

JAERI - M  
86-043

電線絶縁材料の加速熱劣化と放射線  
酸化の複合劣化

1986年3月

八木 敏明・瀬口 忠男・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 Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1986

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 原子力資料サービス

電線絶縁材料の加速熱劣化と放射線酸化の複合劣化

日本原子力研究所高崎研究所開発部  
八木 敏明・瀬口 忠男・吉田 健三

(1986年2月5日受理)

原子炉格納容器内などの放射線場で使用される電線・ケーブルの寿命を評価する促進試験方法を開発するために、ケーブル絶縁、被覆材の放射線と熱の複合劣化の研究を行った。試料はポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、ハイパロンおよびネオプレンで、それぞれ配合したものを2種類ずつ用いた。放射線は $Co-60$   $\gamma$ 線により真空中および酸素加圧下で0.5 MGy照射し、その後高温酸素中に暴した。劣化は引張試験、ゲル分率および膨潤比の測定によって調べた。

各試料の熱劣化速度は熱劣化中の酸素濃度（酸素圧力）の増加とともに大きくなるが、酸素圧が0.2 MPaを越えると飽和する傾向がある。そこで0.2 MPaの加圧下で熱劣化温度を110°Cから150°Cまで変え、劣化速度に対する温度の効果および前照射の効果を検討した。その結果、酸素加圧下で照射した試料では、どの試料についても、その後の熱劣化速度を未照射試料の劣化速度に比べて数倍大きくするのに対して、真空中照射試料ではネオプレンを除いて、未照射試料とほぼ同じ劣化速度であった。熱劣化の速度と温度との関係をアレニウスの式で解析すると、活性化エネルギーは放射線酸化した試料では小さくなる傾向にあることが明らかになった。

Accelerated Thermal and Radiation-Oxidation Combined  
Degradation of Electric Cable Insulation Materials

Toshiaki YAGI, Tadao SEGUCHI, and Kenzo YOSHIDA

Department of Development  
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received February 5, 1986)

For the development of accelerated testing methodology to estimate the life time of electric cable, which is installed in radiation field such as a nuclear reactor containment vessel, radiation and thermal combined degradation of cable insulation and jacketing materials was studied. The materials were two types of formulated polyethylene, ethylene-propylene rubber, Hypalon, and Neoprene. With Co-60  $\gamma$ -rays the materials were irradiated up to 0.5 MGy under vacuum and in oxygen under pressure, then exposed to thermal aging at elevated temperature in oxygen. The degradation was investigated by the tensile test, gel-fraction, and swelling measurements.

The thermal degradation rate for each sample increases with increase of oxygen concentration, i.e. oxygen pressure, during the aging, and tends to saturate above 0.2 MPa of oxygen pressure. Then, the effects of irradiation and the temperature on the thermal degradation rate were investigated at the oxygen pressure of 0.2 MPa in the temperature range from 110°C to 150°C. For all of samples irradiated in oxygen, the following thermal degradation rate was accelerated by several times comparing with unirradiated samples, while the rate of thermal degradation for the sample except Neoprene irradiated under vacuum was nearly equal to that of unirradiated one. By the analysis of thermal degradation rate against temperature using Arrhenius equation, it was found that the activation energy tends to decrease for the samples irradiated in oxidation condition.

Keywords: Nuclear Reactor, Electric Cable, Insulation Material,  
Accelerated Testing, Life Time Evaluation, Thermal Aging,  
Radiation Aging, Thermal-Radiation Combined Degradation,  
Polyethylene, Ethylene-propylene rubber, Hypalon, Neoprene,  
Tensile Test, Gel-fraction, Swelling Ratio

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1 試 料 .....	2
2.2 放射線照射 .....	2
2.3 熱劣化 .....	2
2.4 測定法 .....	3
2.4.1 引張試験 .....	3
2.4.2 ゲル分率および膨潤比の測定 .....	3
3. 結果と考察 .....	8
3.1 熱劣化の酸素圧力依存性 .....	8
3.1.1 各種材料の劣化の酸素圧力依存性 .....	8
3.1.2 考 察 .....	10
3.2 酸素中熱劣化の温度依存性 .....	11
3.2.1 各種材料の劣化の温度依存性 .....	12
3.2.2 考 察 .....	14
3.3 ゲル分率と膨潤比に及ぼす照射条件および熱劣化条件の影響 .....	15
3.3.1 各種材料のゲル分率と膨潤比 .....	15
3.3.2 考 察 .....	16
4. まとめ .....	48
参考文献 .....	49

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Experimental .....	2
2.1	Samples .....	2
2.2	Irradiation .....	2
2.3	Thermal Aging .....	2
2.4	Measurements .....	3
2.4.1	Tensile Test .....	3
2.4.2	Measurements of Gel Fraction and Swelling Ratio .....	3
3.	Results and Discussion .....	8
3.1	Oxygen Pressure Dependence of Thermal Aging .....	8
3.1.1	Oxygen Pressure Dependence of Aging of Various Materials .....	8
3.1.2	Discussion .....	10
3.2	Temperature Dependence of Thermal Aging in Oxygen .....	11
3.2.1	Temperature Dependence of Aging of Various Materials ...	12
3.2.2	Discussion .....	14
3.3	Influences of Irradiation and Thermal Aging Conditions on Gel Fraction and Swelling Ratio .....	15
3.3.1	Gel Fraction and Swelling Ratio of Various Materials ...	15
3.3.2	Discussion .....	16
4.	Conclusion .....	48
	References .....	49

## 1. 緒 言

原子炉格納容器内で使用される電線・ケーブル類は、原子炉の通常運転時において、線量率が1 Gy/h以下、温度が40~60°Cの環境下に長期間さらされる。このような環境下で使用される電線・ケーブル類の健全性を評価する試験方法を開発するためには、原子炉の通常運転時（耐用年限40年）における電線絶縁材料の劣化を評価し、これに相当する劣化を促進して与える妥当な試験方法を確立することが必要とされる。

これまでの研究により<sup>1,2)</sup>、高分子材料を低線量率の放射線で照射した場合、放射線によって誘起される酸化が劣化の主要因になっていることが明らかにされた。この放射線酸化を短時間で行うためには酸素を加圧した状態で高線量率の $\gamma$ 線を照射する方法が有効であることを見出し、室温では低線量率長時間の照射劣化を酸素加圧下高線量率照射で模擬できる見通しを得た。<sup>2,3)</sup>しかしさらに高温で試料が放射線にさらされると、熱劣化が加わるだけではなく熱と放射線の複合効果も予想されるため、劣化の推定はより複雑になる。<sup>4)</sup>このため高温での放射線酸化劣化の促進方法については検討すべき多くの課題が残されており、照射条件、熱劣化条件、放射線と熱の複合劣化などの検討が必要である。放射線劣化条件と熱劣化条件のそれぞれの多様性を考えると、その組み合わせの数は膨大なものになる。これまでの複合劣化の検討では、熱と放射線を同時に与えた場合の劣化は放射線劣化後に熱劣化する逐次法の劣化に近いことがわかっている。

一般に、熱劣化の促進はアレニウスの式を用いて、熱劣化速度と熱劣化温度との関係を求める方法で行っているが、熱劣化の活性化エネルギーが適用すべき温度範囲で一定であるか否か、放射線照射によって、その後の熱劣化速度がどのような影響を受けるか、また絶縁材料の種類やその組成によって熱劣化速度が変わるかどうか等については不明な点が多い。

以上の熱劣化に関する諸問題を明らかにするために、電線・ケーブルの代表的な被覆および絶縁材料の熱劣化実験を行った。熱劣化を促進させるためには熱劣化時の温度を上昇させるが、温度がきわめて高くなる（例えば150°C以上）と、材料内の配合組成などが変わって、劣化機構が低温域と異なる恐れがある。このため出来る限り劣化機構を変えずに促進劣化させる方法として、比較的低温域において酸素中での熱劣化を試みた。

本報告では、ケーブルの被覆材料としてクロロスルホン化ポリエチレン（ハイパロン）、クロロプレンゴム（ネオプレン）を、絶縁材料としてポリエチレン、エチレンプロピレンゴムを選び、それぞれ配合内容の異なる試料を用いて、 $\gamma$ 線照射後の熱劣化を酸素加圧下で行い、促進効果を検討した結果について述べる。



## 2. 実験方法

### 2.1 試料

使用した試料はTable 1に示すが、原子炉用電線・ケーブルの被覆および絶縁材料として用いられる代表的な高分子材料である。ポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン（ハイパロン）、クロロプレンゴム（ネオプレン）の4種類の高分子に安定剤、充填剤等を配合し、化学架橋したものを試料とした。配合内容の明らかな材料をモデル配合試料とし、実用のケーブル絶縁材料を考慮して配合されたものは、実用配合試料として区別した。但しエチレンプロピレンゴムは実用配合のみを用いた。モデル配合についてはその配合内容をTable 2に示した。試料の形状は厚さが1 mmで大きさが120 mm×110 mmのシート状に成型されたものである。

### 2.2 放射線照射

放射線照射は日本原子力研究所高崎研究所コバルト2棟第6照射室のCo-60 $\gamma$ 線で行った。線源は長さ30 cm、径1 cmのペンシル型ケースに封入してあるCo-60を幅180 cmの板状に配置したもので、全体の放射能は約200 kCiであった。

シート状の試料をガラスクロスで包み、耐圧容器（Fig. 1に示す）に入れて、室温において真空中および酸素加圧下で照射した。真空中照射は、照射室外の真空ポンプにより、照射容器に接続したパイプを通して排気（0.1 Pa）しつつ、線量率10 kGy/hで行った。酸素加圧下照射は、酸素ボンベから減圧弁、パイプを通して照射容器に酸素を0.5 MPaの一定圧に加圧し、線量率5 kGy/hで行った。この酸素加圧下照射では、試料から発生するH<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>などのガス成分の蓄積を除去するため、Fig. 1に示すようにパイプを2本接続して、一方から酸素を供給し、容器内の圧力を一定に保持しつつ、もう一方のパイプのリークバルブから常時一定流量（50～100 cc/min）のガスを放出した。

### 2.3 熱劣化

試料の熱劣化はFig. 2に示す促進劣化試験装置<sup>6)</sup>を使用して酸素雰囲気で行った。熱劣化温度は110、120、130、140、および150°Cとした。また熱劣化時の酸素の圧力は0.1から0.6 MPaまで変えた。熱劣化により発生するH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>などのガスを除去するため、試験装置内の酸素圧を一定に保ちつつ、一定流量の酸素ガスを酸素ボンベから供給し、それに相当する量を放出させた。比較のために、空気中での熱劣化も行ったが、このときはギャオープン式の熱老化試験機を使用した。

## 2.4 測定法

### 2.4.1 引張試験

熱劣化した試料（シート）から、ダンベル状の試験片（ASTM-D-1822-L，有効幅3 mm，長さ約25mm）を打ち抜き，インストロン引張試験機で測定した。4個の試験片を測定し，破断強度，破断伸び，および100%モジュラス（伸びが100%のときの強度）を求めた。引張速度は20 cm/minとし測定時の温度は20～22℃であった。

### 2.4.2 ゲル分率および膨潤比の測定

試料約0.5 gを精秤し，100メッシュのステンレス金網の袋に入れ，有機溶媒に浸漬し，その溶媒の沸点で可溶部を抽出した。初めに24時間抽出後，溶媒を新しいものと取り替えて，再度24時間抽出した。溶媒はポリエチレン，ハイパロン，ネオプレンについてはキシレンを，またエチレンプロピレンゴムについてはトルエンを用いた。溶媒抽出後，試料を新しい溶媒に浸漬し，室温で24時間放置した。溶媒で膨潤した試料の不溶部を取り出し，試料表面の溶媒を拭きとり直ちに重量を測定し，それを膨潤時の重量（ $W_s$ ）とした。この試料を室温で24時間風乾後，乾燥器に入れ90℃で乾燥した。この条件で溶媒が十分に除去されるまで，すなわち，重量が一定に達するまで乾燥し，この時の重量を $W_d$ とした。抽出前の重量を $W_o$ とすると，ゲル分率（GF）および膨潤比（SR）は次の式から求められる。

$$GF = \frac{W_d}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

$$SR = \frac{W_s}{W_d} \quad (2)$$

Table 1 Samples for Experiments

Polymer	Formulation	Symbol
Polyethylene	Model formulation of low density polyethylene	PE-M
Polyethylene	Plactical formulation of low density polyethylene	PE-P
Ethylene-propylene rubber	Plactical formulation of ethylene-propylene rubber	EPR-P
Chlorosulphonated polyethylene(Hypalon 40)	Model formulation of Hypalon 40	HYP-M
Chlorosulphonated polyethylene(Hypalon 40)	Plactical formulation of Hypalon 40	HYP-P
Chloroprene rubber (Neoprene)	Model formulation of Neoprene	NEOP-M
Chloroprene rubber (Neoprene)	Plactical formulation of Neoprene	NEOP-P

Table 2 Composition of Model Formulated Polymers

Symbol	Composition	Amount (phr) *
PE-M	PE (UBE C200)	100
	DCP (dicumyl Peroxide)	2
	(1010)	1
	(DSTDP)	1
HYP-M	Hypalon 40 (du pont)	100
	Sulfur	1
	MgO	4
	Pentaerythritol	3
	TT (Tetramethyl thiony disulfide)	2
	DOS (Di-octhyl sebacate)	20
	Carbon black (FEF) HTC #100	30
	Hard clay	30
NEOP-M	NeopreneW	100
	ZnO	5
	MgO	4
	(224)	2
	Parraffine	4
	R-50 oil	10
	Carbon black (FEF) HTC #100	50
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2

\* phr : parts per hundred resin

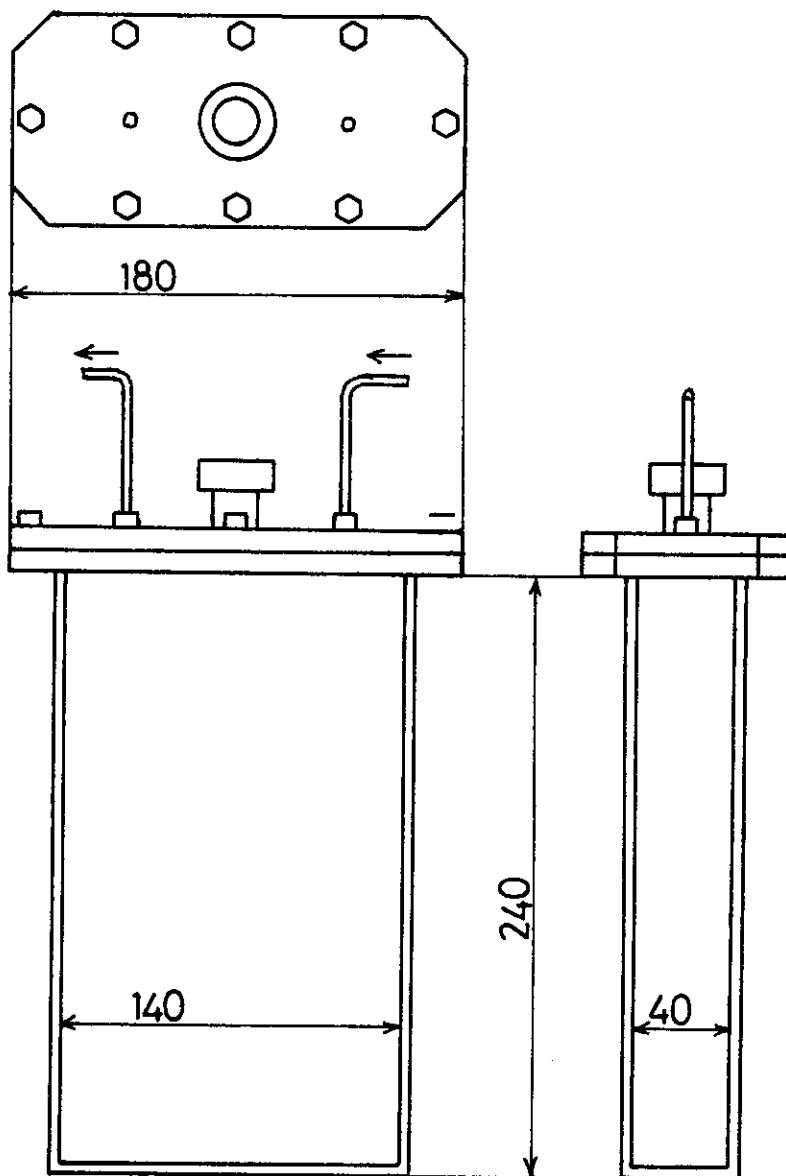


Fig. 1 Schematic of irradiation vessel

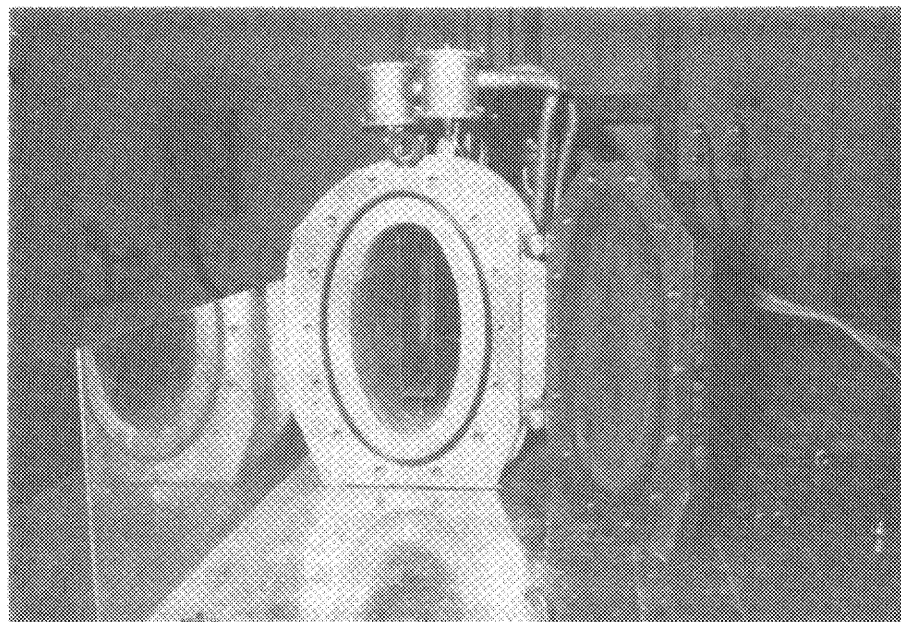
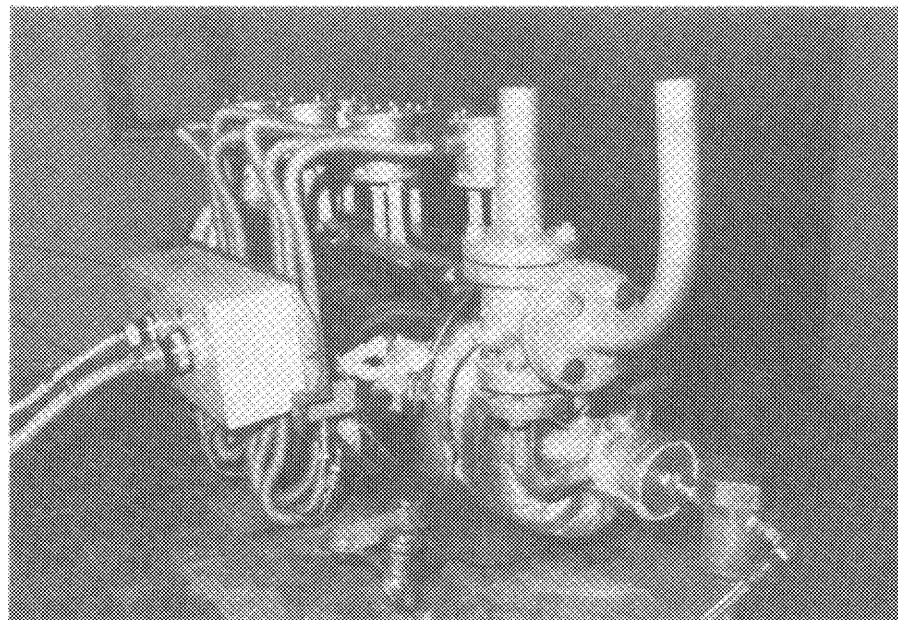


Fig.2 Photograph of irradiation vessel

### 3. 結果と考察

#### 3.1 熱劣化の酸素圧力依存性

高分子材料の熱劣化速度に対する熱劣化時の雰囲気酸素濃度の依存性を調べるために、未照射および酸素加圧下で0.5 MGy照射した各試料の熱劣化を種々の酸素圧力下で行い、劣化におよぼす酸素圧力の影響を破断時の伸びと強度の変化から調べた。

##### 3.1.1 各種材料の熱劣化の酸素圧力依存性

###### (1) ポリエチレン (PE-MおよびPE-P)

- (a) 伸びの変化 PE-MとPE-Pについて、140℃で酸素圧力を0.02 MPa（この場合は空気中の熱劣化で、酸素の分圧が0.02 MPaである）から0.6 MPaまで変えて熱劣化したときの、劣化時間と伸びとの関係をFig. 3およびFig. 4に示す。それぞれの図には劣化時間に対して伸びを対数目盛でプロットしたが、PE-M、PE-Pともに劣化が少ない範囲では直線で近似できる関係にある。しかし熱劣化が著しくなると直線からずれてくる。ここで直線の勾配は各劣化条件での劣化速度を反映しているので、これらの図から劣化速度におよぼす酸素圧力の影響を知ることができる。なお、劣化が進んで直線からずれる試料については初期の直線関係の成り立つ範囲について考えることにする。

未照射、照射試料ともに酸素圧力の増加とともに劣化速度は増大する。PE-Mの未照射試料では、劣化速度は、0.02 MPa（空気中）に比べて酸素圧を0.6 MPaにすると約10倍大きくなる。酸素加圧下で0.5 MGy照射した試料では、0.02 MPaの酸素分圧下の熱劣化で劣化速度は未照射試料の5倍に、また、酸素圧を0.2 MPaにすると劣化速度はさらに3倍大きくなっている。

PE-Pについても劣化速度は酸素圧および前照射に依存しており、未照射試料の場合、酸素圧を0.02 MPaから0.2 MPaにすると劣化速度は3倍大きくなる。しかし、さらに0.6 MPaまで上げても劣化速度は約10%増大する程度であり、0.2 MPa以上で飽和していることを示している。照射試料の場合、酸素圧0.02 MPaに比べ0.2 MPaでは7倍、0.6 MPaでは12倍に増大する。このことは前照射によって酸素圧力の依存性が変化することを示している。また0.6 MPaの酸素圧力下で15日間熱劣化を行った試料を2つに切断し、その断面部分を拡大鏡により観察した結果、試料全体が均一に劣化されていないことがわかった。したがって、この試料については酸素圧を0.6 MPa以上にすると、さらに劣化が増大するものと考えられる。

- (b) 強度の変化 破断強度の変化について、PE-MとPE-Pの測定結果をそれぞれFig. 5とFig. 6に示す。

PE-Mについては、未照射試料では熱劣化の初期に強度が増大するが時間が長くなると低下してくる。またその低下は酸素圧が高くなるとより急激になる。一方前照射を行っ

た試料では酸素圧 0.02 MPa, 0.4 MPa とともに熱劣化の初期に急激に低下し、その後もさらに低下する。

PE-Pでは、未照射および酸素加圧下照射した試料ともに、強度は空气中の熱劣化では増大するのに対して、酸素圧 0.6 MPa では低下し、また、酸素圧 0.2 MPa では初期に増大し、その後低下する。このように強度も前照射および酸素圧によって変化するが、伸びの変化よりも複雑な挙動を示している。

(2) エチレンプロピレンゴム (EPR-P)

- (a) 伸びの変化 EPR-Pについて未照射および酸素加圧下 0.5 MGy照射した試料を140℃において酸素圧 0.02 MPa から 0.6 MPa の範囲で熱劣化させたときの伸びの変化を Fig. 7 に示す。未照射および照射試料とも熱劣化時間と伸びの対数値の関係は直線で近似できる。ただし、この場合も、熱劣化時間を長くすると伸びは直線からずれてくる。直線の勾配から求めた劣化速度は酸素圧に依存して大きくなり、未照射試料では、酸素圧を 0.02 MPa から 0.2 MPa にすると約 3 倍に増大し、さらに酸素圧を 0.6 MPa に増加すると速度は 8 倍になる。照射した試料ではどの酸素圧でも未照射試料に比べ劣化速度は大きくなっているが、0.2 MPa は 0.02 MPa の 1.7 倍、0.6 MPa では 3.6 倍である。このように EPR-P の場合も熱劣化速度は酸素圧に依存して変化するとともに、照射によっても大きく影響されている。また、この試料では、劣化が進み(酸素圧 0.6 MPa)伸びが直線の関係から大きくはずれたときの試料片を調べてみると、試料表面は著しく硬化し、曲げると割れるのに対して、その内部はややゴムの性質を保持しており、劣化が不均一に進行していることが認められた。

- (b) 強度の変化 同じ試料について、熱劣化時間に対する強度の変化を Fig. 8 に示す。未照射試料の場合、熱劣化温度 140℃では、酸素圧 0.02 MPa から 0.2 MPa の条件で 20 日間程度熱劣化を行っても強度の低下は小さいが、酸素圧が 0.6 MPa になると急激に低下する。照射試料の場合は酸素圧が 0.02 MPa では強度の低下は小さいが酸素圧が 0.2 MPa 以上になると 15 日以後、急激に低下してくる。

破断時の強度は劣化がある一定の値まで進むと急低下することを示しており、その劣化に達する時間は酸素圧が高くなるほど短くなることを示している。

(3) ハイパロン (HYP-MおよびHYP-P)

- (a) 伸びの変化 HYP-MおよびHYP-Pについて、未照射試料および照射試料を 120℃で酸素圧 0.02 ~ 0.6 MPa の範囲で熱劣化したときの伸びの変化をそれぞれ Fig. 9 と Fig. 10 に示す。HYP-Mでは未照射および照射試料ともに劣化時間と伸びの対数値は直線の関係にあり、劣化が進んでもこの関係がよく保たれている。劣化速度は未照射および照射試料とも酸素圧を高くすると劣化速度は増大するが、未照射試料では酸素圧 0.02 MPa の時の劣化速度を 2 倍にするには酸素圧を 0.6 MPa に上げることが必要である。しかし前照射を行うと酸素圧 0.2 MPa で劣化速度は 2 倍になる。

HYP-Pの場合も、未照射および照射試料ともに劣化時間と伸びは直線で近似できる。HYP-Mと同様、劣化速度は酸素圧を上げると大きくなり、未照射試料の場合、酸素圧 0.4 MPa にすると、0.02 MPa に比べ劣化速度は 3 倍に増大するが、それ以上高くして



もほとんど変わらない。一方、前照射を行った試料の場合、酸素圧が低いと(0.02 MPa)劣化速度は未照射の1.5倍であるが、酸素圧の上昇とともに急激に大きくなり、0.2 MPaで4倍、0.4 MPaで5.5倍に増大する。

- (b) 強度の変化 熱劣化時間に対する強度の変化をFig.11, 12 (HYP-M) およびFig. 13, 14 (HYP-P) に示す。

HYP-Mの未照射試料では、酸素圧0.02 MPa以外は熱劣化時間とともに強度は低下する(Fig.11)。しかし酸素加圧下で前照射した試料はFig. 12に示すように、いずれの酸素圧においても強度は熱劣化時間とともに増大する。HYP-Pの未照射試料では、酸素圧が低いと(0.02 MPa)強度は若干増加するが、酸素圧が0.2 MPa以上になると、熱劣化時間とともに一旦低下し10~15日後は再び増加するようになる。照射試料の場合は熱劣化時間が10日付近までは強度に大きな変化はないが、それ以降酸素圧の増大とともに著しく低下する。

- (4) ネオプレン (NEOP-MおよびNEOP-P)

- (a) 伸びの変化 NEOP-MおよびNEOP-Pについて、未照射および照射試料を120°Cで酸素圧を0.02 MPaから0.6 MPaまで変えて熱劣化した時の伸びの変化をFig. 15 (NEOP-M) およびFig.16 (NEOP-P) に示す。NEOP-M, NEOP-Pともにいずれの酸素圧においても熱劣化時間と伸びの対数の関係は直線で近似できる。ネオプレンの場合、酸素圧が0.02 MPaと低いときでもハイパロンに比べ数倍大きい劣化速度を示す。NEOP-Mの未照射試料では、酸素圧を0.1 MPaに増加すると劣化速度は0.02 MPaに比べ約2倍に増大し、さらに酸素圧を0.2 MPaに高めると劣化速度は約6倍に増えるが、それ以上の酸素圧では0.2 MPaと同じ値を示した。照射試料の場合の劣化速度は、0.02 MPaに比べ0.1 MPaでは5倍、0.2 MPaでは約9倍、0.6 MPaになると約17倍と急激に増大する。これは酸素加圧下での前照射によりその後の劣化速度が促進されることを示している。NEOP-Pの場合もNEOP-Mと同じ傾向を示し、未照射試料の場合、0.02 MPaの劣化速度に比べ0.1 MPaで約2倍、0.2, 0.4 MPaで約5倍、0.6 MPaで8倍に増大する。また、照射試料の場合も0.1 MPaで3倍、0.2, 0.4 MPaで5倍、0.6 MPaで12倍に増大している。

- (b) 強度の変化 NEOP-M, NEOP-Pについて、未照射試料、照射試料の強度の変化をFig.17, 18 (NEOP-M) およびFig.19, 20 (NEOP-P) に示す。NEOP-M, NEOP-Pとも未照射試料はほぼ同じ傾向を示す(Fig.17, 19参照)。すなわち、強度は熱劣化時間とともに低下し、かつ酸素圧の増加とともに低下が著しくなる。照射試料の場合も両者はよく似た挙動を示し(Fig.18, 20参照)、酸素圧が0.2 MPa以下の条件では、強度は熱劣化により増大し、前照射によって低下した量が熱劣化の初期に回復するような挙動を示す。

### 3.1.2 考察

ポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、ハイパロン、ネオプレンのモデル配合と実用配合の試料について、空気中および酸素加圧下での熱劣化を引張試験による破断時の伸びと強度で調べ

た結果、定量的な劣化の評価には強度よりも伸びを指標とするのが妥当と考えられる。それは強度の変化が熱劣化時間に対して不規則であるのに対して、伸びは全ての試料について逓減し、かつ、その対数値は劣化時間と比例する関係が認められるからである。すなわち、劣化が著しく進行した場合を除いて、伸びの対数値が熱劣化時間に対して直線的に低下すると近似できるので、劣化速度をこの直線の勾配で表わすことにする。式で示すと、

$$\log E_b = \log E_{b_0} - kt \quad (3)$$

になり、 $k$  が劣化速度と定義される。ここで $E_{b_0}$ は初期の伸び(熱劣化前の伸び)、 $t$ は熱劣化時間である。

この方法を用いて各種モデル配合試料(PE-M, HYP-M, NEOP-M)の未照射および照射試料を熱劣化したときの酸素圧に対する熱劣化速度の変化をFig.21に示す。但し、熱劣化温度はPE-Mでは140℃、HYP-MとNEOP-Mでは120℃である。また、実用配合の各試料(PE-P, HYP-P, EPR-P, NEOP-P)についての結果をFig.22に示す。この場合の熱劣化温度もPE-P, EPR-Pでは140℃、HYP-P, NEOP-Pでは120℃である。

以上のように酸素の圧力依存性は、ポリマーの種類、配合、前照射の有無および照射条件によって異なっている。PE-M, PE-P, NEOP-M, NEOP-P, HYP-Pの試料では、未照射試料および照射試料ともに、比較的似た挙動を示し、酸素圧が0.2 MPaまでは劣化速度が圧力にはほぼ比例して増大するが、それを越えると飽和するようになり、0.2から0.6 MPaの間では大きな差はない。しかしHYP-MとEPR-Pでは酸素圧に対する劣化速度の変化は前者のグループに比べて小さいが、0.2 MPa以上でも飽和に達せず、酸素圧を上げるにつれて劣化が増大している。

熱劣化速度におよぼす酸素圧の効果は高分子材料のマトリックス内の酸素濃度が熱劣化に影響を与えていることを示していると考えられるが、多くの材料で劣化速度が酸素圧0.2~0.4 MPa以上で飽和する傾向にあるのは、熱劣化の反応も酸素濃度がある一定の値を越えると、濃度の影響を受けなくなるためである。また、酸素圧の低い条件では、試料内への酸素の供給が律速になってシート状試料の表面層と内部で酸化反応が不均一に起るのに対し、酸素圧を上げて、あるしきい値を越えると酸素の供給律速がなくなって、均一に酸化が起るようになり、圧力依存性が無くなるという機構も考えられる。後者の事実は、EPR-Pについて、3.1.1の(2)項で述べたように、酸素圧が0.6 MPaの条件で熱劣化した後の試料断面の劣化状態を観察すると明らかに表面層と内部で劣化状態が異なっていることから裏づけられる。

### 3.2 酸素中熱劣化の温度依存性

前節で述べたとおり、熱劣化速度に対する酸素圧力の依存性から、多くの試料について、酸素圧が0.2 MPa以上で劣化速度が飽和することが明らかになったので、以後の実験を酸素圧0.2 MPaで行うことにした。

未照射、真空中0.5 MGy照射、および酸素加圧下0.5 MGy照射の各種試料を、酸素圧0.2 MPaの加圧下で、110℃、120℃、130℃、140℃、および150℃の温度で熱劣化した。ここで

はこの条件での熱劣化を引張試験で検討した結果について述べる。

### 3.2.1 各種材料の劣化の温度依存性

#### (1) ポリエチレン

(a) 伸びの変化 PE-M, PE-Pについて、未照射および照射試料を130°C, 140°Cおよび150°Cの各温度で熱劣化した時の破断時の伸びと劣化時間との関係をFig. 23 (PE-M), Fig. 24 (PE-P)に示す。3.1項で示した図と同様に縦軸には伸びの対数目盛を、横軸には熱劣化時間を取りプロットした。PE-Mの場合、130°Cおよび140°Cでは未照射、照射試料ともに直線で近似できるが、150°Cになると未照射試料と真空中照射試料は劣化が進むと急激に伸びが低下し、直線から大きくずれてくる。PE-Pでは、未照射試料の場合は長時間の劣化まで直線で近似でき、かつその直線の勾配は小さい。しかし真空中および酸素加圧下で0.5 MGy照射すると劣化時間が10日以内では、未照射試料とさほど変わらず直線的に変化するが、その後はいずれの温度でも急激に低下している。

(b) 強度の変化 PE-Mの破断強度について、未照射試料、真空中照射試料、酸素加圧下照射試料の結果をそれぞれFig. 25, 26, 27に示す。未照射試料 (Fig. 25) の場合、劣化時間とともに若干増大し、その後低下するが温度が高くなると、この変化が短時間で現れるようになる。

一方照射試料の場合は熱劣化温度によらず熱劣化時間とともに強度が低下するが、真空中照射試料と酸素加圧下照射試料で強度が低下する傾向は異なっている。真空中照射試料では熱劣化時間に比例する傾向で低下するが (Fig. 26), 酸素加圧下照射試料ではいずれの温度でも熱劣化の初期において急激に低下する (Fig. 27)。

PE-Pの未照射、真空中照射、酸素加圧下照射の各試料について破断強度をそれぞれFig. 28, 29, 30に示す。これはPE-Mの強度とは大きく異なり、未照射試料、照射試料とも熱劣化温度および熱劣化時間に対して規則的な挙動を示さない。真空中照射試料は150°Cを除いて、未照射試料とほぼ一致しているが、酸素加圧下照射試料では、いずれの温度でも強度の低下は著しくなっている。

#### (2) エチレンプロピレンゴム

(a) 伸びの変化 EPR-Pの熱劣化時間と伸びの関係をFig. 31に示す。真空中および酸素加圧下で0.5 MGy照射すると、伸びは未照射 (初期値) の約1/3に減少するが、未照射試料、照射試料ともいずれの温度でもよい直線性を示している。直線の勾配は熱劣化温度と前照射の条件に依存しているが、同じ熱劣化温度で比較すると、真空中照射試料は未照射試料とほぼ同じであるが、酸素加圧下照射試料はその勾配がより大きくなり、熱劣化速度が大きいことがわかる。しかし、伸びが50%程度にまで低下するようになると、伸びの対数値と劣化時間とは直線の関係からずれてくる。

(b) 強度の変化 Fig. 32に示すように伸びと同様、破断強度は照射によって減少するが、熱劣化によって多くの場合に、一旦増大し、熱劣化時間が長くなると低下する傾向にある。酸素加圧下で照射した試料ではその低下は比較的短かい劣化時間で現れてくる。

(c) モジュラスの変化 EPR-Pの100%モジュラスの変化をFig.33に示す。100%モジュラスは未照射試料，照射試料ともに熱劣化時間とともに増大し熱劣化温度が高くなるほど大きな値になる。また照射した試料ではどの温度においても，モジュラスの増大がより短い時間で進行している。

(3) ハイパロン

(a) 伸びの変化 HYP-M, HYP-Pについて，未照射試料および照射試料を110℃，120℃，130℃の各温度で熱劣化した時の伸びと熱劣化時間との関係をFig.34 (HYP-M)，35 (HYP-P) に示す。HYP-MはEPR-Pと同様，照射によって伸びが初期値の約1/3程度に低下するが，HYP-Pは照射による伸びの低下は小さい。HYP-Mでは，110℃，120℃の熱劣化で，伸びの低下は直線で近似できるが，130℃になると，未照射試料，真空中照射試料ともに，比較的初期に直線から大きくずれてくる。HYP-Pでは，HYP-Mとほぼ似た挙動を示しているが，直線の関係からずれる時間がより短くなっていると見なすことができる。このことは，HYP-Pは放射線照射では劣化が少ないが熱劣化ではHYP-Mよりも劣化速度が大きいことを示している。

(b) 強度の変化 HYP-Mの破断強度の変化について，未照射試料，真空中照射試料および酸素加圧下照射試料の結果をそれぞれFig.36, 37, 38に，また，HYP-PについてはそれぞれFig.39, 40, 41に示す。HYP-Mの場合，未照射試料と真空中照射試料はよく似た挙動を示すが酸素加圧下照射試料は初期値が小さく，その後の熱劣化による挙動も異なっている。HYP-Pの場合，未照射，真空中照射および酸素加圧下照射の各試料とも強度は熱劣化の初期に一旦低下し，その後熱劣化時間とともに増加する傾向にある。また熱劣化温度が高いほど，および前照射を与えたものほど強度の低下およびその後の増加が短い熱劣化時間で起っている。

(4) ネオプレン

(a) 伸びの変化 NEOP-M, NEOP-Pの未照射試料および照射試料を110℃，120℃，130℃の各温度で熱劣化した時の伸びの変化をFig.42 (NEOP-M)，Fig.43 (NEOP-P) に示す。ネオプレンでは照射による伸びの低下がきわめて大きく，NEOP-Mの場合，真空中照射で伸びが初期値の1/4に，酸素加圧下照射で1/5に低下し，また，NEOP-Pの場合，真空中照射で1/2，酸素加圧下照射で1/3に低下する。伸びと熱劣化時間の関係はNEOP-M, NEOP-Pとも各熱劣化温度において，未照射試料，照射試料とも比較的よい直線の関係にある。劣化速度は熱劣化温度と前照射の条件に強く依存し，照射を酸素加圧下で行うと，その後の熱劣化が著しく大きくなる。酸素加圧下照射試料の熱劣化速度を未照射試料と比較するとNEOP-Mで約2倍，NEOP-Pで約3倍大きくなっている。ネオプレンの場合には，ハイパロン以上に放射線酸化劣化の影響をうけることがわかる。

(b) 強度の変化 NEOP-Mの破断強度については，未照射試料，真空中照射試料，酸素加圧下照射試料をそれぞれFig.44, 45, 46に，またNEOP-PについてはそれぞれFig.47, 48, 49に示す。NEOP-M, NEOP-Pとも熱劣化時間と破断強度の関係はよく似た挙動を示し，未照射試料および真空中照射試料は熱劣化時間の増加とともに強度が著しく低

下する。しかし、酸素加圧下照射試料の場合は逆に熱劣化時間とともに強度が増大するがこれは照射によって著しく低下していた破断強度が熱劣化によって回復していくと見ることもできる。

### 3.2.2 考察

各試料の熱劣化の挙動は、破断時の伸びの対数値と熱劣化時間とが直線の関係になることが多く、直線からずれる場合にも、熱劣化の初期は直線で近似できる。この直線関係は先に示した(3)式で表わすことができる。

PE-M, PE-Pについて、Fig.23およびFig.24の直線部分の勾配からkを求め、これを劣化速度の指標として、劣化温度の逆数でプロットするとそれぞれFig.50, Fig.51が得られる。PE-M, PE-Pとも酸素加圧下照射により、130～150℃の熱劣化温度で劣化速度の増大が見られる。すなわち酸素中で熱劣化すると、未照射試料と真空中で0.5MGy照射した試料では劣化速度がさほど変わらないが、酸素加圧下で0.5MGy照射した試料では劣化速度が大きくなっている。Fig.50, 51で劣化速度の対数と温度の逆数がほぼ直線で近似できるので、(4)式に示すアレニウスの式に従って熱劣化の活性化エネルギーを求めることができる。

$$k = A \exp(-\Delta E/RT) \quad (4)$$

PE-Mでは未照射と真空中照射試料で84 kJ/mol (20 kcal/mol)の値であるが、酸素加圧下照射試料では67 kJ/molと小さい値を示す。PE-Pも同様未照射試料の値は109 kJ/molであるが真空中照射試料では75 kJ/molと低下し、さらに酸素加圧下照射試料の値は50 kJ/molと小さくなっている。

次にEPR-Pについても同様にkと劣化温度との関係を(4)式に従ってプロットするとFig.52になる。PE同様、EPR-Pも酸素加圧下照射試料はすべての熱劣化温度で劣化速度が増大しており、また130℃から150℃の間では直線の関係にある。これから活性化エネルギーを求めると未照射試料および真空中照射試料で122 kJ/molであるが酸素加圧下照射試料では101 kJ/molと小さい値を示す。

HYP-M, HYP-Pについて、同様に(4)式に従って劣化速度をプロットするとFig.53になる。HYP-M, HYP-Pともにポリエチレン、エチレンプロピレンゴム同様、前照射により110～130℃の熱劣化温度で劣化速度の増大が見られる。ただし熱劣化温度が120℃以上の高い温度では劣化速度がより大きくなる方向にずれてくる。このような高温側で劣化速度がより大きくなる原因の1つは、各種配合剤の劣化あるいは安定剤等が蒸発や滲出による離脱により高分子基材の劣化抑制効果を減少させているためと考えられる。熱劣化の活性化エネルギーを120℃以下で求めると、HYP-Mの場合、未照射試料および真空中照射試料では、92 kJ/molであるが酸素加圧下照射試料では59 kJ/molになっている。一方HYP-Pの場合、未照射試料と真空中照射試料では113 kJ/molであるが、酸素加圧下照射試料では88 kJ/molである。HYP-M, HYP-Pとも放射線酸化によってその後の熱劣化の活性化エネルギーが小さくなっていることがわかる。

NEOP-M, NEOP-Pについて、同様に(4)式で求めた劣化速度をプロットした結果をFig.54に示す。ネオプレンの場合は110℃から130℃の比較的低い温度領域においても劣化速度に

およぼす前照射の影響が大きい。特に酸素加圧下で照射すると未照射にくらべ、すべての熱劣化温度において劣化速度が2～3倍大きくなる。NEOP-Mについて活性化エネルギーを求めると、未照射試料と真空中照射試料では63 kJ/molであるが酸素加圧下照射試料では54 kJ/molになる。またNEOP-Pについては未照射試料で59 kJ/mol、真空中照射試料で59 kJ/mol、酸素加圧下照射試料で46 kJ/molの値になる。ネオプレンの場合も酸素加圧下照射試料の方が活性化エネルギーが小さい値を示す。

各種の試料について、以上の方法で求めた活性化エネルギーの値をTable 3にまとめて示す。このように熱劣化の活性化エネルギーが放射線照射によって変化し、特に放射線酸化した場合には活性化エネルギーが小さくなるという事実は、熱と放射線の相乗効果を示すものであり、複合劣化の促進試験を行う場合には、十分考慮しなければならない因子であることを示している。

### 3.3 ゲル分率と膨潤比に及ぼす照射条件および熱劣化条件の影響

前節で述べたものと同じ試料、すなわちPE, EPR, HYP, NEOPの未照射, 真空中照射, 酸素加圧下照射の各試料を0.2 MPaの酸素加圧下で熱劣化した試料について、ゲル分率と膨潤比を測定した。

#### 3.3.1 各種材料のゲル分率と膨潤比

##### (1) ポリエチレン

PE-Pについて、130℃で熱劣化した時の劣化時間に対するゲル分率と膨潤比の変化をFig. 55に示す。未照射試料は長時間の熱劣化でもゲル分率はほとんど変化せず(1～2%増)、また、真空中0.5 MGy照射した試料は照射によってゲル分率が若干増加(6%)し、その後の熱劣化でさらに2～3%増加する。一方酸素加圧下0.5 MGy照射した試料は照射によりゲル分率は3～4%下がるが、熱劣化を行うとゲル分率は一旦増加した後再び低下する。膨潤比は熱劣化によって低下するが、熱劣化時間が長くなると増加に転ずる傾向にある。真空中照射試料では、照射により低下するがその後の熱劣化の影響は少なくなっている。

PE-Pを140℃で熱劣化したときの結果をFig. 56に示す。真空中照射試料のゲル分率は130℃の場合とほぼ同じであるが、未照射試料および酸素加圧下照射試料では、初期の増加およびその後の減少がより顕著になっている。膨潤比の変化も真空中照射試料では少ないが、未照射試料と酸素加圧下照射試料については、130℃のときの傾向が増幅されて現われている。

PE-Pを150℃で熱劣化したときの結果をFig. 57に示す。この温度では熱劣化時間に対してゲル分率および膨潤比の変化が小さくなり、また照射による効果も熱劣化の進行とともに少なくなっている。

##### (2) エチレンプロピレンゴム

EPR-Pについて、未照射試料、照射試料を130℃で熱劣化した時のゲル分率および膨潤比の変化をFig. 58に示す。ゲル分率は各試料とも熱劣化時間とともにわずかに増加する。未照射試料、照射試料とも初期のゲル分率の値はほとんど変わらないが膨潤比の初期値は異なり、真空中照射の場合に低下している。また熱劣化時間とともに膨潤比はいずれの試料でも低下してい

る。

EPR-Pの未照射試料と照射試料を140°Cおよび150°Cで熱劣化したときのゲル分率と膨潤比の結果をFig. 59 (140°C)と60 (150°C)に示す。温度が高くなるにつれて、ゲル分率は長時間の熱劣化で低下するようになるが、一方、膨潤比は初期に低下したのち増加するようになる。

### (3) ハイパロン

HYP-Pについて、120°Cで熱劣化した時の熱劣化時間とゲル分率および膨潤比の関係をFig. 61に示す。未照射試料の場合、ゲル分率は熱劣化時間とともに一旦低下するが、その後増大する。真空中照射試料は熱劣化時間によるゲル分率の変化は極めて小さい。一方酸素加圧下照射試料は熱劣化時間とともにゲル分率は増加する。膨潤比は各試料とも熱劣化時間とともに低下する。

### (4) ネオプレン

NEOP-Pについて、120°Cでの結果をFig. 62に示す。この場合は、未照射試料、照射試料とも熱劣化時間とともにゲル分率が除々に低下する一方、膨潤比もより顕著に低下する。

## 3.3.2 考察

一般に、架橋が増大するとゲル分率は上り、膨潤比は低下する。逆に切断が起これば、ゲル分率は下がり、膨潤比は増大する。ゲル分率と膨潤比の変化から、ポリエチレンの場合では、未照射試料および真空中照射試料では、その後の熱劣化によって、多少架橋が進行することがわかる。酸素加圧下照射の試料では、放射線酸化によって分子鎖が切断されているが、その後の熱劣化で架橋が起る。しかしさらに熱劣化を続けると再び酸化切断が起ると考えられる。エチレンプロピレンゴムでは、どの条件でも熱劣化の初期では架橋が進行するが、その後は切断が起る。ハイパロンでは、どの照射条件でもその後の熱劣化によって架橋が進行する。ところが、ネオプレンでは、ゲル分率の低下にともない膨潤比も低下しており、単に架橋と切断のみでは説明できない。これは、ネオプレンの場合に、ポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、ハイパロンとは異なる機構で熱劣化が進行するためと考えられる。熱劣化によって架橋が進行するが、一方、試料の表面では酸化切断が起り、この酸化された表面層が溶媒抽出の際に除かれるために、ゲル分率が低下する。また抽出されず残った部分の架橋により膨潤比も低下するものと考えられる。

Table 3 Activation Energy of Thermal Degradation of Irradiated Polymer Materials

Sample	Original		Irradiated in vacuum 0.5 MGy		Irradiated in oxygen 0.5 MGy	
	$\frac{\text{kJ/mol}}{\text{keal/mol}}$	ev	$\frac{\text{kJ/mol}}{\text{keal/mol}}$	ev	$\frac{\text{kJ/mol}}{\text{keal/mol}}$	ev
PE-M	84	20	84	0.87	67	0.69
PE-P	109	26	75	1.13	50	0.52
EPR-P	122	29	122	1.26	101	1.04
HYP-M	92	22	92	0.95	59	0.61
HYP-P	113	27	113	1.17	88	0.91
NEOP-M	63	15	63	0.65	54	0.56
NEOP-P	59	14	59	0.61	46	0.48



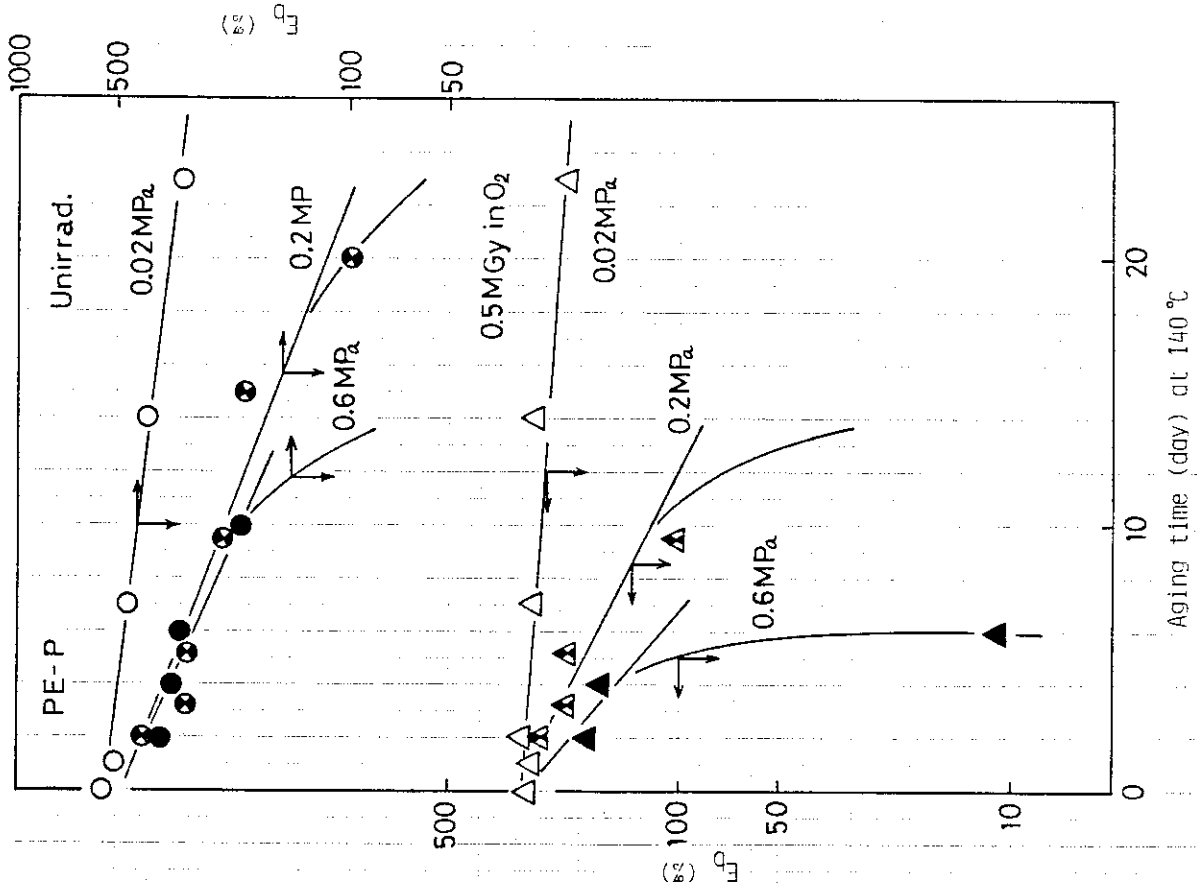


Fig. 4  $E_b$  of PE-P (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

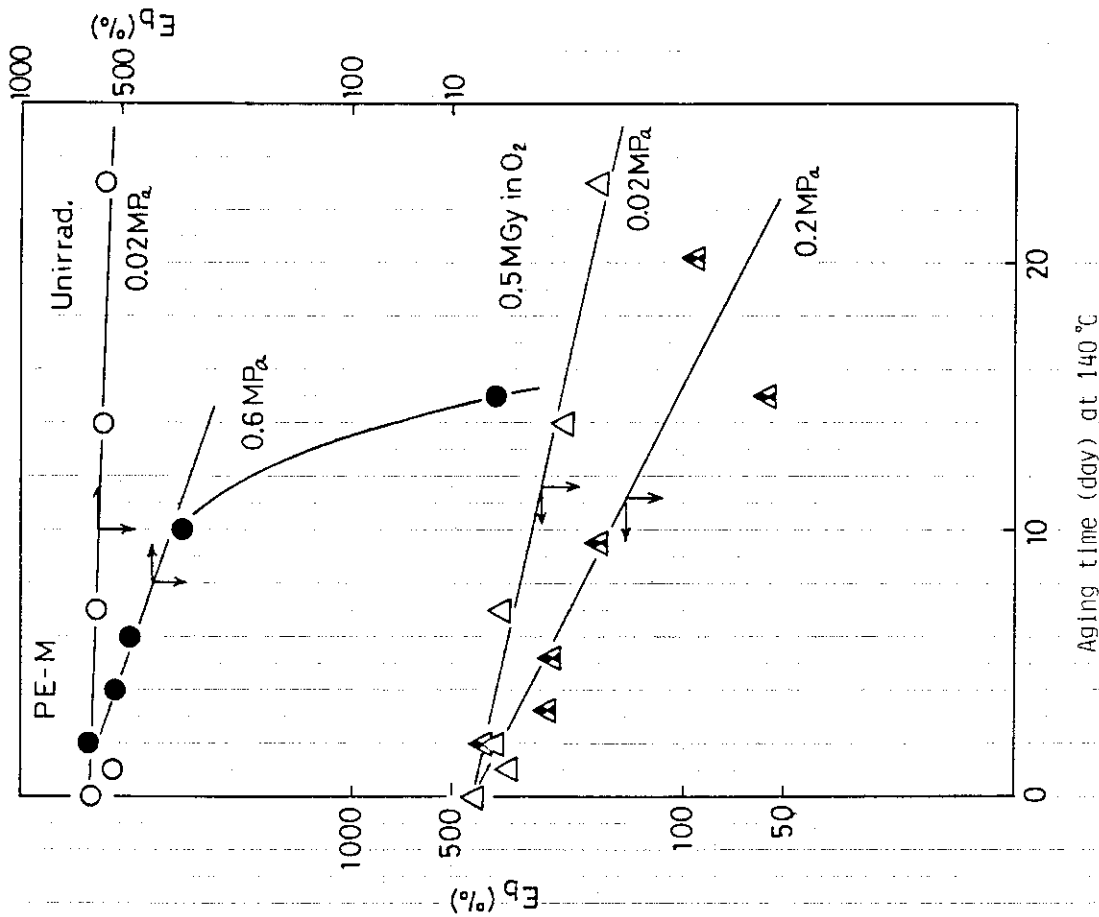


Fig. 3  $E_b$  of PE-M (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

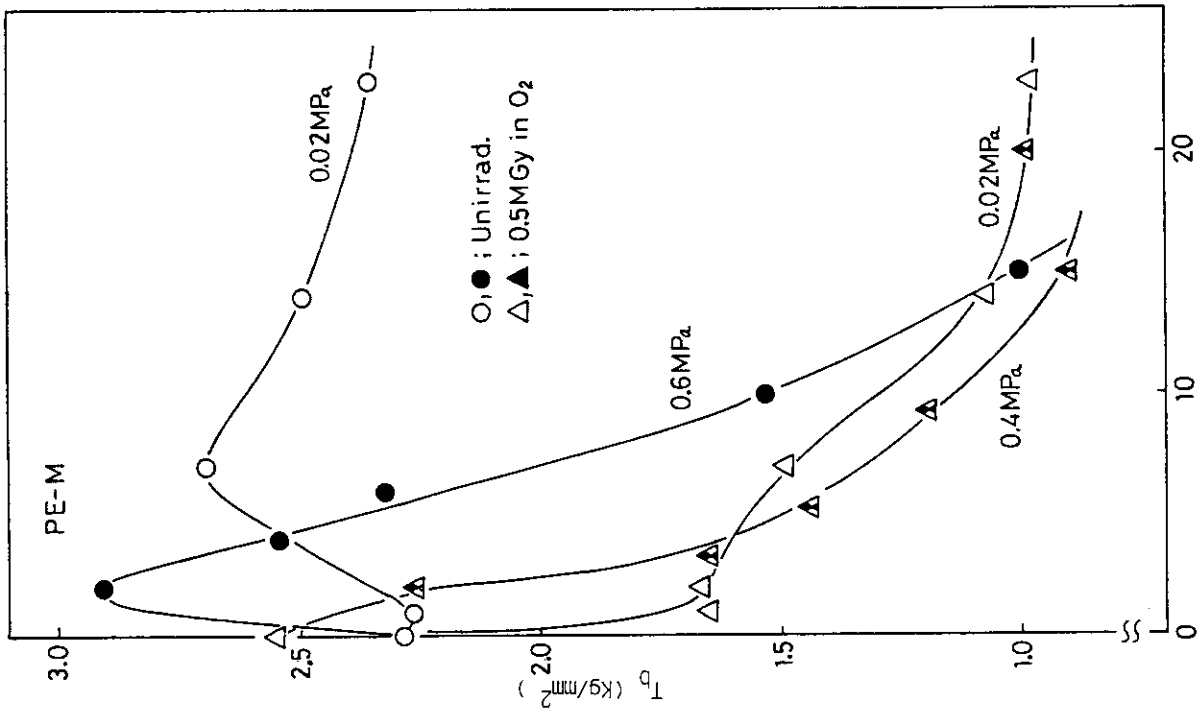


Fig. 5  $T_b$  of PE-M(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

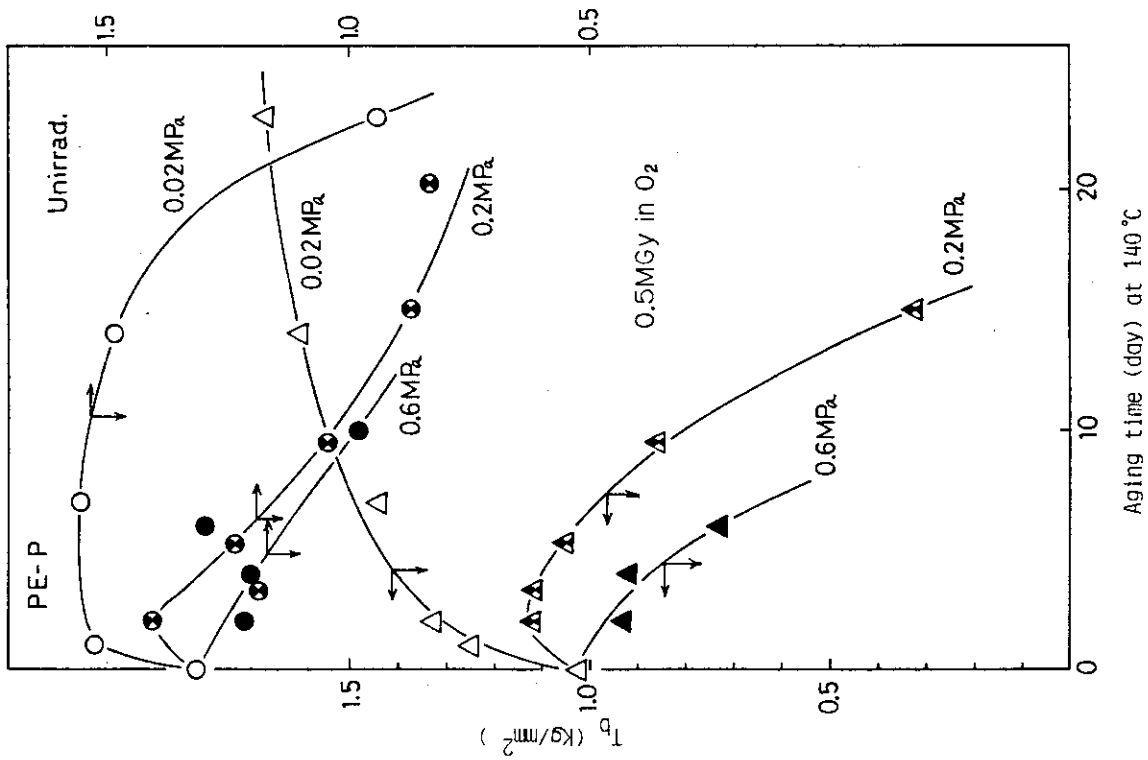


Fig. 6  $T_b$  of PE-P(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

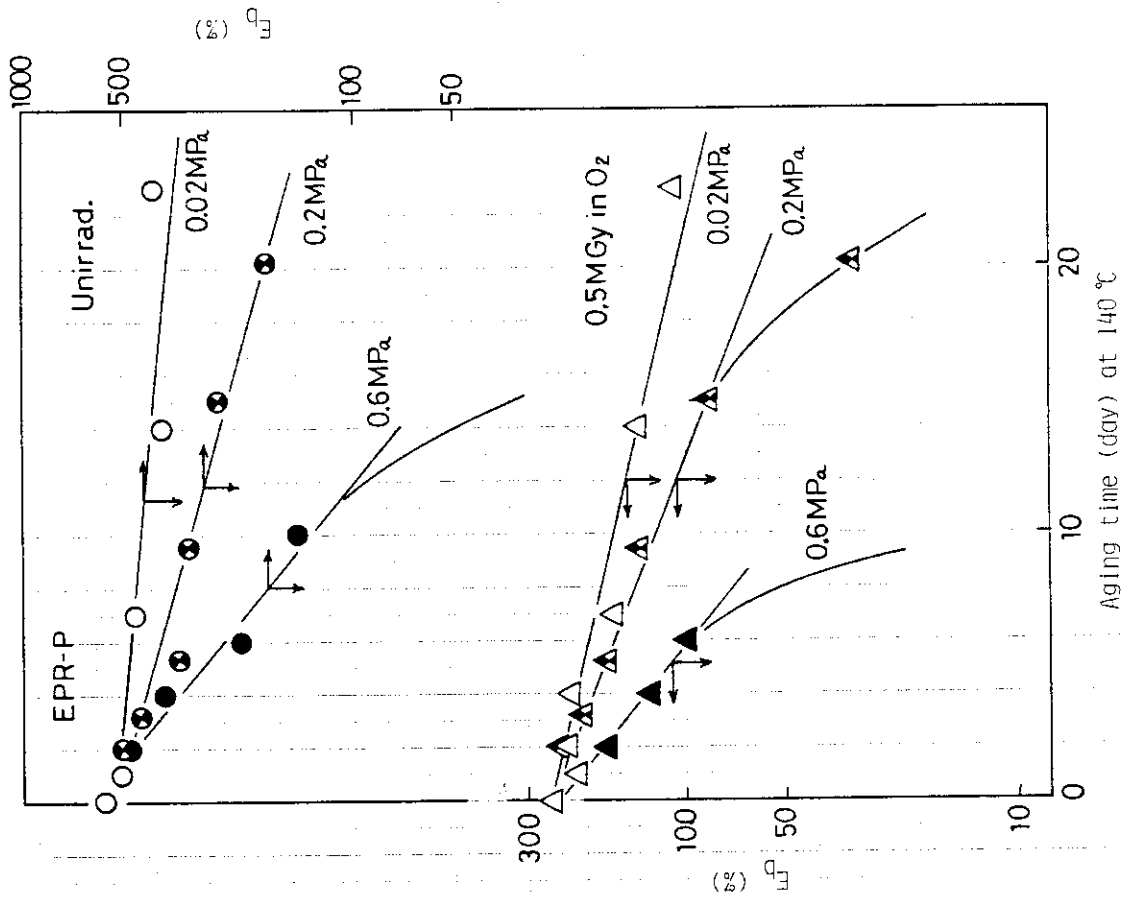


Fig. 7  $E_b$  of EPR-P (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

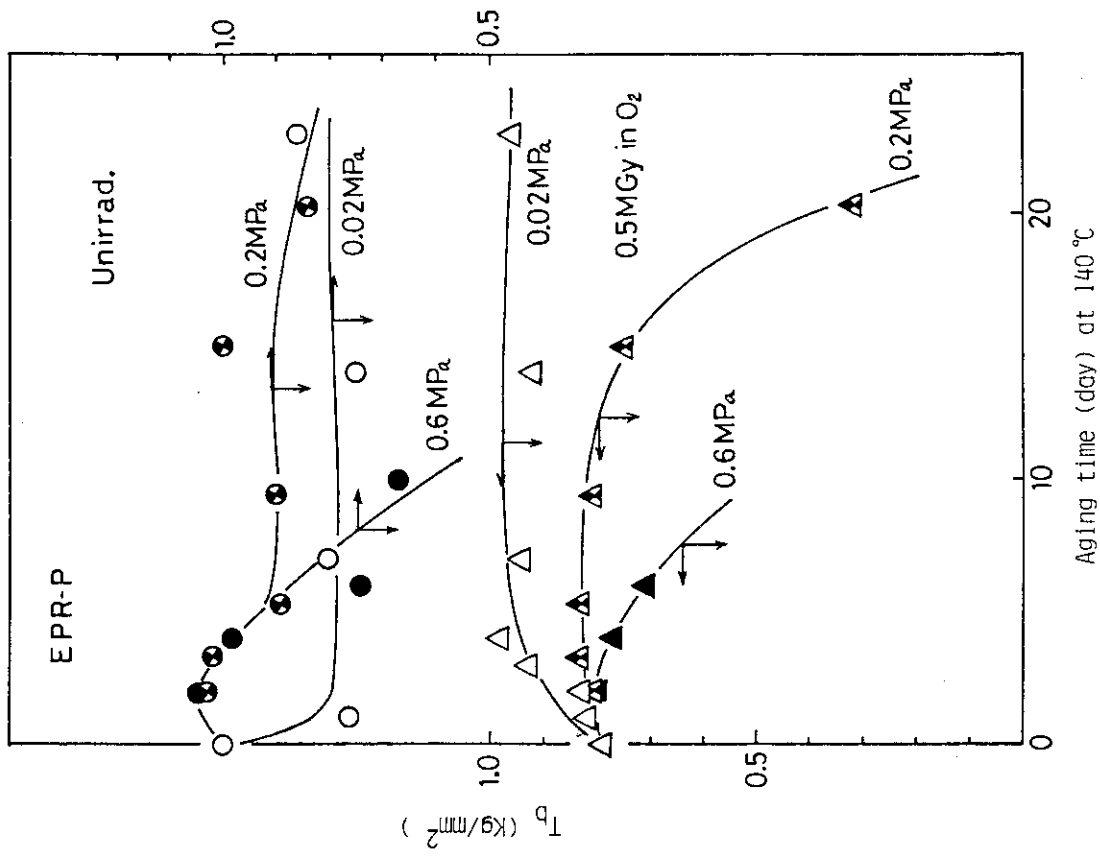


Fig. 8  $T_b$  of EPR-P (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

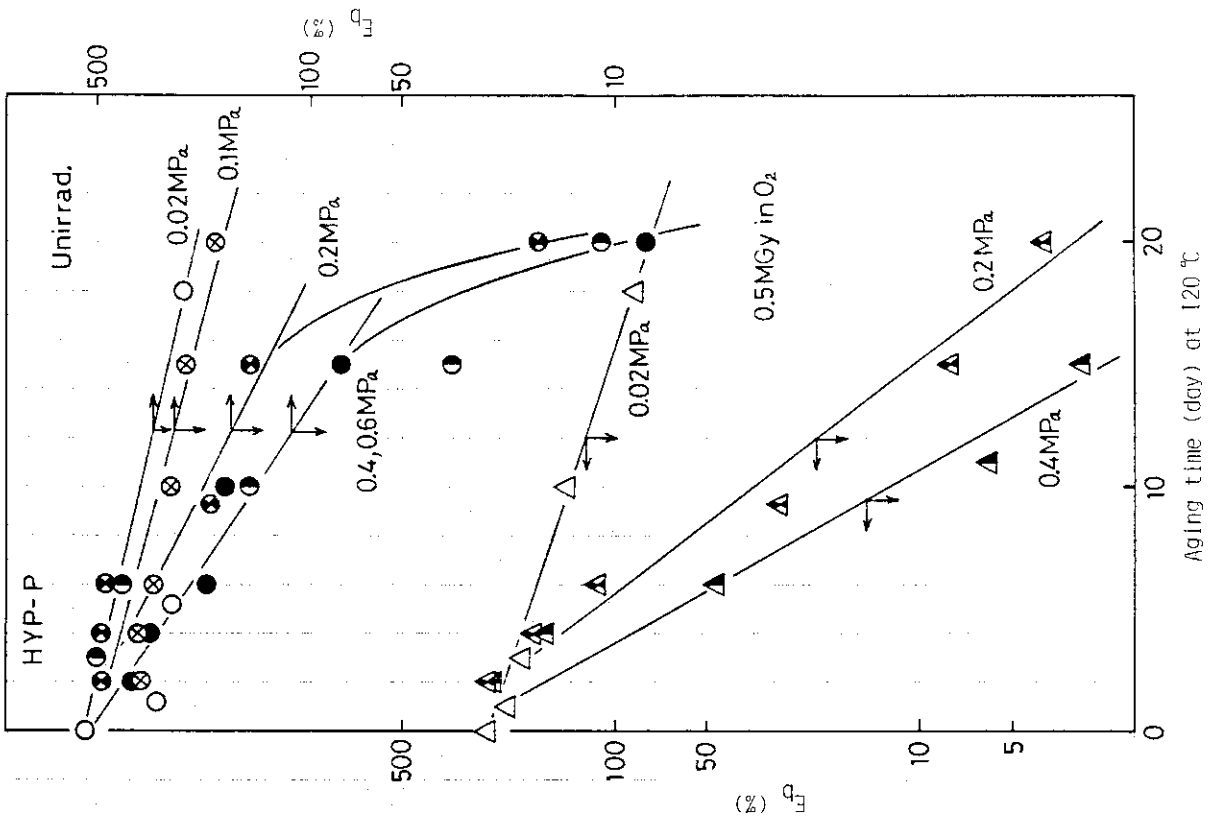


Fig.10  $E_b$  of HYP-P(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

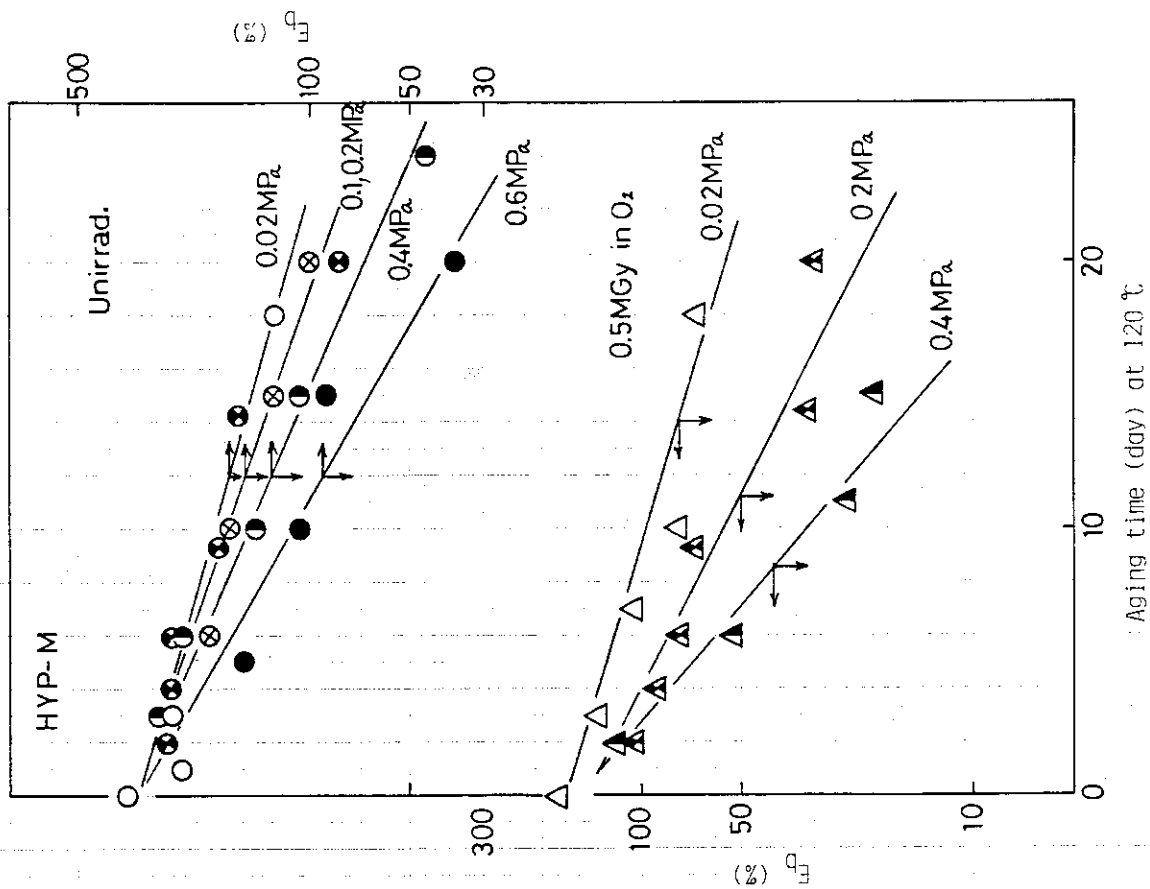


Fig.9  $E_b$  of HYP-M(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

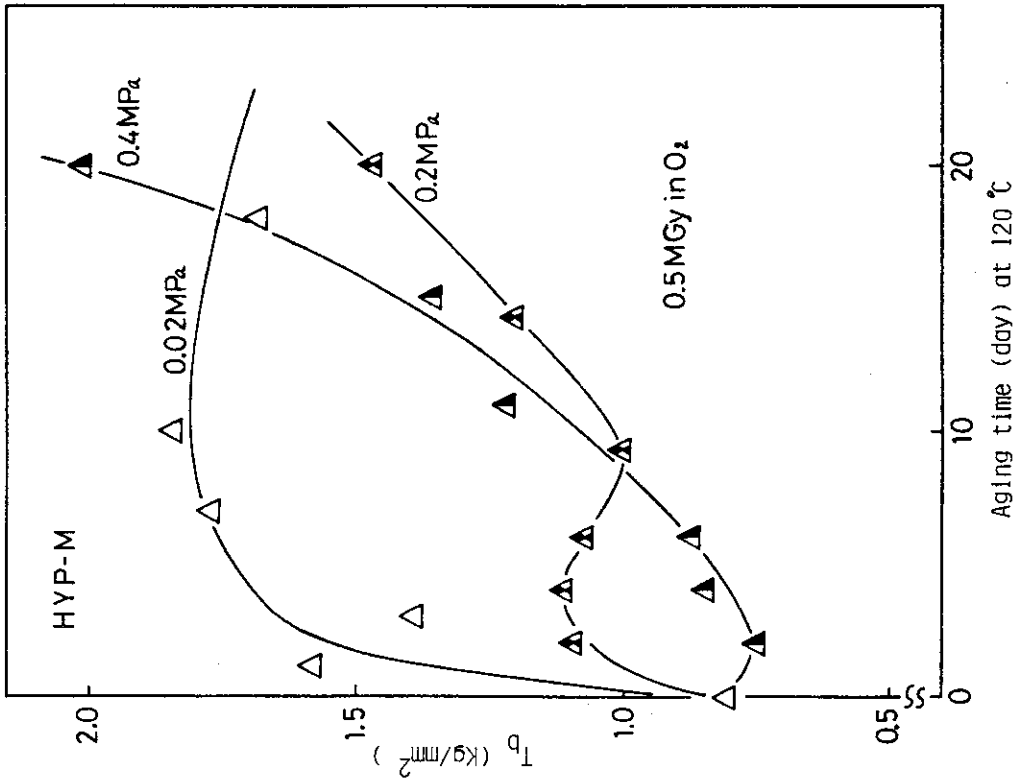


Fig.12  $T_b$  of HYP-M( $0.5\text{ MGy}$  in oxygen  $0.5\text{ MPa}$ ) by thermal aging in various oxygen pressures

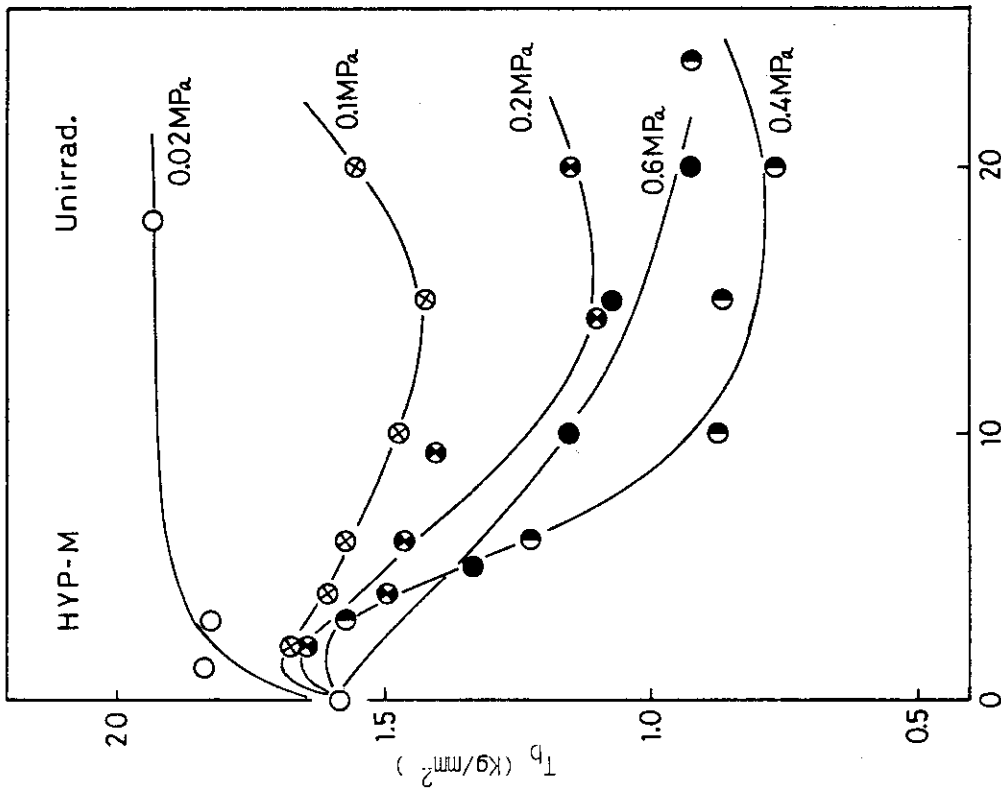


Fig.11  $T_b$  of HYP-M(unirradiated) by thermal aging in various oxygen pressures

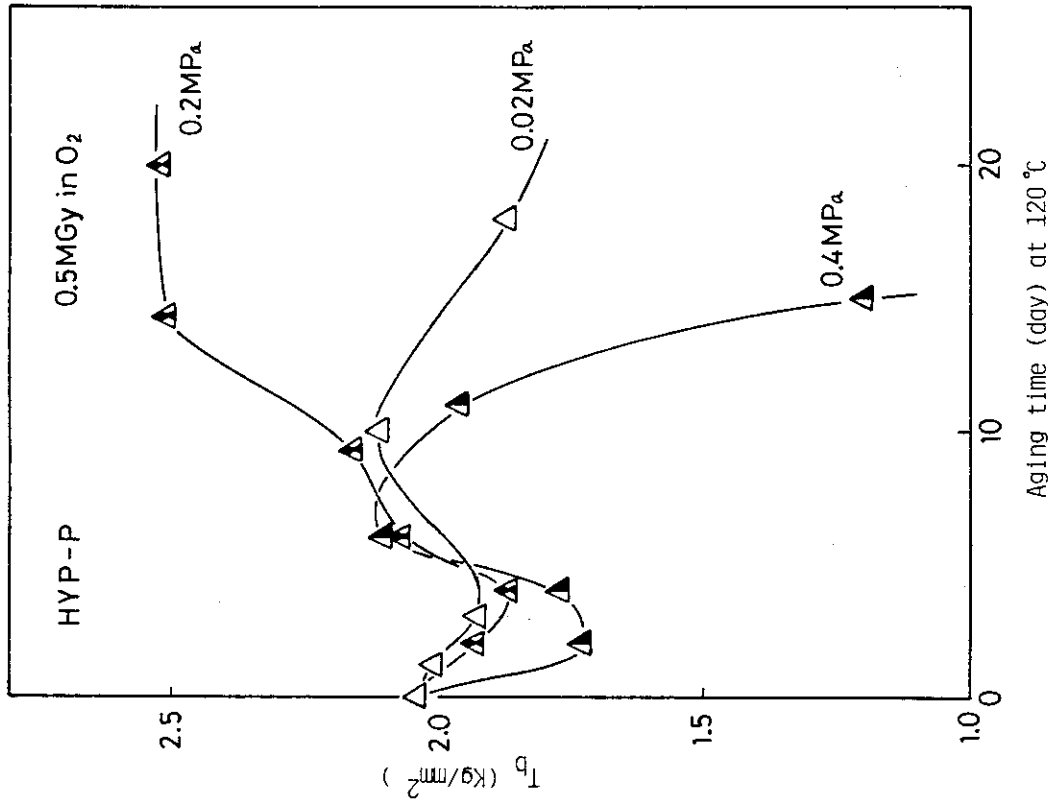


Fig.14  $T_b$  of HYP-P(0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

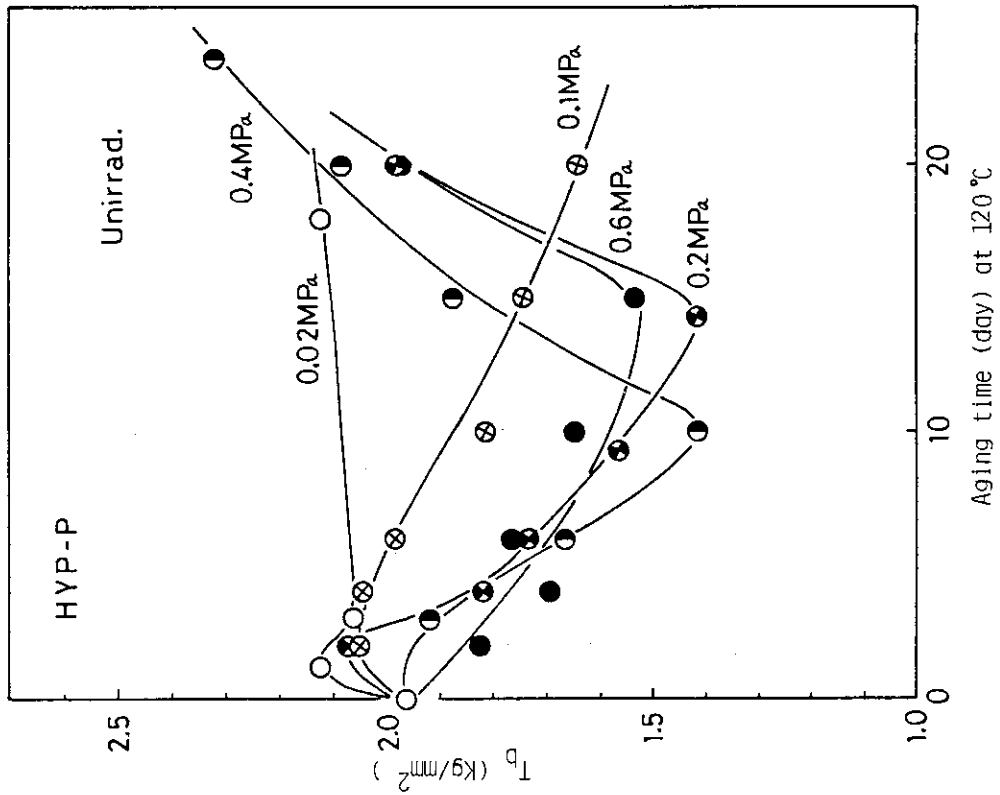


Fig.13  $T_b$  of HYP-P(unirradiated) by thermal aging in various oxygen pressures

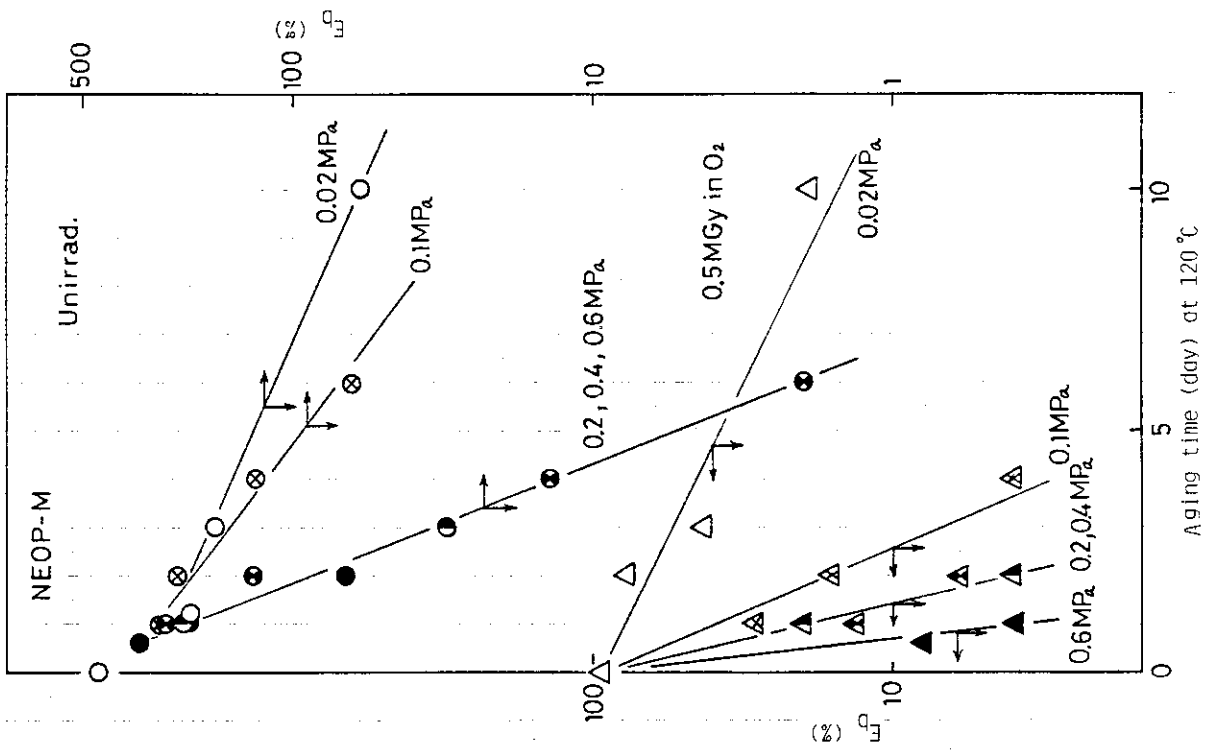


Fig.15  $E_b$  of NEOP-M(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

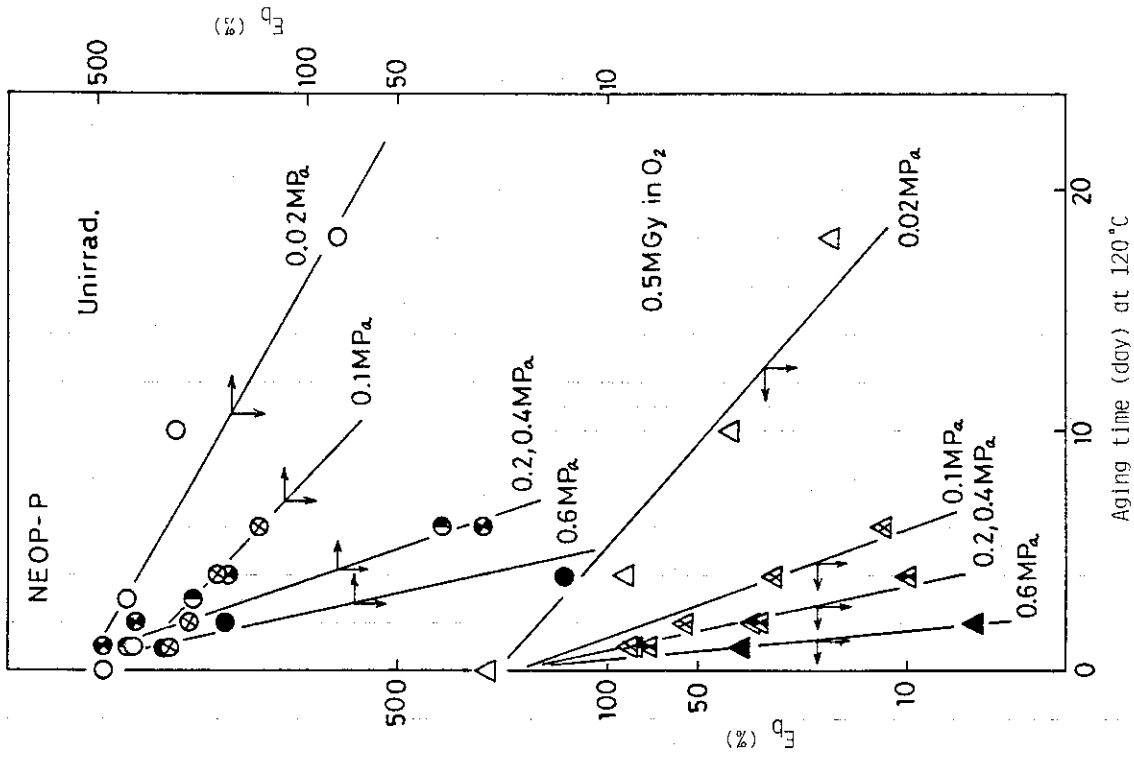


Fig.16  $E_b$  of NEOP-P(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

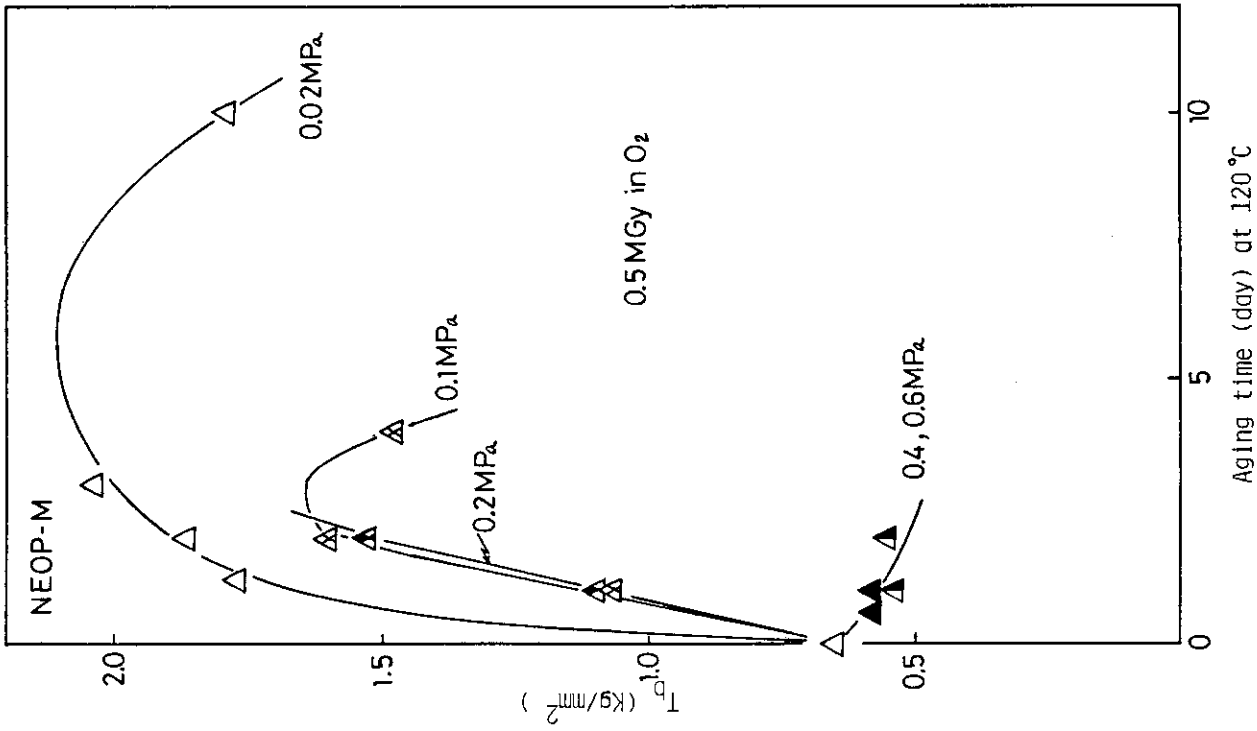


Fig.18 T<sub>b</sub> of NEOP-M(0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

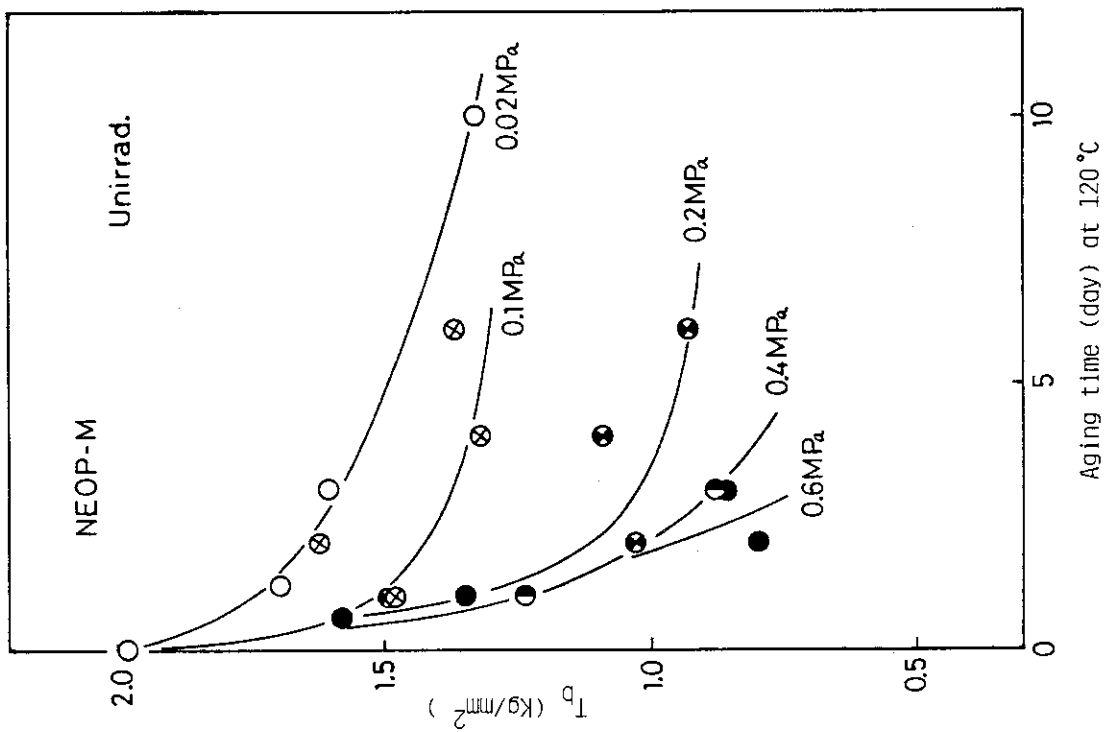


Fig.17 T<sub>b</sub> of NEOP-M(unirradiated) by thermal aging in various oxygen pressures



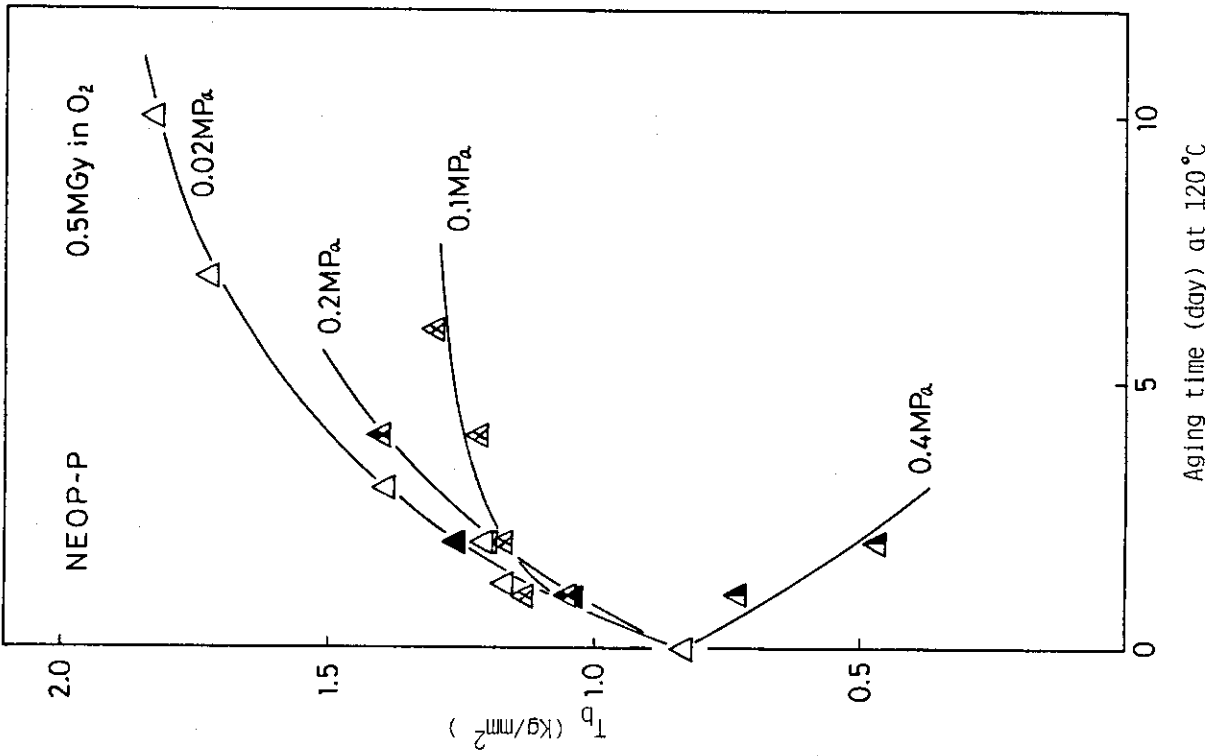


Fig. 20  $T_b$  of NEOP-P(0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

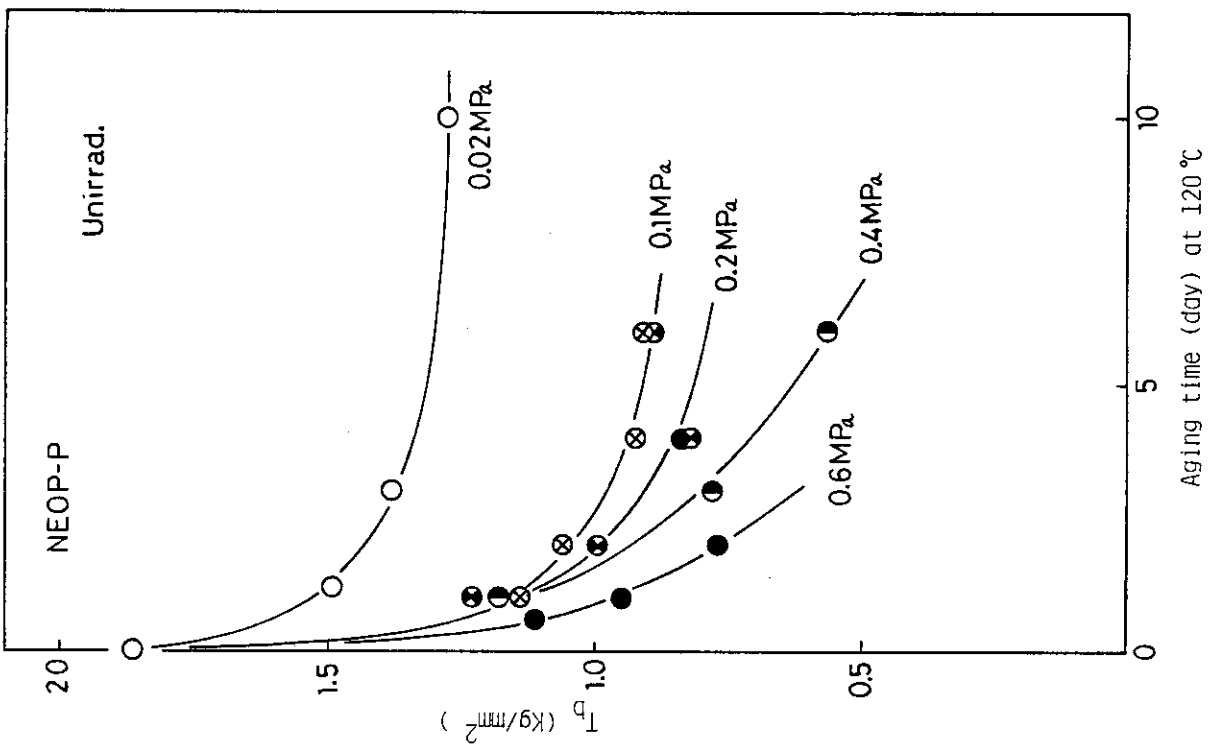


Fig. 19  $T_b$  of NEOP-P(unirradiated) by thermal aging in various oxygen pressures

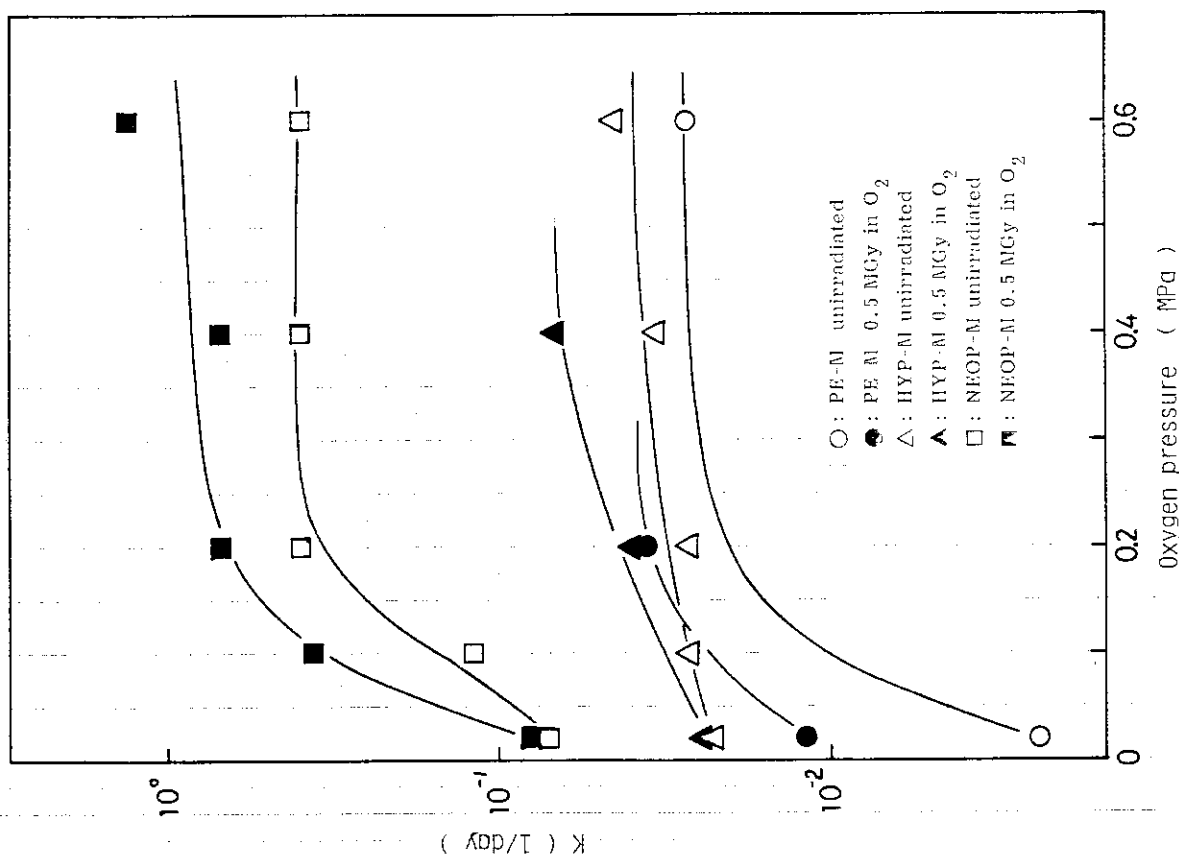


Fig.21 Thermal degradation rate for PE-M, HYP-M, NEOP-M (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

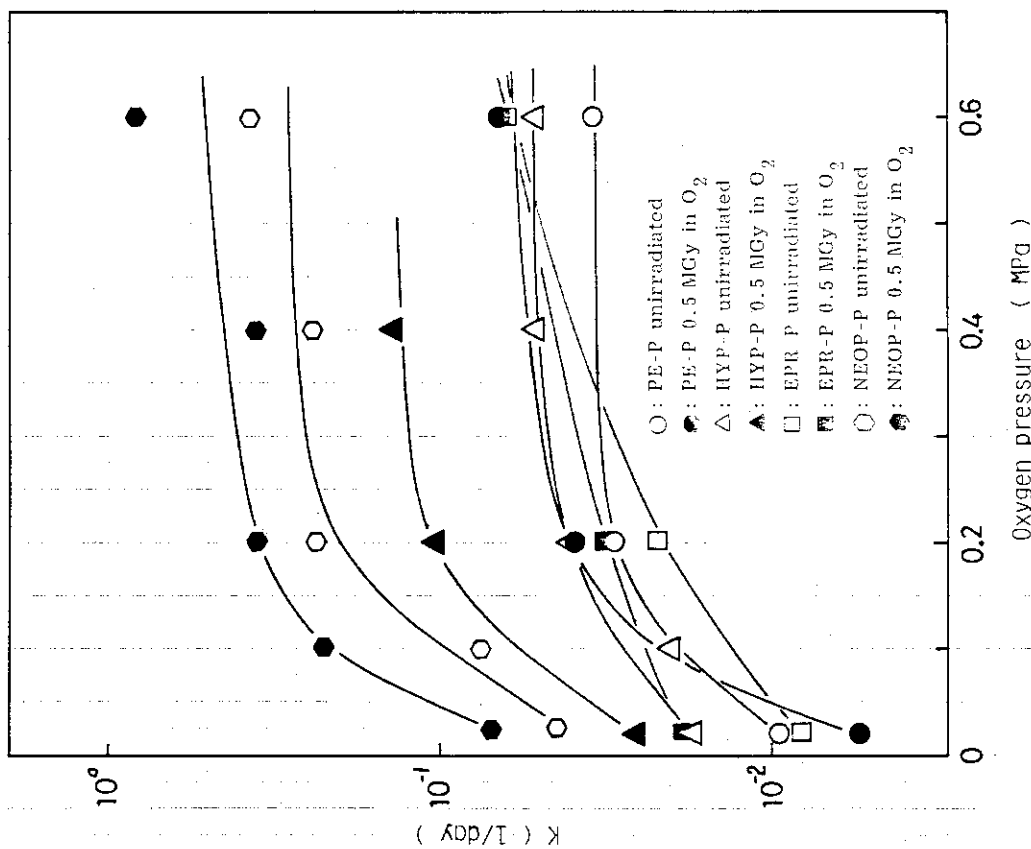


Fig.22 Thermal degradation rate for PE-P, EPR-P, HYP-P, and NEOP-P (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in various oxygen pressures

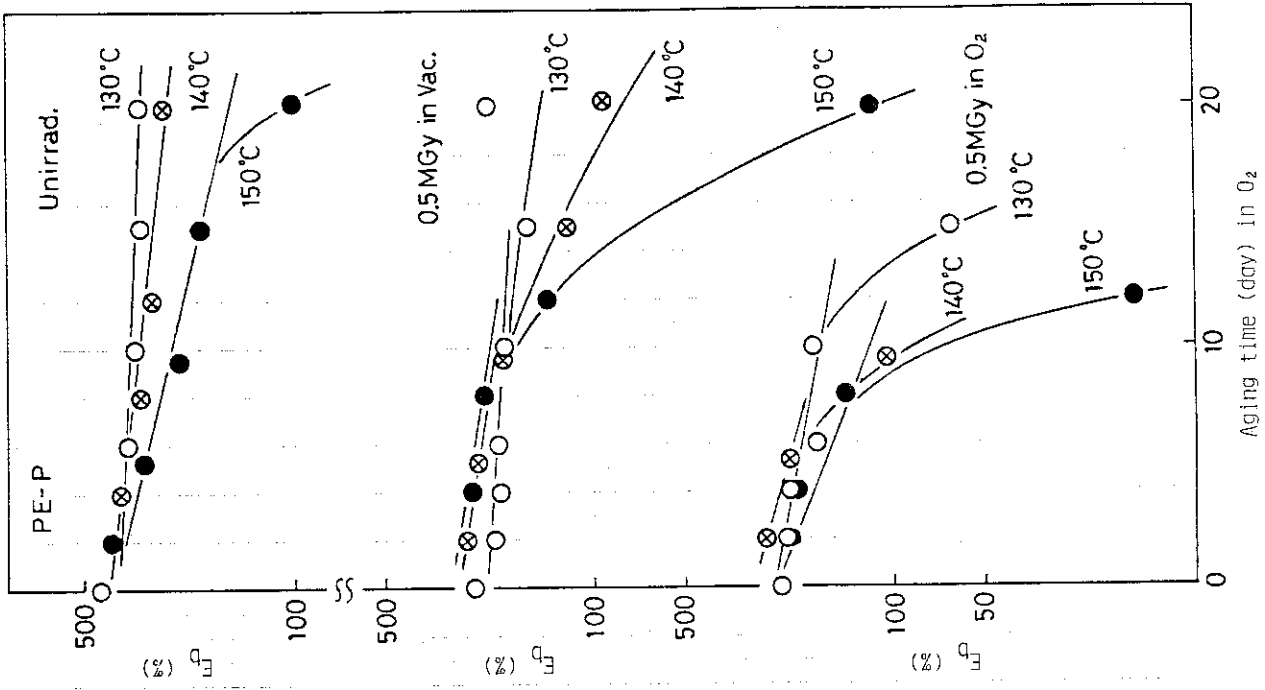


Fig.24  $E_b$  of PE-P(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen at various temperatures

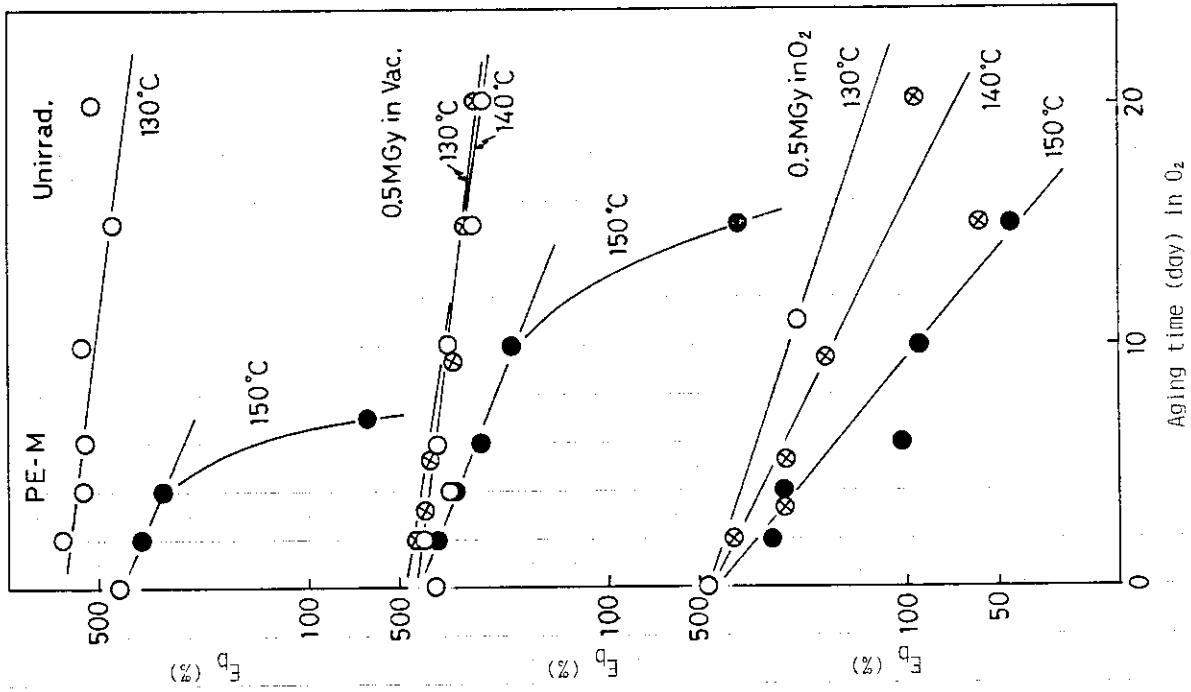


Fig.23  $E_b$  of PE-M(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

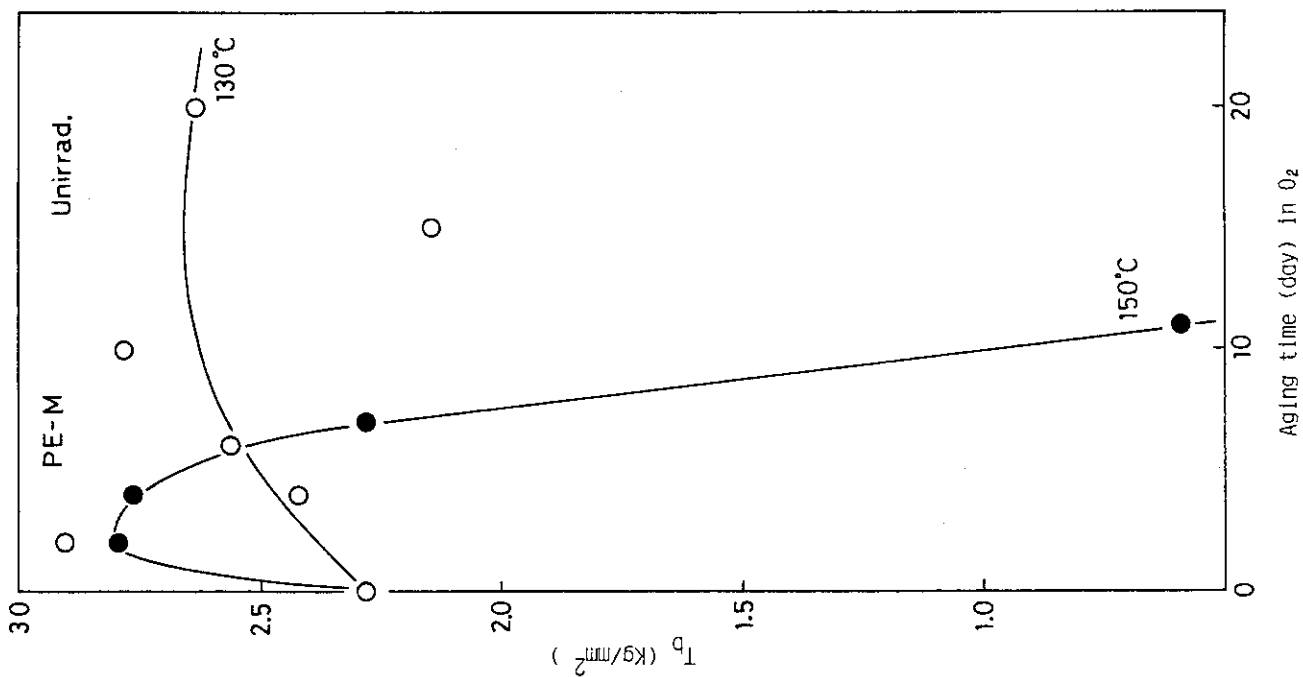


Fig. 25  $T_b$  of PE-M (unirradiated) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

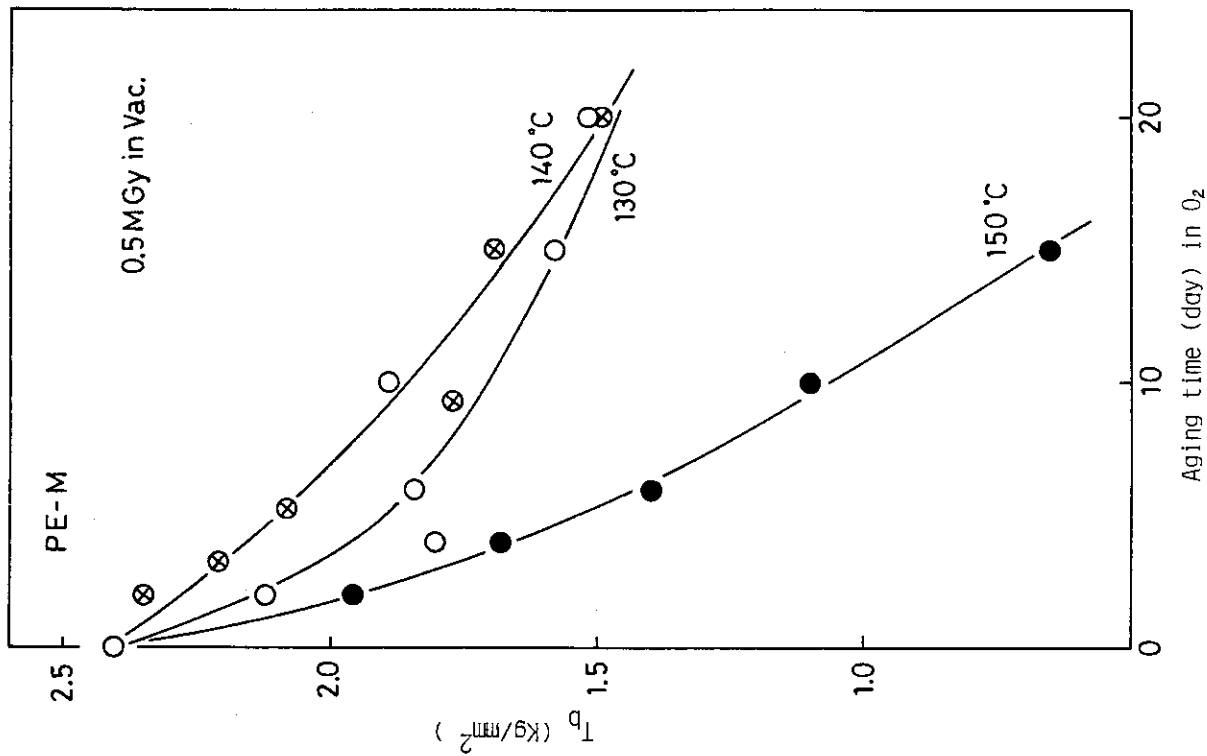


Fig. 26  $T_b$  of PE-M (0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

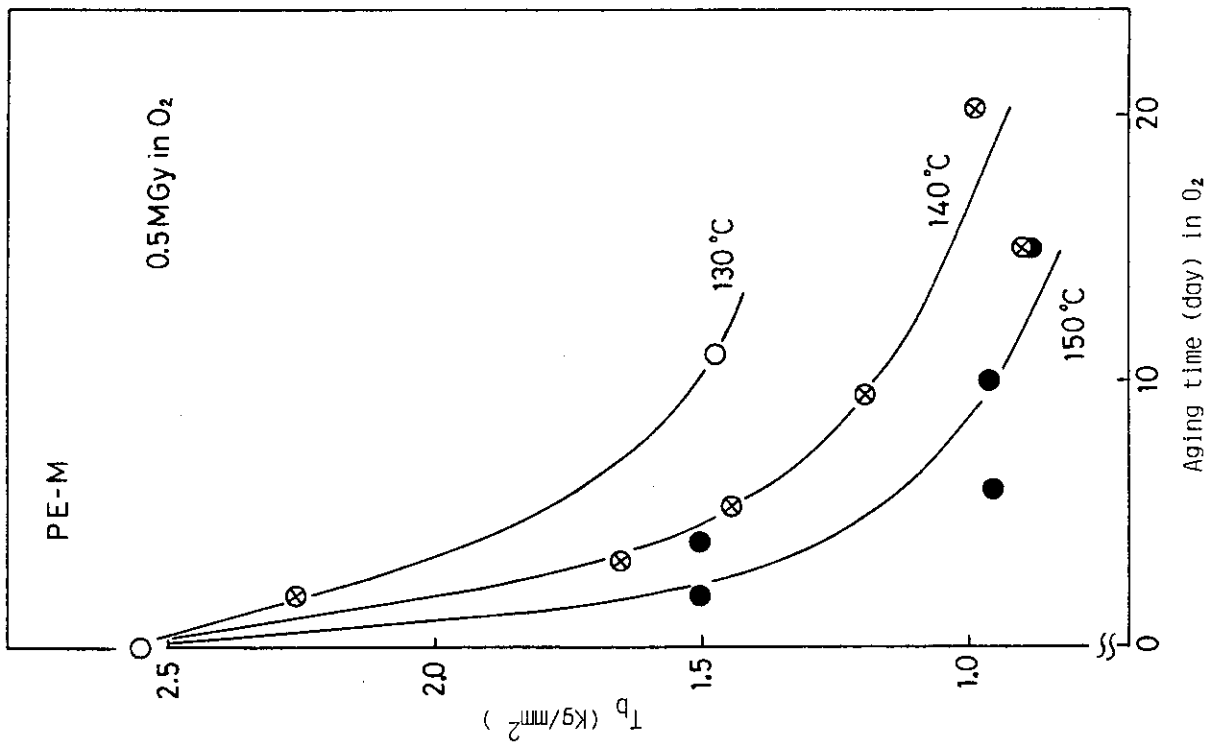


Fig. 27  $T_b$  of PE-M(0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

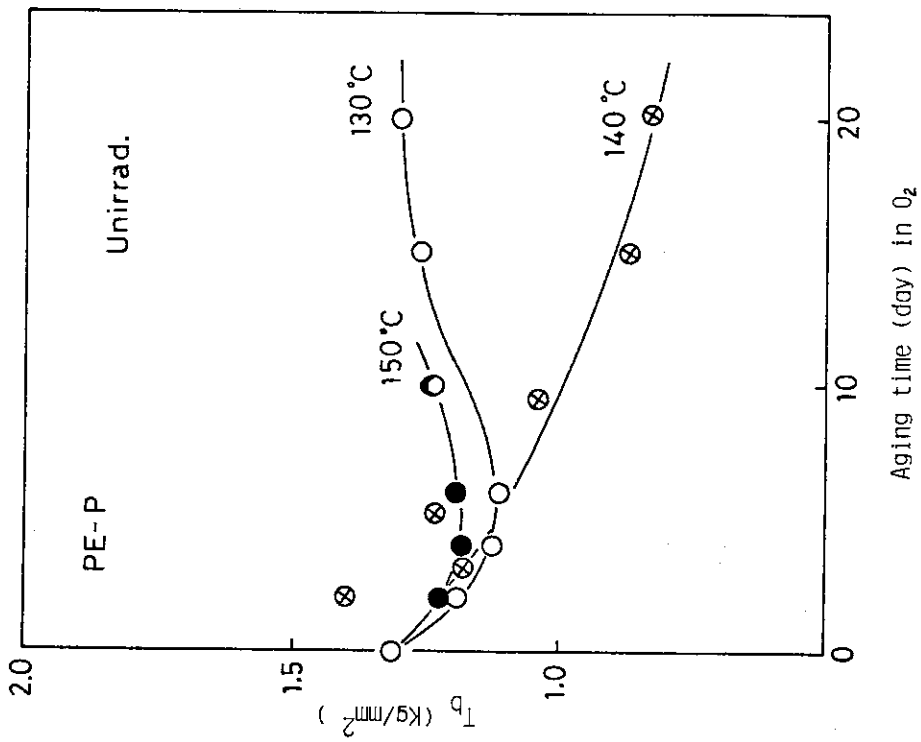


Fig. 28  $T_b$  of PE-P(unirradiated) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

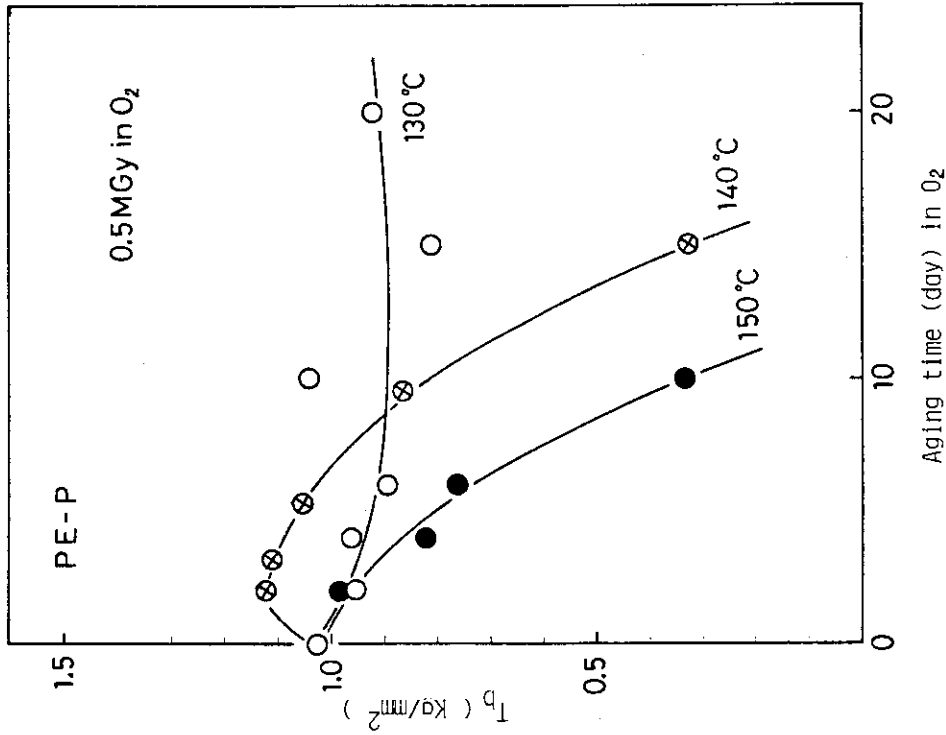


Fig.30  $T_b$  of PE-P(0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

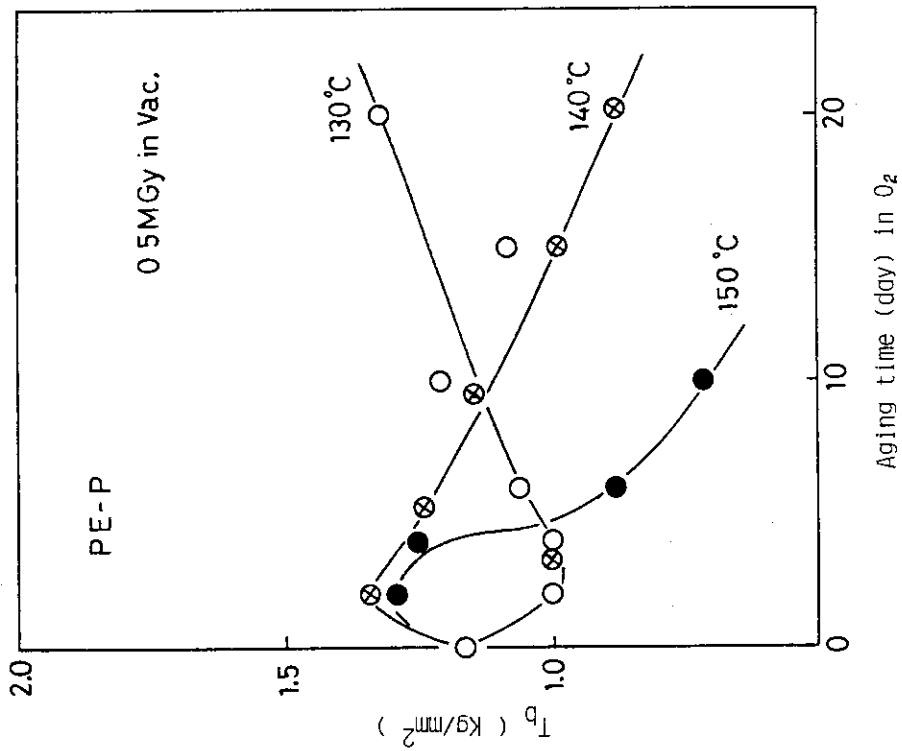


Fig.29  $T_b$  of PE-P(0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

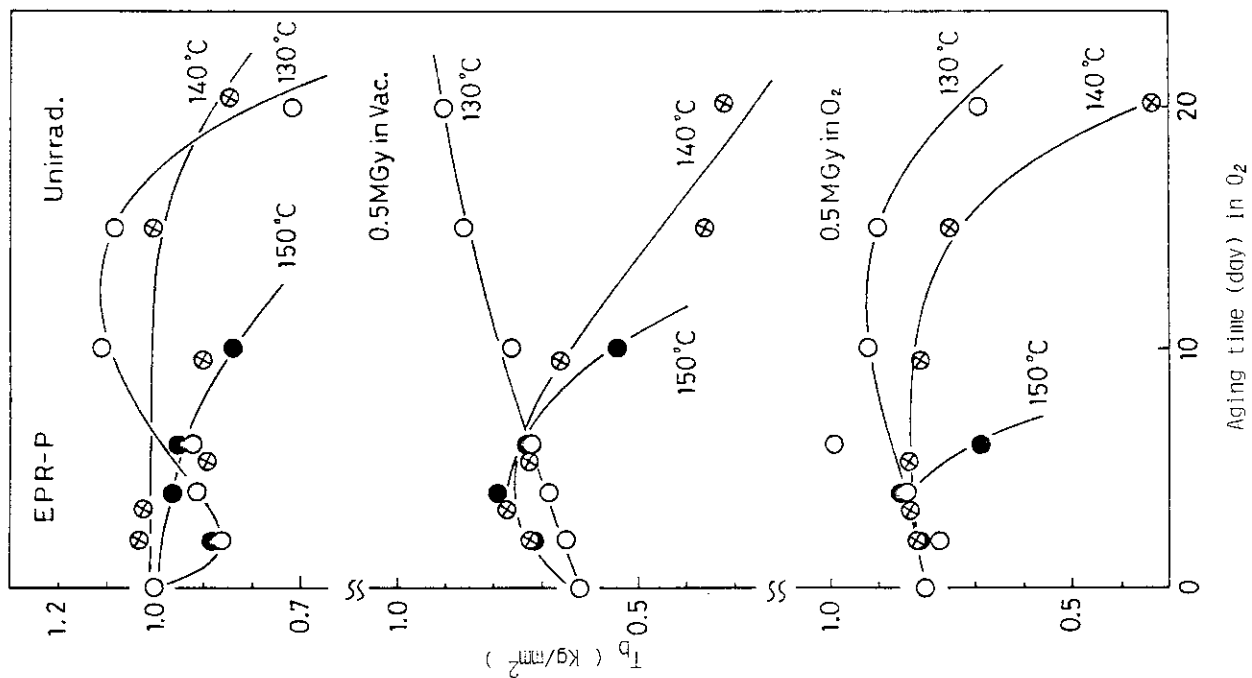


Fig. 32  $\sigma_y$  of EPR-P (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

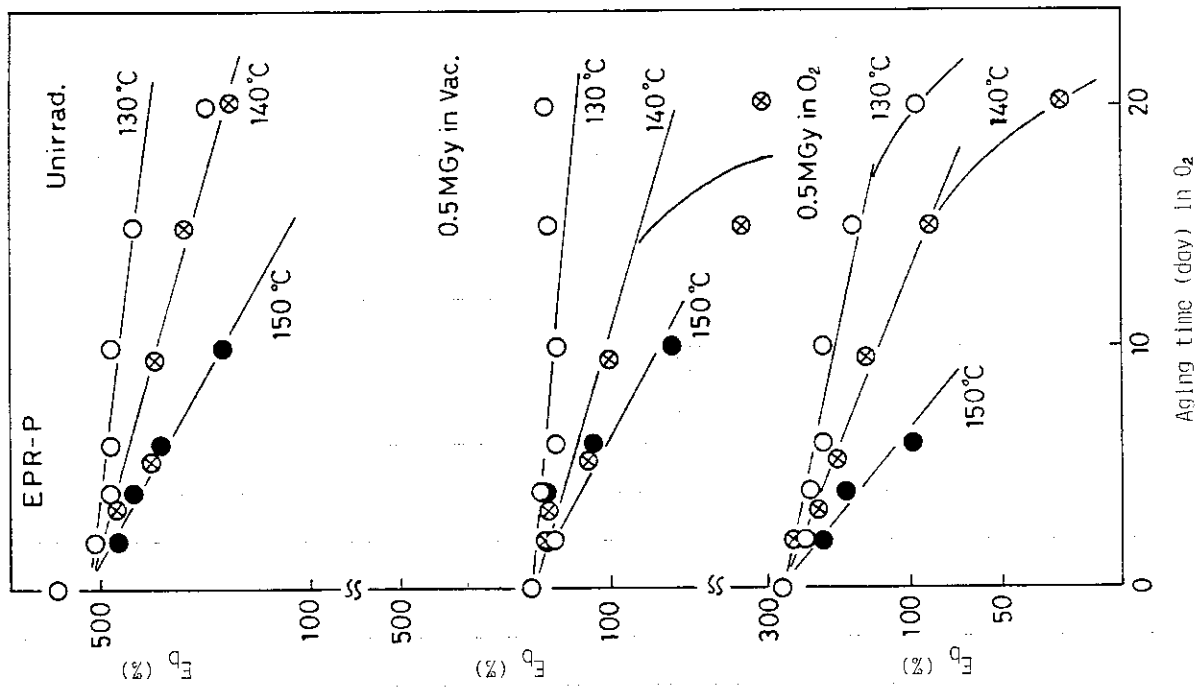


Fig. 31  $\epsilon_b$  of EPR-P (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

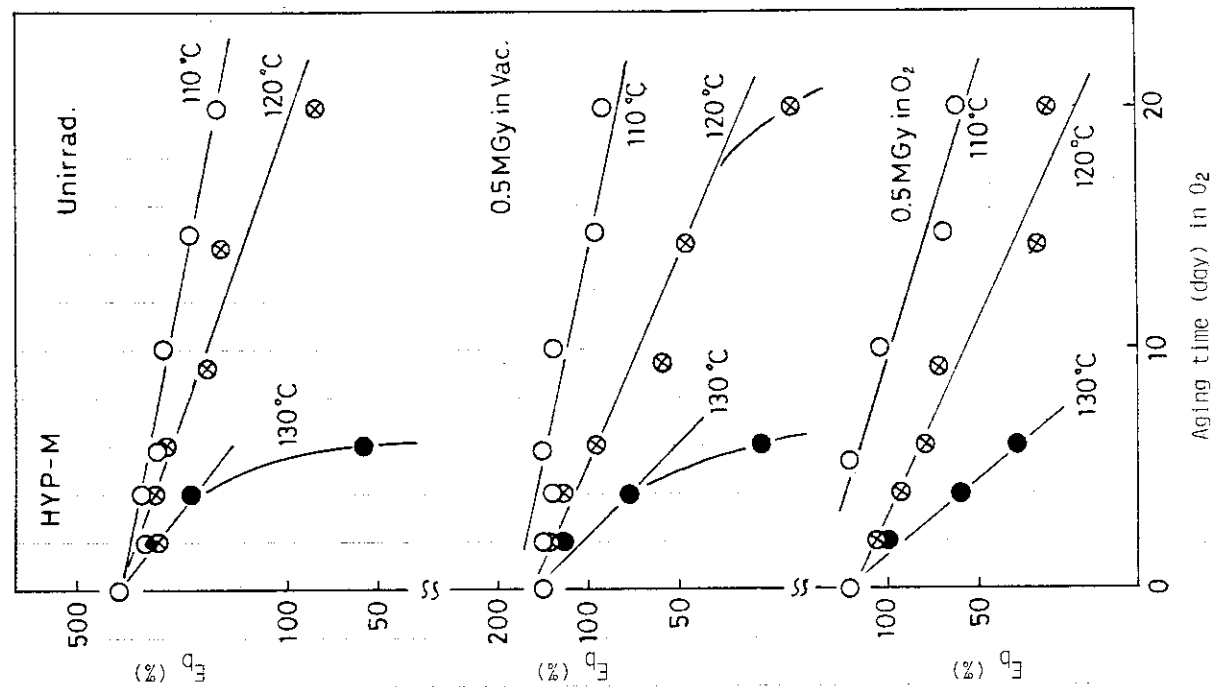


Fig. 34  $\sigma_y$  of HYP-M (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

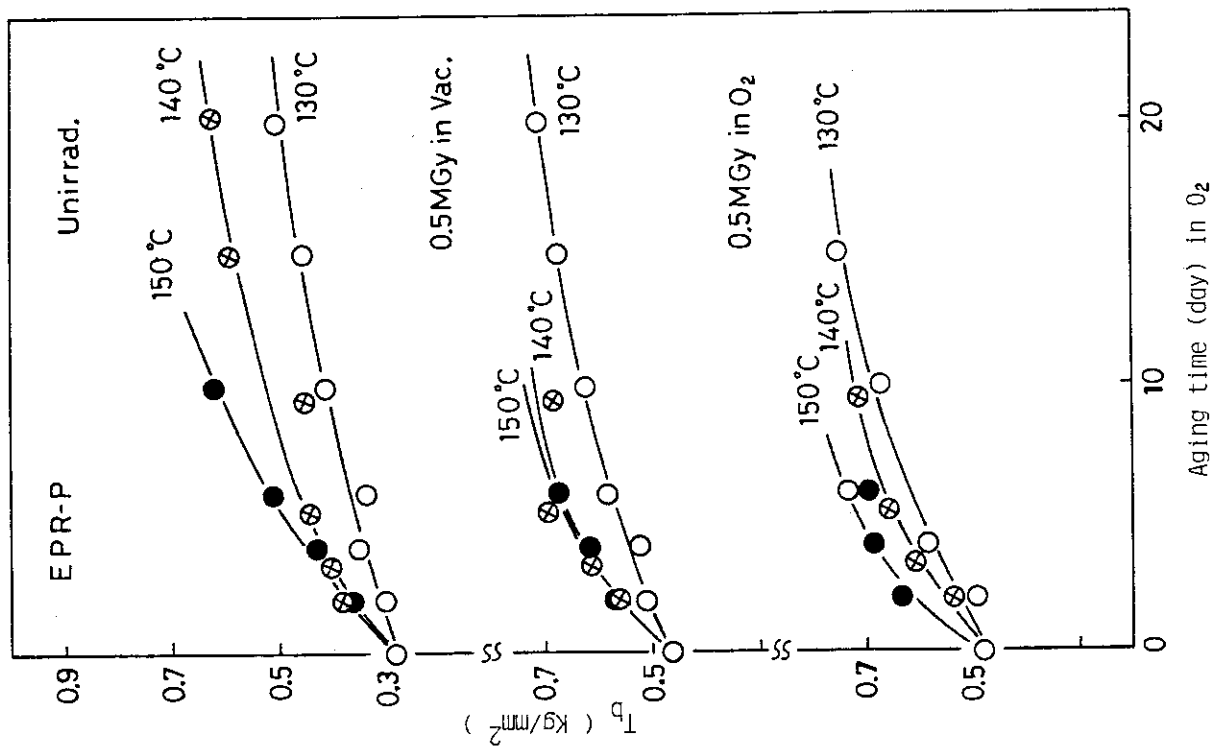


Fig. 33 Modulus at 100 % elongation ( $M_{100}$ ) of EPR-P (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures



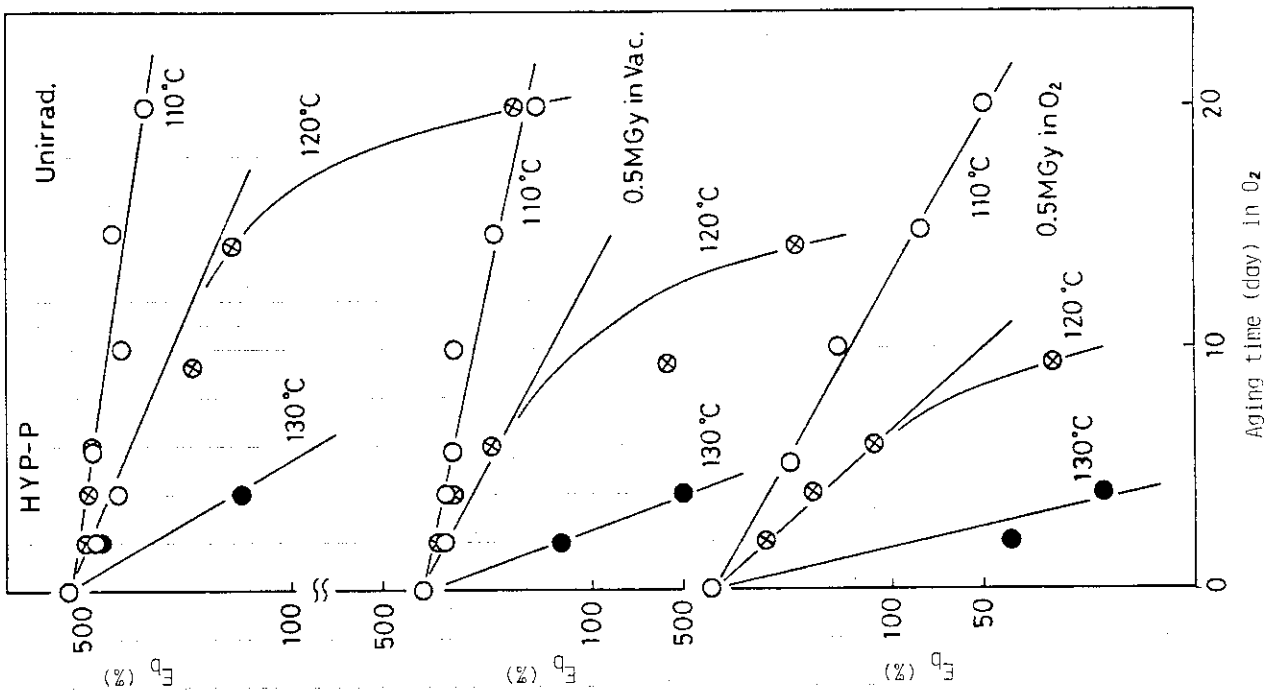


Fig. 35  $E_b$  of HYP-P (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

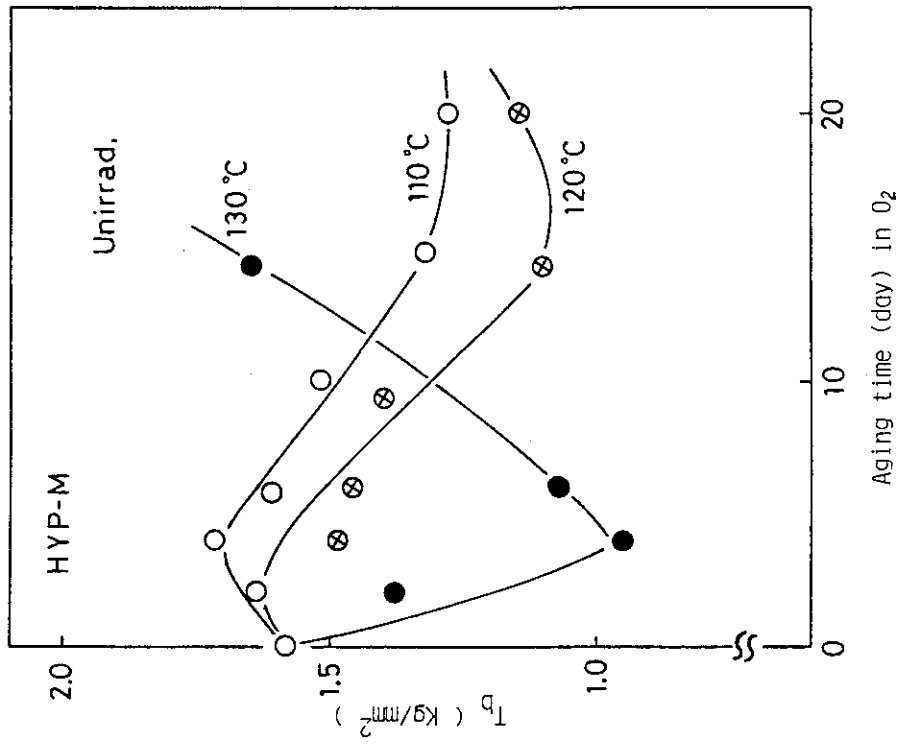


Fig. 36  $T_b$  of HYP-M (unirradiated) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

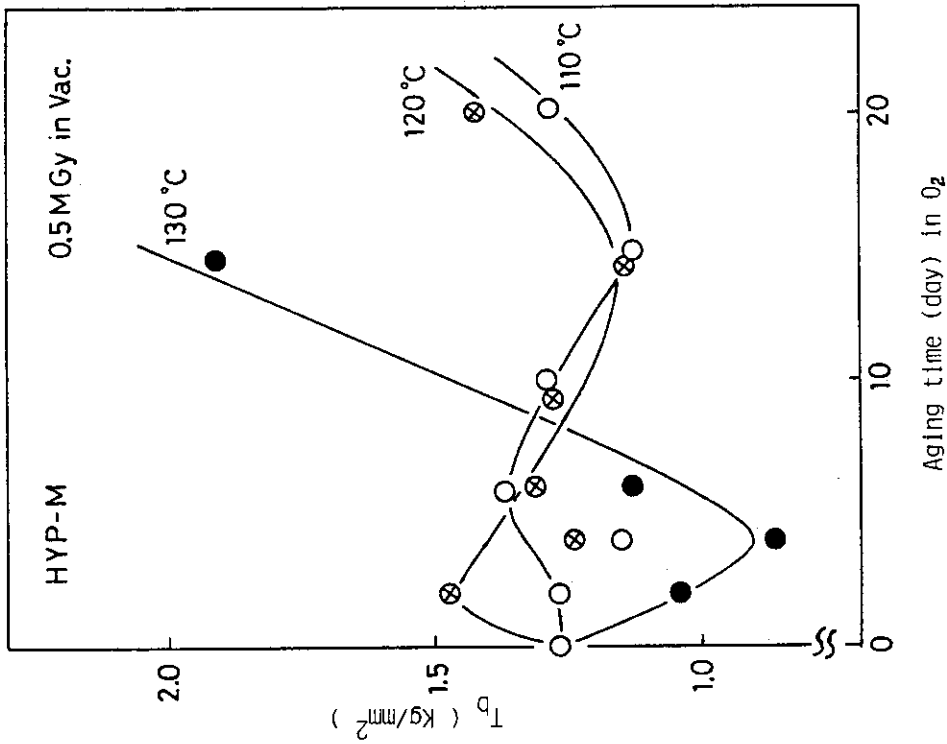


Fig.37  $T_b$  of HYP-M(0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

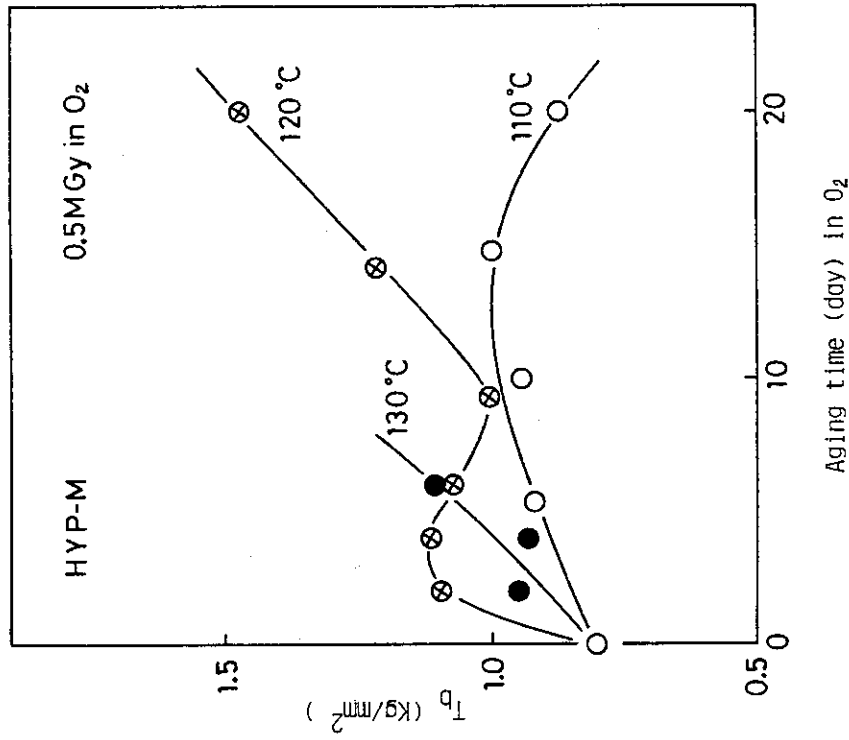


Fig.38  $T_b$  of HYP-M(0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

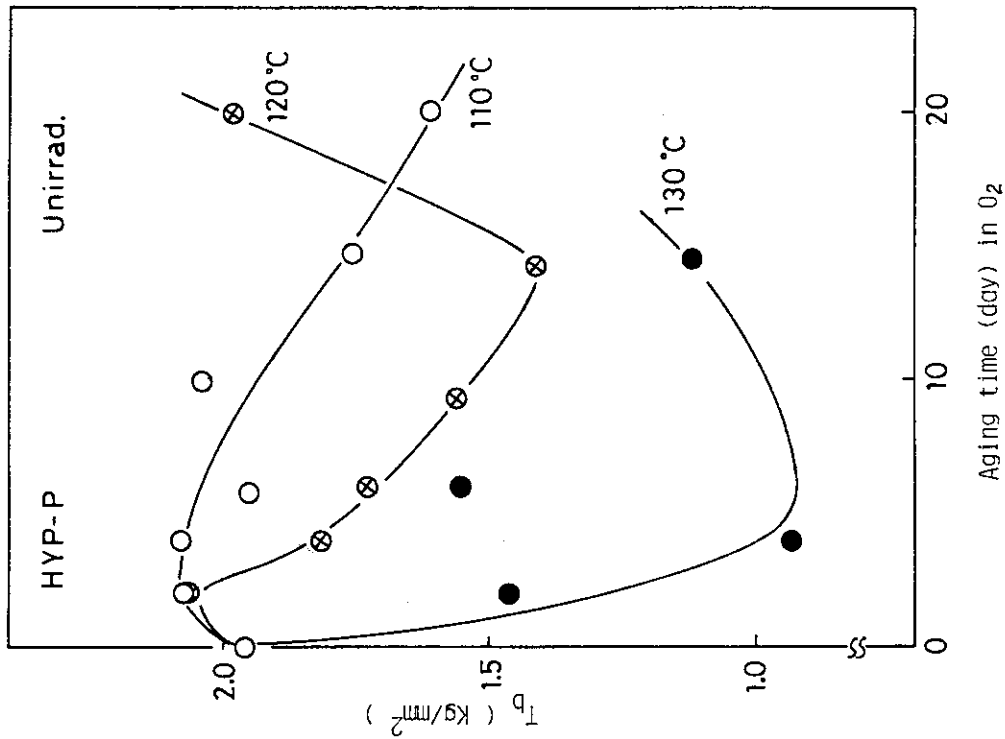


Fig.39  $T_b$  of HYP-P(unirradiated) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

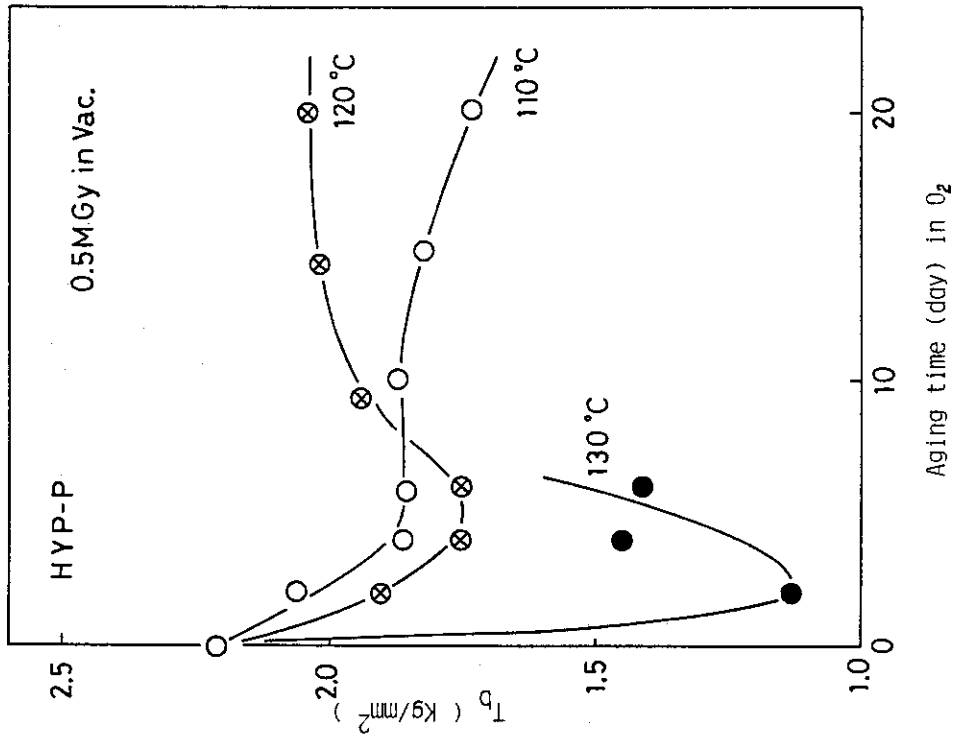


Fig.40  $T_b$  of HYP-P(0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

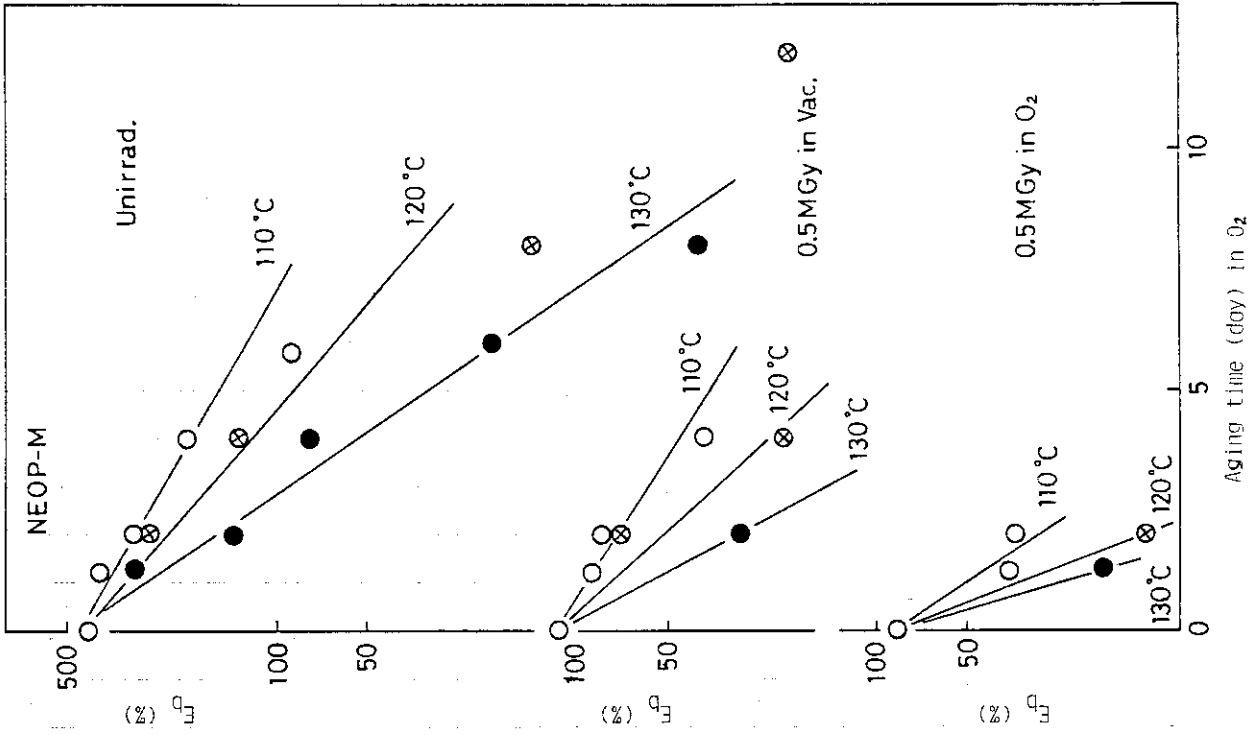


Fig.42  $E_b$  of NEOP-M(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

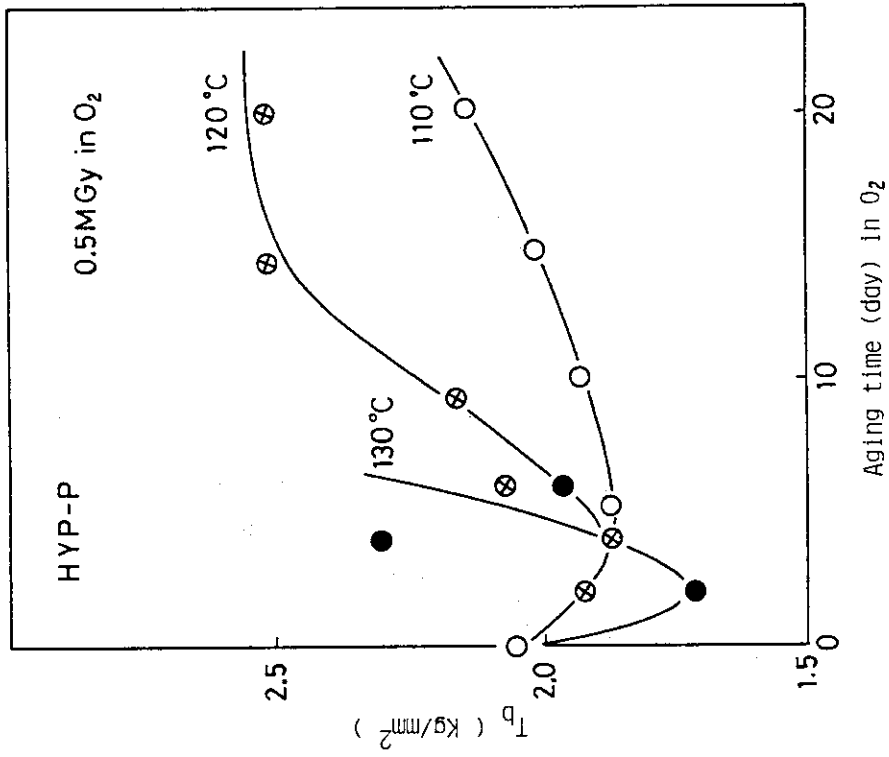


Fig.41  $T_b$  of HYP-P(0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

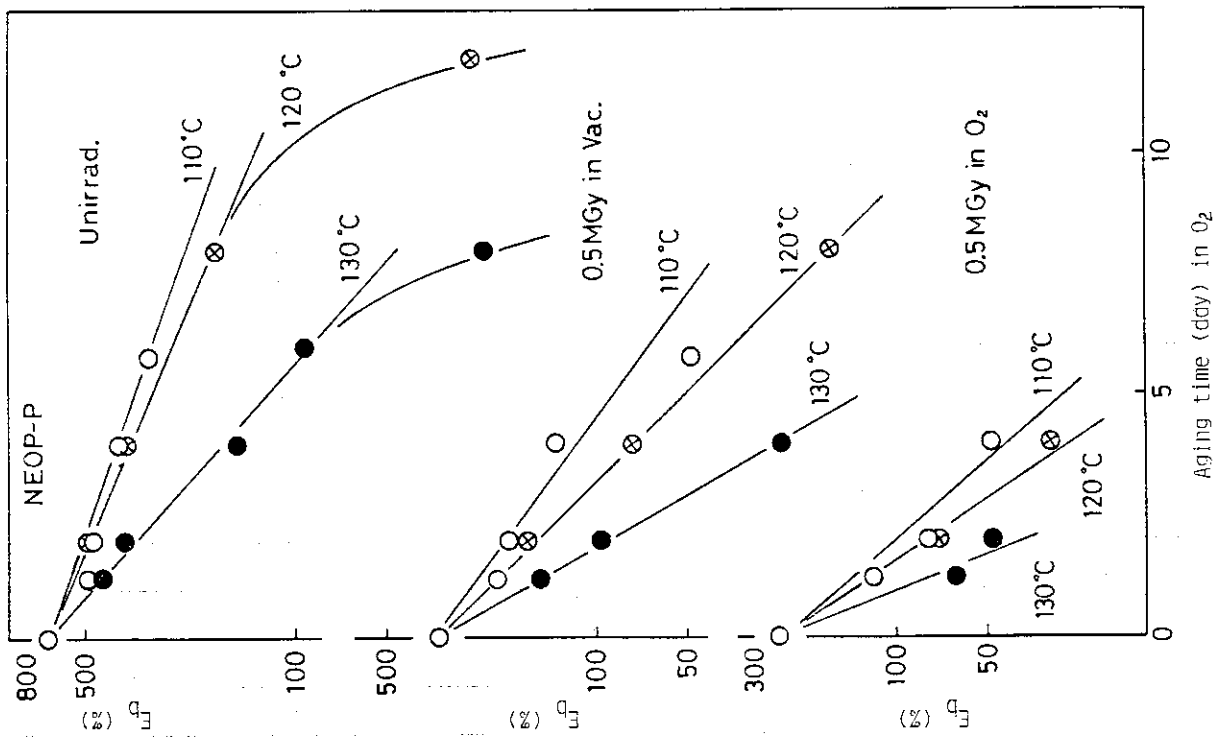


Fig.43  $\sigma_e$  of NEOP-P(unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

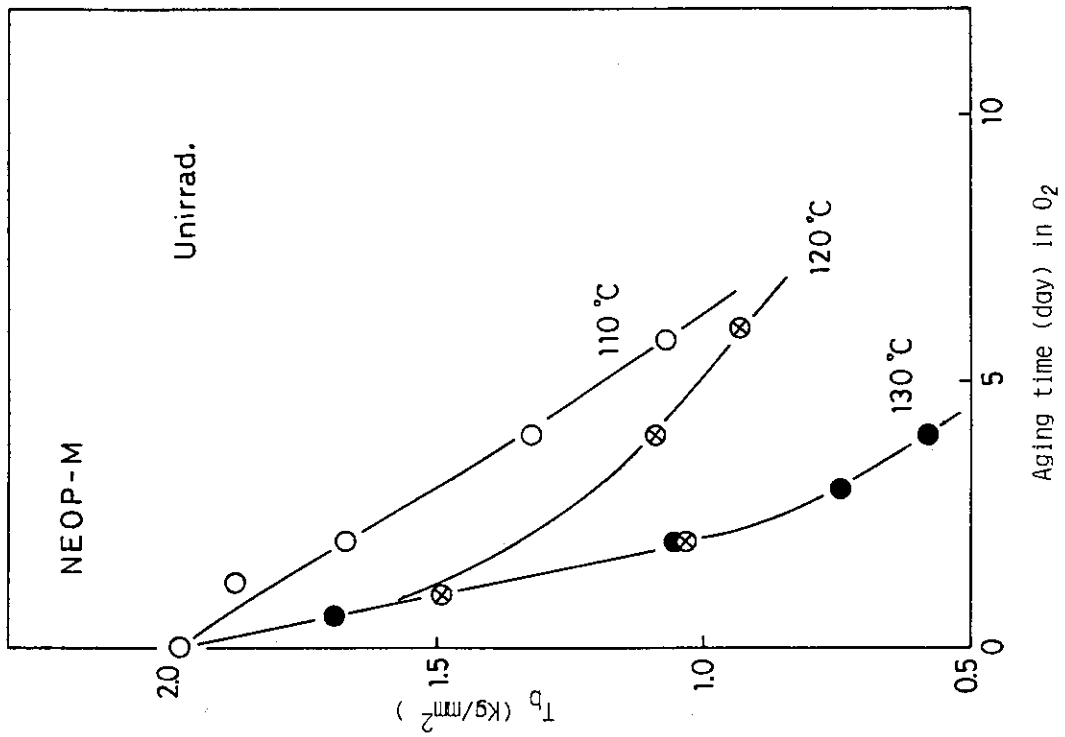


Fig.44  $\sigma_e$  of NEOP-M(unirradiated) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

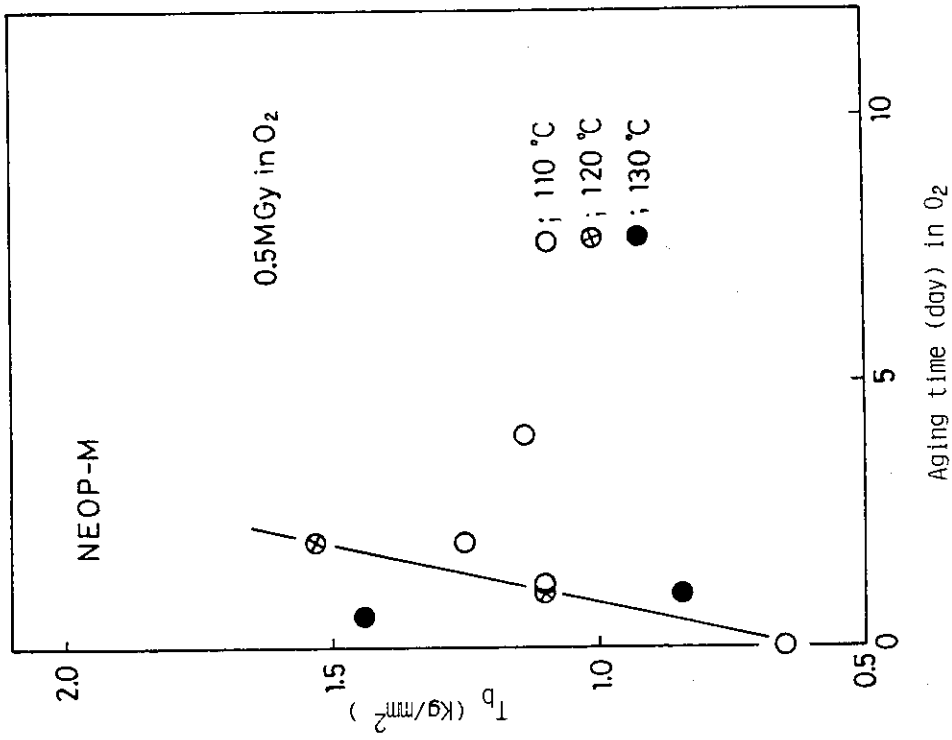


Fig.46  $T_b$  of NEOP-M(0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

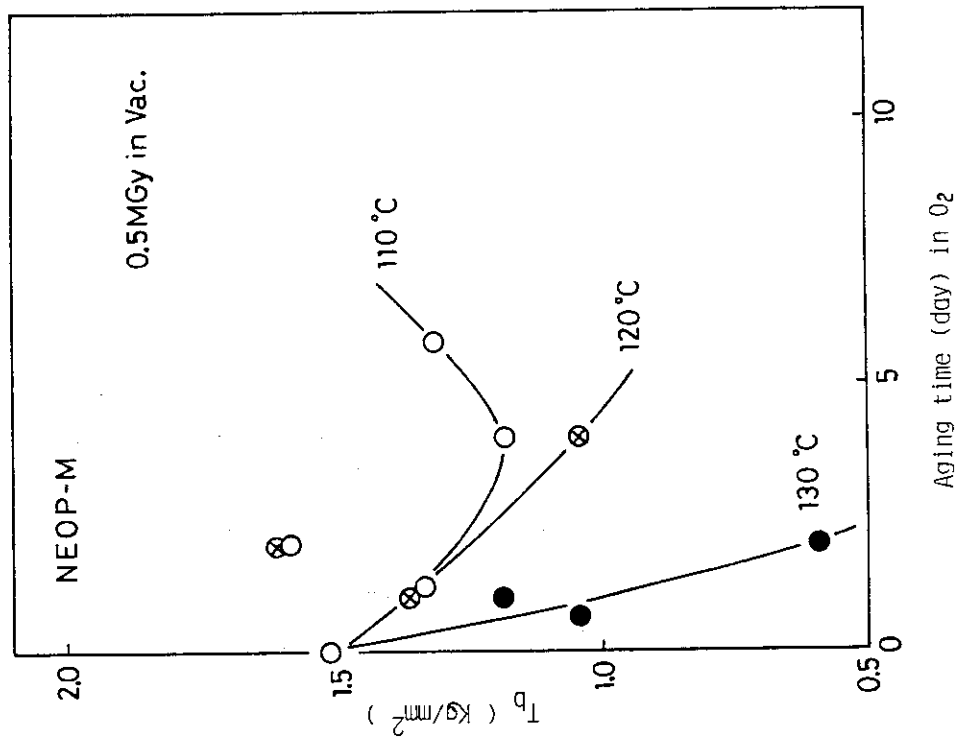


Fig.45  $T_b$  of NEOP-M(0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

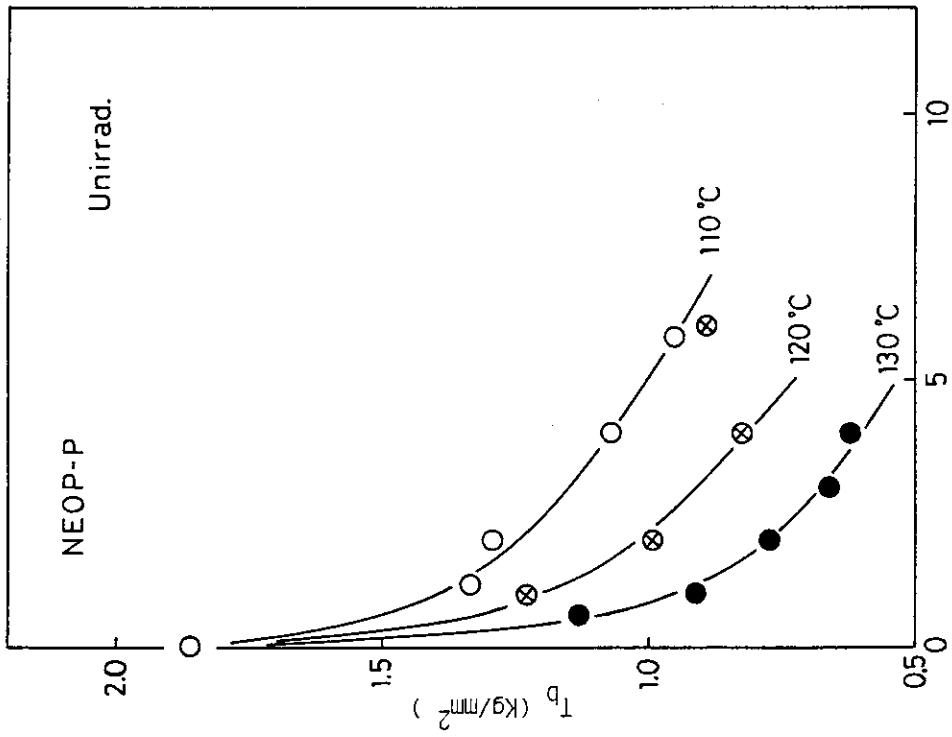


Fig.47  $T_b$  of NEOP-P(unirradiated) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

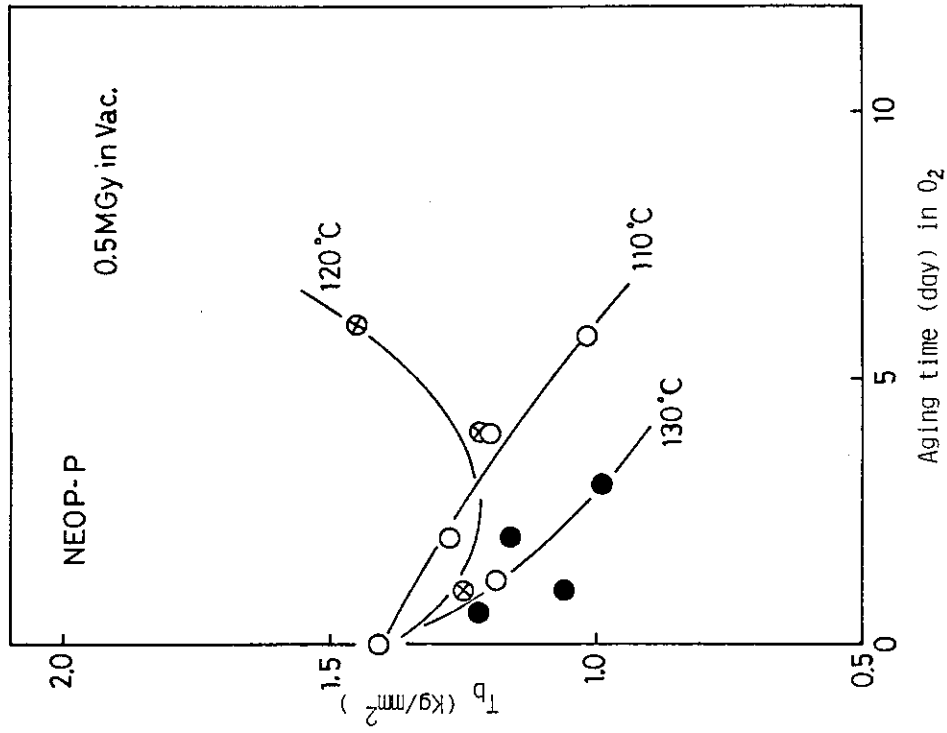


Fig.48  $T_b$  of NEOP-P(0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures

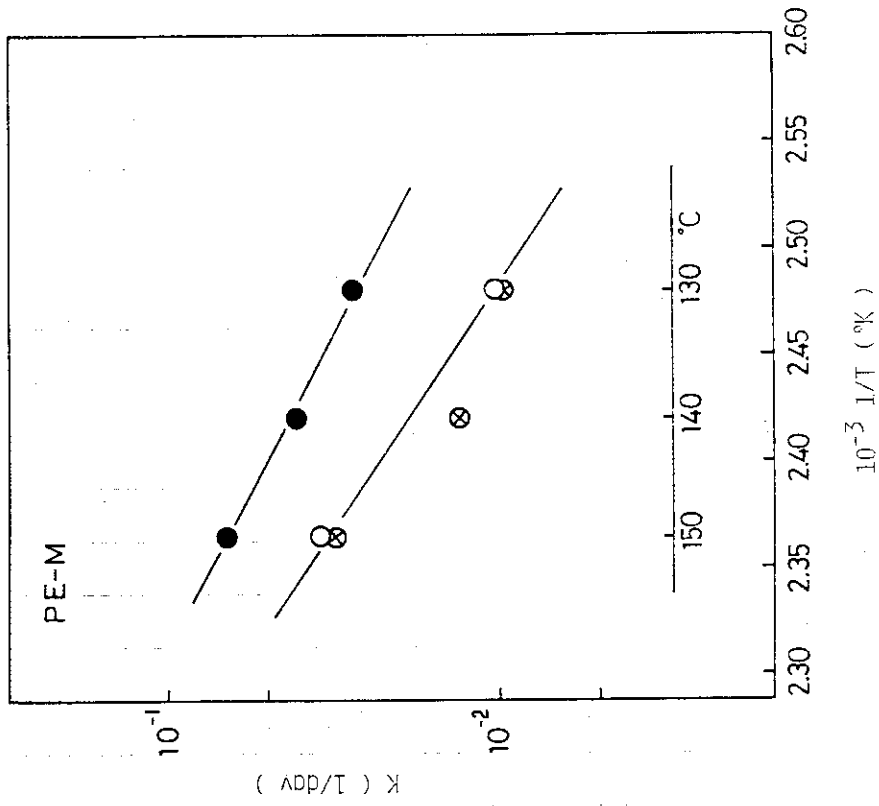


Fig.50 Arrhenius plot of thermal degradation rate for PE-M (unirradiated, 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa, and 0.5 MGy in vacuum) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa (○; unirradiated, ⊗; 0.5 MGy in vacuum, ●; 0.5 MGy in oxygen)

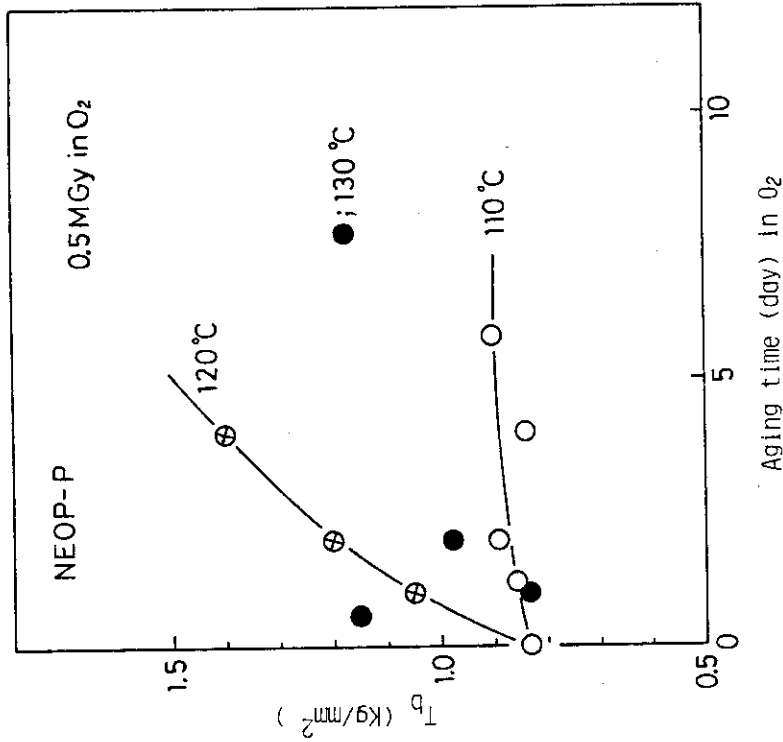


Fig.49  $T_b$  of NEOP-P (0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa at various temperatures



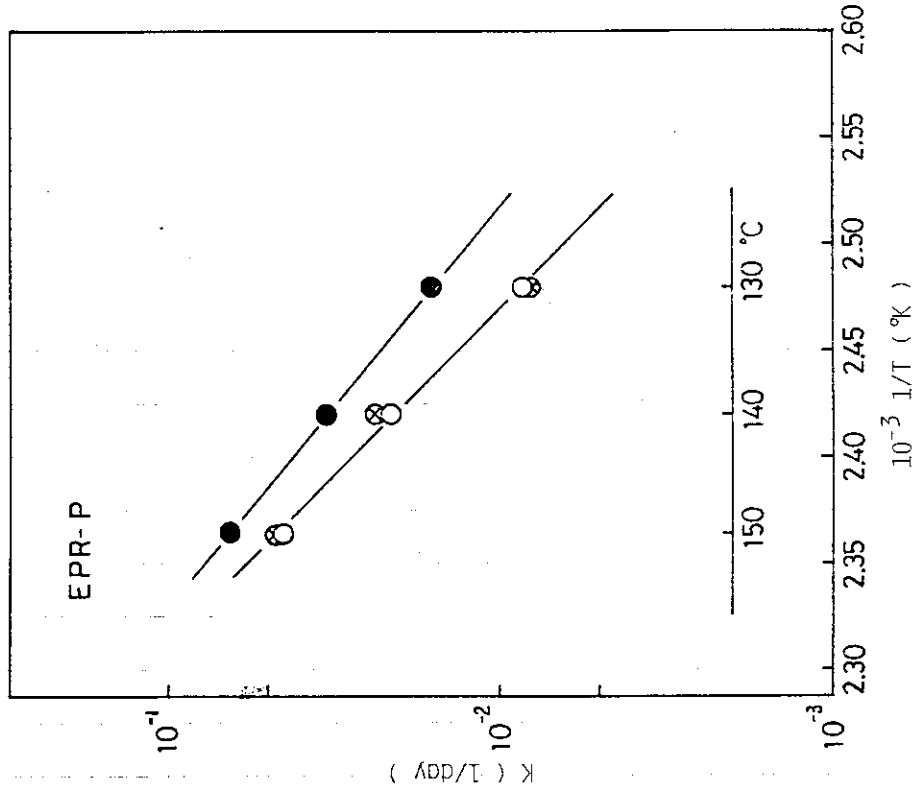


Fig.52 Arrhenius plot of thermal degradation rate for EPR-P(unirradiated, 0.5 MGy in vacuum, and 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa (symbols are the same as fig.50)

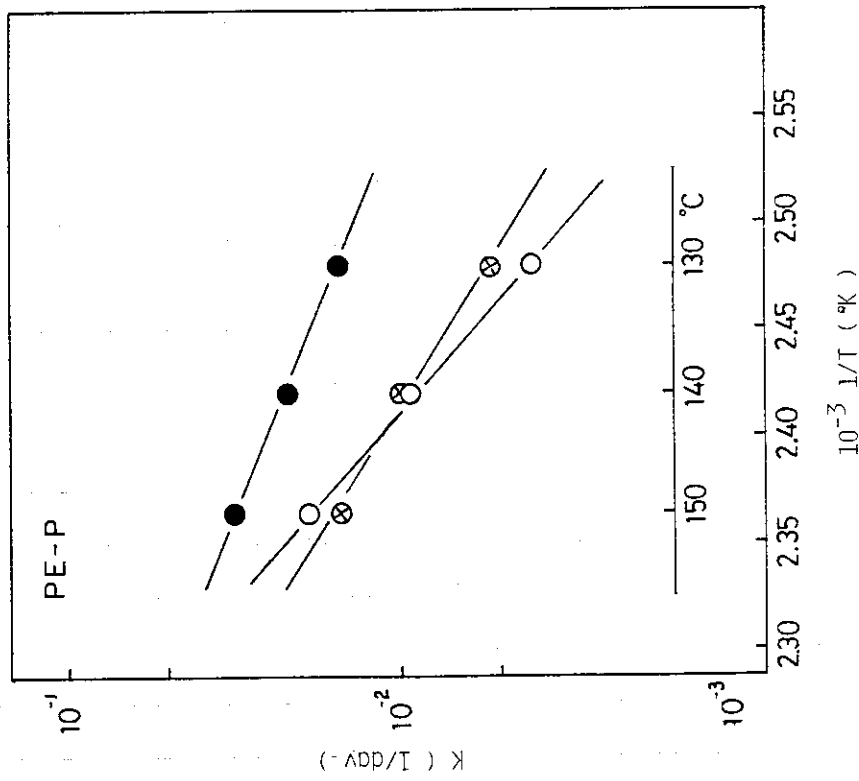


Fig.51 Arrhenius plot of thermal degradation rate for PE-P(unirradiated, 0.5 MGy in vacuum, and 0.5 MGy in oxygen 0.5 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa(symbols are the same as fig.50)

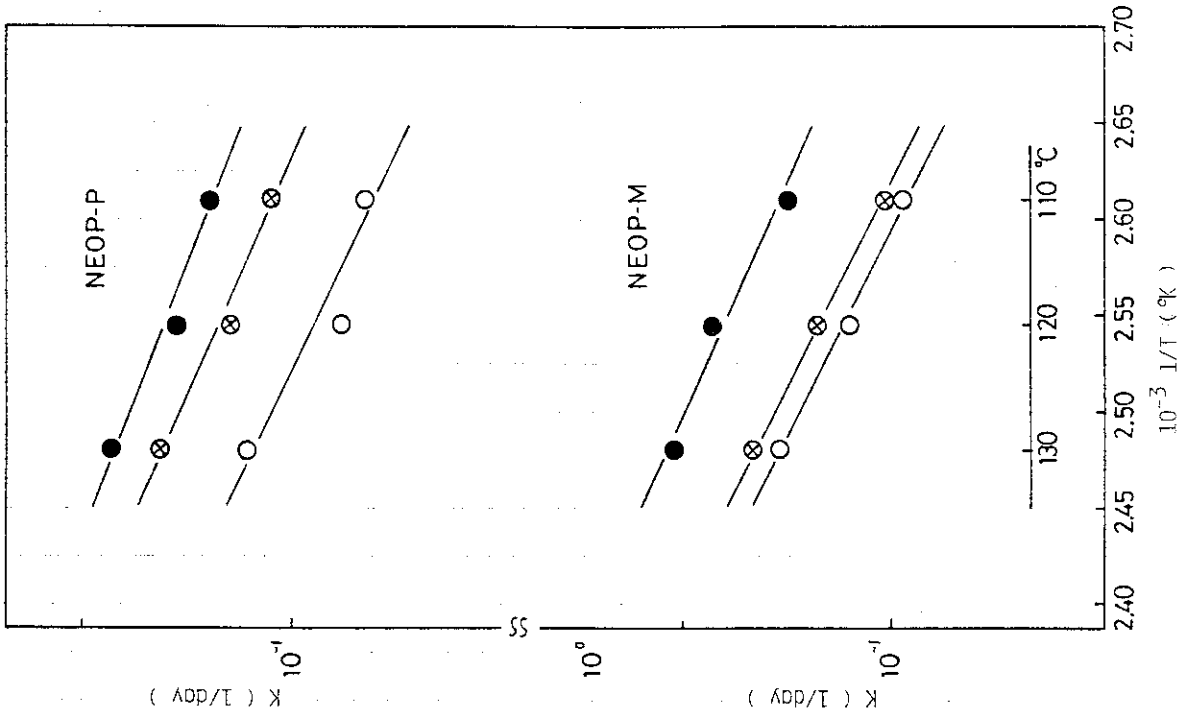


Fig.54 Arrhenius plot of thermal degradation rate for NEOP-M and NEOP-P( unirradiated, 0.5 MGy in vacuum, 0.5 MGy in oxygen 0.2 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa(symbols are the same as fig.50)

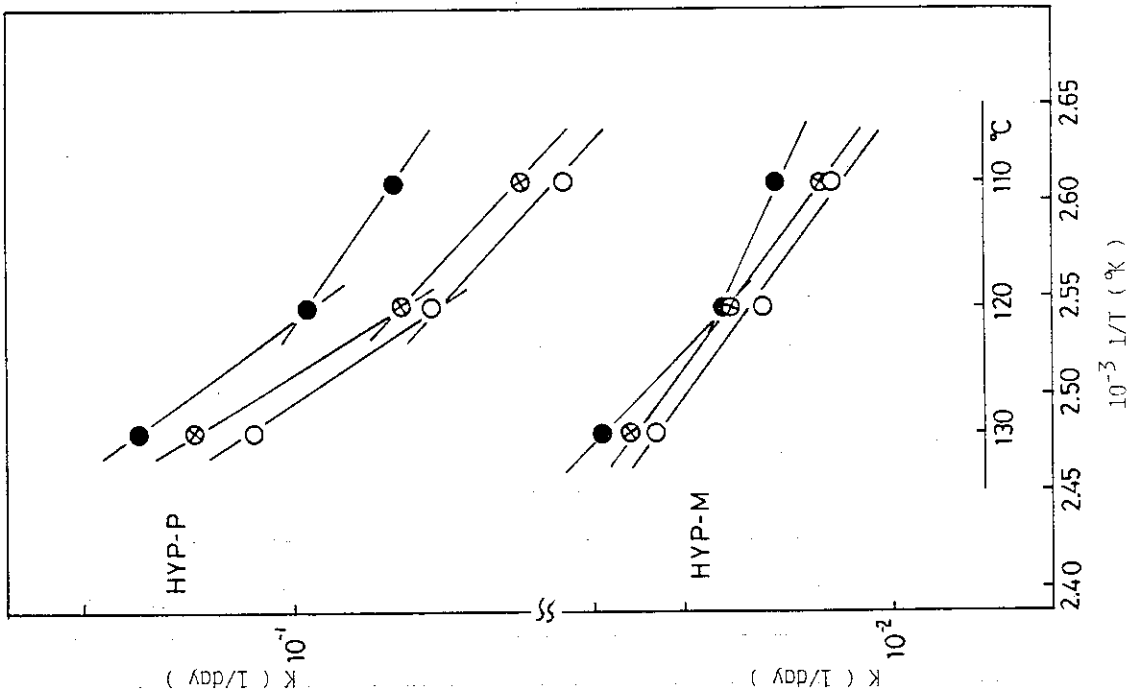


Fig.53 Arrhenius plot of thermal degradation rate for HYP-P(unirradiated, 0.5 MGy in vacuum, and 0.5 MGy in oxygen 0.2 MPa) by thermal aging in oxygen 0.2 MPa(symbols are the same as fig.50)

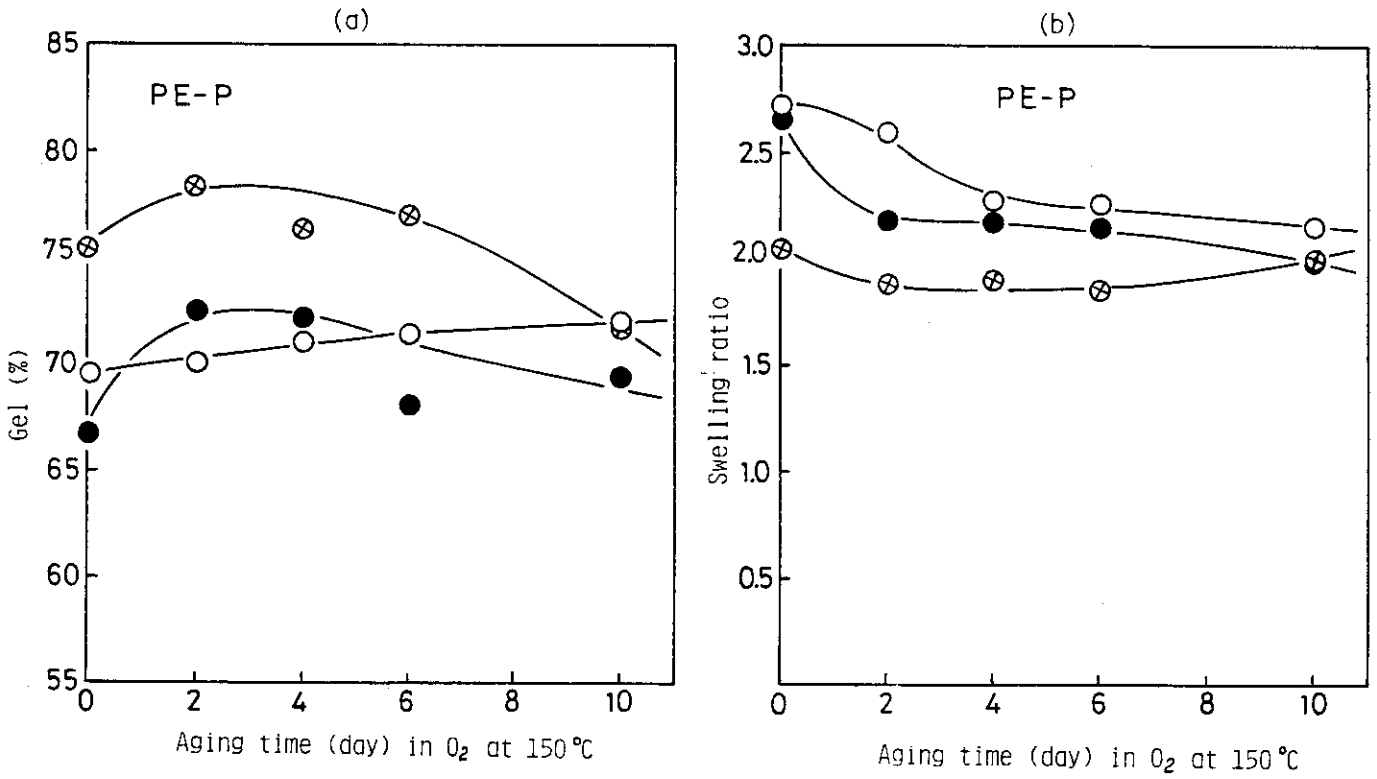


Fig.57 (a) Gel fraction and (b) Swelling ratio against aging time in oxygen 0.2 MPa for PE-P by thermal aging at 150°C (symbols are the same as fig.55)

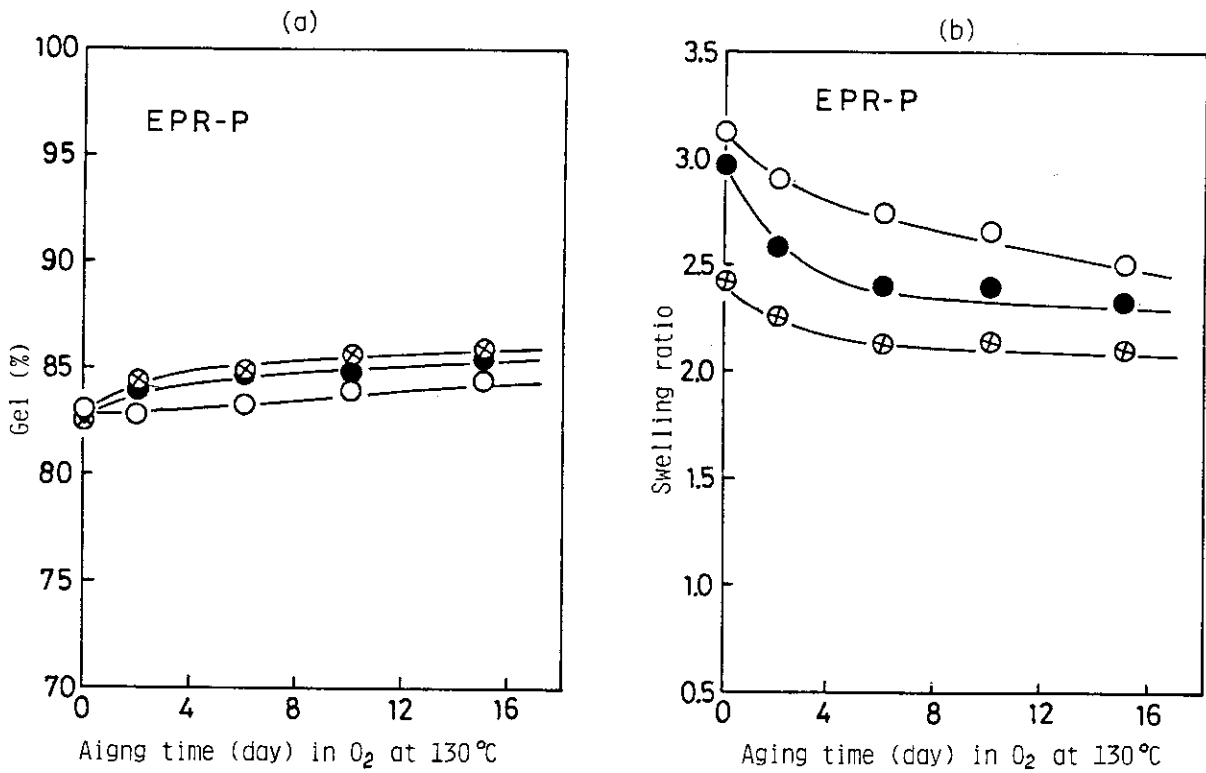


Fig.58 (a) Gel fraction and (b) Swelling ratio against aging time in oxygen 0.2 MPa for EPR-P by thermal aging at 130°C (symbols are the same as fig.55)

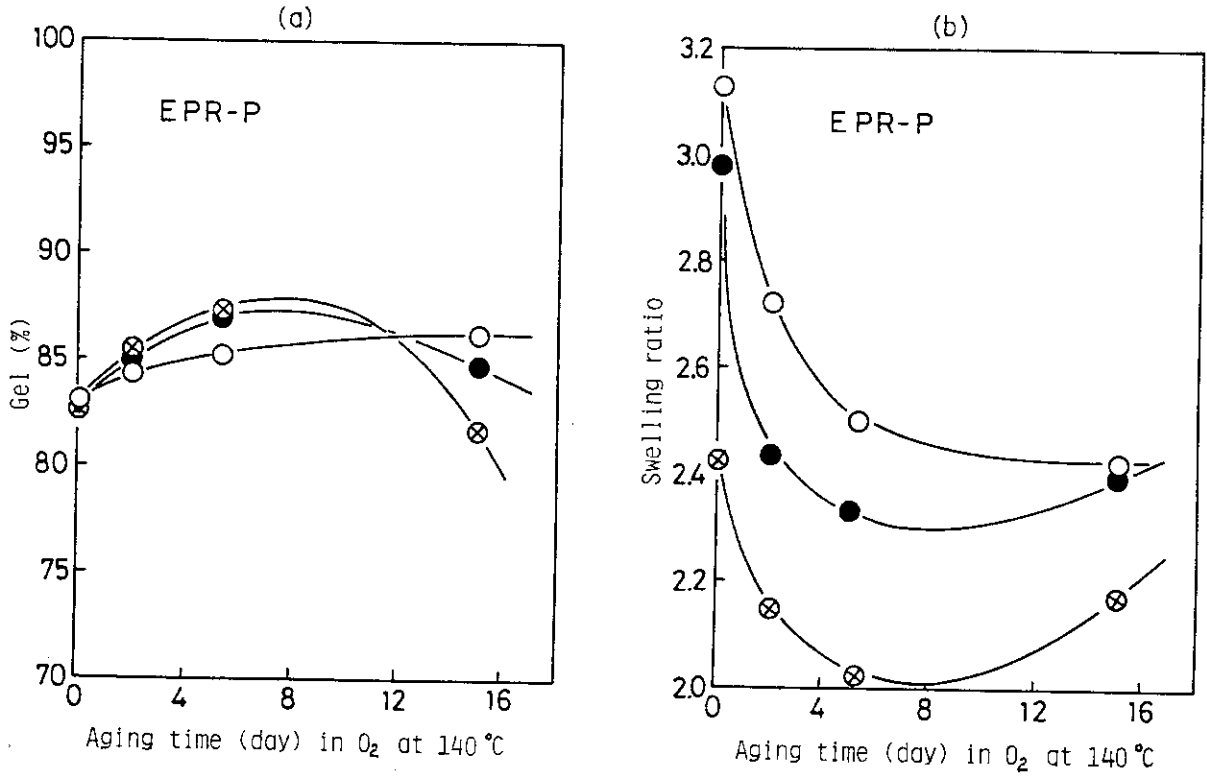


Fig.59 (a) Gel fraction and (b) Swelling ratio against aging time in oxygen 0.2 MPa for EPR-P by thermal aging at 150°C (symbols are the same as fig.55)

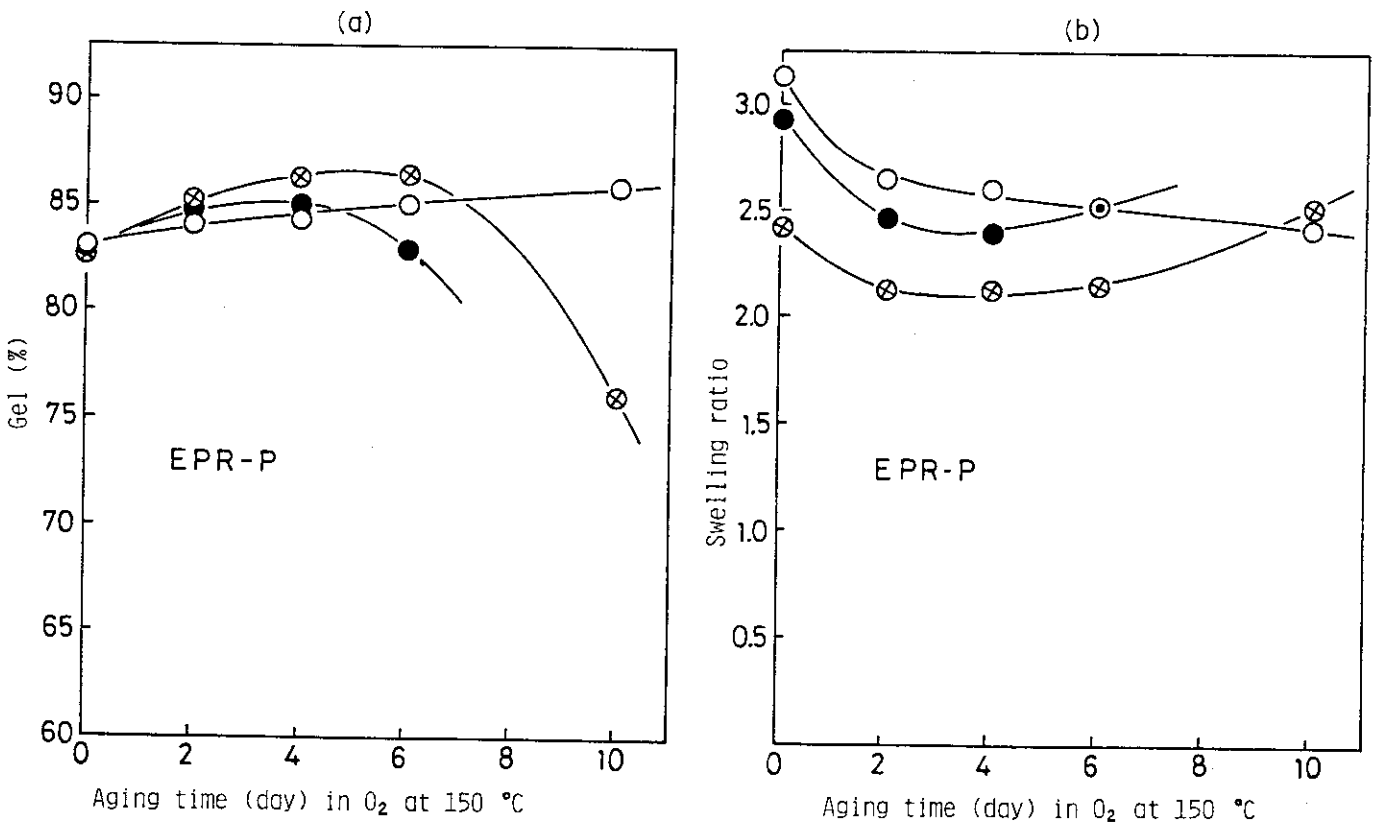


Fig.60 (a) Gel fraction and (b) Swelling ratio against time in oxygen 0.2 MPa for EPR-P by thermal aging at 150°C (symbols are the same as fig.55)

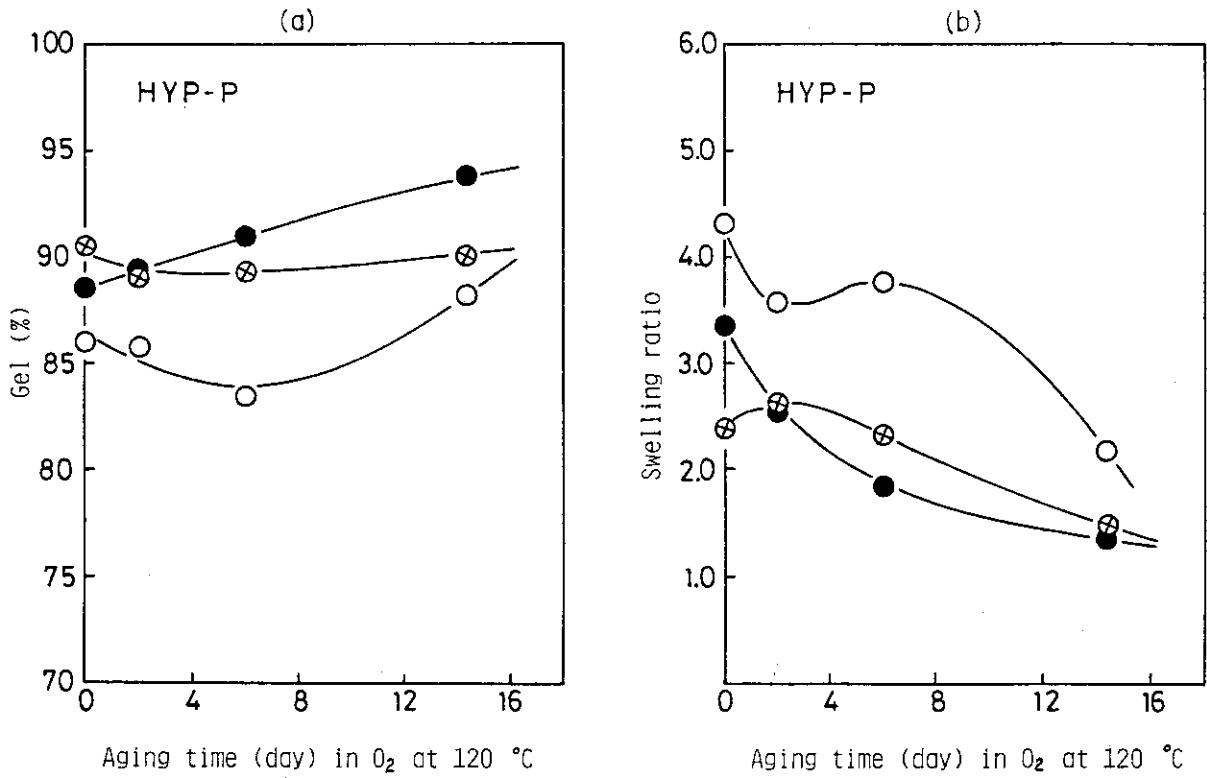


Fig.61 (a) Gel fraction and (b) Swelling ratio against aging time in oxygen 0.2 MPa for HYP-P by thermal aging at 120°C (symbols are the same as fig.55)

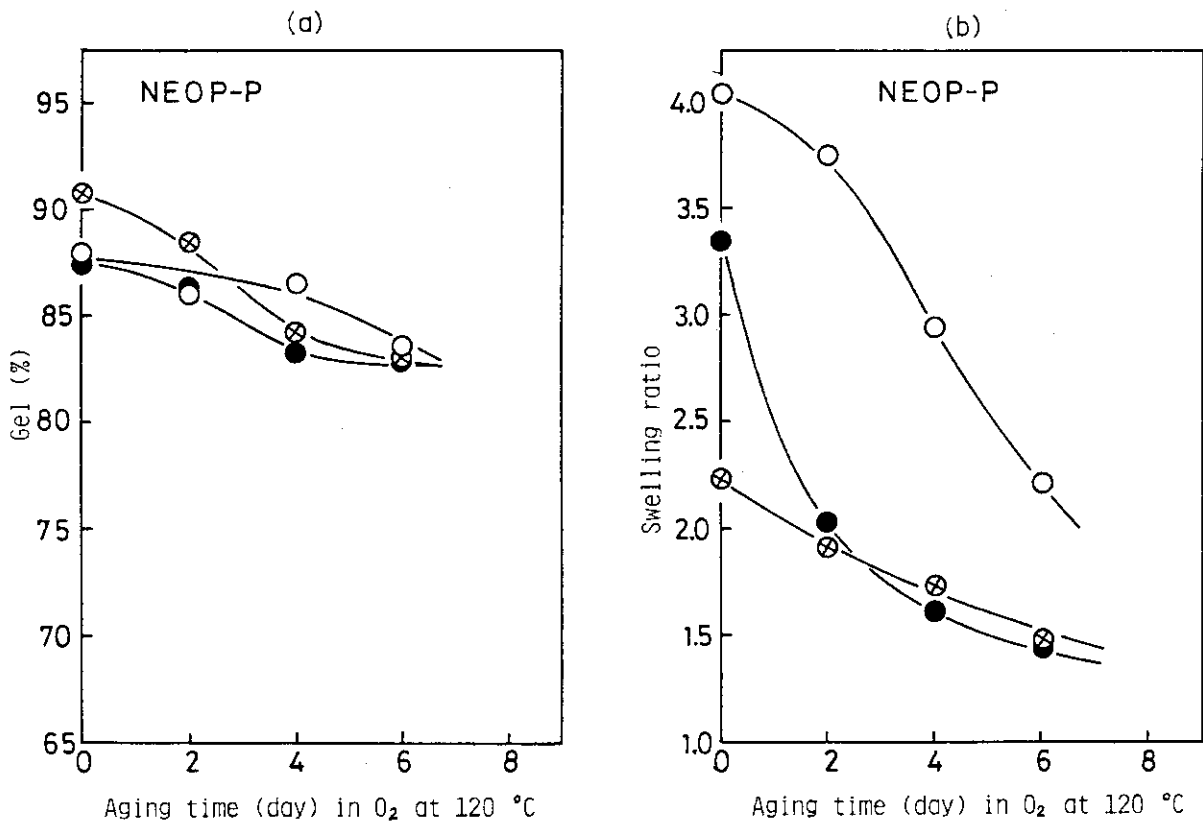


Fig.62 (a) Gel fraction and (b) Swelling ratio against aging time in oxygen 0.2 MPa for NEOP-P by thermal aging at 120°C (symbols are the same as fig.55)

#### 4. ま と め

電線、ケーブル用の絶縁材、被覆材として用いられるポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、ハイパロン、ネオプレンについて、熱劣化の妥当な促進試験法を見出すために、酸素加圧下の熱劣化を行い、材料の劣化速度と酸素圧力および温度との関係を詳細に検討した。さらに、放射線照射の効果を調べるために、真空中で0.5 MGy照射した試料と酸素加圧下で0.5 MGy照射した試料を用いて熱劣化し、劣化の度合を引張試験とゲル分率および膨潤比の測定により評価した。

劣化の定量的な指標には引張試験による破断時の伸びを用いるのが適当であることがわかり、劣化速度や劣化の活性化エネルギーを求めるためにはこの伸びを採用した。さらに破断時の強度やモジュラスも劣化の度合を示す指標になるが、定量的な解析には必ずしも適用できないことがわかった。ゲル分率や膨潤比は高分子の架橋や切断をよく反映するので、劣化の機構を解明するのに役立った。

酸素加圧下の熱劣化は通常行われる空気中での熱劣化に比べて、その劣化速度を高めるが、酸素圧が0.2 MPaを越えると、劣化速度が多くの材料で飽和してくることがわかった。そこで、熱劣化は主として酸素圧0.2 MPaの条件で行ったが、この条件での劣化速度を空気中での速度と比較すると、未照射試料の高分子材料で3倍から6倍、照射した材料では10倍以上に促進されることが明らかになった。このことは一般に行われている空気中での熱劣化と同程度の劣化は酸素中で行えば比較的短時間で与えることができ、またより低い温度での熱劣化が可能である。実際ポリエチレンやエチレンプロピレンゴムについては130℃で、またハイパロンやネオプレンでは110℃で熱劣化を行い、20日以内の時間で劣化速度を求めることができた。空気中でこの程度の期間で熱劣化速度を求める場合には、それぞれ20℃程度、温度を高める必要がある。本実験で使用した試料は各種の添加剤を含む配合試料であり、熱劣化温度が高くなると、これら添加剤が熱分解あるいは飛散するために、熱劣化の機構が異なる恐れがある。このような場合は劣化速度がより大きくなるので、劣化の活性化エネルギーを見掛け上大きく見積ることになると考えられる。事実、本研究で求めた活性化エネルギーはポリエチレンやエチレンプロピレンゴムで110～120 kJ/molであり、空気中高温の熱劣化試験で求められている150 kJ/mol前後の値<sup>7)</sup>より小さくなっている。

照射した試料では真空中照射の場合には未照射試料とさほど大きく異ならないのに対して、酸素加圧下照射、すなわち放射線酸化した試料ではどの試料についても劣化速度が増大するばかりでなく、活性化エネルギーも低下することが明らかになった。

酸素加圧下の熱劣化の反応機構については、熱劣化の初期では高分子鎖の架橋によっているが、劣化が進行すると酸化による分子鎖切断が支配的になってくると考えられる。

以上のように酸素加圧下の熱劣化によって、通常の空気中熱劣化よりも低い温度域で促進劣化を行ったが、この劣化機構が空気中でも適用できるか否かを検討してみることが必要と考えられる。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、開発部長田村直幸博士の適切なる指導を受け、また、本報告をまとめるにあたっては技術開発課長川上和市長博士の援助を受けた。ここに感謝の意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) R. L. Clough, K. T. Gillen, J. L. Campan, G. Gaussens, H. Schönbacher, T. Seguchi, H. Wilsky, and S. Machi. Nuclear Safety, Vol. 25, 238-254 (1984)
- 2) T. Seguchi, S. Hashimoto, K. Arakawa, N. Hayakawa, W. Kawakami, and I. Kuriyama, Radiat. Phys. Chem., Vol. 17, 195 (1981).
- 3) T. Seguchi, K. Arakawa, N. Hayakawa, and S. Machi, Radiat. Phys. Chem, Vol. 18, 671 (1981)
- 4) R. L. Clough and K. T. Gillen, Radiat. Phys. Chem., Vol. 18, 661 (1981)
- 5) 瀬口忠男, 荒川和夫, 絶縁材料研究会資料 EIM-81-91, (1981)
- 6) 瀬口忠男, 伊藤洋, 吉田健三, JAERI-M 83-089 (1983)
- 7) 原子力発電所用電線・ケーブル調査専門委員会, 電気学会式術報告(Ⅱ部)第139号, (1983年11月)