

JAERI-M  
90-011

放射線遮蔽ゴムの耐放射線性

1990年2月

河西 明男\*・瀬口 忠男・西井 正信  
山口 紀夫\*・渡辺 正\*

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, 1990

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 日立高速印刷株式会社

放射線遮蔽ゴムの耐放射線性

日本原子力研究所高崎研究所開発部

河西 明男\*・瀬口 忠男・西井 正信  
山口 紀夫\*・渡辺 正\*

(1990年1月17日受理)

エチレンプロピレンゴム (EPDM) および塩素化ポリエチレン (CM) に、多量の鉛粉ないしは鉛箔を充填した放射線遮蔽ゴムに真空中あるいは酸素雰囲気中でコバルト 60- $\gamma$  線を照射して、その耐放射線性について検討した。これらの遮蔽ゴム材質の線量に対する機械的特性、熱的特性、ゲル分率、膨潤比、発生ガス、酸素消費量等の変化を測定した。そして、耐放射線性と劣化機構について考察した。

EPDM および CM の引張強さと破断時の伸びは、ポリマー中の鉛の量を増すほど低下した。EPDM の耐放射線性は、真空中あるいは酸素雰囲気中で照射されると鉛未充填 EPDM に対して鉛充填 EPDM では  $1/4$  から  $1/5$  に低下した。一方、CM の耐放射線性も EPDM と同様の挙動を示した。また、鉛の形状によっても耐放射線に差があり、粒子の大きい箔を充填したものは粒子の小さい球状の鉛を充填したものよりも放射線劣化を受け易い傾向が認められた。このように鉛を充填することで耐放射線性の低下が起こるのは、鉛に吸収された放射線のエネルギーの一部がゴムに転化され、ゴムの実質吸収線量が増大するためと考えられる。

放射線環境下における放射線遮蔽ゴムの耐用年数 (寿命) を評価する目的で、放射線と熱による複合劣化を行った。熱劣化速度は前照射の線量を増大させると加速された。寿命は熱劣化によるアレニウスプロットと照射による加速因子とから評価出来る。耐放射線性を改善する目的で耐放射線性難燃剤 Con-BACN の効果を検討した結果、耐放射線性が約 2 倍に増大することが認められた。

Radiation Resistance of Radiation Shield Rubber

Akio KASAI\*, Tadao SEGUCHI, Masanobu NISHII  
Norio YAMAGUCHI\* and Tadashi WATANABE\*

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

(Received January 17, 1990)

The radiation shield rubber of ethylene-propylene copolymer (EPDM) and of chlorinated polyethylene (CM) mixed with a large amount of powder or foil lead were irradiated under vacuum or in oxygen atmosphere by Co-60 gamma rays for an evaluation of the radiation resistance. The changes of mechanical properties, thermal characteristics, gel-fraction and swelling ratio, and gas evolution and oxygen consumption against dose were measured for both rubber materials. The radiation resistance and the degradation mechanisms were discussed.

The tensile strength and the elongation at break of EPDM and CM decreased with the amount of lead mixed into the polymers. The radiation resistance of EPDM with lead was only 1/4 - 1/5 of that of EPDM without lead when the both materials were irradiated in oxygen or under vacuum. For CM, the radiation resistance showed the similar behavior as EPDM. And also the radiation resistance was found to be depending on the shape of lead, that is, the foil lead is more effective to degradation than the fine powder lead. It is supposed that the decrease of radiation resistance by addition of lead are caused by the increase of absorbed dose, because the radiation energy absorbed in lead is transferred to the rubber.

For the evaluation of life time of these rubber materials in the radiation environment, the degradation was investigated by the radiation and

---

\* Showa Rubber Co. Ltd.

thermal sequential combined aging. The rate of thermal degradation was much accelerated with dose of the previous irradiation. The life time was estimated by applying Arrhenius plots of thermal degradation rate and the acceleration factor by irradiation.

In order to improve the radiation resistance, the effects of Con-BACN compound as anti-rad and fire retardant agent were studied, and it is found that the radiation resistance was improved about twice.

Keywords : Radiation Shield Rubber, Lead, Gamma Ray Irradiation, Mechanical Properties of Rubber, Radiation Resistance, Radiation Degradation, Thermal Aging, Crosslinking, Con-BACN

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実験方法 .....	1
2.1 試 料 .....	1
2.2 放射線照射 .....	2
2.3 熱劣化 .....	2
2.4 測定方法 .....	2
2.4.1 引張試験 .....	2
2.4.2 硬さ試験 .....	2
2.4.3 ゲル分率および膨潤比 .....	2
2.4.4 $^{60}\text{Co}$ $\gamma$ 線の透過度(減衰比)の測定 .....	3
2.4.5 酸素消費量と発生ガスの測定 .....	3
2.4.6 CTAフィルム線量計による吸収線量の測定 .....	4
2.4.7 酸素の拡散係数の測定 .....	4
3. 結果および考察 .....	4
3.1 鉛の充填量変量による耐放射線性 .....	4
3.2 EPDM試料の鉛充填効果と耐放射線性 .....	5
3.2.1 破断伸びの変化 .....	5
3.2.2 引張強さの変化 .....	6
3.2.3 硬さの変化 .....	7
3.2.4 ゲル分率の変化 .....	7
3.2.5 膨潤比の変化 .....	7
3.2.6 鉛充填効果と耐放射線性のまとめ .....	8
3.3 CM試料の鉛充填効果と耐放射線性 .....	9
3.3.1 破断伸びの変化 .....	9
3.3.2 引張強さの変化 .....	9
3.3.3 硬さの変化 .....	10
3.3.4 ゲル分率の変化 .....	10
3.3.5 膨潤比の変化 .....	10
3.3.6 鉛充填効果と耐放射線性のまとめ .....	10
3.4 酸素加圧下照射による試料重量の変化 .....	10
3.5 鉛充填したゴムの $\gamma$ 線遮蔽性能 .....	11
3.6 酸素消費量と発生ガスの測定 .....	11
3.6.1 酸素消費量 .....	12
3.6.2 水素発生量 .....	12

3.6.3	その他の発生ガス	12
3.6.4	まとめ	12
3.7	鉛充填試料の吸収線量の測定	13
3.8	鉛充填したEPDMの酸素の拡散係数と溶解度係数	13
3.9	放射線と熱の複合劣化	14
3.9.1	破断伸びの変化	14
3.9.2	引張強さの変化	15
3.9.3	硬さの変化	15
3.9.4	放射線と熱の複合劣化と活性化エネルギー	15
3.9.5	放射線と熱の複合劣化のまとめ	16
4.	結 論	16
5.	あとがき	17
	参考文献	17

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Experimental .....	1
2.1	Samples .....	1
2.2	Irradiation .....	2
2.3	Thermal ageing .....	2
2.4	Measurements .....	2
2.4.1	Tensile test .....	2
2.4.2	Hardness test .....	2
2.4.3	Gel fraction and swelling ratio .....	2
2.4.4	Transmission of $\gamma$ ray .....	3
2.4.5	Consumption of oxygen gas and evolution gases from radiation shield rubber .....	3
2.4.6	Measurements of absorption dose on CTA film dosimeter .....	4
2.4.7	Diffusion and solubility coefficients of oxygen .....	4
3.	Results and discussion .....	4
3.1	Mechanical characteristic of lead-filled EPOM and radiation resistance .....	4
3.2	Radiation resistance of lead-filled EPOM .....	5
3.2.1	Change of elongation by irradiation .....	5
3.2.2	Change of tensile strength by irradiation .....	6
3.2.3	Change of hardness by irradiation .....	7
3.2.4	Gel fraction .....	7
3.2.5	Swelling ratio .....	7
3.2.6	Result .....	8
3.3	Radiation resistance of lead-filled CM .....	9
3.3.1	Change of elongation by irradiation .....	9
3.3.2	Change of tensile strength by irradiation .....	9
3.3.3	Change of hardness by irradiation .....	10
3.3.4	Gel fraction .....	10
3.3.5	Swelling ratio .....	10
3.3.6	Result .....	10
3.4	Weight change of EPDM samples by irradiation in oxygen .....	10
3.5	Shield efficiency of $\gamma$ ray .....	11
3.6	Oxygen consumption and evolution gas by irradiation .....	11



3.6.1	Oxygen consumption .....	12
3.6.2	Evolved hydrogen gas .....	12
3.6.3	Evolved the other gases .....	12
3.6.4	Result .....	12
3.7	Absorption dose of lead-filled rubber .....	13
3.8	Diffusion and solubility of lead-filled EPDM .....	13
3.9	Complex deterioration of radiation and thermal degradation .....	14
3.9.1	Change of elongation .....	14
3.9.2	Change of tensile strength .....	15
3.9.3	Change of hardness .....	15
3.9.4	Activation energy .....	15
3.9.5	Result .....	16
4.	Conclusion .....	16
5.	Postscript .....	17
	References .....	17

## 1. 緒 言

原子力発電所、核燃料や廃棄物施設、放射線利用施設など、放射線や放射性物質を取り扱う施設において、ゴムやプラスチック等の高分子材料は必要不可欠な材料である。ゴム材料では電線、ケーブル類の絶縁材料等で放射線劣化の研究が行われており、低線量率長時間の放射線が照射されると劣化の主要因が酸化によることが明らかになっている。しかし、放射線環境下での使用では放射線以外の熱環境、雰囲気（光、オゾン、水分等）の影響による劣化も十分考慮しなければならない。放射線遮蔽性能については密度の大きい金属には及ばないが、高分子材料（ゴム、プラスチック）は柔軟性、加工性、耐薬品性、経済性、使用後の減容といった長所がある。ゴム材料の特長を活かした遮蔽材料として、鉛粉を多量充填したゴムを製作した。この放射線遮蔽ゴムは鉛による遮蔽性能とゴムの電気絶縁性、弾性および柔軟性を有し、シート状あるいは複雑な形状の成型体に容易に加工出来るものである。この放射線遮蔽ゴムの耐放射線性を検討した。

本報告では、鉛粉を多量充填することによる効果を調べると共に、放射線の実使用環境における寿命を評価することを目的として、低線量率長時間照射劣化の模擬試験および放射線と熱の複合効果について検討した結果を述べる。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 試 料

本実験に使用した試料の組成を Table 1, 2 に、使用した鉛粉および鉛箔の特性を Table 3 に、性能を Table 4, 5 に示す。ポリマーにエチレンプロピレンゴム（EPDM）を使用した試料は、これに補強剤、軟化剤、加硫剤等を添加し、6 インチ試験ロールを用い、JIS K 6383 5.2.3 に準拠して混練りした。この練りゴムのポリマー 100g に対し鉛箔あるいは鉛粉 1000g を同様の方法で混練り、シート状に取り出した。

加硫は 50 ton 電熱プレスを用いて、以下の条件で行った。

加硫温度：165℃、成型圧力：5.4 MPa、加硫時間：20mins、110×220×1 (mm<sup>3</sup>) のシートを得た。

ポリマーに塩素化ポリエチレン（CM）を使用した試料は、CMに充填材、軟化材、安定材等を添加し 6 インチ試験ロールを用い混練りした。この練りゴム 100g に対して鉛箔 1000g を同様の方法で混練りし、110×220×1 (mm<sup>3</sup>) のシート状に取り出した。CM材質は未加硫である。

## 1. 緒 言

原子力発電所、核燃料や廃棄物施設、放射線利用施設など、放射線や放射性物質を取り扱う施設において、ゴムやプラスチック等の高分子材料は必要不可欠な材料である。ゴム材料では電線、ケーブル類の絶縁材料等で放射線劣化の研究が行われており、低線量率長時間の放射線が照射されると劣化の主要因が酸化によることが明らかになっている。しかし、放射線環境下での使用では放射線以外の熱環境、雰囲気（光、オゾン、水分等）の影響による劣化も十分考慮しなければならない。放射線遮蔽性能については密度の大きい金属には及ばないが、高分子材料（ゴム、プラスチック）は柔軟性、加工性、耐薬品性、経済性、使用後の減容といった長所がある。ゴム材料の特長を活かした遮蔽材料として、鉛粉を多量充填したゴムを製作した。この放射線遮蔽ゴムは鉛による遮蔽性能とゴムの電気絶縁性、弾性および柔軟性を有し、シート状あるいは複雑な形状の成型体に容易に加工出来るものである。この放射線遮蔽ゴムの耐放射線性を検討した。

本報告では、鉛粉を多量充填することによる効果を調べると共に、放射線の実使用環境における寿命を評価することを目的として、低線量率長時間照射劣化の模擬試験および放射線と熱の複合効果について検討した結果を述べる。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 試 料

本実験に使用した試料の組成を Table 1, 2 に、使用した鉛粉および鉛箔の特性を Table 3 に、性能を Table 4, 5 に示す。ポリマーにエチレンプロピレンゴム（EPDM）を使用した試料は、これに補強剤、軟化剤、加硫剤等を添加し、6 インチ試験ロールを用い、JIS K 6383 5.2.3 に準拠して混練りした。この練りゴムのポリマー 100g に対し鉛箔あるいは鉛粉 1000g を同様の方法で混練り、シート状に取り出した。

加硫は 50.ton 電熱プレスを用いて、以下の条件で行った。

加硫温度：165℃、成型圧力：5.4 MPa、加硫時間：20mins、110×220×1 (mm<sup>3</sup>) のシートを得た。

ポリマーに塩素化ポリエチレン（CM）を使用した試料は、CMに充填材、軟化材、安定材等を添加し 6 インチ試験ロールを用い混練りした。この練りゴム 100g に対して鉛箔 1000g を同様の方法で混練りし、110×220×1 (mm<sup>3</sup>) のシート状に取り出した。CM材質は未加硫である。

## 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の $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線で行った。線源は $5.5 \times 10^{15}$  Bq (148 kCi) で、これを高さ 30 cm, 幅 180 cm の板状に配置したものである。シート状の試料 ( $110 \times 110 \times 1 \text{ mm}^3$ ) をガラスクロスで包み、耐圧容器 (Fig. 1) に入れ、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 (0.2 Pa) しつつ、線量率 5.4 kGy/h で行った。酸素加圧下照射は、酸素ボンベから減圧弁、パイプを通して酸素を  $5 \times 10^5$  Pa (0.5 MPa) の一定圧に加圧し、線量率 5.4 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  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  などのガス成分を除去するため、Fig. 1 に示すようにパイプを二本接続して、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

熱劣化はギヤー式老化試験機を用い、空気加熱老化試験を行った。試験温度は 140, 150 および 160°C とし、老化時間は 6~168 時間とした。

試験方法は JIS K 6301 6.3 空気加熱老化試験に準拠して行った。

## 2.4 測定方法

### 2.4.1 引張試験

照射および熱劣化した試料から、ダンベル状の試験片 (JIS K 6301 4号ダンベル) を打ち抜き、インストロン引張試験機で 100% モジュラス、破断時の引張強さと破断伸びを測定した。引張速度は 500 mm/min とし、測定時の温度は 20~23°C であった。

### 2.4.2 硬さ試験

照射および熱劣化した試料の硬さの測定は、スプリング式硬さ試験機 (JIS K 6301 5. 硬さ試験の A 形試験機) を用いて行った。

測定方法は JIS K 6301 5. 硬さ試験に準拠し、測定時の温度は 20~23°C であった。

### 2.4.3 ゲル分率および膨潤比

試料 ( $5 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ ) を精秤し、100 メッシュのステンレス金網の袋に入れ、キシレンに浸漬し、その沸点 (138°C) で可溶部の抽出を行った。24 時間抽出後、キシレンを新しいものと取り替えて、再度 24 時間抽出した。その後、キシレンを取り替え室温で 24 時間放置した。試料表面のキシレンを拭き取り直ちに膨潤状態の試料重量 ( $W_s$ ) を測定した。測定後、試料を 24 時間風乾したあと、90°C で乾燥してキシレンを完全に除き、乾燥重量 ( $W_d$ ) を測定した。

初期重量を  $W_0$  とすると、ゲル分率 (GF) と膨潤比 (SR) は次の式から求めた。

$$GF = (W_d) \times 100 / (W_0) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$SR = (W_s) / (W_d) \quad \dots\dots\dots (2)$$

しかし、鉛を配合した試料では鉛重量の影響が大きいため、(1)、(2)の式は適さない。鉛重量の影響を取り除いた次の式によりゲル分率 (GF) と膨潤比 (SR) を求めた。

$$GF = \frac{(W_d - \alpha W_0)}{(W_0 - \alpha W_0)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$SR = \frac{(W_s - \alpha W_0)}{(W_d - \alpha W_0)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 $W_0$ 、 $W_s$ 、 $W_d$ 、および  $\alpha$  は以下の通りである。

$W_0$  : 試料重量 (g)                       $W_s$  : 膨潤時の試料重量 (g)

$W_d$  : 乾燥時の試料重量 (g)               $\alpha$  : 試料中の鉛の重量比

#### 2.4.4 $^{60}\text{Co}$ $\gamma$ 線の透過度 (減衰比) の測定

鉛を充填したゴムの  $\gamma$  線遮蔽を、塊状の金属鉛と比較するために  $\gamma$  線の透過度 (減衰比) の測定を行った。Fig. 2 に示す装置を組み、 $\gamma$  線をコリメートした構造とした。電離箱 (応用技研製, C-110 60ml) を使用して、試料を装着しない時の電離電流と試料 (含鉛ゴム, 鉛板) を装着した時の電離電流を測定した。 $\gamma$  線の照射線量率は次式により求めた。

$$X = 1.86 \times 10^{10} \times k \times I \quad (5)$$

ただし、 $X$  : 照射線量率 (R/h)               $I$  : 電離電流 (A)

$$k = ((273 + t) / 273) \times (760 / p)$$

ただし、 $t$  : 測定時の温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )               $p$  : 測定時の気圧 (mmHg)

また、減衰比 (DR) は次式により求めた。

$$DR = X_n / X_0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし、 $X_n$  : 試料  $n$  枚を装着した時の照射線量率 (R/h)

$X_0$  : 試料を装着しない時の照射線量率 (R/h)

#### 2.4.5 酸素消費量と発生ガスの測定

試料を精秤し、ガラスアンプル (ブレイカブルシール付き) に入れ、アンプル内の空気を脱気した後、純酸素 700 torr を導入しアンプルを封じた。所定線量の照射を行った後、Fig. 3 に示す真空ラインに接続、ライン内を真空 ( $1.0 \times 10^{-4}$  torr) にしアンプルのブレイカブルシールを破りライン内にガスを導入した。この時の圧力を正確に測定し、予め測定しておいたライン内の体積からガスの全体のモル数を求めた。次にこのガスをガスサンプラーに導入、コックを通じて GC-I、GC-II へガスを送り分析を行った。GC-I のカラムは Molecular Sieve 5A を使用 (測定ガス:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ )、GC-II のカラムは Porapak S を使用 (測定ガス:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) した。キャリアーガスは He であり、その流量は 30 ml/min とした。カラム温度は  $50^{\circ}\text{C}$ 、検出器は TCD である。あらかじめ求めた測定ガスの各々のガス圧力とスペクトルのピーク高さの検量線により、分析スペクト

ルの各ピーク高さからガス圧力を読み取り、発生ガスのモル数および消費した酸素のモル数を求めた。

#### 2.4.6 CTAフィルム線量計による吸収線量の測定

ポリマー中に多量の鉛粉を充填するため、鉛を充填しないものとは吸収線量に差異を生じる可能性がある。その確認を目的として、鉛板、含鉛ゴムおよび鉛未充填ゴムを積層し、その積層間にCTAフィルム線量計をFig. 4に示す様にセットし、約50kGyの $\gamma$ 線を照射して吸収線量の測定を行った。

CTAフィルム線量計は三酢酸セルロースにトリフェニルフォスフェイト(15%)を含む0.125mm厚さ、8mm幅のテープ形状(市販品)である。電子線や $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線の0~20Mradの範囲で、280nmの吸光度の変化量が吸収線量に比例することから線量計として使用されている。

#### 2.4.7 酸素の拡散係数の測定

ゴムに鉛を充填した場合としない場合で、酸素の拡散および溶解度がどのように変化するかを調べる目的で、酸素の脱着速度を重量変化で求める方法により拡散係数と溶解度係数を測定した。厚さ1.0mm×100mm×100mmの試料をFig. 5に示す耐圧容器に入れ酸素を充填(12.3atm)した。酸素が試料中に飽和するのに十分な時間、室温で放置した後、容器を速やかに開け試料重量の経時変化を精密天秤で測定した。拡散係数と溶解度係数は次式を使い、重量変化をグラフにプロット(X軸に時間:t, Y軸に重量を対数でとる:1nW)し、tと1nWが直線の関係となるところの勾配と直線を外挿してt=0の時重量 $W_1$ から求めた。

$$D = (l^2/\pi^2) \cdot (1n \Delta W / \Delta t) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$S = ((\pi^2/8) \cdot W_1) / (32 \cdot W_0 \cdot P) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし、D:拡散係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )      S:溶解度係数( $\text{mol}/\text{g-atm}$ )

l:試料厚さ(cm)       $W_0$ :試料重量(g)

### 3. 結果および考察

#### 3.1 鉛の充填量変量による耐放射線性

EPDM-10配合をベースに鉛箔を250phr, 500phr, 1000phr充填した試料について、鉛の充填率と引張試験による破断伸びと引張強さおよび硬さ試験による硬さの変化の関係を調べた。未照射試料の場合、破断伸びは鉛の充填率が250phr, 500phr, 750phrまでは増加し1000phrになると750phrより小さくなった。さらに充填率を増すと破断伸びは小さくなる。この原因の一つは、鉛を多量充填することにより加硫剤の一部が鉛と反応し、結果として最適モル数の加硫剤量が不足状態になるものと考えられる。

充填量の異なる種々のEPDMに室温空气中で $\gamma$ 線を照射するとFig. 6に示すように線量

ルの各ピーク高さからガス圧力を読み取り、発生ガスのモル数および消費した酸素のモル数を求めた。

#### 2.4.6 CTAフィルム線量計による吸収線量の測定

ポリマー中に多量の鉛粉を充填するため、鉛を充填しないものとは吸収線量に差異を生じる可能性がある。その確認を目的として、鉛板、含鉛ゴムおよび鉛未充填ゴムを積層し、その積層間にCTAフィルム線量計をFig. 4に示す様にセットし、約50kGyの $\gamma$ 線を照射して吸収線量の測定を行った。

CTAフィルム線量計は三酢酸セルロースにトリフェニルフォスフェイト(15%)を含む0.125mm厚さ、8mm幅のテープ形状(市販品)である。電子線や $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線の0~20Mradの範囲で、280nmの吸光度の変化量が吸収線量に比例することから線量計として使用されている。

#### 2.4.7 酸素の拡散係数の測定

ゴムに鉛を充填した場合としない場合で、酸素の拡散および溶解度がどのように変化するかを調べる目的で、酸素の脱着速度を重量変化で求める方法により拡散係数と溶解度係数を測定した。厚さ1.0mm×100mm×100mmの試料をFig. 5に示す耐圧容器に入れ酸素を充填(12.3atm)した。酸素が試料中に飽和するのに十分な時間、室温で放置した後、容器を速やかに開け試料重量の経時変化を精密天秤で測定した。拡散係数と溶解度係数は次式を使い、重量変化をグラフにプロット(X軸に時間:t, Y軸に重量を対数でとる:1nW)し、tと1nWが直線の関係となるところの勾配と直線を外挿してt=0の時重量 $W_1$ から求めた。

$$D = (l^2/\pi^2) \cdot (1n \Delta W / \Delta t) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$S = ((\pi^2/8) \cdot W_1) / (32 \cdot W_0 \cdot P) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし、D: 拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)                      S: 溶解度係数 (mol/g-atm)

l: 試料厚さ (cm)                                      W<sub>0</sub>: 試料重量 (g)

### 3. 結果および考察

#### 3.1 鉛の充填量変量による耐放射線性

EPDM-10配合をベースに鉛箔を250phr, 500phr, 1000phr充填した試料について、鉛の充填率と引張試験による破断伸びと引張強さおよび硬さ試験による硬さの変化の関係を調べた。未照射試料の場合、破断伸びは鉛の充填率が250phr, 500phr, 750phrまでは増加し1000phrになると750phrより小さくなった。さらに充填率を増すと破断伸びは小さくなる。この原因の一つは、鉛を多量充填することにより加硫剤の一部が鉛と反応し、結果として最適モル数の加硫剤量が不足状態になるものと考えられる。

充填量の異なる種々のEPDMに室温空气中で $\gamma$ 線を照射するとFig. 6に示すように線量

の増加とともに破断伸びは低下した。破断伸びの低下は充填量が多いほど大きくなっている。破断伸びが100%になる線量で比較すると、鉛未充填試料では1MGy, 250 phrで0.75MGy, 500 phrで0.65MGy, 750 phrで0.55MGy, 1000 phrで0.45MGyとなる。一方、引張強さについては、未照射の場合、鉛を充填するほど引張強さは低下した。これは充填した鉛がゴムに対して補強効果はまったくなく充填剤としてのみ作用していると考えられる。また、充填剤の増量は加硫剤を薄める効果を与える。それぞれの試料に $\gamma$ 線を照射すると、Fig. 7に示すように鉛未充填の場合は線量増加で引張強さが低下するのに対して、鉛を充填した場合は充填量により異なる挙動を示している。250 phrの充填試料では、1MGyまでは引張強さが増大し、その後低下するが、その傾向は未充填のものより小さい。500 phr, 750 phr, 1000 phrでは0.5~0.75MGyで引張強さが大きくなり、一旦低下の後再び増加する傾向が見られる。3MGyで引張強さは収束する傾向が見られる。硬さの変化は未照射の場合、鉛を充填するほど硬くなっている。それぞれの試料に $\gamma$ 線を照射するとFig. 8のように硬さは線量増加とともに増大する。しかし、未充填の試料は1.5MGyまで硬くなるがその後は一定となっており、鉛充填と未充填で差が見られる。以上の結果をまとめると、室温、空気中での $\gamma$ 線照射では、鉛の充填量が多いものほど破断伸びの低下が大きく、硬さが増しもろくなって、劣化がより進行することがわかる。すなわち、鉛の充填量が増加するほど耐放射線性が低下することがわかった。

### 3.2 EPDM試料の鉛充填効果と耐放射線性

EPDMに多量の鉛を充填した試料について、未充填のものと比較して放射線酸化および架橋に対する挙動を検討した。

Table 1の各種配合のEPDM試料について、酸素加圧下(0.5MPa)および真空中において室温で $\gamma$ 線(線量率5.4kGy/h)照射し、引張試験、硬さ試験による物性の変化およびゲル分率と膨潤比の測定を行った。その結果をFig. 9~28に示す。Table 1の配合で10, 1H, 1Cが鉛未充填ゴムであり、10の加硫剤を少なくし架橋密度を低くしたのが1H, 10に耐放射線性難燃剤Con-BACNを添加したのが1Cである。10SI, 10AT, 1CATは鉛充填ゴムで、10に鉛箔(150 $\mu$ m)を充填したのが10SI, 10に鉛粉(20 $\mu$ m)を充填したのが10AT, 1Cに鉛粉(20 $\mu$ m)を充填したのが1CATである。未照射試料の物性をTable 4に示す。

#### 3.2.1 破断伸びの変化

Fig. 9はEPDM試料(10, 1H, 1C)を酸素加圧下で照射した時の破断伸びと線量の関係である。未照射では10と1H, 1Cで大きな差がみられる。1Hは加硫剤が少なく架橋密度が10と比べ少ないために破断伸びが大きくなったものと考えられる。1CはCon-BACNの添加したものであるが、Con-BACNにより破断伸びが大きく改良されることを示している。酸化条件での照射により、線量の増加とともに約1MGyまでは破断伸びが著しく低下するが、1MGy以上では若干増大する傾向を示している。10と1Hは1MGyを越えると試料表面に僅かな粘着が見られ、線量が増大すると粘着性が増し、4MGy以上では試料がスペーサーとしてのガラスクロスに粘着付着して、剥離できない状態となった。1Cは10, 1Hとほぼ同じ挙動



