

JAERI-M

83-072

放射線照射したゴム材料の沸騰スプレイ
液中における膨潤挙動

1983年5月

八木 敏明・日馬 康雄・伊藤 政幸・岡田 漱平
吉川 正人・吉田 健三

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊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, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

放射線照射したゴム材料の沸騰スプレイ液中における膨潤挙動

日本原子力研究所高崎研究所開発部

八木 敏明・日馬 康雄・伊藤 政幸

岡田 漱平・吉川 正人・吉田 健三

(1983年4月14日受理)

ゴム材料を、LOCA模擬環境にさらすと著しく吸水膨潤し、それが原因となって機械的性質、電氣的性質が低下することがある。この現象には、放射線、熱、スプレイ液組成、ゴムの種類、配合など、種々の因子が関係している。本報は、配合組成のわかった各種のゴム材料を沸騰しているスプレイ液（水または薬液）に浸漬した際の、吸水膨潤率を測定し、あらかじめゴム材料に与えておいた放射線劣化および熱劣化との関係を明らかにしようとしたものである。放射線照射中の架橋度の変化の目安として、ゲル分率と溶剤による膨潤についても測定した。

試験した8種類のゴム材料は、放射線量が増すと、大きな膨潤を示すようになる。また、薬液中に比べ、沸騰水中の膨潤は約2倍大きい。ネオプレンとハイパロンのあるものは、膨潤率が最高になる線量が存在し、それ以上照射すると逆に膨潤率は減少する。真空中で照射をした試料の膨潤は著しく低くなり、酸化劣化反応が膨潤現象に密接に関連していることがうかがえる。

Swelling Behavior of γ -ray Irradiated Elastomers
in Boiling Spray Solution

Toshiaki YAGI, Yasuo KUSAMA, Masayuki ITO, Sohei OKADA,
Masahito YOSHIKAWA and Kenzo YOSHIDA

Department of Development,
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received April 14, 1983)

Elastomers swelled significantly by water sorption during a simulated LOCA test, and this phenomenon could cause the deterioration of their mechanical and electrical properties. Many factors like as radiation, heat, the composition of spray solution, types of elastomers and their formulation, related to the phenomenon.

A relationship between swelling properties of the formulation-known various elastomers and the pre-aging conditions such as radiation dose and thermal aging period was studied by measuring their swelling behaviors in boiling spray solution (water and chemical solution). All eight elastomers tested showed remarkable swelling with an increase of radiation dose when they irradiated in air. A swelling in boiling water was about twice of in chemical solution. Some types of Neoprene and Hypalons had an optimum swelling dose where they showed the maxima. Over this dose, the swelling ratio decreased with dose. When irradiated under vacuum, its swelling ratio became significantly lower than that of exposed in air. This attributed the swelling phenomena closely related to radiation oxidation degradation.

Keywords; Elastomer, Chemical Spray, Water Sorption, Swelling,
Radiation Degradation, Thermal Aging, Oxidative Degradation
Irradiation Effects, γ -ray

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	1
2.1 試 料	1
2.2 実験方法	3
(1) 照射方法	3
(2) 沸騰水による吸水膨潤率の測定方法	3
(3) 溶媒中での膨潤率の測定方法	3
(4) ゲル分率の測定方法	3
(5) 熱劣化方法	3
3. 結果及び考察	4
3.1 膨潤に及ぼす照射の影響	4
3.1.1 沸騰水中における膨潤	4
3.1.2 薬液中の膨潤	13
3.1.3 膨潤に及ぼす照射雰囲気の影響	16
3.1.4 ゲル分率	20
3.1.5 溶剤による膨潤	23
3.2 膨潤に及ぼす熱処理の効果	26
3.2.1 各種ゴムの膨潤曲線に及ぼす熱劣化の効果	26
3.2.2 膨潤率と加熱時間の関係	32
4. まとめ	34
参考文献	35

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Samples	1
2.2 Experimental Method	3
(1) Irradiation	3
(2) Measurement of swelling ratio in boiling water	3
(3) Measurement of swelling ratio in solvent	3
(4) Measurement of gel fraction	3
(5) Procedure of thermal aging	3
3. Results and Discussions	4
3.1 Effect of irradiation on swelling	4
3.1.1 Swelling behavior in boiling water	4
3.1.2 Swelling behavior in chemical solution	13
3.1.3 Effect of irradiation atmosphere on swelling	16
3.1.4 Gel fraction and dose	20
3.1.5 Swelling by solvent	23
3.2 Effect of thermal aging on swelling	26
3.2.1 Effect of thermal aging on swelling behaviors of various elastomers	26
3.2.2 Relationship between swelling ratio and aging time	32
4. Conclusion	34
References	35

1. 緒 言

原子炉施設には、計測、制御、動力用など多くの電線ケーブル類が敷設されている。それらは原子炉の安全な運転のために必要な動力や情報の伝達に使用されており、通常運転時はもちろん、事故時においてその役割は一層重要である。これらのケーブル類には、被覆材料、絶縁材料等に多量のゴム材料が使用されており、放射線、熱、スプレイ等からなる厳しい環境にそれら材料がさらされたときの挙動が、ケーブル類の機能を左右する。

これらの点を研究するため、LOCA時の原子炉格納容器内の状態を模擬した環境をケーブル類に与えるために製作された原子炉用電線材料試験装置^{1)~3)}(SEAMATE-II)を用いて、各種のゴム材料にIEEE Std 323-1974⁴⁾に準拠したLOCA 模擬環境を与えたところ、著しく吸水して膨潤することが明らかになった⁵⁾。絶縁材料の吸水膨潤は、絶縁抵抗の低下の原因となり⁶⁾、原子炉用ケーブルのLOCA時の健全性の確保のためには、好ましくない現象である。そこで、吸水膨潤現象を明らかにするため詳細な実験を配合組成の明らかなゴム材料を用いて行った。

LOCA環境中で、ゴム材料は高温水蒸気とスプレイにさらされて膨潤するのであるが、実験が難かしいため、今回の実験では、沸騰水および沸騰薬液中にゴム材料を浸漬して膨潤させた。LOCA環境とは異なるが、近年スリーマイル島2号炉の事故では、長期にわたって格納容器床上に浸水が続き、ケーブル等が水びたしになっていることなどもあり⁷⁾、今回のデータは、原子力発電所用ケーブルの健全性の向上に有益なものである。

元来、ゴムは防水用資材として利用されることが多かったため、水を吸わないというイメージが強い。しかし、自然老化や加熱老化したゴムは水中に長期間浸漬されると吸水することは知られている⁸⁾。一方、放射線劣化したゴムの吸水性については、LOCA時の健全性が議論され始めるまでは、研究課題には上らなかった。我々は、この吸水膨潤現象が、LOCA時のケーブルの健全性に及ぼす重要性に注目し研究を進めている。また、米国Sandia 研究所においても吸水現象の重要性を認識し、研究が開始されており⁹⁾、今後この方面の研究の進展が予想される。

2. 実 験

2.1 試 料

典型的なゴムの配合によって試作した試料を用いた。配合組成をTable 1に示す。大きさは40×40 cm、厚さ約0.5 mmである。クロロスルホン化ポリエチレン(ハイパロン)2種類(記号HP-1, HP-2)、クロロプレン(ネオプレン)2種類(記号CR-1, CR-2)、エチレンプロピレンジエンゴム3種類(記号EPT-1, EPT-2, EPT-3)、エチレンプロピレンゴム

1. 緒 言

原子炉施設には、計測、制御、動力用など多くの電線ケーブル類が敷設されている。それらは原子炉の安全な運転のために必要な動力や情報の伝達に使用されており、通常運転時はもちろん、事故時においてその役割は一層重要である。これらのケーブル類には、被覆材料、絶縁材料等に多量のゴム材料が使用されており、放射線、熱、スプレイ等からなる厳しい環境にそれら材料がさらされたときの挙動が、ケーブル類の機能を左右する。

これらの点を研究するため、LOCA時の原子炉格納容器内の状態を模擬した環境をケーブル類に与えるために製作された原子炉用電線材料試験装置^{1)~3)}(SEAMATE-II)を用いて、各種のゴム材料にIEEE Std 323-1974⁴⁾に準拠したLOCA模擬環境を与えたところ、著しく吸水して膨潤することが明らかになった⁵⁾。絶縁材料の吸水膨潤は、絶縁抵抗の低下の原因となり⁶⁾、原子炉用ケーブルのLOCA時の健全性の確保のためには、好ましくない現象である。そこで、吸水膨潤現象を明らかにするため詳細な実験を配合組成の明らかなゴム材料を用いて行った。

LOCA環境中で、ゴム材料は高温水蒸気とスプレイにさらされて膨潤するのであるが、実験が難かしいため、今回の実験では、沸騰水および沸騰薬液中にゴム材料を浸漬して膨潤させた。LOCA環境とは異なるが、近年スリーマイル島2号炉の事故では、長期にわたって格納容器床上に浸水が続き、ケーブル等が水びたしになっていることなどもあり⁷⁾、今回のデータは、原子力発電所用ケーブルの健全性の向上に有益なものである。

元来、ゴムは防水用資材として利用されることが多かったため、水を吸わないというイメージが強い。しかし、自然老化や加熱老化したゴムは水中に長期間浸漬されると吸水することは知られている⁸⁾。一方、放射線劣化したゴムの吸水性については、LOCA時の健全性が議論され始めるまでは、研究課題には上らなかった。我々は、この吸水膨潤現象が、LOCA時のケーブルの健全性に及ぼす重要性に注目し研究を進めている。また、米国Sandia研究所においても吸水現象の重要性を認識し、研究が開始されており⁹⁾、今後この方面の研究の進展が予想される。

2. 実 験

2.1 試 料

典型的なゴムの配合によって試作した試料を用いた。配合組成をTable 1に示す。大きさは40×40 cm、厚さ約0.5 mmである。クロロスルホン化ポリエチレン(ハイパロン)2種類(記号HP-1, HP-2)、クロロプレン(ネオプレン)2種類(記号CR-1, CR-2)、エチレンプロピレンジエンゴム3種類(記号EPT-1, EPT-2, EPT-3)、エチレンプロピレンゴム

Table 1 Rubber Formulation used in Experiments

Hypalon (HP-1)		Hypalon (HP-2)		Chloroprene (CR-1)		Chloroprene (CR-2)	
Constituents	Amount (PHR)	Constituents	Amount (PHR)	Constituents	Amount (PHR)	Constituents	Amount (PHR)
Hypalon 40 (du Pont)	100	Hypalon 40 (du Pont)	100	Skyprene B-10	100	Neoprene W	100
Litharge	40	Litharge	40	Litharge	10	Litharge	5
Tetra methyl thiuram disulfide	1.5	Dibenzothiazyl disulfide	1	Dicumyl Peroxide	0.7	Zinc Oxide	10
2-Benzothiazolyl disulfide	0.5	Dipentamethylene thiuram-tetra sulfide	1	Nickel dibutyl dithiocarbamate	2	Aranox (Uniroyal Chem.)	1
Nickel dibutyl dithiocarbamate	2	N,N'-m-phenylene dimaleimide	1	Hard Clay	20	Octamine (Uniroyal Chem.)	4
Hard Clay	20	Nickel dibutyl dithiocarbamate	3	Ultrafine Magnesium Silica	20	Nocrac DP (Ohuchi Shinko)	2
Ultrafine Magnesium Silica	20	Whitetex Clay	40	Carbon Black (SRF)	20	Nocrac PA (Ohuchi Shinko)	1
Carbon Black (SRF)	10	Carbon Black (FEF)	5	Stearic Acid	0.5	Carbon Black (FEF)	20
Process Oil AH-10	5	Carbon Black (MT)	22	Aromatic Oil	10	Carbon Black (MT)	20
		Aromatic Oil	15			Repeeed Oil	10
		Kenflex A	20			Accelerator EU	0.75
		Parraffine (140°F)	6				

Ethylene-Propylene-Diene Rubber (EPT-1)		Ethylene-Propylene-Diene Rubber (EPT-2)		Ethylene-Propylene-Diene Rubber (EPT-3)		Ethylene Propylene Rubber (EPR-1)	
Constituents	Amount (PHR)	Constituents	Amount (PHR)	Constituents	Amount (PHR)	Constituents	Amount (PHR)
Model 1070 (du Pont)	70	Model 1070 (du Pont)	100	Model 1070 (du Pont)	100	EP 07P (JSR)	100
EP11 (JSR)	30	Hypalon 40 (du Pont)	5	Tetra methyl thiuram disulfide	3	Dicumyl Peroxide	2.5
Triallyl isocyanurate	2	Sulfur	1.5	4,4'-Dithio dimorpholine	2	Triallyl isocyanurate	2
Dicumyl Peroxide	2.5	Zinc Oxide	10	Zinc dimethyl dithiocarbamate	2	Aromatic Oil	10
2-Mercapto benzimidazole	4	Stearic acid	1			Paraffinic Oil	5
Polymer of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline	1	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfamide	1.5	Zinc di-n-butyl-dithio carbamate	2	2,2'-Methylene bis (4-methyl-6-tert-butyl phenol)	1
Ultrafine Magnesium Silica	20	Tetra methyl thiuram disulfide	2	Sulfur	0.5	Dichloranplus (Hooker Chem. Co.)	30
Hard Clay	20	Nickel dibutyl dithiocarbamate	2	Zinc Oxide	5	Antimony Oxide	30
Carbon Black (SRF)	20	Hard Clay	20	Nickel dibutyl dithiocarbamate	2	Ultrafine Magnesium Silica	40
Process Oil AH-10	5	Ultrafine Magnesium Silica	20	Aromatic Oil	20	Zinc Oxide	5
Zinc Oxide	2	Carbon Black (SRF)	20	Carbon Black (FEF)	30		
		Process Oil AH-10	5				

1種類（EPR-1）の合計8種類を試作し実験に使用した。

2.2 実験方法

(1) 照射方法

日本原子力研究所高崎研究所のコバルト照射施設を用い、Co-60のガンマ線によって空気中室温で最高150Mradまで照射した。線量率は 1.5×10^5 rad/hである。

特に真空中で照射をする必要のあるときは、金属製密封容器中に試料を入れ、容器内を真空ポンプ（ロータリー式、真空度 10^{-3} Torr）で排気しながら、照射した。

(2) 沸騰水による吸水膨潤率の測定方法

試料ゴムシート約0.5gをステンレス金網製の袋の中に入れたものを、約800mlの水の入ったフラスコ中に入れ、加熱沸騰する。試料は所定時間毎に袋から取り出し、表面に付着した水分を拭きとったのち、秤量した。重量増加量より膨潤率を計算した。膨潤の時間変化を測定する場合には、最長約170時間加熱を続けた。放射線量の影響等を調べるときは、120時間沸騰水中で加熱したときの膨潤率を用いた。

薬液中の膨潤率を測定する場合には、IEEE-323-1974⁴⁾の付録中に示されている組成の薬液（600mlの水に対し、ほう酸17.3g、チオ硫酸ナトリウム15.9g、水酸化ナトリウム13gを加えて溶解し、水を加え総量を1ℓとする。さらに25℃でのpH値が10.5となるように水酸化ナトリウムを加えて調節する）中に、試料を入れたステンレスネットの袋を入れて煮沸した。

(3) 溶媒中での膨潤率の測定方法

ハイパロン、ネオプレンに対してはキシレンを、EPRゴム、EPTゴムに対してはトルエンを用いて、溶媒中での膨潤率を測定した。前と同様に、試料約0.5gをステンレスネット製の袋の中に入れ、溶媒中に室温で120時間放置したのち、重量増加より膨潤率を計算した。

(4) ゲル分率の測定方法

試料約0.7gを5mm×5mm程度の大きさに切断して、100メッシュのステンレスネット製の袋に入れ、トルエン又はキシレン中で48時間煮沸し、抽出した。溶媒は24時間ごとに新しいものに交換した。抽出後、試料を真空乾燥器に入れ、減圧状態で45℃で48時間乾燥した。ゲル分率は抽出前の重量と、抽出・乾燥後の重量の差より求めた。

(5) 熱劣化方法

現在、最も広く行われている事前熱劣化条件（121℃7日間）¹⁰⁾に準じて行った。

3. 結果及び考察

3.1 膨潤に及ぼす照射の影響

3.1.1 沸騰水中における膨潤

一定線量照射を行った試料について、沸騰水中の膨潤速度（膨潤率の時間変化）を測定した。Fig. 1にHP-1（ハイパロン）、Fig. 2にHP-2（ハイパロン）について、線量0～150Mradのときの膨潤量の変化を示す。縦軸には重量増加率をとった。HP-1の場合は45Mrad照射の試料が最もよく膨潤し、それ以上照射すると逆に膨潤量は減少する。HP-2では、膨潤量は線量とともに単調に増加する。膨潤は初期に急激に起り、24時間後から膨潤の増加は鈍り、120時間経過すると、その増加はわずかになる。そこで、線量等の影響を調べるときは、120時間を標準の膨潤時間とした。

