

# グローブボックス用パネルおよびパッキング材

CSR COATED PMMA PANEL AND PACKING MATERIALS  
FOR GLOVE BOX

March 1980

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

TOKAI WORKS

POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION

## グローブボックス用パネルおよびパッキング材

CSR COATED PMMA PANEL AND PACKING MATERIALS  
FOR GLOVE BOX

報告者 岡 絃 一 郎 \*  
向 井 克 彦 \*  
市 原 信 行 \*  
権 田 浩 三 \*

## 要 旨

使用済み燃料の再処理試験のように、内部で酸、アルカリおよび有機溶媒を取扱うグローブボックスでは、PMMA（アクリル板）製パネルとそれをグローブボックスに取付けるためのパッキングが徐々に損傷を受ける。そのため、パネルでは表面が白濁したりクレージング（細かい亀裂）を起こして透明性が低下する。パッキングでは表面が劣化したり膨潤を起こす。グローブボックス、とくに内部でプルトニウムのような放射性の物質あるいは毒性の強い物質を取扱うものでは、パネルやパッキングが使用中に損傷しても、それらを簡単に交換することはできない。それ故に、グローブボックスのパネルとパッキングについては、これまで以上に材料の選択を適切に行なわなければならない。

本報告では、パネルとしてCSR（Coating for Scratching Resistance）加工PMMA板の適用性を検討した。パッキング材としてはウレタンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、シリコンゴム、多硫化ゴム、クロロプレンゴムなどの耐薬品性の相互比較を行なった。

その結果、CSR加工PMMA板は現用の未加工PMMA板に比べて耐薬品性が著しく向上した。たとえば、表面強度もガラスの水準近くまで向上し、グローブボックス用パネルとして適することがわかった。パッキング材としてはエピクロロヒドリンゴムに属するゼクロン2000が現用のクロロプレンゴムに比べて耐薬品性が優れ、グローブボックス用パッキング材としての適性が認められた。

---

\* 再処理建設所工務部試験課

March 1980

CSR-COATED PMMA PANEL AND PACKING MATERIALS  
FOR GLOVE BOX

Koichiro OKA\*, Katsuhiko MUKAI\*  
Nobuyuki ICHIHARA\* and Kozo GONDA\*

Abstract

The panel and packing materials for glove box have been studied.

The surface of the PMMA panel and the packing fitted to a glove box damages by the chemicals during long use. Both the PMMA panel and the packing are attacked chemically by chemical reagents such as strong acids, and swollen or resolved by some organic solvents used in a glove box, lowering the transparency of the panel and airtightness of the packing. The PMMA panel also suffers damages on the surface by scratching and striking with equipments or tools in the glove box.

It is hard to renew the damaged panel and packing of glove box because of contamination by the poisonous species such as plutonium. Therefore, the selection of the materials of the panel and packing is very important.

In this study, the recommendable materials for the panel and packing which have high resistance to chemicals have been searched by experimental test.

The CSR (Coating for Scratching Resistance) coated PMMA plate, whose surface is strengthened by organopolysiloxane coating has been examined as the panel material of a glove box and compared with the present uncoated PMMA plate. Eight types of synthetic rubber, urethane rubber, acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), epichlorohydrin rubber, fluoro rubber, chlorosulfonated polyethylene (CSM), halogenized isobutylene-isoprene rubber, silicone rubber and polysulfide rubber have been examined and compared with the presently used chloroprene rubber (CR).

---

\* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan

The CSR coated PMMA plate showed high resistance to chemical reagents and solvents, especially to strong inorganic acids. No chemical hazing or crazing appeared on the surface by the short contact with those chemicals. Also the hardness of the plate surface was strengthened up to the level of glass by the CSR coating.

Gechron 2000, a kind of epichlorohydrin rubber, showed the most high resistance to chemical degradation and swelling of the tested samples.

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. 使用中のグローブボックスのパネルおよびパッキングの損傷状態 .....	1
2.1 パネルの損傷状態 .....	1
2.2 パッキングの損傷状態 .....	3
3. パネルおよびパッキング素材の選択 .....	5
3.1 パネルの選択 .....	5
3.1.1 透明アクリル板の表面硬化処理について .....	5
3.1.2 CSR加工製品の性質 .....	5
3.2 パッキング素材の選択 .....	7
3.2.1 要求特性とゴムの選択 .....	7
4. 試験結果 .....	11
4.1 パネルの検討 .....	11
4.1.1 試料 .....	11
4.1.2 耐薬品性試験 .....	11
4.1.3 物理試験 .....	21
4.1.4 パネル試験のまとめ .....	22
4.2 パッキング素材の検討 .....	22
4.2.1 耐薬品性試験による選択 .....	22
4.2.2 ゼクロン 2000 の評価 .....	31
4.2.3 パッキング素材試験のまとめ .....	37
5. 謝辞 .....	37
6. 参考文献 .....	37

## 1. ま え が き

プルトニウムなど放射性物質を取扱うグローブボックスの代表的なタイプの一つとして本体がステンレス鋼で製作され、周囲に透明アクリル板製パネルを取付けたものがある。このタイプのグローブボックスでは、ステンレス鋼製部分はほぼ恒久的な施設とみてよく、透明アクリル板とそれを本体に取付けるためのパッキングの寿命がグローブボックスの寿命を左右していると考えられる。

再処理建設所小型試験設備では本格的にグローブボックスを使用し始めてから約2年半経過した。その間に各種の溶媒抽出試験を行ってきたが、試験作業中に受けたと思われる薬品などによる透明アクリル板とパッキングの損傷がじょじょに目立つようになった。

内部で放射性物質を取扱っているグローブボックスの損傷した透明アクリル板とパッキングを交換することはかなり困難を伴う作業である。即ち、交換作業についてまず監督官庁の許認可を得た上で、長期にわたって準備し交換を行なうことになるが、作業には細心の注意と配慮が要求される。その間グローブボックスは運転休止しなければならない。

この観点に立ち、透明アクリル板とパッキングの寿命延長策を材料面から探索、検討することにした。

## 2. 使用中のグローブボックスのパネルおよびパッキングの損傷状態

### 2.1 パネルの損傷状態

一例として再処理建設所小型試験設備のプルトニウム精製試験用グローブボックスについて述べる。このグローブボックスは、使用する薬品と使用状況から考えて数あるグローブボックスの中でも最も使用条件の過酷なものの一つであると思われる。

当グローブボックスはスリーブで互いに連結された同型のグローブボックス4基から成っている。いずれのグローブボックスも表裏の各側面に1枚、天井に1枚、合計3枚の透明アクリル板製のパネル（約1m×1m、厚さ10mm）が取付けられている。側面のパネルには各パネルについて4カ所、天井のパネルには各1カ所のグローブ取付け用あるいは物品出入のためのビニールブーツ取付け用のポートが開けられている。

4基のグローブボックスのうち2基には小型ミキサ・セトラが設置されており、溶媒抽出試験に使われる。残りの2基のうちの1基は、ニトラス・ガス（NO+NO<sub>2</sub>）による3価プルトニウ

ムの酸化用グローブボックスで、最後の1基は硝酸プルトニウム水溶液の濃縮用グローブボックスである。

これらのグローブボックスで取扱われる主な薬品は、硝酸水溶液（0.05～13.5 N）と抽出用溶媒として用いるトリブチルリン酸とn-ドデカンの混合溶液である。これに硝酸プルトニウムと硝酸ウラニルが加わる。グローブボックスを使用中にこれらの薬品がパネルに付着することがあり得る。またグローブボックスの内部は比較的湿度の高い酸性の雰囲気であろうと予想される。

パネルの損傷例として、ミキサ・セトラが設置されているグローブボックスのパネルの写真を図1、2に示す。

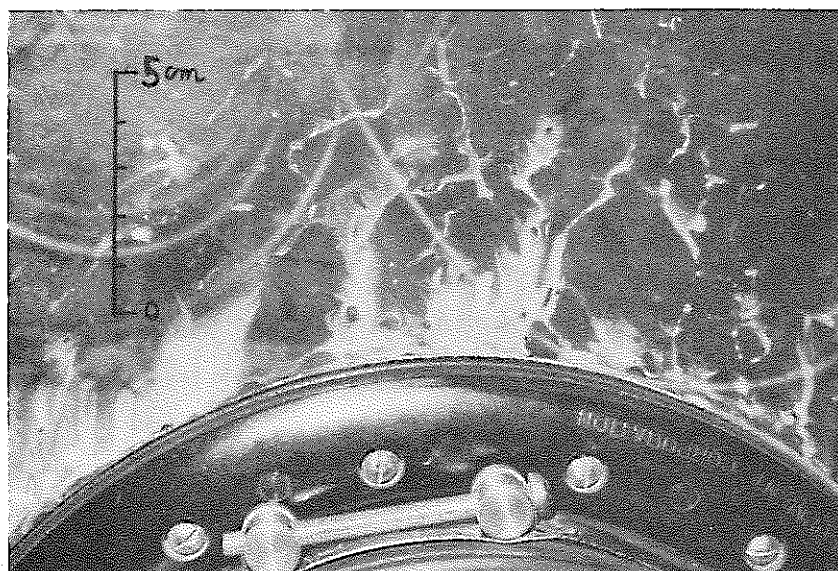


図1 パネルの損傷例（白濁化）

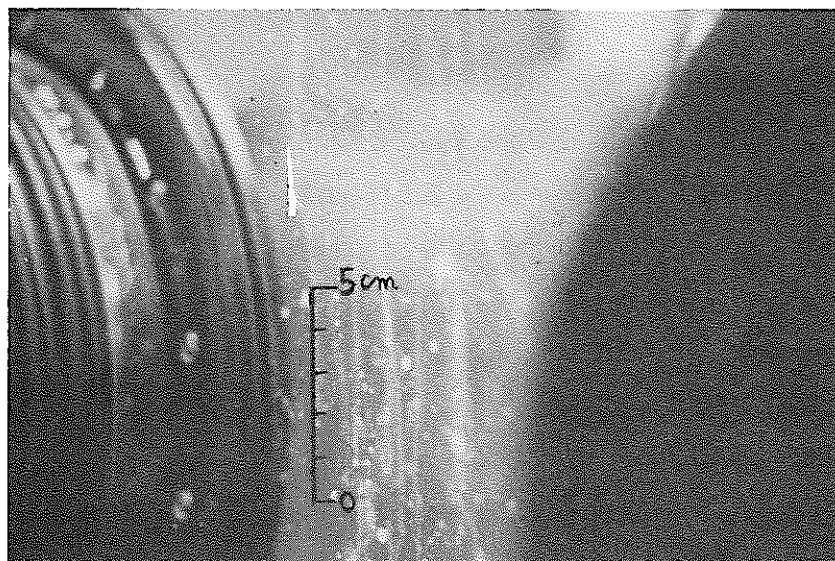


図2 パネルの損傷例（クレージング）

パネルの損傷を大きく分類すると次のようになるが、いずれもパネル内側の損傷である。

- (1) 広い面積の白濁化
- (2) 水滴状に広範囲に分布するクレージング<sup>\*</sup>
- (3) 長い線状の引っかき傷

このうち、(1)と(2)は薬品特に硝酸による損傷と考えられ、図1のグローブポート周囲にある雲状のものが「白濁」であり、図2の星状に点々とあるのが「クレージング」である。(3)はグローブボックス内で工具などを取扱った際にパネルを傷付けた痕である。

損傷はパネルの透明性を低下させるから、それがひどくなるとグローブボックスの作業性が損なわれるが、最も損傷の程度が大きいものでも損傷部分の面積が全体の数パーセント以下であり、今のところ作業上の障害にはなっていない。しかし、損傷の位置によっては小さくとも問題になることがあると考えられるし、さらにいっそう重大なことは、溶媒抽出試験で使うごく普通の薬品によってパネルが損傷を受けるという事実である。

この意味から、耐薬品性がすぐれ、且つ硬度の高いパネルの開発が望まれているわけである。

なお、パネルの材質としては今までに述べた透明アクリル板の他に透明硬質塩化ビニル板が使われている。いずれも強度、透明度、耐薬品性、加工性などの面から選ばれたものであるが、硬質塩化ビニル板の場合はトリブチルリン酸がその可塑剤となるため、使用済み燃料再処理のための溶媒抽出試験を行なうことを目的とするグローブボックスのパネルとしては適切でないと思われる。またアクリル板の場合と同様に長期使用下ではクレージングの発生が見られている。このため、本報告では素材としてアクリル板のみを検討対象とした。

## 2.2 パッキングの損傷状態

グローブボックスに使われているパッキングは、一度取付けられるとその損傷の程度を追跡することがきわめて困難である。このパッキングは次に示すような役割をはたしていると考えられる。