をとるが3MGy以上で試料表面の粘着が始まり、5MGyでガラスクロスから剥離できない状態となった。いずれの試料も酸化条件で照射すると軟化し劣化した。

Fig. 10はEPDM-10, 1H, 1Cを真空中で照射した時の破断伸びと線量の関係である。線量の増大とともに破断伸びが大きく低下している。1Cは10と1Hに比べて低下が少なく、Con-BACNの添加がきわめて効果的であることが認められる。全ての試料について試料表面の粘着は認められず、酸素加圧下照射とは対照的に試料は硬化した。破断伸びが100%となる線量は10, 1Hで1MGy, 1Cで2MGyである。

Fig. 11はEPDM-10 SI, 10 AT, 1CATを酸素加圧下で照射した時の破断伸びと線量の関係である。未照射時の破断伸びを見ると、EPDM-10に鉛を1000phr充填することで破断伸びが大きくなる（Table 4を参照）が鉛の形状（Photo. 1, Photo. 2：走査型電子顕微鏡写真参照）と大きさにより差があり、粒径が大きく板状の鉛を充填した10SIと比べ、粒径の小さい球状の鉛を充填した10ATの方が大きな破断伸びを示し、Con-BACNを添加した1CATは更に大きな破断伸びとなっている。照射により線量の増大とともに破断伸びは著しく低下したが試料表面の粘着は認められない。破断伸びが100%となる線量は10SIが0.15MGy, 10ATが0.25MGy, 1CATで0.4MGyである。

Fig. 12はEPDM-10SI, 10AT, 1CATを真空中で照射した時の破断伸びと線量の関係である。線量の増大とともに破断伸びは大きく低下するが、酸素加圧下の照射試料と比べ低下の割合は小さくなっている。試料表面の粘着は認められない。破断伸びが100%となる線量は10SIが0.15MGy, 10ATが0.4MGy, 1CATで0.75MGyである。

### 3.2.2 引張強さの変化

Fig. 13はEPDM-10, 1H, 1Cを酸素加圧下で照射した時の引張強さと線量の関係である。未照射の引張強さを見ると10と1Hはほぼ同じであるのに対して1Cが約2MPa大きい値をとり、Con-BACNの添加による効果が現れている。照射線量が増大するとともに引張強さはほぼ同じように低下しており、1Cは初期の強さの分だけ照射後も強い。

Fig. 14はEPDM-10, 1H, 1Cを真空中で照射した時の引張強さと線量の関係である。線量が増大すると、10と1Hは僅かに低下する傾向にあるが、1Cは一旦低下した後、1MGyを境に引張強さの増大が見られる。Con-BACNを添加した効果は、照射によって引張強さが増大する傾向となって現れる。

Fig. 15はEPDM-10SI, 10AT, 1CATを酸素加圧下で照射した時の引張強さと線量の関係である。未照射試料の引張強さは10SIが小さく、10ATと1CATが同じ値となっているが、これは鉛の形状および粒径によるものと考えられる。線量の少ないところでは10SI, 10ATは強さを増すがその後ほぼ一定の値をとる。これに対して、1CATは線量の増大とともに強さが増した。

Fig. 16はEPDM-10SI, 10AT, 1CATを真空中で照射した時の引張強さと線量の関係である。線量の増大とともに強さが増しているが、1CATは10SIおよび10ATと多少違った挙動をとっている。

### 3.2.3 硬さの変化

Fig. 17はEPDM-10, 1H, 1Cを酸素加圧下で照射した時の硬さと線量の関係である。未照射の試料は1H, 10, 1Cの順に硬くなっている。1MGyまでは線量の増大にともない硬くなるが、1MGyを超えるといずれの試料も軟化している。

Fig. 18はEPDM-10, 1H, 1Cを真空中で照射した時の硬さと線量の関係である。線量の増大とともにいずれの試料もほぼ同じ割合で硬くなることを示している。

Fig. 19はEPDM-10SI, 10AT, 1CATを酸素加圧下で照射した時の硬さと線量の関係である。未照射試料の硬さは、10ATと1CATに比べて10SIが硬くなっている。線量が増大すると、初期には硬さを増すが0.4MGyあたりからほぼ一定の硬さとなっている。

Fig. 20はEPDM-10SI, 10AT, 1CATを真空中で照射した時の硬さと線量の関係である。いずれの試料も線量が増大すると硬さが増している。

### 3.2.4 ゲル分率の変化

Fig. 21はEPDM-10, 1H, 1Cを酸素加圧下で照射した時のゲル分率と線量の関係である。未照射試料のゲル分率は10が大きく、1H, 1Cの順に小さくなっている。1Hは10の加硫剤を減量、1Cは10にCon-BACNを添加したもので、結果として、いずれも架橋点が10と比べ少ないことを意味している。線量が0.5MGyを越えるとゲル分率は明かに低下する。10と1Hは2MGyの照射で溶解、1Cは3MGy照射で溶解した。このことは放射線酸化で分子鎖の切断が進行し、化学架橋で形成されていた網目構造が破壊されていくことを示している。

Fig. 22はEPDM-10, 1H, 1Cを真空中で照射した時のゲル分率と線量の関係である。線量が増大するといずれの試料もゲル分率が増加した。これは照射によって、架橋が進み架橋密度が進み架橋密度がさらに高くなるためである。

Fig. 23はEPDM-10SI, 10AT, 1CATを酸素加圧下で照射した時のゲル分率と線量の関係である。未照射試料のゲル分率は、10SIと10ATがほぼ同じ値であり、1CATは他の試料より6%小さい。線量の増大とともにゲル分率は低下している。鉛の充填によって、高分子鎖の酸化切断が促進され、ゲル分率の低下がより低い線量で起っていることを示している。

Fig. 24はEPDM-10SI, 10AT, 1CATを真空中で照射した時のゲル分率と線量の関係である。いずれの試料も線量の増大とともにゲル分率が増大している。

### 3.2.5 膨潤比の変化

Fig. 25, Fig. 26はEPDM-10, 1H, 1Cを酸素加圧下および真空中で照射した時の膨潤比と線量の関係である。酸素加圧下では膨潤比はいずれの試料も大きくなり、真空中ではいずれも小さくなった。これらの現象は分子鎖の放射線酸化切断と架橋に依存するものであり、ゲル分率の変化より顕著に現れている。

Fig. 27, Fig. 28はEPDM-10SI, 10AT, 1CATを酸素加圧下および真空中で照射した時の膨潤比と線量の関係である。酸素加圧下では膨潤比はいずれの試料も大きくなり、真空中ではいずれも小さくなっている。

### 3.2.6 鉛充填効果と耐放射線性のまとめ

本実験で、放射線劣化した試料を180度折り曲げた（折りたたむ）時、亀裂の発生とその成長により、弾性回復しなくなる時の破断伸びは50%であることがわかった。このことから破断伸びが50%になる線量が耐用限界の指標とすることができる。しかし、材料としての安全率を加味すると、破断伸びが100%となる線量を指標とすることが妥当と考える。破断伸びが100%となる線量を指標とした場合、 $\gamma$ 線照射した鉛未充填のEPDM-10, 1Cと鉛充填したEPDM-10AT, 1CATについて、鉛充填の影響を線量で比較すると、照射による劣化に明らかな差を生じた。鉛未充填のEPDM-10は酸素加圧下、真空中照射で1MGy、EPDM-1Cは酸素加圧下、真空中照射で2MGyであった。これに対して鉛充填のEPDM-10ATでは、酸素加圧下照射で0.25MGy、真空中照射で0.4MGy、また、EPDM-1CATは酸素加圧下照射で0.4MGy、真空中照射で0.75MGyとなり、鉛を充填することで耐放射線性が低下している。EPDM-10ATは酸素加圧下照射でEPDM-10の1/4、真空中照射で2/5の線量で同じ程度の劣化となり、EPDM-1CATは酸素加圧下照射でEPDM-1Cの1/5、真空中照射で3/8の線量で劣化した。

低線量率長時間照射劣化を模擬した酸素加圧下照射で耐放射線性の評価を行うと、鉛を充填することで耐放射線性は1/4～1/5となり劣化が促進されることがわかった。引張強さを見ると、酸素加圧下照射した鉛未充填試料はいずれも線量が増すと低下するが鉛充填試料では線量増加にともない強くなる傾向にあり、Con-BACNを添加した1CATは特に顕著である。硬さの変化を調べると、鉛未充填試料は酸素加圧下照射で硬さは一旦増加した後減少するが、鉛を充填すると増加はするが、減少はしない。一方、真空中照射ではいずれの試料も硬さを増すことが明らかになった。ゲル分率(GF)、膨潤比(SR)を調べると酸素加圧下照射ではいずれの試料についても、GFが低下して、SRが増大するが、真空中照射ではGFの増大とSRの低下が認められた。鉛未充填の試料EPDM(10, 1H, 1C)の放射線による劣化は酸素加圧下照射では、放射線酸化によって、主鎖切断を生じ架橋構造が崩壊しており、また、真空中照射では架橋が進行し、架橋密度が上っていることがわかる。鉛充填した試料EPDM(10SI, 10AT, 1CAT)では酸素加圧下照射でのGFの低下、SRの増大、真空中照射ではGFの増大、SRの減少と鉛未充填試料とまったく同じ挙動であるが、物性の変化(引張強さ、硬さ)と試料の表面状態等の外観形態を見ると酸素加圧下照射試料は真空中照射試料の挙動と似ており、鉛未充填試料と異なる挙動を示した。このことは、鉛がEPDMの放射線酸化劣化と引張強さ、硬さの関係を変化させていることを示している。

鉛の形状と粒径の影響はEPDM-10SIと10ATの結果に現れている。EPDM-10SIは板状で平均粒径150 $\mu$ mの鉛をEPDM 100gに対して1000gを充填したものであり、EPDM-10ATは粒状で平均粒径20 $\mu$ mの鉛を同量充填したものである。この試料の断面を走査型電子顕微鏡で観察(Photo. 3: 10SI, Photo. 4: 10AT)すると、10SIはEPDM中で鉛粒子が配向しており、かつ不均一な分散形態を取っている。これに対して、EPDM-10ATは球状で粒子も小さく、配向もなく鉛が均一に分散した状態であることを示している。粒子の形状と粒径および分散状態等がTable 4の物性によく反映されていると考えられる。このEPDM-10SIと10ATに酸素加圧下照射および真空中照射を行うと破断伸びに差が認められたが、

破断伸びが100%となる線量で比較すると、EPDM-10SIは酸素加圧下照射で0.1MGy、真空中照射で0.15MGyとなり、EPDM-10ATは酸素加圧下照射で0.25MGy、真空中照射で0.4MGyであり、耐放射線性はEPDM-10ATの方が酸素加圧下で約2倍、真空中で約3倍となる。引張強さ、硬さ、GF、SRについてはEPDM-10SI、10ATいずれも同様の挙動を示した。この結果から、充填する鉛の形状および粒径が耐放射線性に関与していることがわかる。板状で大きい鉛箔よりも球状で小さい鉛粉が良好な耐放射線性を与える結果となった。EPDM中での鉛による $r$ 線の反射とコンプトン電子の影響を考慮すると、比表面積の大きい10ATの方が放射線劣化の進行が速いと予想したが、逆の結果を得た。

耐放射線性難燃剤のCondensed Bromoacenaphthylene (Con-BACN)の添加効果はEPDM-10と1Cおよび10ATと1CATの未照射の物性と照射結果から確認できる。Table 4に示す通り、Con-BACNの添加で引張強さを損なわずに破断伸びを大きくした。照射を行い、EPDM-10と1Cおよび10ATと1CATの破断伸びが100%となる線量で比較すると、酸素加圧下照射、真空中照射ともにEPDM-1CATは10ATの2倍の耐放射線性が付与されたことがわかる。EPDM-1CATの引張強さは酸素加圧下照射で著しく増大した。硬さの変化、GF、SRはともに同じ挙動を示した。Con-BACNの添加により初期物性を改善し、耐放射線性を2倍とする結果が得られた。

### 3.3 CM試料の鉛充填効果と耐放射線性

CMに多量の鉛を充填した場合、未充填のものと放射線に対する挙動がどのように異なるかを調べる目的で、Table 2のCM試料を空气中、室温で $r$ 線(線量率10kGy/h)照射し、引張試験による破断伸びの変化、引張強さの変化、硬さ試験による硬さの変化、ゲル分率および膨潤比の測定を行った。

その結果をFig. 29~33に示す。また、未照射時の物性をTable 5に示す。

CM-5800に鉛箔1000phrを充填したものがCM-5810である。

#### 3.3.1 破断伸びの変化

Fig. 29はCM-5800, 5810を空气中、室温で $r$ 線照射した時の破断伸びと線量の関係である。未照射試料の破断伸びは鉛を充填することで半減した。

$r$ 線を照射するとCM-5800の破断伸びは低線量で一旦大きくなった後低下した。鉛を充填したCM-5810は線量の増大とともに大きく低下した。破断伸びが100%となる線量を見ると、CM-5800は1.7MGy、CM-5810は0.12MGyであった。

#### 3.3.2 引張強さの変化

Fig. 30はCM-5800, 5810を空气中、室温で $r$ 線照射した時の引張強さと線量の関係である。未照射試料の引張強さは鉛を充填することで約25%低下した。 $r$ 線を照射するとCM-5800は引張強さは0.5MGyまでの範囲で増大し、最大8.3MPaとなった後低下した。一方、鉛を充填したCM-5810は線量の増大とともに引張強さも増大し、3.2MGyでは約2倍の引張強さと

なった。

### 3.3.3 硬さの変化

Fig. 31はCM-5800, 5810を空气中、室温で $r$ 線照射した時の硬さと線量の関係である。未照射試料の硬さは鉛を充填することで21ポイント増した。 $r$ 線を照射すると、CM-5800, 5810いずれも線量の増大とともに硬さが増した。

### 3.3.4 ゲル分率の変化

Fig. 32はCM-5800, 5810を空气中、室温で $r$ 線照射した時のゲル分率と線量の関係である。未照射試料のゲル分率は未加硫のためCM-5800, 5810ともに零であった。 $r$ 線を照射すると架橋が起これりゲル分率が上昇し、鉛を充填したCM-5810の方がゲルの生成が多い。

### 3.3.5 膨潤比の変化

Fig. 33はCM-5800, 5810を空气中、室温で $r$ 線照射した時の膨潤比と線量の関係である。ゲル分率とは対照に線量の増大とともに膨潤比は急減した。

### 3.3.6 鉛充填効果と耐放射線性のまとめ

未加硫で十分な物性を有するCM材質は、鉛を充填することによりEPDM材質とは異なり破断伸びが低下する。 $r$ 線を空气中、室温で照射すると、架橋して硬化するため、材料としての諸特性が低下することになる。すなわち引張強さはCM-5800で一時的に増大した後低下するが、鉛を充填したCM-5810は線量の増大とともに大きくなる。また、破断伸びが100%となる線量で耐放射線性を比べると、CM-5810は5800の約1/4となり、鉛を充填することで放射線劣化が大幅に促進した。このことは、鉛を充填することによって、放射線による架橋が促進されるためであることがわかる。

## 3.4 酸素加圧下照射による試料重量の変化

酸素加圧下で $r$ 線照射を行うと、試料の内部まで酸素が供給された状態で放射線酸化が起こる。この酸化により酸化生成物の一部が試料内部に形成されるため、試料の重量は線量で変化することになる。鉛充填の試料と未充填試料とでは重量の変化がどの様に違うか、また、 $r$ 線を遮蔽する性能の大きい鉛が多量に充填されることにより、マトリックス(EPDM)にどのような作用を与えているかを考察する手段の一つとして重量変化の測定を行った。

EPDM試料10, 1C, 10SI, 10AT, 1CATのそれぞれ $100 \times 100 \times 1$  (mm<sup>3</sup>)のシート試料を室温で酸素加圧下(0.5MPa)で照射(線量率5.4kGy/h)し、照射後の重量の変化を測定した。

Fig. 34は各種配合のEPDMについて重量変化と吸収線量の関係をプロットしたものである。鉛を充填していないEPDM-10, 1Cの重量変化と鉛を充填したEPDM-10SI, 10AT, 1CATの重量変化とでは明らかに差があり、鉛を充填すると重量増加が大きくなるとともに線量が増

すにつれて変化量がさらに大きくなる。0.5MGyの線量で重量変化をみると、EPDM-10, 1Cは150mgの増加に対してEPDM-10SI, 10AT, 1CATでは240mgの増加であった。なお、重量変化はEPDM-10と1Cの未充填試料およびEPDM-10SIと10ATと1CATの鉛充填試料ではそれぞれ殆ど同じ値である。

Fig. 35は照射による重量変化がポリマー(EPDM)だけに生じ、鉛が重量の増加に関与しないものとして、ポリマー当りの増加率に換算した値をプロットしたものである。その結果、0.5MGyの線量で変化率は鉛未充填試料(10, 1C)で2%, 鉛充填試料(10SI, 10AT, 1CAT)で6%である。ポリマー当りで見ると、鉛を充填することで未充填の3倍に増加することを示している。

鉛を充填することで放射線による劣化が促進することは前項(3.1, 3.2, 3.3)の実験で確認しているが、この重量変化の測定結果も放射線劣化が促進されていることが確認される。この原因を推察すると、鉛がマトリックス中に多量に入るとマトリックスの吸収線量が増すことが考えられる。どの程度の線量増加かを定量的に測定することが必要である。これまでのEPDM試料の放射線劣化を引張試験で調べた結果では、鉛を充填すると劣化は4~5倍になる。同じEPDM試料の重量変化は鉛を充填すると試料全体の重量変化で1.6倍、ポリマーのみに換算して3倍である。これらのことから、鉛を充填した場合は鉛によるコンプトン効果および $\gamma$ 線の散乱等によって、ポリマーへの線量が増大することになり、その実質的な線量増加は未充填試料の3~4倍に達する。このことが、ポリマーの放射線劣化を促進させる原因であると考えられる。

### 3.5 鉛充填したゴムの $\gamma$ 線遮蔽性能

Fig. 2に示す装置(Photo. 5)を $^{60}\text{Co}$ 照射室内に設置し、EPDM-10ATとCM-5800に鉛を1500phr充填したCM-5815の $\gamma$ 線遮蔽性能を測定した。ブランクには鉛板を使用した。その結果をFig. 36に示すが、これは $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線の減衰比と試料(10AT, 5815, Pb)の厚さの関係である。減衰比が0.01になる試料厚さは、鉛(Pb)で7.4cm, CM-5815で15.0cm, EPDM-10ATで17.5cmであった。

EPDM-10AT, CM-5815は充填した鉛量にほぼ相当する減衰比が得られた。

### 3.6 酸素消費量と発生ガスの測定

EPDM試料10, 10ATおよび1CATの酸素消費量と発生ガスの測定を行った。試料(ペレット状に加工)の入ったガラスアンプルに700torrの純酸素を封入し、そのアンプルに $\gamma$ 線を2.3kGy/hで照射した。照射後の酸素消費量と発生ガスをガスクロマトグラフィで分析し、消費した酸素および発生ガスのモル数を測定した。これから、酸素消費のG値、および発生ガスのG値を求めた。その結果をTable 6~10に示す。

### 3.6.1 酸素消費量

Fig. 37 に酸素消費量と吸収線量の関係を示す。試料1g当りの消費量 (mol/g) と、試料中のポリマー1g当りに換算した消費量を示した。試料重量当りの消費量を見ると、線量増大にともないいずれの試料も酸素の消費の割合が高くなっている。消費量はEPDM-10が最も多く、ついで10AT, 1CATの順に少なくなる。鉛や他の無機物が酸素の消費に関与しないものと考えポリマー当りに換算すると、EPDM-10ATが最も酸素を消費し、ついで1CAT, 10の順で酸素を消費する結果を得た。0.49MGyの線量でのポリマー当りの酸素消費量はEPDM-10ATでは  $27.3 \times 10^{-4}$  mol/g. polymer, 1CATで  $19.0 \times 10^{-4}$  mol/g. polymer, 10で  $6.5 \times 10^{-4}$  mol/g. polymer である。ポリマー当りに換算したEPDM-10ATおよび1CATと10の酸素消費量を比較すると、10ATは10の約4倍、1CATは10の約3倍となる。

### 3.6.2 水素発生量

Fig. 38 に水素の発生量と吸収線量の関係を示すが、試料1g当りの発生量と試料中のポリマー1g当りに換算した発生量とに分けて表した。試料重量当りの発生量を見ると、線量とともに、いずれの試料についても水素の発生が増大する。発生量はEPDM-10が最も多く、ついで10AT, 1CATの順となる。鉛や他の無機添加物は水素を発生しないので、水素はポリマーから発生していることになる。したがってポリマーに換算すると、水素の発生は10ATが最も多く、ついで1CAT, 10の順となる (Table 6)。0.49MGyの線量でのポリマー当りの水素発生量はEPDM-10ATでは  $25.4 \times 10^{-5}$  mol/g. polymer, 1CATで  $13.6 \times 10^{-5}$  mol/g. polymer, 10で  $8.6 \times 10^{-5}$  mol/g. polymer であり、10ATおよび1CATと10の酸素消費量を比較すると、10ATは10の約3倍、1CATは10の約1.6倍となる。

### 3.6.3 その他の発生ガス

水素の他に発生したガスの測定を行った。その結果をTable 8, 9, 10に示す。0.49MGyの線量でのポリマー当りのメタン、一酸化炭素、二酸化炭素の発生量はEPDM-10ではメタンが  $0.7 \times 10^{-6}$  mol/g. polymer, 一酸化炭素が  $0.3 \times 10^{-6}$  mol/g. polymer, 二酸化炭素が  $4.8 \times 10^{-5}$  mol/g. polymer である。10ATではメタンが  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/g. polymer, 一酸化炭素が  $23.6 \times 10^{-6}$  mol/g. polymer, 二酸化炭素が  $0.4 \times 10^{-5}$  mol/g. polymer である。1CATではメタンが  $2.3 \times 10^{-6}$  mol/g. polymer, 一酸化炭素が  $10.8 \times 10^{-6}$  mol/g. polymer, 二酸化炭素が  $10.6 \times 10^{-5}$  mol/g. polymer である。

### 3.6.4 まとめ

酸素消費量および発生ガス量の測定で、試料重量当りを比較すると酸素消費量はEPDM-10が多く、10ATと1CATが少なくなる。放射線による酸化に関与しない無機充填物 (Pb, ZnO等) を除いたポリマー当りで比較すると、鉛を充填した試料10AT, 1CATの酸素の消費量が多くなり、未充填の試料EPDM-10の消費量の3~4倍となる。ポリエチレンなどの炭化水素系有機ポリマーに放射線の照射を行った時、その水素の発生量は吸収線量に比例するとされている。水素の発生量を比較することによって鉛を充填した試料におけるポリマーそれ自

体の放射線の吸収線量を求めることができる。ポリマー当りの水素の発生量で比較すると、10ATが最も多く、ついで1CAT、10の順となっており、0.49MGyの線量での水素発生割合はEPDM-10を1とすると10ATが3となり、1CATが1.6となることから、鉛を充填することによってポリマーの実質的な吸収線量が1.6~3倍も増大しているものと考えられる。すなわち、鉛を充填したEPDM-10ATは未充填のEPDM-10より3倍の吸収線量があり、耐放射線性難燃剤Con-BACNを添加しEPDM-1CATは10より1.6倍の吸収線量があることになる。

### 3.7 鉛充填試料の吸収線量の測定

鉛を充填した試料では鉛の未充填試料と比較して、吸収線量に差があることが明らかとなってきた。これを確認する目的でCTAフィルム線量計による線量測定を行った。試料としては、EPDM-10の $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$ のシート、EPDM-10ATの $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$ のシート、鉛板の $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$ 、鉛板の $50 \times 50 \times 0.3 \text{ mm}^3$ の各8枚を使用し、測定方法は2.4.6項に示した方法で行った。その結果をFig. 39とFig. 40に示す。

Fig. 39はEPDM-10、10ATと鉛板のそれぞれを積層し、層間にサンドイッチ状にはさみこんだCTAフィルム線量計の吸収線量を層間位置でプロットした結果を示す。鉛未充填のEPDM-10を標準として、鉛を充填したEPDM-10ATと鉛板を比べるとCTAフィルム線量計の示す吸収線量に明らかな差があり、鉛充填試料と鉛板にはさんだ方が線量は増大した。EPDM-10はどの位置に挟んでもほぼ一定の線量を示すが、その他の試料では線源側の線量が増大、2枚目の位置で最大となり線源から遠ざかる程減衰される。

Fig. 40は試料の積層を面密度に換算し、吸収線量と面密度の関係で示したものである。EPDM-10の1枚の面密度は $0.106 \text{ g/cm}^2$ で、EPDM-10ATは $0.440 \text{ g/cm}^2$ 、0.3mm厚さのPb板は $0.340 \text{ g/cm}^2$ 、1.0mm厚さのPb板は $1.134 \text{ g/cm}^2$ である。EPDM-10AT（鉛の厚さに換算すると0.34mm）と0.3mm厚さのPb板は面密度も同程度で、吸収線量はほぼ一致する。面密度が増すと吸収線量は一定の割合で低下する。1枚目と9枚目のCTAフィルム線量計はサンドイッチされておらず、9枚目では後方散乱（バックスキヤタリング）がないために吸収線量は低くなるが、この実験では極端な低下を示した。なぜ極端な低下が生じたか、検討する必要があると考える。

### 3.8 鉛充填したEPDMの酸素の拡散係数と溶解度係数

鉛未充填のEPDM-10と鉛充填のEPDM-10ATの酸素拡散速度、溶解度にどのような違いがあるかを調べた。有機材料の放射線による酸化劣化を短時間に調べるためには酸素が試料内部に十分供給された状態で照射する必要がある、試料の酸素の拡散係数と溶解度係数を2.4.7項に示す方法で求めた。

Fig. 41は試料の重量変化と拡散時間の関係を示す。重量変化の傾きはほとんど同じである。Fig. 41の勾配と $t=0$ の時の重量を直線を外挿して求め、2.4.7項の(7)、(8)式により拡散係数



(D)と溶解度係数(S)を求めた結果、

鉛未充填のEPDM-10では  $D = 3.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$

$$S = 4.2 \times 10^{-6} \text{ mol/g. atm}$$

鉛充填のEPDM-10ATは  $D = 3.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$

$$S = 4.2 \times 10^{-6} \text{ mol/g. atm}$$

であり、鉛の充填による差は認められない。

### 3.9 放射線と熱の複合劣化

$^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線を照射した後に熱劣化を行い、放射線と熱の複合劣化挙動について検討した。EPDM-10ATについて酸素加圧下(0.5MPa)および真空中において $\gamma$ 線(線量率5.4kGy/h)を0.05MGyおよび0.1MGy照射し、その試料をギヤー式熱老化試験機を用いて、140℃、150℃、160℃の各温度で6~168時間、熱老化した。これらの試料の引張試験、硬さ試験を行い、放射線と熱の複合劣化を調べた。その結果をFig. 42~Fig. 58に示す。

#### 3.9.1 破断伸びの変化

Fig. 42は未照射のEPDM-10ATを熱老化した時の破断伸びと熱老化時間の関係を示す。熱老化の温度が高温になるほど破断伸びの低下が大きく、短時間で劣化する。破断伸びが100%になる熱老化時間を各温度で比較すると、140℃では141時間、160℃で65時間、160℃で35時間であった。各温度の関係は、温度が10℃上昇すると劣化時間は約半分となる。

Fig. 43はEPDM-10ATを酸素加圧下で0.1MGy照射し、熱老化した時の破断伸びと熱老化時間の関係を示す。照射により破断伸びは370%から250%に低下する。この試料を熱老化すると破断伸びは低下し、高温になるほど大きく低下する。破断伸びが100%になる熱老化時間を各温度で比較すると、140℃では86時間、150℃で48時間、160℃で27時間であった。各温度の関係は、温度が10℃上昇すると劣化時間は約半分となる。

Fig. 44はEPDM-10ATを真空中で0.1MGy照射し、熱老化した時の破断伸びと熱老化時間の関係を示す。照射により破断伸びは370%から250%に低下する。この試料を熱老化すると破断伸びは低下し、高温になるほど大きく低下する。

破断伸びが100%になる熱老化時間を各温度で比較すると、140℃では160時間、150℃で69時間、160℃で37時間であった。酸素加圧下照射と比較すると各温度とも劣化が遅い。

Fig. 45はEPDM-10ATを酸素加圧下で0.05MGy照射し、熱老化した時の破断伸びと熱老化時間の関係を示す。照射により破断伸びは370%から270%に低下する。この試料を熱老化すると破断伸びは低下し、高温になるほど大きく低下するが、0.1MGy照射試料より熱劣化時間は長くなっている。破断伸びが100%になる熱老化時間を各温度で比較すると、140℃では110時間、150℃で53時間、160℃で27時間であった。各温度の関係は、温度が10℃上昇すると劣化時間は約半分となる。

