

JAERI-M
83-119

ジメチルシリコンゴムブレンド物の
耐放射線性

—軽水炉(PWR)用耐熱, 耐放射線性電線ケーブルの
有機絶縁材料に関する研究—

1983年8月

森田 洋右・萩原 幸

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。
入手の間合わせは、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

ジメチルシリコーンゴムブレンド物の耐放射線性
—軽水炉（PWR）用耐熱，耐放射線性電線ケーブル
の有機絶縁材料に関する研究—

日本原子力研究所高崎研究所開発部

森田 洋右・萩原 幸

（1983年7月6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。上述のような要求を満足する一般用の難燃，耐放射線性絶縁材については，すでにJAERI-M 82-057に報告した。本報告はこれに引きつづき180℃耐熱グレードの高温用炉用電線絶縁材料の開発を目的として，耐熱性の高いゴム材料であるジメチルシリコーンゴム（DMS）の耐放射線化法を検討した。特に，照射によるDMSの劣化が主に橋かけ反応によって引き起こされることに着目し，照射劣化挙動の異なる他種ゴム（エチレンープロピレンージェン共重合体ゴム（EPDM）およびテトラフルオロエチレンープロピレン交互共重合体ゴム（Copoly（TFE-P））とのブレンドによってDMSの耐放射線性を向上させることのできることを明らかにした。さらに，ブレンドゴムの中でも耐熱性と耐放射線性を兼ね備えたDMS-Copoly（TFE-P）ブレンドゴムを絶縁体とした電線を作製して，これにPWR模擬環境劣化試験（熱処理（220℃，4日間）→放射線照射（200 Mrad）→水蒸気暴露（150℃，1日間））を行い，その性能をたしかめた。DMSは200 Mradの照射により著しく劣化し絶縁体としての性能を喪失するのに対し，酸化セリウム等を添加したDMS-Copoly（TFE-P）ブレンドゴムは上記の模擬環境劣化試験後も十分に電線絶縁体としての性能を示すことが明らかとなった。

Radiation Resistant Modification of Silicone Rubber
— Studies on the Heat and Radiation Resistant Organic
Insulator of Wires and Cables for Nuclear Power Genera-
tion Plants(PWR) —

Yohsuke MORITA and Miyuki HAGIWARA

Department of Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received July 6, 1983)

For the use in the light-water nuclear power generation plants, wires and cables are required to keep 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. A new technology to give flame and radiation resistancy to insulating materials for general use in the nuclear power facilities was already reported in JAERI-M 82-057. The present study aimed subsequently to provide a method to give high radiation resistancy to dimethylsilicone rubber(DMS) which is used as highly heat resistant insulating materials(thermal tolerance, 180°C).

For the improvement of radiation resistancy, the effects of polymer blending were examined by blending DMS with other rubbers, e.g., ethylene-propylene diene rubber(EPDM) or tetrafluoroethylene-propylene copolymer(Copoly(TFE-P)), which show different degradation behavior each other when exposed to radiation. After detailed experimental works, it was elucidated that the blended rubbers show higher radiation resistance(150~200 Mrad) than DMS. In particular when DMS-Copoly(TFE-P) blend was incorporated with a small amount of CeO_2 , high heat and radiation resistivity and satisfactory electrical performance were shown in the sequential tests(heat aging(220°C, 4 days) → radiation(200 Mrad) → super heated steam(150°C, 1 day)) according to IEEE standards

for simulated LOCA on wire specimen. On the other hand, DMS without any modification lost its performance as insulator by the irradiation(200 Mrad).

Keywords: Nuclear Power Plant, Wire and Cable, Insulation, Heat Resistance, Radiation Resistance, Dimethylsilicone Rubber, Polymer Blending, Ethylene-Propylene-Diene Rubber, Tetrafluoroethylene-Propylene Copolymer, CeO_2 , LOCA, IEEE Standards.

目 次

1. 緒 論	1
2. シリコンゴムの耐放射線化法の探索	3
2.1 実験方法	3
2.2 結果および考察	4
2.3 結 言	11
3. シリコンゴムブレンド物の耐放射線性	12
3.1 実験方法	12
3.2 結果および考察	13
3.3 結 言	27
4. ブレンドゴム絶縁電線の特性	30
4.1 実験方法	30
4.2 結果および考察	32
4.3 結 言	41
5. 結 論	43
謝 辞	44

Contents

1. Introduction	1
2. Survey of Radiation Resistant Modification on Dimethyl- silicone Rubber	3
2.1 Experimental	3
2.2 Results and Discussion	4
2.3 Summary	11
3. Radiation Resistivity of Silicone Rubber Blends	12
3.1 Experimental	12
3.2 Results and Discussion	13
3.3 Summary	27
4. Characterization of Wire Insulated with Silicone Rubber Blends	30
4.1 Experimental	30
4.2 Results and Discussion	32
4.3 Summary	41
5. Conclusion	43
Acknowledgement	44

1. 緒 論

電気絶縁性や機械的物性、さらに、加工性の良さなどのために種々の高分子材料が原子炉周辺等の放射線環境下で使用されている。例えば電線ケーブル絶縁材、シール、パッキング材、電気機器のコネクターなどその用途も広い範囲にわたっている。なかでも、原子炉を構成する機材の中で重要な役割をになっている電線ケーブルの有機絶縁材料は、その使用量の多さとともに重要な炉用材料の一つとなっている。炉用絶縁材料の研究開発の必要性和緊急性については前報¹⁾に詳述した。

軽水炉の格納容器内で使用される有機絶縁電線ケーブルは通常一般用と高温用がある。高温用はBWRの電力用、制御、計装用などのケーブルやPWRの計装用ケーブル等に用いられ、シリコーンゴム（フェニル基含有）絶縁ガラス繊維編組シースケーブルが一部使用されている。ジメチルシリコーンゴム（以下、単にシリコーンゴム）は「電気用品に使用される絶縁物の使用温度の上限値および試験法」に関する答申（昭 51.8.通産省）において、上限値 180°C と認定された耐熱性ゴム材料であるが、その耐放射線性は低く 60~80Mrad の照射で可撓性を全く消失してしまう。したがって、50Mrad 以上^{2,3)}の比較的高線量照射下では使用することができない。

従来から知られている耐放射線化の方法としてはシリコーンゴムのメチル基を適当量のフェニル基に置換する、いわゆる芳香族置換基の保護効果を利用する方法がある^{4,5)}しかしながら、高度の耐放射線性を付与するには多量のフェニル基を導入する必要がある、このため逆に耐油性、圧縮永久歪などの特性が低下したり、加硫特性が阻害されるなどの欠点を生じる⁶⁾。

これに対し本報告では、シリコーンゴムの耐放射線化法の探索実験の結果ゴム材料の耐放射性について、放射線によるポリマーの特性の変化、すなわち、橋かけ反応による材料の脆弱化と酸化分解反応による材料の軟弱化が一方にかたよらないことが実用的には重要であるとの考えから、ゴムの改質法として用いられているブレンド法によるシリコーンゴムの耐放射線化を検討した。そしてこれにより PWR の高温用耐放射線性有機電線絶縁材料の開発研究を目標とした。

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系統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。米国の The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.（IEEE）は、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⁷⁾し、ケーブルを非延焼性とすること、すなわち、ケーブルは

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、または放射性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。

火災を伝播せず、火源を取去った時に自己消火性であること、および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して、炉用ケーブルは熱劣化、大線量の放射線照射、ケミカルスプレーを含む高温高圧の水蒸気と熱に耐えることを要求している。

このため、炉用電線絶縁材料の開発研究を目的としているシリコンゴムブレンド物について、これを絶縁材とした電線を作成し、熱劣化、放射線照射、高温水蒸気処理の各々、または、これらを逐次的に課す劣化試験を行った。本報告で行った試験はIEEEが定めている試験法をそのまま行ったものではなくより小規模の試験であるが、これによりシリコンゴムブレンド物の炉用電線材料としての評価を行い、その有用性を確かめた。

参 考 文 献

- 1) 萩原, 森田, 宇田川, 小田, 藤村, JAERI-M 82-057 日本原子力研究所 (1982)
- 2) a) C. D. Bopp and O. Sisman, *Nucleonics*, 13, 51 (1955)
b) O. Sisman and J. C. Wilson, *ibid*, 14, 58 (1956)
- 3) C. L. Hanks and D. J. Hamman, "Radiation Effects Design Hand Book"
NASA-CR-1787 (1971)
- 4) E. L. Warrick, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 2388 (1955)
- 5) M. Koike and A. Danno, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1501 (1960)
- 6) 伊藤邦雄, *ポリマーダイジェスト*, 8, 49 (1980)
- 7) IEEE std. 383-1974 (1974年2月28日承認). IEEE std. 323-1974 (1973年12月13日承認).

2. シリコンゴムの耐放射線化法の探索

緒言

PWR用ケーブルは通常使用時（炉の寿命40年）およびLOCA時を含めると200 Mrad の大線量の放射線照射に耐えねばならない。緒論で述べたように、ジメチルシリコンゴム（以下、DMS と略す）の耐放射線性は60～80Mrad である。本章ではDMS の特に添加物による耐放射線化の方法をひろく探索した。この結果、DMS の耐放射線化には芳香環を含んだ化合物の他に、芳香環を全く含まないアルキル系側鎖をもつシリコン化合物やシリコンブロックポリマーの添加が有効であることが分かった。このことから、さらにDMS とこれと異なる耐放射線性を有する有機ゴムとのブレンド法を検討した。なお、本章では主に探索実験を行ったので、用いた化合物やポリマーは多くの場合、商品名で表示した。

2.1 実験方法

2.1.1 試料

ジメチルシリコン（ジメチルポリシロキサン）ゴム試料（DMS）は信越化学㈱（KE-550 U）および東芝シリコン㈱より入手した。これらのゴム組成物はジメチルポリシロキサン生ゴムと補強性シリカに若干のシリコンオイルを加えて混練したものである。このシリコンゴム組成物にジクミルパーオキサイド（DCP）0.6～1 Phr を室温にて二本ロール上で混練し、その後、160℃、30 分間、100 kg/cm²で加圧成形して引張試験用試料とした。

テトラフルオロエチレン-プロピレン交互共重合体ゴム（Copoly（TFE-P）：旭硝子㈱、アフラス#150）試料は生ゴムにトリアリルイソシアヌレート（TAIC）5Phr、2.5-ジメチル-2.5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキシン（PHY）0.7 Phr、DCP 0.7 Phr を50～60℃にて混練し、その後同様に160℃、30分間加圧成形した。

DMS とアフラスのブレンドゴム試料の作成法は第3章で詳述する。ブレンドゴムの組成は上記DMS 組成物とアフラス生ゴムの重量パーセントで表示した。

各種の添加剤を加えたDMS 試料はDMS に各添加剤を120℃の二本ロール上で十分に混練し、さらに、40～50℃でDCP を0.6～1 Phr 加えて混練した後、160℃、30分間、100 kg/cm²に加圧成形して作成した。添加剤を加えたDMS の組成はDMS 組成物（DMS 生ゴムに補強性シリカとシリコンオイルを加えて混練したもの）に対するPhr で表わした。

2.1.2 放射線照射および熱老化試験

上記のようにして作成したシート状成形体から引張試験用試料（JIS-4号ダンベル）を打ち抜き、これにコバルト60- γ 線を室温空気中にて0.5 Mrad/hr の線量率で0～200 Mrad照射した。

また、熱老化試験は引張試験用試料を220℃のギアオープン中で4日間処理した。

2.1.3 引張試験

引張試験はインストロン引張試験機 (Instron 1130 型) を用い, JIS-4 号 ダンベル試料を室温 (18°C) にて 500 mm/min の引張速度で行った。

2.2 結果および考察

すでに述べたように, ジメチルシリコーンゴム (またはジメチルポリシロキサン, 以下, DMS) の耐放射線性付与の研究を行うに際し, まず, DMS に種々の添加物を加えることから始めた。添加物の選択にあたっては以下のことを考慮した。(1)放射線保護効果を有するフェニル基などを持っていること, (2)耐熱性ゴムであるDMSの特性をそこなぬように, 添加物も耐熱性が良いものであること, (3)滲出 (ブルーム) 性をおさえるために, 少なくともオリゴマー程度のなるべく分子量の高いものであること, などである。これらの具体的な例として, アルキルフェニレン, オキシフェニレン (フェニルエーテル), フェニルシリコーンなどのオリゴマーを選び, 耐熱性, DMS との混練性, DMS 成形体からの滲出性を調べた。この結果を表 2.1 (a) に示す。DMS との混練は 120°C のミキシングロール上で行ったので, ニカノールなどの固体も混練時には融解していた。アルキルフェニレン (ニカノール系) およびフェニルシリコーンのオリゴマーは混練も容易であり, 成形後も滲出がなく良好であった。これに対し, フェニルエーテル系は DMS と相溶性が悪く, かつ, 成形後シート表面に徐々にフェニルエーテル液体が滲出してくる。これらの添加された DMS 形成体の耐放射線性を評価するために, 照射試料の引張り伸び率 (以後, 単に伸び率) および強度 (同じく, 強度) を測定した結果を表 2.1 (b) に示す。通常のゴム材料の伸び率は放射線照射線量の増大とともに, 単調に減少する傾向を示す¹⁾。このため, 伸び率はゴム材料の照射劣化特性 (ないしは耐放射線性) を評価するのに最もよい指標の一つである。まず, 比較試料である DMS は 50Mrad の線量で伸び率は 57% まで低下する。ゴム材料において伸び率が 50% 以下に低下したものは, 試料を二ツ折りにすると容易に折れるなどゴムとしての特性を消失したものとなる。そこで, 伸び率が 50~60%²⁾ に低下した時点での線量をゴム材料の耐放射線性の一つの目安とすることができる。この基準からすれば, DMS の耐放射線性は 50Mrad 程度であることがわかる。DMS にフェニルシリコーンゴムを添加したものは 76Mrad の照射で 174% の伸び率を示す。これは DMS の約 3 倍以上の伸び率である。これに対し, DMS にニカノールやフェニルエーテルを添加したものでは, 50Mrad での伸び率に関して若干の耐放射線性効果が認められるにすぎない。アルキルフェニルエーテルでは 50Mrad 照射で 150% の値を示すが, この系は初期値の伸び率が 1025% であり, 伸び残率にすれば 15% 程度であり良好なゴム材料とはいえない。以上のフェニレン化合物にくらべフェニルシリコーン化合物の添加では明らかに改善効果が認められる (50Mrad で 150%)。次章で示すように, DMS の照射劣化は放射線照射による著しい架橋反応がその原因であることが分かった。このことから, 主鎖中に架橋反応を起しやすいメチレン基やオキシメチレン基, または, フェニレン基に, 同様に架橋反応に寄与するメチル基を有するニカノールのような添加物は放射線保護効果をもつフェニレン基があるにもかかわらず, DMS の照射劣化 (架橋反応) を阻止するにはあまり有効ではないと考えられる。ニカノール系にくらべると架橋反応の起きにくいフェニルエーテ

表 2.1 DMS と各オリゴマーの混練特性および成形体の耐放射線性

(a) 混練性および成形体からの渗出性

商 品 名	構 造 お よ び 性 質			DMS と の 混 練 性		製造会社
	分 子 構 造	分子量	耐熱性	混練性	渗出性	
ニカノール S 101	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ CH_3	1300 (固体)	~180°C	良 好	無	三菱ガス 化 学
ニカノール HP100	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{OCH}_2 \end{array} \right)_n$ CH_3	1200 (固体)	~180°C	良 好	無	三菱ガス 化 学
フェニルエーテル	$\left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right)_n$	368 (n=4) (液体)	200°C 以 上	不 良	有 (表面 に液体が 出る)	松村石油
アルキル フェニルエーテル	$\left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right)_n$ R	~570 (n=4) (液体)	200°C 以 上	不 良	同 上	松村石油
フェニルシリコーン	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{---O---Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{---O---Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (CH ₃) ₂	532 (液体)	200°C 以 上	良	無	

(b) 添加 DMS の引張特性

添加物	線 量 引張試験 DMS に対する添加量	初期値 (O)		50 Mrad	
		伸び率 %	強 度 kg / mm ²	伸び率 %	強 度 kg / mm ²
D M S *1)	—	220	0.68	57	0.48
DMS-フェニルシリコーンゴム *2)	—	300	0.80	174 *3)	0.64 *3)
ニ カ ノ ー ル S 1 0 1	10 Phr	540	1.04	80	0.80
ニ カ ノ ー ル H P 1 0 0	10 Phr	670	0.92	95	0.82
フ ェ ニ ル エ ー テ ル	10 Phr	430	0.71	100	0.34
アルキルフェニルエーテル	10 Phr	1025	0.88	150	0.37
フ ェ ニ ル シ リ コ ー ン	10 Phr	605	0.94	150	0.58

* 1) 東芝シリコーン(株)製

* 2) フェニルシリコーンゴムを DMS に対し 30 Phr 添加

* 3) この値のみ 76Mrad 照射時のもの

ル化合物の方が50Mrad 照射での伸び率から判断して若干の添加効果があり、さらに、DMS との相溶性も考慮するとフェニルシリコン化合物の添加効果が最も良いことが認められた。

フェニルシリコン化合物の添加がDMS の耐放射線性を向上させることは、すでに多くの研究³⁾がある。上述の結果から従来と同様の効果が確認された。次にこの研究ではゴム材料の耐放射線性について、放射線によるポリマーの特性の変化、すなわち、橋かけ反応によるポリマーの三次元高分子量化と酸化分解反応によるポリマーの低分子量化が一方にかたよらないことによってもゴム材料の耐放射線性が実用的に可能であるとの考えに基づいて、照射により橋かけが優先するDMS に対し放射線照射により積極的に（酸化）分解反応を起こし低分子量化する化合物を添加した場合の効果について検討した。このような添加物として芳香族官能基を全く持たないシリコンブロックコポリマーを用いた。表 2.2 にシリコンブロックコポリマーを添加したDMS の照射後の引張特性を示す。L-7001 ではポリシロキサン部分が長いことためDMS との相溶性もよく、きわめて良好な成形体を得られた。これに対し、L-7500 や主鎖中のアルキル部分の長いL-520 はDMS との相溶性が悪く、成形体中に気泡のようなものが入った。従って、成形後の試料の強度は非常に小さい(0.13 ~ 0.15 kg/cm²)。相溶性の良好なL-7001 を添加したDMS は50Mrad 照射後も150%の伸び率と0.56 kg/cm² の強度、さらに、170 Mrad 照射後も70%の伸び率を示した。先の伸び率50%を耐放射線性の基準とすれば、この系は170Mrad ~ 200Mrad の耐放射線性を示す。これはDMS (50Mrad) の約4 倍の耐放射線性である。事実、L-7001 添加DMS は170Mrad 照射後も柔らかくゴムの性質を有していた。以上のことから、DMS に耐放射線性を付与する添加物として、放射線保護効果を有する含フェニル化合物のほかに、アルキル基を有するポリシロキサン化合物やアルキル部分とシロキサン部分を有するシリコンブロックコポリマーも有効であることが分かった。

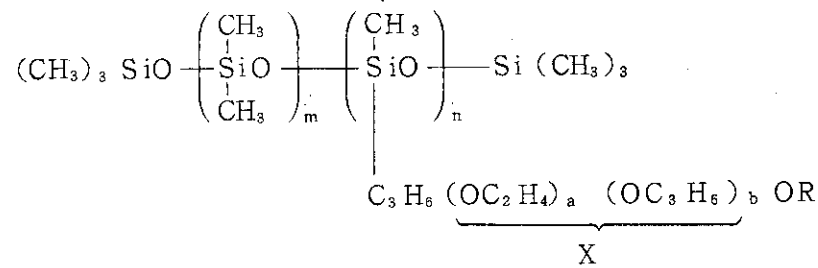
上述の事実から、さらに放射線照射により（酸化）分解反応を起こすポリマー、例えば、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM)、テトラフルオロエチレン-プロピレン交互共重合体ゴム (Copoly (TFE-P)、商品名、アフラス) をDMS にポリマーブレンドしたゴム組成物成形体の耐放射線性を調べた。この結果を表 2.3 に示す。DMS-EPDMブレンドゴム (SEP) の耐放射線性は200 Mrad の照射においても108%の伸び率を示す。また、アフラス^{#150} そのものの耐放射線性はあまり高くないにもかかわらず、DMS-アフラス^{#150} 系ブレンドゴムの特にブレンド比1:1 のものでは50Mrad 照射で150%の伸び率を示し、高い耐放射線性を示す。さらに、ラジカル開始剤により加硫可能なフッ素系ゴムとして、ダイエールG 801, G 902 とDMS とのブレンドゴムを検討したが、これらの耐放射線性はDMS-アフラス^{#150} ブレンドゴムよりかなり劣る。以上のブレンド物の中で特にDMS に対する耐放射線性付与効果のあったものを図 2.1 に示す。真空中および酸素中のいずれの場合でも放射線照射により架橋反応を起こして硬化（脆化）するDMS に対し、空气中や酸素中照射により（酸化）分解反応を起こして軟化するEPDMやアフラス^{#150} をブレンドすることによって耐放射線性は明らかに向上することが分かる。このことから、ブレンドゴムではDMS の照射による硬化（脆化）をEPDMやアフラス^{#150} の照射による軟化によって物性的に補償していると考えられる。しかし、EPDMなどが酸化分解反応を起こすのは十分に酸素の供給される試料表面部であり、試料内部の酸素の不足しているところや真空中での照射ではEPDMなども架橋反応を

表 2.2 シリコンブロックコポリマーによるDMSの耐放射線化

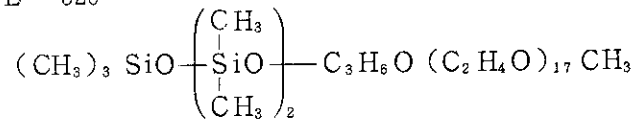
DMS に対する 添加物	線量 引張試験 添加量 (Phr)	初期値 (O)		75Mrad		170 Mrad	
		伸び率 %	強 度 kg / mm ²	伸び率 %	強 度 kg / mm ²	伸び率 %	強 度 kg / mm ²
DMS * ¹⁾	0	240	0.71	40	0.43	15	0.16
L - 7001 * ²⁾	20	650	0.75	150	0.56	70	0.57
L - 7500 * ²⁾	20	300	0.15	75	0.13	30	0.19
L - 520 * ³⁾	20	210	0.13	—	—	20	0.14

* 1) 東芝シリコン(株)製

* 2)

L - 7001 ; Xが (OC₂H₄) 基と (OC₃H₆) 基とで構成されている。Xが長い。L - 7500 ; Xが (OC₃H₆) 基のみで構成されている。Xが短い。

* 3) L - 520



以上, 日本ユニカー(株)製

表 2.3 DMS ブレンドゴムの耐放射線性

組成 (wt %)	線量 引張試験	初期値 (0)		50Mrad		125 Mrad		200 Mrad	
		伸び率 %	強 度 kg/mm ²	伸び率 %	強 度 kg/mm ²	伸び率 %	強 度 kg/mm ²	伸び率 %	強 度 kg/mm ²
DMS * ¹⁾		220	0.68	57	0.48	28* ⁵⁾	0.40* ⁵⁾	15* ⁶⁾	0.16* ⁶⁾
アフラス [#] 150 * ²⁾		435	0.65	119	0.74	56	1.20	40	1.25
SEP * ³⁾		390	1.0	220	0.89	165* ⁵⁾	0.75* ⁵⁾	108	0.68
アフラス [#] 150, 75:DMS, 25		425	0.97	115	0.70	60	0.75	—	—
アフラス [#] 150, 50:DMS, 50		380	0.91	150	0.84	90	0.60	49	0.32
アフラス [#] 150, 25:DMS, 75		225	0.71	80	0.55	55	0.42	—	—
アフラス [#] 100,* ²⁾ 50:DMS, 50		260	0.56	100	0.48	50	0.49	—	—
ダイエルG 801* ⁴⁾ 50:DMS, 50		335	0.90	75	0.48	25	0.33	—	—
ダイエルG 902* ⁴⁾ 50:DMS, 50		285	0.84	100	0.47	—	—	—	—

* 1) 東芝シリコーン(株)製

* 2) テトラフルオロエチレン-プロピレン交互共重合体ゴム (旭硝子(株)製)

* 3) DMS とエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ブレンド物 (信越化学(株)製, SEP 1721 U)

* 4) ダイエルG 801 ; ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロペン共重合体。ダイエルG 902 ; ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン三元共重合体 (共にダイキン工業(株)製)

* 5) 100 Mrad 照射値

* 6) 170 Mrad 照射値

起す。これらが架橋反応を起す場合は上述した物性の補償効果は考えられない。以上のDMS-EPDM系およびDMS-アフラス^{#150}(Copoly (TFE-P))系ブレンドゴムの耐放射線性の機構については第3章において詳述する。

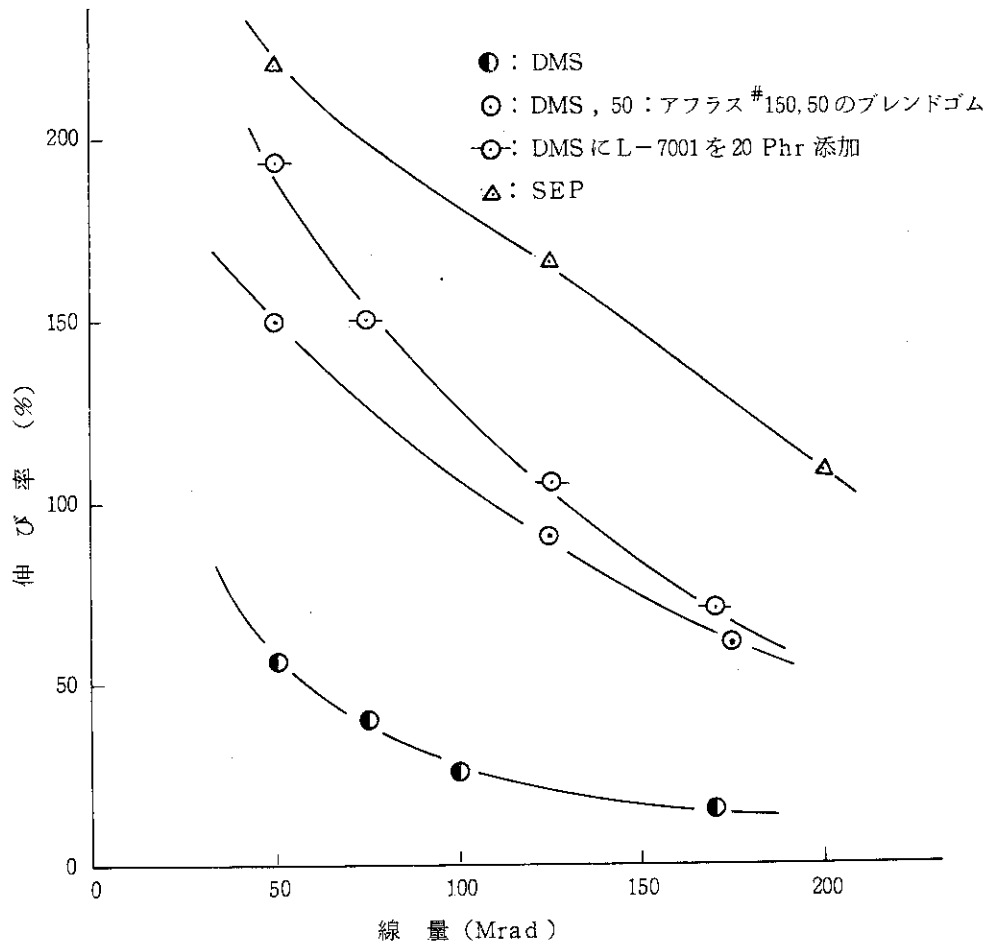


図 2.1 シリコンブレンドゴムの耐放射線性

照射条件 0.5 Mrad/hr, 室温空气中

前述したように、DMSは数少ない耐熱性ゴム材料であり、電気絶縁材としての使用上限温度は180°Cであると認定されている。上記の添加物を加えることで、DMSの耐熱性材料としての特性にどのような影響をあたえるかを表2.4に示す。耐熱試験は180°C、40年間の使用に相当するアレニウス・プロットから、220°C、4日間の促進熱劣化試験を行った。熱老化試験後、DMSの伸び率は初期値の57%に減少したのに対し、DMSとアフラスのブレンドゴムでは初期値の72%の減少にすぎない。このことから、後者ではアフラスをブレンドすることにより耐熱性がさらに向上していることが分かる。これに対し、耐熱性の低いEPDMおよびシリコンブロックコポリマーをブレンドした系において、例えばDMS-EPDMブレンドゴムではDMS量が90%と多いにもかかわらず熱老化試験による著しい伸び率および強度の低下が認められた。さらに、熱老化特性の良好なDMS-アフラス^{#150}ブレンドゴムの熱老化後の耐放射線性を表

表 2.4 DMS ブレンドゴムの耐熱性

組成 (wt %)	引張試験	処 理 法		初 期 値		熱 処 理 後		目視による 観 察
		伸び率 %	強 度 kg / mm ²	伸び率(残率) %	強 度 kg / mm ²			
DMS (信越化学株, KE-550 U)	10	465	0.95	265 (57)	0.80	表面変化なし		
DMS, 50:アフラス [#] 150, 50		400	1.07	290 (72)	0.84	“		
DMS, 90:エチレン-プロピレン 共重合体		535	1.06	70 (13)	0.49	褐色に変色		
DMS に L-7001 を20 Phr 添加		650	0.75	20* ¹⁾ (3)	0.50* ¹⁾	白色, 硬化* ²⁾		

熱処理条件 : 220°C, 4 日間 } 引張試験は室温で行った。

* 1) 熱処理条件 : 200°C, 9 日間

* 2) 変色しなかったが, 著しく硬化した。

表 2.5 熱老化後*¹⁾の DMS ブレンドゴムの耐放射線性

組成 (wt %)	線量	初期値 (0)		50Mrad		100 Mrad		150 Mrad	
		伸び率 %	強 度 kg/mm ²	伸び率 %	強 度 kg/mm ²	伸び率 %	強 度 kg/mm ²	伸び率 %	強 度 kg/mm ²
DMS (信越化, KE-550U)		265	0.80	80	0.70	40	0.64	—	—
DMS, 50:アフラス [#] 150, 50		290	0.84	112	0.94	80	0.80	35	0.71

* 1) 熱処理条件 : 220°C, 4 日間

2.5 に示す。この試験は緒言でも述べたように、原子炉用電線絶縁材が炉寿命40年の通常使用による劣化（熱老化促進試験）と同時に放射線による劣化にも耐えねばならないことを考慮したものである。ここでもDMSーアフラス[#]150 ブレンドゴムはDMSより高い伸び（残）率を示す。以上の実験から、DMSーアフラス[#]150 ブレンドゴムは耐熱性と耐放射線性を兼ねそなえたゴム材料であることが分かった。

2.3 結 言

DMS に耐放射線性を付与する添加剤を探索した結果、

- 1) DMS にアルキルフェニレンやオキシフェニレン化合物を添加すると若干ではあるがDMSの耐放射線性が向上した。なかでも、放射線により架橋しにくい構造をもち、かつ、DMSに相溶性の良いものがより高い耐放射線性付与効果を示す。
- 2) DMS に芳香環を全く含まないアルキル側鎖をもつシロキサン化合物や主鎖がシロキサン結合と炭素結合のブロック構造の化合物を添加するとDMSの耐放射線性が顕著に向上した。しかし、これらの化合物の耐熱性が低いため、DMSとの組成物の耐熱性は低い。
- 3) DMS にEPDMやアフラス[#]150 (Copoly (TFEーP))をブレンドしたゴム組成物はDMSよりも明らかに高い耐放射線性を示した。特に、DMSーアフラス[#]150 ブレンドゴムは耐熱性と耐放射線性を兼ねそなえたゴム材料であることが分かった。

参 考 文 献

- 1) 原子力発電所用電線・ケーブル調査専門委員会編、電気学会技術報告、Ⅱ部第139号、P26～28 電気学会（1982）
- 2) 樋村教章、工業材料、27（11）、29（1979）
- 3) 伊藤邦雄、ポリマーダイジェスト、8、49（1980）

3. シリコンゴムブレンド物の耐放射線性

緒 言

前章での探索実験の結果、ジメチルシリコンゴム（DMS）の耐放射線性付与に効果のあるものとして芳香族化合物のほかに、アルキル側鎖をもつシリコン化合物やシリコンブロックコポリマーも有効であることが分かった。さらに、DMSに耐放射線性の異なる他種類のゴムをブレンドしたDMSブレンド物もDMSに比較してかなり高い耐放射線性を示すことが明らかとなった。この中で、特にDMSとテトラフルオロエチレン-プロピレン交互共重合体（Copoly（TFE-P））のブレンドゴムは耐熱性と耐放射線性を兼ね備えていることから、軽水炉高温用絶縁材料としての可能性を有していると考えられる。

本章では、DMSと他種ゴムとのブレンド物について耐放射線性の定量的評価および耐放射線性の機構について検討した。他種ゴムとしてはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）およびCopoly（TFE-P）を選び、DMSとこれらのブレンド状態を電子顕微鏡にて観察した。さらに、コバルト60- γ 線を20～220 Mrad照射したブレンドゴムの耐放射線性を引張試験、動的粘弾性測定などから検討し、本系におけるDMSを主体とするブレンドゴムの耐放射線性の特徴を明らかにした。