- (1) グローブボックスの気密性の保持

グローブボックスの負圧を維持し、グローブボックス内の雰囲気気質が外部へ漏洩するのを防ぐ。

- (2) 液体の滲出防止

パネルやパッキングに付着した液体が毛管現象によってグローブボックス外に滲出するのを防ぐ。

このうち(2)は液体の表面張力による外部への滲出が問題となるため、グローブボックス内の気

---

\* 非常にこまかい亀甲状のヒビ割れ。ヒビの深さは1mm以下と思われる。見る角度によって銀色に輝くから、識別は容易である。



圧を外部より若干低くしておくいわゆる負圧管理では、(1)の機能を補うことができても、(2)の機能は補えない。このため、パッキング材として長い期間物理的および化学的性質を保持できる素材の開発が望まれている。

プルトニウム精製用グローブボックスでは、ミキサ・セトラによる再処理のための溶媒抽出試験を行なうために、内部は硝酸性の高湿度雰囲気下にあると考えられる。また試験中は濃度の高い硝酸液あるいは透過力の強い溶媒(トリブチルリン酸とn-ドデカンの混合液)を取扱うため、それらがパネルとパッキングに付着することがあり得る。現時点におけるパッキング(素材商品名“ネオプレン”)の損傷状態は外観上それほどひどいものではないが、それでもパッキング表面にヒビ割れができており、湿ったティッシュペーパーでふくとティッシュペーパーの表面に褐色の物質が付着するため、ある程度の劣化が進んでいると考えられる。

### 3. パネルおよびパッキング素材の選択

#### 3.1 パネルの選択

##### 3.1.1 透明アクリル板の表面硬化処理について

透明アクリル板はそのすぐれた機械的性質と高い透明性のために、早くからガラスに替わる素材として期待されてきた。しかし、硬度が低く表面に傷が付きやすいことと、静電気の帯電によって表面がよごれやすいことが欠点として指摘されている。

これらの欠点に対して今までに色々な表面処理技術が研究されており、その一部はすでに商品として市販されているが、今のところ種類はごく少ない。

このうち表面硬度向上処理の主なものについて簡単に内容を紹介する。<sup>1), 2)</sup>

##### (1) 多官能性モノマによる処理

アリルまたはアクリル重合体を塗布し橋かけ皮膜を表面に形成させる方法。

##### (2) 熱硬化性樹脂塗料処理

メラミン系塗料を塗布し橋かけ皮膜を表面に形成させる方法。

##### (3) ポリケイ酸系塗料処理

アルキルシリケートを加水分解して得られるポリケイ酸とポリ酢酸ビニルなど有機ポリマを組合わせて表面塗布し、橋かけ皮膜を表面に形成させる方法。

##### (4) オルガノポリシロキサン系硬化樹脂処理

オルガノポリシロキサン溶液を表面に塗布し、100℃前後の温度でキュアリングして橋かけ皮膜を形成させる方法。

##### (5) 無機ガラスまたはSiO<sub>2</sub>の蒸着

無機ガラスまたはSiO<sub>2</sub>をアクリル板の表面に真空蒸着する方法。

上記のような表面硬化処理によって透明アクリル板の表面に薄い皮膜が形成されるため、硬度の向上の他耐薬性の向上が一般に期待できる。これは透明アクリル板に対する我々の要求と完全に一致するものである。

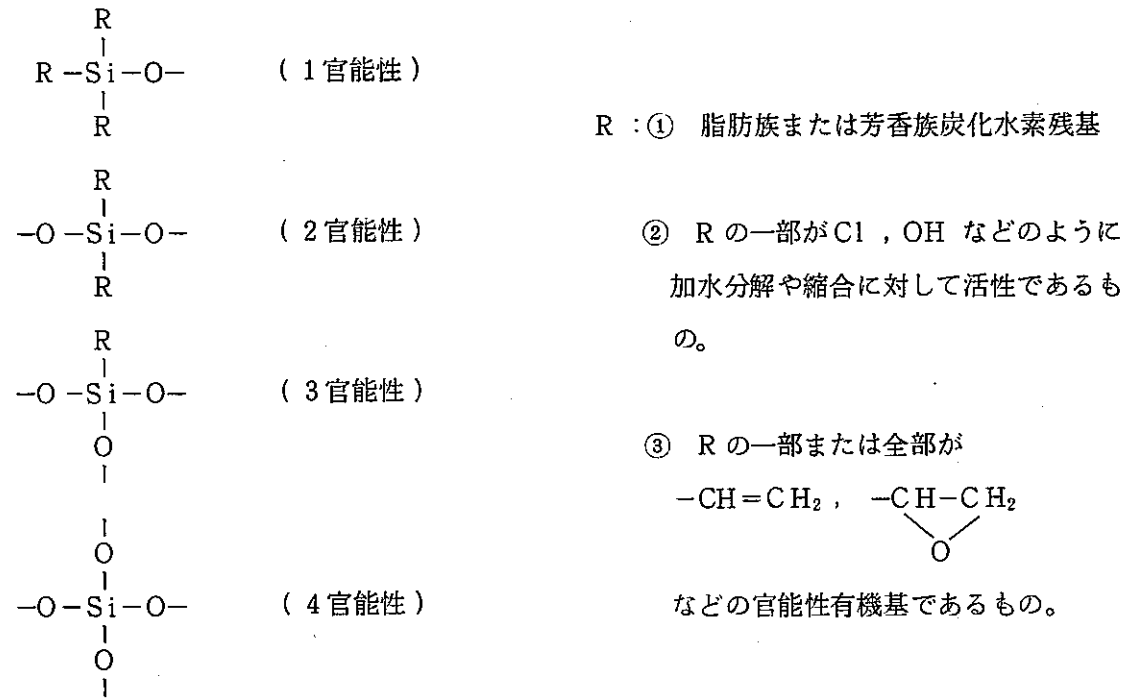
今回の検討には、生産実績がありすでに製品（主としてサングラス）が市場に出まわっている処理方法のうちから、硬度が高く、硬化皮膜とアクリル板の密着性（塗膜強さ）の高いものとして、オルガノポリシロキサン系の東レ㈱CSR加工方法を選んだ。

##### 3.1.2 CSR加工製品の性質

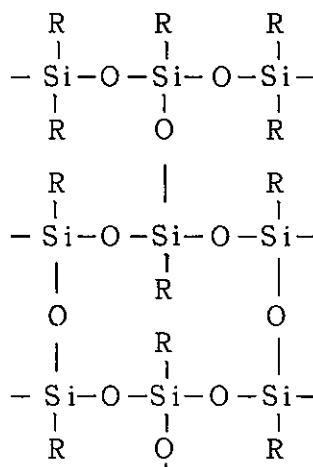
CSR加工の技術はプラスチック・レンズの表面硬化処理方法として開発されたものであり、

オルガノポリシロキサン系の塗膜による表面硬化処理法に属す。

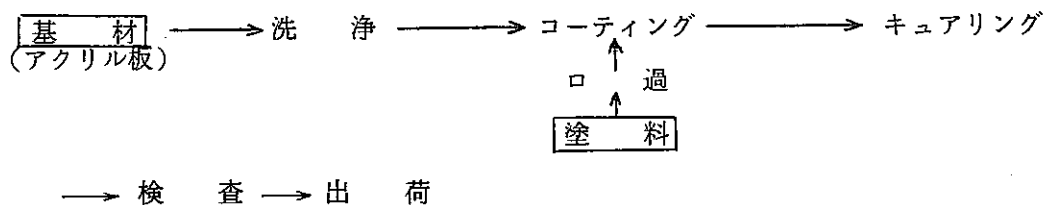
塗膜を構成するオルガノポリシロキサンの骨格には次の4種類がある。



これらの単位の組合わせにより、鎖状ポリシロキサン、環状ポリシロキサン、はしご状ポリシロキサン、かご状ポリシロキサン、網目状ポリシロキサンが得られる。このうちから一例として網目状ポリシロキサンの構造を示す。



CSR加工は、透明アクリル板にオルガノポリシロキサンを塗布後加熱キュアリングし、架橋構造の皮膜を基材表面に形成させるだけであるので、加工方法自体は下記するように原理的に簡単である。



コーティング層の厚みは2~6 $\mu$ が適すると言われ、CSR加工することによって基材（アクリル板）が本来所有する性質、例えば機械的な性質が損われることはない。

CSR加工製品の特長と性質（表1、2）を東レ株の説明資料から抜粋する。

- (1) 製品表面の耐摩耗性が無機ガラスに近い。
- (2) 製品表面の耐薬品性は高濃度の強アルカリを除き優れている。
- (3) 光線透過率が未加工品より高い。
- (4) 熱曲げ加工、接着、印刷、染色、塗装などの二次加工については容易でなく、特別な手が必要である。
- (5) 鋸による切断、ドリル穴あけ加工などの機械加工はCSR加工前の基材と同様に扱うことができる。

### 3.2 パッキング素材の選択

#### 3.2.1 要求特性とゴムの選択

使用済み燃料を再処理するための溶媒抽出試験を行なうグローブボックスでは、硝酸と有機溶媒、時には水酸化ナトリウム水溶液を使用するため、再処理試験のためのプルトニウム精製試験用あるいはウラン精製試験用のグローブボックスは数あるグローブボックスの中でも最も使用条件の厳しいものであろうと考えられる。これらのグローブボックスを基準にして考えたパッキングの要求特性を次に示す。

- (1) パッキングとしての物理的性質（強度、弾性など）がすぐれていること。
- (2) 酸、アルカリおよび有機溶媒に強く、化学的にすぐれた耐性があること。
- (3) これらの物理的、化学的性質が長期間変化しないこと。

上記の要求特性を満足する可能性のあるゴムとして、各種の参考書類から情報を整理し次の9種類を選んだ。試料の詳細を表3に示す。いずれも合成ゴムである。

ウレタンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（CSM）、ハロゲン化ブチルゴム、シリコンゴム、多硫化ゴム及び現在使用中のクロロプレンゴム（CR）

再処理溶媒抽出試験で使用頻度の高い薬品類に対するこれらの試料の耐薬品性評価を中心に試験を行なった。

ゴム類は同一種類のものであってもメーカーによって組成が微妙に異なるものがあることは周知の事実であり、さらに充填剤の種類、量および加硫条件などによって性質が変化するものである。従って、上記ゴム類の評価を行なうに当たっては、ゴム本来の性質によるものか、充填剤など加工条件の違いによって付加された性質によるものであるかをよく見極めることが肝要である。

表1 CSR加工表面高硬度化アクリル板の品質

項 目	試 料	CSR加工 (膜厚3 $\mu$ )	未加工
外 観		良 好	-
光学的性质			
全光線透過率	(%)	94.4	92
Haze	(%)	<0.5	<0.5
接着性	(セロテープ)	良 好	-
硬 度			
鉛 筆 硬 度	J I S K 5400	8H	2H
スチールウールテスト	#0000	傷つかない	いちちるしく傷がつく
	#000	"	"
	#00	"	"
	#0	"	"
	#1	わずかに傷つく	"
落砂法 (Haze (%))	# 80 grit 1000 g	2.6	-
	# 80 grit 2000 g	3.8	-
	# 46 grit 1000 g	32.4	-
	# 46 grit 2000 g	68.4	-
テーパー摩耗 (Haze (%))			
CS-10 摩耗輪	1000g 50 cycle	11.0	-
	" 100 cycle	36.8	-
耐熱水性	80 $^{\circ}$ C 2hr	OK	-
	6 hr	OK	-
	8 hr	OK	-
耐候性 (サンシャイン ウェザオメーター)	500 hr	OK	OK
	1000 hr	OK	OK
	2000 hr	OK	OK
	3000 hr	OK	OK
曲げテスト	室温 (%)	2.15	-
曲げ加工性	130 $^{\circ}$ C (mm)	200 $\phi$ OK	-

表 2 CSR 加工表面高硬度化アクリル板の耐薬品性

薬品	試料	CSR 加工 (膜厚 3 μ)	未加工
炭化水素:	ベンゼン	30分後ふくれ	直ちに溶解
	トルエン	6時間後 "	1時間後軟化
	キシレン	24時間以上OK	6時間後 "
	ガソリン	" "	24時間以上OK
ハロゲン化炭化水素:			
	塩化メチレン	50分後ふくれ	直ちに溶解
	クロロホルム	40分後 "	" クラック発生
	四塩化炭素	24時間以上OK	6時間後軟化
	トリクレン	30分後ふくれ	直ちに溶解
ケトン:	アセトン	15分後 "	" クラック発生
	メチルエチルケトン	30分後 "	" "
エステル:	酢酸エチル	30分後 "	5分後 "
	酢酸ブチル	5時間後 "	1時間後 "
アルコール:	メタノール	24時間後クラック発生	6時間後軟化
	エタノール	24時間以上OK	24時間以上OK
	イソプロパノール	24時間 " "	" " "
酸:	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40%	" " "	" " "
	HCl 35%	" " "	" " "
	HNO <sub>3</sub> 20%	" " "	" " "
	氷酢酸	70分後ふくれ	直ちにクラック発生
アルカリ:	NaOH 1%	24時間以上OK	24時間以上OK
	" 5%	1時間後ふくれ	" " "
	アンモニア水 28%	24時間以上OK	" " "
その他:	石ケン水 2%	" " "	" " "
	ウォッシュソルベント	" " "	" " "