Fig. 46はEPDM-10ATを真空中で0.05MGy照射し、熱老化した時の破断伸びと熱老化時間の関係を示す。照射により破断伸びは370%から270%に低下する。この試料を熱老化する

と破断伸びは低下し、高温になるほど大きく低下するが、0.1MGy照射試料より熱劣化時間は長くなっている。

破断伸びが100%になる熱老化時間を各温度で比較すると、140℃では141時間、150℃で65時間、160℃で35時間であった。酸素加圧下照射と比較すると各温度とも劣化速度が遅くなっている。

### 3.9.2 引張強さの変化

Fig. 47はEPDM-10ATを熱老化した時の引張強さと熱老化時間の関係を示す。各温度ともに熱老化時間の経過とともに引張強さが低下するが、140℃では72時間を超えるとほぼ一定の値となる。

Fig. 48はEPDM-10ATを酸素加圧下で0.1MGy照射し、その後熱老化した時の引張強さと熱老化時間の関係を示す。熱老化により引張強さは低下するが、その後引張強さが増大する。各温度とも同じ挙動であった。

Fig. 49はEPDM-10ATを真空中で0.1MGy照射し、その後熱老化した時の引張強さと熱老化時間の関係を示す。熱老化により引張強さは低下するが、140℃の熱老化では初期低下したのち増大する。

Fig. 50はEPDM-10ATを酸素加圧下で0.05Gy照射し、その後熱老化した時の引張強さと熱老化時間の関係を示す。熱老化により引張強さは低下するが、その後引張強さが増大する。各温度とも同じ挙動であり、0.1MGy照射試料とも同じ傾向である。

Fig. 51はEPDM-10ATを真空中で0.05MGy照射し、その後熱老化した時の引張強さと熱老化時間の関係を示す。熱老化により強度は低下するが、140℃の熱老化では初期に低下したのちほぼ一定の値となる。

### 3.9.3 硬さの変化

Fig. 52はEPDM-10ATを熱老化した時の硬さと熱老化時間の関係を示す。各温度とも、熱老化時間の経過とともに硬さは増大する。

Fig. 53はEPDM-10ATを酸素加圧下で0.1MGy照射し、その後熱老化した時の硬さと熱老化時間の関係を示す。各温度とも、熱老化時間の経過とともに硬さは増大する。

Fig. 54はEPDM-10ATを真空中で0.1MGy照射し、その後熱老化した時の硬さと熱老化時間の関係を示す。各温度とも、熱老化時間の経過とともに硬さは増大する。

Fig. 55はEPDM-10ATを酸素加圧下で0.05MGy照射し、その後熱老化した時の硬さと熱老化時間の関係を示す。各温度とも、熱老化時間の経過とともに硬さは増大する。

Fig. 56はEPDM-10ATを真空中で0.05MGy照射し、その後熱老化した時の硬さと熱老化時間の関係を示す。各温度とも、熱老化時間の経過とともに硬さは増大する。

### 3.9.4 放射線と熱の複合劣化と活性化エネルギー

未照射試料と酸素加圧下照射(0.05MGy, 0.1MGy)試料および真空中照射(0.05MGy, 0.1MGy)試料について、破断伸びが100%となる熱老化時間(縦軸, 対数)と各熱老化温

度（横軸）をアレニウスプロットした。Table 11, Table 12 に劣化割合と活性化エネルギーを示す。

Fig. 57 は未照射の EPDM-10 AT と酸素加圧下および真空中で 0.1MGy 照射した EPDM-10 AT をアレニウスプロットしたものである。未照射および真空中照射試料は同様の劣化速度であるが、酸素加圧下照射試料は劣化速度が大きく、活性化エネルギーが小さく劣化しやすいことを示している。

Fig. 58 は未照射の EPDM-10 AT と酸素加圧下および真空中で 0.05MGy 照射した EPDM-10 AT をアレニウスプロットしたものである。未照射および真空中照射試料は同じ劣化速度であり、酸素加圧下照射試料は劣化速度が大きくなっているが、0.1MGy 照射と比較すると 0.05MGy の方が劣化速度は小さい。活性化エネルギーは酸素加圧下、真空中照射試料のいずれも同じ値である。

### 3.9.5 放射線と熱の複合劣化のまとめ

EPDM-10 AT に放射線照射，その後熱老化させ，放射線と熱の複合劣化挙動を調べた。放射線の照射で劣化が起こり，破断伸びの低下を生じる。この照射試料を熱老化した時の劣化挙動は未照射の試料を熱老化した時の挙動と非常に近似したものであるが，0.05MGy, 0.1MGy と線量増すと各温度ともに劣化に達する時間が短くなる。その程度を酸素加圧下照射した試料の破断伸びが 100% になる熱老化時間で見ると，未照射試料の老化時間に対して 0.05MGy の照射で約 3/4 の時間，0.1MGy の照射では約 1/2 の時間となる。すなわち，照射により劣化速度が速まることになる。真空中照射した場合は，照射により劣化を生じるが，熱老化時間を見ると未照射と同じ時間で劣化を生じている。破断伸びが 100% になる熱老化時間と熱老化温度についてアレニウスプロットし，直線の傾きから活性化エネルギーを求めると，未照射と 0.5MGy 照射で 24.6 kcal/mol，0.1MGy 照射で 20.7 kcal/mol であった。線量が増すと活性化エネルギーが小さくなる傾向が見られ，劣化され易くなることを示している。

また，照射はその後の熱老化速度を増大させる効果があることを示している。Fig. 57, Fig. 58 の直線を外挿することで，より低い温度域での放射線と熱の複合劣化による寿命を予測することができる。

## 4. 結 論

エチレンプロピレンゴム (EPDM) に多量の鉛粉を充填すると，耐放射線性は真空中および酸素加圧下照射において未充填のものに比べ 1/4~1/5 に低下することがわかった。塩素化ポリエチレンゴム (CM) では空气中照射において未充填のものに 1/4 に低下した。これは鉛に吸収された放射線エネルギーの一部が EPDM や CM に与えられ，EPDM や CM の実質吸収線量が増大するためと考えられる。充填した鉛の形状によっても放射線劣化の度合いが変わり，粒径の小さい鉛粉の方が高い耐放射線性を示した。耐放射線性難燃剤 Con-BACN を添加する

度（横軸）をアレニウスプロットした。Table 11, Table 12 に劣化割合と活性化エネルギーを示す。

Fig. 57 は未照射の EPDM-10 AT と酸素加圧下および真空中で 0.1MGy 照射した EPDM-10 AT をアレニウスプロットしたものである。未照射および真空中照射試料は同様の劣化速度であるが、酸素加圧下照射試料は劣化速度が大きく、活性化エネルギーが小さく劣化しやすいことを示している。

Fig. 58 は未照射の EPDM-10 AT と酸素加圧下および真空中で 0.05MGy 照射した EPDM-10 AT をアレニウスプロットしたものである。未照射および真空中照射試料は同じ劣化速度であり、酸素加圧下照射試料は劣化速度が大きくなっているが、0.1MGy 照射と比較すると 0.05MGy の方が劣化速度は小さい。活性化エネルギーは酸素加圧下、真空中照射試料のいずれも同じ値である。

### 3.9.5 放射線と熱の複合劣化のまとめ

EPDM-10 AT に放射線照射，その後熱老化させ，放射線と熱の複合劣化挙動を調べた。放射線の照射で劣化が起こり，破断伸びの低下を生じる。この照射試料を熱老化した時の劣化挙動は未照射の試料を熱老化した時の挙動と非常に近似したものであるが，0.05MGy, 0.1MGy と線量増すと各温度ともに劣化に達する時間が短くなる。その程度を酸素加圧下照射した試料の破断伸びが 100% になる熱老化時間で見ると，未照射試料の老化時間に対して 0.05MGy の照射で約 3/4 の時間，0.1MGy の照射では約 1/2 の時間となる。すなわち，照射により劣化速度が速まることになる。真空中照射した場合は，照射により劣化を生じるが，熱老化時間を見ると未照射と同じ時間で劣化を生じている。破断伸びが 100% になる熱老化時間と熱老化温度についてアレニウスプロットし，直線の傾きから活性化エネルギーを求めると，未照射と 0.5MGy 照射で 24.6 kcal/mol，0.1MGy 照射で 20.7 kcal/mol であった。線量が増すと活性化エネルギーが小さくなる傾向が見られ，劣化され易くなることを示している。

また，照射はその後の熱老化速度を増大させる効果があることを示している。Fig. 57, Fig. 58 の直線を外挿することで，より低い温度域での放射線と熱の複合劣化による寿命を予測することができる。

## 4. 結 論

エチレンプロピレンゴム (EPDM) に多量の鉛粉を充填すると，耐放射線性は真空中および酸素加圧下照射において未充填のものに比べ 1/4~1/5 に低下することがわかった。塩素化ポリエチレンゴム (CM) では空气中照射において未充填のものに 1/4 に低下した。これは鉛に吸収された放射線エネルギーの一部が EPDM や CM に与えられ，EPDM や CM の実質吸収線量が増大するためと考えられる。充填した鉛の形状によっても放射線劣化の度合いが変わり，粒径の小さい鉛粉の方が高い耐放射線性を示した。耐放射線性難燃剤 Con-BACN を添加する

と、初期の破断伸びが著しく改善されるとともに耐放射線性が約2倍に増大した。

本研究で開発した鉛充填のEPDMが放射線環境下で使用される時の寿命を推定予測するために放射線劣化の複合劣化試験を行った結果、積算線量と使用時の温度が与えられるならば、およそその寿命推定ができる実験式が得られた。

## 5. あ と が き

本研究は河西明男が高崎研究所に外来研究員として派遣されたときに行ったものである。耐放射線性の改良を目的として使用した耐放射線性難燃剤のCon-BACHは東ソー(株)より提供を受けた。コンパウンドの配合や混練り等を山口紀夫、渡辺正が分担した。本研究を行うに当り、当研究所の照射施設課および第4開発室の諸氏に大変お世話になったことを記し、ここに感謝の意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) Y. Morita, M. Hagiwara, N. Kasai, J. APP. Poly. Sci., 27, 3569 (1982)
- 2) 瀬口, 森田, 吉田: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-84-131 (1984)
- 3) 八木, 瀬口, 吉田: JAEEI-M 86-043 (1986)

と、初期の破断伸びが著しく改善されるとともに耐放射線性が約2倍に増大した。

本研究で開発した鉛充填のEPDMが放射線環境下で使用される時の寿命を推定予測するために放射線劣化の複合劣化試験を行った結果、積算線量と使用時の温度が与えられるならば、およそその寿命推定ができる実験式が得られた。

## 5. あとがき

本研究は河西明男が高崎研究所に外来研究員として派遣されたときに行ったものである。耐放射線性の改良を目的として使用した耐放射線性難燃剤のCon-BACHは東ソー(株)より提供を受けた。コンパウンドの配合や混練り等を山口紀夫、渡辺正が分担した。本研究を行うに当り、当研究所の照射施設課および第4開発室の諸氏に大変お世話になったことを記し、ここに感謝の意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) Y. Morita, M. Hagiwara, N. Kasai, J. APP. Poly. Sci., 27, 3569 (1982)
- 2) 瀬口, 森田, 吉田: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-84-131 (1984)
- 3) 八木, 瀬口, 吉田: JAEEI-M 86-043 (1986)

と、初期の破断伸びが著しく改善されるとともに耐放射線性が約2倍に増大した。

本研究で開発した鉛充填のEPDMが放射線環境下で使用される時の寿命を推定予測するために放射線劣化の複合劣化試験を行った結果、積算線量と使用時の温度が与えられるならば、およそその寿命推定ができる実験式が得られた。

## 5. あとがき

本研究は河西明男が高崎研究所に外来研究員として派遣されたときに行ったものである。耐放射線性の改良を目的として使用した耐放射線性難燃剤のCon-BACHは東ソー(株)より提供を受けた。コンパウンドの配合や混練り等を山口紀夫、渡辺正が分担した。本研究を行うに当り、当研究所の照射施設課および第4開発室の諸氏に大変お世話になったことを記し、ここに感謝の意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) Y. Morita, M. Hagiwara, N. Kasai, J. APP. Poly. Sci., 27, 3569 (1982)
- 2) 瀬口, 森田, 吉田: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-84-131 (1984)
- 3) 八木, 瀬口, 吉田: JAEEI-M 86-043 (1986)

Table 1 Formulation of Ethylene Propylene Terpolymer  
(EPDM) Samples for Experiments

Component	EPDM Composition (phr)					
	10	1H	1C	10SI	10AT	1CAT
EPDM	100	100	100	100	100	100
Carbon Black	50	50	50	50	50	50
Process Oil	20	20	20	20	20	20
Activator	10	10	10	10	10	10
Antioxidant	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Con-BACN*1	0	0	40	0	0	40
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	12	0	0	12
Lead Foil (150 μm)	0	0	0	1000	0	0
Lead Powder( 20 μm)	0	0	0	0	1000	1000
Valcanizing Agent	6	4	6	6	6	6
Total Weight	188.5	186.5	240.5	1188.5	1188.5	1240.5
Specific gravity	1.065	1.057	1.21	4.48	4.48	4.32
Pb Wt%	0	0	0	84.1	84.1	80.6

\*1: Condensed Bromoacenaphthylene as Radiation Resistant-  
Flame Retardant <sup>1)</sup>



Table 2 Formulation of Chlorinated Polyethylene (CM)  
Samples for Experiments

Component	CM Composition (phr)	
	5800	5810
CM	100	100
Fillers	50	50
Plasticizer	30	30
Stabilizer	5	5
Lubricant	3	3
Flame Retardant *2	40	40
Lead Foil (150 $\mu$ m)	0	1000
Total Weight	228	1228
Specific gravity	1.33	4.73
Pb Wt%	0	81.2

\*2: Chlorinated Compound

Table 3 Characteristic of Lead Powder and Lead Foil

	Powder	Foil
Average Diameter( $\mu\text{m}$ )	20	150
Apparent Density( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4.5~5.0	2.0~2.5
Shape	sphere	foil
Manufacturing Process	atomizer	special crusher

Table 4 Mechanical Properties of EPDM Samples

Sample	10	1H	1C	10S1	10AT	1CAT
Elongation (%)	250	460	470	280	350	520
Tensile Strength(MPa)	9.0	8.9	10.8	2.6	4.0	4.0
Hardness (JIS A)	61	57	65	83	78	78

Table 5 Mechanical Properties of CM Samples

Sample	5800	5810
Elongation (%)	330	160
Tensile Strength (MPa)	6.1	4.6
Hardness (JIS A)	52	73

Table 6 G Values of Oxygen Consumption by Radiation  
Oxidation of EPDM Samples at R.T.

DOSE	G(O <sub>2</sub> ) of EPDM Sample					
	10		10AT		1CAT	
	(Total Amount* <sup>3</sup> )	(Organic Component* <sup>4</sup> )	(Total Amount)	(Organic Component)	(Total Amount)	(Organic Component)
0.23MGy	3.6	5.3	4.0	37.6	3.9	30.1
0.34MGy	6.5	9.6	5.2	48.7	4.3	41.7
0.49MGy	8.6	12.8	4.6	42.7	3.8	37.4

\*3: G Values calculated by Dose absorbed in Total weight of Sample.

\*4: G Values calculated by Dose absorbed in Organic Components of Sample.

Table 7 G Values of Evolved Hydrogen Gas by Radiation  
Oxidation of EPDM Samples at R.T.

DOSE	G(H <sub>2</sub> ) of EPDM Sample					
	10		10AT		1CAT	
	(Total Amount* <sup>3</sup> )	(Organic Component* <sup>4</sup> )	(Total Amount)	(Organic Component)	(Total Amount)	(Organic Component)
0.23MGy	1.3	1.9	0.6	5.2	0.3	2.5
0.34MGy	1.2	1.8	0.5	4.8	0.4	2.7
0.49MGy	1.2	1.7	0.5	5.0	0.4	2.7

Table 8 G Values of Evolved Methane Gas by Radiation  
Oxidation of EPDM Samples at R.T.

DOSE	G(CH <sub>4</sub> ) of EPDM Sample					
	10		10AT		1CAT	
	(Total Amount <sup>*3</sup> )	(Organic Component <sup>*4</sup> )	(Total Amount)	(Organic Component)	(Total Amount)	(Organic Component)
0.23MGy	0.019	0.027	-	-	-	-
0.34MGy	0.014	0.020	0.005	0.071	0.005	0.050
0.49MGy	0.009	0.013	0.004	0.038	0.005	0.046

Table 9 G Values of Evolved Carbon Monoxide Gas by Radiation  
Oxidation of EPDM Samples at R.T.

DOSE	G(CO) of EPDM Sample					
	10		10AT		1CAT	
	(Total Amount <sup>*3</sup> )	(Organic Component <sup>*4</sup> )	(Total Amount)	(Organic Component)	(Total Amount)	(Organic Component)
0.23MGy	0.027	0.040	0.019	0.180	0.019	0.190
0.34MGy	0.037	0.055	0.025	0.231	0.026	0.252
0.49MGy	0.050	0.073	0.038	0.465	0.022	0.213

Table 10 G Values of Evolved Carbon Dioxide Gas by Radiation  
Oxidation of EPDM Samples at R.T.

DOSE	G(CO <sub>2</sub> ) of EPDM Sample					
	10		10AT		1CAT	
	(Total Amount* <sup>3</sup> )	(Organic Component* <sup>4</sup> )	(Total Amount)	(Organic Component)	(Total Amount)	(Organic Component)
0.23MGy	0.230	0.347	0.009	0.083	0.153	1.485
0.34MGy	0.488	0.721	0.018	0.169	0.248	2.410
0.49MGy	0.633	0.935	0.009	0.086	0.215	2.087

Table 11 Thermal Degradation Rate of EPDM Sample (10AT)  
by Thermal Ageing after Irradiation at Different  
Conditions and Activation Energy

Ageing Temperature °C (1/T)	Degradation Rate (1/Day)* <sup>5</sup>		
	Unirradiated	0.05MGy in Vacuum	0.1MGy in Vacuum
140 (0.002421)	0.17	0.17	0.15
150 (0.002364)	0.36	0.37	0.35
160 (0.002309)	0.68	0.68	0.65
Activation Energy(kcal/mol)	24.6	24.6	26.0

\*5: Elongation at 100% / Ageing Period.

Table 12 Thermal Degradation Rate of EPDM Sample (10AT)  
by Thermal Ageing after Irradiation at Different  
Conditions and Activation Energy

Ageing Temperature °C (1/T)	Degradation Rate (1/Day) * <sup>5</sup>		
	Unirradiated	0.05MGy in Oxygen 0.5MPa	0.1MGy in Oxygen 0.5MPa
140 (0.002421)	0.17	0.22	0.28
150 (0.002364)	0.36	0.45	0.50
160 (0.002309)	0.68	0.88	0.90
Activation energy(kcal/mol)	24.6	24.6	20.7

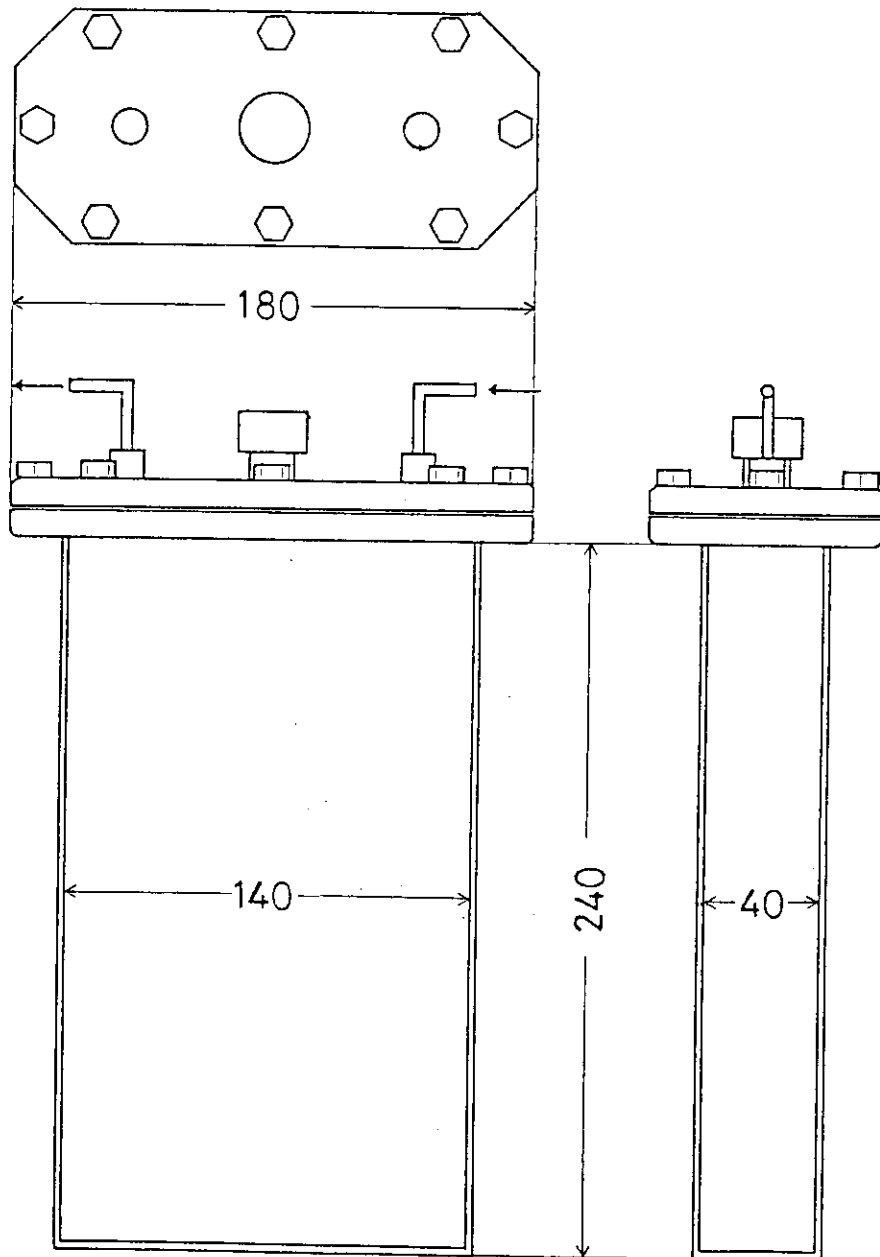


Fig. 1 Irradiation vessel

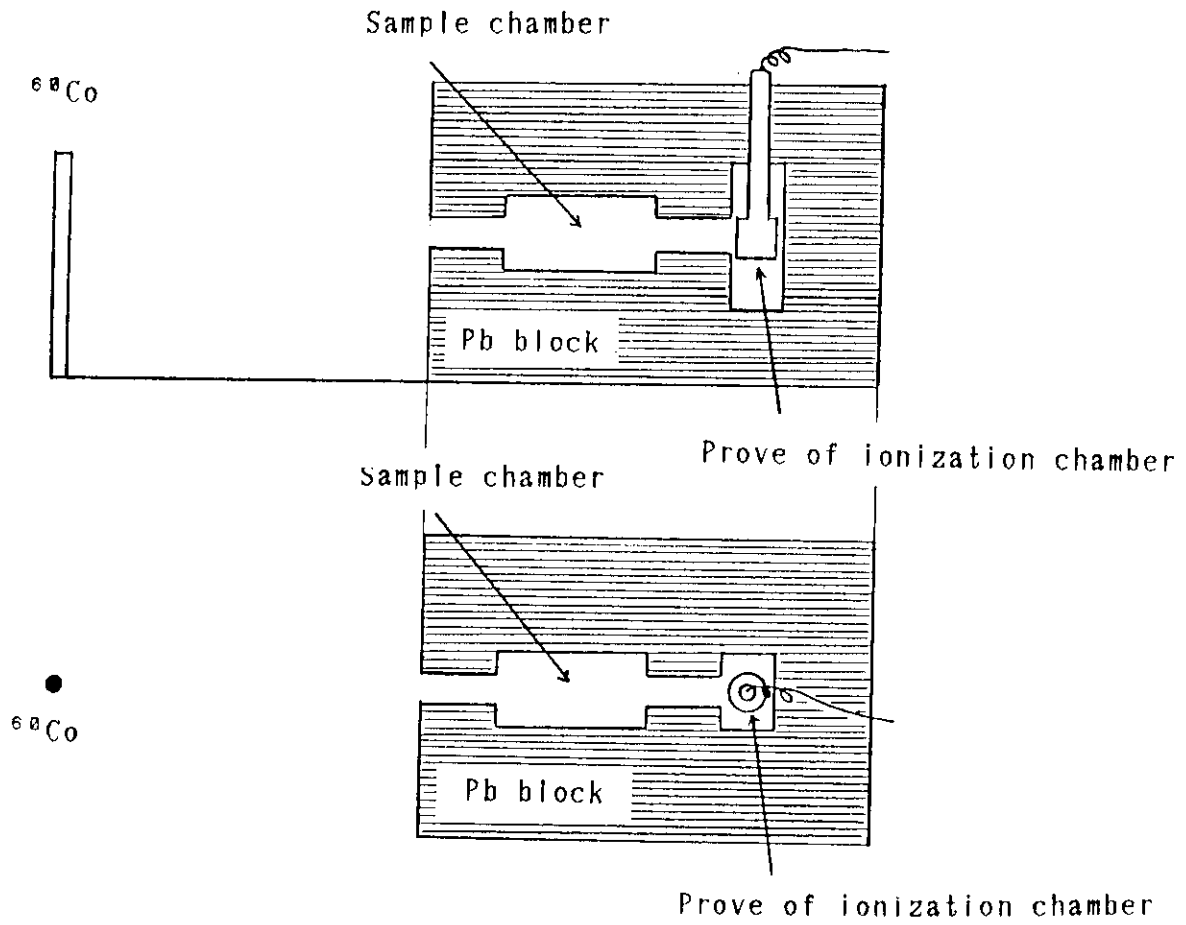


Fig. 2 Apparatus for measurement of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray shielding of rubber containing lead