3.1 実験方法

3.1.1 試 料

(1) 各ゴム試料

ジメチルシリコンゴム（DMS）は信越化学㈱、KE-550U試料を、テトラフルオロエチレン-プロピレン交互共重合体ゴム（Copoly（TFE-P））は旭硝子㈱、アプラス[#]150試料を前章の実験の部で述べた方法により架橋させて成形体試料とした。

エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM；日本合成ゴム㈱、EP-21）試料は生ゴムにタルク（100 Phr）、ノクラック 224（1.5）、ステアリン酸（1）、イオウ（0.4）、亜鉛華（5）を120℃にて混練し、さらに、40～50℃でDCP（3）を加えた後、上記と同様に加圧成形して得た¹⁾。

(2) ブレンドゴム試料

DMSとEPDMのブレンド組成物は信越化学㈱の好意により戴いた。このブレンド組成物はメルカプト基ないしは、水酸基（および／またはアルコキシ基）を有する有機基をもった二種類のオルガノポリシロキサンとEPDMをブレンドし、さらに、補強性シリカを加えたものである²⁾。これにDCP 1.0～1.5 Phrを混ぜた後、160℃、30分間、100 kg/cm²で加圧成形してDMS-EPDMブレンド試料とした。

DMSとCopoly（TFE-P）ブレンド試料はCopoly（TFE-P）に先のシリコンゴム組成物を120℃の二本ロール上で十分に混練し、さらに、40～50℃でTAICをCopoly（TFE

—P) 量に対して 5 Phr, DCP, PHY を全体のゴム量に対して各 0.5 Phr 加えて混練した後, 160℃, 30 分間加圧成形して得た。

上記二つのブレンドゴムの組成は本章では, 特にブレンド状態の解析のために重量パーセントではなく, 容積パーセントないしは容積比で表示しており, シリコンゴム組成物では補強性シリカの容積は除外した。

3.1.2 放射線照射

引張試験用試料 (JIS-4 号ダンベル) の照射については前章と同様に行った。粘弾性測定試料 (巾 1 cm × 長さ 9 cm × 厚さ 0.1 cm) は酸素加圧下 (5 kg/cm^2) にて 0.2 Mrad/hr, または, 真空下 (10^{-3} mmHg) および空気中にて 0.5 Mrad/hr の線量率で 150 ~ 220 Mrad 照射した。

3.1.3 電子顕微鏡観察

上記と同じ酸素加圧下の条件で 100 Mrad 照射した DMS-EPDM ブレンド物はトルエン溶媒, 同じく DMS-Copoly (TFE-P) ブレンド物は酢酸エチル溶媒中にて室温 48 時間浸漬し, 可溶成分を抽出した後, 新たな溶媒で洗浄後乾燥して電子顕微鏡用試料とした。走査型電子顕微鏡 (日本電子機, JEOL, JXA-733) にて倍率 4000 倍でブレンド状態を観察した。

3.1.4 酸素の拡散係数および溶解度係数の測定³⁾

各ゴムおよびブレンドゴム中の酸素の拡散係数および溶解度係数を求めるために, 以下に述べる方法を用いた。シート状試料 (3 cm × 15 cm × 厚さ 0.2 cm) を 1 ~ 2 枚, ガラス繊維布につつんでバルブ付側管のあるステンレス製耐圧容器 (内径 3 cm ϕ × 18 cm) 中に入れた。側管を通して容器内を十分に酸素で置換した後, さらに酸素を導入して 10 kg/cm^2 程度にまで昇圧して容器を密封した。この容器を恒温室に 1 日間放置してゴム試料内に酸素を十分浸透させた後, すなわち, 容器内圧力がほぼ一定の値となった後, 容器を開けて試料を取り出し, 直ちに試料重量の経時変化を精密化学天秤にて測定した。試料中に飽和した酸素の大気中への放出速度から酸素の拡散係数を算出した。

3.1.5 その他の測定

引張試験は前章と同様に行った。動的粘弾性測定は振れ自由減衰型粘弾性測定装置 (レスカ機, RD-1100 AD 型) を用い, 周波数 1 ~ 3 Hz, 昇温速度, 約 1.4°C/min で温度 -150℃ から 100℃ の範囲で行った。また, ゴムの熔融粘度はブラベンダープラストグラフ装置 (DUI SBURG (西独), Mod. GNF 106/2 型) を用いて測定した。

3.2 結果および考察

3.2.1 ゴムの混練特性

表 3.1 に用いた各ゴムの構造式, 溶解性パラメーター値 (SP 値), 連続耐熱温度等を示す。

表 3.1 使用したゴムの性質

Rubber	Structure	Solubility parameter	Thermal tolerance ^{c)}	Specific gravity
Dimethyl Silicone (Dimethyl Poly- siloxane) (DMS)	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \text{---}$	7.3 ^{a)}	260°C	0.98 ^{c)}
Ethylene-Propylene- Diene Terpolymer (EPDM)	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{---CH---} \end{array} \right)_i \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_j \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n \text{---}$	7.9~8.1 ^{a)}	140°C	0.86 ^{d)}
Tetrafluoroethylene- Propylene Copolymer (Copoly (TFE-P))	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{CF}_2 \\ \\ \text{---CF}_2\text{---CH}_2\text{---} \end{array} \right)_i \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n \text{---}$	8.6 ^{b)}	230°C	1.55 ^{d)}

a) K. Oh, "Chemistry of Adhesion and Its Practical Use" Kohbunshikagaku, Tokyo (1962)

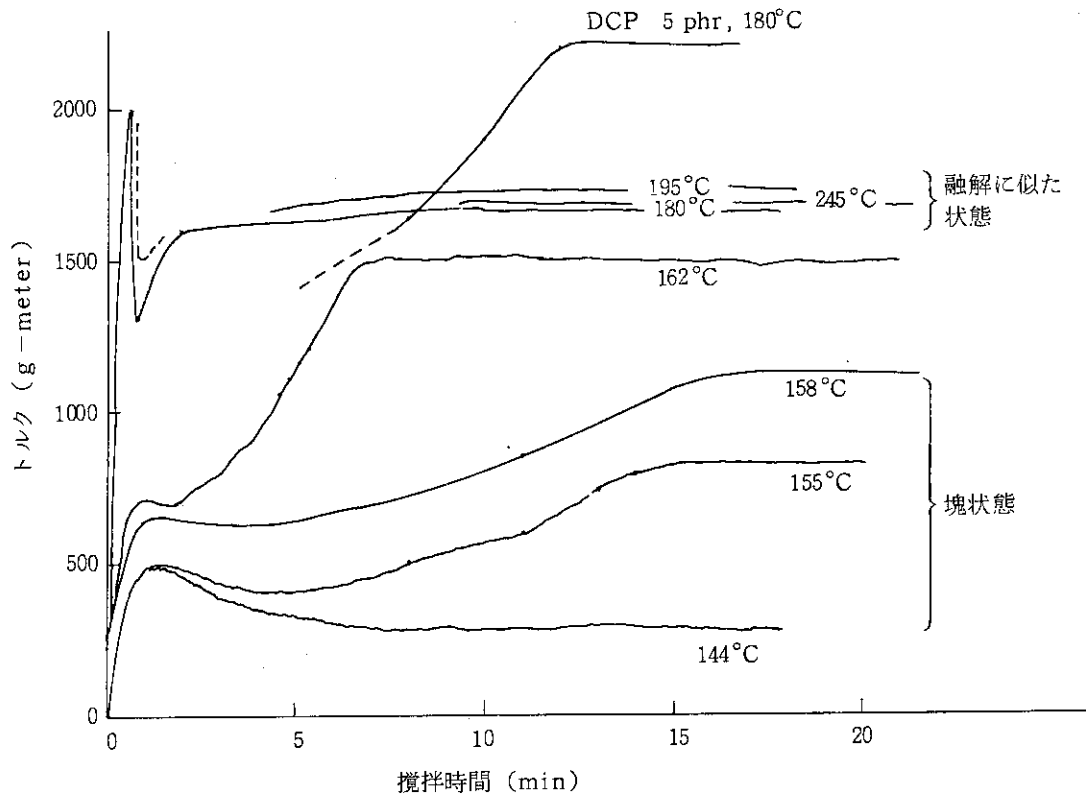
b) Calculated value.

c) Kohgiyo zairyo, 29(11), 1981.

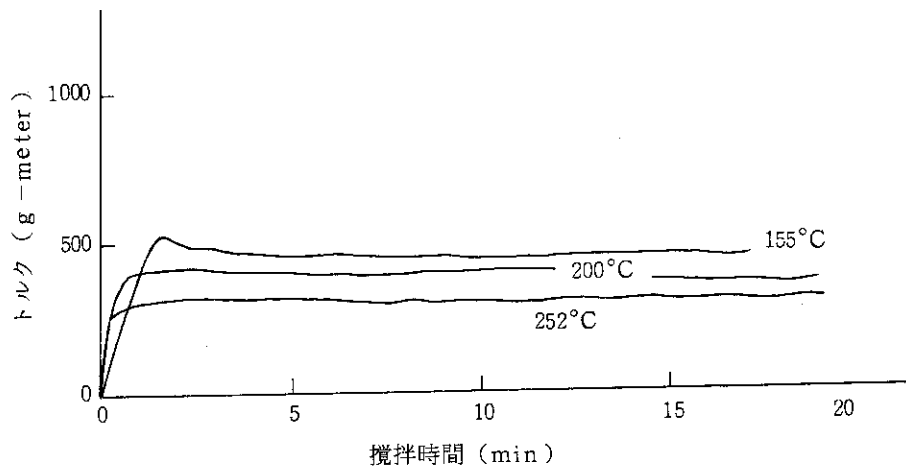
d) Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., "Technical data of EP rubber"; Asahi Glass Co. Ltd., "Technical data of Aflas rubber".

ポリマーの相溶性に対する1つの指標としてSP値があるが、本系の場合、DMSとEPDMのSP値の差は0.6～0.8、DMSとCopoly (TFE-P)の差は1.3である。一般に、SP値の差が0.5以下の場合には両者のポリマーは相溶するといわれている⁴⁾。上記の各ゴムのSP値の差から考えてDMSとEPDMおよびCopoly (TFE-P)の各々は相溶性が低く、ブレンド物においては各成分ゴムが互いに相分離状態になると考えられる。

ポリマーブレンドにおいては目的とする性能はブレンド物中のポリマー相互の分散混合状態によって左右される。安定な物性を示すブレンド物を得るにはできるだけ細かな分散状態をつくる必要がある。ゴムブレンドにおいて通常用いられている練りブレンド法（機械的にゴムどうしを混合する）において、ゴム相互をより細かく分散させる具体的な要点を述べる⁵⁾と(1)ブレンドする温度および機械的条件において、類似した粘弾性を示すゴム材料を選ぶこと、すなわち、ブレンドする温度でゴムどうしが類似した溶融粘度、および、強度を示さない場合は、粘度や強度の大きいものに混合分散に必要な練りのずり応力が集中する。このため、分散状態が荒くなる。(2)ロールを使用するブレンドでは仕こみ手順を考慮すること、すなわち、粘度や強度の大きいものに、小さいものを少量ずつ加えていく。(3)相溶性の乏しい材料の組合せでは双方に相溶する第3成分を添加すること。(4)ブレンド温度での粘度や強度の差が大きい場合は溶液ブレンドまたはラテックスブレンドを予備混合工程として利用すること、などである。そこで、SP値の差の大きいDMS-Copoly (TFE-P)系ブレンドについて、各ゴムの溶融時の攪拌トルク（溶融粘度に比例する）を測定した結果を図3.1に示す。Copoly (TFE-P)は158°C以下では攪拌容器内で小さな塊状（固体状）となりこれが攪拌翼と一諸に回転していた。162°C以上ではゴム全体が溶融した状態となり、1500g-meter以上の回転攪拌トルクを必要とした。このことから、Copoly (TFE-P)はブラベンダー（バンバリーミキサー型の攪拌混合）型の攪拌翼による混練では、容器内によほど密に充填するか、または、162°C以上の温度でなければ溶融状態と同様の状態での混練はできない。一方、DMSは少なくとも室温以上では全体として溶融状態で攪拌できた。また、その回転攪拌トルクも小さな値である。図3.1の測定値から、ゴムの攪拌トルクの温度変化を図3.2に示す。溶融状態のポリマーの粘度は通常温度とともに減少することから、Copoly (TFE-P)の195°C以下の測定値は系全体が溶融状態と同様の状態でなかったことを示している。これを考慮するとDMSとCopoly (TFE-P)では140°Cから250°Cの温度範囲で、これら両者の溶融粘度が大略においても一致するところはないと結論される。このことから、DMS-Copoly (TFE-P)ブレンドゴムにおいて練りブレンドを行う場合、練りのずり応力の比較的小さなバンバリーミキサーなどよりもずり応力の大きなミキシングロールなどで行う方が良いことが分かる。また、ロールでブレンドする場合でもこれらの溶融時の粘度からCopoly (TFE-P)を先にロールにかけ、その後、少量ずつDMSを投入して混練すべきであることが分かる。このようなブレンド法を用いても、SP値の差や溶融時の物性の差からDMS-Copoly (TFE-P)ブレンドゴムでは、互いの分散状態が荒くなることが予想される。なお、Copoly (TFE-P)が溶媒に溶けにくいことから、ここでは溶液ブレンドなどの予備混合を行わなかった。ミキシングロールを用いて混練したDMS-Copoly (TFE-P)ブレンドゴムの組成による各物性値の変化を図3.3に示す。DMS 75%のブレンドゴムは粘度の小さいDMSが多いためブレンド時にロールのずり応力が



(a) Copoly (TFE-P)



(b) ジメチルシリコンゴム

図 3.1 ゴムの攪拌トルク (溶融粘度)

ブラベンダー翼回転速度 30 r. p. m, 充填率 78% (攪拌部容積 150ml)

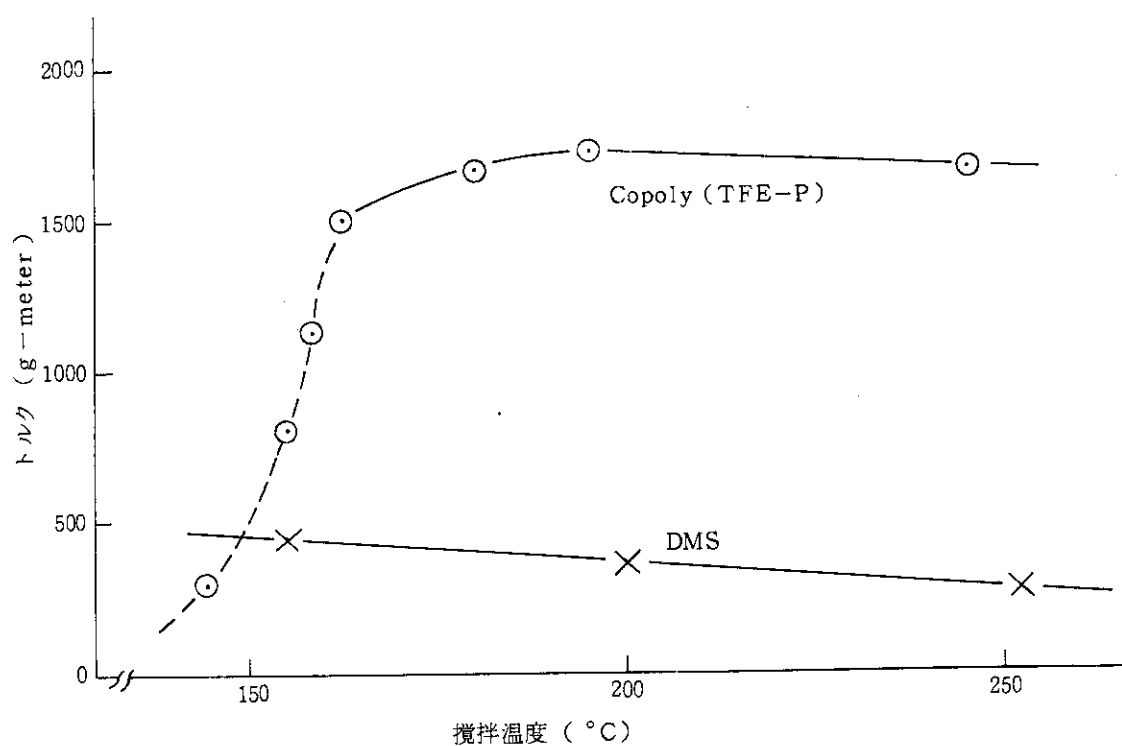
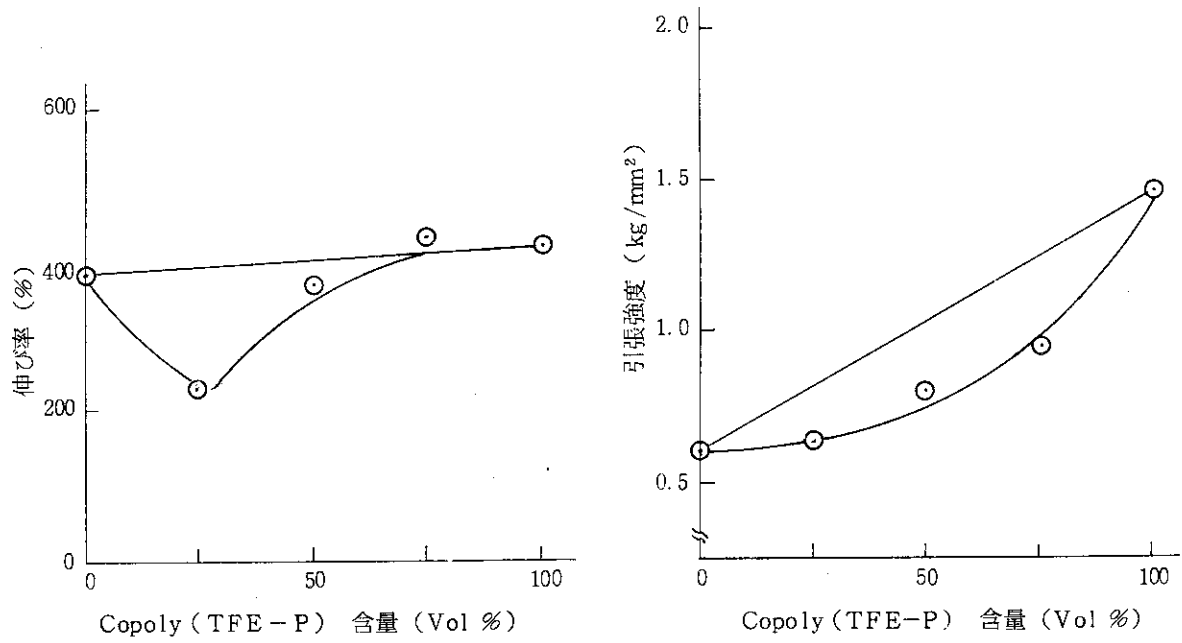
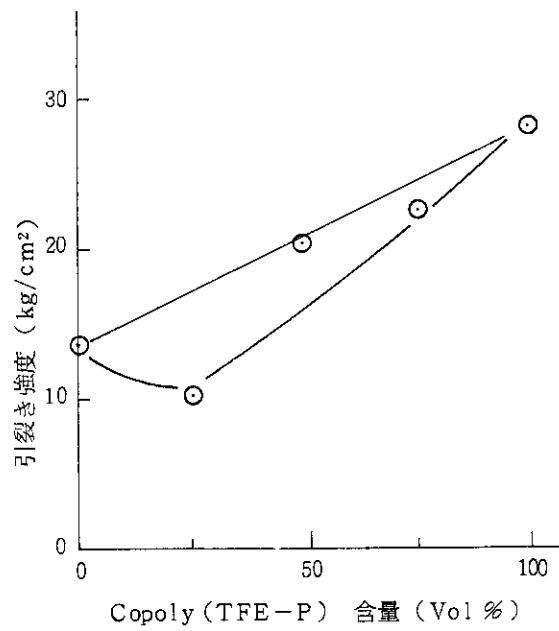


図 3.2 ゴムの攪拌トルク（溶融粘度）の温度変化
攪拌時間15～20分の定常値をとった。



(a) 引張伸び率

(b) 引張強度



(c) 引裂き強度

図 3.3 DMS と Copoly (TFE-P) ブレンドゴムの組成と機械物性値

ブレンド物に十分に伝わらず分散状態が荒くなり、このため物性値も低い。しかし、DMS 50%以上からブレンド物の各物性値はDMSとCopoly (TFE-P) の各値を結ぶ線上来るようになり、DMSとCopoly (TFE-P) のかなり細かなブレンド状態が生成していると考えられる。

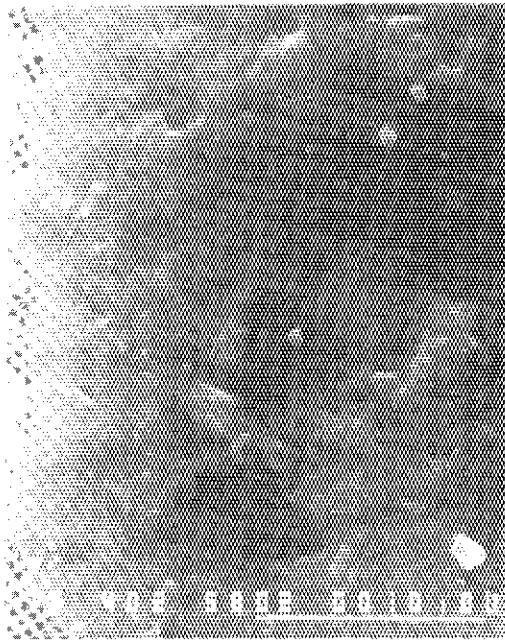
3.2.2 電子顕微鏡によるブレンド状態の観察

DMS-EPDMブレンドゴムおよび上述のようにロール上で十分混練して作成したDMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムの分散状態を電子顕微鏡で観察した。分散(混合)状態は図3.4のようであった。ゴムどうしの密度差が少ないこと(表3.1)や高度の架橋によりゴムが溶媒によって抽出されないものとなっているため、通常のゴムブレンド成形体は図3.4(A)のように単純な溶媒浸漬では電子顕微鏡観察しても溶媒抽出しないものとの差は明確でない。しかし、各ゴムの照射による劣化挙動の違いを利用するとブレンド状態を観察することができる。図3.4(B), (C)は各々DMS-EPDMおよびDMS-Copoly (TFE-P) の容積比、約1:1のブレンドゴムを酸素加圧下で照射した後、溶媒処理したものの電子顕微鏡写真である。写真中の白く残っている部分がDMSで黒く穴のあいた部分がEPDMまたはCopoly (TFE-P) (黒いくぼみから、大きなかたまりで抜けている)の存在していたところである。これは酸素中照射によってDMSはさらに架橋して溶媒にまったく不溶のものとなるのに対し、EPDMおよびCopoly (TFE-P) は酸化劣化によって低分子量化して溶媒可溶なものに変化することによる。これらの写真からDMS-EPDMブレンドゴムでは約 $1\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ で、DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムは約 $3\mu\text{m}$ ~ $7\mu\text{m}$ で互いに分散しあっている。明らかに、DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムの方が分散状態が荒い。これはEPDMにくらべてCopoly (TFE-P) の巨視的破壊エネルギーが大きい⁶⁾(例えば、図3.2の引張り強度など)、上述したDMSとCopoly (TFE-P) の熔融粘度差が大きいなどのために混練時に細かく分散しない、また、同じく上述したDMSとのSP値の差もCopoly (TFE-P) の方が大きく、相溶性が悪いなどのために、ゴム相互の分散粒子径が大きくなっていると考えられる。

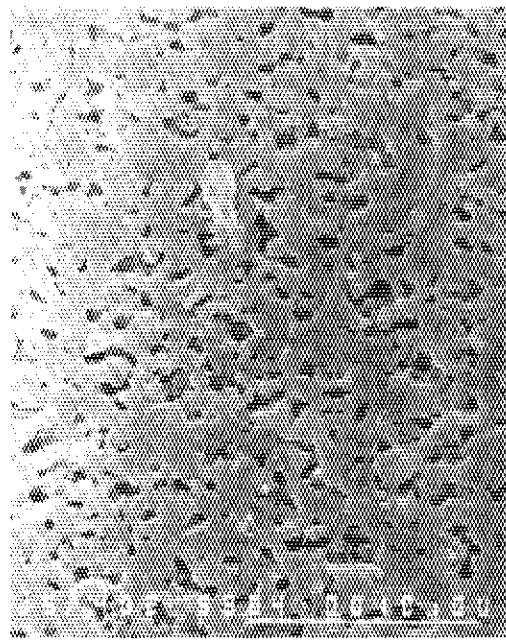
3.2.3 ブレンドゴムの耐放射線性

一般に、ゴム材料の引張り伸び率は放射線照射量の増加にしたがって単調に低下する⁷⁾ので、伸び率の変化は試料の耐放射線性の指標として最も適したものの一つである。

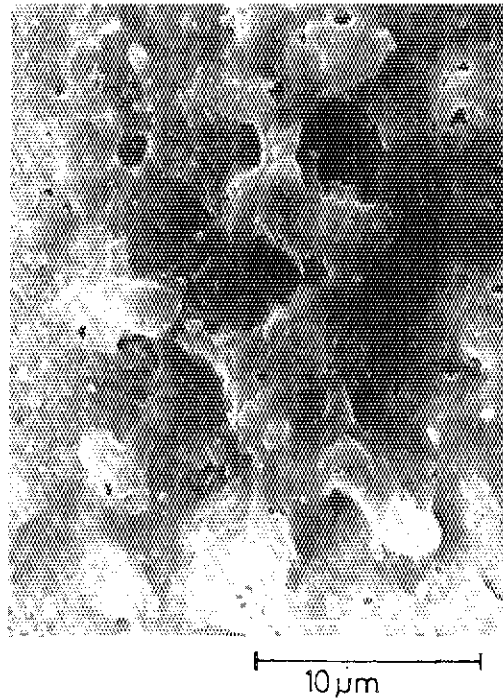
図3.5(A)および(B)に空气中で照射したブレンドゴムの引張り伸び率および強度の変化を示す。DMS-EPDM試料およびDMS-Copoly (TFE-P) 試料のいずれにおいても伸び率は線量の増大とともに減少した。なかでも、DMSのみの試料の伸び率の低下が最も著しい。(A)のDMS-EPDMブレンド系では、DMSに対するEPDMのブレンド量が増すにつれて照射による伸び率の低下はおさえられる。これに対し(B)のDMS-Copoly (TFE-P) ブレンド系では、DMSに対するCopoly (TFE-P) の量が増すにつれて伸び率の低下はおさえられるが、Copoly (TFE-P) 量が48%よりさらに増して78%となると再び伸び率は低下する。すなわち、DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムでは最適ブレンド量が存在することが分かった。一方、引張り強度に関しては照射による特に明確な傾向は認められなかった。



(A) DMS-EPDM Blend
(1:1 by volume ratio)
Solvent, toluene.

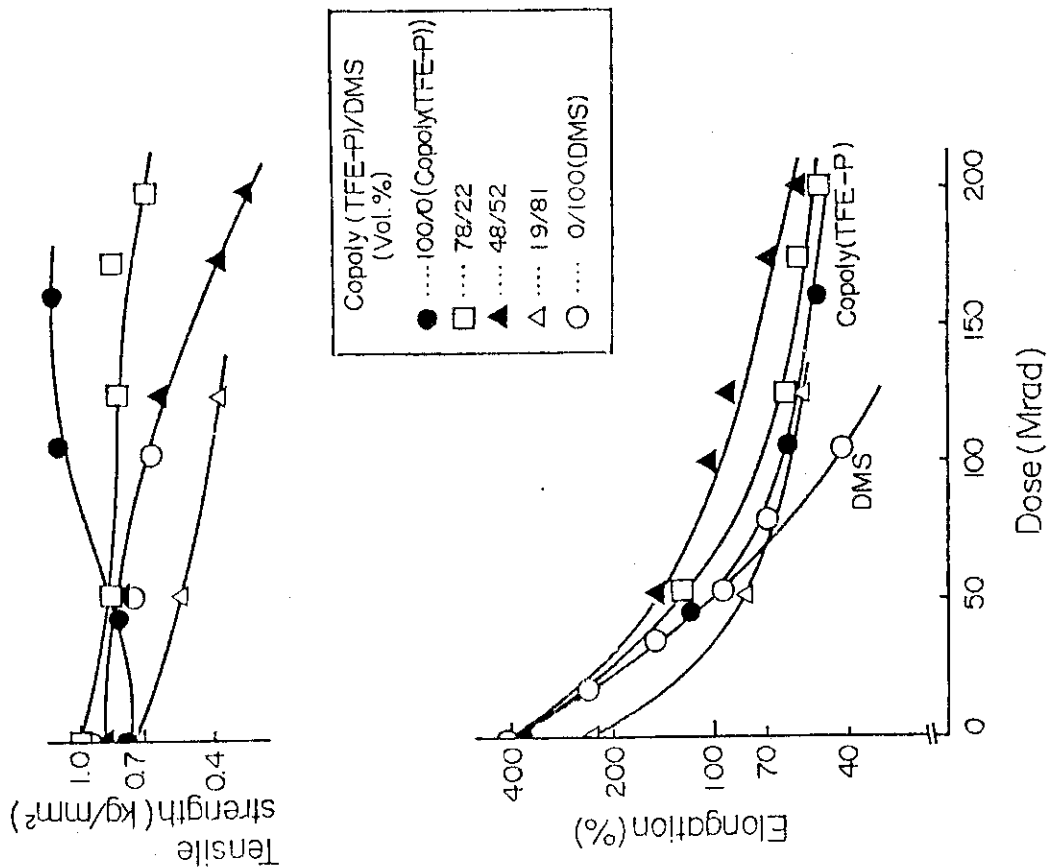


(B) DMS-EPDM Blend (1:1)
irradiated at 100 Mrad in
oxygen atmosphere at r.t.
Solvent, toluene.

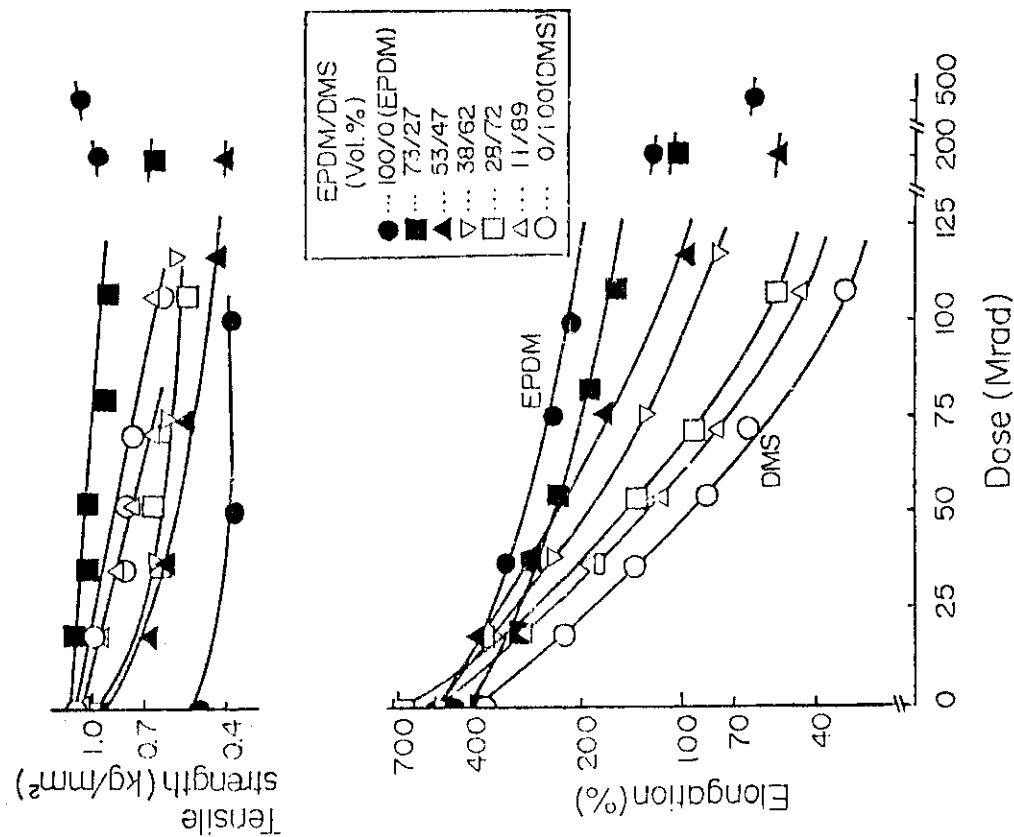


(C) DMS-Copoly(TFE-P) Blend
(1:0.92) irradiated at 100
Mrad in oxygen atmosphere
at r.t.
Solvent, ethyl acetate.

図 3.4 ブレンドゴムの電子顕微鏡観察



(B) DMS-Copoly (TFE-P) Blend



(A) DMS-EPDM Blend

図 3.5 ブレンドゴムの耐放射線性

照射条件：0.5 Mrad/hr, 室温空气中

試料：JIS-4号ダンベル

図 3.6 に各ブレンドゴムの 100 Mrad 照射した時点での伸び率とブレンド容積比を再プロットした。DMS-EPDMブレンド系ではEPDMブレンド量40%附近から急に耐放射線性が良好になり、一方、DMS-Copoly (TFE-P) ブレンド系ではブレンド比、約 1:1 のところで最も良い耐放射線性を示す。すなわち、後者ではブレンドすることにより各ゴムが単独の場合よりも高い耐放射線性を示すことが認められた。

ゴム材料にとって引張り伸び率はゴムとしての特性を示す最も重要かつ特徴的な物性値である。この伸び率が50%以下に低下したものは、試料を二ッ折りにすると容易に折れるなどゴム材料としての特性を消失したものとなる。そこで、耐放射線性の一つの目安として照射したゴムの伸び率が50~60%に低下した時点での線量を表 3.2 に示す。この基準に従えば、EPDM は 500 Mrad と非常に高い耐放射線性を示すが、DMS は 80 Mrad、Copoly (TFE-P) は 120 Mrad と低い。これらに対し、DMS-EPDM および DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムはいずれも 200 Mrad の耐放射線性を示す。また、同じく表 3.2 に熱老化試験を行った結果を示す。EPDMの耐熱性が低い(表 3.1) ために、DMS-EPDMブレンドゴムは 220°C、4 日間の条件で外観も白色から褐色に変化し、著しい伸び率の低下を示す。これに対し、各ゴムの耐熱性がすぐれているために、DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムは試験によって変色もせず、伸び率の低下も少ない。以上のことから、DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムにより耐熱性と耐放射線性を兼ね備えたゴム材料が得られることが分かった。

3.2.4 ブレンドゴムの粘弾性挙動

前述のように、DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムではブレンドにより各成分が単独の場合よりも高い耐放射線性、すなわち、相乗効果が現われた。この理由を明らかにするため照射ブレンドゴムの分子運動性を調べた。

ポリエチレンやEPDMなどの比較的厚い試料を空气中、高線量率で照射すると、酸素の十分拡散する試料表面の酸化劣化部分と酸素の拡散しない試料中心部の架橋部分との二つの領域が生成することが知られている⁸⁾。このような不均一性を除くため以下の粘弾性測定試料においては酸素加圧下および真空中で照射を行い、照射劣化が試料全体に均一になるようにした。

図 3.7 に振れ自由減衰測定法によるブレンドゴムの粘弾性測定結果を示す。この測定において試料の対数減衰率 (α_t) は粘性項、剛性率 (G) は弾性項を表わす。そして、対数減衰率曲線のピークはポリマーの各分子運動に対応する。図 3.7 (A) の DMS 未照射試料では対数減衰率曲線が -120°C と -45°C にピークを示し、剛性率曲線もこれに従って低下している。DMS のガラス転移温度が -120°C 附近 (ジメチルポリシロキサン⁹⁾) にあることから、-120°C のピークは無定形部分の分散、すなわち、ポリシロキサン分子鎖セグメント全体としての比較的大きな分子運動 (ミクロブラウン運動) によると考えられる。さらに、-45°C のピークはポリマー鎖の結晶部の融解に相当する分子運動によるものと考えられる。DMS に真空中および酸素中、いずれの場合も γ 線を照射すると -45°C に存在した分散が消失し、G の室温値も 10^8 dyne/cm² 以上の値を示す。このことから、DMS ではいずれの雰囲気中で照射しても物性的には同様の変化しか起きないこと、また、分散が消失することから照射による架橋によって、低温にしても DMS の結晶化が起らなくなったことを示していると考えられる。さらに、照射によ

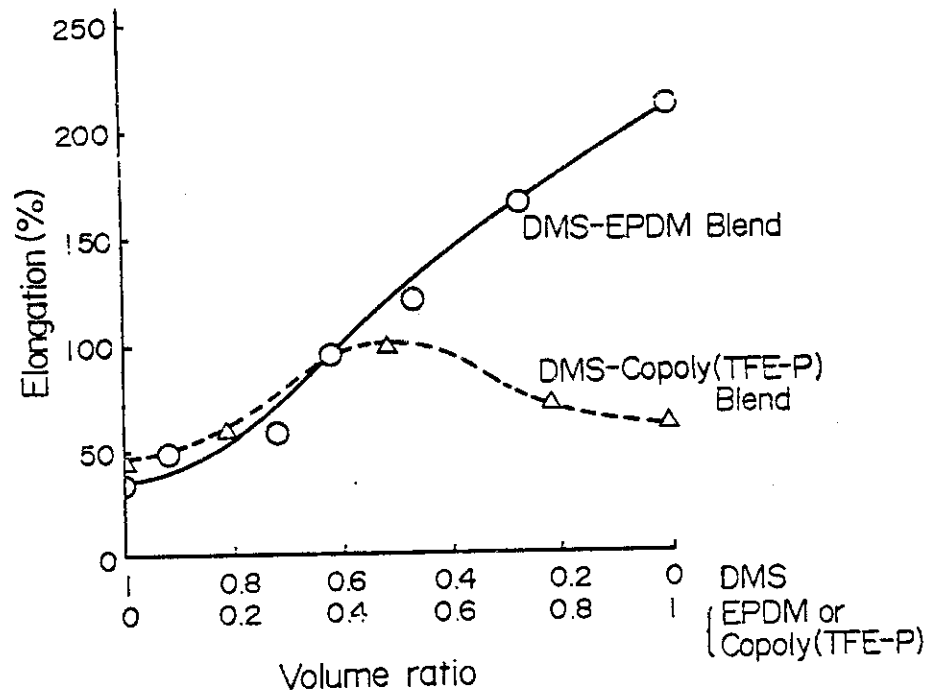


図 3.6 ブレンドゴムの容積比対 100 Mrad 照射時の伸び率

表 3.2 ブレンドゴムの耐放射線性および耐熱性

Rubber	Tolerant dose ^{b)} (Mrad)	Elongation(%)		Tensile strength(Kg/cm ²)	
		Control	After heat aging ^{c)} (Residual)	Control	After heat aging ^{c)}
DMS	80				
EPDM	500				
Copoly(TFE-P)	120				
DMS-EPDM Blend ^{a)} (1:1.1)	200	535	50(9)	1.06	0.49
DMS-Copoly(TFE-P) Blend(1:0.92) ^{a)}	200	400	290(72)	1.07	0.84

a) By volume ratio

b) Irradiation dose at 50-60 % of elongation. Irradiation conditions; 0.5 Mrad/hr in air at room temperature.

c) 220°C for 4 days.

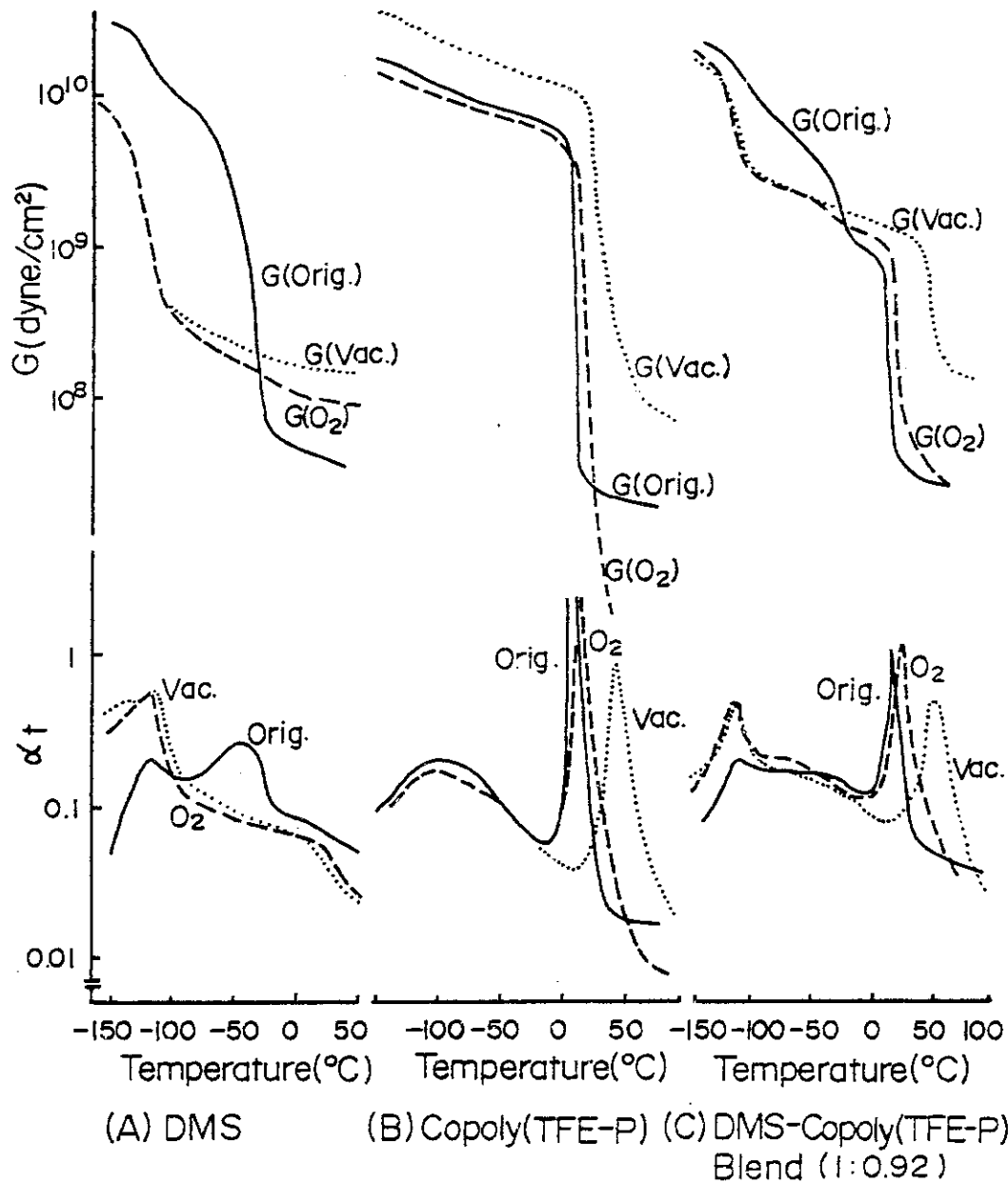


図 3.7 ブレンドゴムの粘弾性曲線

照射条件 酸素 (5 kg/cm^2) 中照射; 150 Mrad (0.5 Mrad/hr) 室温.

真空中照射, 220 Mrad (1 Mrad/hr), 室温.

試料: 厚さ 1 mm

てDMS試料は溶媒にまったく膨潤しないものに変化することから、照射によりDMS分子間に著しい架橋反応が起こりDMSが完全に硬化していることが分かる。事実、大線量照射されたDMSは硬く、かつ脆くなり、ゴム弾性はまったく示さない。以上のことから、DMSの照射劣化は著しい架橋反応による脆化であることが分かる。

図3.7(B)のCopoly (TFE-P)では、これが無定形高分子であることから、+8°Cの主分散はこの交互共重合体主鎖のミクロブラウン運動、-100°Cを中心とした巾広いピークは主鎖の局所的なローカルモード運動によるとされる。しかし、Copoly (TFE-P)では真空中と酸素中照射でその劣化挙動が異なる。まず、真空中照射では対数減衰率曲線の主分散が小さくなり、かつ高温側(30°C)にずれること、また、50°C以上でのG (10^8 dyne/cm²)の値も高いことから、試料が架橋反応を起こして硬化(脆化)していることを示している。一方、酸素中照射では50°CでのG (5×10^6 dyne/cm²)が1桁以上も低下していることから、試料が酸化劣化反応を起こして軟化していると考えられる。すなわち、Copoly (TFE-P)は照射およびその雰囲気によって著しく硬化、または軟化する。

これらのブレンド物においてはゴムが互いにミクロンオーダーで分散しあっていることから、各ゴムの粘弾性挙動をたしあわせたものとなった。なかでも、ブレンドゴムの酸素中照射の50°C以上のGは、同じく酸素中照射のDMSとCopoly (TFE-P)の各々の値の中間の値(3×10^7 dyne/cm²)となっている。酸素中照射のDMSは硬くて非常に脆く、一方、Copoly (TFE-P)は非常に柔くなるのに対し、これらのブレンドゴムは適当な硬さをもつ柔軟な性質を示した。このことから酸素中照射では、DMSの脆化とCopoly (TFE-P)の軟化が互いに補償しあって適度なゴムの性質を示す材料となっていると考えられる。

空气中照射における通常のゴム材料の劣化は酸化分解によるポリマーの低分子量化、および、橋かけによるポリマーの三次元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反応が主となるが、中心部では酸素が不足し橋かけ反応が支配的となる⁸⁾。そこで、空气中照射での各ゴムおよびブレンドゴムの対数減衰率曲線を図3.8に示す。DMSは主鎖が通常の有機結合と異なるシロキサン結合であるため、酸素の有無にかかわらず架橋反応が起こる。Copoly (TFE-P)では、その主分散が試料表面の酸化劣化による部分(多少高温側にずれて16°Cにピークを示す)と試料内部の架橋部分(45°Cのピーク)との二つに分離する。これに対し、ブレンドゴム中のCopoly (TFE-P)による主分散は20°Cの一つの分散ピークしか示さない。このことから、ブレンドゴム中のCopoly (TFE-P)は試料の表面のみならず内部においてもすべて酸化劣化していることがわかる。これはDMS中の酸素の拡散が速く、DMS中にCopoly (TFE-P)が細かく分散しているため酸素が均一にゆきわたり、分散粒子全体が酸化劣化領域になっているためと考えられる。

3.2.5 ブレンドゴムの耐放射線性の機構

ゴム試料中に加圧にて十分酸素を飽和させた後、大気中への酸素の放出速度から各ゴム試料の酸素の拡散定数を求めることができる¹⁰⁾。すなわち、

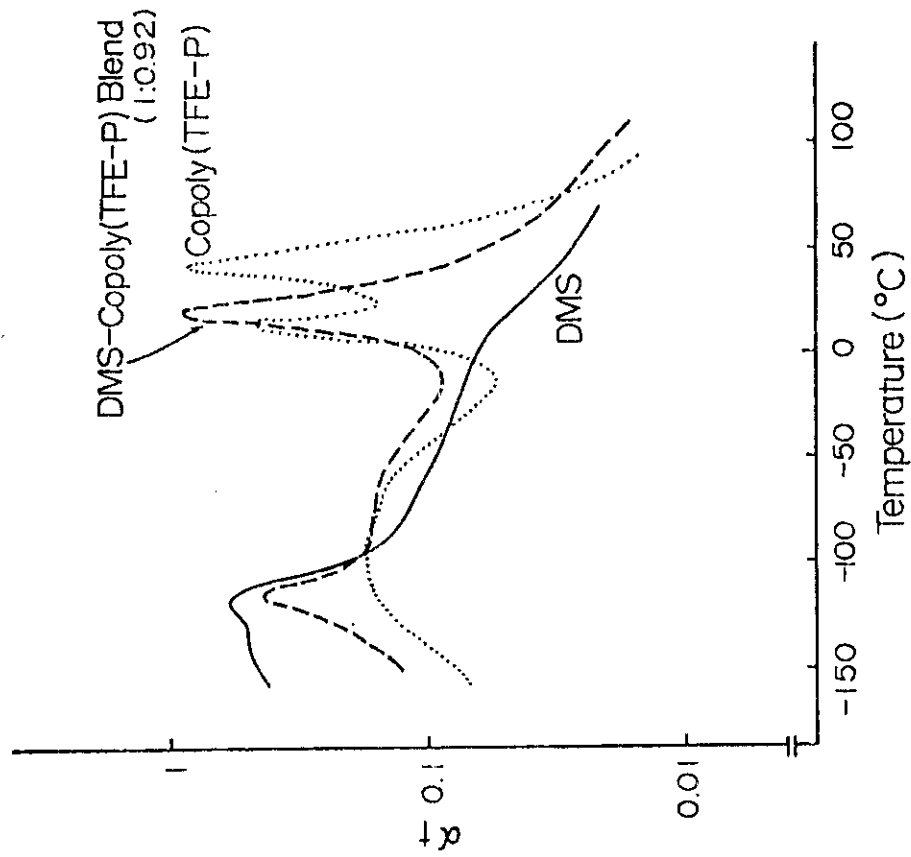


図 3.8 空气中照射ブレンドゴムの対数減衰率 (α_t) 曲線
照射条件: 225Mrad (0.5Mrad/hr), 室温
試料: 厚さ 1 mm

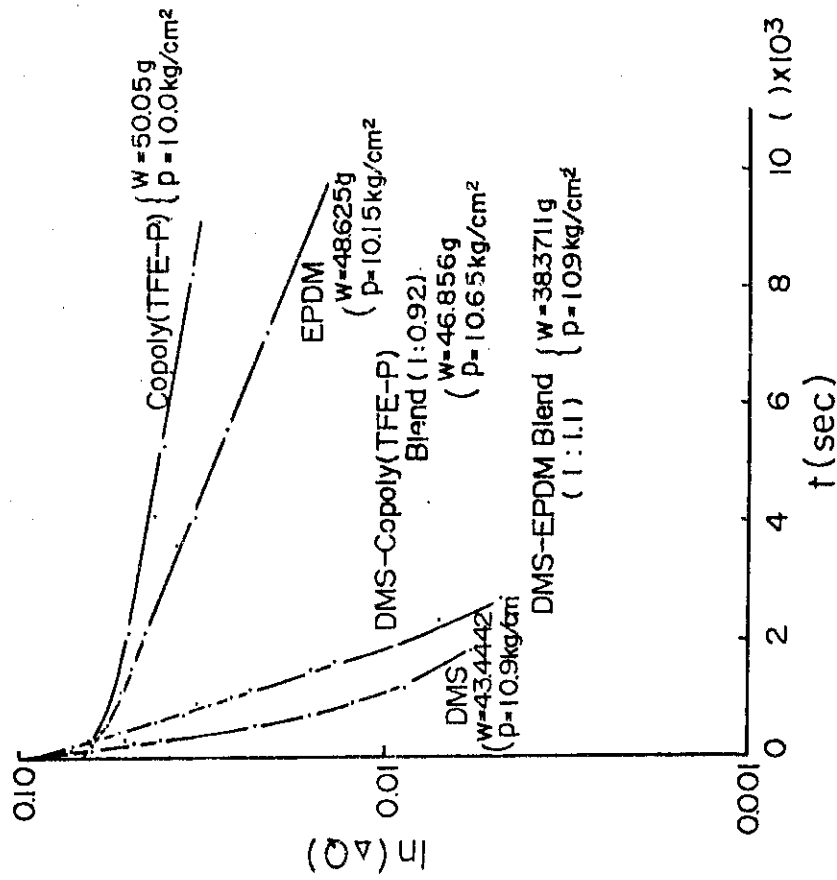


図 3.9 ゴム (シート試料) からの酸素放出曲線
温度 18°C, シート試料; 厚さ 1 mm

$$Q_0 = S \cdot P \cdot W$$

但し、W、試料の加圧試験前の重さ (g)；P、加圧後の平衡時 (飽和時) の酸素圧 (kg/cm²)；Q₀、大気中への放出が平衡に達した時点 (t_∞) での放出された酸素量 (放出曲線の t = 0 での値と W との差) (mol) から、溶解度定数 (S (mol/g・atm)) が求まる。さらに、拡散定数は

$$\begin{cases} 1 - Q/Q_0 = 8/\pi^2 (e^{-At} + \frac{1}{9}e^{-9At} + \frac{1}{25}e^{-25At} + \dots) \\ A = \pi^2 D/\ell^2 \end{cases}$$

但し、Q、時間 t (sec) に試料から放出された酸素量 (mol)；ℓ、シート試料の厚さ (cm)；D、拡散定数 (cm²/sec)

と図 3.9 に示す各ゴムの測定された酸素放出曲線から求められる。

各ゴムの酸素の拡散定数および溶解度定数の値を表 3.3 に示す。EPDM および Copoly (TFE-P) の拡散定数は DMS のそれにくらべ 2 桁程度小さく、また、ブレンドゴムの値とくらべても 1 桁小さい。これらの溶解度定数も DMS、ブレンドゴムと比較して小さな値を示す。これらのことから、空气中照射試料の劣化状態を模式的に図 3.10 に示す。Copoly (TFE-P) は酸素の拡散定数が小さいことから試料のごく表面部分のみ酸化劣化し、試料の中心部は主に架橋反応が起こる。照射試料は表面は柔らかくて粘着性をおびているが全体としては非常に硬いものとなる。これに対し、ブレンドゴムは酸素の拡散しやすい DMS 中に Copoly (TFE-P) が細かく分散していることから、Copoly (TFE-P) はすべて酸化劣化していると考えられる。このことは先の空气中照射ブレンドゴムの粘弾性挙動とも一致している。以上のことから、空气中照射のブレンドゴムは先の酸素中照射と同様に、互いに細かく分散しあった DMS と Copoly (TFE-P) のブレンドゴム中で DMS の照射による脆化を Copoly (TFE-P) の軟化で補償しあうことによって高線量照射後においてもなお、ゴムの性質を示すと考えられる。DMS - Copoly (TFE-P) 系での耐放射線性のピークが容積比 1 : 1 付近にあるのは、上述の物性の補償効果がこの組成において最も有効であるためと考えられる。

同様のことが DMS - EPDM 系ブレンドゴムにおいても生じていると思われる。実際、図 3.6 において DMS : EPDM = 0.6 : 0.4 附近から急に伸び率も大きくなっている。しかし、この系では EPDM の耐放射線性が高いために、特に有効な効果として現われず EPDM が増すにつれて EPDM そのものの耐放射線性に近づくという傾向を示す。

3.3 結 言

シリコンゴムブレンド物の照射劣化挙動の検討から以下のことが明らかとなった。

- 1) DMS - EPDM, DMS - Copoly (TFE-P) などシリコンゴムブレンド系の分散状態は DMS と他種ゴムの照射劣化挙動の相違を利用して、電子顕微鏡により明瞭に観察された。これによれば、DMS - EPDM 系の約 1 : 1 のブレンド物は約 1 ~ 3 μm, DMS - Copoly (TFE-P) 系の約 1 : 1 ブレンド物は約 3 ~ 7 μm で相互に分散しあっていることが分かった。

表 3.3 ゴム中の酸素の拡散係数(D)および溶解度係数(S)

Rubber	$D \times 10^7$ (cm ² /sec)	$S \times 10^6$ (mol/g.atm)
DMS	160	7.3
Copoly (TFE-P)	3.4	4.6
EPDM	6.2	5.4
DMS-Copoly (TFE-P) Blend (1:0.92)	70	7.2
DMS-EPDM Blend (1:1.1)	88	10

(at 18°C)

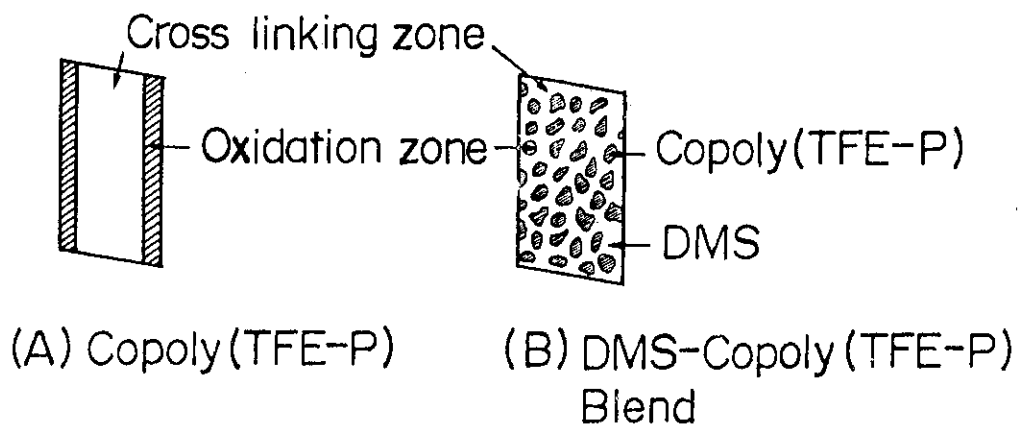


図 3.10 照射ブレンドゴムの模式図

- 2) DMSにEPDMやCopoly (TFE-P)などをブレンドすることによって、DMSよりも耐放射線性の高いゴム材料をつくることができた。
- 3) DMS-Copoly (TFE-P)ブレンド系では耐放射線性に関し、ブレンドすることによる相乗効果が認められた。
- 4) この効果の原因は酸素の拡散しやすいDMS中にCopoly (TFE-P)が細かく分散しているため、これが照射により酸化劣化して軟化し、照射によるDMSの脆化(硬化)を物性的に補償することによって起きると考えられた。

参 考 文 献

- 1) Y. Morita, M. Hagiwara and K. Araki, J. Appl. Polym. Sci., 25, 2711 (1980)
- 2) 伊藤邦雄, 大島利道 (信越化学) 特公昭 55-30741, 特公昭 55-39248
- 3) T. Seguchi, S. Hashimoto, K. Arakawa, N. Hayakawa, W. Kawakami, I. Kuriyama, Radiat. Phys. Chem., 17, 195 (1981)
- 4) 米谷起一, プラスチック, 32 (8), 59 (1981)
- 5) 高分子学会編, "ポリマーアロイ, 基礎と応用" 東京化学同人, 東京 (1981) PP9
- 6) N. Tokita, Rubber Chem. Technol., 50, 292 (1977)
- 7) O. Sisman and C. D. Bopp, ORNL, 928 (1951)
- 8) 例えば, 松田, 戸原, 後藤田, 加覧 "高分子材料" 産業図書, 東京 (1962) PP228 ~ 229
- 9) J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook" Second Edition, John Wiley & Sons, New York (1975) PP III-165
- 10) G. Damkohler, Z. Phys. Chem., A 174, 222 (1935)

4. ブレンドゴム絶縁電線の特性

緒 言

緒論でも述べたように、炉用電線絶縁材料は炉の寿命40年間の使用に相当する促進熱劣化、LOCA時を含めた200 Mradの放射線照射（PWR）、およびケミカルスプレーを含む高温高圧水蒸気暴露の複合劣化環境に耐えねばならない。DMSブレンド物の中でもDMS-Copoly（TFE-P）ブレンドゴムは耐熱性と耐放射線性を兼ね備えたゴム材料であることが明らかとなったので、これを絶縁体とした電線を作製し上述した複合劣化環境下での電気的性質など諸特性を調べた。この結果、ブレンドゴム絶縁電線の耐放射線性は高いが、放射線照射後高温水蒸気に暴露すると絶縁特性が著しく低下することが認められた。この点を改善する方法として、DMS-Copoly（TFE-P）ブレンドゴムに CeO_2 を添加する方法が有効であることを見出した。

4.1 実験方法

4.1.1 試 料

各ゴム試料として、DMSは白金化合物により難燃化した信越化学(株) KE-5615U, Copoly（TFE-P）として旭硝子(株) アフラス[#]150を用いた。これらブレンド法および成形体試料の造り方は前章で述べた。他にゴム試料としてはDMS-EPDMブレンドゴムである信越化学(株) SEP-1721Uを用いた。

難燃剤、無機添加剤等は市販品をそのまま用いた。デカブロムジフェニルエーテルは東洋曹達(株)、酸化第二セリウム（ CeO_2 ）および酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）は和光純薬(株)特級品を用いた。

電線試料の造り方を以下に記す。Copoly（TFE-P）に対し難燃剤、20 phr を120℃の二本ロール上で混練し、さらに、DMS組成物（KE-5615U、生ゴムの他に補強性シリカやシリコンオイル等を含む）100 phr を除々に加えて十分にブレンドする。さらに、ロール温度を室温にして、TAICを2.5 phr、DCP、PHYを各々0.5 phr 加えた。このブレンドゴム組成物を電線作製用具をつけたブラベンダーにて電線とした。ブラベンダーの押出部温度は50～60℃、ダイ出口温度は～70℃であった。線を引く速度は絶縁体表面がユズ肌にならないように比較的ゆっくりと行った。芯線（銅線）の外径は2mmφ、（0.5mmφ線の7本より）仕上り絶縁電線の外径は4～5mmφ（絶縁体の厚さ1～1.5mm）であった。得られた未加硫電線をオートクレーブに入れて、160℃で30分間水蒸気加硫を行い試験用電線を得た。

CeO_2 や Al_2O_3 などの無機物を混練したブレンドゴムシート試料はCopoly（TFE-P）に CeO_2 や Al_2O_3 を20phr添加混練しその後DMSとブレンドした後、上記と同様の加硫試薬を加えて160℃、30分間、100 kg/cm²にてプレス成形した。

4.1.2 劣化試験および難燃性試験

試作した電線を直径150mmの円筒形アルミ筒に巻きつけた状態で以下の各劣化処理を行った。

熱劣化試験；促進劣化条件として220℃、4日間の熱処理をギア・オープン中で行った。

放射線照射試験； ^{60}Co - γ 線を0.5Mrad/hrにて200Mrad照射した。試料は照射の途中で前後を半転させて線量の均一化をはかった。

水蒸気暴露試験；アルミ筒からはずし各電線の両末端を10～15mm角のアルダイトの塊りにてシールしてオートクレーブ中に入れ155～165℃の飽和水蒸気中に24時間放置した。

以上の劣化処理を各々、または逐次的に試作した電線に課した。劣化試験後、アルミ筒に逆向きに巻きつけて目視により、また各電気試験測定により劣化状態を評価した。

シート試料の試験はシート形状にて同様に熱処理、放射線照射を行った。熱水および熱水蒸気処理は小型のオートクレーブ中に水を半分ほど入れ、水中およびその上部に試料を置き外部より電気炉にて加熱して150℃、24時間保った。

試料の難燃性試験はシート試料についてはUL-94-V0規格にもとづく垂直燃焼法により行った。この方法では127(長さ)×12.7(巾)×3(厚さ)mmの試料を3方を回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秒間接触させ、炎を取り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する操作を10回くり返した。電線試料の垂直燃焼試験はICEA S-61-402(1968)に従って試験した。試験規格は次の項目を満す場合を合格とした。(1)5回の接炎後、炎が1分以上燃えないこと。(2)指示旗の損傷が1/4以下であること。である。

4.1.3 測定

電気測定は以下の通り行った。電線試料は浸水状態で、500V、1分値の絶縁抵抗（東亜電波(株)、Model DSM-515A超絶縁計）1000V、50%で $\tan \delta$ 、静電容量（安藤電気(株)、TR-5型高圧用損失角測定器）、3.15kV/mm、5分間の耐電圧（大日本電源(株)、50kV、5kVA絶縁耐力試験装置）を測定した。絶縁破壊電圧（同前）はJIS-C-2110(1975)に従って、500V/sの連続昇圧法によって求めた。

シート試料の電気試験は35mm角、厚さ1mmのシート試料の500V、1分値の絶縁抵抗（東亜電波(株)、Model SM-10E超絶縁計）およびシリコンオイル中での絶縁破壊電圧を同じく500V/sの連続昇圧によって求めた。特に、水蒸気暴露後の試料は室温水中に保存し、測定直前に取り出して十分試料表面の水分を除いてから測定した。

電線試料の絶縁抵抗値は測定値に電線試料の水中部分の長さをかけた値で表示し、シート試料の絶縁抵抗値（体積抵抗率、 ρ ）は測定値を試料の厚さで割って形状係数をかけた値〔 $\rho = 30 \cdot (Rv/t)(\Omega \cdot \text{cm})$ 、但し、 t は試料の厚さ(mm)、 Rv は測定された体積抵抗(Ω)〕で表示した。

その他、引張試験等は前章と同様の方法にて行った。

4.2 結果および考察

4.2.1 難燃，耐放射線性付与のための予備試験

緒論でも述べたように、炉用電線絶縁材料は高度に難燃性であることが要求される。DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムについても電線形状での試験を行う前に、難燃化組成を検討した。DMSは白金化合物により難燃化されたものを使用した。Copoly (TFE-P)は含フッ素ポリマーであるが、フッ素含量が少ない(54 wt %)こと、同じハロゲン原子でも塩素や臭素にくらべフッ素の難燃化効果が小さいこと、などによりCopoly (TFE-P)は可燃性ポリマーである。Copoly (TFE-P)を難燃化するために市販の含臭素難燃剤、イミド系のBT-93 およびフェニルエーテル系のDBDPE (共に、表 4.1 参照)を使用した。そこで、まずCopoly (TFE-P)に上記難燃剤を混練し、その後難燃化DMSとブレンドしてシート状成形体を得た。これらの試料の熱老化試験と垂直燃焼試験結果を表 4.1 に示す。通常難燃剤を加えるとゴム材料の熱老化特性が低下する傾向がある。(a)の熱老化試験結果からも物性値の低下が認められる。また、BT-93の難燃剤を添加したものは初期値の伸び率も低いことから、加硫の進みすぎの傾向もある。燃焼試験は前報¹⁾の試験結果から実験室規模の燃焼試験では最も厳しい垂直燃焼試験を行った。(b)の結果からDMS-Copoly (TFE-P)ブレンドゴムは3回目の接炎により炎をあげて17秒間燃焼がつづいた。これにより、試料の大部分が燃え、あと灰化して硬い残査がのこった。その後は可燃部分がなくなったため着火しない。これに対し、難燃剤を加えたブレンドゴムは5,6回目まではほとんど着火しない。5,6回目の12~13秒の燃焼も非常に小さい炎で、試料のごく局部が燃えつづけたにすぎない。バーナーの炎のあたった部分は硬く灰化し、接炎時も煙の量が少なかった。以上の結果から、ブレンドゴムに難燃剤を加えたものは高い難燃性を示し、目視による燃焼状態の観察から難燃剤量20 phr では十分すぎるほどであった。

PWR用電線絶縁材は200Mradの照射線量に耐えねばならない。ブレンドゴムの耐放射線性をさらに向上させることを目的として、ビレン、アセナフチレンなどの放射線保護効果の高い多環状化合物を添加した。この結果を表 4.2 に示す。DMS-Copoly (TFE-P)ブレンド物では多環状化合物を添加しても照射量150Mradまでは添加効果は全く認められない。しかし、200Mradにおいては明らかに添加したゴムの伸び率は大きい。また、DMS-EPDMブレンドゴムであるSEPに前報¹⁾で示したEPDMに対する難燃、耐放射線性付与剤、臭素化アセナフチレン縮合体を添加すると明らかに耐放射線性が向上し、200Mradの照射においても伸び率138%、強度 1.04 kg/cm^2 の値を示す。これは先に示したゴム材料の伸び率の限界値50~60%に対して十分すぎるほどの余裕がある。以上のことから、ブレンドゴムにおいても適切な添加物を用いればさらに高い耐放射線性ゴム材料が得られることが分かった。

以下の電線形状での試験に用いた絶縁材料組成物は特に、耐熱、耐放射線性ゴム材料という点を考慮してDMS-Copoly (TFE-P)ブレンドゴムの容積組成比約1:1のものをを用いた。難燃剤としてはCopoly (TFE-P)に対し20 phrのBT-93およびDBDPEを添加した組成のものであり、耐放射線性付与剤についてはこの系において特に顕著な効果を示すものが得られなかったので用いなかった。

表 4.1 難燃化シリコーンブレンドゴムの特性 (シート状試料)

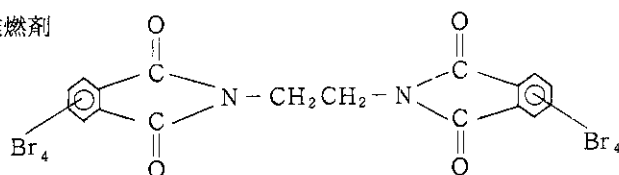
(a) 熱老化試験

組成, 難燃剤	処 理 法	初 期 値		熱 老 化 後 ^{*1)}	
	引張試験	伸び率	強 度	伸び率(残率)	強 度
		%	kg/mm ²	%	kg/mm ²
DMS, 50 : Copoly (TFE-P), 50 ブレンドゴム		400	1.07	290 (72)	0.84
DMS-Copoly (TFE-P) に BT-93 を 20 Phr ^{*2)} ^{*3)} ^{*4)}		235	0.73	150 (64)	0.73
“ “ に DBDPE を 20 Phr ^{*5)} ^{*4)}		350	0.89	205 (59)	0.85

*1) 220°C, 4 日間

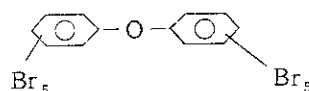
*2) DMS, 50 : Copoly (TFE-P), 50 のブレンドゴム

*3) 難燃剤



*4) Copoly (TFE-P) に対する Phr

*5) 難燃剤デカブロムジフェニルエーテル



(b) 垂直燃焼試験 (UL-94 に準拠)

組 成	燃 焼 時 間 (sec)		
接炎回数 *1)	DMS, 50 : Copoly (TFE-P), 50 ブ レ ン ド ゴ ム	同左に BT-93 を 20 Phr	同左に DBDPE を 20 Phr
1	0	0	0
2	1	0	0
3	17	0	0
4	3	1	1
5	1	0	12
6	0	13	0
7	0	0	0
8	0	5	0
9	5	0	2
10	0	0	0

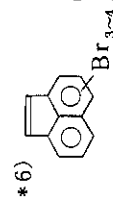
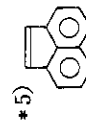
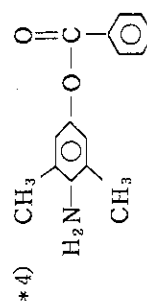
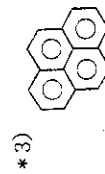
*1) 接炎, 10 秒間 / 1 回

表 4.2 添加物によるシリコーンブレンドゴムの耐放射線性の向上

組 成、添 加 物	線 量		初 期 値 (0)		50 Mrad		100 Mrad		150 Mrad		200 Mrad	
	伸 び 率 %	強 度 kg/mm ²	伸 び 率 %	強 度 kg/mm ²	伸 び 率 %	強 度 kg/mm ²	伸 び 率 %	強 度 kg/mm ²	伸 び 率 %	強 度 kg/mm ²	伸 び 率 %	強 度 kg/mm ²
DMS	220	0.68	57	0.48	28	0.40	—	—	—	—	15	0.35
Copoly (TFE-P)	435	0.65	119	0.74	56	1.20	48	1.18	40	1.25	—	—
DMS, 50 : Copoly (TFE-P) 50 ブレンドゴム ^{*1)}	373	0.85	150	0.75	101	0.61	73	0.40	48	0.32	—	—
DMS - Copoly (TFE-P) にピレン 8 Phr ^{*2)} ^{*3)}	863	0.36	177	0.40	85	0.38	75	0.42	69	0.40	—	—
" " サノール 744 8 Phr ^{*4)}	362	0.57	150	0.39	75	0.36	76	0.33	72	0.31	—	—
" " アセナフチレン 8 Phr ^{*5)}	690	0.59	180	0.52	83	0.44	68	0.40	54	0.39	—	—
SEP	390	1.0	220	0.89	165	0.75	—	—	108	0.68	—	—
SEP に臭素化アセナフチレン 15 Phr ^{*6)} ^{*7)}	538	1.29	243	0.99 ^{*8)}	210	1.07	—	—	138	1.04	—	—

*1) Vol 1%

*2) DMS, 50 : Copoly (TFE-P), 50 ブレンドゴム

*7) DCP, 4 Phr 用いた
の 2~3 縮合体

*8) 75Mrad 照射値

4.2.2 電線形状での模擬環境劣化試験

難燃化したDMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴム組成物 (DCPを含む) を電線用金型を付けたプランベンダーに投入して直径4～5 mm ϕ (銅線径2 mm ϕ) の電線を作成した。電線の出口のダイ温度が低い (50 $^{\circ}$ C) と絶縁体表面がユズ肌になるので、DCPによる加硫に注意しつつ約70 $^{\circ}$ Cの高い温度で線引を行った。その後、水蒸気加硫を行い試験用電線試料とした。

表4.3に電線の垂直燃焼試験 (ICEA法) の結果を示す。いずれの試料も5回の接炎によって、指示旗は何ら損傷せず、燃焼時間の合計も60秒間より明らかに少ない5～22秒間である。また、実焼損部はほぼ10 cm (全長約45 cm) で消火後は燃焼絶縁体が灰化して固化し銅線の露出はなかった。以上のことから、難燃化ブレンドゴム電線はICEA法燃焼試験に十分な余裕をもって合格する。また、燃焼の合計時間から比較すると、BT-93添加電線の方がより難燃性が高いといえる。

表4.3 難燃性シリコンブレンドゴム絶縁電線のICEA燃焼試験

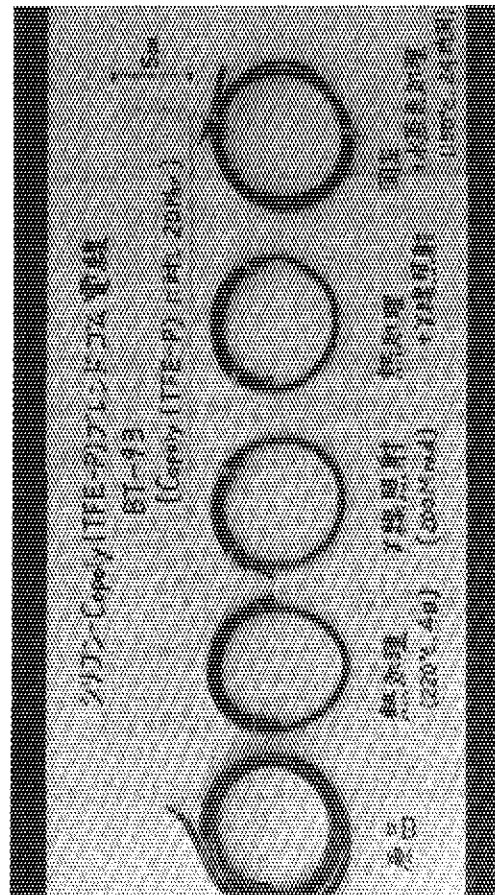
電線絶縁体の組成 接炎回数 *1)	燃 焼 時 間 (sec)					
	DMS, 50 : Copoly (TFE-P), 50 ブレンドゴムにBT-93を20 Phr*2)			同左ブレンドゴムにDBDPEを 20 Phr*2)		
1	0	0	0	0	0	0
2	1	0	1	8	7	2
3	3	5	10	3	4	6
4	5	0	2	3	8	2
5	1	0	1	3	3	2
計	10	5	14	17	22	12
不合格電線 / 試験線	0/3			0/3		

*1) 接炎, 15秒/回

*2) Copoly (TFE-P) に対する Phr

ブレンドゴム絶縁電線に熱処理 (220 $^{\circ}$ C, 4日間) → 放射線照射 (200 Mrad) → 飽和水蒸気処理 (150～160 $^{\circ}$ C, 1日間) を個々に、または、逐次的に課した後、電線径の約30倍のマンドレルに逆向きに巻きつけた時の電線の状態を図4.1に示す。DMS絶縁電線では、200 Mrad 照射した試料はいずれも逆向きに巻きつける操作によってDMS絶縁体に著しいヒビ割れが多数発生する。熱処理 → 200 Mrad 照射, 同 → 水蒸気処理物は無理に巻こうとすると絶縁体が銅線から大部分はがれ落ちる。これに対し、ブレンドゴム絶縁電線では200 Mrad 照射後、熱処理 → 200 Mrad 照射, 同 → 水蒸気処理後、逆に巻きつける操作を行っても外見上ヒビ割れ等は全く生じない。ただ、二ツ折り程度まで強く曲げるとヒビ割れが生じる。以上のPWR模擬環境試験後の電線の目視による観察から、DMS絶縁電線にくらべブレンドゴム絶縁電線は各劣化処理に対し著しい耐性を示し、特に耐放射線性に優れていることが分かる。

ブレンドゴム絶縁電線のPWR模擬環境試験の各劣化および逐次劣化処理後、電線の電気特



(a) DMS 絶縁電線

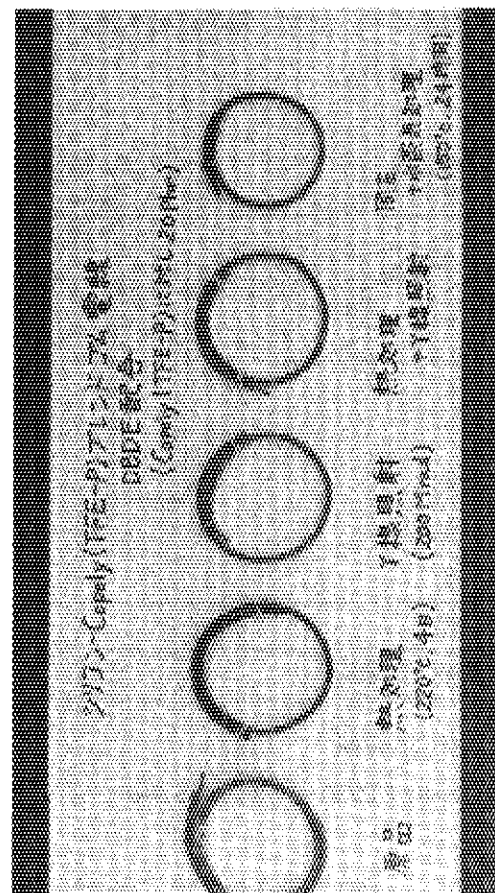
(b) BT-93 添加DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴム
絶縁電線(c) DBDPE 添加DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴム
絶縁電線

図 4.1 模擬環境劣化後の電線

性を測定した。この結果を表 4.4 に示す。未処理では DMS 絶縁電線の絶縁抵抗、絶縁破壊電圧値にくらべてブレンドゴム絶縁電線の各値の方が大きい。これは Copoly (TFE-P) の高い電気絶縁性と破壊電圧特性によると考えられる。熱処理、放射線照射、およびこれらを複合させた劣化においては、劣化処理時の電線形状を変えずに測定したこともあり電線の電気特性に若干の変化、例えば、200 Mrad 照射で DMS 電線の破壊電圧値が低下する、また、熱処理→200 Mrad 照射処理でブレンドゴム絶縁電線の絶縁抵抗が 1 桁ほど低下する、などあるが特に顕著な変化は認められない。これに対し、熱処理→200 Mrad 照射→水蒸気処理の複合劣化を課した場合、DMS 絶縁電線は上述したように逆向きに巻きつける操作により絶縁体が著しくひび割れて電気特性は測定できなかった。一方、ブレンドゴム絶縁電線はひび割れ等は生じなかったが絶縁抵抗の著しい低下を示し、また、1000 V の電圧においても絶縁破壊を起こすなど絶縁電線としての性能を喪失する。これらのことから、DMS 絶縁体は主に放射線による劣化によって、ブレンドゴム絶縁体は熱→放射線→水蒸気による複合劣化によって、完全に絶縁体としての性能を失ってしまうことが明らかとなった。ブレンドゴム絶縁体ではその電気絶縁特性が低下することから、熱および特に放射線照射によりフッ化水素 (HF)、フッ素 (F_2) やその他のフッ素化合物 (例えば、フッ化ケイ素、フッ化炭素化合物) が生成し、これらが水蒸気暴露処理によってゴム中でイオンに解離してゴムの絶縁特性を低下させると考えられる。

DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムの複合劣化後の電気特性を改善する方法として、上述した特性低下の理由から考えてフッ素、フッ化水素等の捕捉剤の添加が考えられる。捕捉剤としては、電気絶縁性化合物でありそれ自体はもとよりこのフッ素化合物も熱水に対して安定なものが望ましい。このような捕捉剤として、希土類の酸化セリウム (CeO_2) や酸化アルミニウム (Al_2O_3) を選んだ。Copoly (TFE-P) にこれらを混練し、さらに DMS をブレンドしてゴムシート試料を作成した。試料を放射線照射後、熱水中および熱水蒸気中 (ともに $155 \sim 160^\circ C$) に浸漬したものの絶縁抵抗値を表 4.5 に示す。(a) の放射線照射のみでは各試料の絶縁抵抗値に相違はないが、(b) の照射後熱水中に浸漬した場合、Copoly (TFE-P) は、試料表面の酸化劣化層が熱水で著しく膨潤する。特に、200 Mrad 照射後のものは劣化が激しく絶縁抵抗値は求められなかった。ブレンドゴムに Al_2O_3 を添加した物も 100 Mrad では 1 桁程度の抵抗値の低下であるが、200 Mrad 照射後熱水中に浸漬したものは、7 桁の抵抗値の低下を示す。これらに対し、 CeO_2 を添加したブレンドゴムは 200 Mrad 照射後の熱水処理でも 4 桁の絶縁抵抗値の低下で、 $6 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ の値となった。また、劣化後の試料の目視による観察でも膨潤もなく、外観も比較的良好である。これらのことから、照射後熱水処理に対しブレンドゴムでは明らかに CeO_2 の添加効果が認められる。(b) について再実験を行った結果を (c) に示す。単なる DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムないしは CeO_2 を添加した Copoly (TFE-P) は 140 Mrad 照射後熱水処理を行うと抵抗値は 7 桁以上の低下を示す。これに対し、ブレンドゴムに CeO_2 を添加した試料ではやはり 4 桁、200 Mrad 照射後熱水処理においても 5 桁程度の低下しか示さない。 CeO_2 の添加効果が Copoly (TFE-P) 単独では認められずブレンドゴムにして始めて現われることは興味深い、その機構は分からない。照射後熱水処理にくらべ照射後熱水蒸気処理した試料の絶縁抵抗の低下はわずかである。シート試料の試験法は電気炉で加熱されたオートクレーブ中の熱水とこの上部の十分に空気は除いた水蒸気中で行っ

表 4.4 難燃性シリコンブレンドゴム絶縁電線の軽水炉模擬環境試験
(各測定値は電線 1 本ないし 2 本での測定による)

電線の 処理法	電線絶縁材の 組 成	絶縁抵抗 $M\Omega-Km^{*3}$	静電容量 PF ^{*6}	$\tan \delta$ % ^{*6}	3.2KV/ 5分 耐電圧	絶縁破壊 電圧(KV)	水中長さ ^{*9} cm
未 処 理	• DMS ^{*2}	4.4×10^2	150	1.4	合	25.2	40
	• ブレンドゴム (BT-93) ^{*2}	7.0×10^3	175	4.6	合	35.7	70
	• ブレンドゴム (DBDPE) ^{*2}	2.1×10^3	140	5.5	合	34.0	48
熱 処 理 (H) 220°C 4日	• DMS	4.7×10^2	150	1.7	合	33.4	40
	• ブレンドゴム (BT-93)	1.2×10^3	175	2.2	合	34.0	80
	• ブレンドゴム (DBDPE)	6.7×10^2	190	1.9	合	34.4	80
γ 線 照 射 (γ) 200Mrad	• DMS	9.0×10^2	200	6.1	合 ^{*8}	15.3	40
	• ブレンドゴム (BT-93)	2.7×10^3	195	3.2	合	34.2	65
	• ブレンドゴム (DBDPE)	2.2×10^3	175	3.4	合	34.3	65
H + γ	• DMS	2.7×10^2	140	0.8	合 ^{*8}	31.4	40
	• ブレンドゴム (BT-93)	7.4×10^2	210	3.6	合	40.1	80
	• ブレンドゴム (DBDPE)	5.3×10^2	200	3.7	合	30.4	80
H水 ^{*1} +蒸 γ 気 +処 理	• DMS	電線径の約～30倍のマンドレルに逆に巻きつけるとひび割れ ^{*10}					
	• ブレンドゴム (BT-93)	6.4×10^{-4} ^{*5}	— ^{*7}	— ^{*7}	— ^{*11}	—	40
	• ブレンドゴム (DBDPE)	2.2×10^{-3} ^{*5}	— ^{*7}	— ^{*7}	— ^{*11}	—	40

* 1) 150 ～ 160°C 飽和水蒸気中, 24 時間,

各水蒸気処理電線試料は電線の両末端をアラルダイトでうめこんで封じた。

* 2) DMS, 50 : Copoly (TFE-P) 50 ブレンドゴム (以下, 同じ) ガラス

* 3) 電圧 500 V, 1 分値

* 4) 電圧 1.5 V, 1 分値, テスターで測定した。

* 5) 電圧 100 V, 1 分値

* 6) 電圧 1000 V のもとで各測定を行った。

* 7) 1000 V の電圧で絶縁破壊した。

* 8) 照射後そのままの形で電気測定を行った。形をかえるとひび割れして不合格。

* 9) 測定時の電線の水中に浸っている長さ。

* 10) 原子炉用 1 E 級電線の IEEE 規格 323 - 1974 に準じて試験した。

* 11) マンドレルに巻きつけてもひび割れなどは生じない。

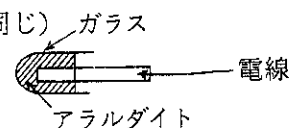


表 4.5 シリコーンブレンドゴムの絶縁抵抗値に対する無機物の添加効果 (No 1)

(a) 放射線照射 (測定値 2 個の単純平均値)

線量 (Mrad)	組成および添加物 (但し, Phr は Copoly (TFE-P) 量に対する量)	シート試料 の厚さ (mm)	体積抵抗率 ($M\Omega$)	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
初 期 0 値	Copoly (TFE-P)	1.22	2.5×10^9	6.2×10^{16}
	DMS-Copoly(TFE-P) ^{*1} に Al_2O_3 (20 Phr)	1.04	1.5×10^9	4.3×10^{16}
	" " に CeO_2 (20 Phr)	0.96	1.5×10^9	4.7×10^{16}
100	Copoly (TFE-P)	1.20	6.0×10^8	1.5×10^{16}
	DMS-Copoly(TFE-P) に Al_2O_3 (20 Phr)	1.04	2.7×10^8	7.8×10^{15}
	" " に CeO_2 (20 Phr)	0.95	2.0×10^8	6.2×10^{15}
200	Copoly (TFE-P)	1.22	2.9×10^8	7.1×10^{15}
	DMS-Copoly(TFE-P) に Al_2O_3 (20 Phr)	0.98	8.7×10^7	2.7×10^{15}
	" " に CeO_2 (20 Phr)	0.94	4.9×10^7	1.6×10^{15}

* 1) DMS, 50 : Copoly (TFE-P), 50 のブレンドゴム

(b) 放射線照射→熱水, 熱水蒸気 ^{*1}劣化 (測定値各 1 個)

線量	処理	組成および添加物 (Phr は上に同じ)	厚さ (mm)	膨潤 率(%)	体積抵抗 率($M\Omega$)	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
初 期 0 値	熱 水 中	Copoly (TFE-P)	1.24	102	6.0×10^8	1.5×10^{16}
		DMS-Copoly (TFE-P) ^{*2} に Al_2O_3 (20 Phr)	1.03	101	3.2×10^8	9.3×10^{15}
		" " に CeO_2 (20 Phr)	0.96	100	2.4×10^8	7.5×10^{15}
100 Mrad	熱 水 中	Copoly (TFE-P)	1.53	126 ^{*3}	7.0×10^8	1.4×10^{16}
		DMS-Copoly (TFE-P) に Al_2O_3 (20 phr)	1.10	107	3.2×10^7	8.7×10^{14}
		" " に CeO_2 (20 phr)	0.98	104	3.5×10^7	1.1×10^{15}
	熱水 蒸気 中	Copoly (TFE-P)	1.15	97	2.7×10^8	7.0×10^{15}
		DMS-Copoly (TFE-P) に Al_2O_3 (20 Phr)	1.01	96	4.3×10^7	1.3×10^{15}
		" " に CeO_2 (20 Phr)	0.945	98	3.0×10^7	9.5×10^{14}
200 Mrad	熱 水 中	Copoly (TFE-P)	2.50 2.10	205 172	膨潤して測定不能 (特に表面の酸化劣化層)	
		DMS-Copoly (TFE-P) に Al_2O_3 (20 Phr)	1.03 1.075	104 111		
		" " に CeO_2 (20 Phr)	0.95	102	2×10^4	6.3×10^{11}
		" " に CeO_2 (20 Phr)	0.86	91	3.2×10^5	1.1×10^{14}
	熱水 蒸気 中	" " に CeO_2 (20 Phr)	0.86	91	3.2×10^5	1.1×10^{14}

* 1) 155 ~ 160°C の熱水および飽和水蒸気中で24時間処理後, 約40時間放冷, その後オートクレーブ中より取出して1時間後に測定。

* 2) DMS, 50 : Copoly (TFE-P) 50 のブレンドゴム

* 3) 表面の酸化劣化層が著しく膨潤する。

表 4.5 のつづき (劣化処理—再測定) (No.2)

(c) 放射線照射→熱水、熱水蒸気劣化、再実験

線 量	処理 *1	組成および添加物 (但し, Phr は Copoly (TFE-P) 量に対する量)	体積抵抗率 (M Ω)	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
140 Mrad	照射のみ	DMS, 50: Copoly (TFE-P), 50のブレンドゴム	7.5×10^7	2.3×10^{15}
		Copoly (TFE-P) に CeO_2 (20 Phr)	1.5×10^8 *2	2.9×10^{15} *2
		上記ブレンドゴムに Al_2O_3 (20 Phr)	1.6×10^8	5.0×10^{15}
		" " に CeO_2 (20 Phr)	7×10^7	2.2×10^{15}
	熱水中	DMS, 50: Copoly (TFE-P), 50のブレンドゴム	5 以下	—
		Copoly (TFE-P) に CeO_2 (20 Phr)	5 以下	—
		上記ブレンドゴムに Al_2O_3 (20 Phr)	2.5×10	8.3×10^8
		" " に CeO_2 (20 Phr)	2.7×10^3	8.5×10^{10}
	熱水蒸気中	DMS, 50: Copoly (TFE-P), 50のブレンドゴム	1.3×10^5	4.5×10^{12}
		Copoly (TFE-P) に CeO_2 (20 Phr)	7×10^7 *2	1.5×10^{15} *2
		上記ブレンドゴムに Al_2O_3 (20 Phr)	1.2×10^6	3.6×10^{13}
		" " に CeO_2 (20 Phr)	—	—
200 Mrad	照射のみ	DMS, 50: Copoly (TFE-P), 50のブレンドゴム	2.6×10^7	8.0×10^{14}
		Copoly (TFE-P) に CeO_2 (20 Phr)	2.0×10^8	4.3×10^{15}
		上記ブレンドゴムに Al_2O_3 (20 Phr)	3.1×10^7	9.5×10^{14}
		" " に CeO_2 (20 Phr)	2.2×10^7	7.1×10^{14}
	熱水中	DMS, 50: Copoly (TFE-P), 50のブレンドゴム	5 以下	—
		Copoly (TFE-P) に CeO_2 (20 Phr)	—	—
		上記ブレンドゴムに Al_2O_3 (20 Phr)	5 以下	—
		" " に CeO_2 (20 Phr)	2.8×10^2	9.1×10^9
	熱水蒸気中	DMS, 50: Copoly (TFE-P), 50のブレンドゴム	6.5×10^5	2.1×10^{13}
		Copoly (TFE-P) に CeO_2 (20 Phr)	—	—
		上記ブレンドゴムに Al_2O_3 (20 Phr)	9×10^5	3.0×10^{13}
		" " に CeO_2 (20 Phr)	1.1×10^6	3.7×10^{13}

* 1) 処理条件は前に同じ

* 2) これのみ線量 120 Mrad

たがオートクレーブ自体の温度が水蒸気の温度よりも高いため、水蒸気は過熱水蒸気状態となりこのため水蒸気処理試料の絶縁抵抗値の低下が少なかったと考えられる。これに対し、先の電線試料の水蒸気処理の場合は飽和水蒸気を大型オートクレーブ中に導入して行ったため、容器内で熱水への凝縮も盛んに起きていた。このため熱水中処理と同様の状態となっていたと考えられる。

電気絶縁体にとって抵抗値と共に実用的に重要な特性として破壊電圧値がある。表 4.6 に DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムの各劣化処理後の破壊電圧値を示す。200 Mrad 照射後熱水処理した場合の Copoly (TFE-P) および Al_2O_3 添加ブレンドゴムの破壊電圧は著しく低下するが、 CeO_2 添加ブレンドゴムでは高い値を保持する。以上のことから、DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムの照射（特に 200 Mrad）後熱水（飽和水蒸気）処理劣化に対して、 CeO_2 の添加はブレンドゴムの電気特性の低下を抑制する作用を有することが明らかとなった。 CeO_2 や TiO_2 はフルオロシリコンゴムの耐熱性向上のための添加剤²⁾として知られている。このことから、 TiO_2 などの添加もブレンドゴムの照射後熱水処理による劣化に対して効果を示すかも知れない。

表 4.6 シリコンブレンドゴムの絶縁破壊電圧に対する無機物の添加効果

線量 処理方法	絶縁破壊電圧 (KV/mm)					
	初期値(0)		100 Mrad		200 Mrad	
	未処理	熱水中 ^{*3}	熱水中	熱水蒸気中	熱水中	熱水蒸気中
Copoly (TFE-P)	23.0	22.9	25.1	22.7	— ^{*4}	—
ブレンドゴム ^{*1} に Al_2O_3 (20 Phr) ^{*2}	26.1	24.9	18.9	24.8	8.3	—
〃 CeO_2 (20 Phr)	26.2	25.5	26.8	25.9	20.8	25.6

* 1) DMS, 50: Copoly (TFE-P) 50のブレンドゴム（以下、同様）

* 2) Copoly (TFE-P) 量に対する Phr（以下、同様）

* 3) 熱水中より徐冷後取出し、絶縁抵抗測定後、室温水中に 2～3 日放置後測定

* 4) 測定不能

4.3 結 言

DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴム絶縁電線を作成し、軽水炉用電線の模擬環境試験条件である熱→放射線→水蒸気処理の複合劣化試験を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 耐熱性の高いイミド系やジフェニルエーテル系難燃剤を Copoly (TFE-P) に混練した後、難燃化 DMS とブレンドすることによって、ICEA 試験に十分な余裕をもって合格する高度に難燃化したブレンドゴム組成物が得られた。

- (2) DMS および DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムを絶縁材とした電線を作成して複合劣化試験を行った結果、200 Mrad の照射により DMS 絶縁電線は曲げ(径の30倍の曲率で逆方向に曲げる)操作により DMS 絶縁体に著しいひび割れを生じた。これに対し、ブレンドゴム絶縁電線は熱→放射線→水蒸気処理の複合劣化後上述の曲げ操作を行ってもなんら外見上の欠陥は認められなかった。
- (3) 目視による欠陥は認められなかったが、複合劣化後ブレンドゴム絶縁電線の電気特性は著しく低下し、絶縁電線としての機能を喪失した。
- (4) DMS-Copoly (TFE-P) ブレンドゴムの電気特性の低下は無機添加物、特に CeO_2 の添加等によって顕著に改善することができた。

参 考 文 献

- 1) 萩原, 森田, 宇田川, 小田, 藤村, JAERI-M 82-057 日本原子力研究所 (1982)
- 2) 伊藤邦雄, 工業材料, 25(8), 31 (1977)

5. 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開発研究を進めた。一般用の電線ケーブルについては臭素化アセナフチレン縮合体を難燃・耐放射線性付与剤としたエチレン-プロピレン-ジエン共重合体絶縁電線としてすでにJAERI-M 82-057に発表した。本報告はそれにつづいて高温用電線絶縁材料の開発研究を目的として行ったもの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。なお、本研究は昭和56年4月から昭和58年3月まで行われた。

第1章 耐熱性はすぐれているが耐放射線性の劣る電線絶縁材料であるジメチルシリコンゴム(DMS)に関し、耐放射線性の新たな改善方法の必要性を述べた。また炉用電線材料は単に放射線に耐えるのみならず、熱、高温高圧水蒸気暴露に対しても健全でなければならない。炉用電線材料の必要条件をあげて研究の目標を明らかにした。

第2章 DMSの耐放射線化の方法を探索した。従来から知られている芳香族化合物の添加の他に、DMSではアルキル側鎖をもつ化合物およびシリコンブロックコポリマーの添加やDMSと他種ゴムとのブレンドによっても耐放射線性が向上することが明らかとなった。耐熱、耐放射線性を考慮するとDMSとテトラフルオロエチレン-プロピレン交互共重合体(Copoly(TFE-P))のブレンドゴムが優れた性能を有していることが分かった。

第3章 DMSブレンドゴムの耐放射線性の機構を明らかにした。まず、DMSと他種ゴムとのブレンド状態の新たな観察法として、酸素中で照射したブレンドゴムの溶媒でエッチングすることによりゴム相互の分散状態を電子顕微鏡観察できることを示した。また、ブレンドゴムの粘弾性測定や、酸素の拡散定数の測定などから、ブレンドゴムの耐放射線性の機構は酸素の透過しやすいDMS中に細かく分散したEPDMやCopoly(TFE-P)が照射により酸化劣化して軟化し、照射により硬化(脆化)するDMSと物性的に補償しあって高線量照射においてもゴムの性質を示すと結論された。

第4章 原子炉用電線絶縁材料としての性能を確めるためブレンドゴム絶縁電線を作成し、(220°C, 4日間)→放射線照射(200 Mrad)→水蒸気暴露(150°C, 1日間)の逐次法による複合劣化試験を行った。試験後、目視による観察ではブレンドゴム絶縁電線に異常は認められなかったが、絶縁体の電気特性は著しく低下することが認められた。これは照射によりブレンドゴム中に種々のフッ素化合物が生成し、これがゴム中に浸透してきた水分などによりイオン化して電氣的性質が低下すると推論された。この対策として、希土類の酸化第二セリウム(CeO_2)を添加したCopoly(TFE-P)とDMSのブレンドゴムでは、複合劣化試験後も電気特性の低下が抑制されることが明らかとなった。

以上、本研究において耐熱性ゴム材料であるジメチルシリコンゴムの耐放射線化を検討し、他種ゴムとのブレンドにより耐熱、耐放射線性ゴム材料とすることができることを明らかにし

た。さらに、ジメチルシリコンゴムとテトラフルオロエチレン-プロピレン交互共重体ゴムに関し複合劣化試験を行い、高温用軽水炉（PWR）電線絶縁材料としての性能を確認した。

謝 辞

本研究の電子顕微鏡観察に関し、高崎研究所技術開発課、伊藤洋氏に測定をお願いした。ここに記して感謝の意を表します。

た。さらに、ジメチルシリコンゴムとテトラフルオロエチレン-プロピレン交互共重体ゴムに関し複合劣化試験を行い、高温用軽水炉（PWR）電線絶縁材料としての性能を確めた。

謝 辞

本研究の電子顕微鏡観察に関し、高崎研究所技術開発課、伊藤洋氏に測定をお願いした。ここに記して感謝の意を表します。