〔測定方法〕 試料上にシリコンゴムパッキングを置いて薬液を満たし時計皿でおおって、異常を生ずるまでの時間を測定した。(常温 20~25℃)

表3 パッキングの試験に用いた試料

種 類	商 品 名	メ ー カ	基 本 構 造 *
ウレタンゴム	ウレパン 650	独バイエル	$\left\langle \text{polyester-O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{CNH}}-\text{R}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{NH}}-\text{C} \right\rangle_n$ or $\left\langle \text{polyether-O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{CNH}}-\text{R}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{NH}}-\text{C}-\text{O} \right\rangle_n$
アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)	JSR N-230	日本合成ゴム(株)	$\left\langle \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right\rangle_n \left\langle \underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH} \right\rangle_m$ or $\left\langle \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right\rangle_n$
エピクロロヒドリンゴム	ゼクロン 2000	日本ゼオン(株)	$\left\langle \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \right\rangle_n$ or $\left\langle \underset{\text{CH}_2-\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O} \right\rangle_n \left\langle \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right\rangle_m$
フッ素ゴム	バイトンB	独バイエル	$\left\langle \text{CF}_2-\text{CH}_2 \right\rangle_n \left\langle \underset{\text{CF}_3}{\text{C}}-\text{CF}_2 \right\rangle_m$
クロルスルホン化 ポリエチレンゴム(CSM)	ハイパロン 40	米デュ・ポン	高圧法ポリエチレンに塩素とスルホン基を導入してゴム状にしたもの
ハロゲン化ブチルゴム	エソプチル HT10-66	米 エソ・スタンダード	$\left\langle \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right\rangle_n \left\langle \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right\rangle_m$ に塩素を導入したもの
シリコンゴム	耐油性シリコンゴム	トーレスリコン(株)	基本構造 $\left\langle \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O} \right\rangle_n$ -CH <sub>3</sub> 基の一部をビニル基で置換したもの、フェニル基で置換したものなどがある。
	標準タイプシリコンゴム		
	エコノミータイプシリコンゴム		
多硫化ゴム	チオコール LP	東レチオコール(株)	$\left\langle \text{R}-\text{S}_x \right\rangle_n$
クロロプレンゴム(CR)	ネオプレン (現用品)	昭和ネオプレン(株)	$\left\langle \text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right\rangle_n$

\* 一部を除き“化学便覧”による

## 4. 試験結果

### 4.1 パネルの検討

#### 4.1.1 試料

プラトニウム精製用グローブボックスで実際に使われているのと同じ透明アクリル板を入手し、東レ株開発部レンズ室でCSR加工処理を行なった。

透明アクリル板：“アクリライト”

主成分 ポリメチルメタアクリレート（PMMA）

試料サイズ : 100mm×100mm, 厚さ 10mm

皮膜厚さ : 3.6 $\mu$

試験は実際のグローブボックスの使用状態を想定した耐薬品性試験を主体に行ない、CSR加工試験片と未加工試験片の比較を行なった。

#### 4.1.2 耐薬品性試験

##### (1) 諸薬品に対する一般試験

使用済み燃料再処理関係の試験および分析においてよく使われる薬品を選び、それに対する耐薬品性を比較検討した。

試験方法としては、CSR加工試験片と未加工試験片にそれぞれ薬品をスポイトで数滴のせ、10分後と20時間後の表面損傷状態を観察した。結果を表4に示すが、この表から試験片の表面損傷状態を大きく三つに分類できる。即ち、(1) 白濁する (2) クレージングが起きる (3) 膨潤するが透明性の低下は起こらない である。一例として未加工試験片の損傷状態を図3に写真で示す。

CSR加工試験片は未加工試験片に比べると水酸化ナトリウムに対する耐性が低下している（CSR加工の本質から見て予想された結果であるが）以外は未加工試験片より優れた耐薬品性を示した。しかし、濃度の高い硝酸および硫酸には膨潤現象が見られ、長期間の接触には耐性がないことがわかった。なお表4からわかるように、アクリル板は硬質塩化ビニル板と違って再処理に使われる溶媒の主成分であるトリブチルリン酸には侵されない。

##### (2) 硝酸に対する耐性

グローブボックスに取付けられているアクリル板の損傷状態の観察および表4の結果から、図1、2に示すような白濁とクレージングは硝酸によるもので、n-ドデカンやトリブチルリン酸のような他の薬品によるものではないことが考えられた。しかし表4に示すように、未加工

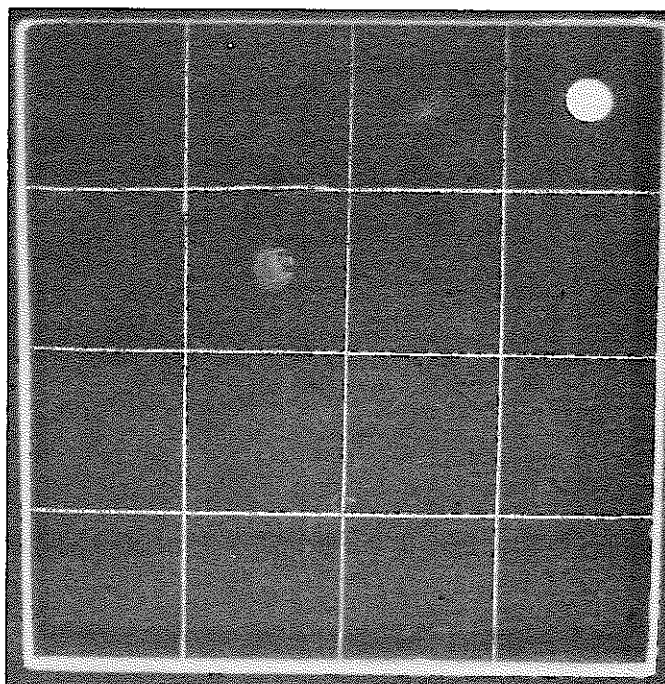


表4 CSR加工試験片の耐薬品性

薬品	10分後		20時間後	
	CSR加工	未加工	CSR加工	未加工
n-ヘキサン				
n-ドデカン				
キシレン				
メタノール				
MIBK		*		*
アセトン		*		*
ホルムアルデヒド (30%)				わずかに白濁
酢酸エチル				
ブチルセルソルブ				
クロロホルム		わずかに白濁		白濁
四塩化炭素				
ヒドラジン (20N)				
ヒドロキシルアミン硝酸塩(4N)				
トリブチルリン酸 (TBP)				
TBP 30vol% / n-ドデカン				
過酸化水素 (30%)				
炭酸ナトリウム (1N)				
水酸化ナトリウム (9N)	わずかにくもる		わずかにくもる	
硝酸 (13.5N)		わずかに膨潤	わずかに膨潤	膨潤またはクレージング
" (7N)			わずかに膨潤	膨潤
" (3N)			わずかに膨潤	膨潤
硫酸 (98%)	わずかに膨潤	強い白濁	膨潤	強い白濁

\* 蒸発速度が速く損傷がおこらないが、カバーガラスをかけて蒸発を抑えるとわずかにくもる。

(ブランクは変化がないことを示す)



炭 酸 ナトリウム	水 酸 化 ナトリウム	13.5 N 硝 酸 (クレージング)	98 % 硫 酸 (白 濁)
四塩化炭素	クロロホルム (白 濁)	ヒドラジン	ヒドロキシル アミン硝酸塩
酢酸エチル	メ チ ル アルコール	アセトン	MIBK
キシレン	n-ドデカン	TBP 30 %/ n-ドデカン	TBP

図3 未加工試験片の耐薬品性試験結果（20時間）

試験片に対する硝酸の作用は膨潤作用が主体であり、白濁のような透明性の低下は見られなかった。またクレージングが発生する場合もきわめて希であった。

このように実際のパネルの損傷状態と試験結果との間に相違が見られたことについて、その理由を次のように考えることができた。

- (1) グローブボックス内は比較的湿度の高い酸性雰囲気であるのに対して、試験は標準状態に近い雰囲気で行われた。
- (2) グローブボックスの亚克力板は取付け後ほぼ6年を経過しており、その間に蛍光灯の光や硝酸性雰囲気によって内表面が眼に見えない劣化を起している可能性がある。それに対して試験片は新しい試料であり表面劣化がない。

(3) アクリル板を製造（キャスト）した時の残留ヒズミの分布が均一でなく、ヒズミの大きい部分に硝酸が付着した時のみクレージグが発生するのではないか。

プラスチック製品に起きるクレージグの発生モデルとしては (1) 薬品に特に攻撃されやすい分子オーダーの場所の発生 (2) その場所が薬品攻撃を受けた結果応力集中点となる (3) そこを中心にクラックが発生する が考えられており、表面の劣化とヒズミの存在がクレージグの発生には不可欠のようである。

以上に述べた考察を参考にして、白濁およびクレージグを強制的に発生させる検討を種々行ない、以下に示すような結果を得た。

### 白 濁

白濁は濃硝酸で膨潤して体積の増加したアクリル板に水のような非膨潤性の液体が作用することによって起こると思われる。即ち、膨潤部分が水によって凝固する際に体積が収縮し、内部に多数の微細な空隙（ボイド）を形成することによって外観上白濁化するものと考えられる。

試験片に対する硝酸処理条件と処理後の拭取り条件（乾燥したティッシュペーパーと湿潤したティッシュペーパー）の違いによる白濁の発生状況を表5および図4に示す。未加工試験片では、1.2N以上の硝酸で処理した後湿潤ティッシュペーパーで硝酸を拭取ればその部分が白濁した。しかしCSR加工試験片では白濁が起こらない。

未加工試験片で発生した白濁は、12N以上の濃硝酸を塗布後未加工試験片を単に湿度の高い場所に放置しておいても発生した。この場合、濃硝酸の経時的な吸湿による硝酸の希釈が自然におこり、湿潤ティッシュペーパーで拭取った場合と同様の効果によって膨潤部分の凝固が起こったことが考えられる。

### クレージグ

クレージグは白濁のように簡単には発生しなかったが、濃硝酸を同一箇所に繰返し滴下塗布することによって発生することを確認した。（こうすることによって表面が劣化するものと思われる。）しかし、クレージグが発生するまでの塗布回数は塗布する場所によって異なり、クレージグの発生機構の複雑さがうかがえた。

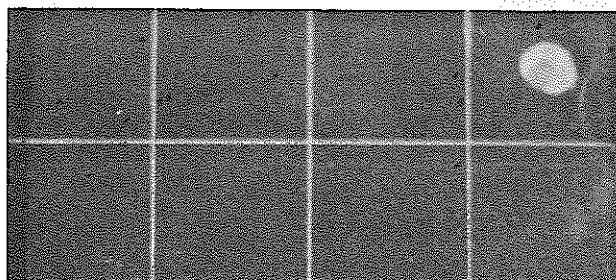
試験結果を表6に、発生したクレージグの写真を図5に示す。CSR加工試験片でも濃硝酸の塗布回数を増やすとクレージグを発生させることができるが、発生したクレージグの形態は未加工試験片のものに比べるとはるかに単純で、たとえ発生してもパネルの外観を損う可能性が未加工品より低いと思われた。

硝酸以外の薬品によるクレージグの発生の可能性を求めてCSR加工試験片と未加工試験片にトリブチルリン酸、n-ドデカン、TBP 30 vol%/n-ドデカン混合液、クロロホルム、ベンゼン、酢酸エチル、アセトンを10回反覆塗布したが、いずれの場合もクレージグは発生しなかった。

表 5 白濁の発生試験

試験条件 硝酸濃度	10分				65時間			
	乾燥ティッシュペーパー		湿潤ティッシュペーパー		乾燥ティッシュペーパー		湿潤ティッシュペーパー	
	CSR加工	未加工	CSR加工	未加工	CSR加工	未加工	CSR加工	未加工
13.5N		膨潤		白濁	膨潤	膨潤	膨潤	白濁
12		膨潤		白濁	〃	〃	〃	〃
10					〃	〃	〃	膨潤
7					〃	〃	〃	〃
5					〃	〃	〃	〃
3					わずかに膨潤	〃	わずかに膨潤	〃
1					〃	わずかに膨潤	〃	わずかに膨潤
0.5					〃	〃	〃	〃

(ブランクは変化のないことを示す)



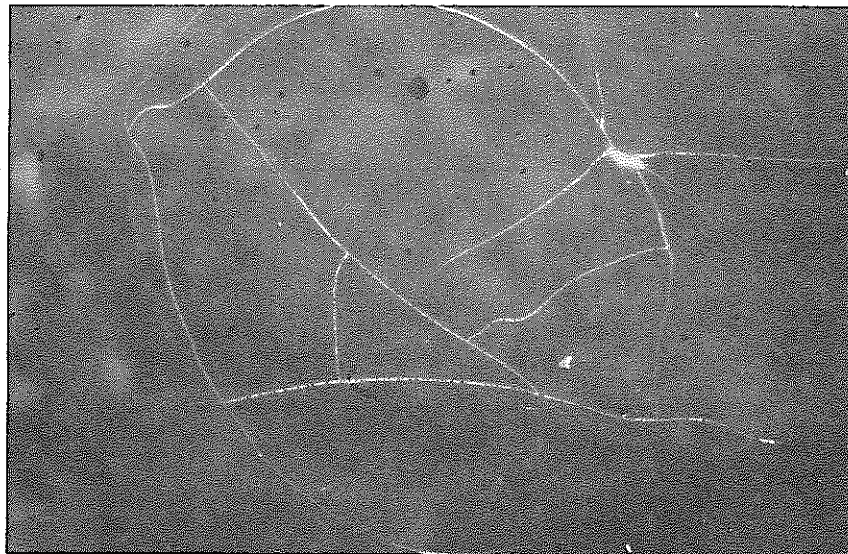
1N 湿潤 拭取り	5N 同左	10N 同左	13.5N 同左 (白濁)
1N 乾燥 拭取り	5N 同左	10N 同左	13.5N 同左

図 4 未加工試験片の白濁発生状況

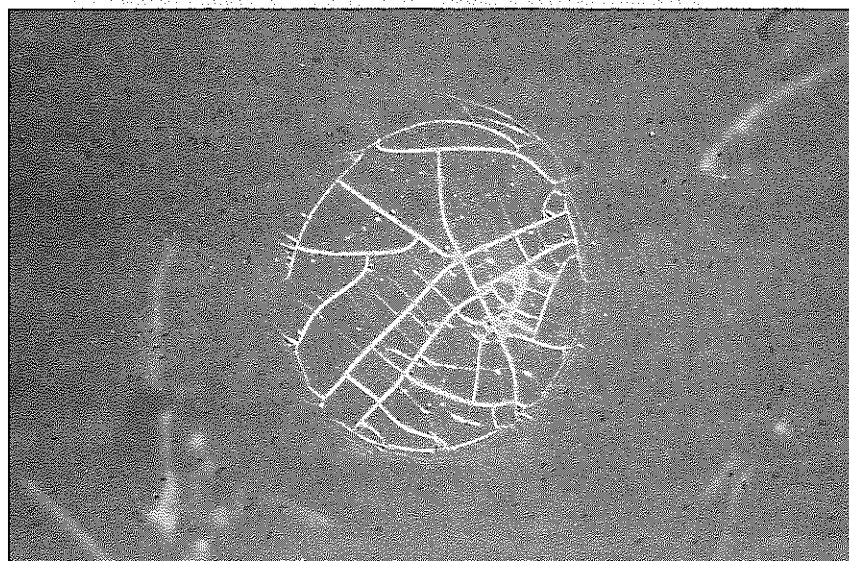
表 6 硝酸によるクレージングの発生

硝酸 / 試験片	CSR 加工	未加工
13.5N	6~10回の反復塗布で線状クラックが発生する	1~3回の反復塗布でクレージングが発生する
4N	10回で発生しない	10回で発生しない
1N	“	“

塗布条件：2日に1回塗布する。塗布部分に小型ピーカをかぶせて試験液の蒸発を防止した。



CSR 加工試験片 ( 13.5N 硝酸塗布回数 10 回 )



未加工試験片 ( 13.5N 硝酸塗布回数 1 回 )

図 5 硝酸の繰返し塗布によって発生したクレージング ( 倍率 30 倍の写真 )

## (3) 水酸化ナトリウムに対する耐性

CSR 加工層は、その化学的な構造からみてアルカリに弱いことが考えられる。CSR 加工試験片の水酸化ナトリウムに対する耐性を次の方法によって調べた。

濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液をCSR 加工試験片の上に滴下塗布し、そのままの状態ですべて1日放置して水酸化ナトリウムによるエッチングを行なった。試験液を拭取った後、同じ場所に13.5N硝酸を滴下し、30分後に湿潤ティッシュペーパーで拭取った。CSR 加工層が水酸化ナトリウムによって損傷を受けておれば、以後の処理によって白濁が生じるはずである。試験結果を表7および図6に示す通り、水酸化ナトリウムの濃度が5N以下では白濁が起ころなかった。ちなみに、表7には水酸化ナトリウム処理後のCSR加工皮膜の厚さを示す。1Nの水酸化ナトリウム処理ではblankと同じ膜厚を維持しており、9N処理でもかなりの膜厚が残っていることがわかる。

## (4) 機械的に受けた損傷部の耐薬品性

実際のグローブボックスでは、内部で工具などの取扱い中に工具がパネルと接触することがある。このような場合やアクリル板を切削加工する場合などにおいてCSR 加工層が局所的に剝離することがあると思われる。このためCSR 加工試験片の機械的に受けた損傷部付近の耐薬品性の変化を調べる試験を行なった。

CSR 加工試験片の表面にカッターを用いて格子状に3mm 間隔の傷を入れ、受傷部分に試験液を滴下塗布する方法で耐薬品性試験を行なった。結果を表8に示す通り、受傷部分ではCSR 加工層がないため薬品とアクリル板が直接接触して、濃硝酸と濃硫酸に対する耐性が未加工試験片に比べて低下することがわかった。機械的受傷部分の薬品損傷状態を図7～10に写真で示す。

## (5) フェードメータによる劣化試験後の耐薬品性

使用中のグローブボックスは、常時蛍光灯によって照明されている。光に対する耐久性を無視することができないので、フェードメータによる光曝露加速試験と試験後の耐薬品性試験を行なった。

フェードメータによる曝露時間は、蛍光灯による劣化作用がそれほど強くないと仮定して100時間とした。曝露試験後の外観と硝酸による耐薬品性試験結果を表9に示す。

CSR 加工試験片では、表6と比較するとフェードメータ曝露前後の耐硝酸性に変化が見られない。しかし、未加工試験片では、フェードメータ曝露により13.5N硝酸に対する挙動が変化し、硝酸塗布部分が軟化した(硝酸による溶解または膨潤現象)。このため、本来なら発生するクレージングが発生しなかった。硝酸による軟化部分は水分により白濁化するため、クレージングの発生が無くても好ましい現象とは言えない。

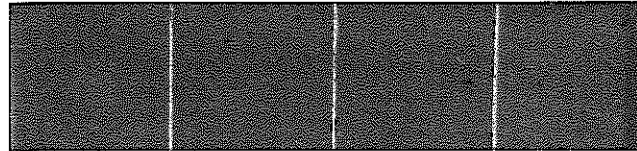
## (6) グローブボックス内試験

今までに実施してきた耐薬品性試験はすべてグローブボックス外で行なった試験であり、実際

表7 CSR加工試験片の水酸化ナトリウムに対する耐性

NaOH濃度	損傷の程度	CSR加工皮膜厚さ(μ)
9 N	わずかに白濁	2.0
5 N	変化なし	—
1 N	”	3.6
0.5 N	”	—

- 試験順序：① 水酸化ナトリウム水溶液の塗布  
 (小型ピーカをかぶせて蒸発防止し、24時間処理した。)  
 ② 濃硝酸塗布(30分)  
 ③ 湿潤ティッシュペーパーによる拭取り



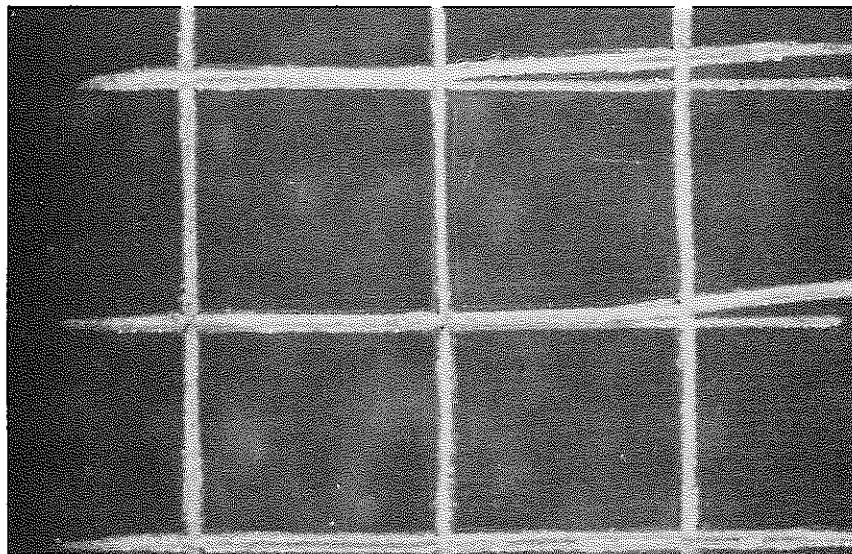
9N	5N	1N	0.5N
水酸化 ナトリウム	同 左	同 左	同 左

図6 CSR加工試験片の水酸化ナトリウムに対する耐性

表8 CSR加工試験片の機械的受傷部の耐薬品性

薬品	状 況
13.5N硝酸	クレージング発生
98%硫酸	機械的受傷部の白い盛上がりとクレージング発生
ベンゼン*	機械的受傷部付近の溶解
アセトン*	異常なし
酢酸エチル*	異常なし
クロロホルム*	機械的受傷部付近の溶解

\* カバーガラスにより蒸発防止処置をした。



(受傷格子に沿って細いクレーズングがみられる)

図7 CSR加工試験片の機械的受傷部の耐硝酸性(13.5N)

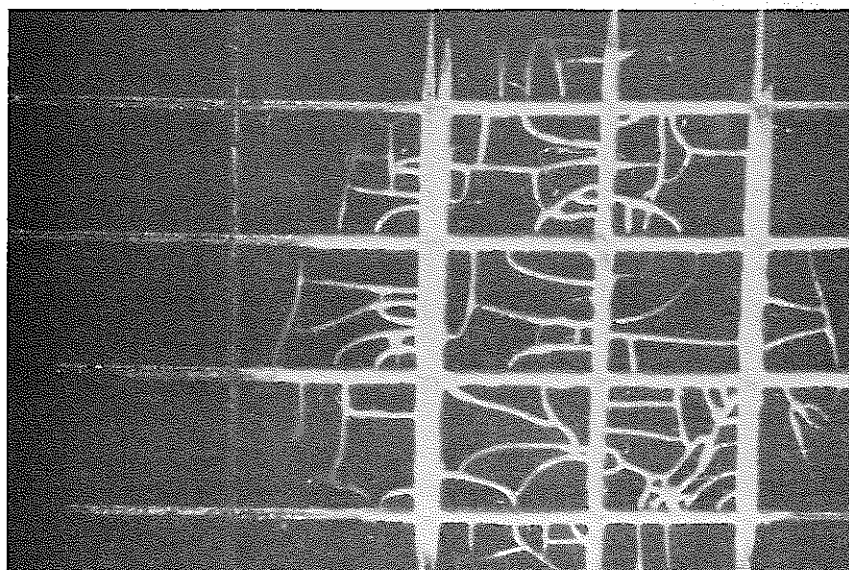


図8 CSR加工試験片の機械的受傷部の耐硫酸性(98%)



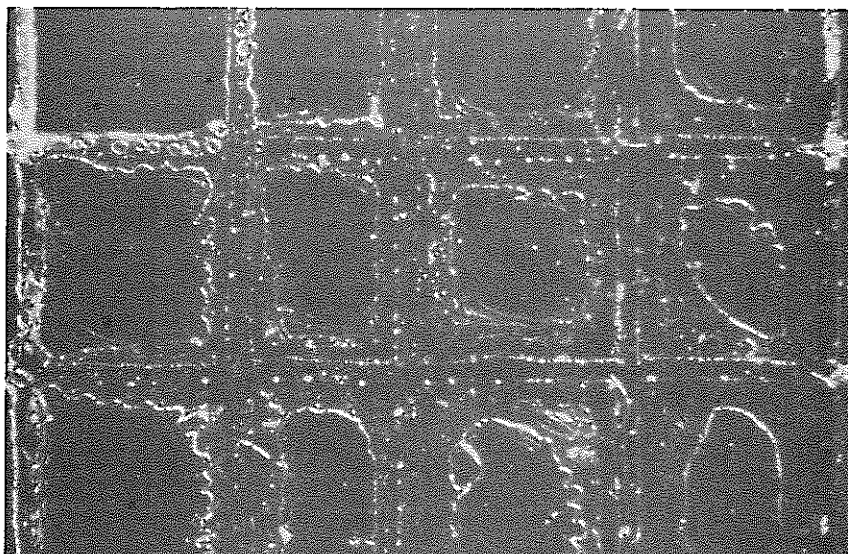


図9 CSR加工試験片の機械的受傷部の耐ベンゼン性

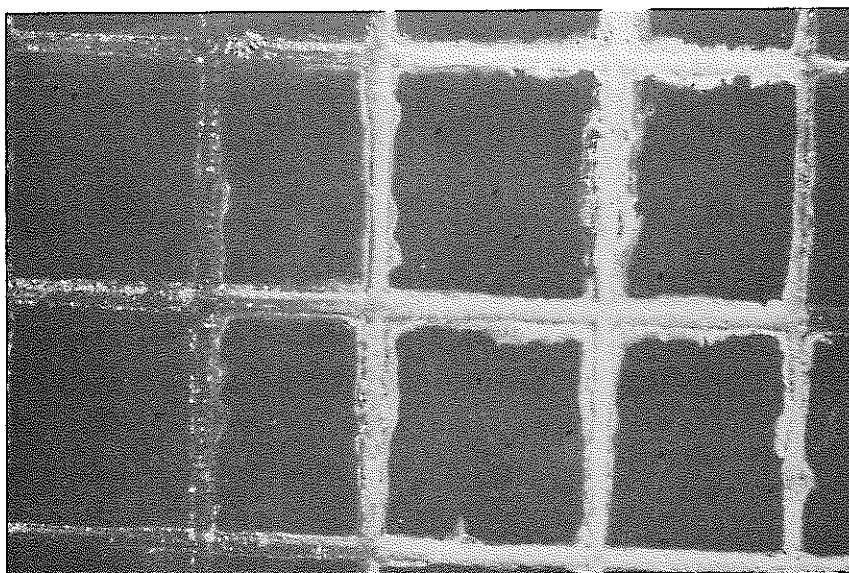


図10 CSR加工試験片の機械的受傷部の耐クロホルム性

\*  
表9 フェードメータによる光曝露試験と試験後の耐硝酸性

曝露時間 (hr)	CSR加工		未加工	
	外観	耐硝酸性	外観	耐硝酸性
50	変化なし	13.5N硝酸の6~10回反覆塗布で線状クラックが発生する。	変化なし	13.5N硝酸塗布で軟化する。
100	変化なし	"	変化なし	"

\* 東亜理化学工業(株) FA-1型 フェードメータ

のグローブボックスとは (1) プルトニウムやウランのような放射性物質が存在しない (2) 硝酸酸性の高湿度雰囲気ではない という点で異なる。そこで、CSR加工試験片と未加工試験片を実際のグローブボックスに入れる長期滞留試験を行なった。6カ月にわたる滞留期間中の両試験片に見られた外観上の変化および違いはほとんど無かったが、グローブボックス内で行なった濃硝酸の塗布試験(1回塗布のみ)では、未加工試験片にクレージングが発生した。

#### 4.1.3 物理試験

CSR加工試験片の加工層の物理的な強度を主体に評価した。一般的なデータについては東レ株の測定値(表1)があるので、ここではグローブボックスのパネルに特に必要と思われる試験項目を補足することを主眼に試験を行なった。

##### (1) 表面硬度

スチールウールで表面を摩擦して受傷の有無を確認するスチールウール試験と硬度の異なる鉛筆による受傷の有無を確認する鉛筆硬さ試験の結果を表10に示す。CSR加工試験片では著しい表面硬度の向上がみられる。

落球試験法による表面の打撲試験(68gの鋼球を1.27mの高さから自然落下させる方法、USAS-Z 87.1-1968)ではCSR加工品、未加工品ともに外観上の変化はなかった。つまり、この程度の打撃ではCSR加工層の損傷はない。

表10 表面硬度試験

試験法	CSR加工	未加工
スチールウール試験*1	傷が付かない	いちぢるしく傷が付く
鉛筆硬さ試験*2	7~8H	2H

\*1 井0000 スチールウールを用い、約1cm<sup>2</sup>の面積を1.5kgの荷重で5回こする。

\*2 JISK-5400による。

## (2) CSR 加工層の剥離強度（接着性）

CSR 加工層の表面に安全カミソリ刃で約 1.5 mm 角のゴバン目を 100 個入れ、ニチバンセロテープをはりつけて急激に剥離させ、CSR 加工層が剥離せずに基材に残っているゴバン目を計数する方法により CSR 加工層の基材への接着性を調べた。CSR 加工試験片を 80℃の熱水中に 8 時間浸漬処理したものとしなかったものについて測定したが、いずれも剥離は認められなかった。

上記試験において、セロテープのかわりにグローブボックス作業で使用頻度の高い粘着テープを用いて測定した剥離試験でも同様に CSR 加工層の剥離は認められなかった。

また CSR 加工試験片に濃硝酸を塗布した時に見られる膨潤によるわずかな表面の盛上がり部分について行なった剥離試験でも、CSR 加工層の剥離は認められなかった。

### 4.1.4 パネル試験のまとめ

グローブボックスの亚克力パネルの耐薬品性と表面硬度の向上を目的として亚克力板に CSR 加工した試験片の評価を行なった。CSR 加工層の厚みがわずか数  $\mu$  であるにもかかわらず、試験した範囲では耐薬品性と硬度の向上が著しく、グローブボックスのパネルとして CSR 加工透明亚克力板を使用することが可能であり好ましいと考えられた。

ここで特に認識しておかねばならないことは、CSR 加工製品といえども耐薬品性は未加工製品と同様に時間の関数として表現されることで、薬品が付着したまま放置しておくとかやがて薬品損傷を受ける。グローブボックスのパネルの寿命を延ばすためには、CSR 加工のような表面処理に加えて、薬品が付着すればすぐ拭取るなど普段からのきめ細かいグローブボックスの保守作業が必要である。

## 4.2 パッキング素材の検討

### 4.2.1 耐薬品性試験による選択

#### (1) 試料

入手した試料（表 3）は、ゴム製品として形状の異なる成形品であったために、試料をカッターで切断し試験片として寸法をそろえる必要があった。試験片の寸法はおよそ 15mm×10mm、厚さ 2mm である。

#### (2) 薬品浸漬試験

使用済み燃料を再処理するための溶媒抽出試験で通常使用されている薬品に対する試験片の耐久性を浸漬試験法によって調べた。薬品の使用頻度ならびに使用条件から、試験条件として試験薬品 3 種、4 条件を選んだ。

硝酸 13.5N と 1N      水酸化ナトリウム 1.3N

トリブチルリン酸 30vol % / n - ドデカン 混合溶液

これらの薬品は、酸、アルカリ、有機溶媒の代表となり得るものであり、これだけの試験で耐薬品性のかなりの部分がわかると思われる。

浸漬試験を次の手順で行なった。

- (1) 100mℓ ガラスビーカに試験液 50 mℓ 入れる。
- (2) 各試料の試験片をビーカに投入、浸漬する。
- (3) そのまま常温で放置し、試験片の経時的な変化を観察する。

硝酸に対する試験結果を図 11 (13.5N)、図 12 (1N) に示す。基本的な傾向は硝酸濃度に関係せずほぼ同様の結果が得られた。硝酸に対する試験片の変化を大別すると、表面劣化がみられるもの(ネオプレン、バイトンB、エソプチル HT 10-66、JSR N-230)、全体の劣化がみられるもの(シリコンゴム類)、溶解するもの(ウレパン 650、チオコールLP)、膨潤するもの(ハイパロン40)に分けられる。現在パッキングとして使用中のネオプレンよりも硝酸に対する耐性があるものは、ゼクロン 2000、バイトンB、ハイパロン40、エソプチル HT 10-66、耐油性シリコンであり、特にゼクロン 2000は試験期間内に見掛上の変化がほとんど見られなかった。

水酸化ナトリウムに対する結果を図 13 に示す。大部分の試料には見掛上の変化が見られなかったが、シリコンゴム類では硬化が進み弾力性の低下が見られた。またウレパン 650 は硝酸の場合と同様に試験片の分解(細片になる)が見られた。酸とアルカリに溶解あるいは分解した事実(加水分解)から、このウレタンゴムはポリエステルタイプのものであると推定される。ポリエーテルタイプのウレタンゴムならば耐酸、耐アルカリ性の向上が期待できよう。

次にトリブチルリン酸 30 vol % / n-ドデカン混合液に対する結果を表 11 に示す。チオコールLPを除くいずれの試験片も著しく膨潤した。膨潤現象は試験液に浸漬後比較的短時間(72時間以内)に起こり、以降膨潤度の変化は見られない。膨潤の結果、現用のネオプレンは約 2.3 倍の体積になり、硝酸に対して高い耐性を示したゼクロン 2000 は約 3 倍の体積になった。

### (3) 膨潤後の耐薬品性

有機溶媒などによって膨潤状態にあるゴムでは、ゴムを構成する鎖状分子の間に溶媒分子が大量に侵入しているから、通常概念では溶解あるいは溶解寸前の状態にあると考えられる。しかし溶解するまでに到らないのは、加硫によって形成されたゴム分子間の架橋結合があるためである。このような膨潤状態では、ゴム分子の分子間距離がかなり広がっているために、ゴム分子間に薬品分子の侵入を許しやすく、その薬品によって損傷を受けやすい状態にあると考えられる。

この可能性を確認するため、試験片をトリブチルリン酸 30 vol % / n-ドデカン混合溶液で膨潤させた後、その状態における試験片の耐硝酸性を調べた。このような溶媒膨潤-硝酸損傷の機会、実際のグローブボックスでも程度の問題を別にすればかなり頻度高くあるものと考

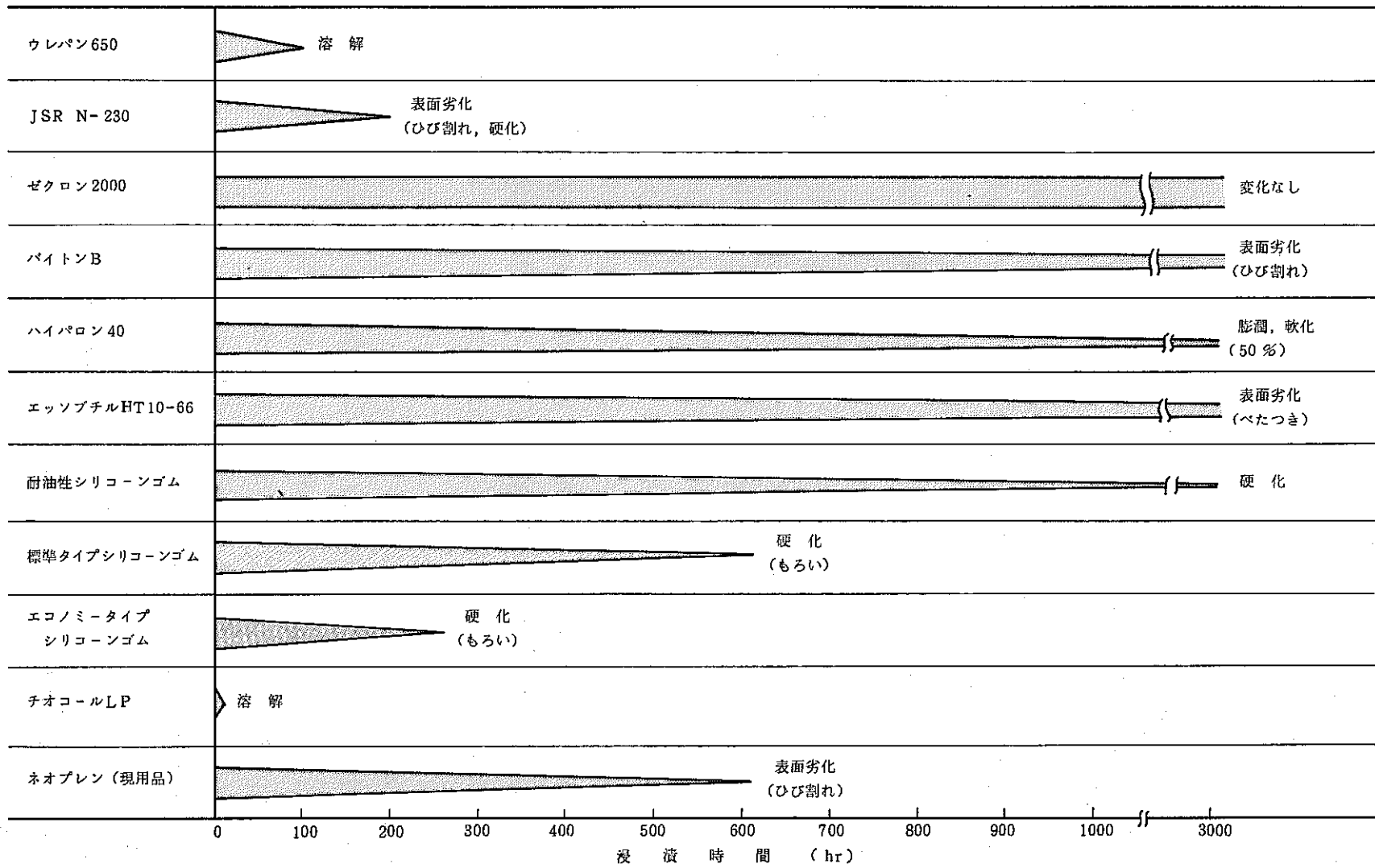


図11 13.5N 硝酸浸漬処理による試料の変化

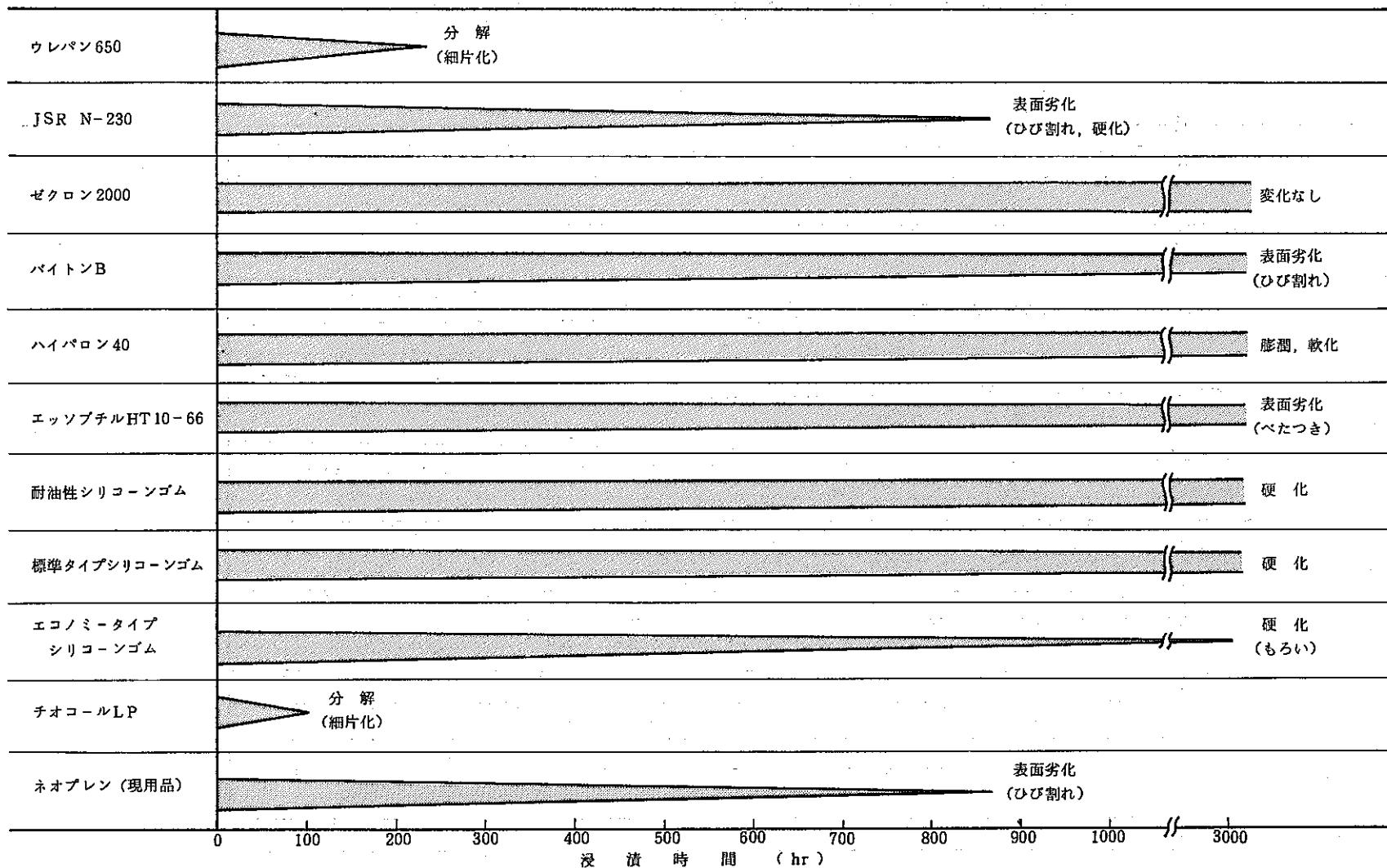


図 12 1N 硝酸浸漬処理による試料の変化

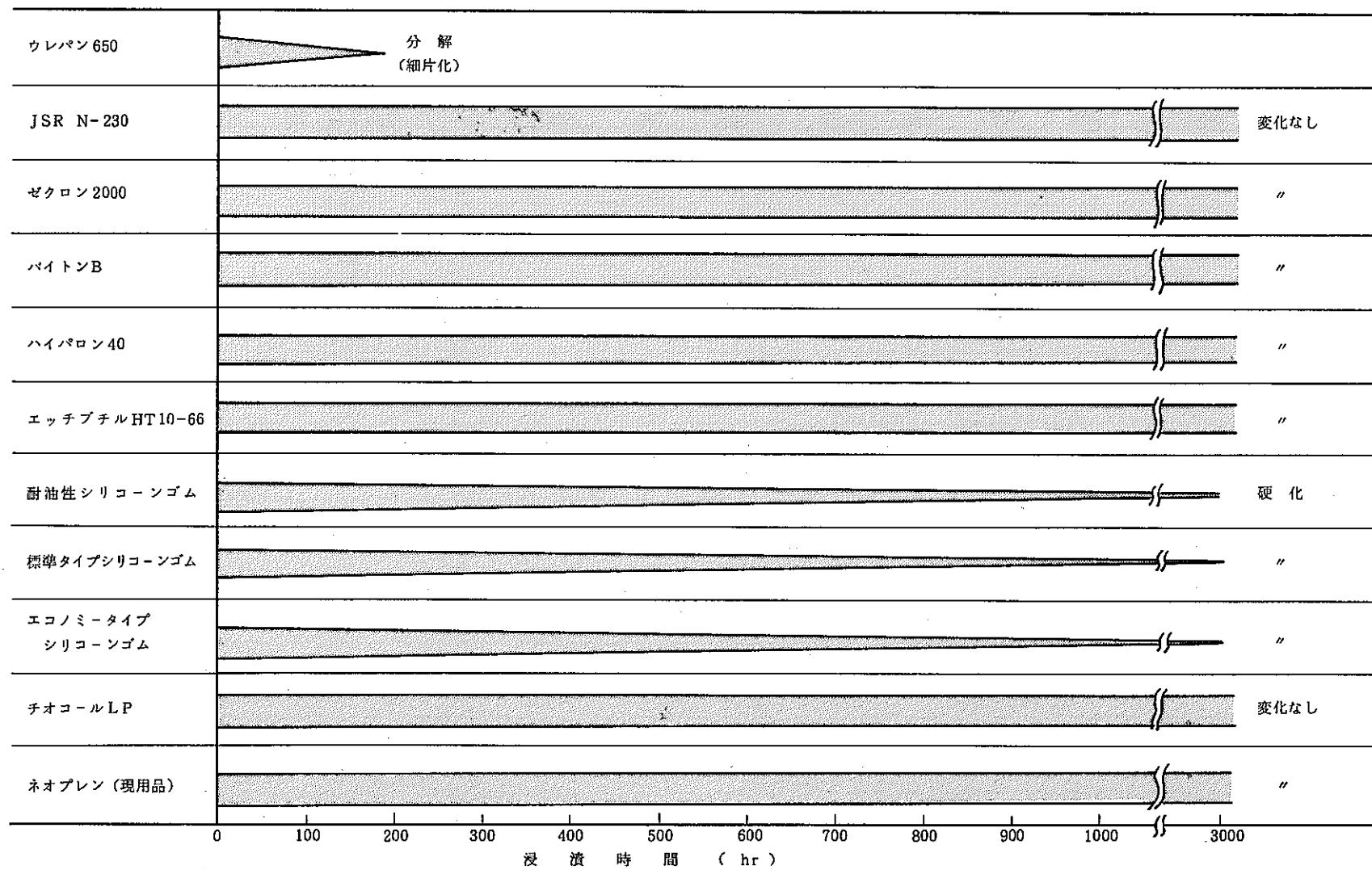


図 13 1.3N 水酸化ナトリウム水溶液への浸漬処理による試料の変化

表11 トリブチルリン酸 30vol %/n-ドデカン  
混合液に浸漬処理した試料の変化

試料	浸漬72時間目の膨潤度* (%)
ウレパン 650	40
JSR N-230	50
ゼクロン 2000	200
バイトン B	480
ハイパロン 40	180
エソプテル HT 10-66	230
耐油性シリコーンゴム	50
標準タイプシリコーンゴム	70
エコノミータイプシリコーンゴム	160
チオコール LP	0
ネオプレン(現用品)	130

$$* \frac{\text{処理後体積} - \text{処理前体積}}{\text{処理前体積}} \times 100 \quad (\%)$$

えられる。結果を図14と図15に示す。試験は先の浸漬試験で結果の良かった6試料についてのみ行なった。試料が膨潤しているために、予想通り硝酸に対する感受性が高まって、大部分の試料は先の浸漬試験の場合よりも強い劣化あるいは膨潤を起こした。しかし、ここでもゼクロン2000には見掛上の大きな変化は見られない。

本章の試験手順を以下に示しておく。

- (1) 1000mℓガラスビーカーにトリブチルリン酸 30vol %/n-ドデカン混合溶液を約 300 mℓ入れる。
- (2) 試験片をビーカーに投入、浸漬する(一括処理)。
- (3) 1週間浸漬処理した後試験片を取り出し、ろ紙で表面に付着している溶媒を拭取る。
- (4) 50 mℓの硝酸を入れた100mℓガラスビーカーにそれぞれの試験片を投入する。
- (5) そのまま常温で放置し、経時的な変化を各試験片について観察する。

#### (4) 締付け試験

実際の使用状況下にあるパッキングは強く締付けられた状態にあるので、このような状態におけるパッキングの耐久性が実用面では問題になる。ここでは、耐久性として締付け状態における耐薬品性と厚み回復性に主眼を置いて試験した。

試験手順を以下に示すが、試験を行なうために図16に示すようなステンレス製の締付け板を製作した。

- (1) 締付け板に厚みをそろえた試験片をはさむ。
- (2) ボルト、ナットによりもとの厚みの65%まで締付ける。



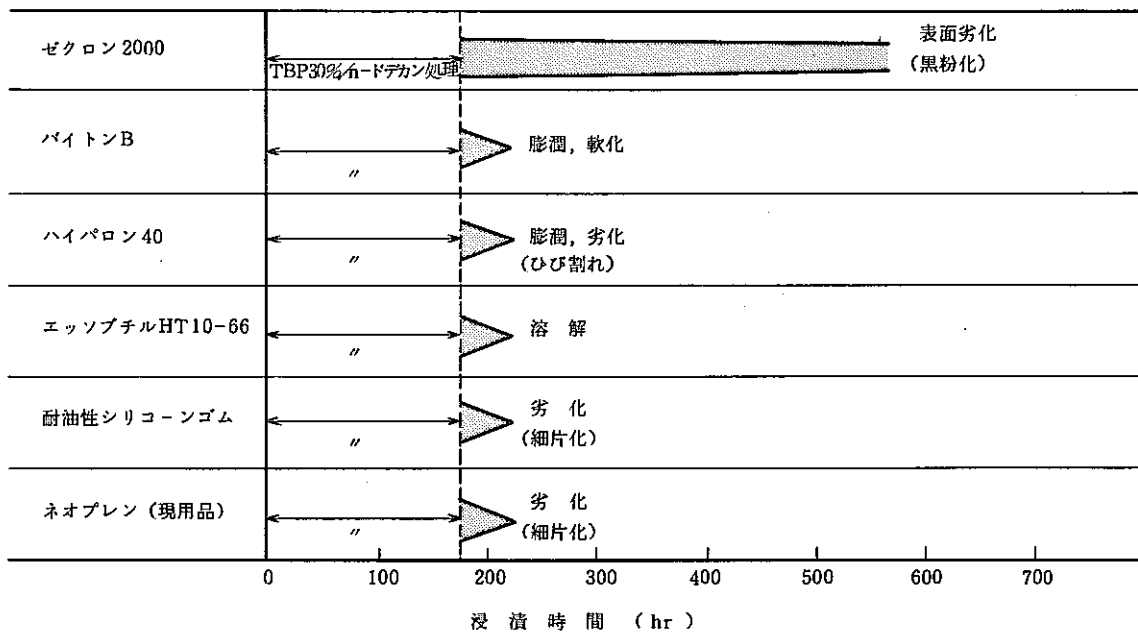


図 14 溶媒で膨潤処理した後, 13.5N 硝酸に浸漬した試料の経時変化

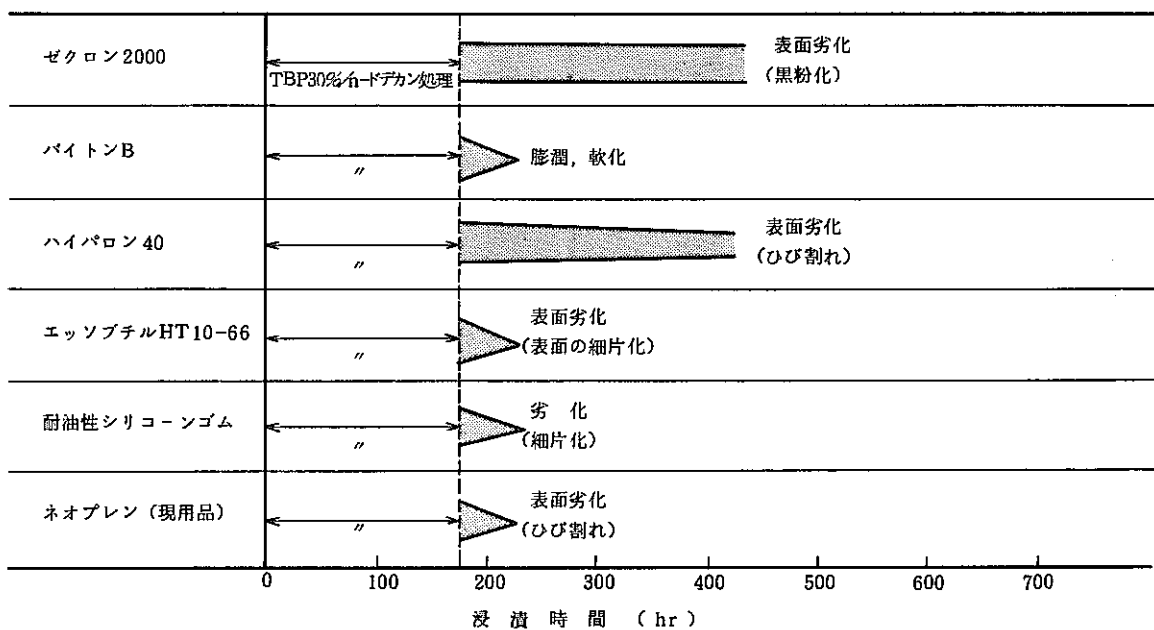


図 15 溶媒で膨潤処理した後, 1N 硝酸に浸漬した試料の経時変化

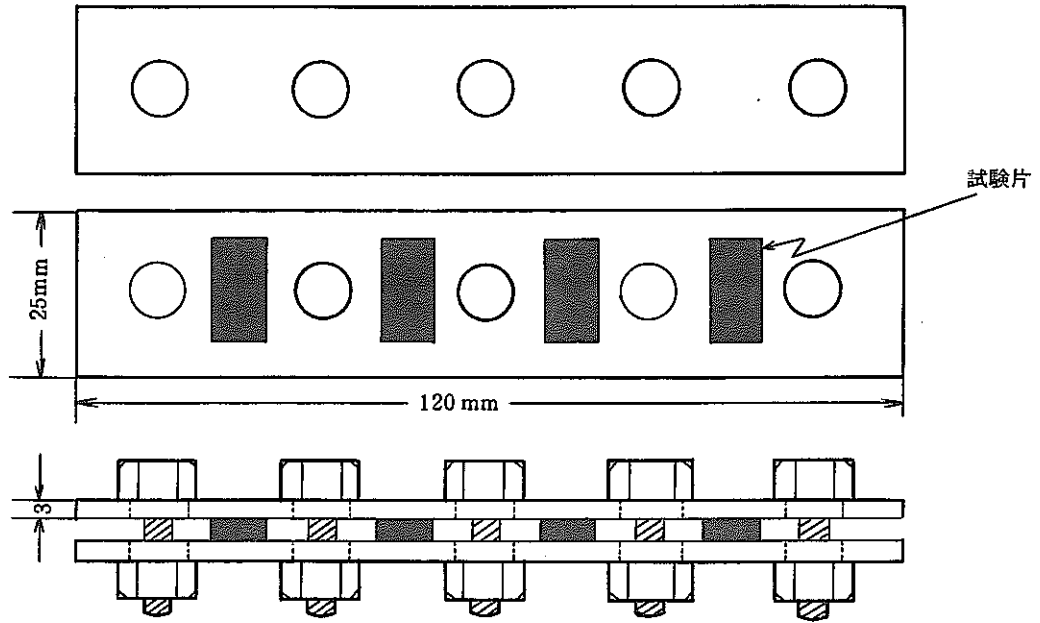


図 16 締付け試験用締付け板および締付け状態

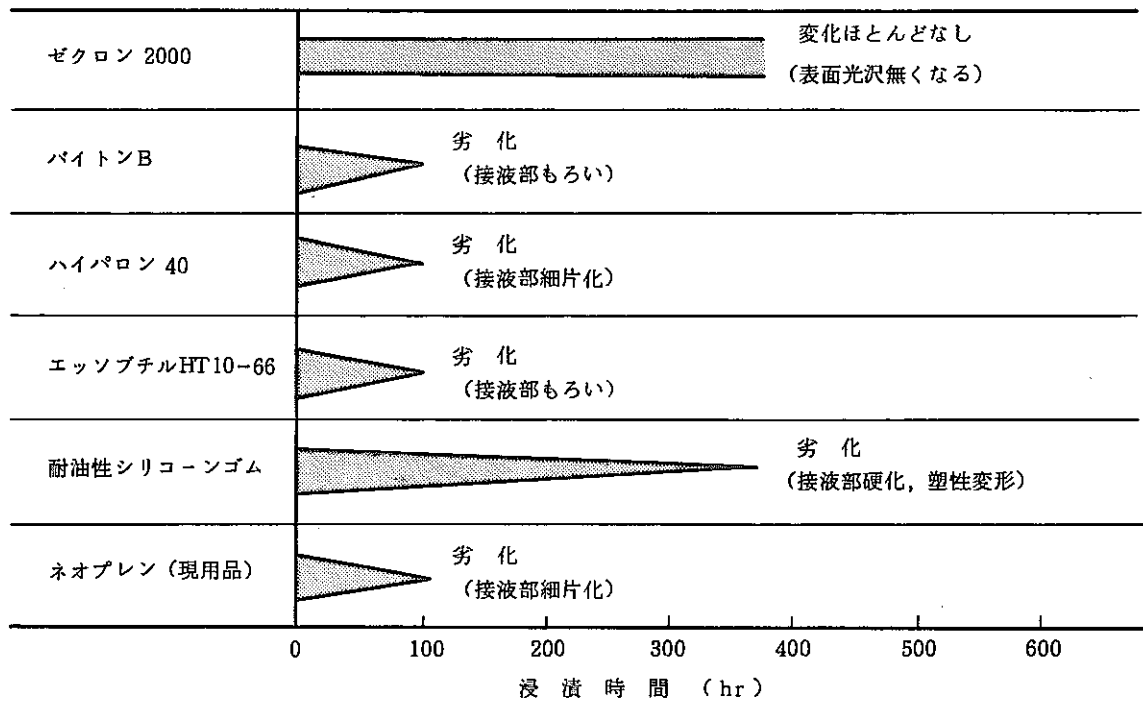


図 17 締付け状態にある試料の 13.5N 硝酸による経時変化

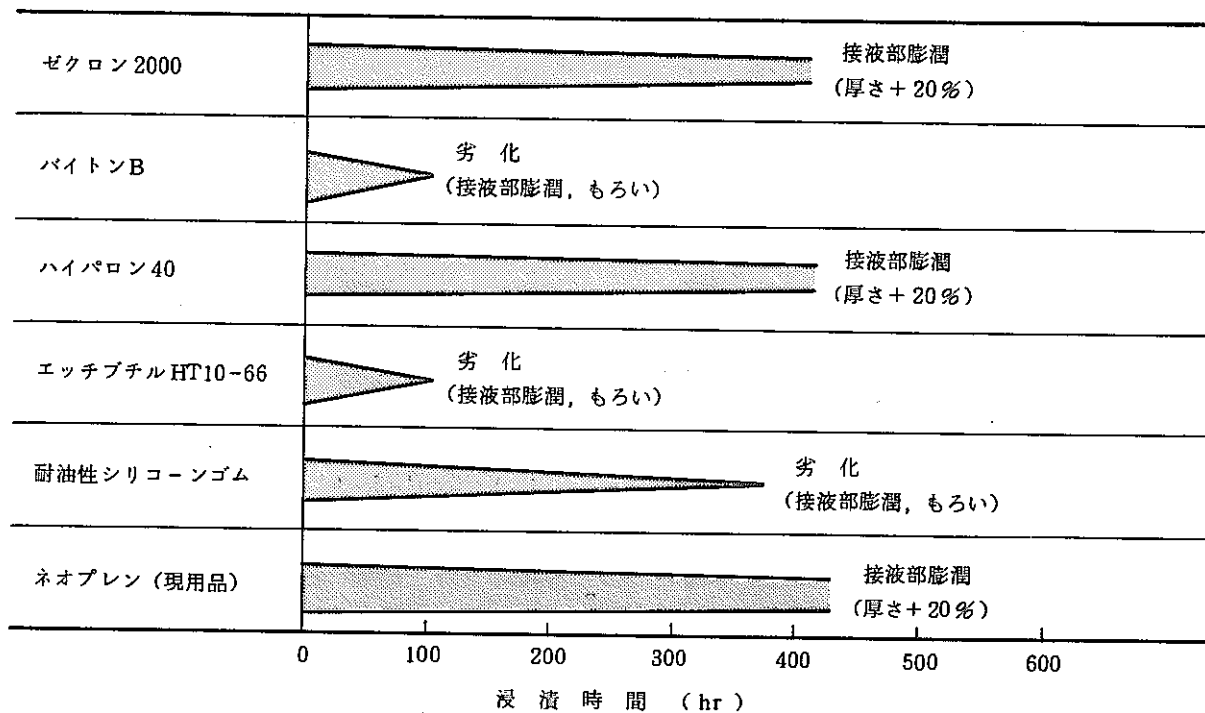


図 18 締付け状態にある試料のトリブチルリン酸 30vol % / n - ドデカン混合液による経時変化

表 12 締付け状態解放時の試料の厚み回復性

試 料	厚み回復率* (%)
ゼクロン 2000	95
バイトンB	86
ハイパロン 40	91
エッチ pencils HT10-66	96
耐油性シリコンゴム	86
ネオプレン (現用品)	94

\*  $\frac{\text{解放後厚さ}}{\text{締付け前厚さ}} \times 100 (\%)$

締付け時間：360 時間

- (3) この状態で試験液に投入し、常温放置して経時的な変化を観察する。観察するために締付け状態を一度解放すると以後試験が継続できないので、経時的な観察ができるように何組かのセットを初めから準備しておく。

試験液として 13.5N硝酸とトリブチルリン酸 30vol %/n -ドデカン混合液を用い、前章と同様に 6 試料について試験した。

13.5N 硝酸に対する結果を図 17 に示す。ネオプレン、ハイパロン 40、エソブチル HT 10-66 および バイトン B は締付けを行なわないで試験した時よりも著しい劣化が観察された。耐油性シリコンゴムは硬化して弾力性の低下が見られたほか、試料の可塑変形（クリープ）がおきた。ゼクロン 2000 のみ見掛上の変化がほとんど見られなかった。

締付けにより耐硝酸性が一般に低下するのは、締付けによって試験片が変形し、試験片内に局部的な疎密の密度分布ができるために、硝酸に特に攻撃を受けやすい部分ができるのでであろうと推定される。（例えば疎な部分は  $H^+$  の侵入をゆるしやすいと考えられる）。

トリブチルリン酸 30vol %/n -ドデカンに対する結果を図 18 に示す。耐油性シリコンゴム、エソブチル HT 10-66 および バイトン B では接液部が膨潤し、やがてもろくなる結果になった。一方ネオプレン、ハイパロン 40 およびゼクロン 2000 では接液部の膨潤のみ起こり、劣化は見られなかった。

次に締付け解放時の厚み回復性の結果を表 12 に示す。この試験では、試験片を締付けた後薬品に浸漬せずにそのまま放置することによって試験を行なった。試験片が小さいことと締付け時間が短いためにはっきりしたことは言えないが、耐油性シリコンゴムとバイトン B では締付けによる塑性変形（クリープ）が大きいようである。その他の試料の厚み回復性はほぼ同程度と見なせる。

#### 4.2.2 ゼクロン 2000 の評価

今までの検討結果から、試験した試料の中ではエピクロロヒドリンゴムに属するゼクロン 2000 が最も高い耐薬品性を示すことが明らかになった。本章ではさらに詳細な検討を行なうために、新たにゼクロン 2000 とネオプレン（現用品）のシートを入手し相互比較した。入手した試料の明細を表 13 に示す。

これらの試料を用いて、より詳細な耐薬品性試験を行なうと同時に、JIS K 6301 “加硫ゴム物理試験方法”，JIS K 6380 “工業用ゴムパッキン材料” に定める方法に原則的に従って物理試験を行なった。

##### (1) 耐薬品性試験

CSR 加工アクリル板の耐薬品性試験に用いたものとほぼ同様の薬品によるゼクロン 2000 の広範囲な耐薬品性試験を行ない、現用のネオプレン W に対する優位性を調べた。結果を表 14 に示す通り、酸にはゼクロン 2000 が圧倒的に優れ、アルカリにはネオプレン W が若干優れることがわかる。有機溶媒に対する膨潤性は溶媒によって個々に異なる。ゼクロン 2000 は

表 12 ゼクロン 2000 とネオプレン W の試料明細

試料	ゼクロン 2000	ネオプレン W
配合剤	カーボンブラック	カーボンブラック
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	白色充填剤
	ステアリン酸亜鉛	老化防止剤
	老化防止剤 (RD)	加硫促進剤
	加硫促進剤	加硫助剤 (イオウ)
	ジオクチルフタレート	油 (プロセスオイル)
厚さ	2 mm	2 mm

配合メーカー: ゼクロン 2000 太陽ゴム工業 (株)  
ネオプレン W 日東タイヤ (株)

トリブチルリン酸によって大きく膨潤するが、再処理抽出溶媒として使用されているトリブチルリン酸 30vol % / n-ドデカン混合溶液に対しては現用のネオプレン W とほぼ同程度の膨潤度にまで低下する。

硝酸を 0.68 N 抽出しているトリブチルリン酸 30vol % / n-ドデカン混合液にゼクロン 2000 とネオプレン W を 10 日間浸漬した場合には、それぞれ +16% と +23% の膨潤度になり、表 14 に示すように硝酸を抽出していない場合に比べると著しく膨潤度が低下する。しかもネオプレン W では同時に強度低下も著しく、軽く引張るだけで試料が切断するまでに劣化が進行した。

次に図 16 に示す締付け装置によって試料を 20% 締付け、トリブチルリン酸 30vol % / n-ドデカン混合液に 10 日間浸漬処理した後の厚み回復性を表 15 に示す。

トリブチルリン酸 30vol % / n-ドデカン混合液のようにゴムに対して膨潤作用の強い有機溶媒によってパッキングが膨潤した場合、パッキングのへたりが心配されるが、表 15 に見られるように膨潤による厚み増加が大きいため、パッキングとしての機能は損われないものと思われる。

表 14 ゼクロン 2000 とネオプレン W の耐薬品性 (浸漬時間 10 日)

薬 品	ゼクロン 2000		ネオプレン W	
	状 態	膨潤度* (%)	状 態	膨潤度* (%)
n-ドデカン	変化なし	±0	少し膨潤	+7
トリブチルリン酸	膨潤, 軟化	+390	膨潤, 軟化	+80
TBP 30%/n-ドデカン	膨潤, 軟化	+105	膨潤, 軟化	+75
HNO <sub>3</sub> 0.68 N 抽出した TBP 30%/n-ドデカン	少し膨潤	+16	劣化 (強度低下)	+23
メタノール	変化なし	±0	少し膨潤	+4
キシレン	膨潤, 軟化	+180	膨潤, 軟化	+160
ホルマリン (30%)	少し膨潤	+7	少し膨潤	+5
MIBK	膨潤, 軟化	+280	膨潤, 軟化	+65
四塩化炭素	膨潤, 軟化	+50	膨潤, 軟化	+165
ヒドラジン (20 N)	少し膨潤	+10	少し膨潤	+2
水酸化ナトリウム (9 N)	少し軟化	±0	変化なし	±0
硝 酸 (3 N)	変化なし	±0	表面が少し劣化	±0
	膨潤, 軟化	+40	分解 (細片化)	-

$$* \frac{\text{試験後体積} - \text{試験前体積}}{\text{試験前体積}} \times 100 (\%)$$

表 15 トリブチルリン酸 30vol%/n-ドデカン混合液に  
締付け状態で浸漬処理した試料の厚み回復率\*

ゼクロン 2000	ネオプレン W
120%	110%

$$* \frac{\text{開放後厚さ}}{\text{締付け前厚さ}} \times 100 (\%)$$

## (2) 引張試験

図19にJISK 6301 “加硫ゴム物理試験方法”に準じて試験した引張試験結果を示す。この図には、ゼクロン2000とネオプレンWの各試料について、未処理試験片、トリブチルリン酸30vol%/n-ドデカン混合溶液に10日間浸漬処理した試験片、100℃で70時間の老化試験を行なった試験片の引張応力-伸長曲線の一例を示す。ゴムの引張試験では、ダンベル型に打抜いた試料片の中央部に20mm間隔の2本の標線を入れ、引張試験中の標線間の距離の変化から伸長を計算する。このため図19の横軸は試料の伸度に厳密には対応しないのでスケールを省略した(横軸は引張試験機の試料のつかみ距離の伸びに対応する。つかみ距離は標線間距離よりも大きい)。そのかわりに、標線間の100%ごとの伸びの区切として図に黒点を示した。即ちゼクロン2000(未処理)にみられる通り、原点に近い黒点からそれぞれ100%、200%、300%、……の伸びの位置を表わしている。

この図で曲線の立上がり勾配が大きいものほど試料が硬いことを示している。つまり、トリブチルリン酸30vol%/n-ドデカン混合溶液に浸漬した試験片には軟化が、老化試験した試験片には硬化が観察される。引張試験の結果と硬度測定値を表16に要約する。

未処理のゼクロン2000とネオプレンWを比較すると、ゼクロン2000では破断伸度が大きく柔らかい。トリブチルリン酸30vol%/n-ドデカン混合溶液への浸漬処理品で比較すると、ゼクロン2000とネオプレンWの物性はほとんど同じになり、いずれも未処理品と比べると大きく変化する。老化試験では、ゼクロン2000の破断伸度低下が大きい反面、破断強度はネオプレンWに比べ逆に少し増加する。

以上の結果から、ゼクロン2000とネオプレンWの基本的な物性の違いと処理試験に対する物性変化の挙動が明らかになった。この結果から、グローブボックスのパッキングとしてゼクロン2000がネオプレンWに比べて特に問題となる点はないと思われる。ただし今回用いた試料では老化試験による破断伸度の低下率が少し大きいので、配合あるいは加硫条件面からの検討による改善の余地はあろう。

## (3) 圧縮永久ヒズミ

JISK 6301に準じて、圧縮した試料を70℃、22時間処理し、圧縮開放後に測定した圧縮永久ヒズミ試験結果を表17に示す。

ゼクロン2000、ネオプレンWともにほぼ同程度の圧縮永久ヒズミを示し、JISK 6380 “工業用ゴムパッキン材料”と照合しても特に問題ない結果である。

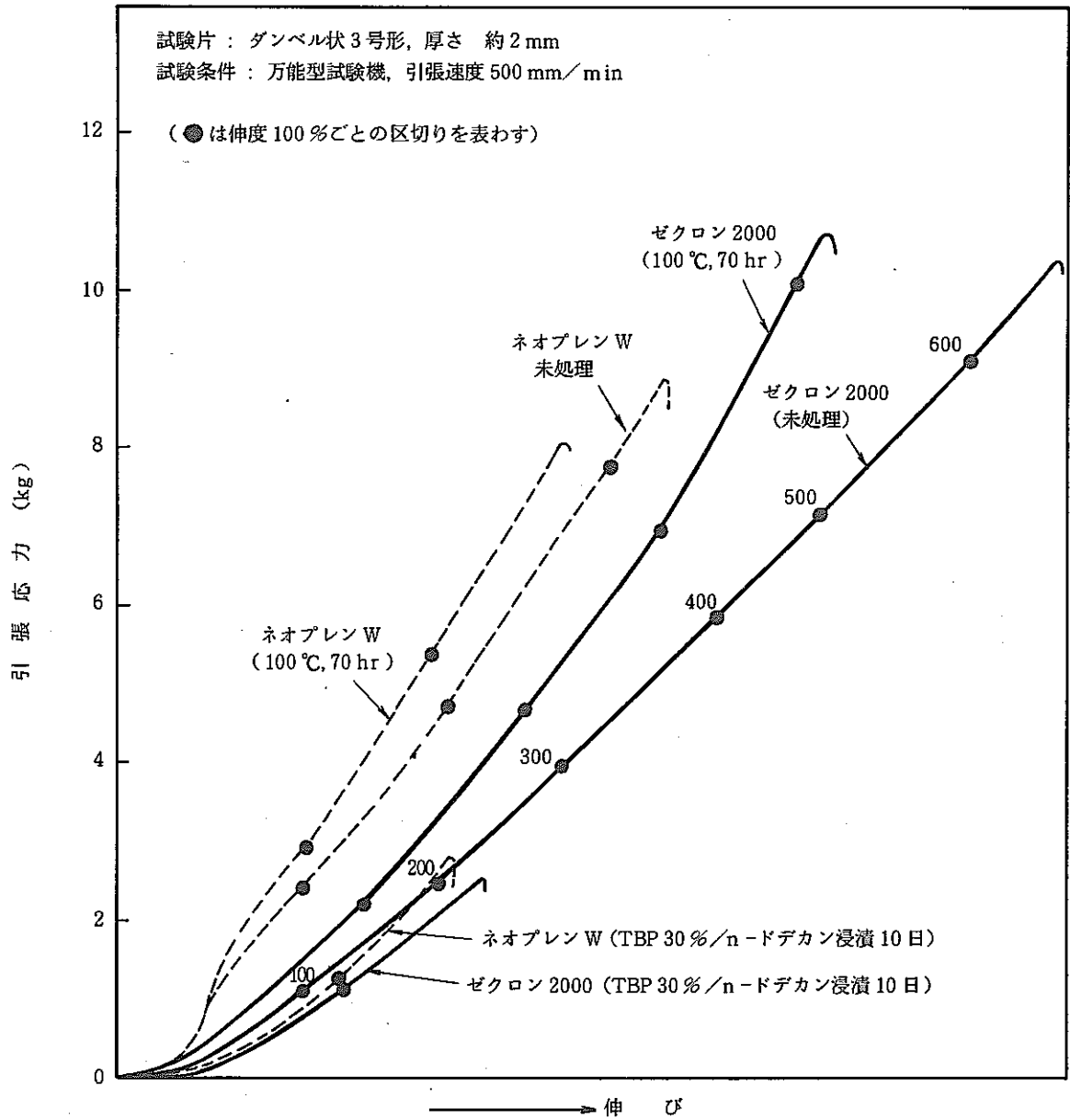


図19 引張試験結果



表 16 処理条件による引張強伸度と硬度の変化

試料	項目 <sup>1)</sup>	処 理	未 処 理	TBP 30%/n-ドデカン浸漬 処理 (10日)	老化試験 <sup>2)</sup> (100℃×70hr)
ゼクロン 2000	硬 度 (度)		47	24 (51%) <sup>3)</sup>	57 (121%)
	破 断 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )		117	20 (17%)	122 (104%)
	破 断 伸 度 (%)		690	180 (26%)	426 (62%)
	100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )		13	9	24
ネオプレン W	硬 度 (度)		62	30 (48%)	67 (108%)
	破 断 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )		93	24 (26%)	82 (88%)
	破 断 伸 度 (%)		340	170 (50%)	300 (88%)
	100%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )		26	10	30

1) JISK6301 に準じて測定した。

$$\text{破断強度} = \frac{\text{破断応力 (kg)}}{\text{試験片の初期断面積 (cm}^2\text{)}}$$

$$\text{破断伸度} = \frac{\text{破断時の標線間距離 (mm)} - \text{標線間距離 (mm)}}{\text{標線間距離 (mm)}} \times 100$$

$$100\% \text{モジュラス} = \frac{\text{伸度 100\% 時の引張応力 (kg)}}{\text{試験片の初期断面積 (cm}^2\text{)}}$$

2) テストチューブ式老化試験

3) 未処理値に対する割合

表 17 圧縮永久ヒズミ

圧 縮 率	試 料	圧縮永久ヒズミ <sup>*</sup> (%)
40%	ゼクロン 2000	27
	ネオプレン W	27
20%	ゼクロン 2000	20
	ネオプレン W	20

$$* \frac{\text{試験片の初期厚さ (mm)} - \text{試験片の圧縮開放後厚さ (mm)}}{\text{試験片の初期厚さ (mm)} - \text{試験片の圧縮後厚さ (mm)}} \times 100$$

#### 4.2.3 パッキング素材試験のまとめ

グローブボックスのパッキング材に適する素材を求めて、合成ゴムの評価検討を行なった。耐薬品性を中心にして行なった試験では、エピクロロヒドリン系合成ゴムに属するゼクロン2000が最も優れた性質を示した。即ち、耐酸性が優れ、アルカリ、有機溶媒に対する性質も特に問題が見られなかった。引張強伸度など物理的性質もパッキング材としては問題ない。現在使用しているクロプレン系合成ゴムであるネオプレンWに比べると、グローブボックスのパッキング材として改良効果が著しいことが期待できる。

パネルと同様に、ここで特に認識しておかなければならないことは、薬品に対する耐性は相対的なものであり、強い耐性を示すゴムでも薬品と長く接触しておればいずれは薬品劣化を受けるということである。このために最も必要なことは、日頃から欠かさずグローブボックスの保守作業を行ない、パッキングに薬品や水が常時付着していない状態にしておくことであると思われる。

## 5. 謝 辞

この試験を行なうに当って、アクリル板試料のCSR加工処理と一部の試験について東レ(株)開発部 中村芳明レンズ室長と斎藤武主任部員のご尽力を得ました。また合成ゴム試料の入手と物理試験については、(株)コクゴ 中村通雄取締役と南育男氏ならびに太陽ゴム工業(株)名古屋晟取締役と浜名栄一技術部長のご尽力を得ました。この場を借りてお礼申し上げます。

## 6. 参 考 文 献

- 1) 甲田, 谷山, “プラスチック製品の表面硬度の改良”, Plastic Age (7), 60 (1978).
- 2) 鈴木, “プラスチックの表面硬化技術”, 高分子 22, (259), 576 (1973).