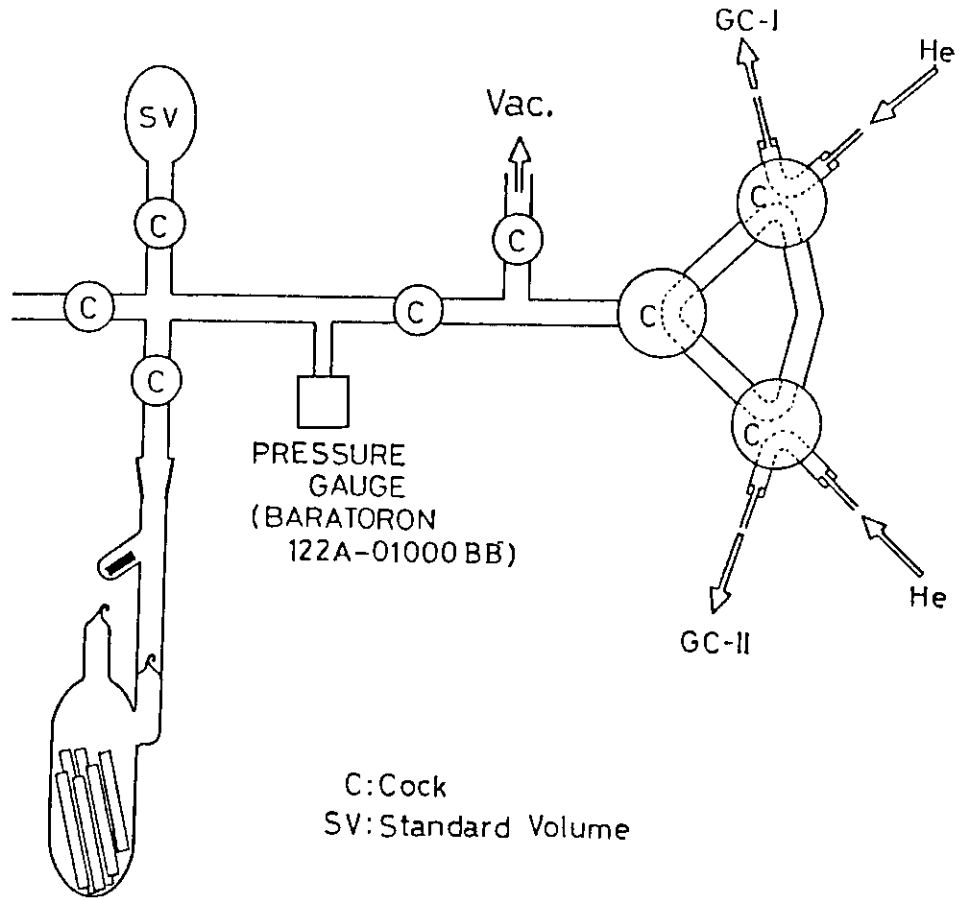


Fig. 3 Apparatus for gas evolution and oxygen consumption measurement

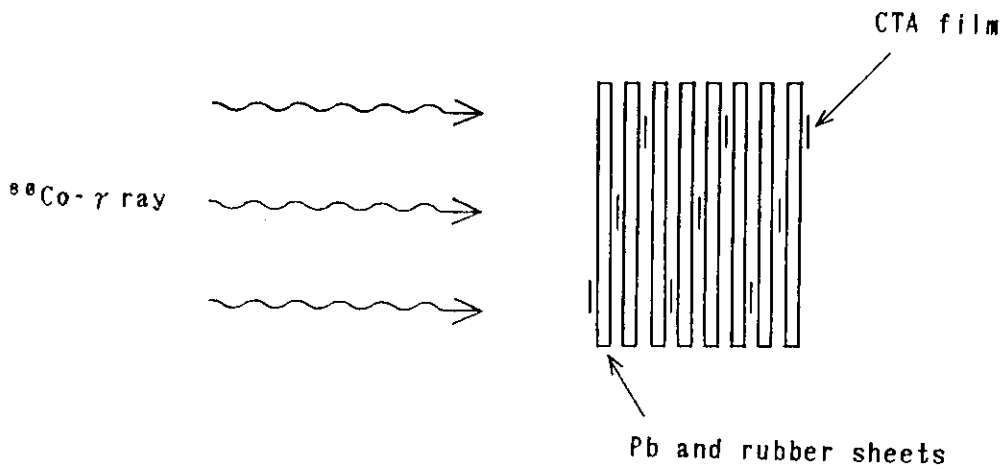


Fig. 4 Dosimetry of absorption dose on rubber containing lead using CTA film dosimeter

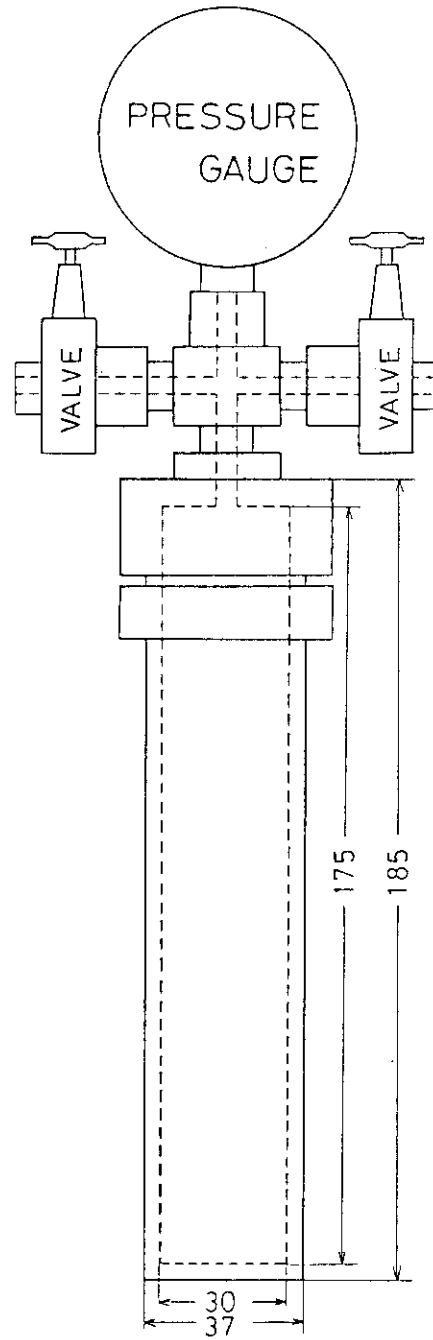


Fig. 5 Pressure vessel for measurement of oxygen diffusion coefficient

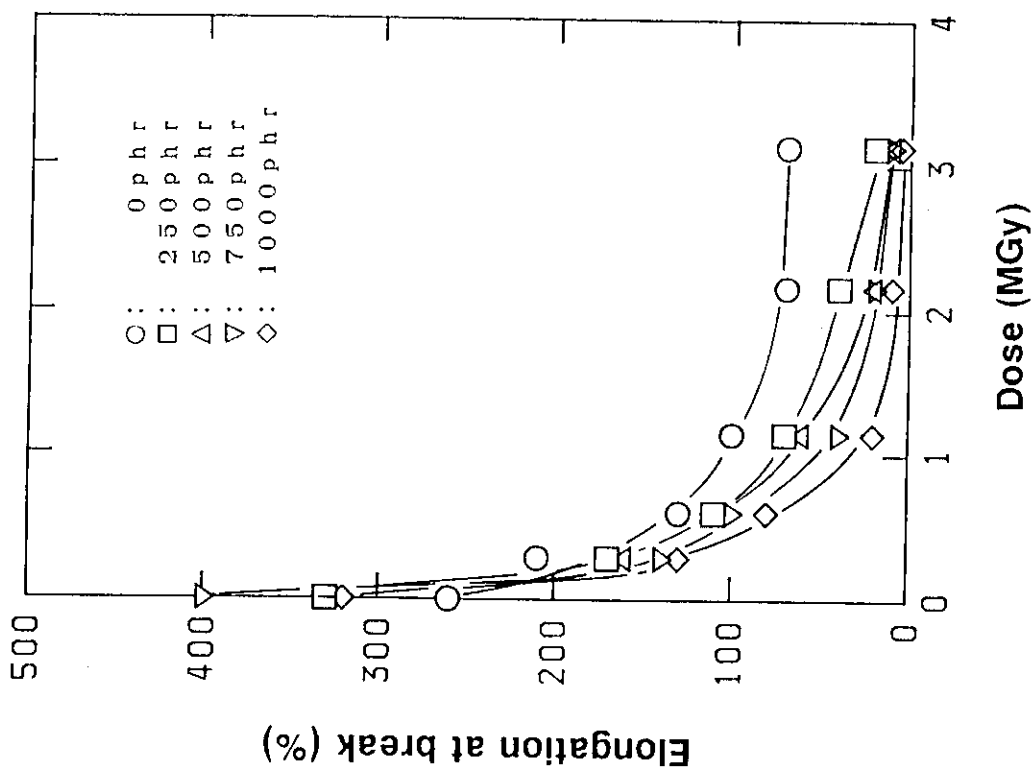


Fig. 6 Elongation at break of EPDM (Lead unmixed, lead mixed to 250phr, 500phr, 750phr, 1000phr) against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 6kGy/h in air

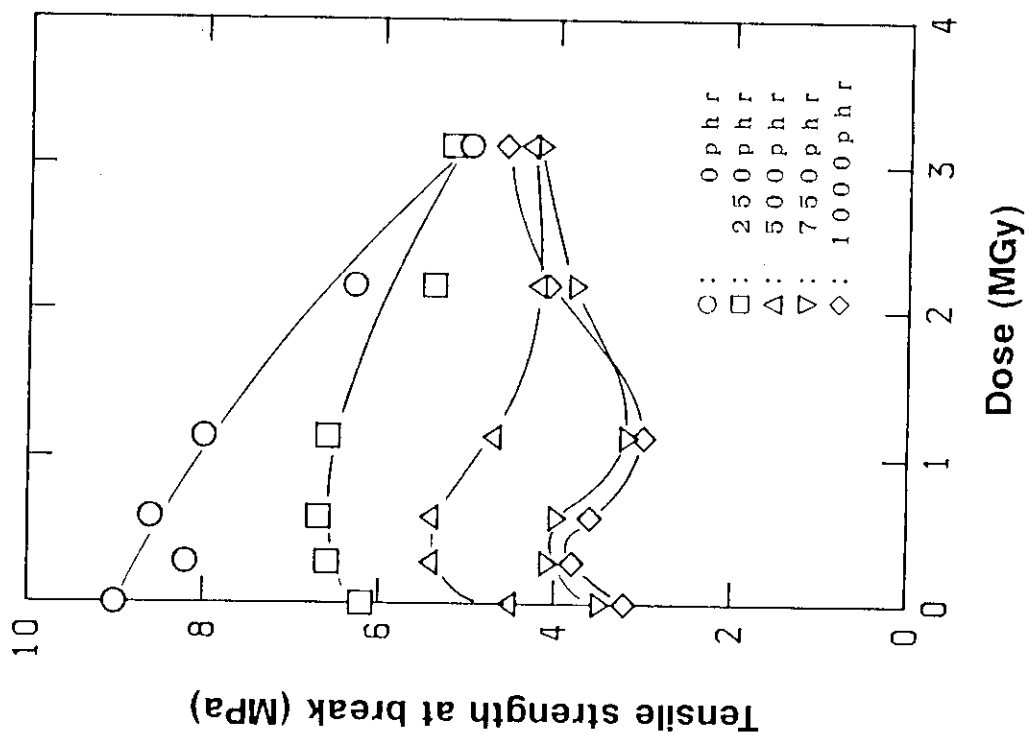


Fig. 7 Tensile strength of EPDM (Lead unmixed, lead mixed to 250phr, 500phr, 750phr, 1000phr) against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 6kGy/h in air

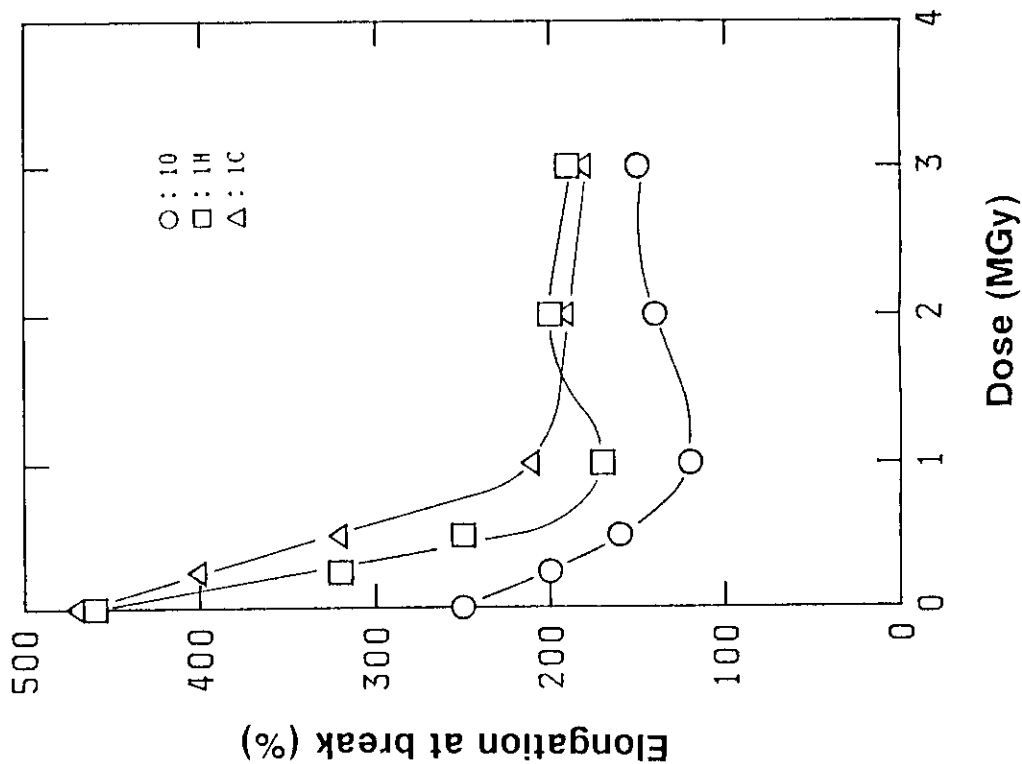


Fig. 9 Elongation at break of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

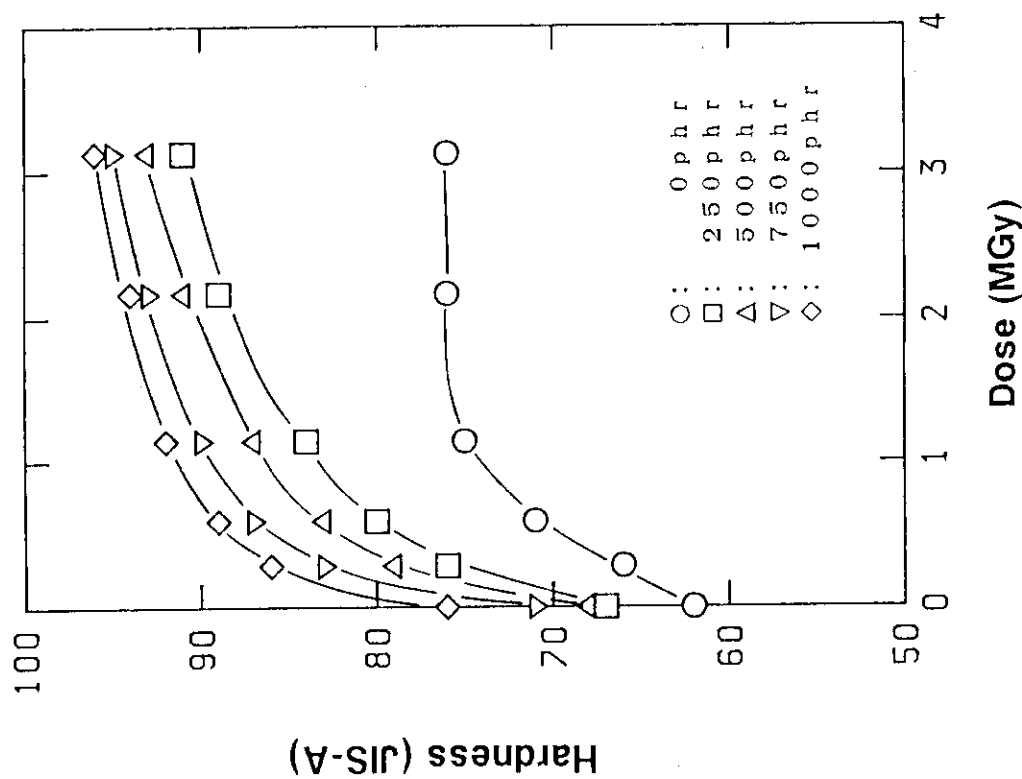


Fig. 8 Hardness of EPDM (lead unmixed, lead mixed to 250phr, 500phr, 750phr 1000phr) against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 6kGy/h in air

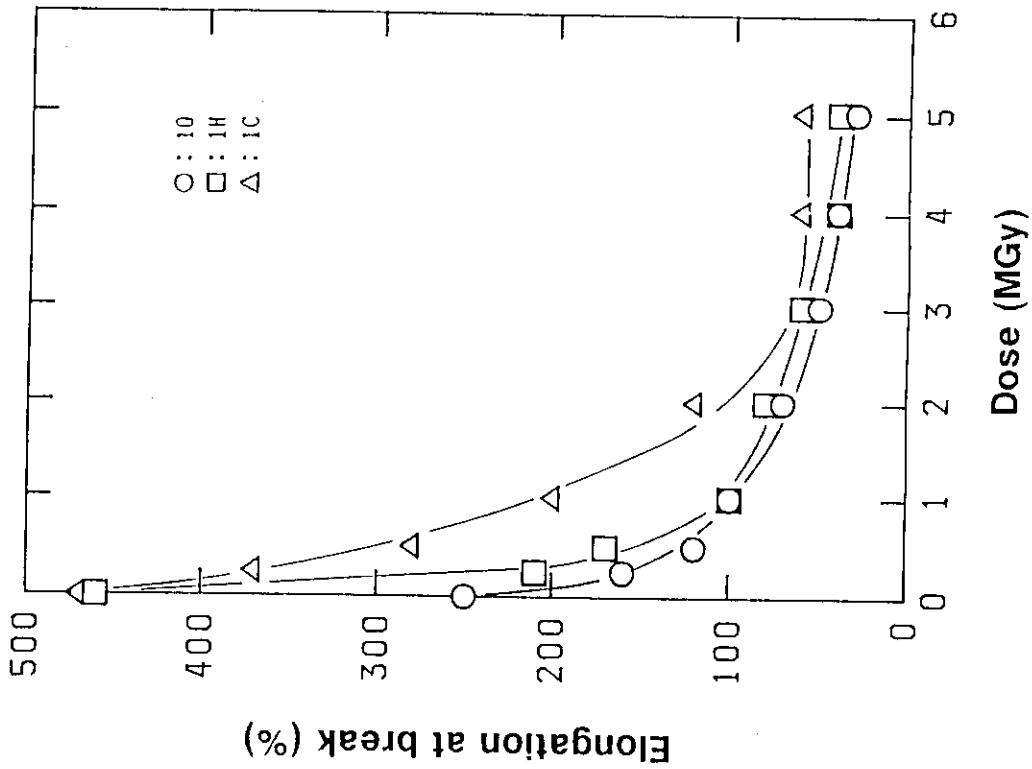


Fig.10 Elongation at break of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum

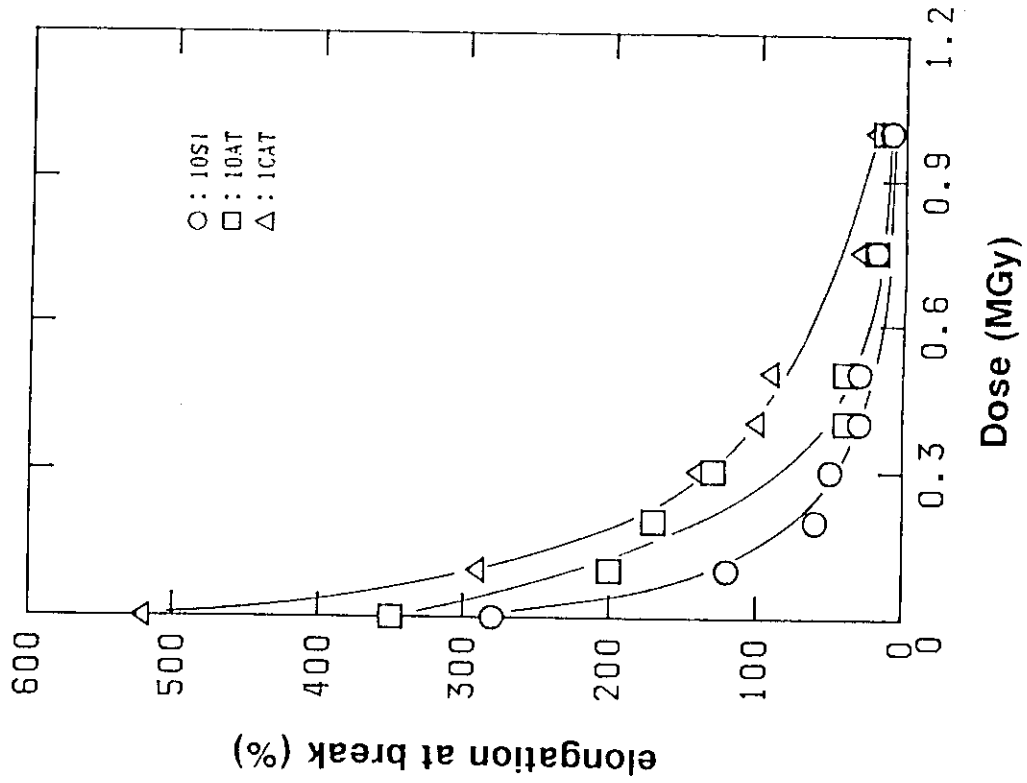


Fig. 11 Elongation at break of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

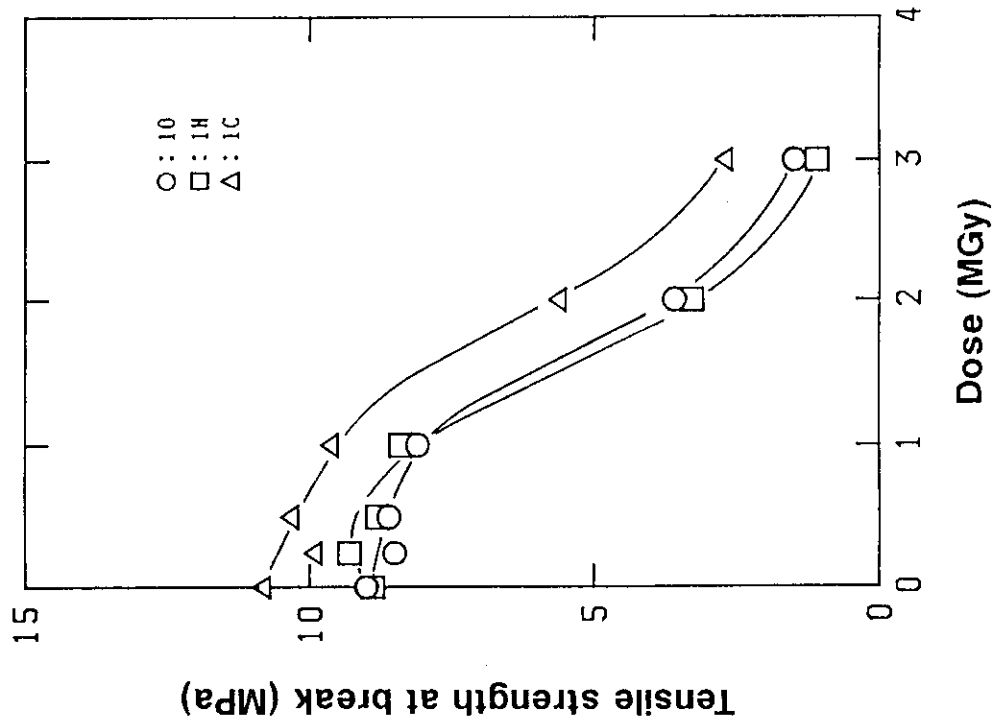


Fig. 13 Tensile strength of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

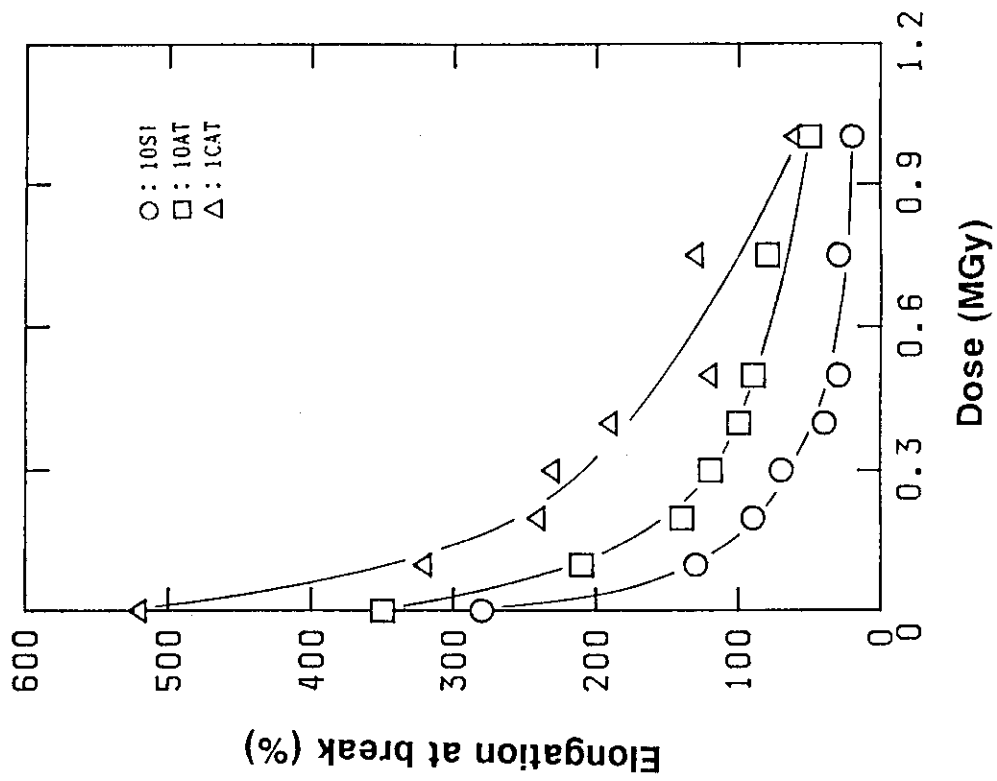


Fig. 12 Elongation at break of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum

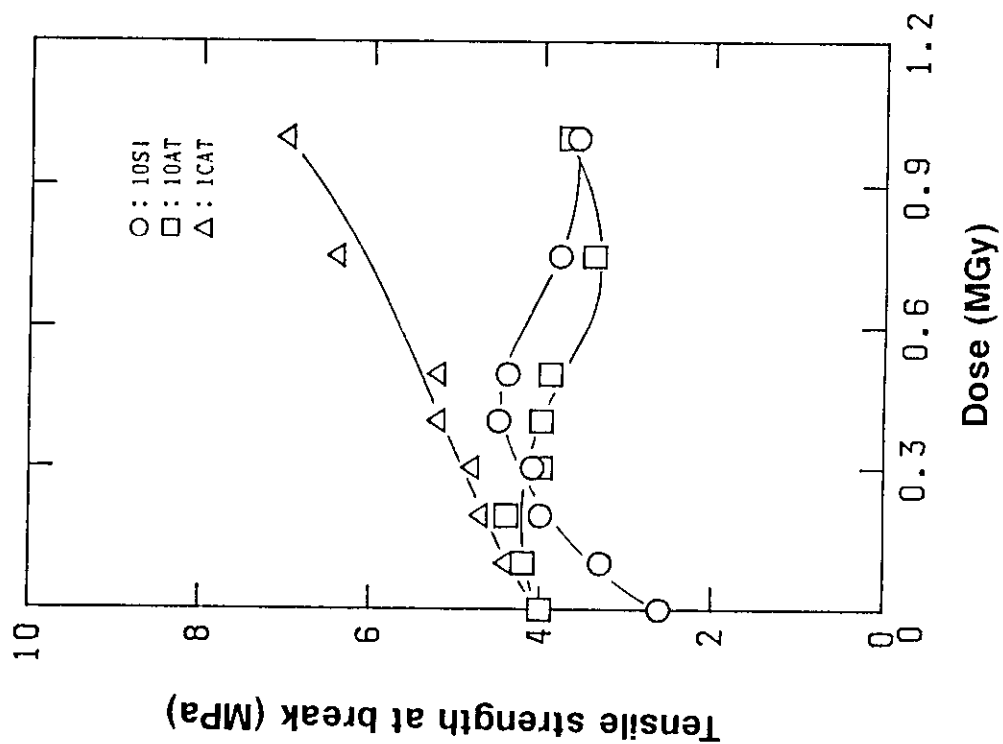


Fig. 15 Tensile strength of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

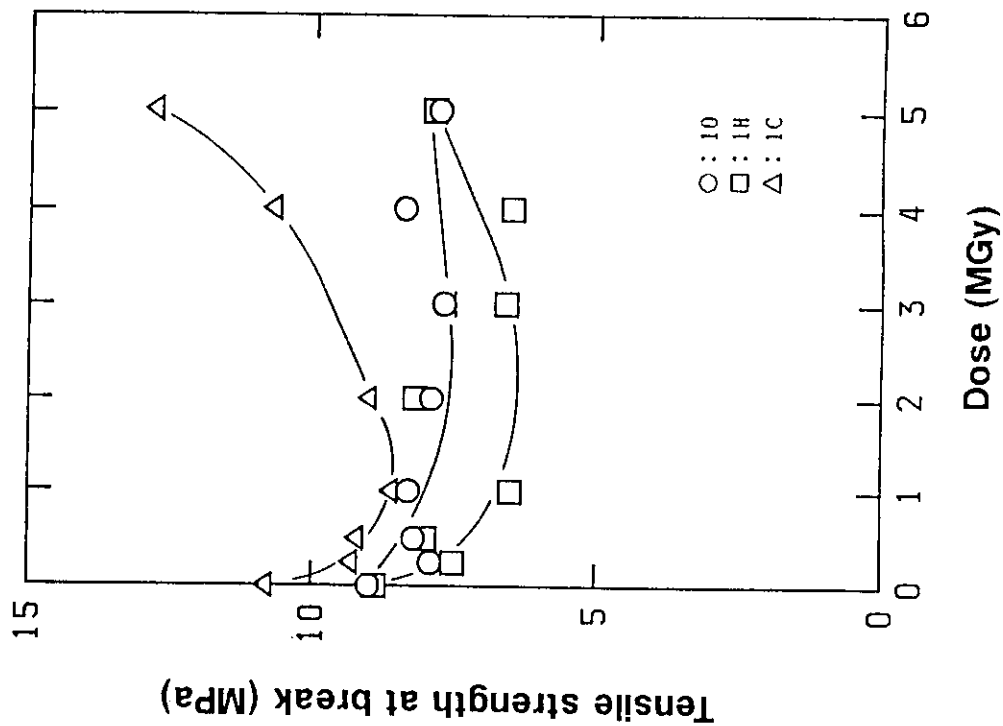


Fig. 14 Tensile strength of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum

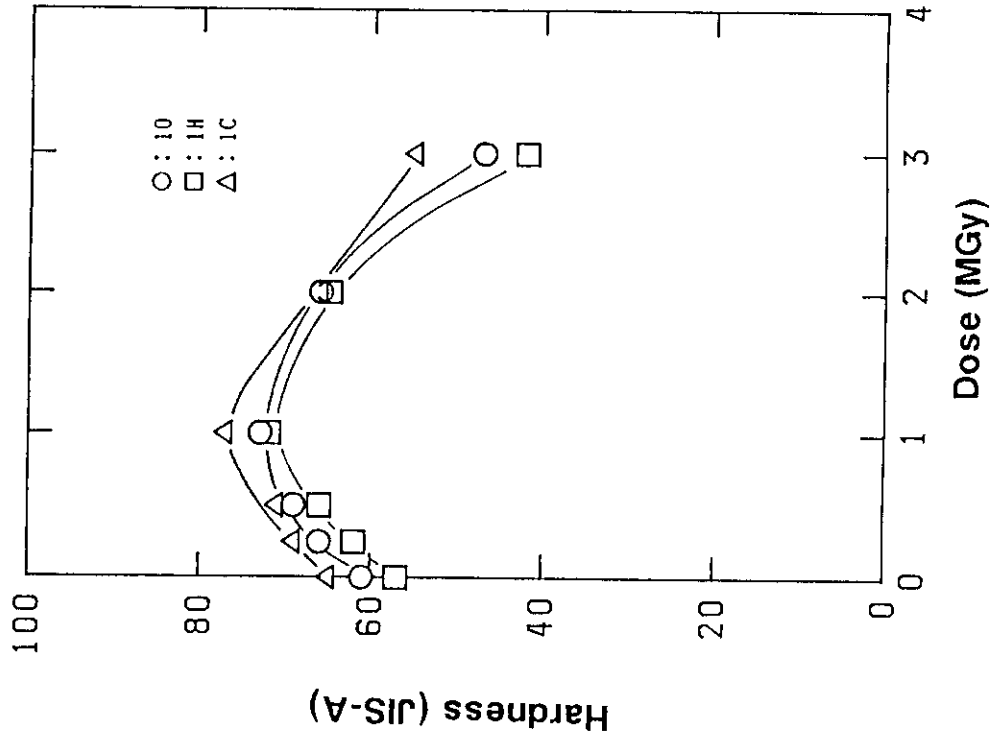


Fig. 17 Hardness of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

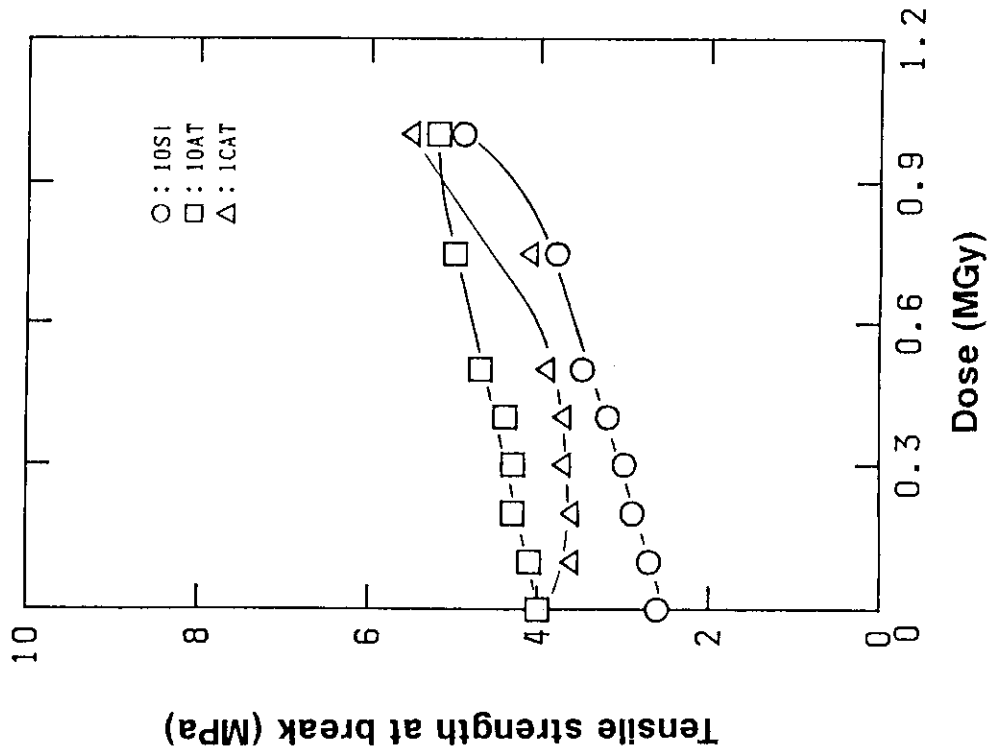


Fig. 16 Tensile strength of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum



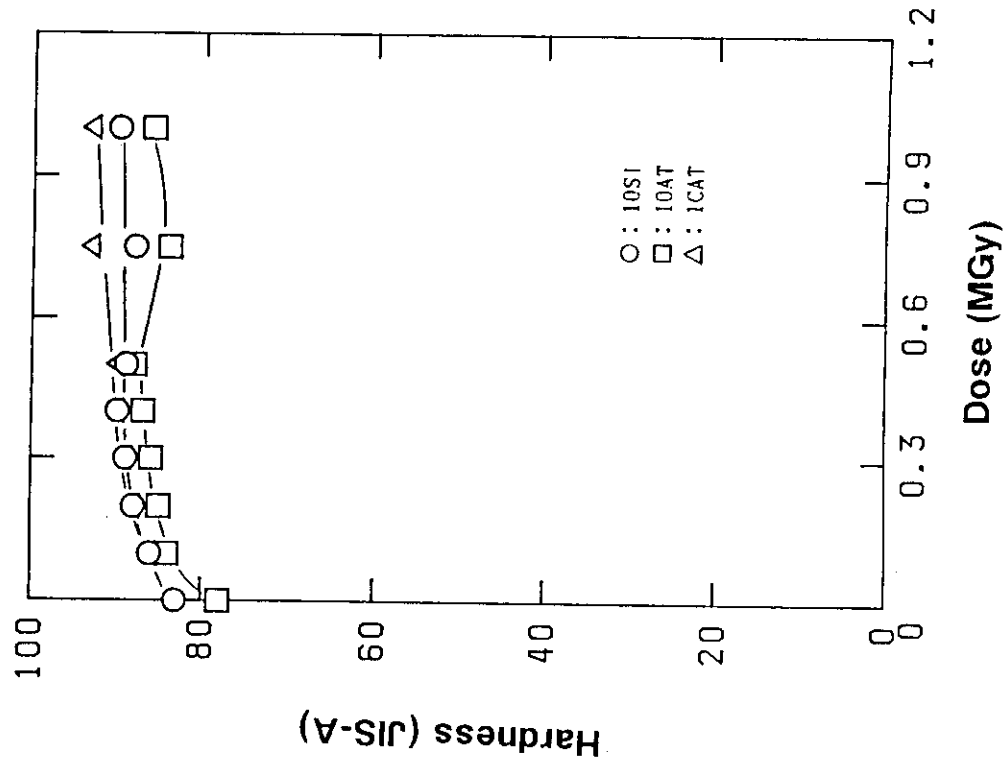


Fig. 19 Hardness of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

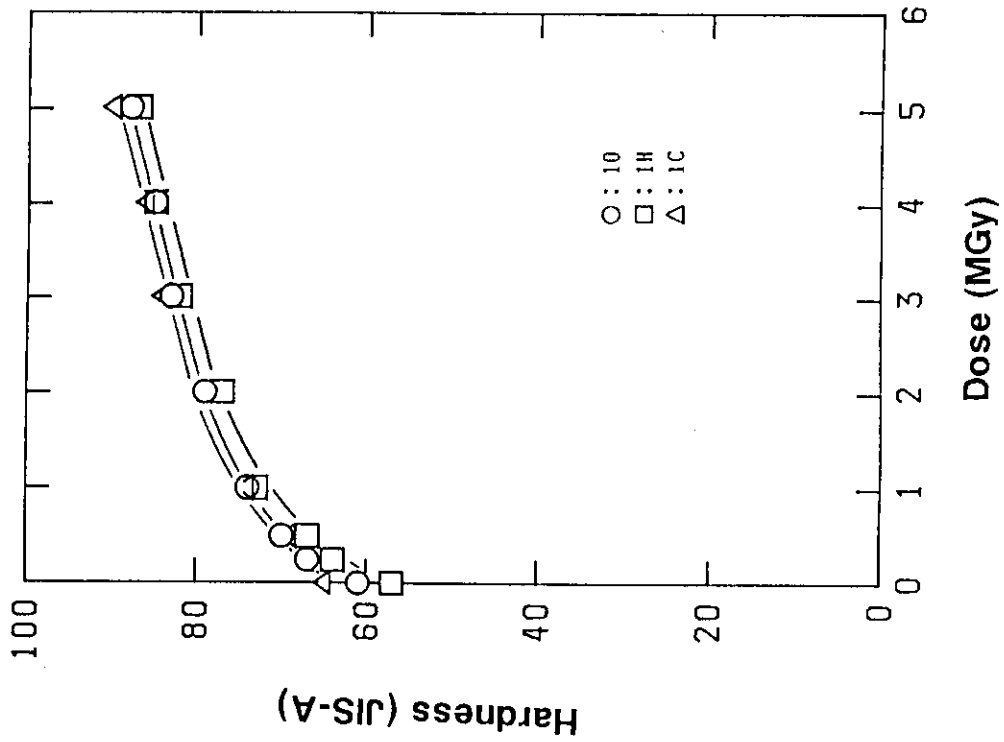


Fig. 18 Hardness of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum

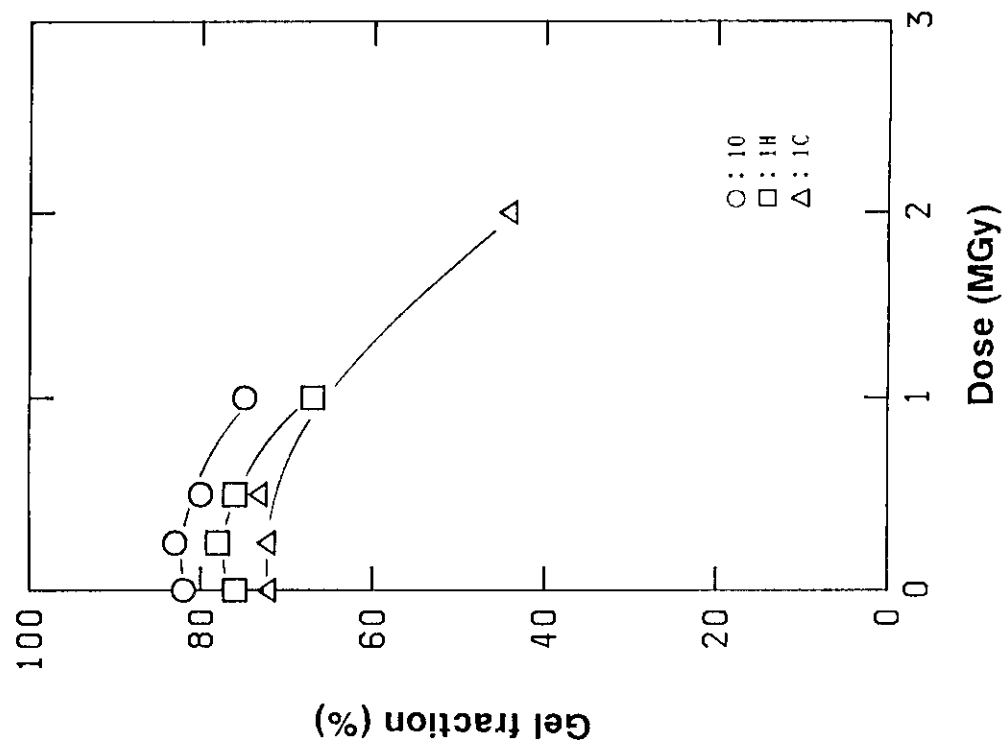


Fig. 21 Gel fraction of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

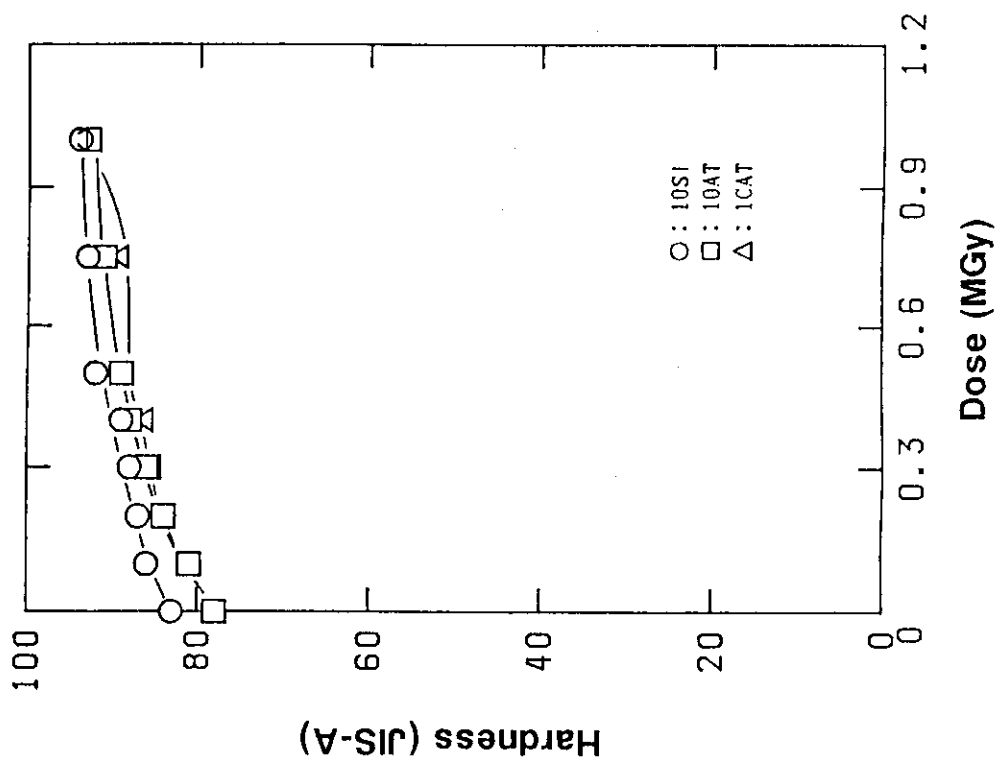


Fig. 20 Hardness of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum

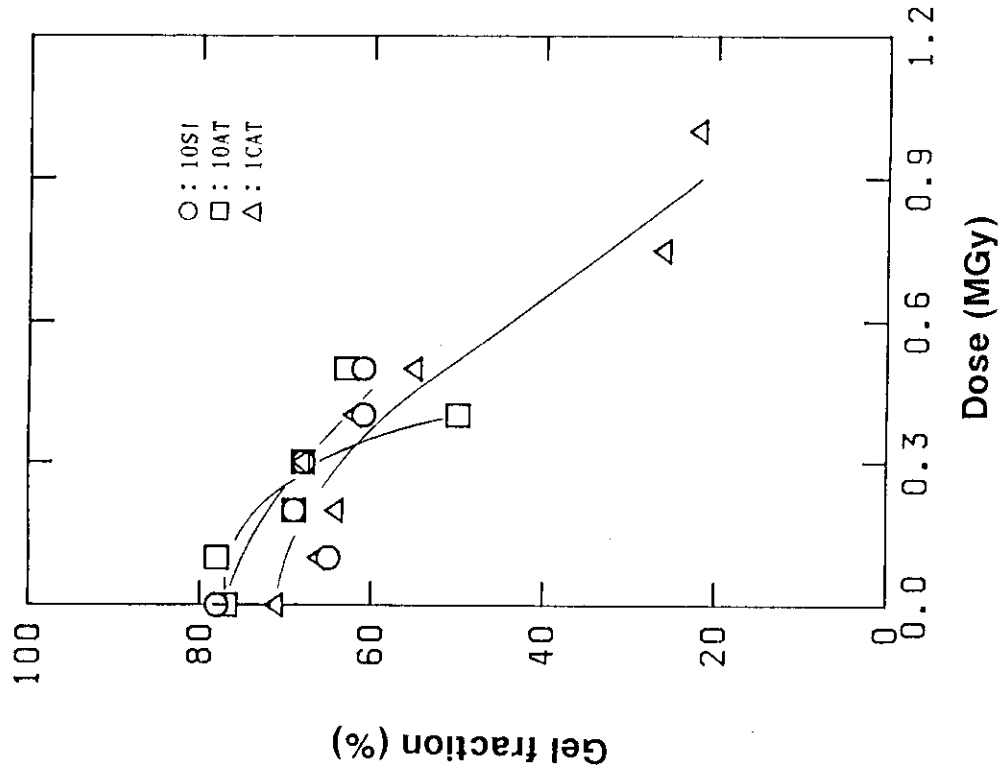


Fig. 23 Gel fraction of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

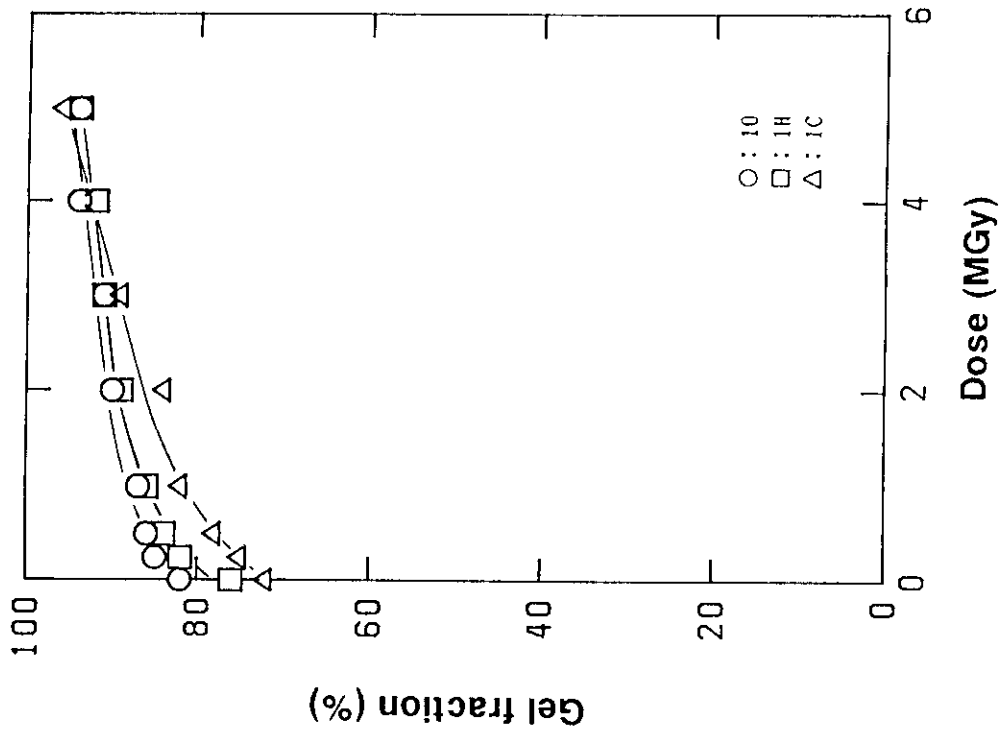


Fig. 22 Gel fraction of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum

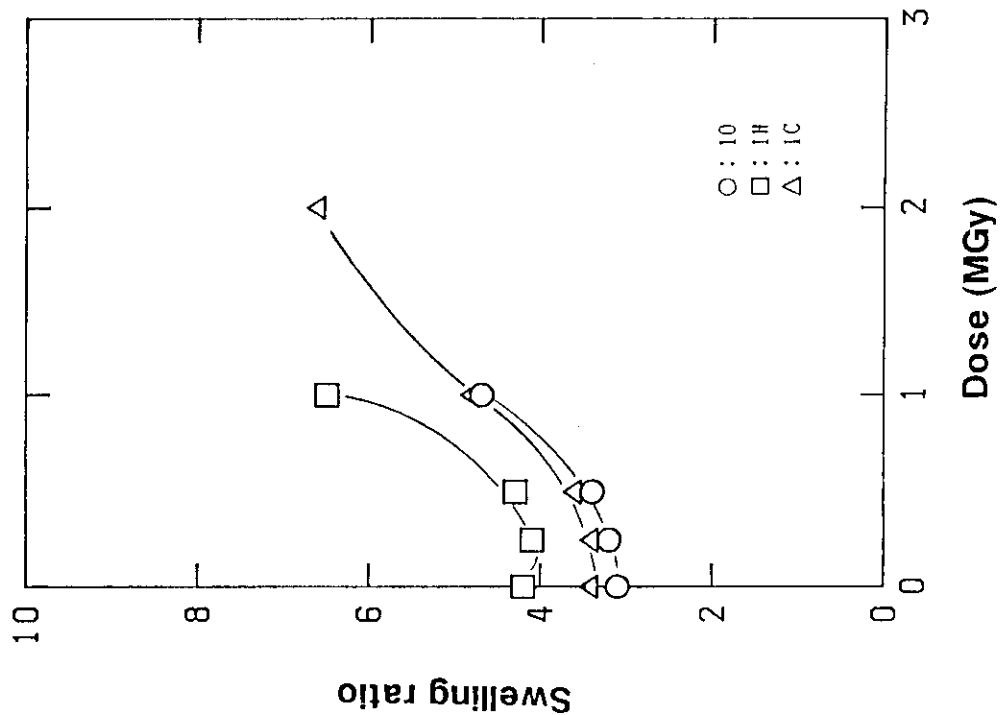


Fig. 25 Swelling ratio of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MP

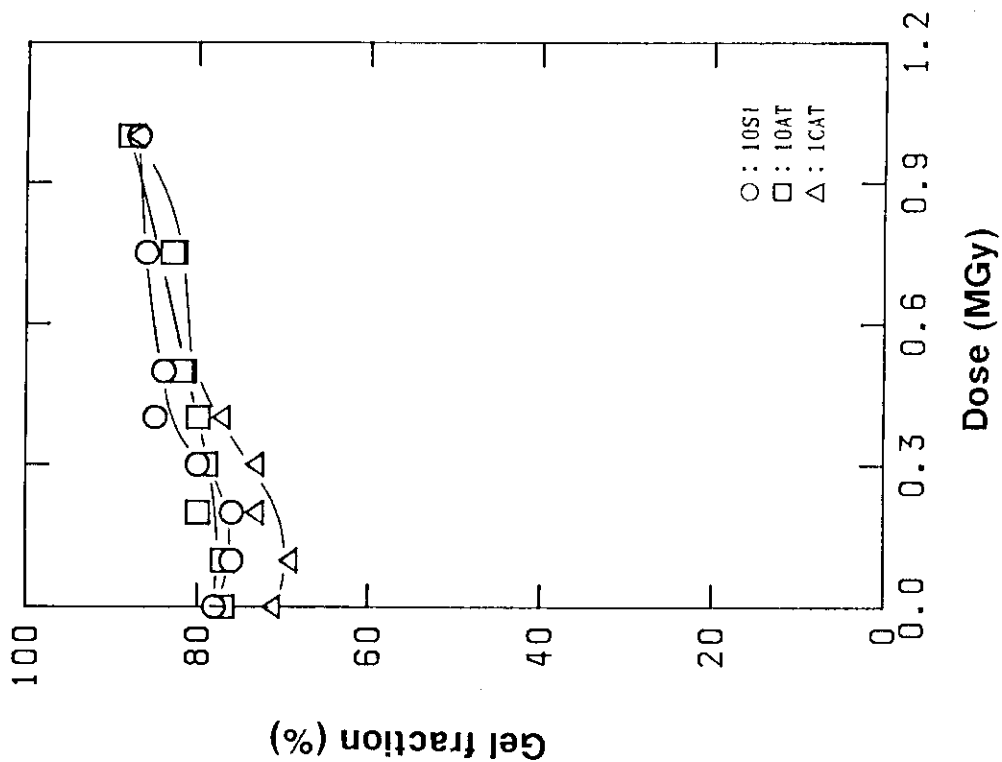


Fig. 24 Gel fraction of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4 kGy/h under vacuum

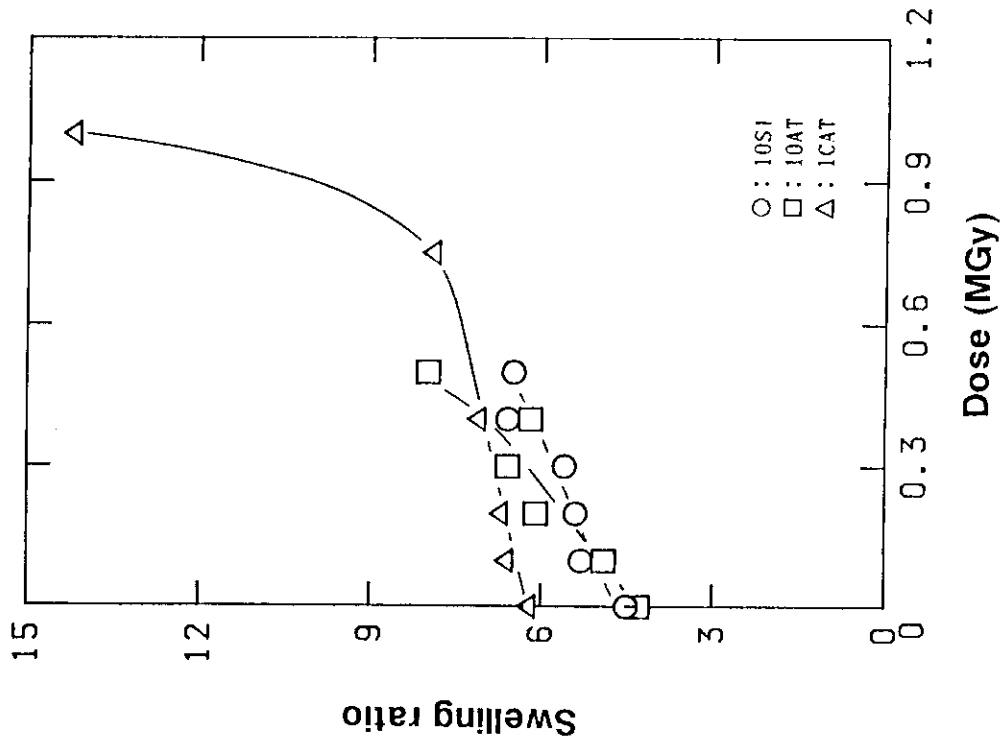


Fig. 27 Swelling ratio of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPy

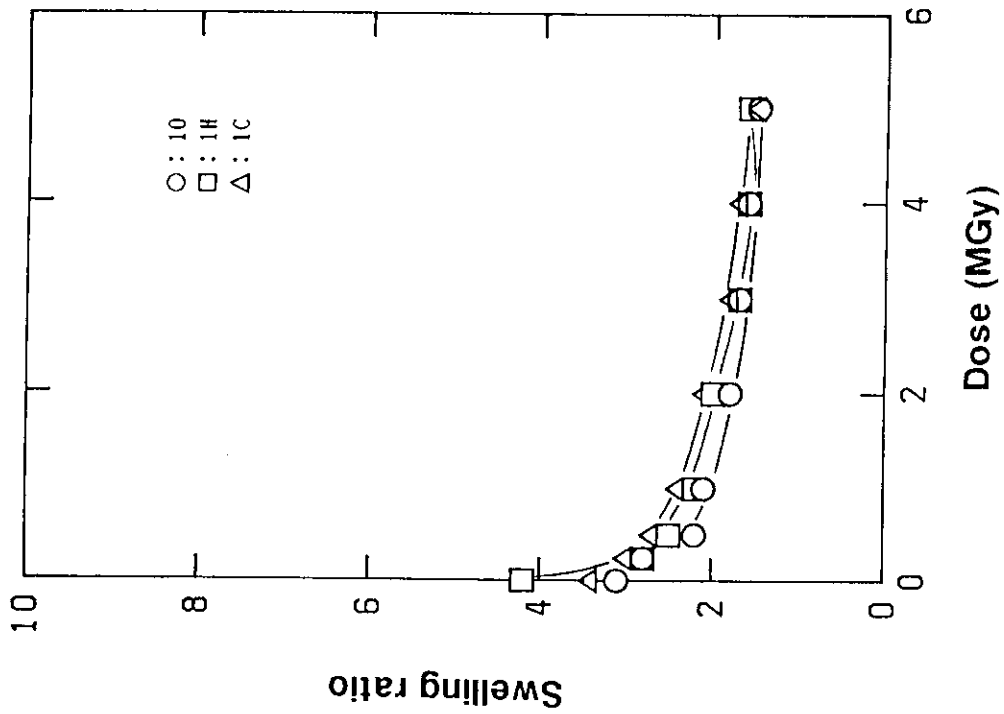


Fig. 26 Swelling ratio of EPDM-10, 1H and 1C against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum

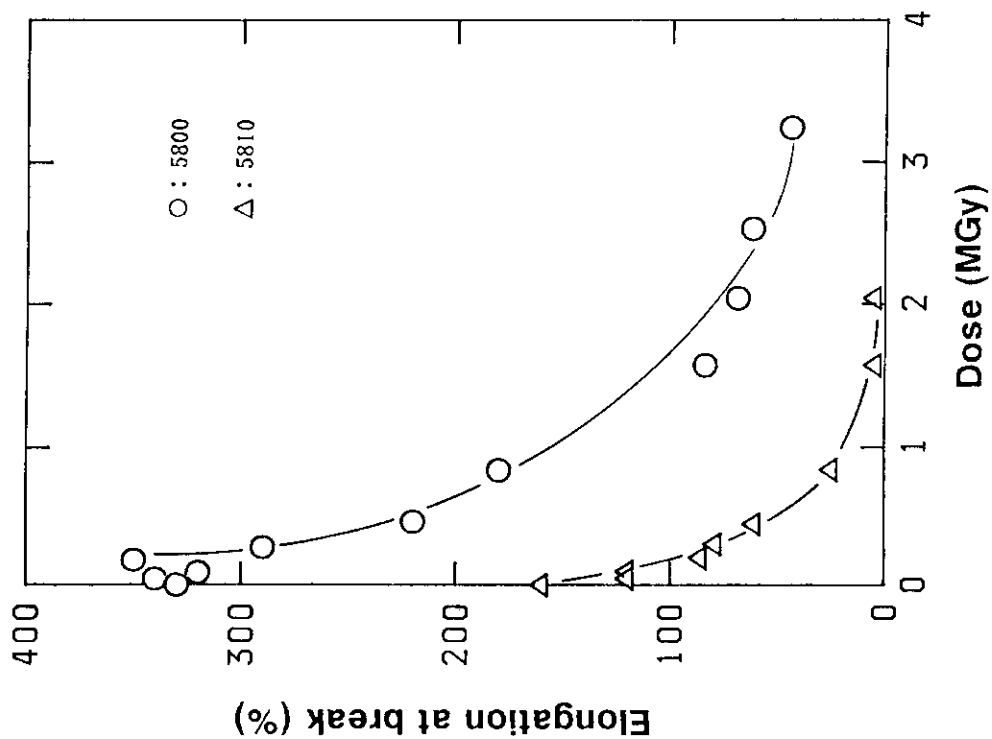


Fig. 29 Elongation at break of CM-5800 and 5810 against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 10kGy/h in air

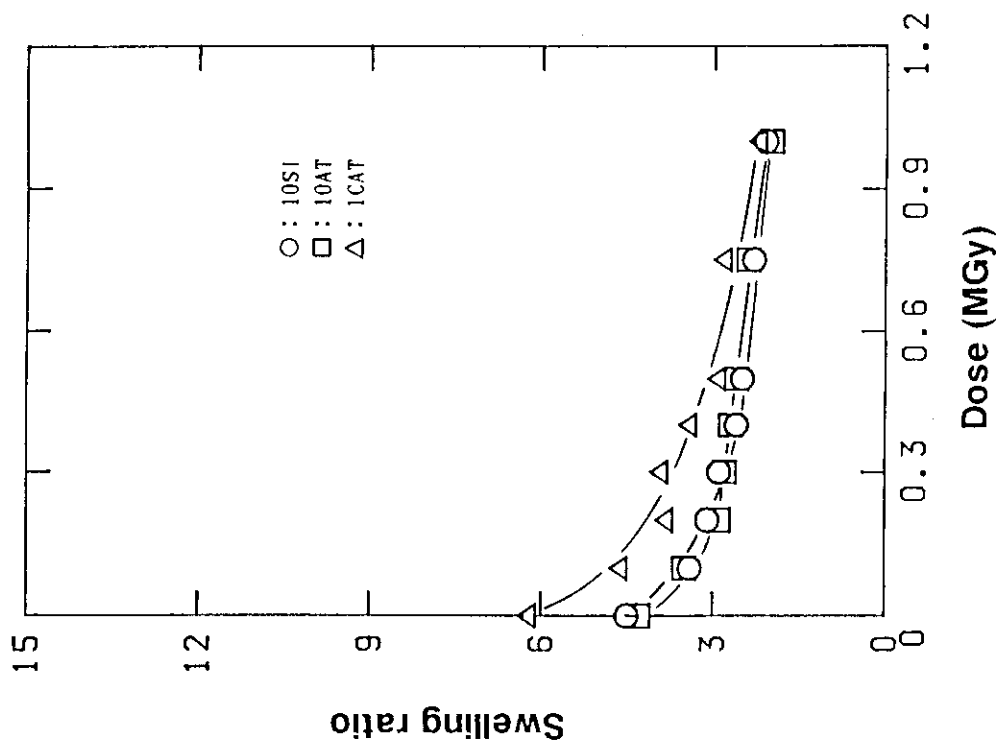


Fig. 28 Swelling ratio of EPDM-10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h under vacuum

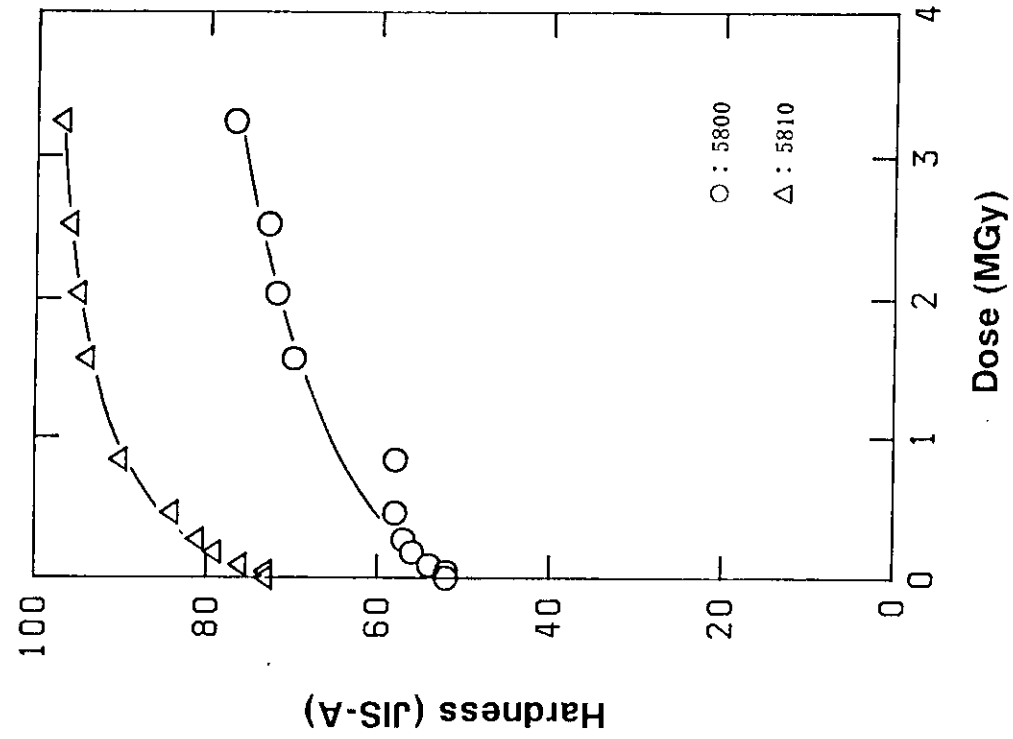


Fig. 31 Hardness of CM-5800 and 5810 against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 10kGy/h in air

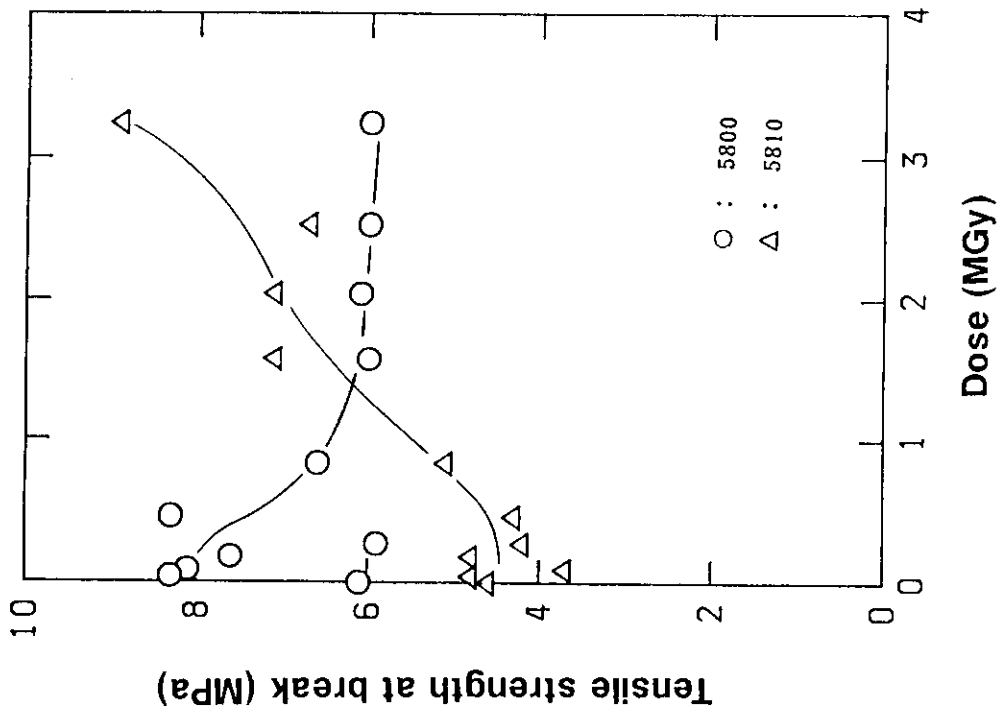


Fig. 30 Tensile strength of CM-5800 and 5810 against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 10kGy/h in air

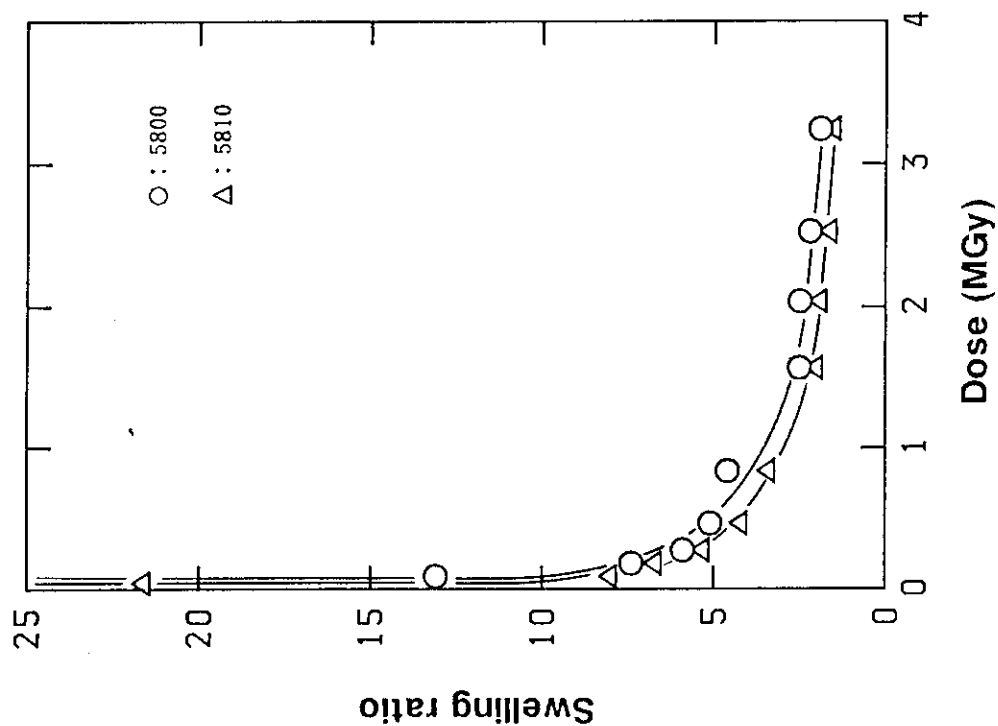


Fig. 33 Swelling ratio of CM-5800 and 5810 against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 10kGy/h in air

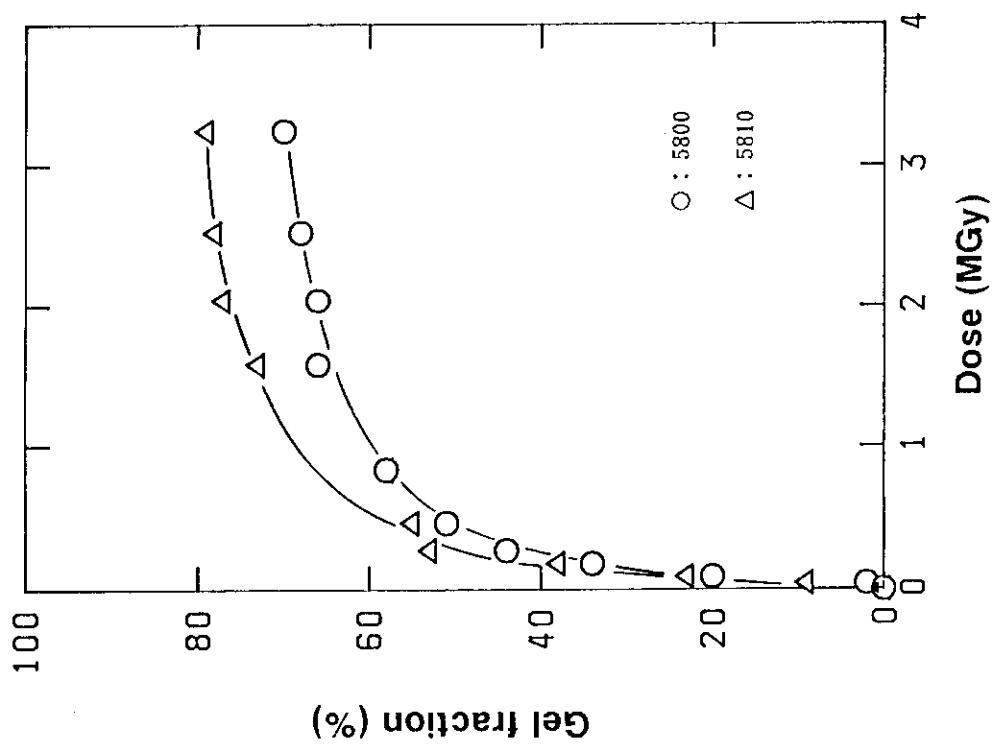


Fig. 32 Gel fraction of CM-5800 and 5810 against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 10kGy/h in air



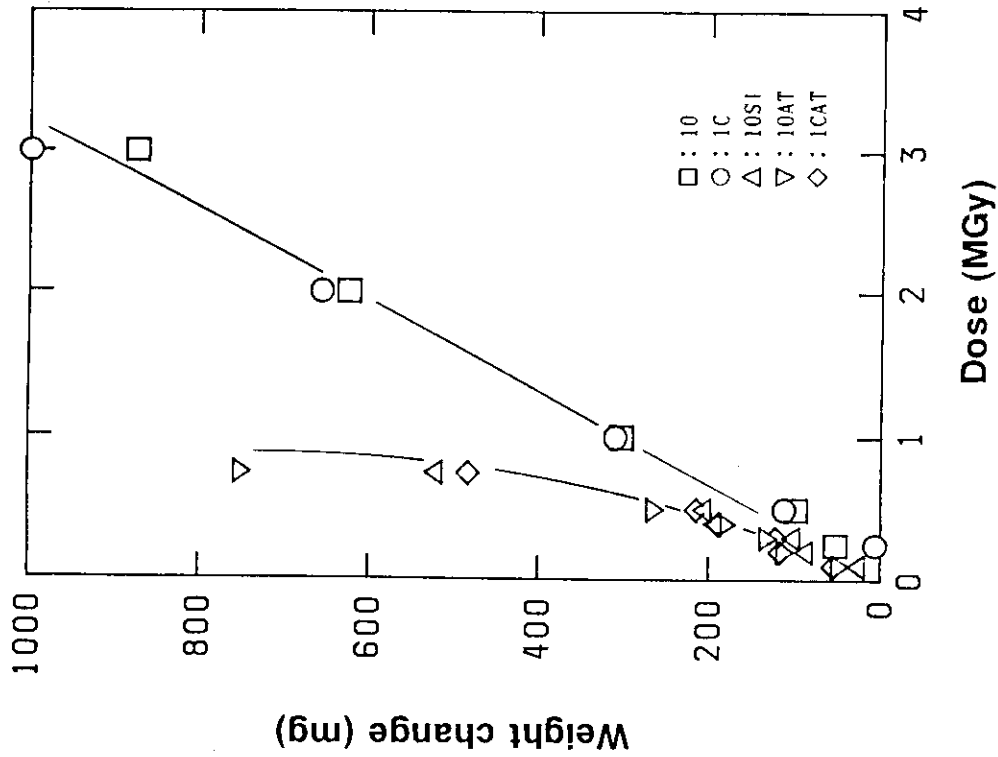


Fig. 34 Weight change of EPDM-10, IC, 10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

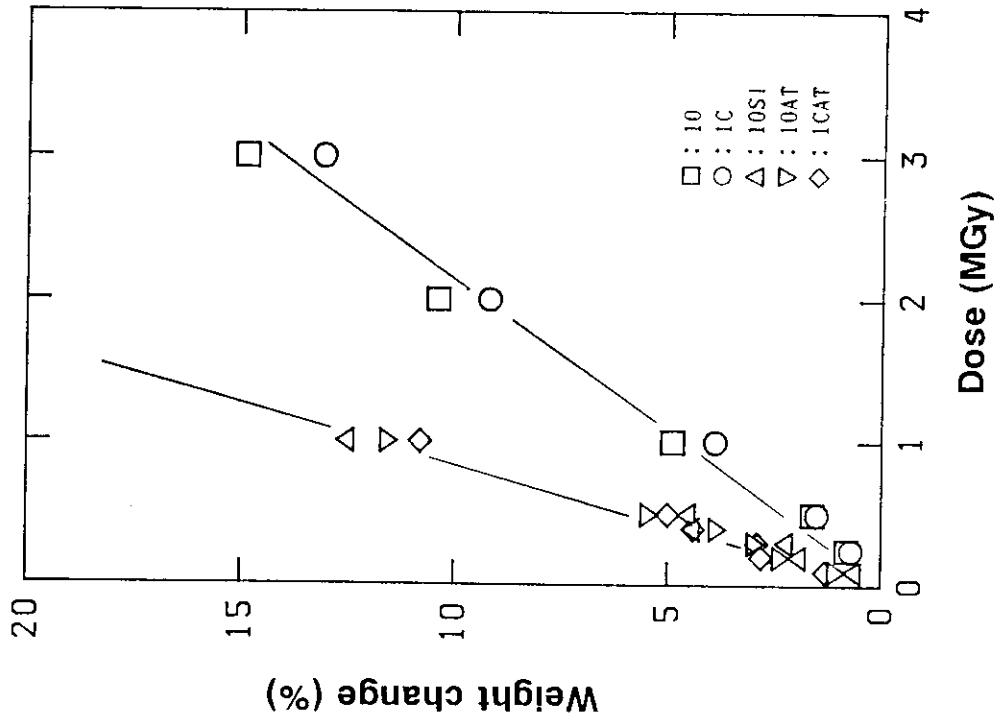


Fig. 35 Weight change ratio of polymer and organic additive component in EPDM-10, 10S1, 10AT and 1CAT against dose by  $\gamma$ -ray irradiation at 5.4kGy/h in oxygen of 0.5MPa

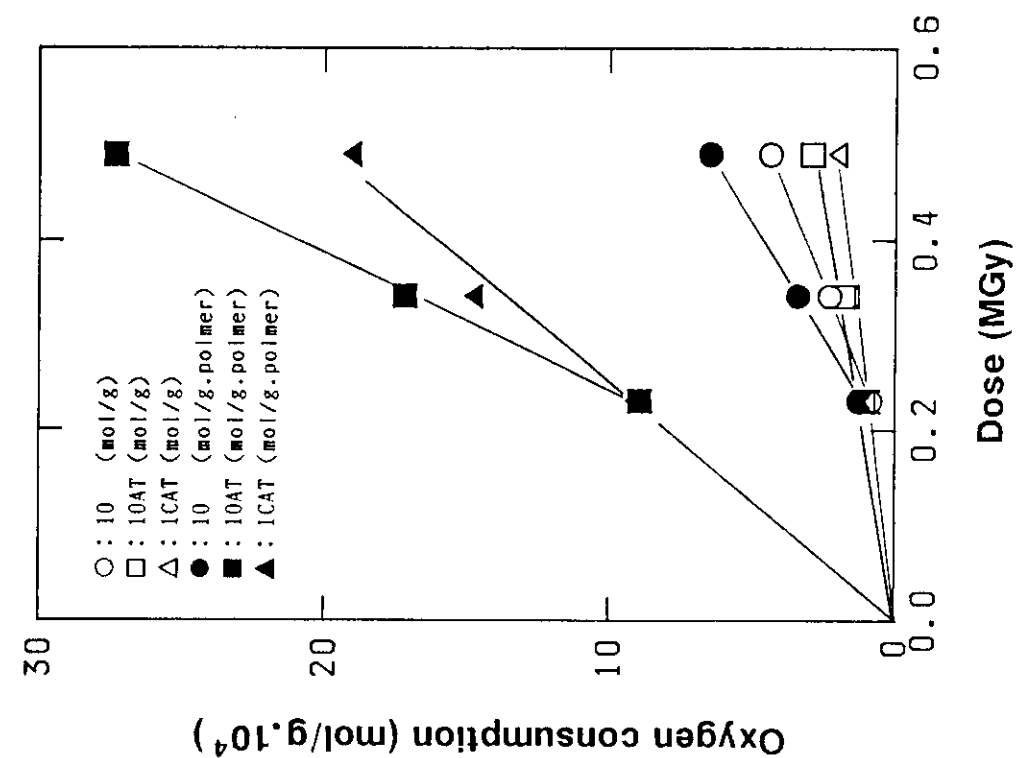


Fig. 37 Oxygen consumption against dose for EPDM-10, 10AT and 1CAT by  $\gamma$ -ray irradiation at 2.3kGy/h in oxygen of 700 torr

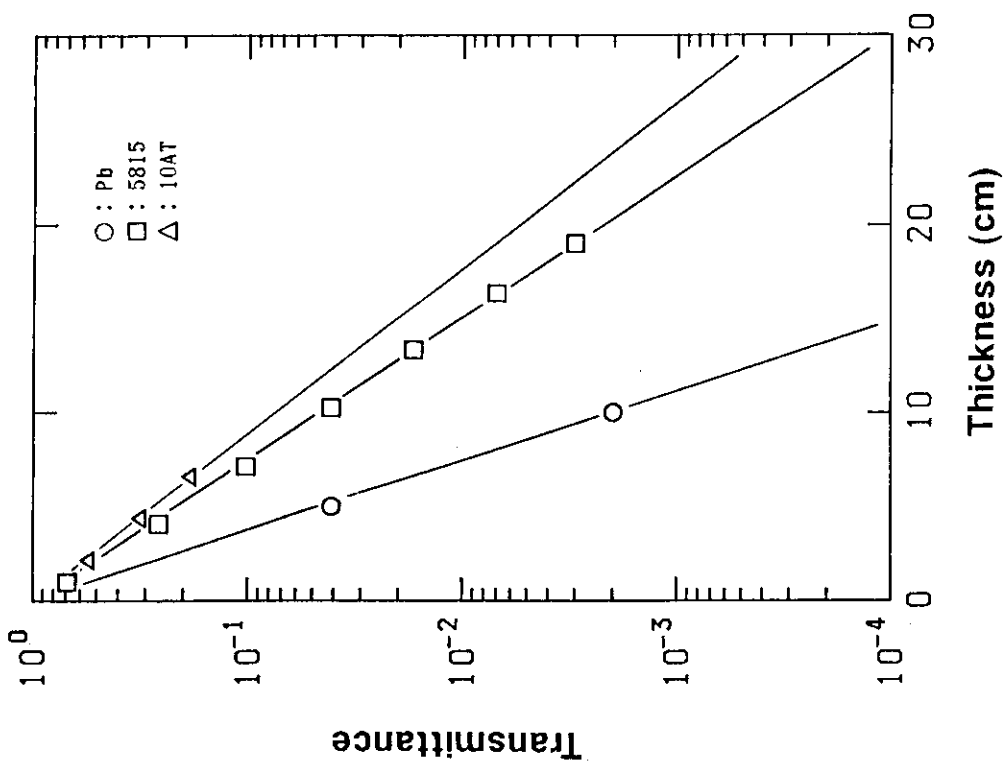


Fig. 36 Transmittance of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray for EPDM-10AT, CM-5815 and Pb block against thickness

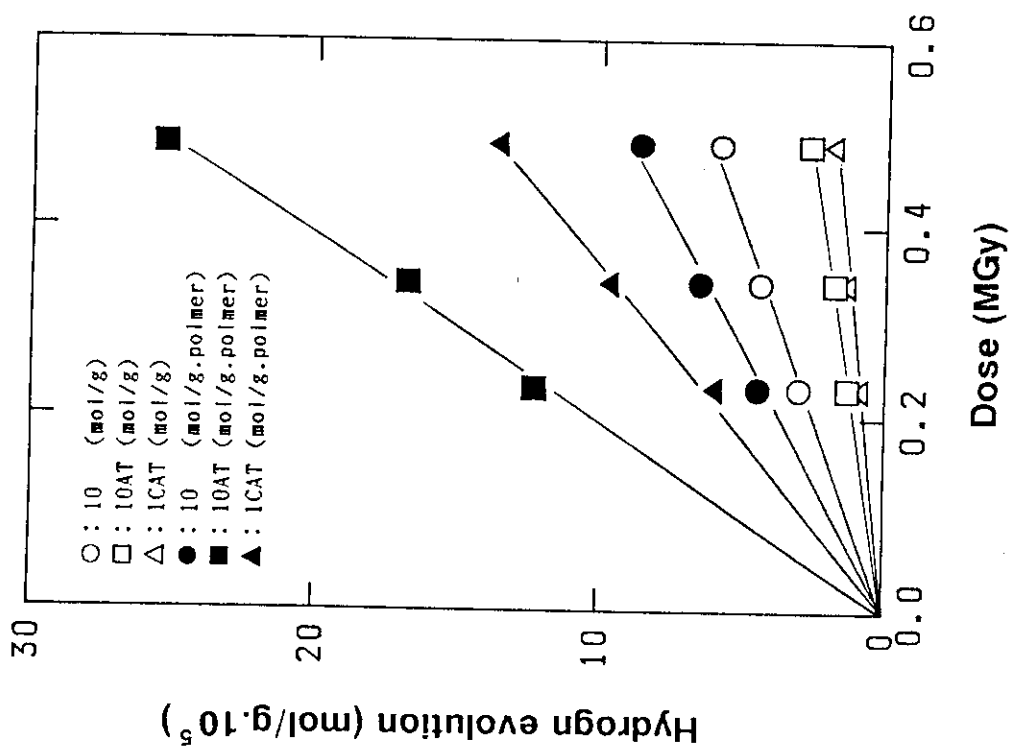


Fig. 38 Hydrogen evolution against dose for EPDM-10, IOAT and ICAT by  $\gamma$ -ray irradiation at 2.3kGy/h in oxygen of 700 torr

