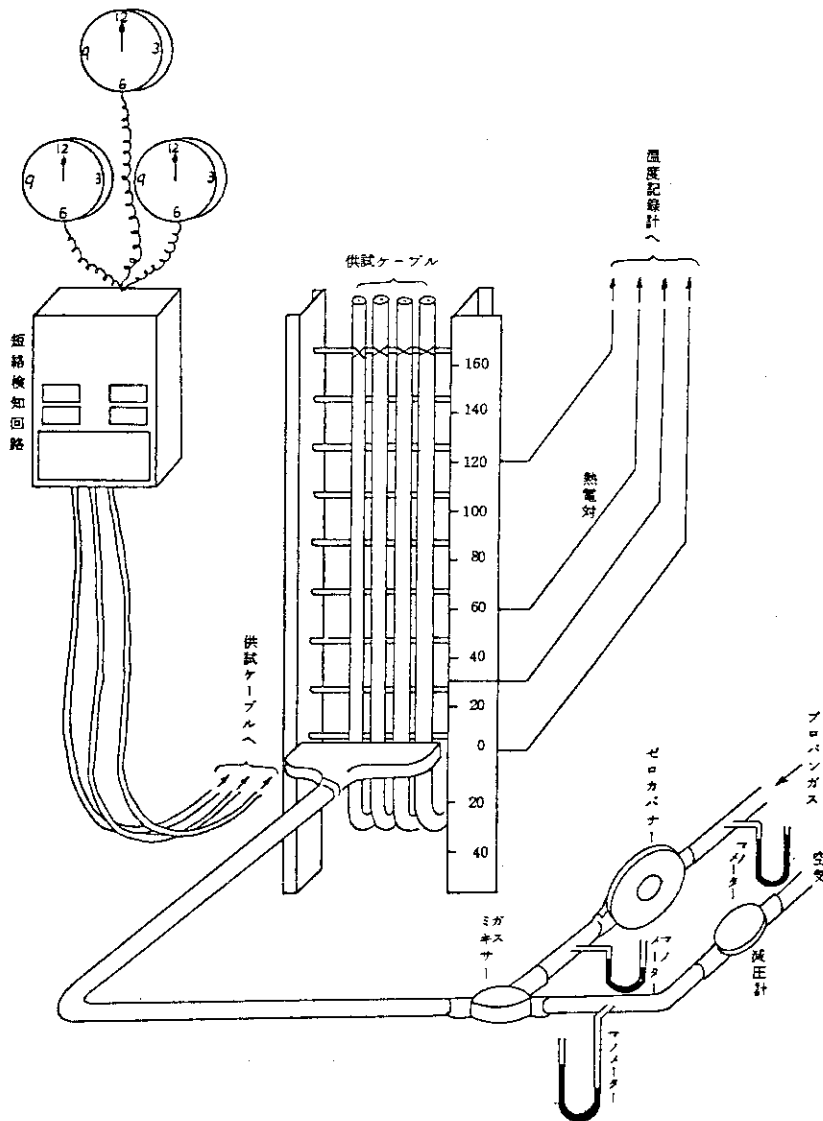
品質認定試験における熱および放射線暴露試験は、アレニウス法で求められる布設寿命40年相当の促進熱老化に加えて、1Mrad/hr以下の線量率で50Mradのγ線照射を行なうもので、ケーブルの品質は耐電圧試験で判定される。

LOCA模擬試験は原品と前記した促進熱老化を行なった試料について行なうが、放射線照射では布設寿命期間内に受ける照射量とIEEE Std. 323-'74に示されるLOCA模擬試験1回相当の照射量の総量が照射される。本試験判定は、試験後のケーブルを真直ぐに伸ばし、自己径の40倍径マンドレルに巻付けたまま浸水し、絶縁厚さ1mm当り3.2kVの電圧を5分間課電する耐電圧試験(屈曲浸水耐電圧試験)で絶縁破壊しないものを合格とする。

IEEE Std. 323-'74の付表には付表1.1に示す沸騰水型原子炉(BWR)、加圧水型原子炉(PWR)の試験条件が示され、またこれら二軽水炉型原子炉に共用の温度形態図も示されている(付図1.3参照)。しかしながら、これらの条件は長時間にわたるため品質認定の試験としては長すぎるので、短時間で行なう促進試験が一般に採用されている。なお、付図1.4はBWR用ケーブルに適用されている国内の試験条件であり、付図1.5はPWR用ケーブルに適用されている米国の試験条件である。



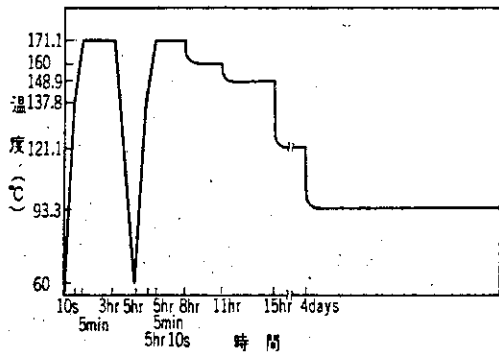
付図 1.1 IEEE Std 383 型式試験のフローチャート



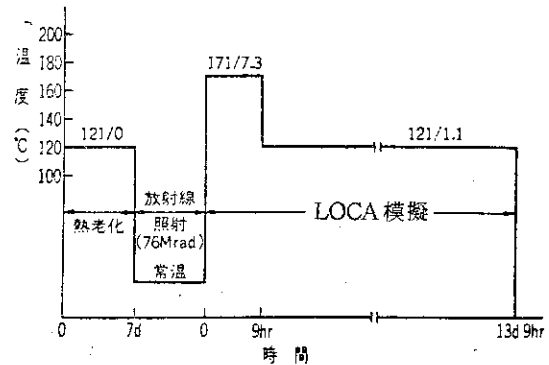
付図 1.2 垂直トレイ燃焼試験装置 (概念図)

付表 1.1 BWR, PWR 試験条件

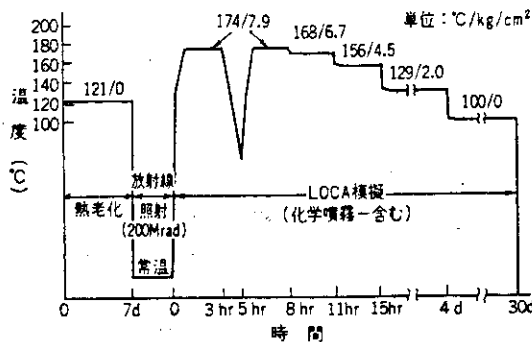
BWR (沸騰水型原子炉)			PWR (加圧水型原子炉)		
a. 放射線被曝量	26Mrad		a. 放射線被曝量	150Mrad	
b. 蒸気噴霧			b. 蒸気噴霧		
時間	温度	圧力	時間	温度	圧力
0~20秒	57.2~137.8°C	0~4.4kg/cm ²	0~10秒	48.9~148.9°C	0~4.9kg/cm ²
20秒~5分間	137.8~171.1°C	4.4kg/cm ²	10秒~10時間	148.9°C	4.9kg/cm ²
5分間~3時間	171.1°C	2.8kg/cm ²	10時間~4日間	98.9°C	2.8kg/cm ²
3時間~6時間	160.0°C	2.8kg/cm ²	4日間~1年間	75.0°C	0.4kg/cm ²
6時間~4日間	121.1°C	1.8kg/cm ²			
4日間~100日間	93.3°C	0.7kg/cm ²			
c. 水噴霧	試験機の水平面投影面積に対して0.61 ml/min·cm ² の速度で垂直下方に連続的に脱イオン水を噴霧する。		c. 薬液噴霧	試験機の水平面投影面積に対して0.61 ml/min·cm ² の速度で垂直下方に連続的に初めの24時間次の組成の溶液を噴霧する。 0.28モル H ₃ BO ₃ (3000ppmホウ素) 0.064モル Na ₂ S ₂ O ₃ NaOHを加え25°CでPH10.5にする	



付図 1.3 PWR/BWR 共用温度形態図



付図 1.4 BWR 用模擬 LOCA 試験条件の例 (単位: °C/kg/cm²)



付図 1.5 PWR 用模擬 LOCA 試験条件の例

付録 2. Con-BACNの分解性、濃縮性および 変位原性調査

Con-BACNは「化学物質審査規制法」に基づく新規物質に該当する。このため実用化に際しては所定の安全性調査を行ない、届出により登録しなければならない。重要な調査事項としては上記「化審法」による分解性と濃縮性に関する試験および「労働安全衛生法」に基づく変異原性試験である。

分解性および濃縮性の試験は体内蓄積による中毒症を防止するためのもので、付図 2.1 のように生物分解性をもつか、分解性がない場合は濃縮性でないことが要求されている。一方、変異原性については化学物質による職業ガンの防止を目的としており、変異原性のないことが望まれる。なお、ここにまとめた結果はいずれも予備試験によるものであり、届出および登録には法令による標準試験の結果を添える必要がある。

(1) Con-BACNの分解性および濃縮性調査結果

分解性、濃縮性試験と並行して急性毒性試験も行なった。それぞれの試験法は以下の通りである。

分解性試験（予備検討）

試験方法及び条件

環保業第 5 号 薬 発 第 615 号 49 基局第 392 号	}	微生物等による化学物質の分解度試験に準拠
---	---	----------------------

(a) 生分解試験条件

- (1) 微生物源：標準活性汚泥 30 ppm
- (2) 供試物質濃度：100 ppm
- (3) 試験期間：14 日間

(b) 試験装置

閉鎖系酸素消費量測定装置 標準型

濃縮性試験

分散法

供試物質に対して20倍量の硬化ヒマシ油（HCO-20）を用いて、分散液を調製した。

試験方法及び条件

設定濃度を 1 ppm とし、流水状態で試験を行い、供試物質が魚体内に濃縮される度合を調べた。

検出法

装 置	液体クロマトグラフ
カ ラ ム	Shodex A 801
溶 離 液	クロロホルム
検 出 器	UV 360 nm

急性毒性試験 (TLm試験)

試験方法及び条件

昭和40年11月25日農政B第2735号に準ず

供試生物：当会にて増殖したヒメダカ

10尾 { 平均体長 0.27 g
平均全長 0.3 cm

25℃で3週間順化

(塩化第二水銀で合格したコロニーの魚)

試験容器：ガラス製円型水槽 (内径 295 mm, 深さ 150 mm)

水 量：4 ℓ

試験温度：25 ± 1℃

照明時間：12時間/日

希 釈 水：十分曝気した井水

供試薬液：濃縮性試験と同じ分散液

試験終了時の DO：6.3

pH：7.7

(なお DO 低下のため、24時間後に換水を行った。)

試験結果は付表 2.1 の通りである。分解性試験から、Con-BACN の微生物による生分解性は少ないことが認められたので、さらに濃縮性試験を行なった。魚体内への濃縮度は 100 倍以下と判定され、濃縮性は低いことがわかった。また、48時間の急性毒性試験では TLm 値が 500 ppm (w/vol) 以上であった。この結果から Con-BACN は急性毒性の面でも安全性が高いことが示唆された。

(2) Con-BACN の変異原性調査結果

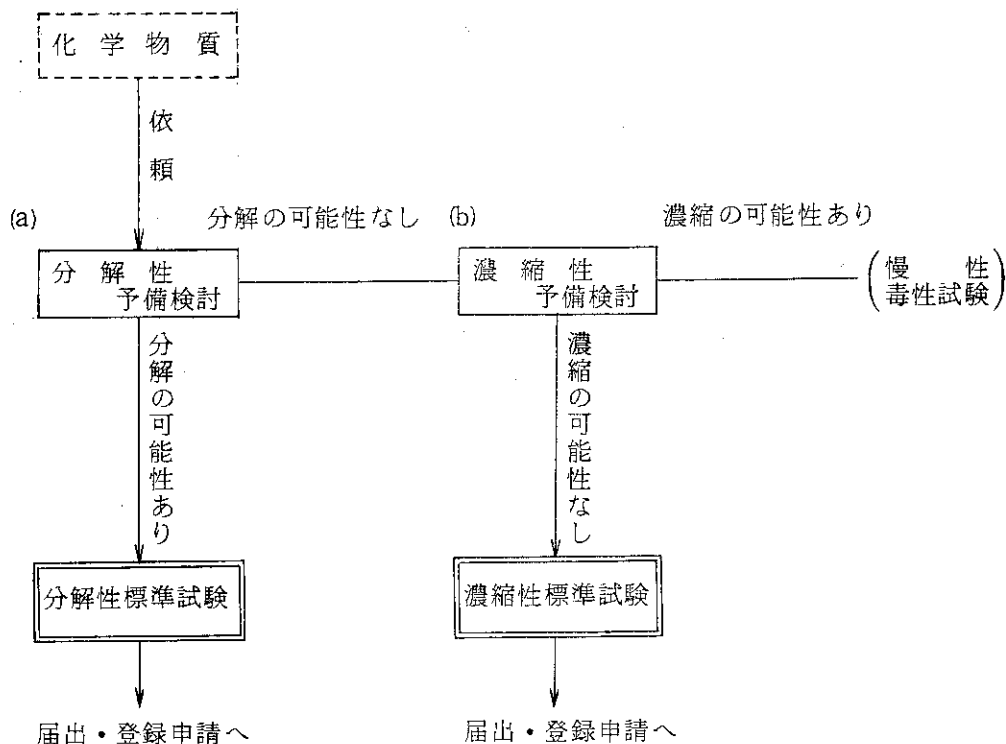
微生物を用いる変異原性試験はガン原性の疑いのある化学物質のスクリーニングの方法として用いられ、栄養要求性のサルモネラ菌を用いて点突然変異を調べる方法である。

試験方法は以下の通りである。まず、変異原物質に対する感受性の高い菌株として、塩基対置換型のサルモネラ菌 TA 100 及び大腸菌 WP 2 uvr A, さらにフレイムシフト型のサルモネラ菌 TA 98 を用いた。この菌株を入れたプレートに Con-BACN を溶解させた P-ジオキサン液を加え、48時間、37℃に保った後、復帰突然変異を起こしたコロニー数を計測した。また、哺乳動物の持っている代謝活性化系として、S-9mix を加えたものについても同様の試験を行なった。Con-BACN の濃度は 10 μg / プレートから 5000 μg / プレートまで変えた (付表 2.3 参照)。

結果を付表 2.3, 付図 2.2 および 2.3 に示した。通常、試験結果の評価は、復帰突然変異株のコロニー数ガテストした化合物の濃度に依存して上昇し、溶媒対照値の 2 倍以上に増加した場合に陽性と判定する。上記の表および図から、Con-BACN の濃度が増してもコロニー数は溶媒対照系とほとんど変わらない。一方、AF-2, 2AA などの陽性対照物質 (発ガン性物質) 系では同一条件で、ごく微量の濃度でコロニー数が溶媒対照系にくらべ顕著に増加している。以上の結果から、Con-BACN はこの試験条件下で使用したいずれの菌株に対しても変異原性を

もたないと結論された。

なお、変異原性試験に使用する溶媒は通常、水またはジメチルスルホキシド(DMSO)を使用するが、Con-BACNはこれに難溶性であった。このため、P-ジオキサンを用いた。P-ジオキサンは200 μ lまでの使用は菌の生育およびS-9 mixへの悪影響が少ないとされている〔D. Maron, J. Katzenellenbogen and B. N. Ames ; Mutation Res., **88**, 343~350 (1981)〕。本試験ではP-ジオキサンの影響を出来るだけ少なくするために、検体溶液量を0.05 mlとした。代謝活性化法による陽性対照試験では、P-ジオキサンの使用はDMSOの場合に比べて多少復帰変異コロニー数の減少を示したが、本試験結果にはほとんど影響がなかったと考える。



付図 2.1 化学物質審査規制法に基づく安全性調査試験のフローシート（新規物質）

付表 2.1 新規化学物質（Con-BACN）の安全性調査試験結果

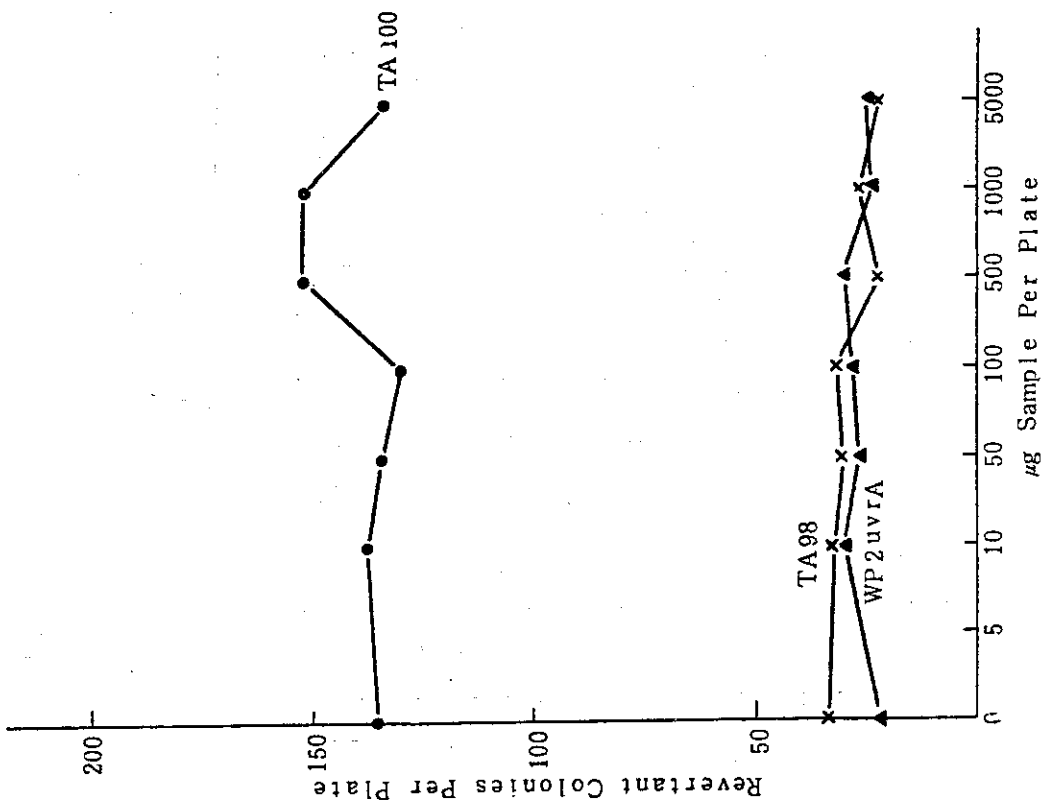
試験内容	試験結果
分解性試験	酸素消費量の上昇は認められなかったため、分解の可能性は少ないと考えられる。
濃縮性試験	魚体内への濃縮程度 100 倍以下
急性毒性試験 (TLm 試験)	48 時間の TLm 値, 500 ppm (w/v) 以上 ; 外観観察では魚体に変形 (脊椎湾曲, 眼球突出, その他) 体表の変化 (出血, 赤班など) 等異常は認められなかった。

付表 2.2 変位原性試験の条件

		プレート法	
組成	試験に用いる菌株懸濁液	0.1 ml	
	検体溶液	0.05 ml	
	Na-リン酸 緩衝液	0.5 ml	
	S 9 Mix (代謝活性化法の場合)	0.5 ml	
	軟寒天溶液	2 ml	
	その他 ()	-	
プレインキュベーション	温度	-	
	時間	-	
インキュベーション	温度	37 °C	
	時間	48 時間	

付表 2.3 Con-BACNの変位原性試験結果

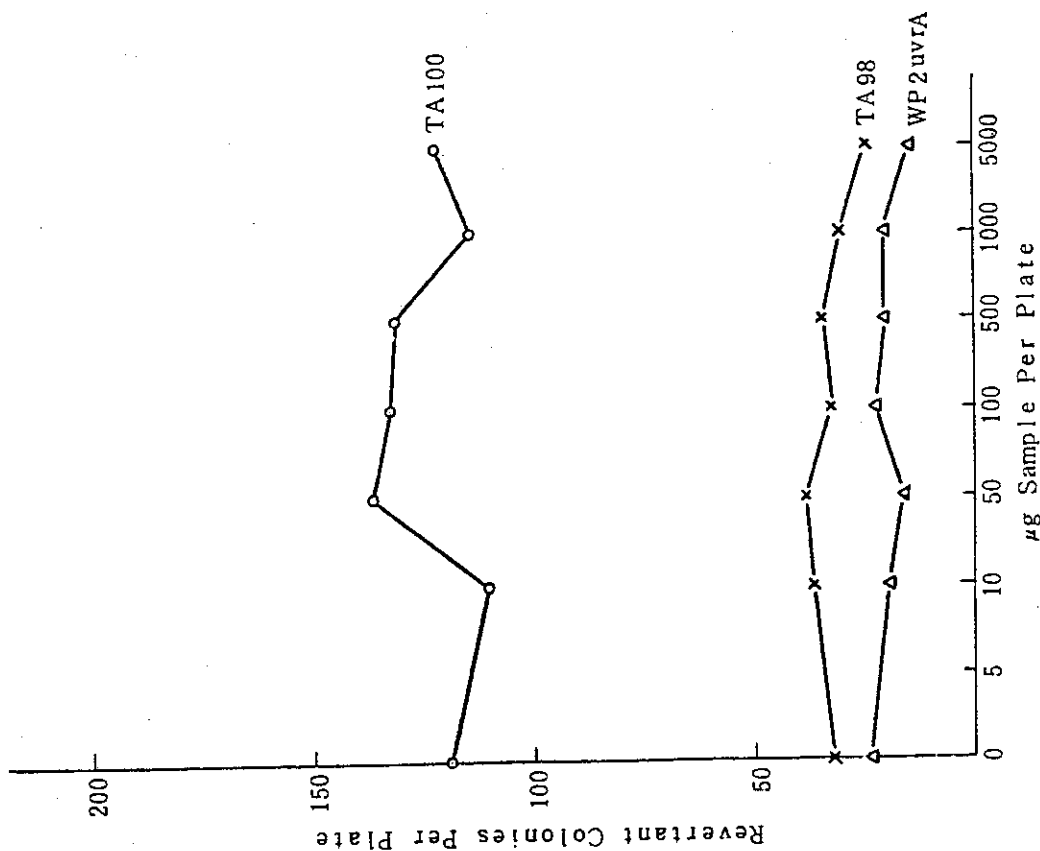
検体濃度 [µg/plate]	S9 Mixの有無	復帰変異 コロニー数/プレート					
		塩基対置換型				フレームシフト型	
		TA100		WP2 uvr A		TA98	
		-	+	-	+	-	+
*1 溶媒対照		114 124 (119)	134 136 (135)	25 23 (24)	22 23 (22)	35 30 (32)	40 26 (33)
10		127 92 (110)	133 142 (138)	23 15 (19)	32 27 (30)	26 46 (36)	28 35 (32)
50		132 139 (136)	121 146 (134)	12 19 (16)	29 24 (26)	35 41 (38)	34 26 (30)
100		141 123 (132)	138 122 (130)	22 23 (22)	32 25 (28)	31 32 (32)	28 34 (31)
500		134 128 (131)	130 175 (152)	20 21 (20)	33 27 (30)	29 40 (34)	16 29 (22)
1000		131 96 (114)	148 156 (152)	20 21 (20)	20 29 (24)	31 30 (30)	19 34 (26)
5000		120 123 (122)	134 135 (134)	14 14 (14)	18 30 (24)	17 31 (24)	23 22 (22)
陽性対照	名称	AF-2	2AA	AF-2	2AA	AF-2	2AA
	濃度 [µg/plate]	0.01	0.5	0.04	80	0.1	0.5
	コロニー数/plate	428 442 (435)	347 356 (352)	254 248 (251)	731 870 (800)	348 340 (344)	213 225 (219)



付図 2.3 プレート法 (代謝活性化法による場合)

の量-反応曲線

図中に示される菌株の記号は付図 2.2 に同じ。



付図 2.2 プレート法 (代謝活性化法によらない場合)

の量-反応曲線