膨潤のしやすさを表わす尺度としては、初期膨潤速度と、平衡膨潤率が考えられる。Fig. 3にハイパロンについて、初期膨潤速度と線量の関係を示す。初期速度としては、8時間迄の平均速度をとった。HP-1は、低線量で膨潤速度の増加が著しく、75Mrad照射時に最大（約2.2%/hr）になる。一方、HP-2は、始めはHP-1より速度は低いが、線量とともに単調に増加し、150Mrad照射時には、HP-1より膨潤速度が大きくなる。

つぎに、Fig. 4にハイパロンの水中平衡膨潤率と線量の関係を示す。初期膨潤速度と同様に、HP-2は線量の低い所では、HP-1より吸水膨潤しにくい、線量が増すと逆転し、HP-2の方が吸水量が多くなる。また、HP-1では約45Mradに膨潤のピークがあるが、HP-2は、150Mrad迄の範囲では膨潤率は線量とともに単調に増加する。これらの現象の原因の一つとして、HP-1は、HP-2に比べ、老化防止剤NBCの量が少いことが考えられる（HP-1は老化防止剤の配合は2部であるが、HP-2は3部と多いうえ、耐放射線性助剤である芳香族オイルが15部配合されその効果を強めている）。HP-1では、耐放射線性に劣るため、極性の分解生成物が低線量で蓄積し始めて水を吸いやすくなる。分解と同時に架橋も生じている（HP-1は線量とともに硬くなる）。これが高線量側では膨潤を押える働きをしている。この二つの作用が重なりあって最大値が現われるのであろう。HP-2では、耐放射線性がよいため二つの作用のバランスがくずれ（多分架橋が押えられるためと思われる）、単調増加の曲線になると推定される。

Fig. 5とFig. 6に、CR-1とCR-2（いずれもネオプレン）について測定した膨潤量の変化と線量の関係を示す。線量は、0～150Mradについて、それぞれ120時間迄、沸騰水中で膨潤させた。CR-2では、膨潤曲線は線量の順に並んでいるが、CR-1では、22Mradの曲線が一番高くなっている。この傾向は、Fig. 7に示す初期膨潤速度と線量の関係で更に明瞭に示される。CR-1は、低線量で急激に膨潤速度が増加し、45Mradで最大になる。一方CR-2は線量とともに単調に増加し、112MradでCR-1と並び、150Mradでは逆にCR-1よりも膨潤速度は大きくなる。また線量に対する試料の硬さの変化もCR-1とCR-2で異なる。

CR-1では50Mradを越えると80以上になるがCR-2では150Mrad以上照射しないと80にならず、放射線架橋しにくいことを示している。Fig. 8に平衡膨潤率と線量の関係を示す。膨潤速度の場合と同様な関係がみられる。ただ、CR-1の平衡膨潤率の最大は22Mradと、膨潤速度のときの45Mradにくらべて低い所に現われる。CR-1とCR-2では、ベースにしたネオプレンの種類が違うので原因については、はっきりしたことはいえない。しかし、CR-1では老化防止剤が、放射線下で安定性が比較的悪いNBCを2部使用しているのに対して、CR-2では、効果の高いノクラックを3部使用しているため、ハイパロンの場合と同様に、耐放射線性の差が、原因の一つと考えられる。

Fig. 9～Fig. 11に、EPT-1、EPT-2およびEPT-3（エチレンプロピレンジエンゴム）の膨潤量の変化と、線量の関係を示す。EPT-1は、75Mrad迄は膨潤量も低く、変化も小さいが、線量が150Mradになると急激に膨潤しやすくなる。EPT-2および3は、低線量照射時の膨潤が、EPT-1より大きくなる。

Fig. 12に、EPR-1（エチレンプロピレンゴム）の膨潤量の変化と、線量の関係を示す。EPT系と異なり、線量が増すと著しく膨潤する。また、112Mradに膨潤の極大値を示す。

これらの結果より、初期膨潤速度を計算し、線量との関係をFig. 13に示す。EPT系の3試料は非常によく似た傾向を示し、75Mradまでは膨潤速度は低く、あまり線量によって変化しないが、この値を越えると急に増加し始める。EPT-1は、2,3にくらべてやや増加が急である。EPR-1は、EPT系と異なって線量とともに急激に膨潤速度は増大し、112Mradで5%/hとEPT系の約5倍に迄増加したのち、150Mradでは逆に約3%/hに減少する。高線量での減少はポリマーの一部が水に溶解したためである。EPR-1は、EPTと異なりベースポリマー主鎖中に二重結合がないので、これをDCPで架橋したものの構造は、EPTにくらべてゆるくなっていると思われ、それがこの著しい違いをもたらしたと考えられる。また、EPR-1はEPT系と異なり、有機塩素化合物を多量に配合して難燃化してある。この化合物が放射線分解して吸水性を高めていることも原因の一つと考えられる。

Fig. 14に、平衡膨潤率と線量の関係を示す。その変化の傾向は、ほとんど初期膨潤速度の場合と同じで、EPT系とEPR-1できわだった対照を示している。

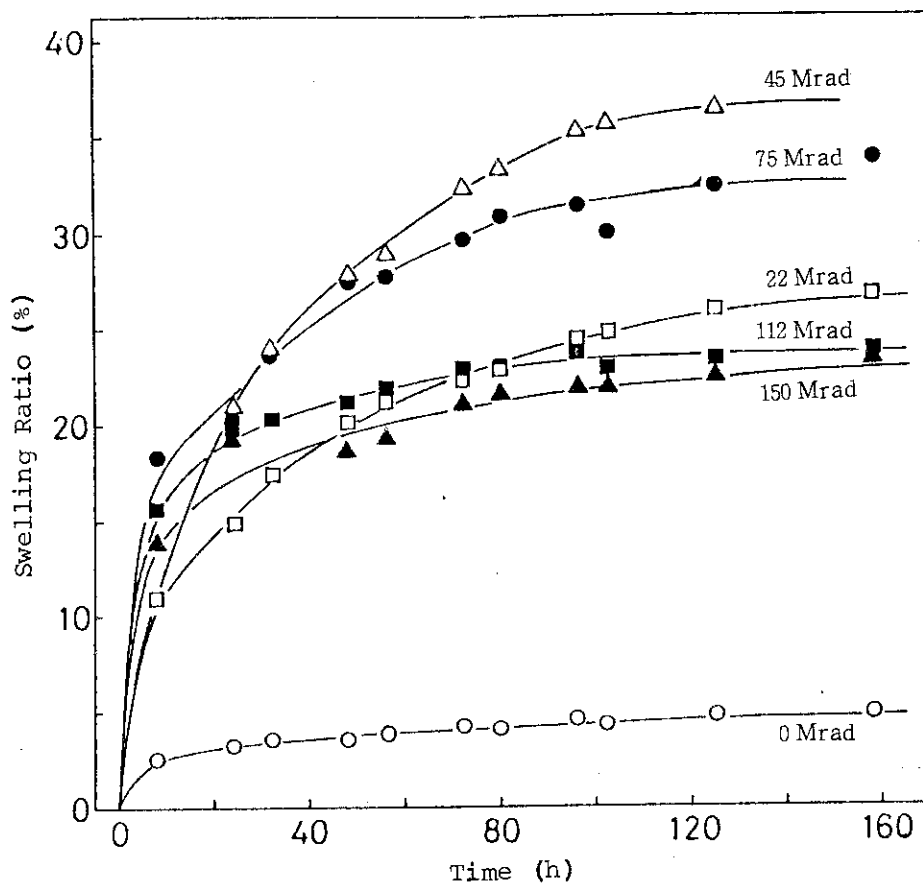


Fig. 1 Effect of Dose on Swelling Behavior of HP-1

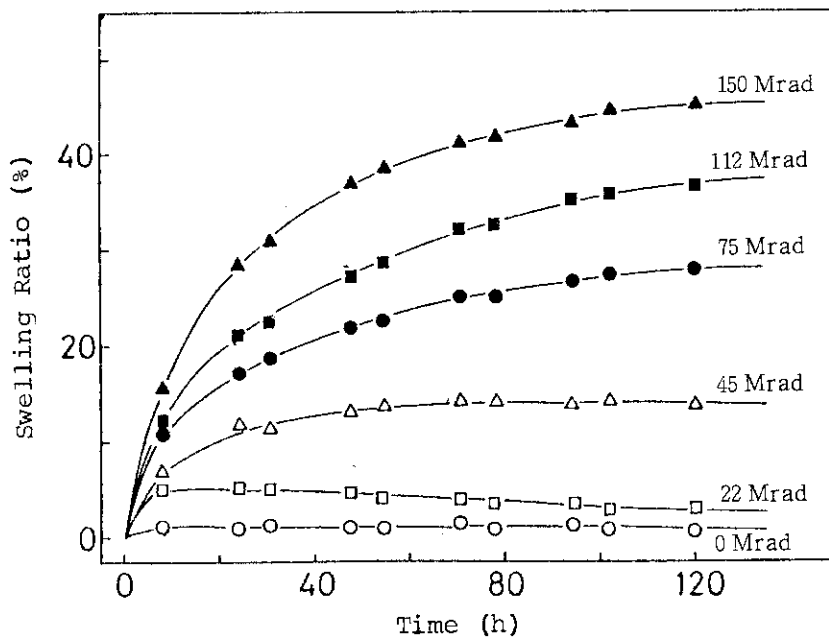


Fig. 2 Effect of Dose on Swelling Behavior of HP-2

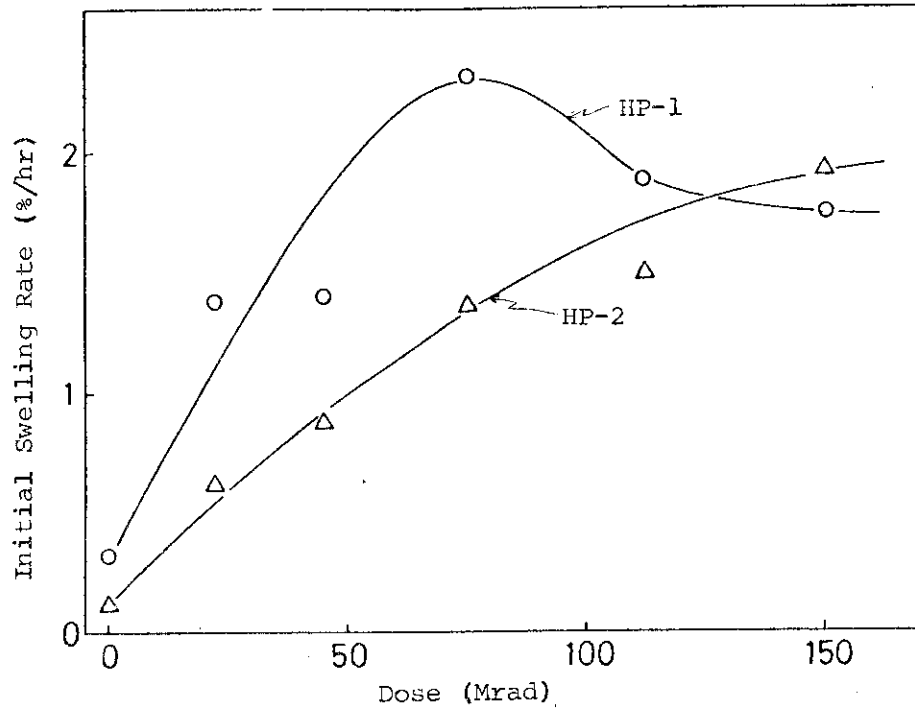


Fig. 3 Relationship between Initial Swelling Rate and Dose

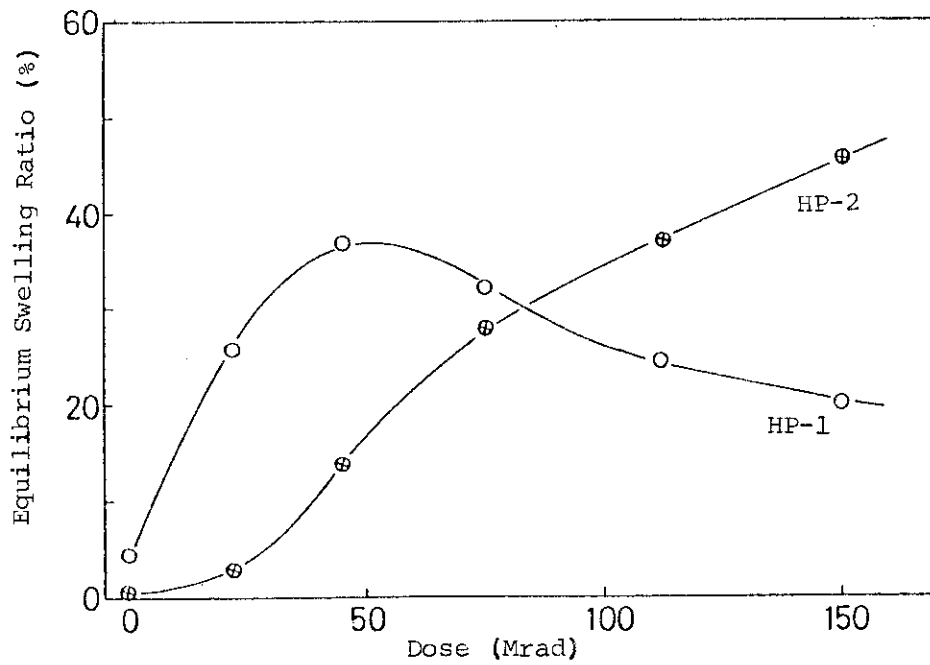


Fig. 4 Relationship between Equilibrium Swelling Ratio and Dose

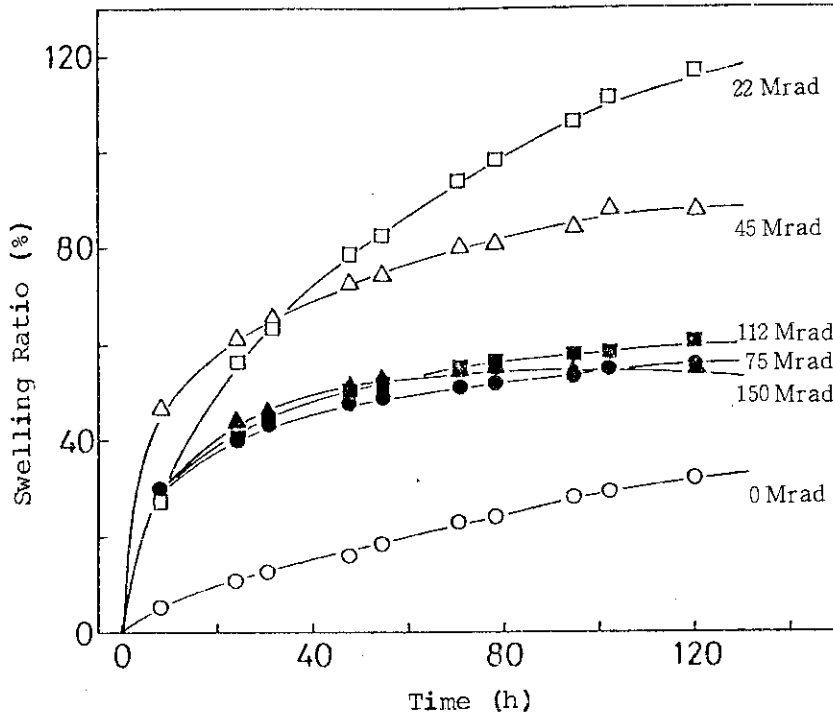


Fig. 5 Effect of Dose on Swelling Behavior of CR-1

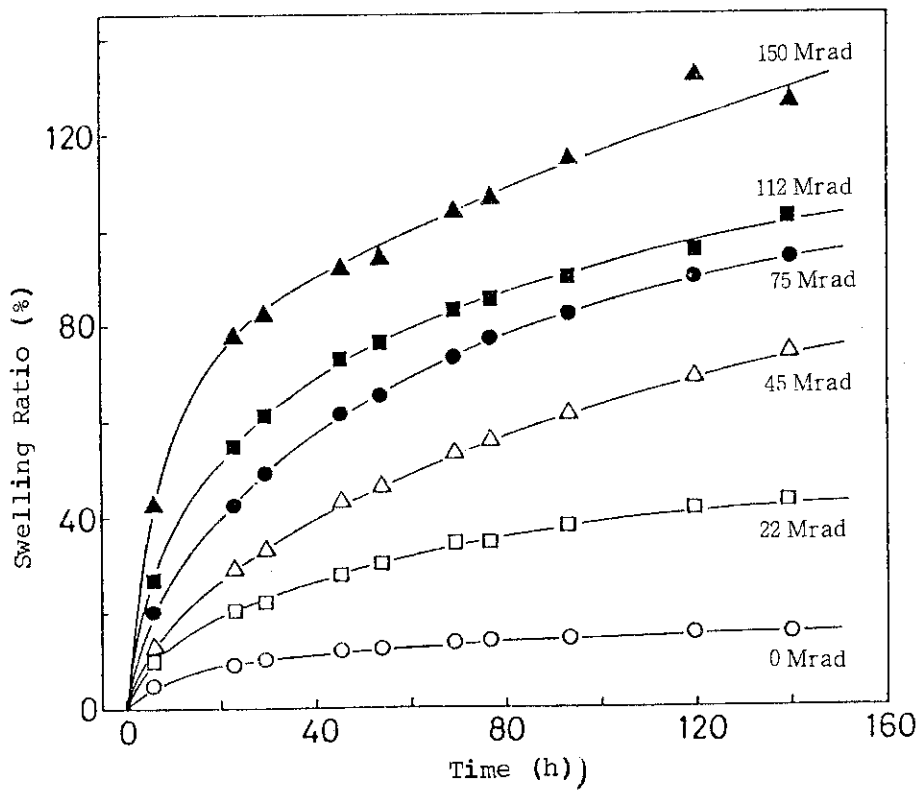


Fig. 6 Effect of Dose on Swelling Behavior of CR-2

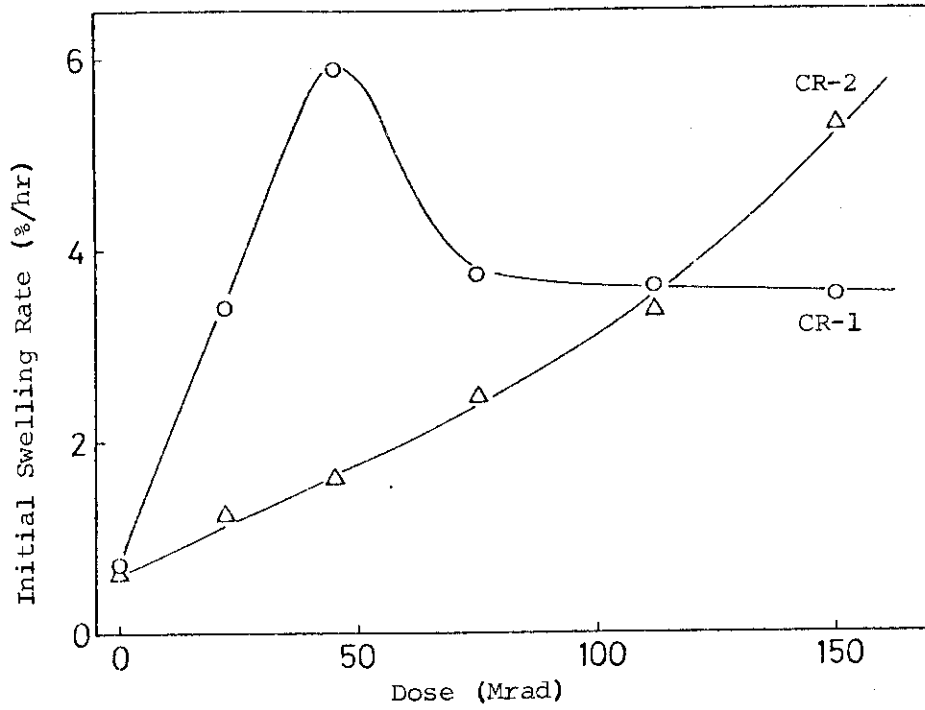


Fig. 7 Relationship between Initial Swelling Rate of Neoprene and Dose

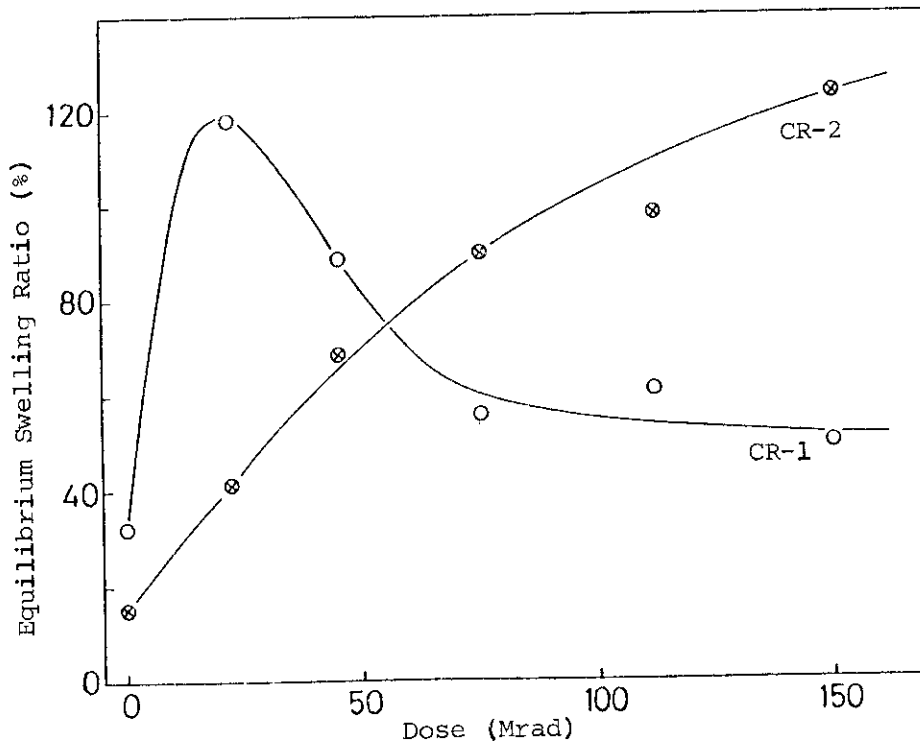


Fig. 8 Relationship between Equilibrium Swelling Ratio of Neoprene and Dose

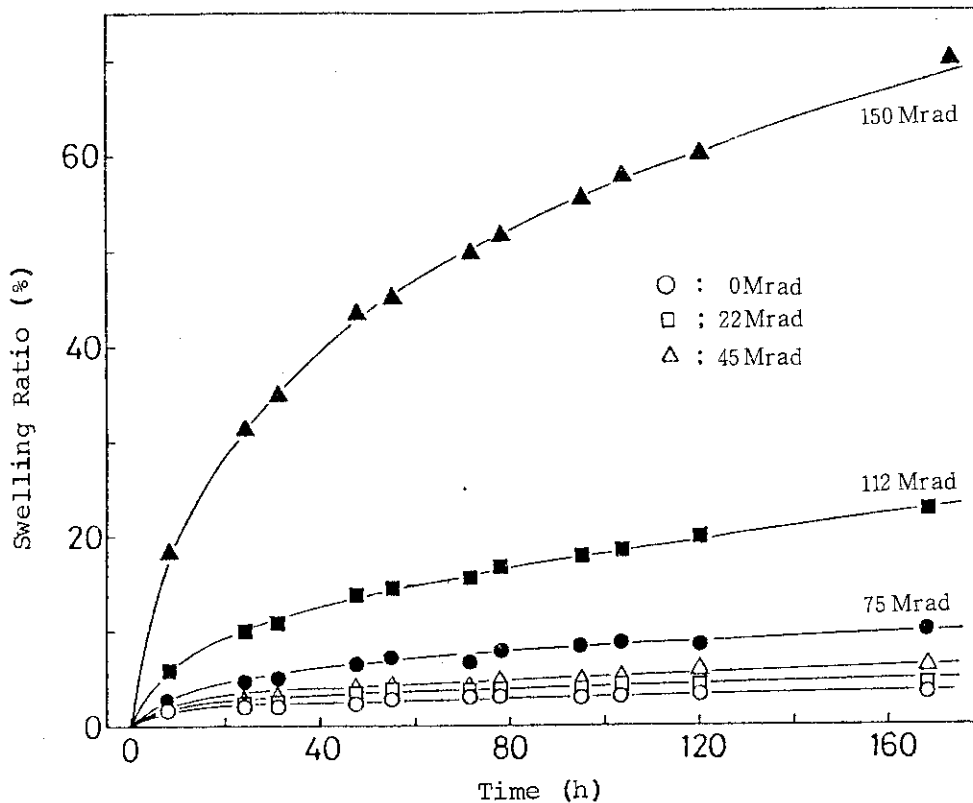


Fig. 9 Effect of Dose on Swelling Behavior of EPT-1

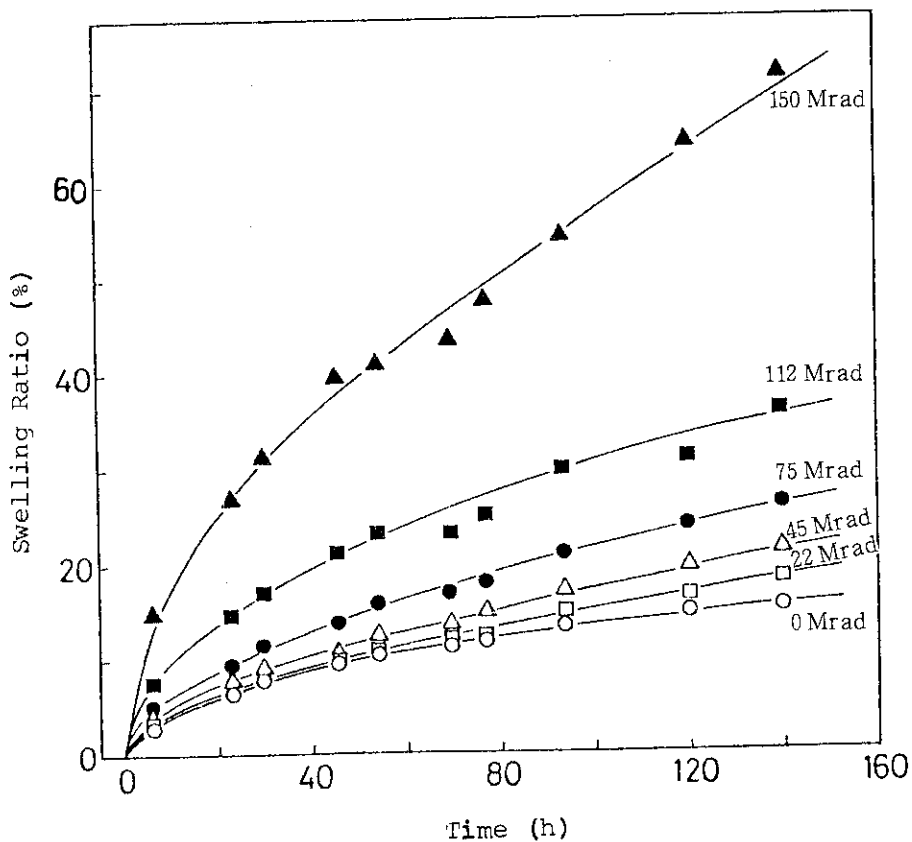


Fig. 10 Effect of Dose on Swelling Behavior of EPT-2

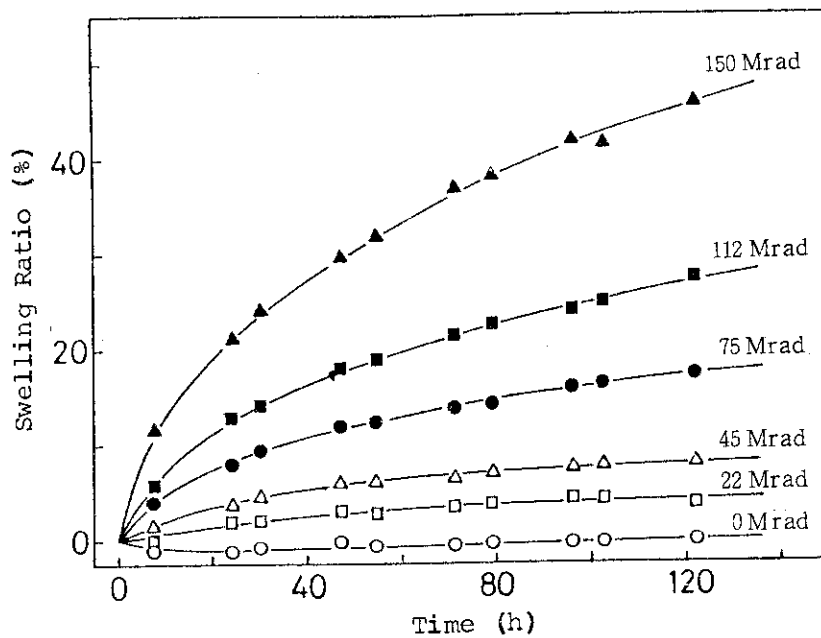


Fig. 11 Effect of Dose on Swelling Behavior of EPR-3

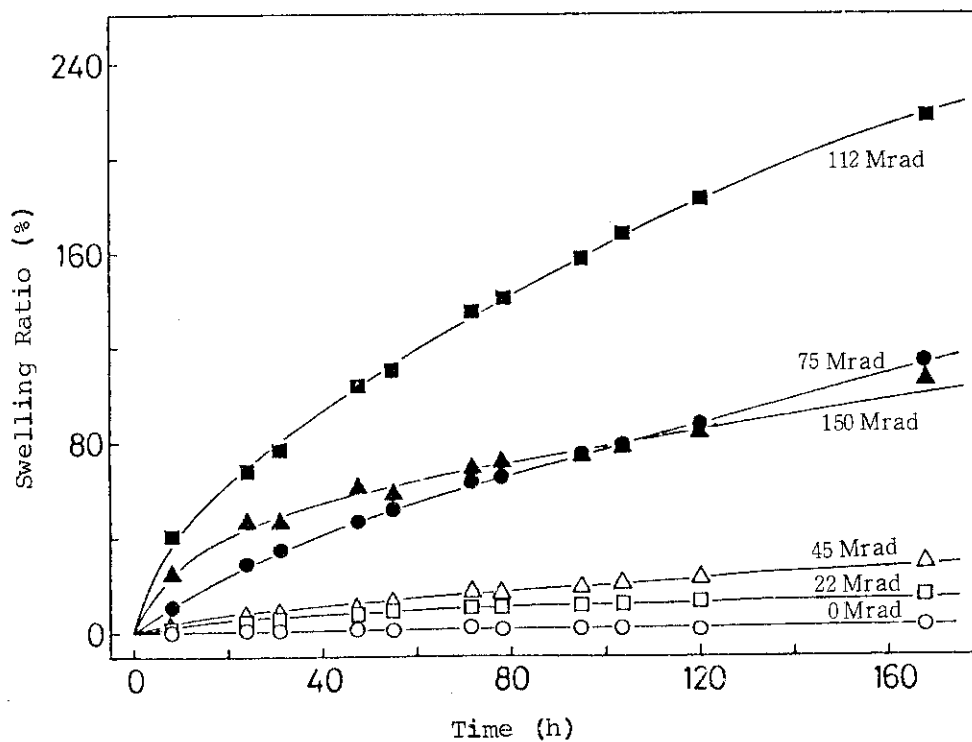


Fig. 12 Effect of Dose on Swelling Behavior of EPR-1

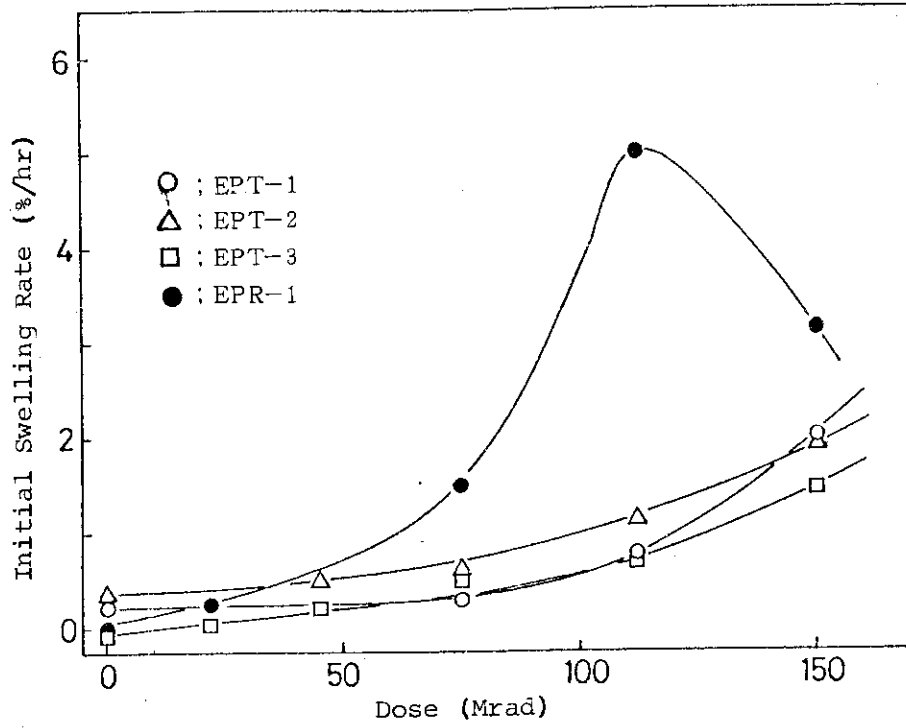


Fig. 13 Relationship between Initial Swelling Rate of EPT&EPR and Dose

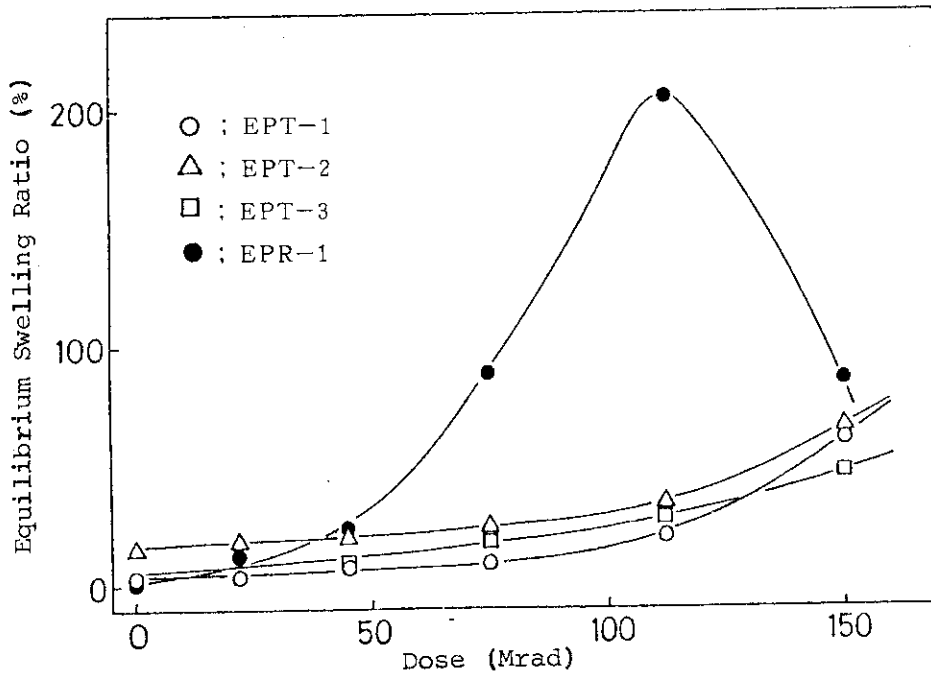


Fig. 14 Relationship between Equilibrium Swelling Ratio of EPT&EPR and Dose

3.1.2 薬液中の膨潤

一定量照射した試料について、沸騰しているケミカルスプレイ液中の膨潤率の変化を測定した。Fig. 15 に、ハイパロンについて測定したケミカルスプレイ液中の膨潤率の変化を、水中の場合と比較して示した。HP-1, HP-2 のいずれの膨潤率も沸騰水中に比べて大幅に低下した。HP-1 では、水中の場合に見られた線量 45 Mrad における膨潤のピークはほとんど認められなくなり、45 Mrad 以上では膨潤率はほぼ一定となった。ケミカルスプレイ液中における低下の割合は、HP-1 より HP-2 の方が大きく、150 Mrad では水中の約 1/3 に膨潤率が低下した。

Fig. 16 に、ネオプレンの薬液中の膨潤率の変化を示す。この場合も膨潤率は大巾に低下した。HP-1 と同様に、CR-1 は、水中膨潤のときにみられた線量 22 Mrad 附近の膨潤のピークは、薬液中では消滅し、45 Mrad 以上では膨潤率は約 30 % で一定になった。一方、CR-2 は、膨潤率は著しく低下はするものの、線量とともに増加する傾向は変らなかった。

Fig. 17 に、エチレンプロピレンジエンゴムの場合を示す。この場合にも、薬液中の膨潤は水中に比べ、著しく低かった。Fig. 18 にエチレンプロピレンゴムの場合を示す。水中では 112 Mrad の所に著しい膨潤ピーク（約 170 %）を示すが、薬液中ではピークはなくなり膨潤も押えられ、EPT系と同じ形の曲線になる。ただし、膨潤率そのものはEPT系よりかなり高い。

薬液中で膨潤が押えられる原因として浸透圧が考えられる。透過によってゴム中に入り込んだ水の中には、ゴム中の種々の可溶成分が溶解していると思われる。外部を囲む水溶液濃度が高ければ（薬液の場合）、少量の水がゴム中に入るだけで浸透圧はバランスする。しかし、周囲が水の場合は多量の水がゴム中に入っていかなければバランスしないと考えられる。

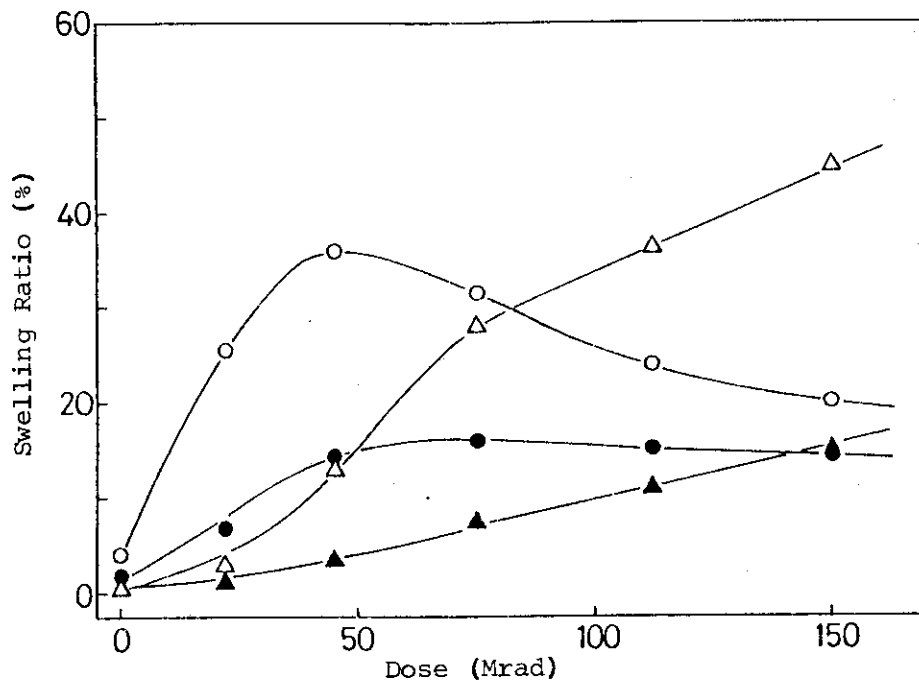


Fig. 15 Comparison of Swelling Behavior of Hypalon in Water and in Chemical Solution
 (○); HP-1, Water (●); HP-1, Chemical Solution
 (△); HP-2, Water (▲); HP-2, Chemical Solution

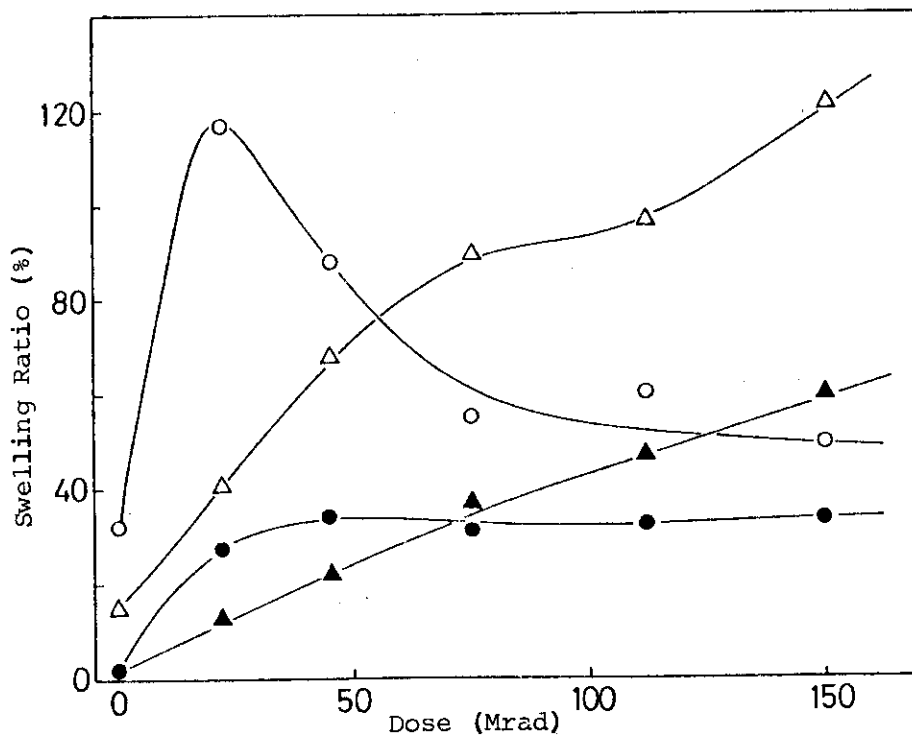


Fig. 16 Comparison of Swelling Behavior of Neoprene in Water and in Chemical Solution
 (○); CR-1, Water (●); CR-1, Chemical Solution
 (△); CR-2, Water (▲); CR-2, Chemical Solution

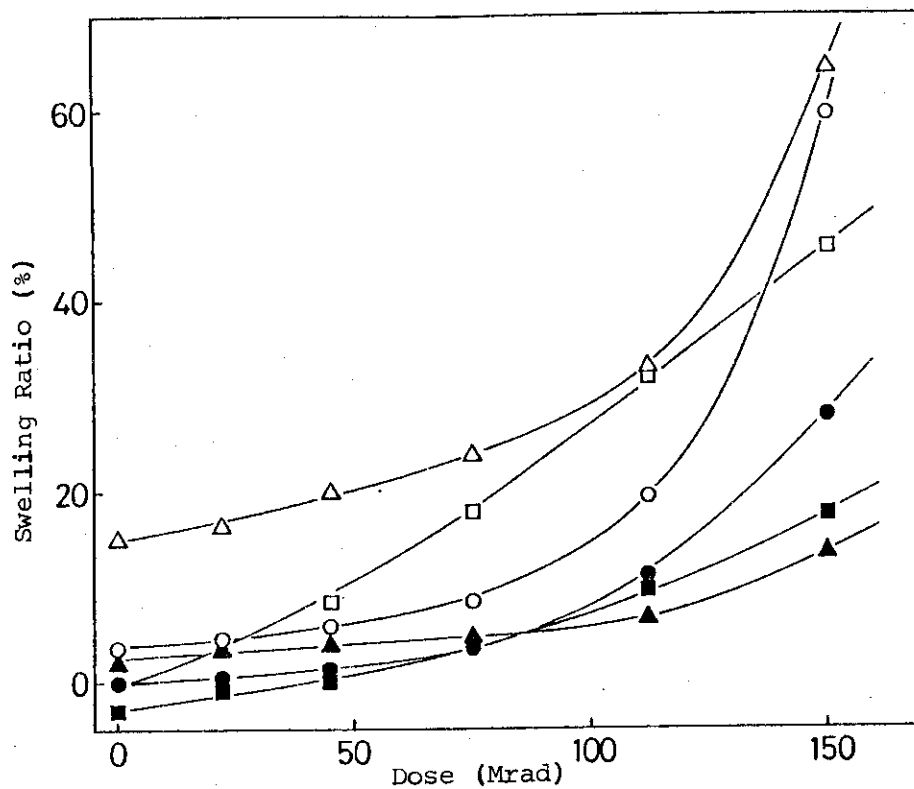


Fig. 17 Comparison of Swelling Behavior of EPT in Water and in Chemical Solution

(○) ; EPT-1, Water (●) ; EPT-1, Chemical Solution
 (△) ; EPT-2, Water (▲) ; EPT-2, Chemical Solution
 (□) ; EPT-3, Water (■) ; EPT-3, Chemical Solution

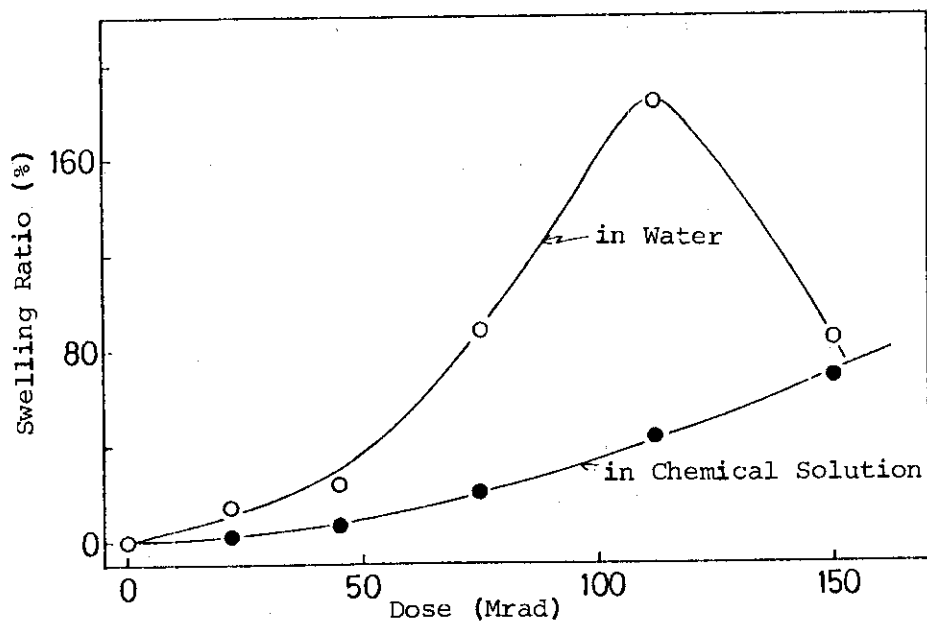


Fig. 18 Comparison of Swelling Behavior of EPR in Water and in Chemical Solution

3.1.3 膨潤に及ぼす照射雰囲気

照射ゴム試料が、水やケミカルスプレイ液を吸収して膨潤する現象の原因の一つに、放射線分解によって生成する極性物質の蓄積が考えられる。ゴムは空气中で照射されると、酸化反応を起して酸化生成物を生じることがよく知られている^{11~12)}。したがって、真空中で照射して酸化生成物の蓄積を防げば、膨潤しにくくなると予想される。また、放射線酸化反応によっては、分子鎖の切断が促進されて分子量が低下し、これが膨潤をしやすくする。一方、真空中照射では架橋が進みやすくなるため、膨潤が押えられることが予想される。

Fig. 19 に、HP-1 について測定した結果を、空气中照射の場合と比較して示す。真空中で照射した場合は著しく膨潤率が下り、また 45Mrad の膨潤率のピークも消滅した。照射によって、低分子量の極性化合物（ハイパロンではハロゲン化物等）が生成し、これが膨潤を促すことも想定されるので、これを確かめるため、空气中で照射した試料を 45℃ で 1 週間真空（5 mmHg）に保ち、低分子量生成物を除去したのち、膨潤させてみた。結果は、Fig. 19 にみられるように、真空脱気処理したものと、しないものはほとんど膨潤挙動に差が認められなかった。

Fig. 20 に、同じくハイパロン（HP-2）について測定した照射雰囲気の影響を示す。HP-1 の場合と同様に真空中照射によって膨潤度は減少する。100Mrad 照射で、膨潤率は 7.5% と HP-1 より更に低くなった。空气中照射した試料を、45℃ で真空脱気すると、HP-1 と異なり著しく膨潤率は下った。従って HP-2 の膨潤には、低分子量の極性生成物の存在が関係しているものと推定される。Fig. 21, Fig. 22 にネオプレンについて測定した照射雰囲気の影響についての結果を示す。結果はハイパロンの場合と非常によく似ており、CR-1, CR-2 とも真空中照射によって著しく膨潤率は減少した。照射後の真空脱気の効果は、ハイパロンのときと同様に、空气中照射で膨潤率にピークの出る試料では顕著ではないが、ピークの出ない試料では、明瞭に現われた。3.1.1 節で述べたように、ピークの出ない試料は、耐放射線性がよく架橋が押えられていると思われる。架橋密度の低い方が、真空脱気によって低分子量生成物が脱離しやすいとみられ、これが二つの試料の挙動の違いの原因と考えられる。

膨潤測定後、試料を入れて沸騰した水に、硝酸銀溶液を加えてハロゲンの検出を試みた。HP-1, HP-2, CR-1, CR-2, EPR-1 では、水は白濁しハロゲン化銀の生成が認められた。ハイパロンとネオプレンのハロゲンは、ベースポリマーの分解によって生じたものである。EPR の場合は配合した難燃剤（デクロンプラス）によるものである。ハロゲンを含まない EPT-1, -2, -3 の場合は、当然のことながら、硝酸銀を加えても白濁せず、ハロゲンの生成はなかった。

Fig. 23 に、EPT-2 の場合の真空脱気の影響を示す。このように、脱気によって明らかに膨潤度は低下する。このゴムのベースポリマーはハロゲンを含有せず、またハロゲン系化合物も配合していないので、この低下をもたらした低分子量極性化合物は、放射線酸化反応による生成物、例えばカルボン酸、アルコール、架橋剤として添加したイオウ酸化物などと推定される¹²⁾。

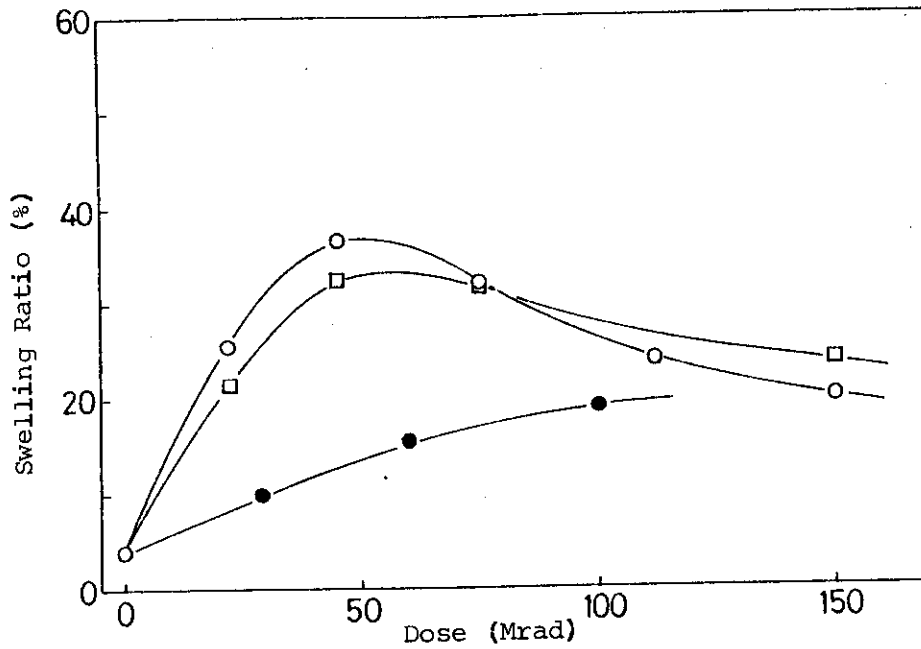


Fig. 19 Effect of Irradiation Atmosphere on Swelling Behavior of HP-1
 (○) ; Irradiated in Air
 (●) ; Irradiated under Vacuum
 (□) ; Evacuated for 1 Week at 45°C after Irradiated in Air

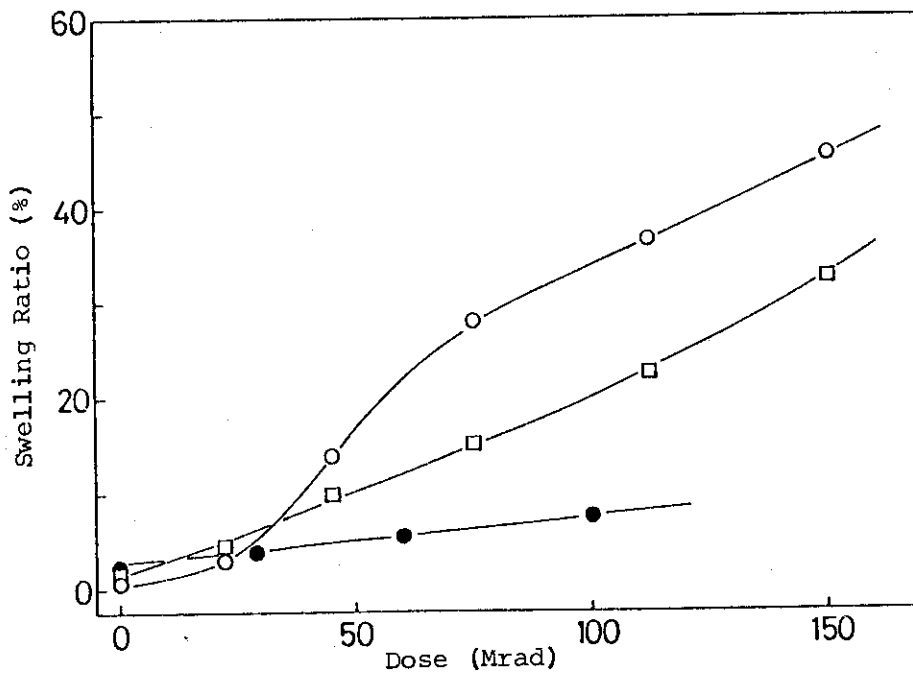


Fig. 20 Effect of Irradiation Atmosphere on Swelling Behavior of HP-2
 (○) ; Irradiated in Air
 (●) ; Irradiated under Vacuum
 (□) ; Evacuated for 1 Week at 45°C after Irradiated in Air

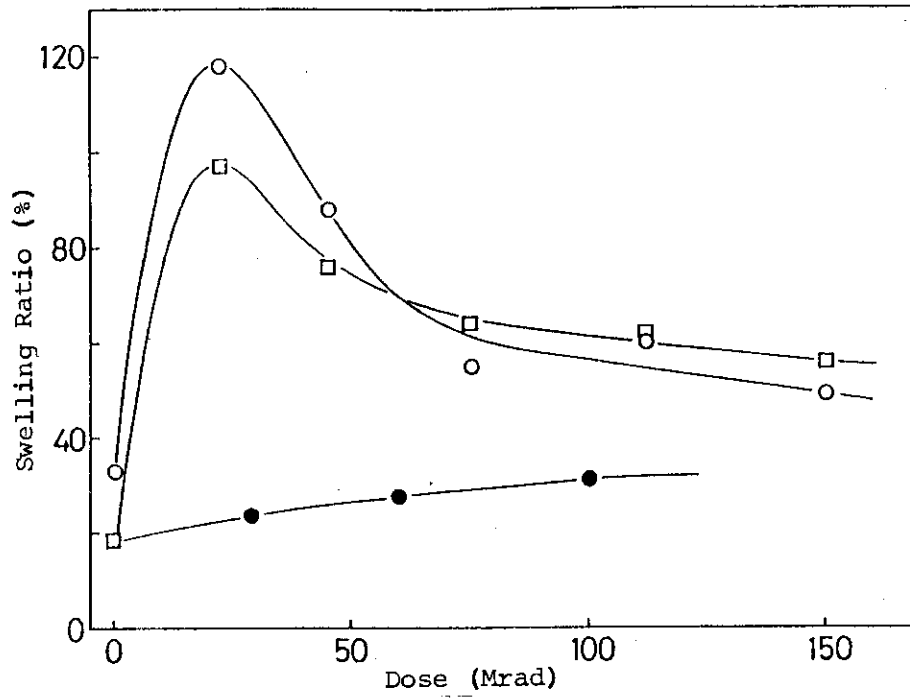


Fig. 21 Effect of Irradiation Atmosphere on Swelling Behavior of CR-1
 (○); Irradiated in Air
 (●); Irradiated under Vacuum
 (□); Evacuated for 1 Week at 45°C after Irradiated in Air

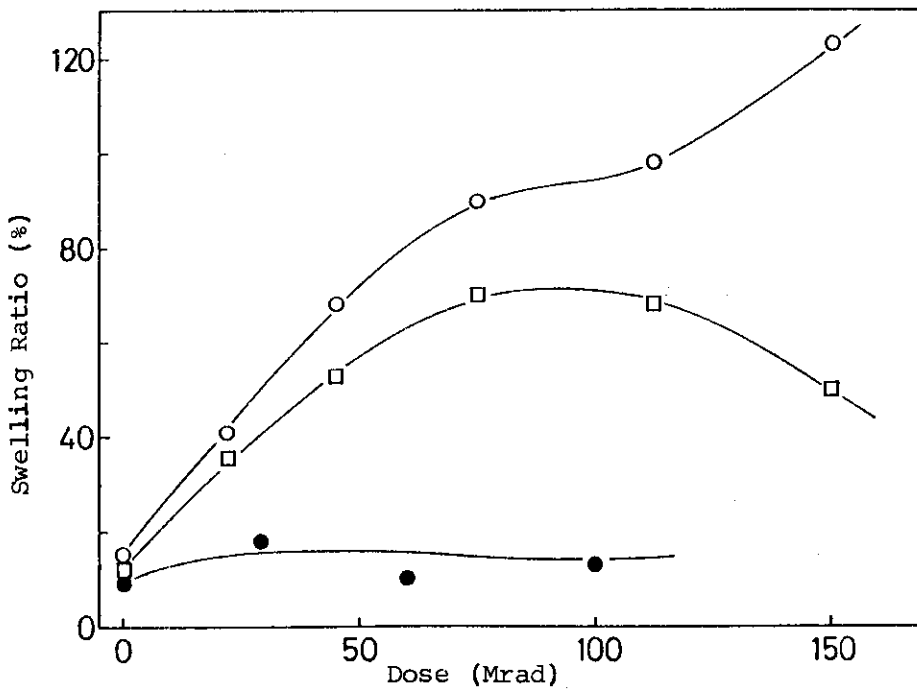


Fig. 22 Effect of Irradiation Atmosphere on Swelling Behavior of CR-2
 (○); Irradiated in Air
 (●); Irradiated under Vacuum
 (□); Evacuated for 1 Week at 45°C after Irradiated in Air

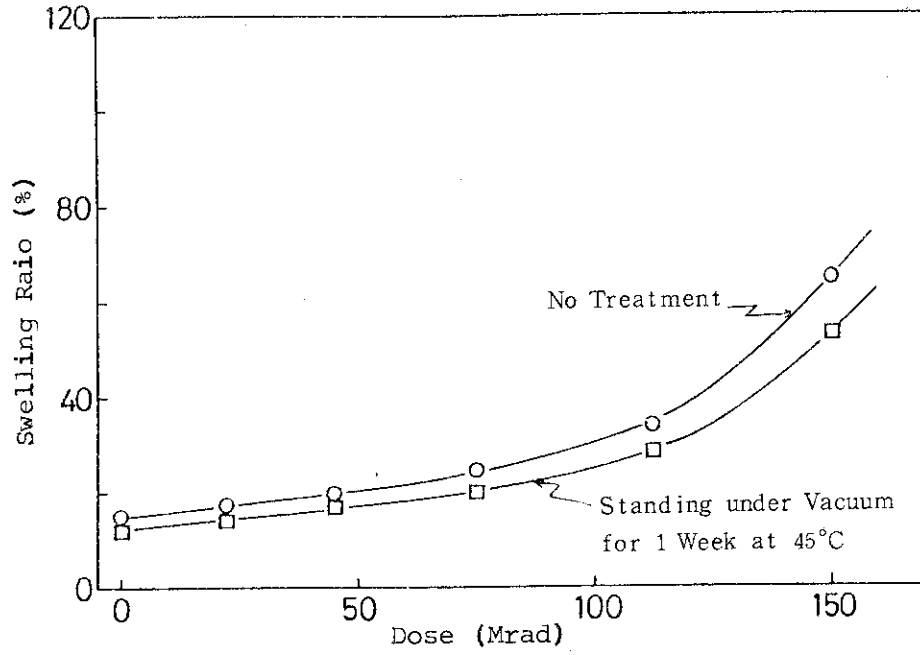


Fig. 23 Effect of Vacuum Treatment after Irradiation on Swelling Behavior of EPT-2

3.1.4 ゲル分率

空气中照射および真空中照射試料についてゲル分率を測定した。多種多様なものが配合されたゴムの何をもつてゲルとするか意見の分れるところであるが、ここでは常法によって、キシレン（又はトルエン）中で煮沸し、溶解せずに残ったものをゲルとした。

Fig. 24 に、ハイパロンのゲル分率と線量の関係を示す。照射によってゲル分率はほとんど変化しない。HP-1 はHP-2 にくらべ、約 10%ゲル分率は高い。この差は照射によって変わらず、150 Mrad 照射後も保たれている。真空中照射をすると空气中より少しゲル分率が上り、真空中の方が架橋しやすいことが示された。

Fig. 25 にネオプレンのゲル分率と線量の関係を示す。空气中照射の場合、CR-2 のゲル分率は線量が変わってもほとんど変化しないが、CR-1 は、線量が 45 Mrad まではゲル分率は低下し、線量が更に増えるとゲル分率が上り、112 Mrad を越えるとほぼ一定になる。CR-1 では、45 Mrad 迄の間に膨潤のピークが存在するが、この原因の一つに、このゲル分率の低下が考えられる。真空中照射によって、CR-2 のゲル分率はごくわずかに上昇するだけであるが、CR-1 では、初期値と全く変わらなくなり、低線量照射によるゲル分率の低下は生じなくなる。この現象は、真空中照射によって膨潤のピークが消滅する現象とよい対応をしている。

Fig. 26 にエチレンプロピレンジェンゴムのゲル分率と線量の関係を示す。照射によっていずれの試料もゲル分率は低下する。初期値は、EPT-3 が約 80%と一番低く、EPT-1 と 2 は約 90%とほぼ同じであるが、EPT-1 の照射によるゲル分率の低下は大きく、一方 EPT-3 の低下はあまり大きくないため、150 Mrad 照射時には、両者のゲル分率はほぼ同じで約 70%になる。EPT-1 のゲル分率の大きな低下は、EPT-1 の膨潤率の高いこととよく一致している。

Fig. 27 に、エチレンプロピレンゴムのゲル分率と線量の関係を示す。照射によって、このゴムのゲル分率は著しく低下する。特に 75 Mrad を越えると、ゲル分率は 20% 台まで低下し、このゴムが放射線分解型であることを示している。しかし真空中で照射するとごくわずかであるがゲル分率は上昇し分解が押えられていることがわかる。空气中照射した EPR-1 の膨潤率は 75 Mrad を越えると激しく増加し、ゲル分率の低下の結果とよく一致している。

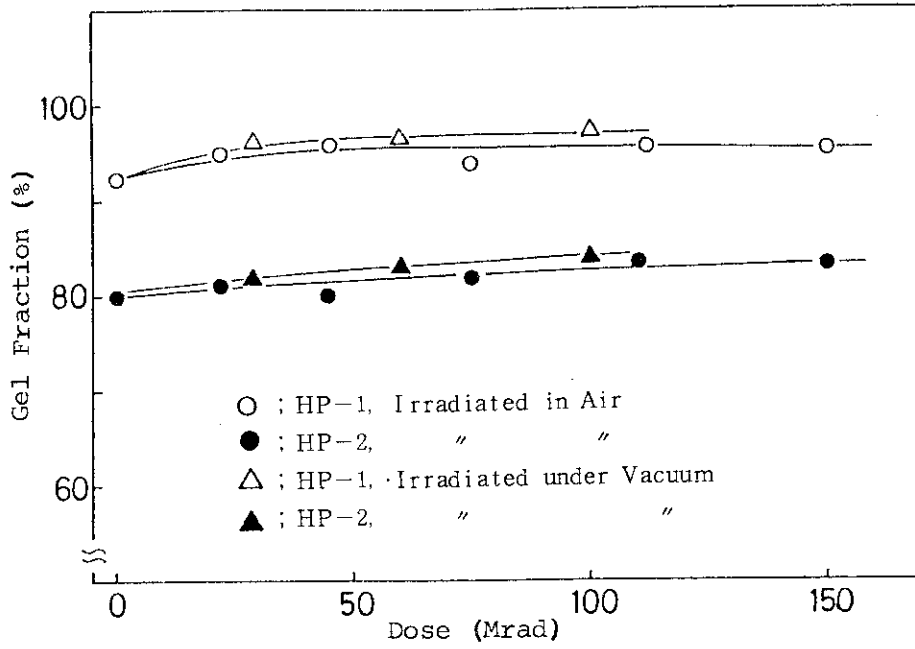


Fig. 24 Relationship between Dose and Gel Fraction of Hypalon

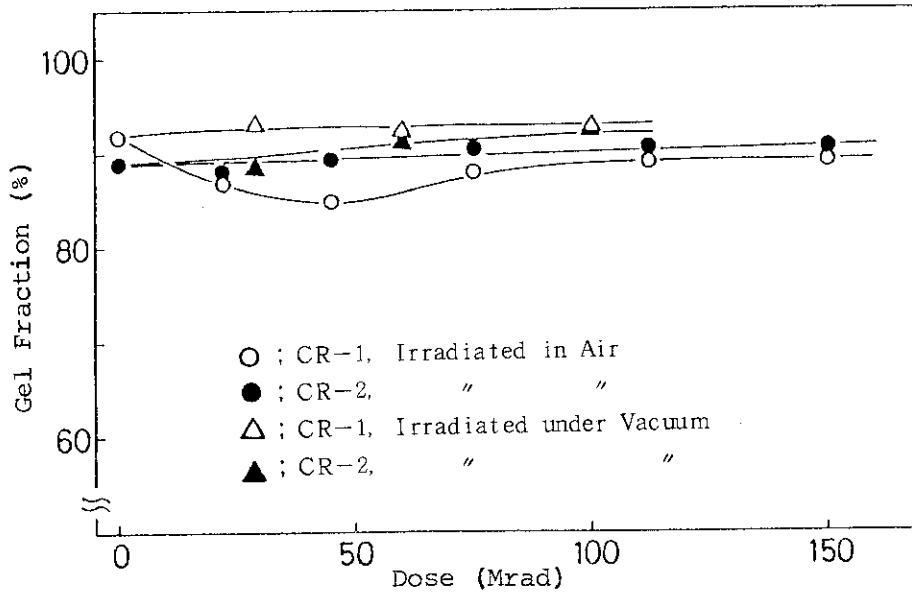


Fig. 25 Relationship between Dose and Gel Fraction of Neoprene

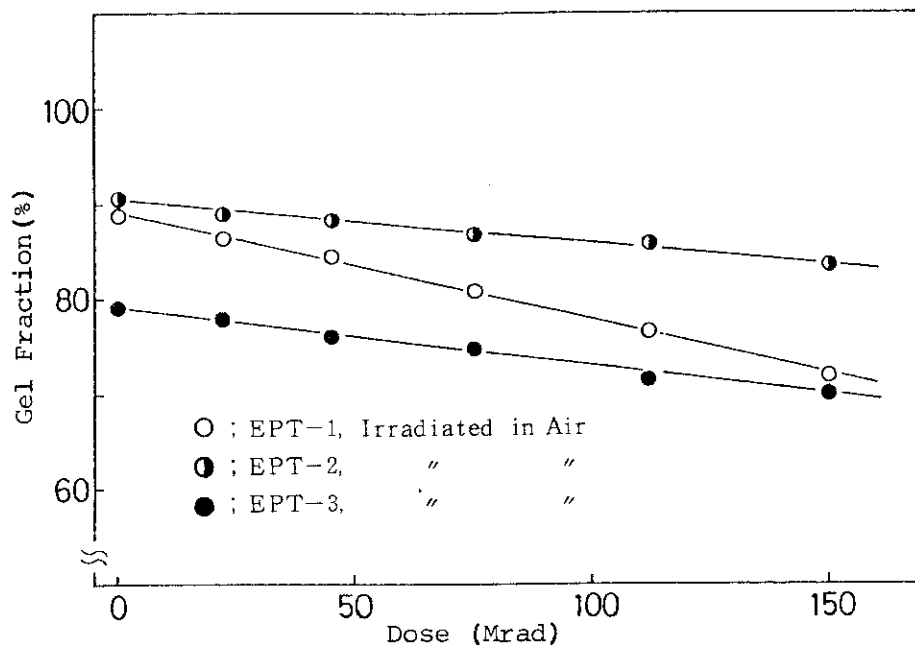


Fig. 26 Relationship between Dose and Gel Fraction of Ethylene-Propylene -Diene Rubber

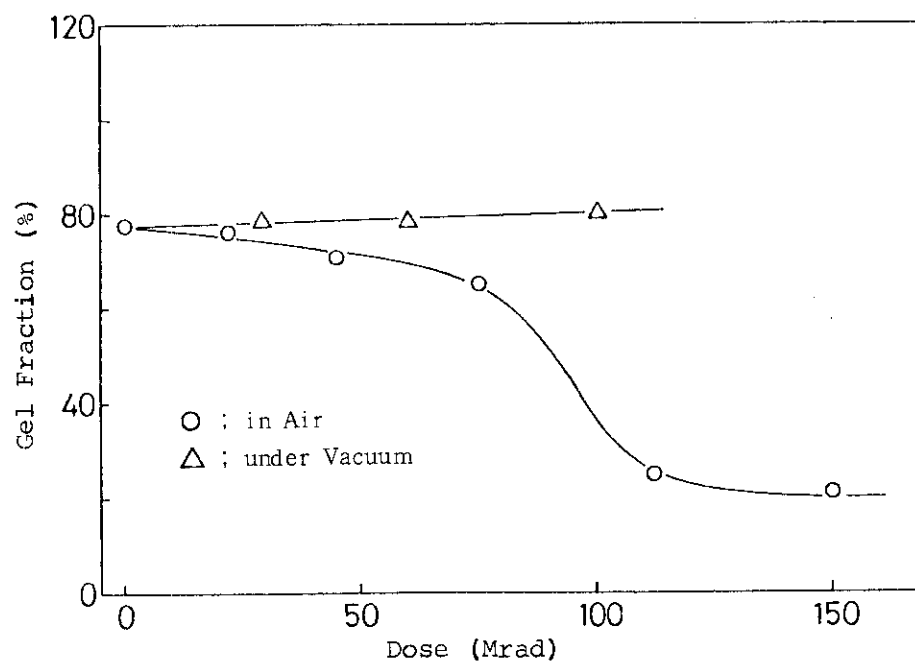


Fig. 27 Relationship between Dose and Gel Fraction of Ethylene-Propylene Rubber

3.1.5 溶剤による膨潤

キシレン中で膨潤率を測定した結果を次に述べる。Fig. 28 にハイパロンの結果を示す。膨潤率は、線量が増すにつれて減少し、水による膨潤ときわだった対照をなしている。溶剤による膨潤の低下は架橋の進行を表わしている。したがってHP-1は、HP-2より架橋しやすいことがわかる。ただ真空中照射したときの膨潤は、空气中とあまり変わらない。水中の膨潤は、真空中照射によって著しく低下するので、この点では、溶剤膨潤のデータは、水中膨潤のデータとうまく結びつかない。

Fig. 28 にネオプレンの溶剤膨潤と線量の関係を示す。CR-1は、HP-1と同様に低線量照射で急激に膨潤率が下る。一方、CR-2は初期は膨潤率はあまり低下しない。これらの結果をハイパロンの結果と合わせて考察すると、低線量照射時に溶剤膨潤率の急激な低下を越す試料は、その線量附近で著しい水中膨潤のピークを示す傾向が認められる。真空中照射を行うと、低線量時の溶剤膨潤の低下は更に著しくなるが、CR-1とCR-2の差はほとんどなくなる。これは真空中では架橋が促進されるが、その速度に老化防止剤は影響しないことを示している。また、この結果から、水中膨潤のピークが大きくなるためには架橋がある程度進んだだけでは十分でなく、酸化劣化に伴う低分子量極性化合物の存在が必要なことを示している。

Fig. 30 にエチレンプロピレンジェンゴムの溶剤膨潤と線量の関係を示す。いずれの試料もゲル分率 (Fig. 26) は、線量とともに減少し、分解が進んでいることを示していたがEPT-3は照射とともに膨潤率が増加し、ゲル分率測定の結果を裏付けている。一方、EPT-1とEPT-2は、低線量で膨潤が減少し、それからしばらくほぼ一定値を保ったのち、高線量で増加する舟型の曲線を示す。すなわち、低線量では、ゲル分率データからは分解か、溶剤膨潤からは架橋が進んでいると解釈できる矛盾した結果が得られた。原因はよく判らないが、ゲル分率からはわずかな低下しかみられず、やゝ分解型ということになるが溶剤膨潤を阻害するようなマイクロゲル的なものが生じている可能性もある。しかし、溶剤膨潤の曲線の形と、水中膨潤は全く関係がないわけではない。すなわち、溶剤膨潤が直線的に増加するEPT-3では、水中膨潤も線量の増加につれてほぼ直線的に増加する。高線量になって増加するEPT-1とEPT-2の水中膨潤もやはり150Mradの高線量になって著しく増加している。従って、この系列のゴムは、主鎖の分解が吸水を起こす大きな要因と推定される。

Fig. 31 に、エチレンプロピレンゴムをトルエン中で膨潤したときの結果を示す。EPT-1及び2と同様に空气中で照射した試料の膨潤率は、低線量照射時に一旦低下し、45Mradを越えると増加し始める。150Mrad照射時に再び低下しているが、これはゴム分子が切断し一部溶剤中に溶解したためである。初期の低下は、この線量に相当するところでは、ゲル分率の値は低下しているので、原因はよくわからない。真空中照射では、ゲル分率が増加する。これは膨潤率の低下と対応しており、架橋が進行していることを示している。

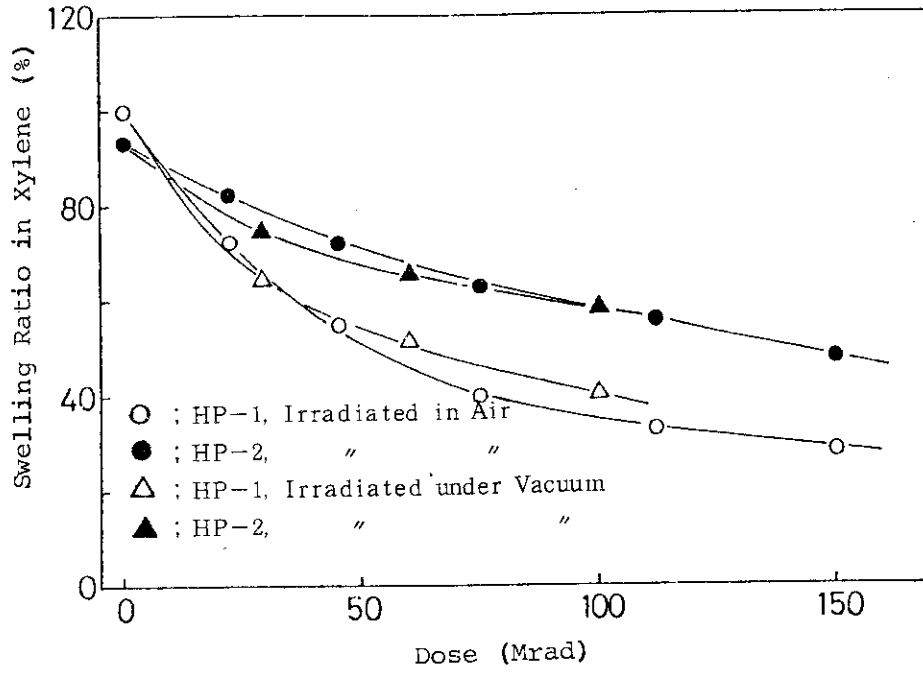


Fig. 28 Relationship between Dose and Swelling Ratio of Hypalon in Xylene

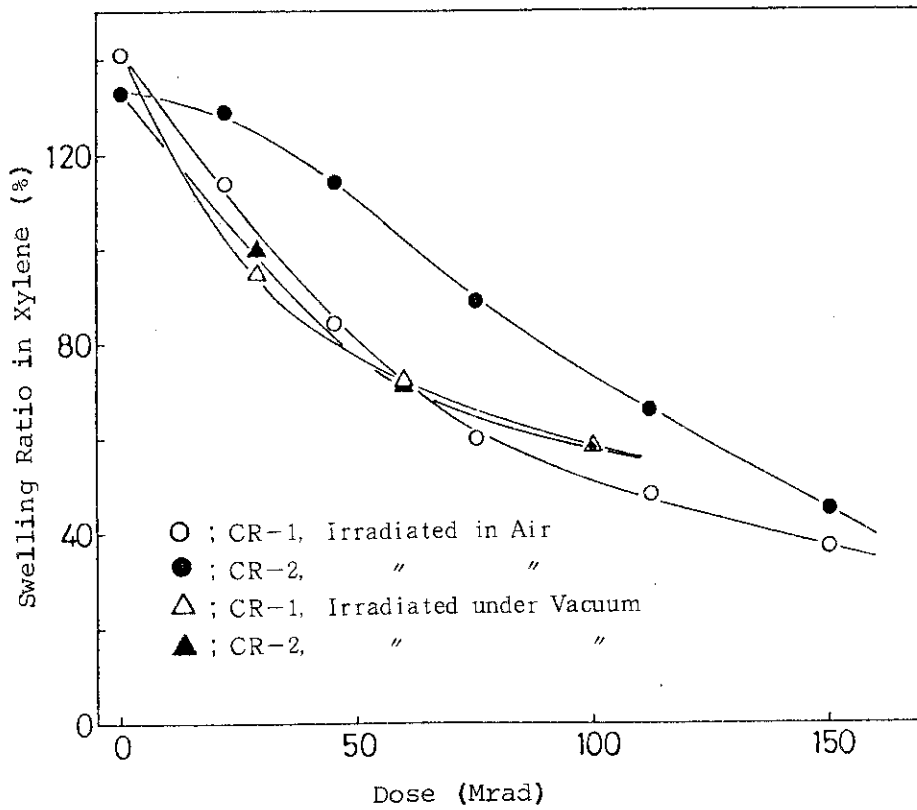


Fig. 29 Relationship between Dose and Swelling Ratio of Neoprene in Xylene

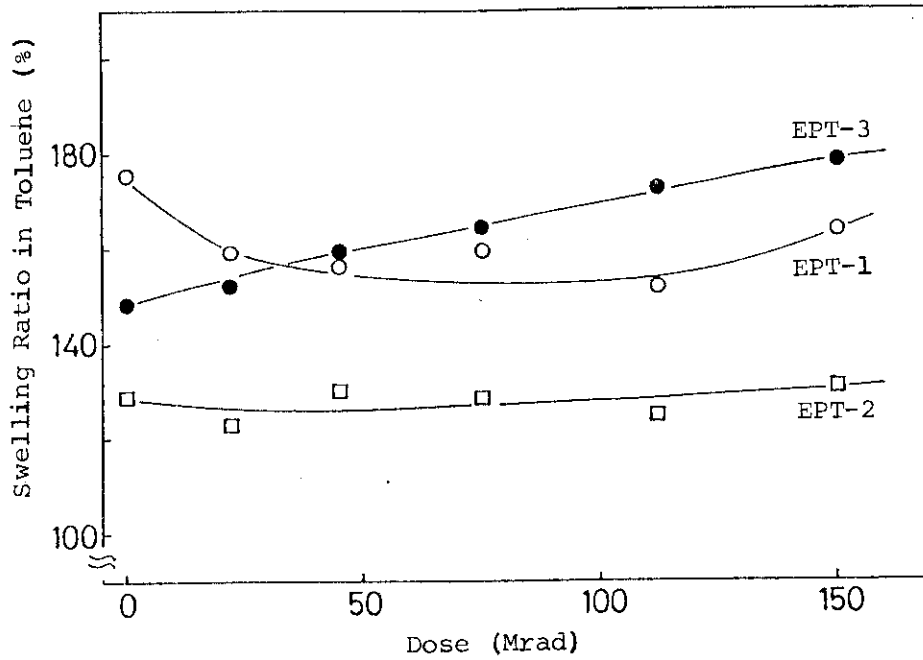


Fig. 30 Relationship between Dose and Swelling Ratio of EPT in Toluene
(Every Samples are irradiated in Air)

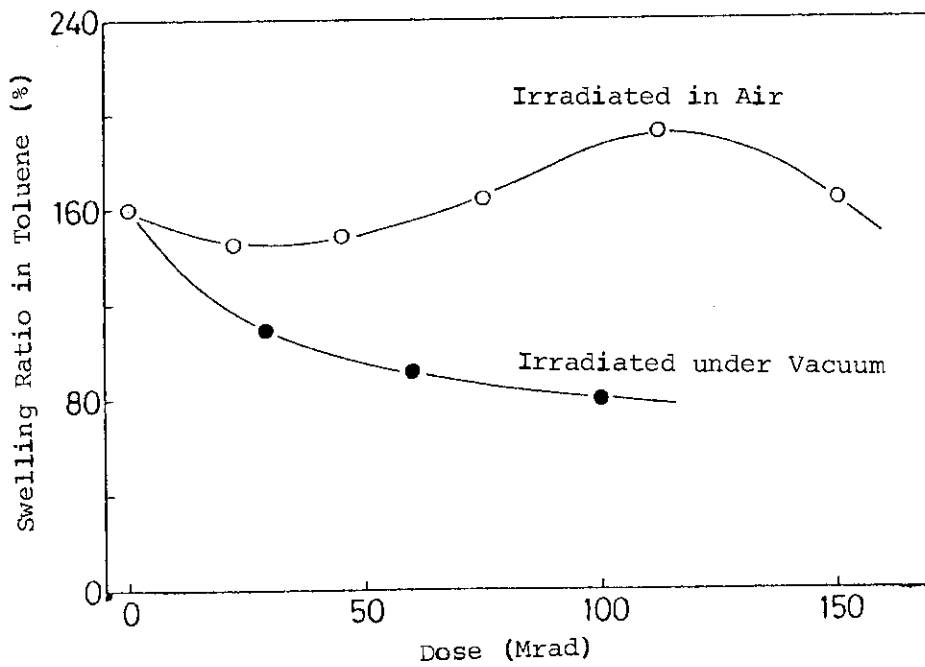


Fig. 31 Relationship between Dose and Swelling Ratio of EPR in Toluene

3.2 膨潤に及ぼす熱処理の効果

原子炉用ケーブルには、40年相当の熱劣化を与えるため、121℃で7日間空气中で加熱する試験が、加速試験法として広く採用されている¹⁰⁾。そこで、つぎにこの加熱の効果がゴムの吸水膨潤に及ぼす影響を調べた。

3.2.1 各種ゴムの膨潤曲線に及ぼす熱劣化の効果

ハイパロン、ネオプレン、エチレンプロピレンジエンゴム、エチレンプロピレンゴムの膨潤曲線をFig. 32～Fig. 39に示す。ハイパロン〔HP-1 (Fig. 32), HP-2 (Fig. 33)〕の膨潤は、放射線劣化の場合より大分低い。放射線では、30～40%あったものが、熱劣化では、HP-1で5%、HP-2で2%弱と小さい値になっている。また、熱劣化時間の影響もほとんどないことがわかった。放射線で膨潤が少いHP-1の方が、熱ではやや膨潤しやすかった。これは、HP-2の方がオイルの配合量が多く水をはじきやすいことが影響しているためと思われる。

ネオプレン〔CR-1 (Fig. 34), CR-2 (Fig. 35)〕は、熱劣化によっても著しく吸水性が高まって膨潤するようになる。特にCR-1では、放射線のときより膨潤率が高い場合もみられる。CR-1では、熱劣化100hrで、膨潤率125%であるのに対し、放射線100Mradで、57%と半分以下である(いずれも、120hr膨潤した値)。CR-2では、放射線の方が膨潤しやすい。ネオプレンは、加熱することによって架橋が進み硬化しやすい。Table 2にその1例として、空气中、121℃で7日間、加熱したときの各種ゴム材料の機械的性質の変化を示す。この例からもネオプレンが熱の作用を非常に受けやすいことがわかる。ネオプレン(CR-1)の場合は加熱によって適度に架橋が進むとともに、極性の分解生成物が蓄積し、吸水しやすくなったと考えられる。放射線照射の場合には、急激に架橋が進むため試料が強固になって逆に吸水しにくくなったため、加熱処理より膨潤率が低くなったと推定される。Fig. 36～Fig. 38に、エチレンプロピレンジエンゴムの加熱処理後の膨潤曲線を示す。EPT-1とEPT-3の膨潤率は最高数%どまりであるが、EPT-2は25%に達した。3種の試料のうちで、EPT-2は最も架橋度が高く(Fig. 30参照)、しかも照射によってゲル分率が低下しやすい(Fig. 26)。加熱に対する安定性も、最も低いと推定され、加熱処理によって架橋密度が下がり、これが膨潤を促進したと考えられる。

Fig. 39にエチレンプロピレンゴム(EPR-1)の膨潤曲線を示す。加熱処理の効果は、100時間迄は認められず、145時間でわずかに出てくるが、膨潤率は4%程度で、熱に対して安定であるといえる。

Table 2 Changes of Mechanical Properties of Various
Elastomeric Materials by Thermal Aging in
Air

Aging Conditions : 121 °C × 168 h

Mechanical Property Rubber Name	100% modulus (kg/cm ²)		Tensile Strength (kg/cm ²)		Elongation (%)	
	Original	Aged	Original	Aged	Original	Aged
EPT-1	19.4	15.8	169	109	915	1108
EPT-2	27.3	31.5	193	146	840	646
EPT-3	13.9	17.6	202	76	883	465
EPR-1	20.1	20.3	166	130	1165	1202
HP-1	68.0	44.3	230	157	483	560
HP-2	32.7	43.4	183	151	473	389
CR-1	25.9	53.4	210	72	737	168
CR-2	24.4	27.9	211	158	529	480

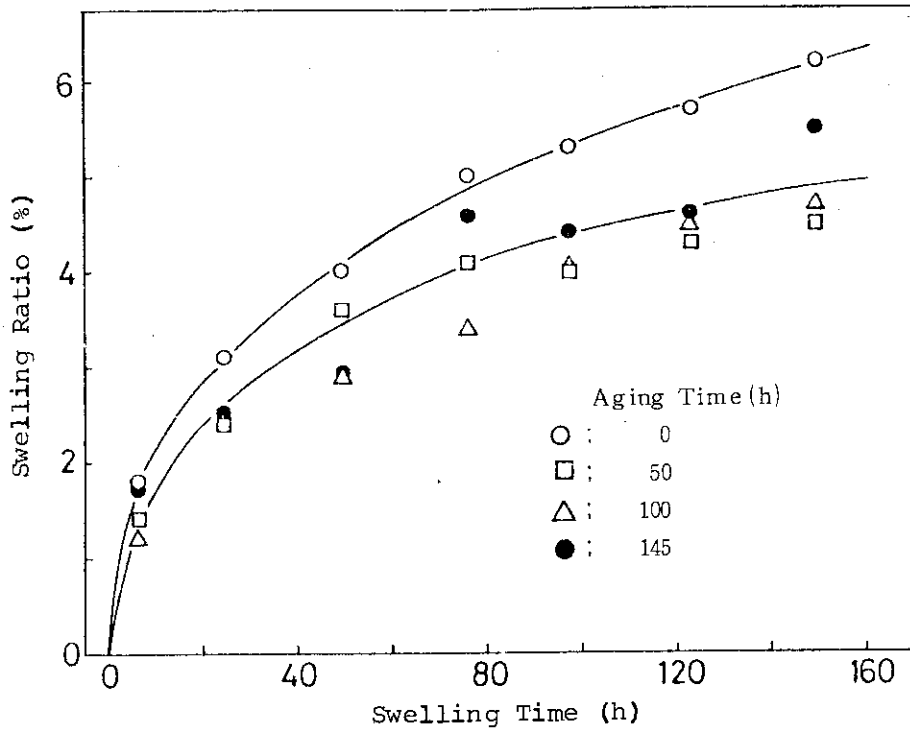


Fig. 32 Effect of Thermal Aging on Swelling Behavior of HP-1 (Aging Temperature : 121°C)

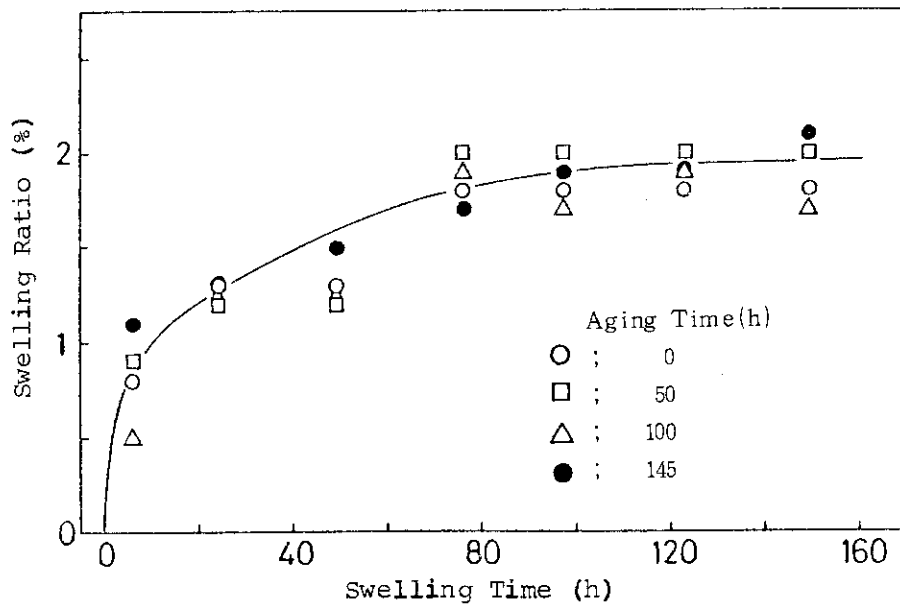


Fig. 33 Effect of Thermal Aging on Swelling Behavior of HP-2 (Aging Temperature : 121°C)

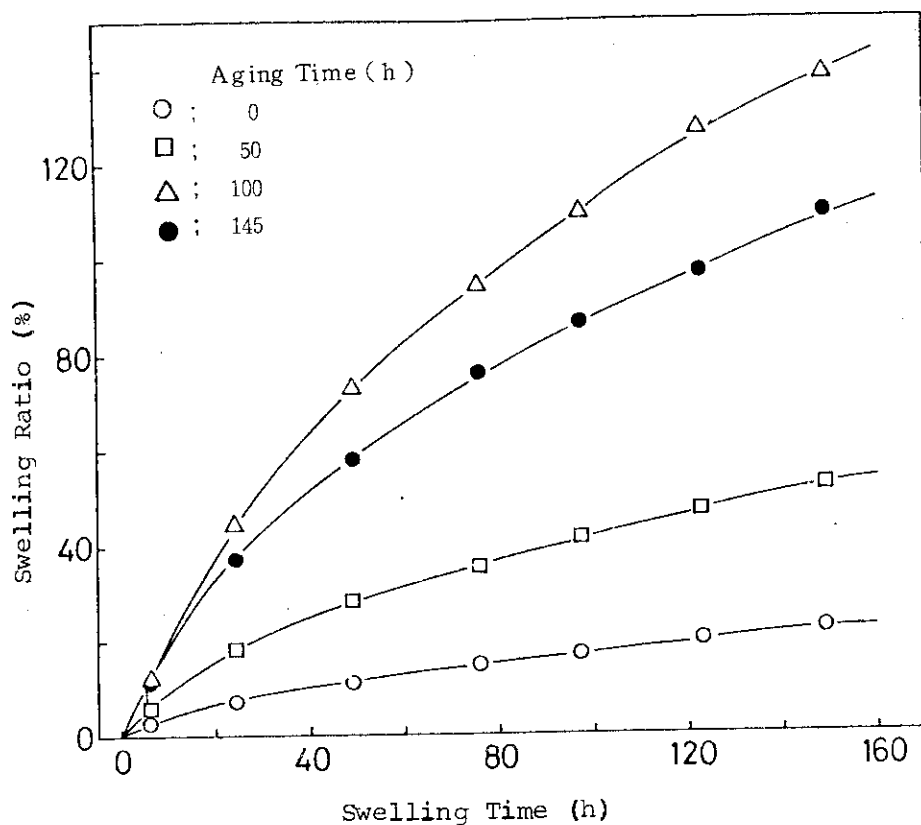


Fig. 34 Effect of Thermal Aging on Swelling Behavior of CR-1 (Aging Temperature: 121°C)

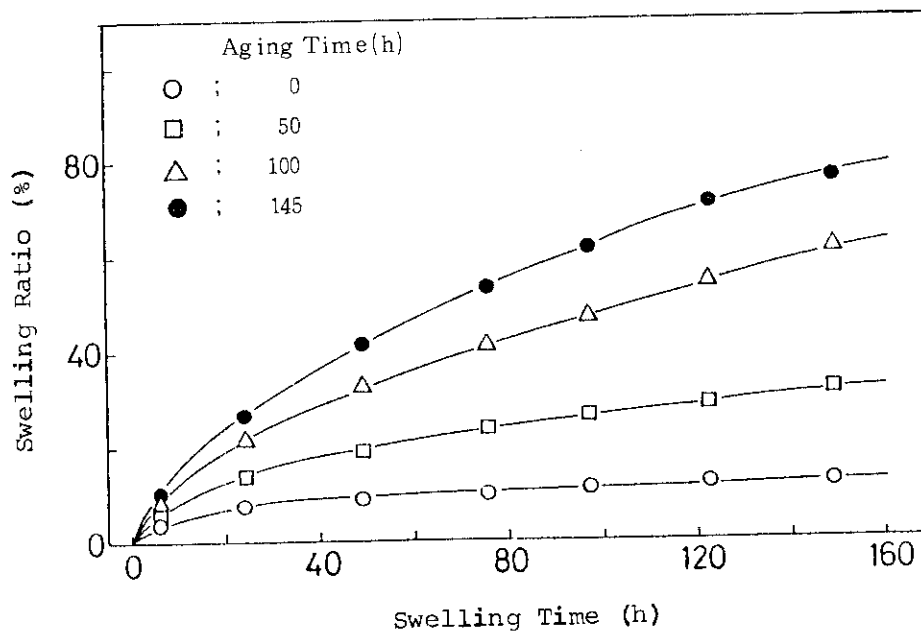


Fig. 35 Effect of Thermal Aging on Swelling Behavior of CR-2 (Aging Temperature: 121°C)

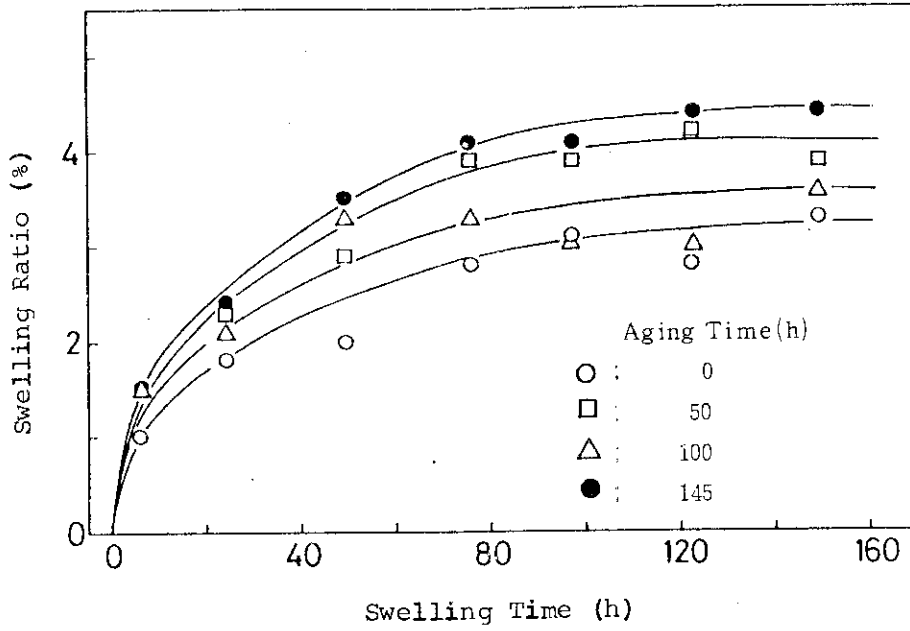


Fig. 36 Effect of Thermal Aging on Swelling Behavior of EPT-1 (Aging Temperature : 121°C)

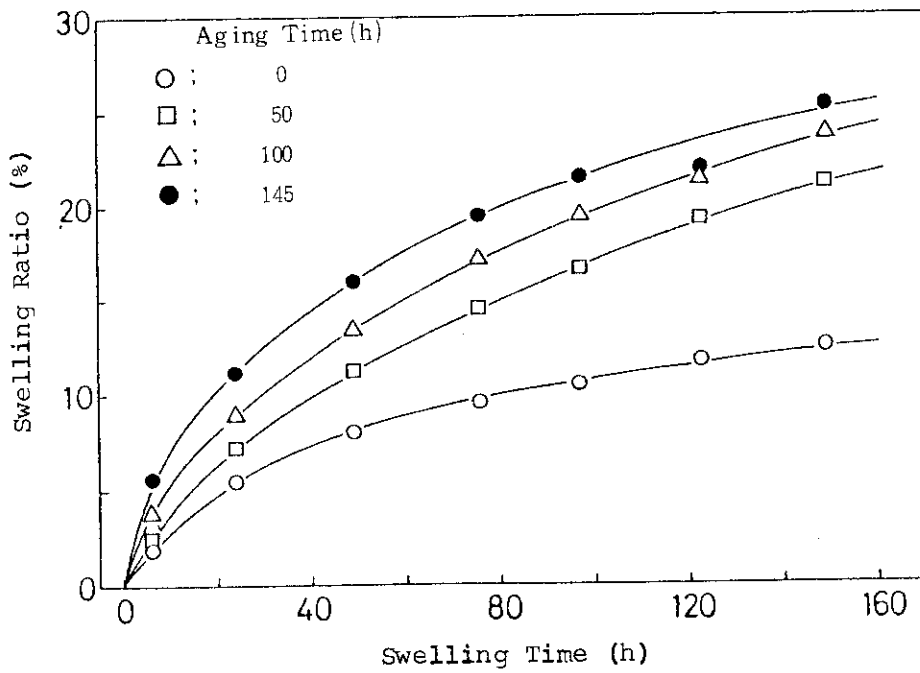


Fig. 37 Effect of Thermal Aging on Swelling Behavior of EPT-2 (Aging Temperature : 121°C)

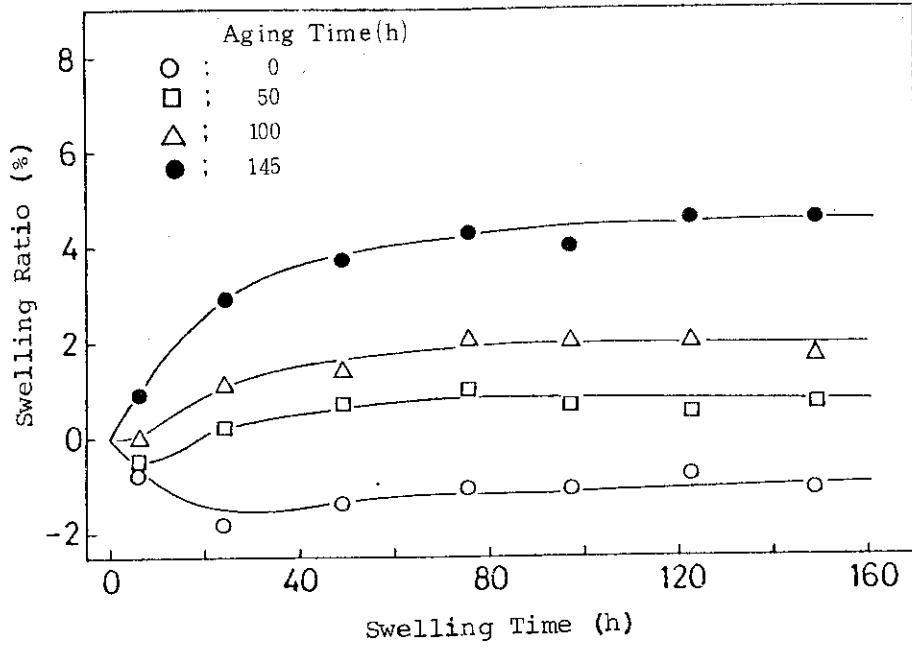


Fig. 38 Effect of Thermal Aging on Swelling Behavior of EPT-3 (Aging Temperature : 121°C)

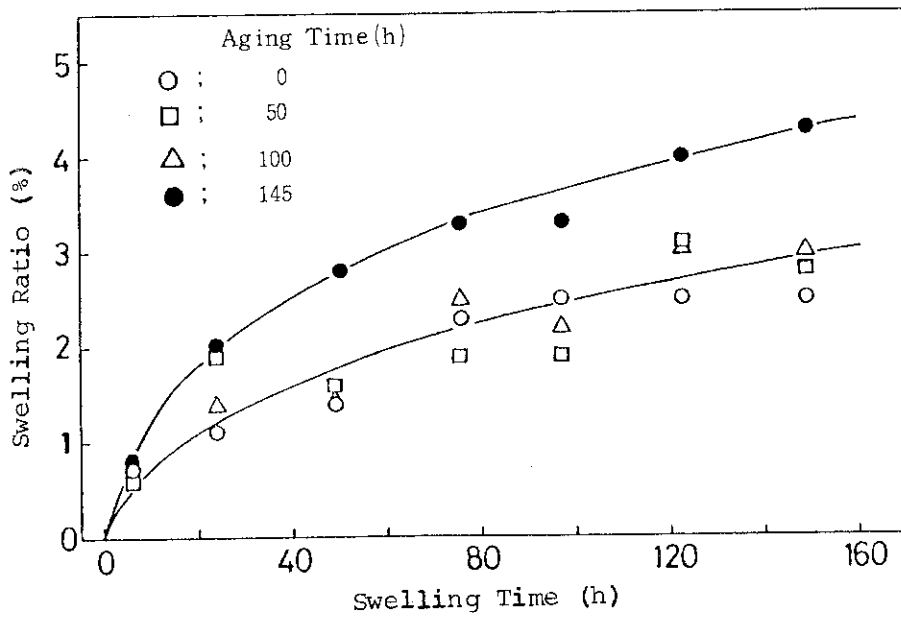


Fig. 39 Effect of Thermal Aging on Swelling Behavior of EPR-1 (Aging Temperature : 121°C)

3.2.2 膨潤率と加熱時間の関係

前節で述べたように、121℃の加熱処理によってネオプレン（CR-1，CR-2）とエチレンプロピレンジエンゴム（EPT-2）が著しい膨潤の増大を示した。そこで、これらの試料について、加熱処理時間が平衡膨潤率（沸騰水中で、120時間保持したときの膨潤率）に与える影響を調べてみた。

Fig. 40 に、ネオプレンの平衡膨潤率に及ぼす加熱時間の影響を示した。CR-2は、加熱時間とともに膨潤率は直線的に増加するが、CR-1は放射線照射のときと同様に膨潤率にピークが現われる。これはCR-1の方が熱劣化に対しても弱く、架橋の進み方が早いためと思われる。膨潤率のピークの値は約120%で、この値は放射線照射の場合とほぼ等しい。これは、熱劣化による膨潤の増加と放射線劣化による膨潤の増加が、比較的似た機構によっていることを示していると考えられる。

Fig. 41 にエチレンプロピレンジエンゴム（EPT-2）の水中平衡膨潤率に及ぼす加熱処理時間の影響を示す。膨潤率の増加は初期に大きいのが加熱処理時間が長くなるにつれて増加の割合は小さくなる。放射線照射の場合が線量の増加につれて加速度的に膨潤率が増大したのと際立った対照をなしている。

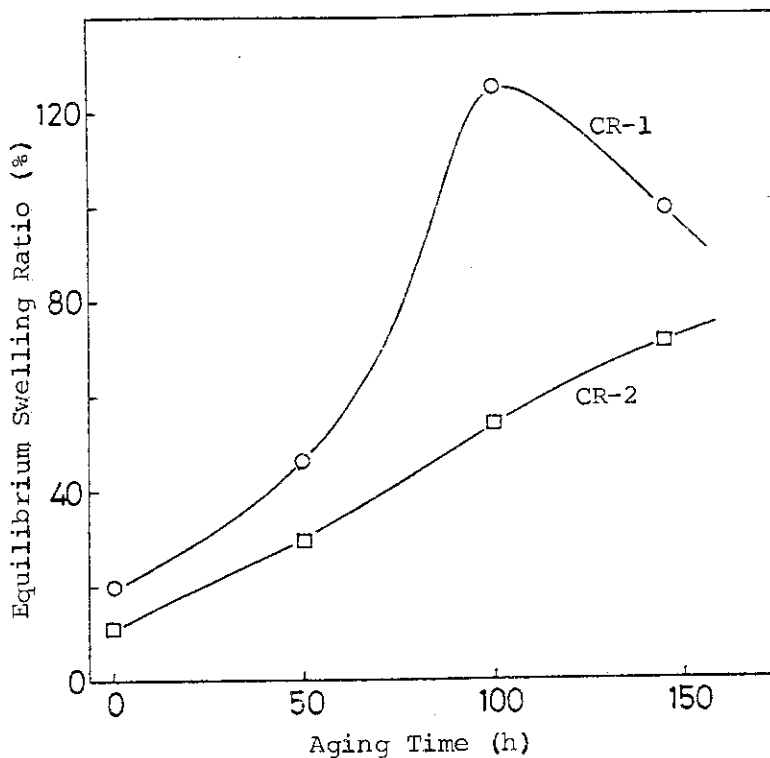


Fig. 40 Relationship between Aging Time and Equilibrium Swelling Ratio of Neoprene

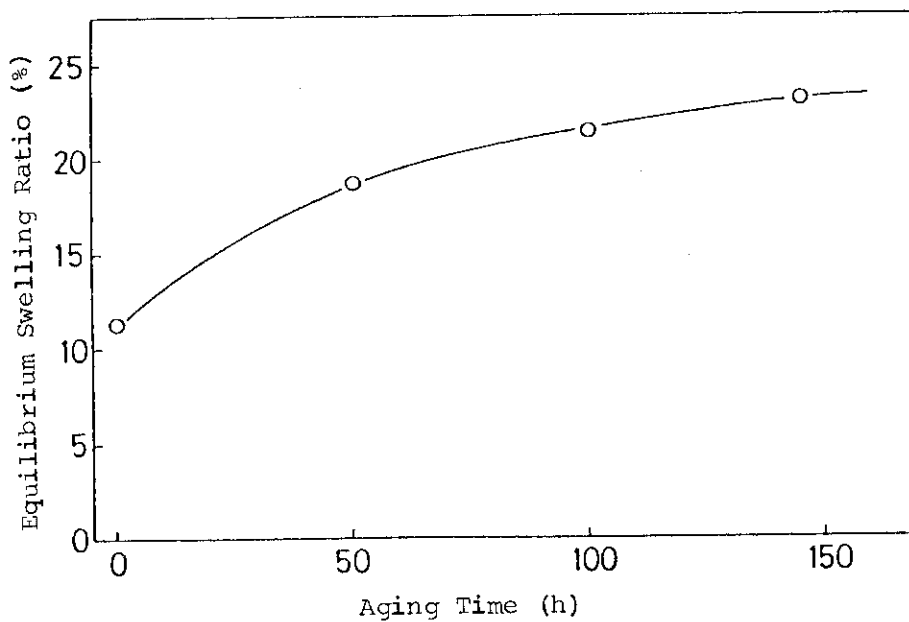


Fig. 41 Relationship between Aging Time and Equilibrium Swelling Ratio of Ethylene-Propylene-Diene Rubber (EPT-2)

4. ま と め

配合組成の明らかなゴム材料8種類について、放射線劣化および熱劣化と、沸騰水中および薬液中における膨潤との関係を調べた。材料の種類、組成が異なると膨潤の挙動が異なるが、実験の結果は以下のように要約できる。

- (1) いずれの材料も、沸騰水によって著しく膨潤する。とくに、難燃配合のエチレンプロピレンゴムの膨潤が著しい。
- (2) 線量の増加とともに、吸水量が増す場合が多いが、CR-1、HP-1では膨潤率が最高になる線量が存在し、これを越えて照射すると逆に膨潤率は落ちる。
- (3) 薬液中の膨潤率は、沸騰水中のものにくらべてかなり小さい。また、CR-1、HP-1にみられた膨潤率—線量曲線のピークは消滅する。
- (4) 照射を真空中で行うと、空気中の場合に比較し吸水膨潤率は著しく低くなる。
- (5) 空气中照射後、加熱真空脱気した試料の沸騰水中の膨潤は、押えられるもの（HP-2、CR-2）とあまり変らないもの（HP-1、CR-1、EPT-2など）がある。
- (6) ハイパロン、ネオプレンのゲル分率は、大体において線量とともに少しずつ増加する。真空中で照射するとこの傾向が強まる。一方、EPT、EPR等のエチレンプロピレン系ゴムは、照射によってゲル分率が低下する。特に、EPR-1でその傾向が著しい。しかし、EPR-1も真空中で照射すると逆に照射によって少しずつゲル分率は増加する。
- (7) 溶剤による膨潤率は、ハイパロン、ネオプレンでは線量の増加につれて低下する。真空中照射の影響は、ハイパロンにはあまり現われないが、ネオプレンには、明瞭に現われ膨潤率は更に低下する。
- (8) 加熱処理が沸騰水中の膨潤に及ぼす影響はハイパロンではほとんどないが、ネオプレンは顕著に現われ、放射線の場合より膨潤する場合も生じる。エチレンプロピレンジエンゴム系では、配合によって差がみられ、EPT-1と-3ではあまり影響がないが、EPT-2は影響を受け、著しく膨潤するようになる。

以上、実験で得られた事実をまとめた。これらの原因については、前章に推測を交えて述べたので、詳細は省くが、高分子鎖の架橋と切断のバランスと、分解および酸化生成物の蓄積が関係していることは確かと思われる。

今後は、これらの膨潤が実際のケーブルの性質（機械的性質や電気的性質）にどのような影響を与えているかについて研究を進める必要がある。

参 考 文 献

- 1) 田中 進, 中瀬吉昭, 日馬康雄, 伊藤政幸, 岡田漱平, 吉田健三, 「原子炉用電線材料健全性試験装置 (SEAMATE-II) の工学データ・1 (急昇温実験)」, JAERI-M 9361 (1981)
- 2) 田中 進, 中瀬吉昭, 岡田漱平, 伊藤政幸, 日馬康雄, 吉田健三, 「原子炉用電線材料健全性試験装置 (SEAMATE-II) の工学データ・2 (圧力容器内温度の制御特性実験)」, JAERI-M 9699, (1981)
- 3) 岡田漱平, 中瀬吉昭, 笠原佑倅, 田中 進, 伊藤政幸, 日馬康雄, 吉田健三, 「原子炉用電線材料健全性試験装置 (SEAMATE-II) 課通電系の構成と性能」, JAERI-M 9706, (1981)
- 4) IEEE Std. 323-1974, "IEEE Standard for Qualifying Class 1 E Equipment for Nuclear Power Generating Stations", IEEE Inc., New York.
- 5) 日馬康雄, 八木敏明, 伊藤政幸, 岡田漱平, 吉川正人, 吉田健三「LOCA模擬環境下における絶縁材料の劣化速度に及ぼす空気の影響」, 絶縁材料研究会, EIM-82-108, (1981)
- 6) 岡田漱平, 吉川正人, 伊藤政幸, 日馬康雄, 八木敏明, 吉田健三「絶縁材料の電気的特性の変化に対するLOCA模擬条件の影響」, 絶縁材料研究会, EIM-82-109, (1982)
- 7) GEND-022, "TMI-2 Information and Examination Program, 1981 Annual Report", (1982)
- 8) D. A. Tester, J. Polym. Sci., 19, 535, (1956)
- 9) K. T. Gillen, R. L. Clough, G. Ganouna-Cohen, J. Chenion, G. Delmas, NUREG / CR-2763, "Loss of Coolant Accident (LOCA) Simulation Tests on Polymers: The Importance of Including Oxygen", (1982)
- 10) ICEA Pub. S-68-516, NEMA Pub. WC 8-1976, "ICEA/NEMA Standards Publication Ethylene-Propylene rubber insulated Wire and Cable for the Transmission and Distribution of Electrical Energy."
- 11) C. Decker, F. R. Mayo and H. Richardson, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 2879 (1973)
- 12) K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe and H. Hayakawa, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 20, 2681, (1982)