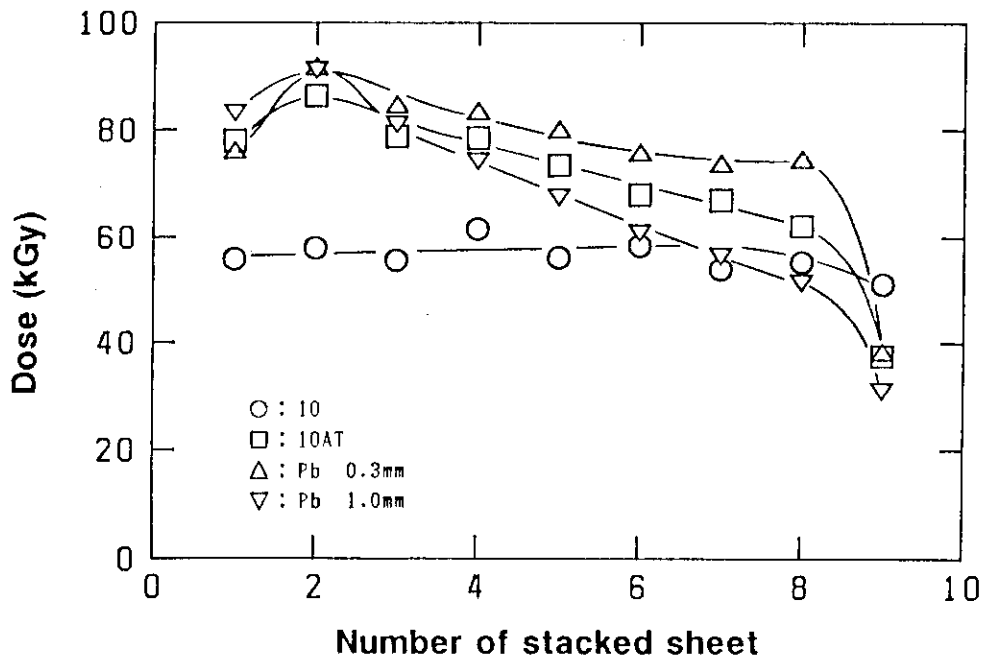


Fig. 39 Dose of CTA film dosimeters which were set between the stacked sheets of EPDM-10, EPDM-10AT and lead

EPDM sheet thickness : 1.0mm  
 Lead sheet thickness : 0.3 and 1.0mm  
 Number of stack : 8  
 Dose rate : 1.1kGy/h  
 CTA film dosimeter : 0.125mm

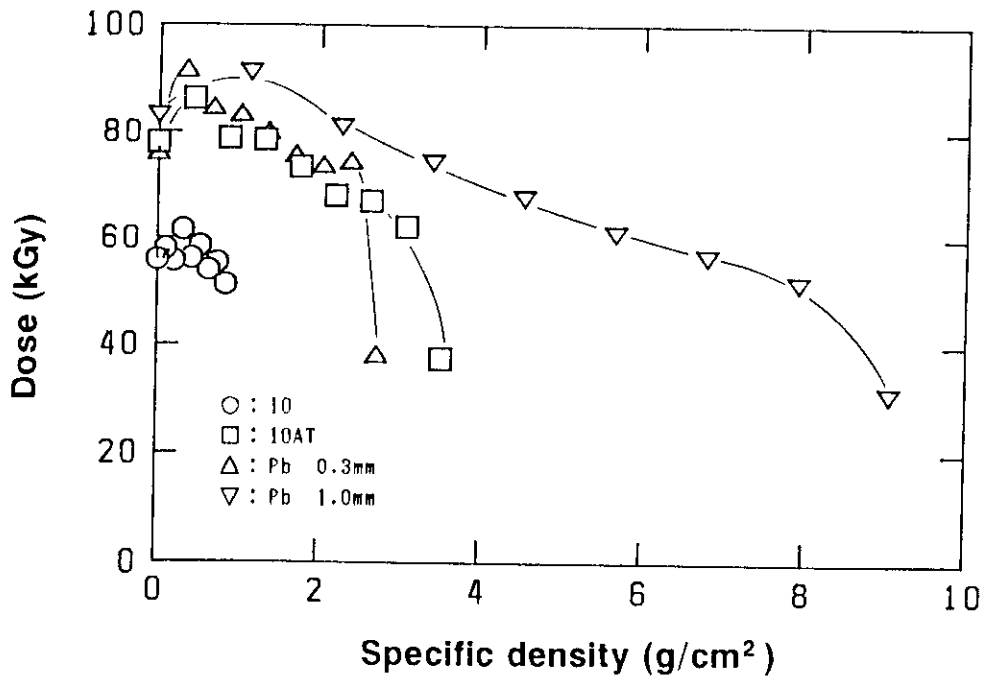


Fig. 40 Dose of CTA film dosimeter which was set between stacked sheets. Samples are same with Fig.39.  
 (Specific density at position of CTA film dosimeter)

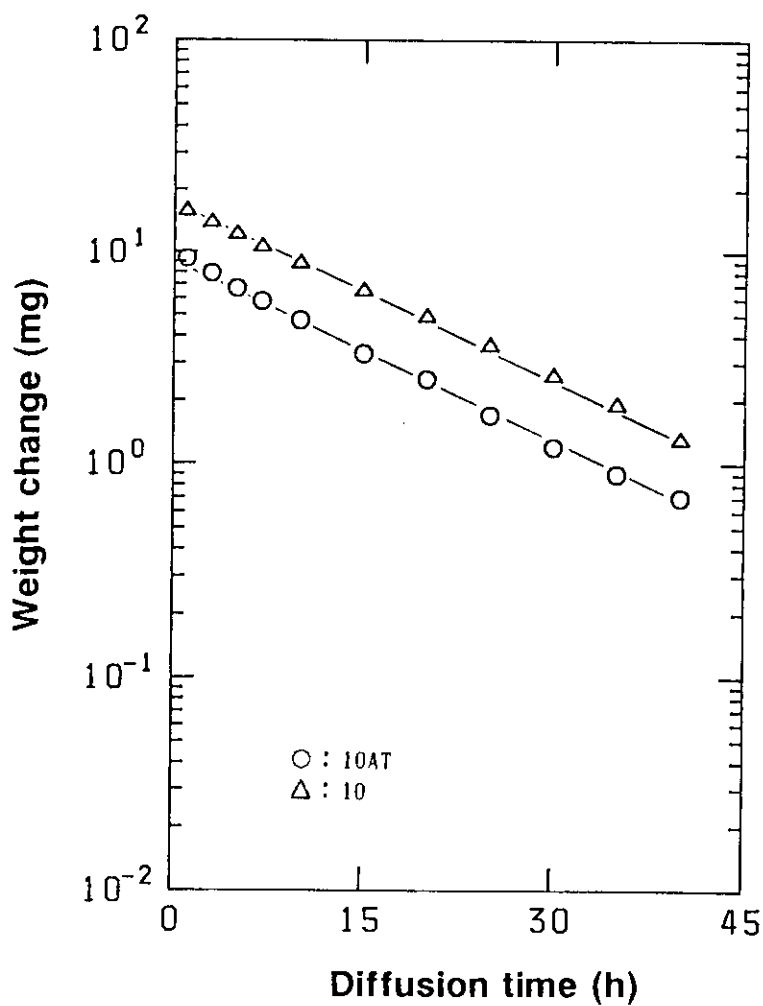


Fig. 41 Oxygen diffusion coefficient (D) measurement of EPDM-10, and 10AT by the weight change measurement of the sheet sample of 1.0mm thickness. Initial sample was equilibrium with 12 atm oxygen at room temperature, then stored in atmosphere

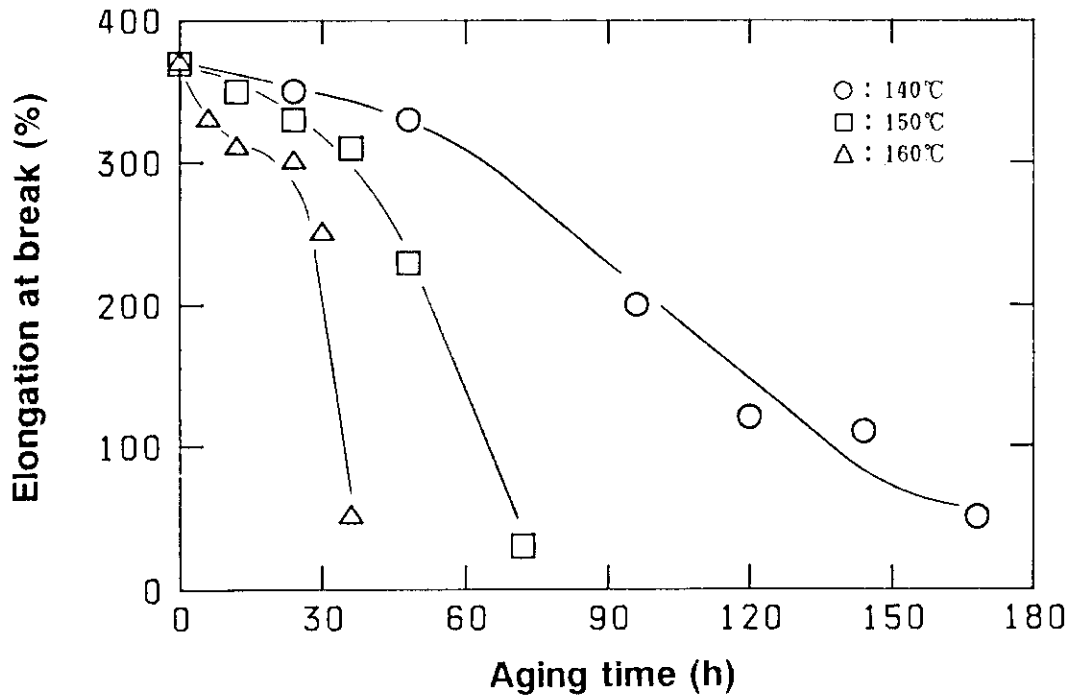


Fig. 42 Elongation at break of EPDM-10AT against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

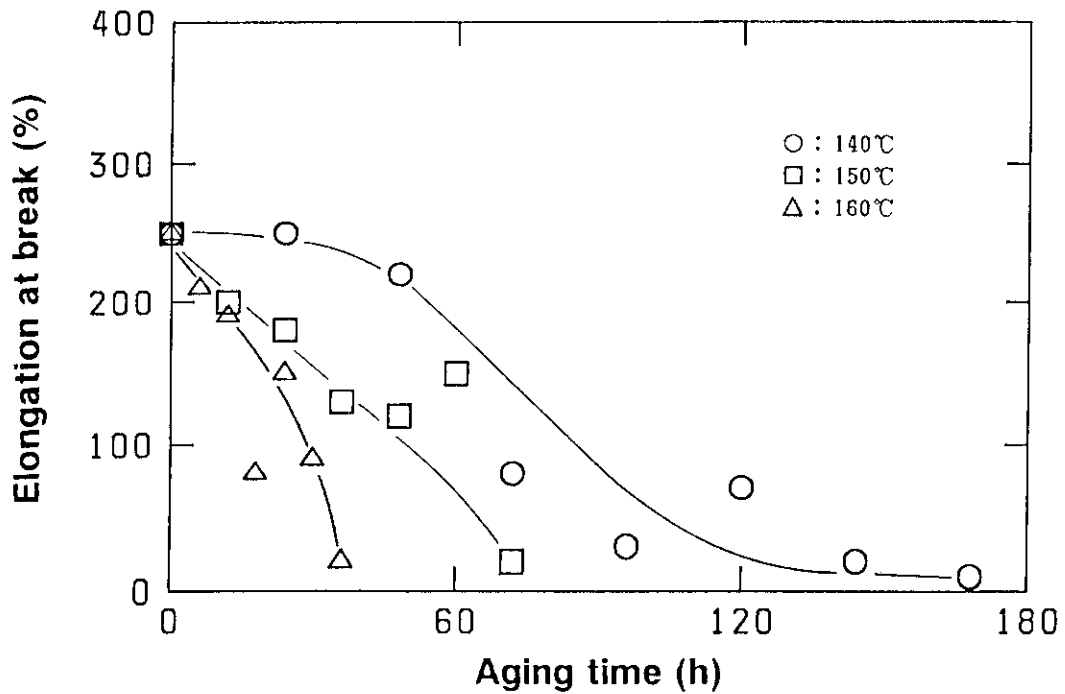


Fig. 43 Elongation at break of previously irradiated EPDM-10AT (0.1MGy in oxygen 0.5MPa) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

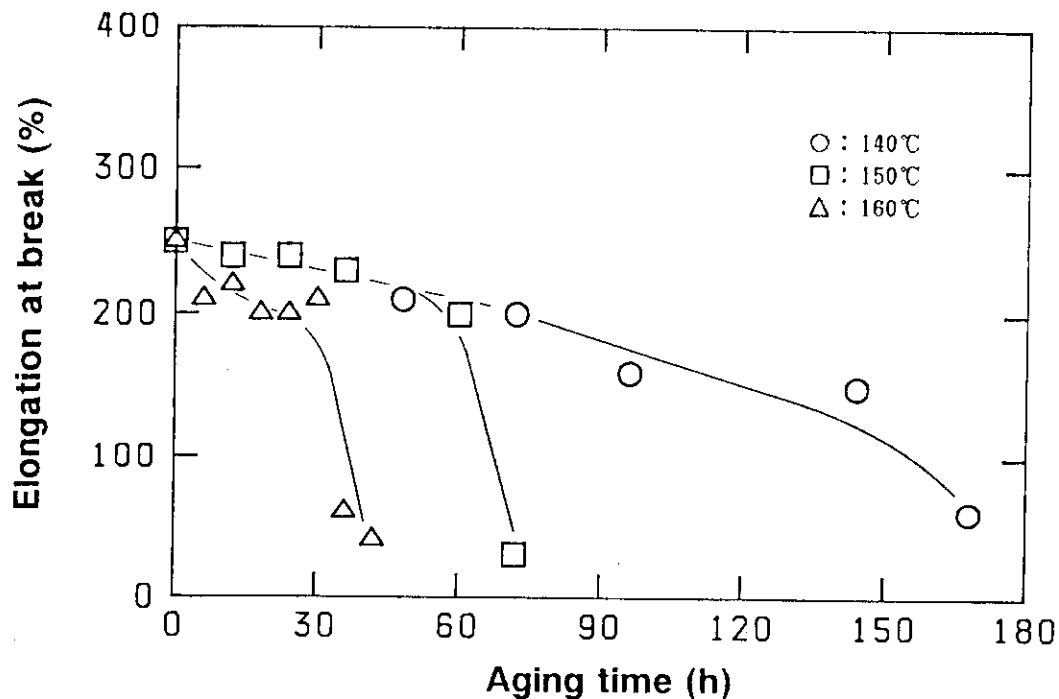


Fig. 44 Elongation at break of previously irradiated EPDM-10AT (0.1MGy under vacuum) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

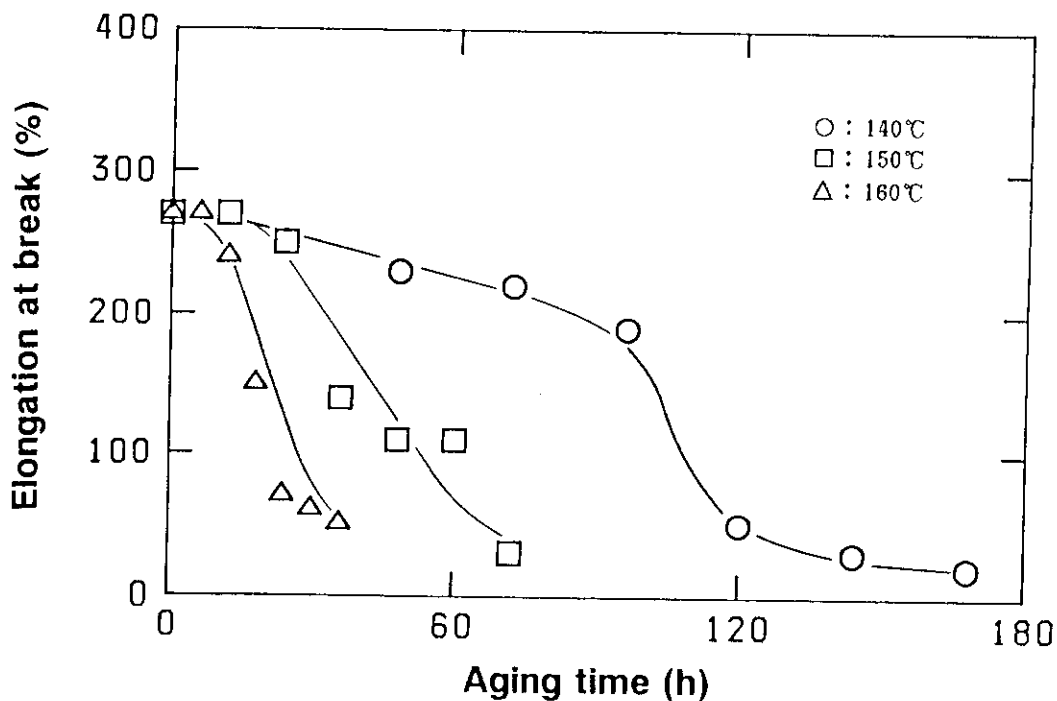


Fig. 45 Elongation at break of previously irradiated EPDM-10AT (0.05MGy in oxygen 0.5MPa) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

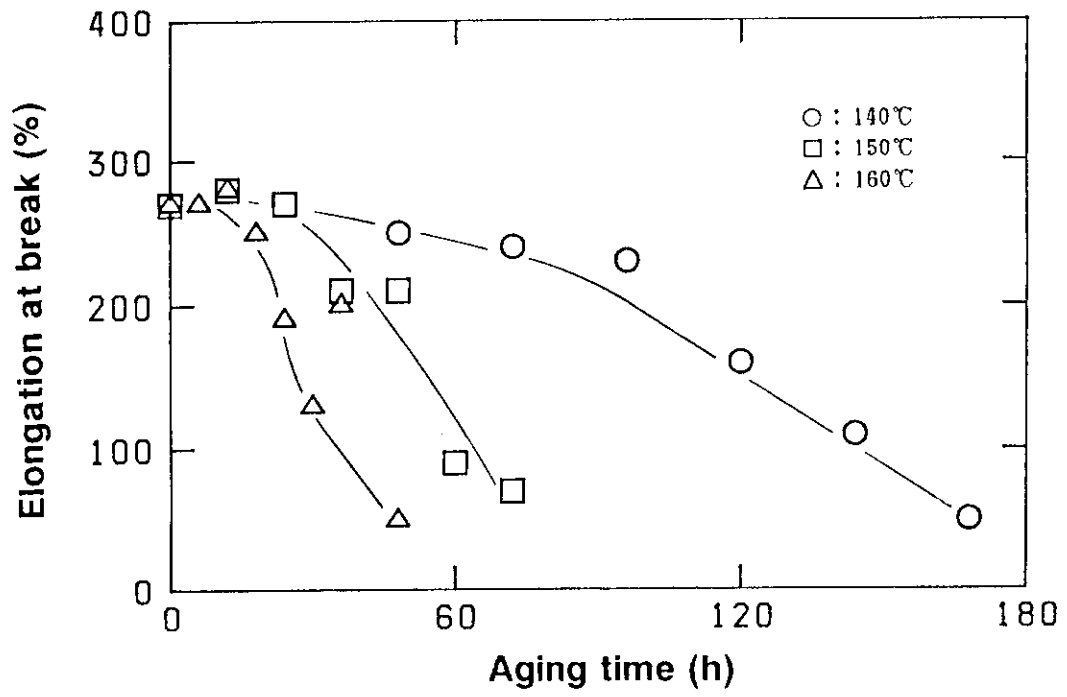


Fig. 46 Elongation at break of previously irradiated EPDM-10AT (0.05MGy under vacuum) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C



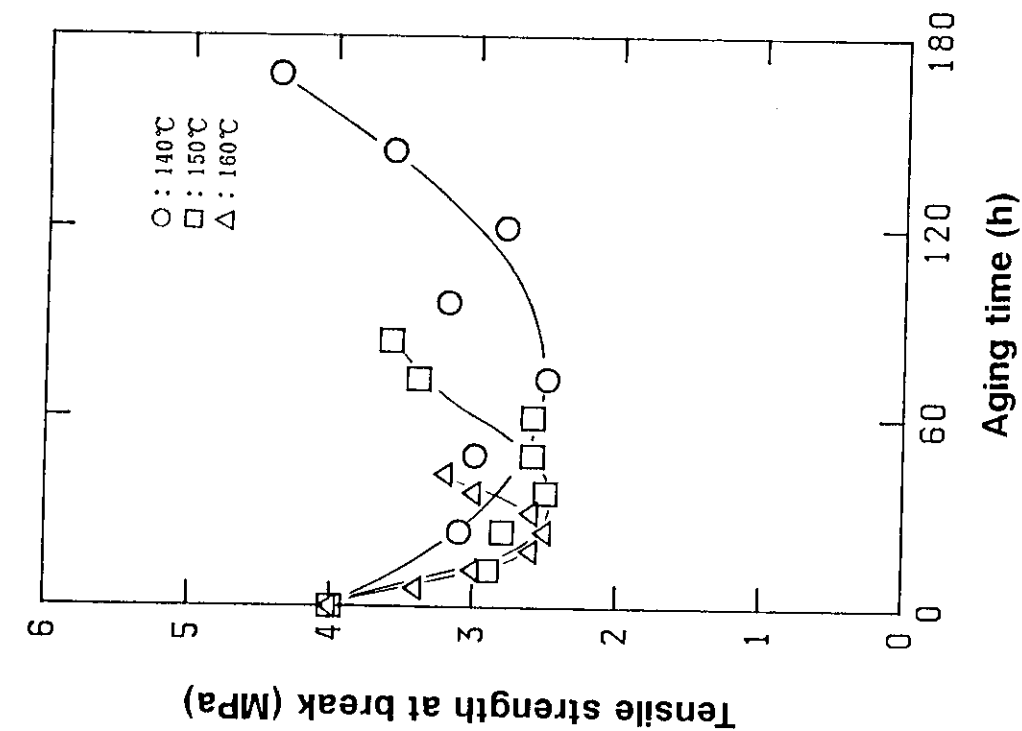


Fig. 48 Tensile strength of previously irradiated EPDM-10AT (0.1MGy in oxygen 0.5MPa) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

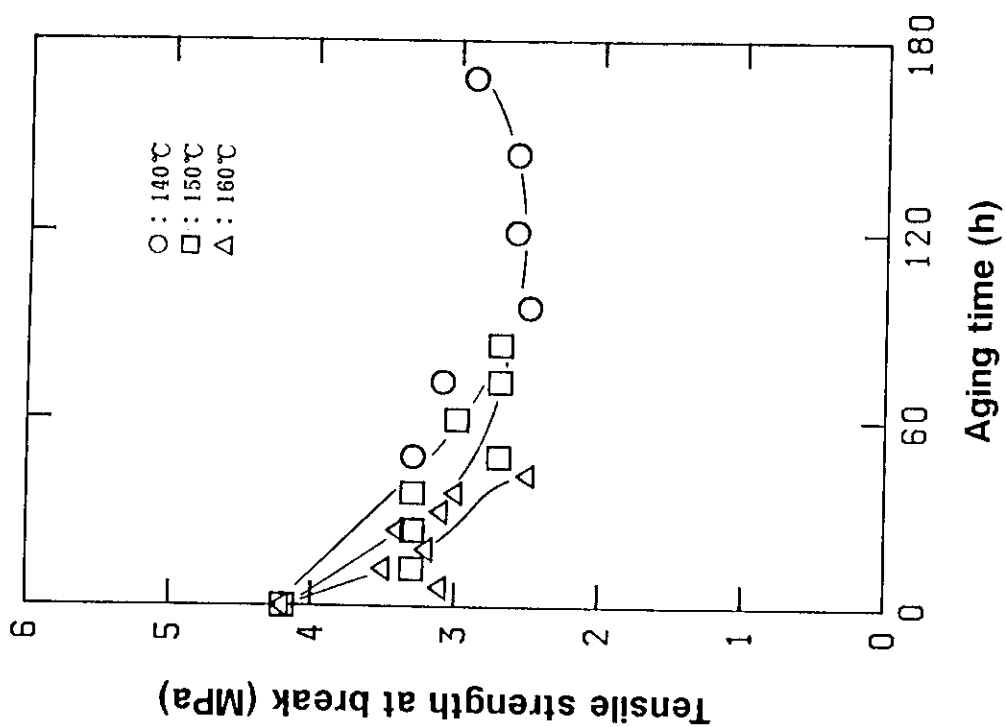


Fig. 47 Tensile strength of EPPM-10AT against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

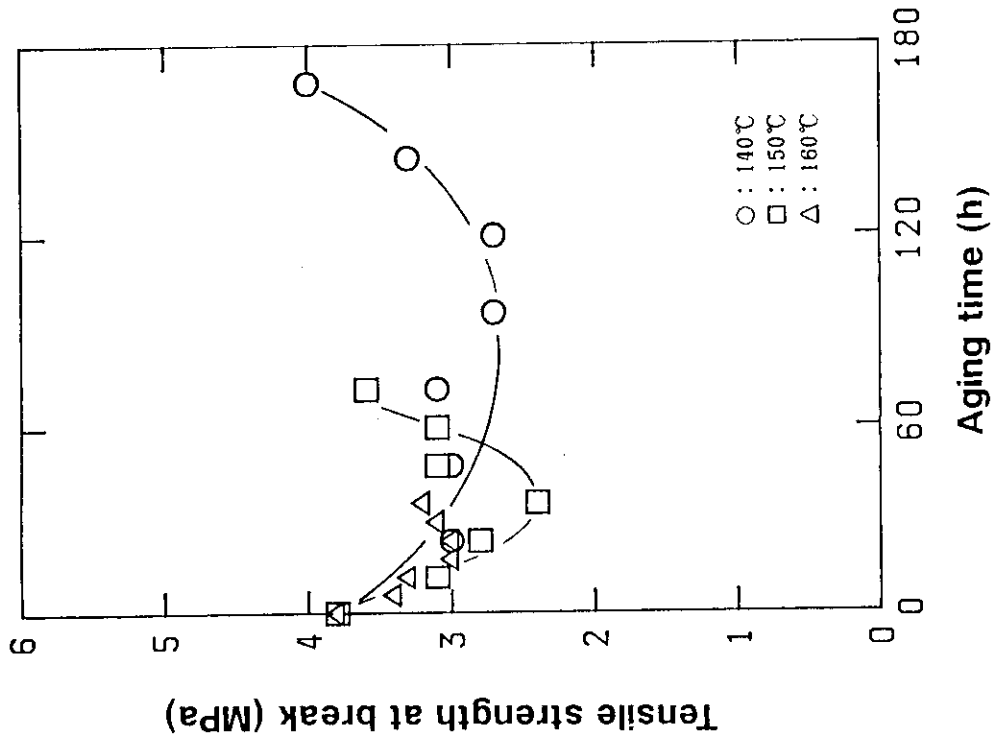


Fig. 50 Tensile strength of previously irradiated EPDM-10AT (0.05MGy in oxygen 0.5MPa) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

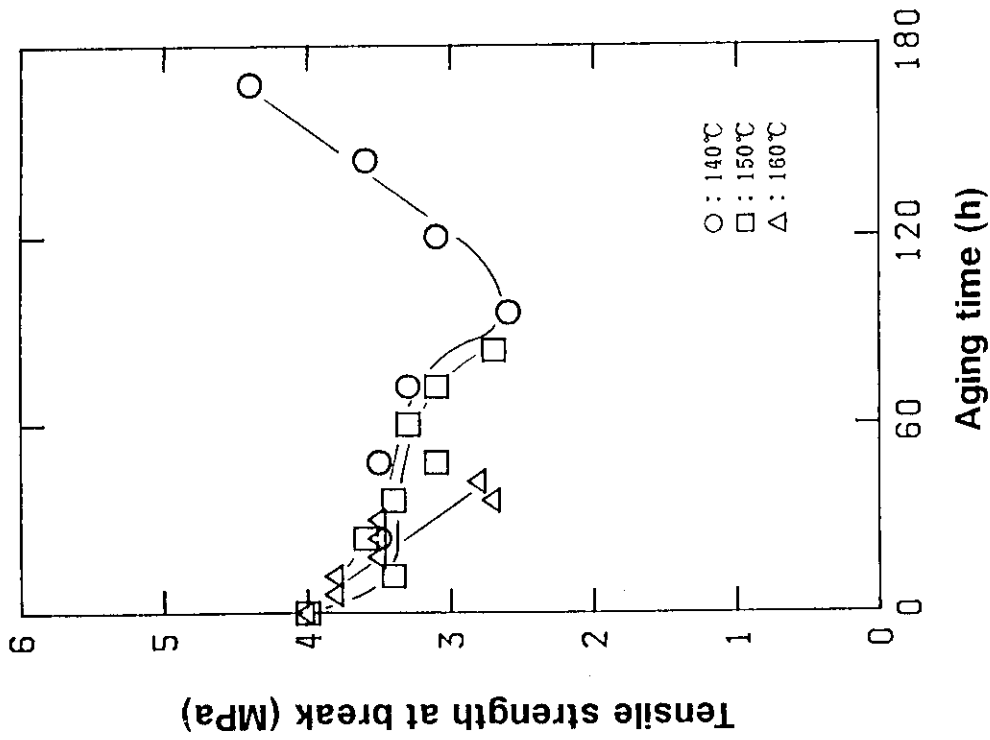


Fig. 49 Tensile strength of previously irradiated EPDM-10AT(0.1MGy under vacuum) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

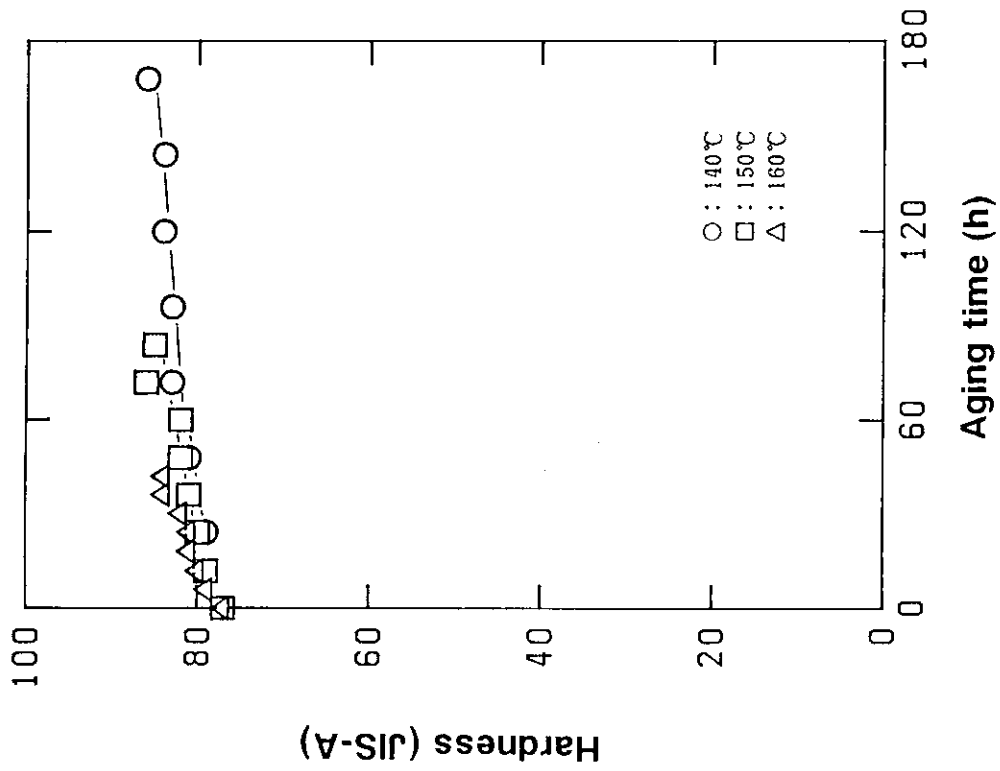


Fig. 52 Hardness of EPDM-10AT against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

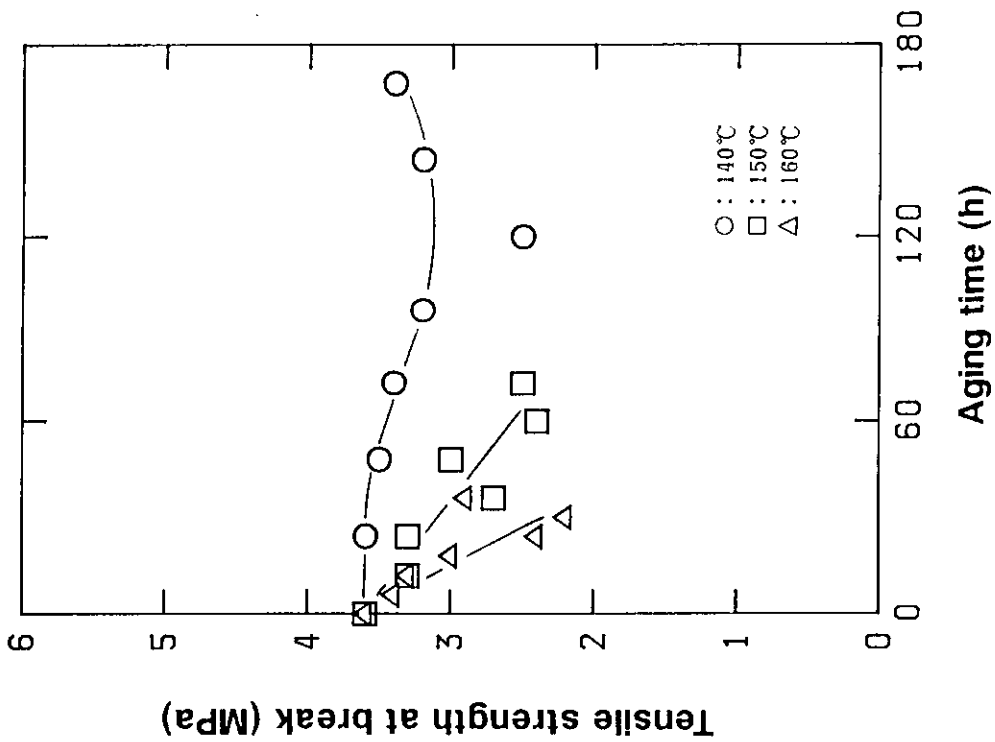


Fig. 51 Tensile strength of previously irradiated EPDM-10AT (0.05MGy under vacuum) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

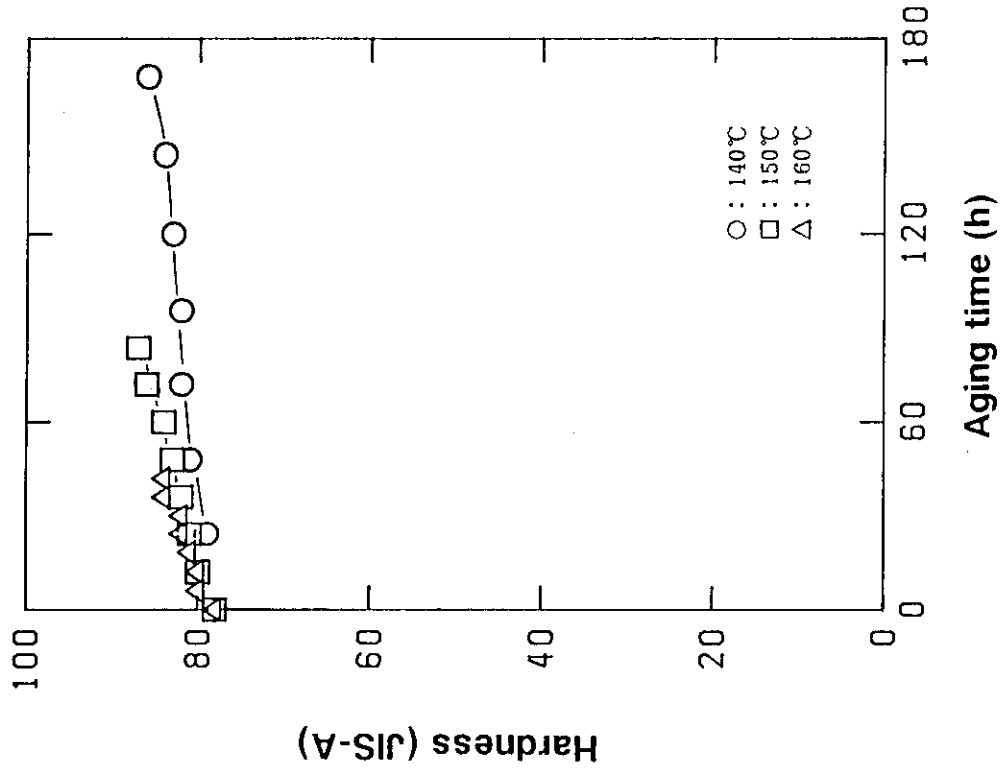


Fig. 54 Hardness of previously irradiated EPDM-10AT (0.1MGy under vacuum) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

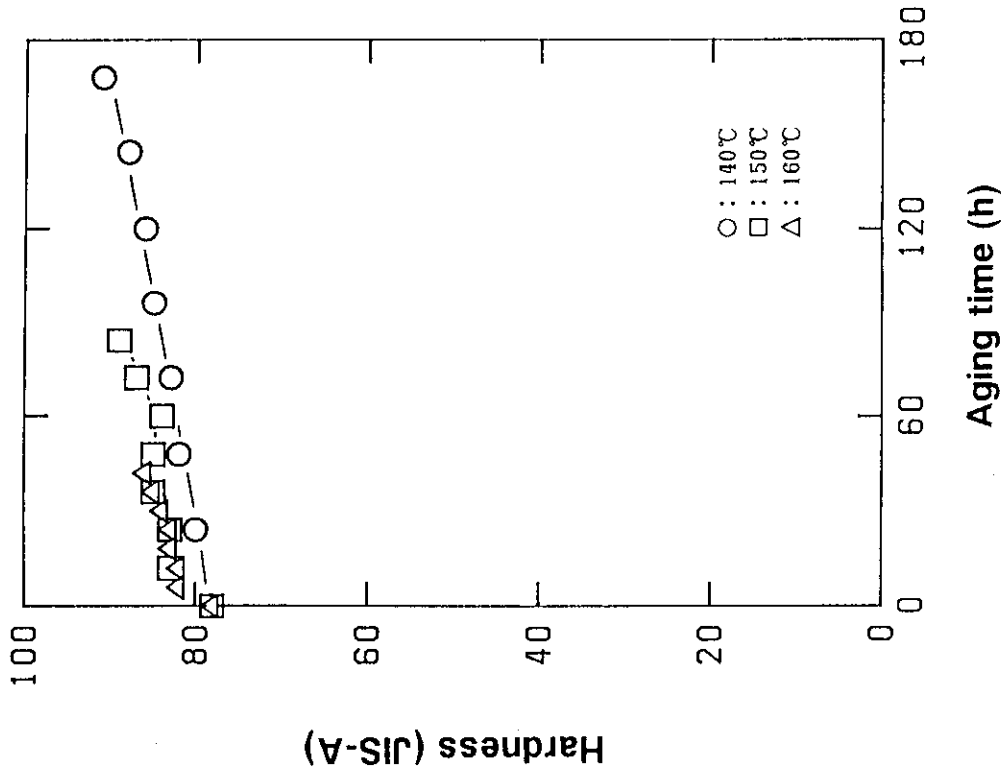


Fig. 53 Hardness of previously irradiated EPDM-10AT (0.1MGy in oxygen 0.5MPa) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

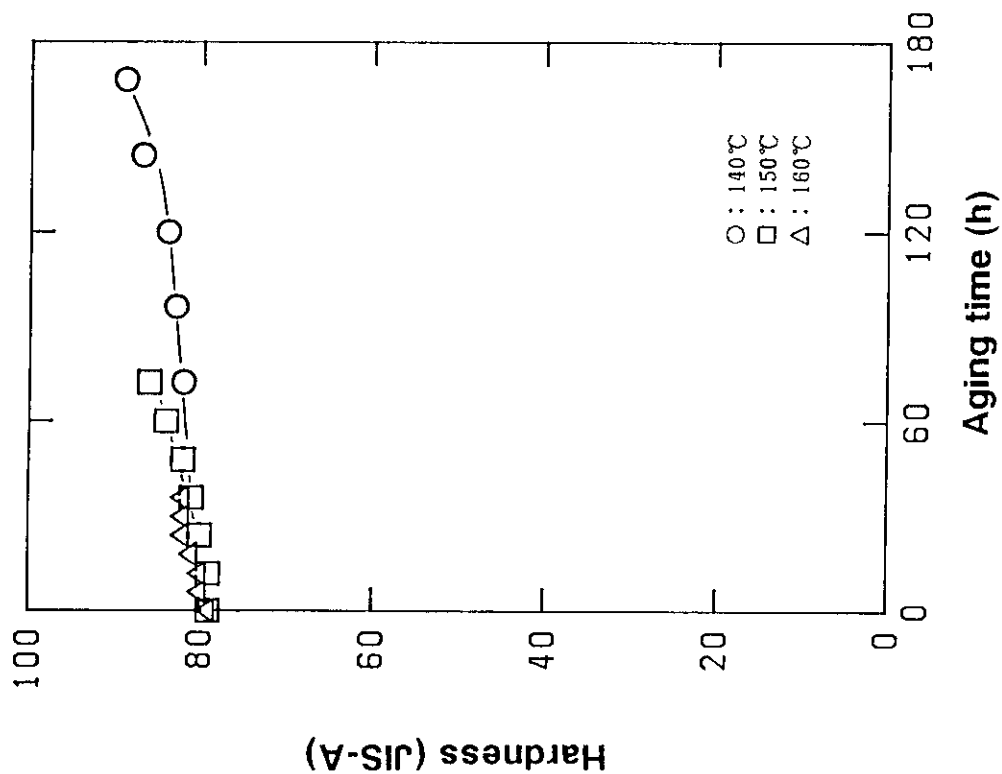


Fig. 56 Hardness of previously irradiated EPDM-10AT (0.05MGy under vacuum) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

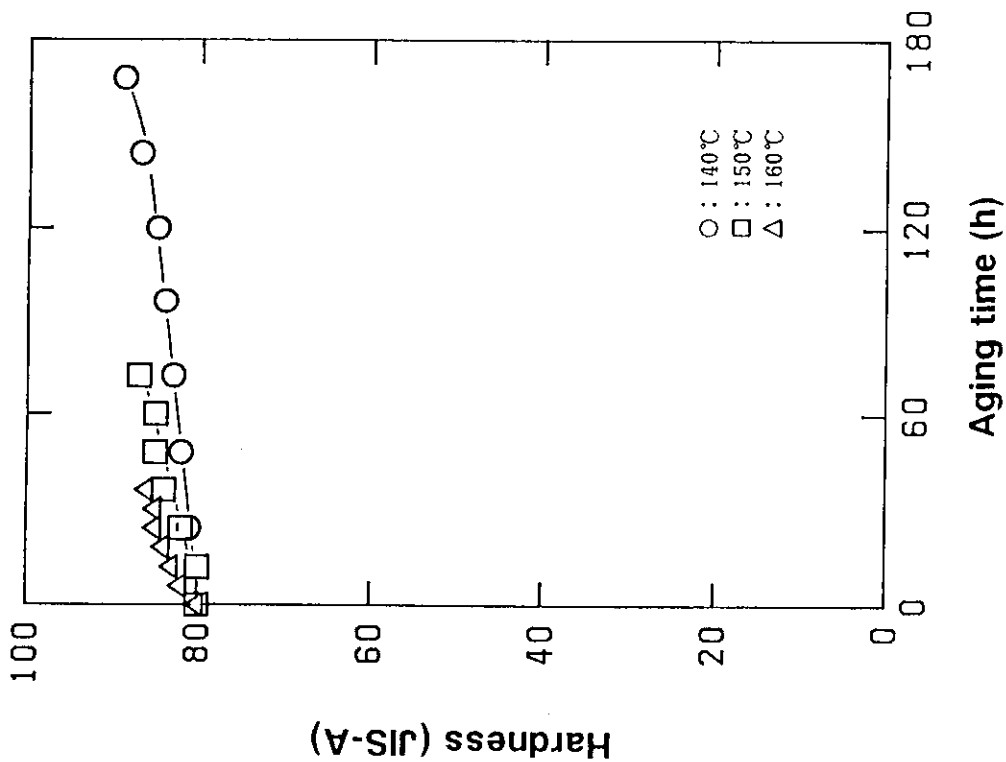


Fig. 55 Hardness of previously irradiated EPDM-10AT (0.05MGy in oxygen 0.5MPa) against thermal aging time at 140, 150 and 160°C

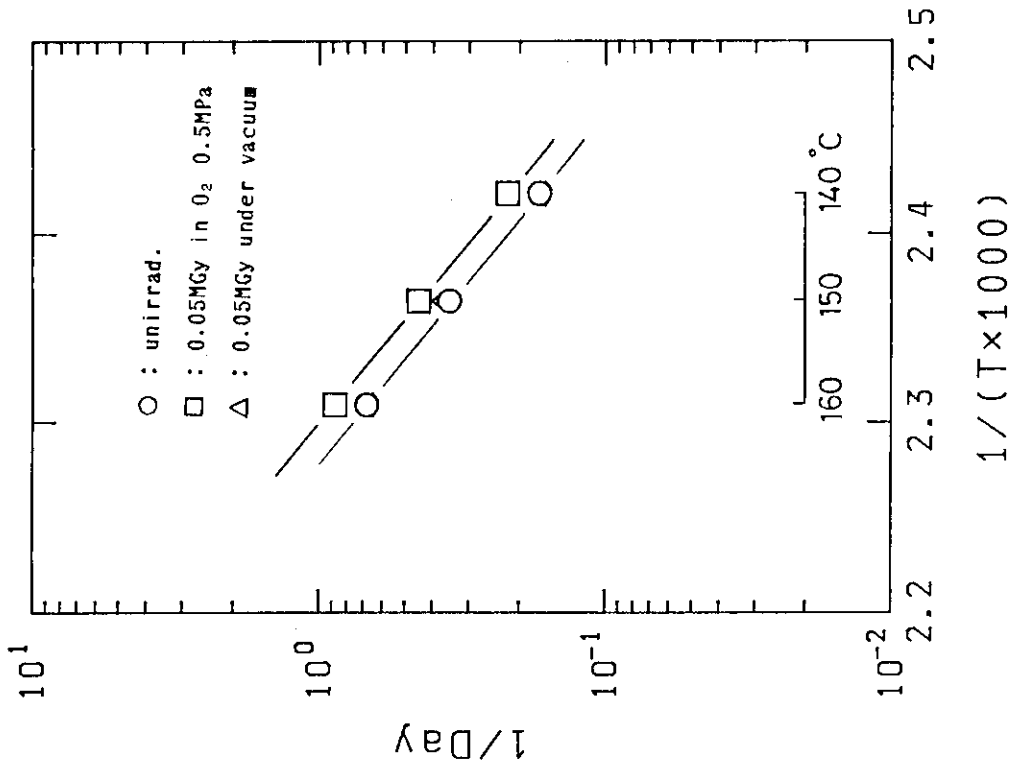


Fig. 58 Arrhenius plot of EPDM-10AT degradation at 100% elongation by thermal aging after  $\gamma$ -ray irradiation up to 0.05MGy in oxygen and under vacuum

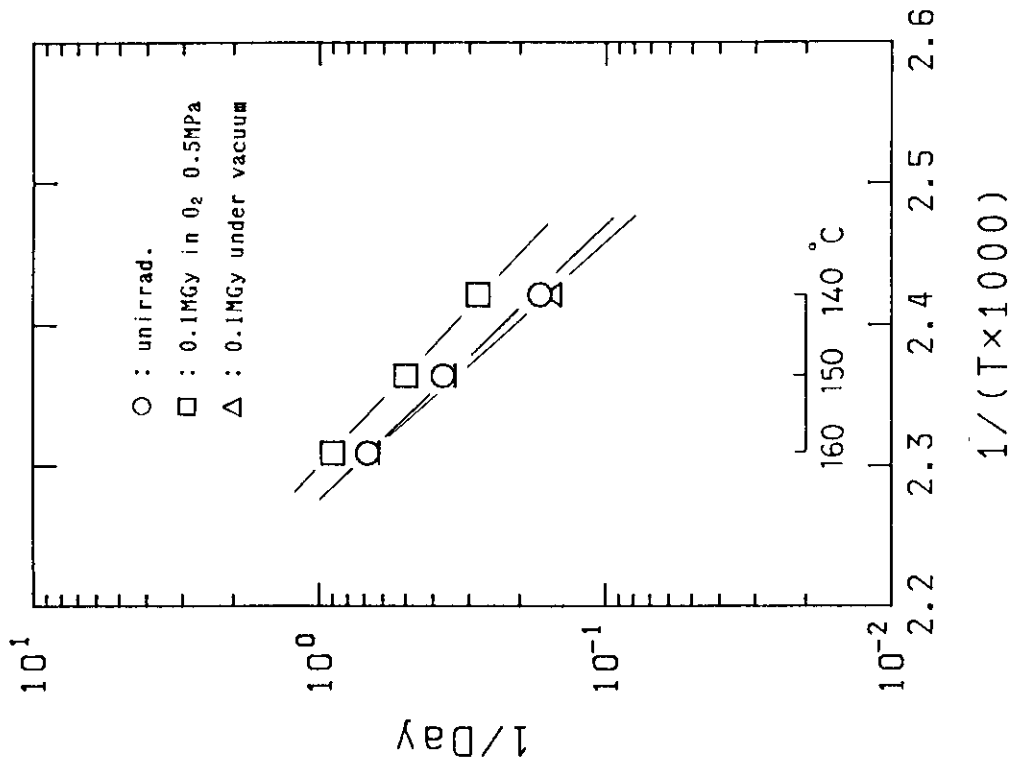


Fig. 57 Arrhenius plot of EPDM-10AT degradation at 100% elongation by thermal aging after  $\gamma$ -ray irradiation up to 0.1MGy in oxygen and under vacuum

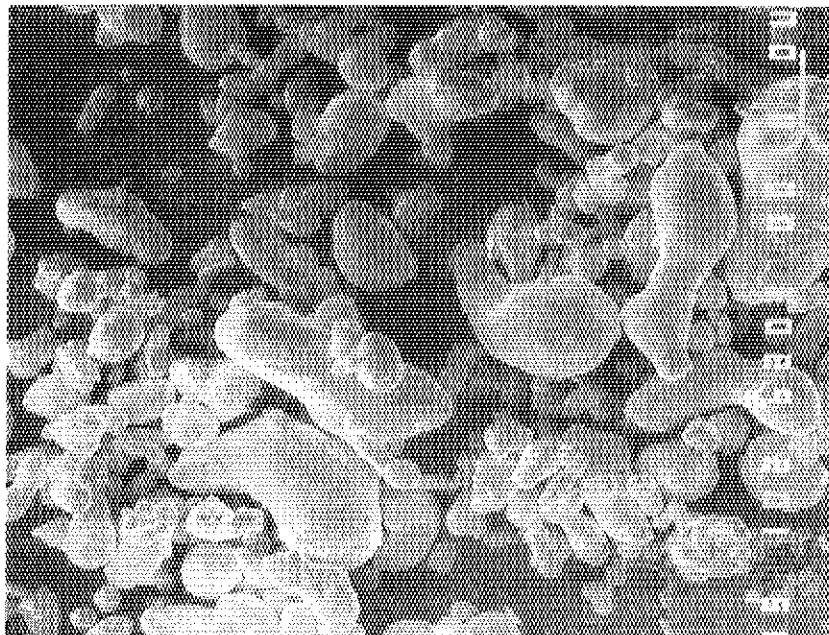


Photo.2 Scanning electron microscopy (SEM)  
photograph of lead powder (x1000)



Photo.1 Scanning electron microscopy (SEM)  
photograph of lead foil (x40)

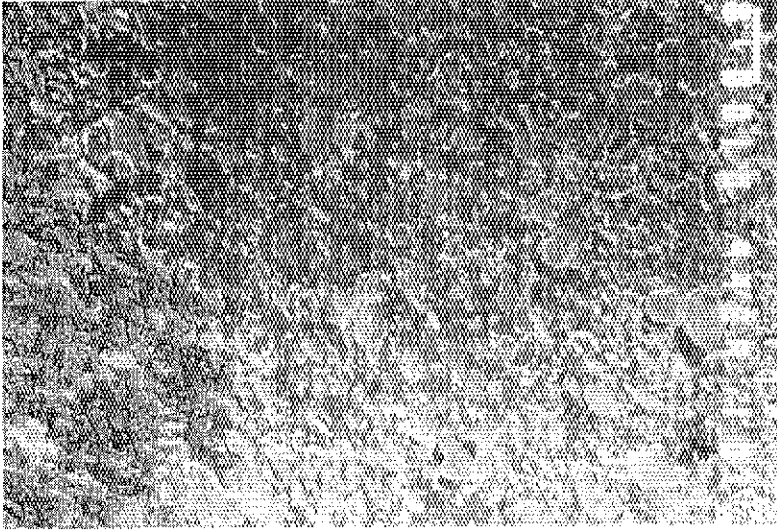


Photo.4 SEM photograph of EPDM-10AT at cross section (x100)



Photo.3 SEM photograph of EPDM-1CS1 at cross section (x100)



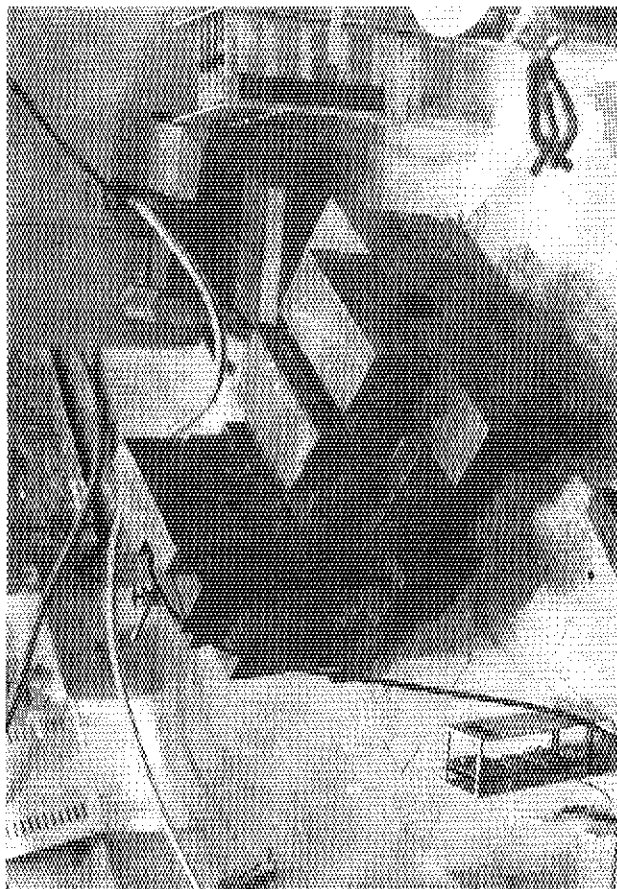


Photo.5 Apparatus of transmittance  
measurement of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray