

超耐放射線性難燃剤・臭素化アセナフチレン縮合体の開発

久 保 雅 滋
 沖 崎 章 夫
 属 秀 雄
 小 山 清 孝

Development of Superhigh Radiation-Resistant and
Flame-Retardant Condensed Bromoacenaphthylene

Masashige KUBO
 Fumio OKISAKI
 Hideo SAKKA
 Kiyotaka OYAMA

Retardation of ethylene-propylene-diene rubbers against γ -ray radiation degradation and flame has been investigated using various condensed bromoacenaphthylenes (Con-BACN) as an additive. Although the rubbers were usually deteriorated by irradiation to a considerable extent to lose their mechanical properties, some condensates were found to increase radiation resistance up to 1000 Mrad. Cables of practical size were made using Con-BACN and subjected to various performance tests according to the standards of nuclear power cable test, thus their excellent performance was confirmed.

1. はじめに

我国においては、原子力発電による発電量が総発電量の26%を越え、西暦2000年には40%にも達すると予測されている様に、原子力発電は着実に発展している。今後、これに伴ない核燃料サイクル施設（ウラン濃縮、再処理、廃棄物の貯蔵施設）の増設や高速増殖炉の開発等、高放射線環境は著しく増加すると予想される。

これら施設に於いては、その加工性、特性から種々の高分子材料が使用されている。しかし一般に高分子材料は、大線量の放射線被曝により機械的性質が著しく低下することが知られており¹⁾、施設の高い信頼性を維持するためにも、照射損傷の少ない材料が求められている。

臭素化アセナフチレン縮合体 (Con-BACN) は、高分

子材料に高い耐放射線性を付与出来る化合物として日本原子力研究所より報告されている²⁾。

Con-BACN は、その構造上多様な品質を取り得るが、品質と性能の関係については解明されておらず、また上記報文の化合物では、実用性能面で問題を有していた。

著者らは、新規な製造法を開発し、種々の品質の化合物を合成し、その性能につき比較検討した。併せて、耐放射線性発現機構についても考察した。

また工業材料として確立した Con-BACN を配合して原子力発電所用ケーブルを試作し、その優れた実用性能を確認したので報告する。

尚、本研究は日本原子力研究所高崎研究所の協力を得て、電線ケーブルメーカー F社と共同して実施したものである。

2. 実 験

〔1〕 合成とキャラクタリゼーション

Con-BACN を Hagiwara らの方法³⁾ Scheme 1 式 (1) に従って合成した。しかし、収率は低く (<60%), また縮合度 n の分布や臭素含有率 ($x+y$) を調製した Con-BACN を得るのは困難であった。そこで式 (2) の方法につき検討した。式 (2) の反応は、臭素化反応を 3 つの素反応に分け、各工程の条件を種々変えて、中間体 1~3 を単離することなく行なった。脱 HBr 工程で得られた四塩化炭素溶液を、微量の活面活性剤を含む沸騰水中に滴下し、水との共沸による脱溶媒で Con-BACN を粉体として得た。Con-BACN と 1~3 の構造は、¹H-NMR, 元素分析, GPC 等によって解析した。

中間体 1 の組成 (1a~1e, Fig. 1 参照) は、¹H-NMR で定量した。2 と Con-BACN のそれぞれの GPC の各ピークの縮合度は、分取 GPC, GC-MS により求めた。

〔2〕 性能評価

耐放射線性が比較的優れているため、原子力発電所用絶縁体として広く用いられているエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM, 日本合成ゴム EP-21) に、Con-BACN を各種配合剤とともに配合して、厚さ 1 mm のシートを作成した。基本配合を Table 1 に示す。

Table 1 Formulation for EPDM

EPDM	100 phr
Stearic Acid	1
Nocrack #224	1.5
Sulfur	0.4
Zinc Oxide	5
Tarc	100
Antimony Trioxide	11.8
Dicumyl Peroxide	3
Con-BACN or DBDE	varied

本シートの基本特性、耐放射線性及び難燃性を測定した。

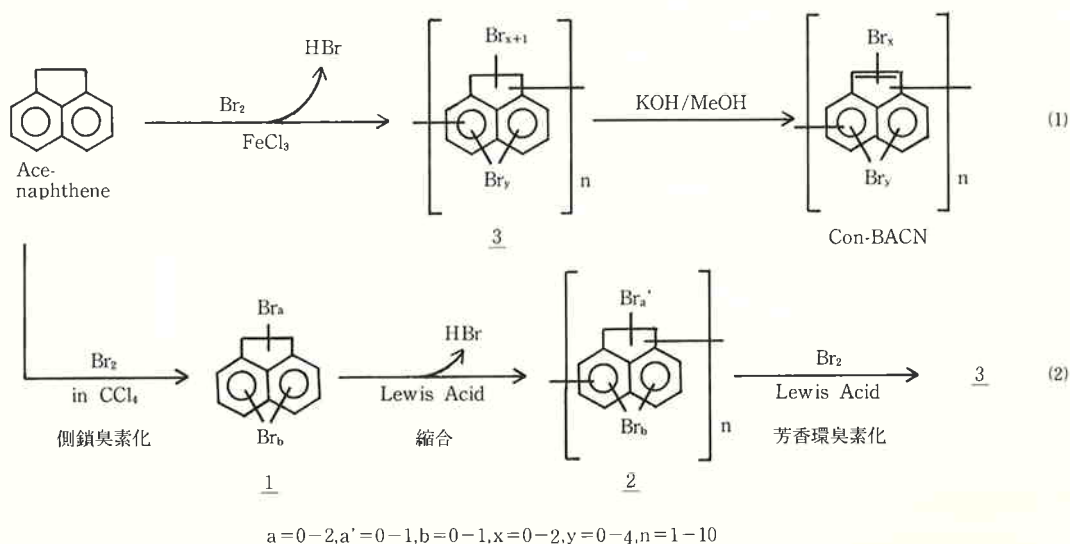
(1) γ 線照射試験

照射は日本原子力研究所高崎研究所のコバルト 60- γ 線を用い、線量率 0.5 Mrad/hr で空気中室温下、1000 Mrad まで行なった。

照射シートにつき、引張試験 (JIS C3005) を行ない耐放射線性を評価した。加えて、照射に伴う Con-BACN のグラフト化の変化および EP シートの架橋点の数の変化を求めた。

グラフト化率は、THF によるソックスレー抽出後、吸光度分析 (355 nm) により測定した。

架橋点の数 (τ , mol/g) は、シートを 25°C で 24 時間



Scheme 1 Synthetic route of Con-BACN

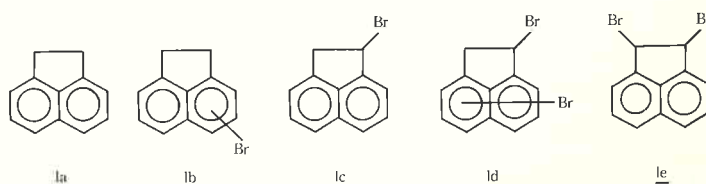


Fig. 1 Intermediates after side chain bromination

トルエンに浸漬後、膨潤率を測定して下式により求めた⁴⁾。

$$\tau = -\frac{\ln(1-\nu) + \nu^2 + \mu\nu^2}{2V\rho\left(\frac{1}{\nu^2} - \frac{\nu}{2}\right)} + \frac{1}{M_n}$$

ν : 膨潤ポリマーの体積分率

μ : Huggins 定数 0.4

ρ : EPDM 密度 0.85 g/ml

M_n : 数平均分子量 34,000

V : トルエンのモル体積 106 ml/mol

(2) 難燃性評価試験

酸素指数法 (JIS K7201) より評価した。

(3) ケーブル試作及びケーブル試験

(1) ケーブル試作

Con-BACN をケーブル絶縁、シース材料に適用するには、耐放射線性、難燃性のほか熱老化特性、電気特性、耐水性、更には加工性への影響を検討する必要がある。本試作では、基本組成の検討を行ない上記要求を満たす

実用配合組成を開発し、絶縁体 (EPDM)、シース (CSM) へ Con-BACN をそれぞれ45, 40重量部配合した。

試作ケーブルは、600 V 動力用および制御用の代表線種が選定された。ケーブルの構造を Fig. 2 に示す。

尚、難燃化 EPDM の混練はバンバリーミキサーで行ない、Con-BACN の分散性を高めるため、混練時の材料温度が 170°C となる様に設定した。

また、絶縁体の加硫は、加圧熔融塩連続加硫装置を用いた。この装置は加硫に必要な熱媒体として亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の無機塩を窒素加圧下 (3 kg/cm²) で加熱熔融させて用いるもので、難燃化 EPDM は導体に被覆され、つぎにこの熔融塩中を通過することにより加硫が施される。同時に Con-BACN もこの段階で EPDM へグラフト化する。

(2) ケーブル試験

試作ケーブルの性能評価は、国内原子力発電所用ケーブルの試験法に準拠して行なった。設計基準事故 (Design Basis Accident, DBA) である火災および冷却剤喪失事故 (LOCA) に対して、耐延焼性試験および模擬 LOCA を含む環境試験が要求されている。

更に、通常使用時の性能試験として耐放射線性試験が重要である。高放射線領域で放射線被曝後も屈曲性等の機械特性の維持が要求される分野への評価のため、ケーブルの可撓性も評価した。

1) 環境試験

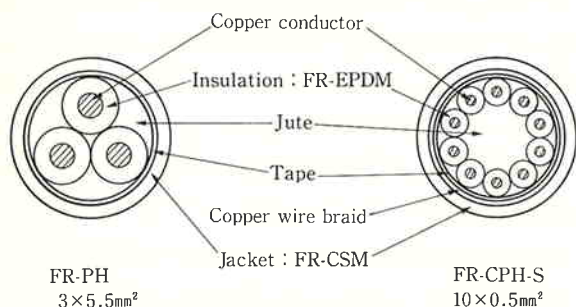


Fig. 2 Construction of tested cables

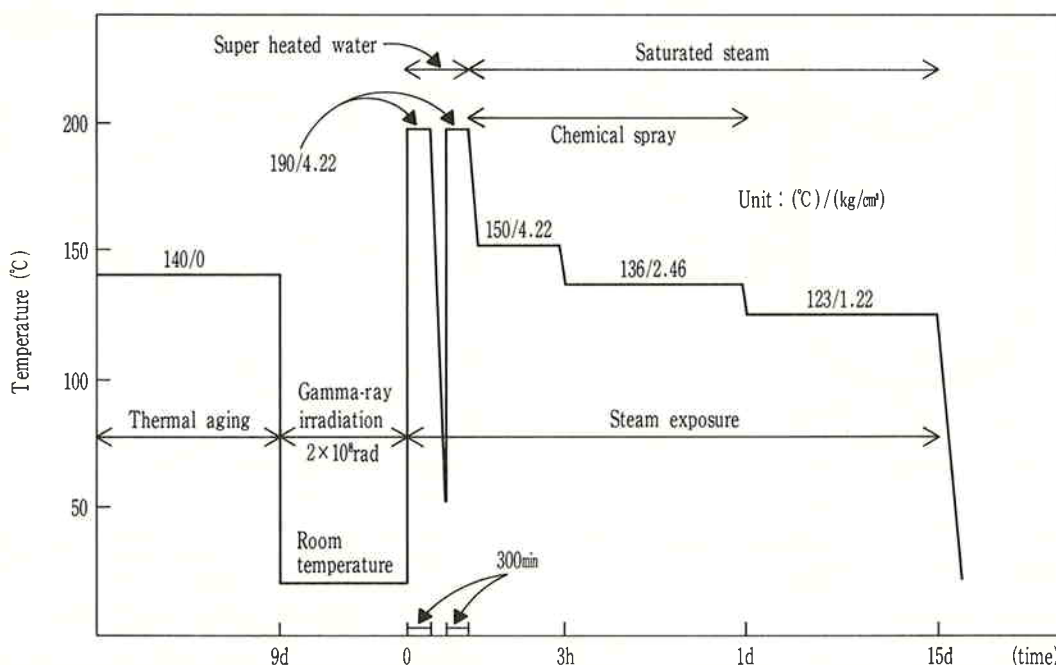


Fig. 3 Temperature profile for PWR environmental tests (including HELB simulation)

電気学会推奨案に準拠して採用されている下記の国内 PWR 用ケーブルの試験方法に従って行なった。

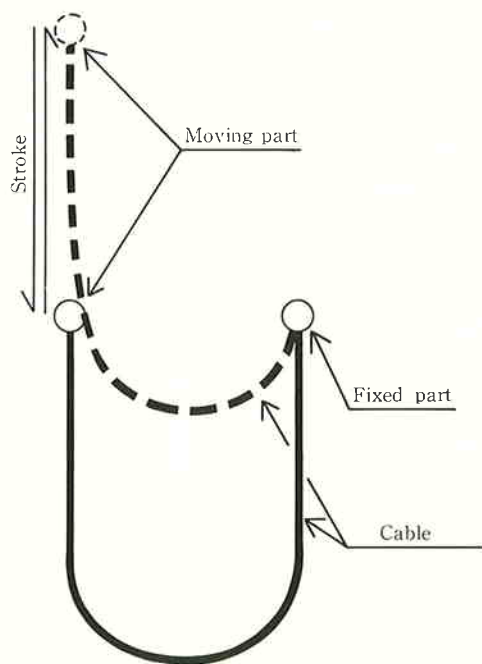
試験条件は Fig. 3 に示す様に、逐次試験を行ない、 γ 線照射後および模擬 LOCA 後に屈曲浸水耐電圧試験によって合否の判定がなされる。

熱老化 : 140°C × 9 日
↓
 γ 線照射 : 200 Mrad
↓
模擬 LOCA : Fig. 3
↓
屈曲浸水耐電圧試験 : 80 V/mil 5 分間
(γ 線後, LOCA 後)

2) 耐放射線性試験

γ 線照射試験を行なったケーブルのシース、絶縁体各部の引張試験を実施した。更にケーブルの U 字曲げ試験 (シース歪量 6%) を行ない、ケーブルの可撓性を評価した。試験の概要を Fig. 4 に示す。直列に接続した絶縁線心に課電し、導体破断に至る屈曲回数を測定した。

3) 耐延焼性試験



Specimen length	1 m
Distance between moving part and fixed part	240 mm (15 times of the cable outside diameter)
Stroke length	300 mm
Stroke frequency	20/min
Applied voltage	10 V

Fig. 4 U-shaped bending test equipment

絶縁線心の垂直燃焼試験は、ICEA S-61-402 (1968) に従って行なった。

ケーブルの垂直トレイ燃焼試験は、IEEE Std. 383 (1974) に従い、ケーブル 6 条を外径の 1/2 間隔で垂直ラダートレイに取り付け、リボンバーナーで約 815°C で 20 分間燃焼させた。試験規格はバーナーの位置から上方にケーブルが 180 cm 以上延燃しなければ合格である。

3. 結果と考察

[1] Con-BACN の合成

Scheme 1 式(1)の方法の化合物 3 を得る工程に於いて、同時進行している反応 (アセナフテンの側鎖臭素化, Friedel-Crafts Alkylation による縮合, 芳香環臭素化) が、式(2) ではそれぞれ独立した工程で行われる。その為、この方法の各工程の条件の変更によって、Con-BACN の GPC 基準平均縮合度 \overline{DC} や臭素含有率を広範囲の値に制御できることを見出した。

例えば、Con-BACN の \overline{DC} は、Fig. 5 に示す様に側鎖モノプロモ体 1c, 1d の生成量に依存するが、それは側鎖臭素化条件 (濃度, 反応温度, ラジカル開始剤の種類等) によって制御可能である。

また、 Br_2 の量等の環臭素化条件によって臭素含有率も変更可能である。

更に収率も 90% 以上と向上した。これは式(1)の方法では、3 を合成する際に 2 の一部が多臭化物、あるいは高縮体の副生物として反応系から析出してくるが、式(2)によれば 3 の \overline{DC} と臭素含有率を狭い範囲に制御できるため、この様な副生物の発生を制御出来るものと考え

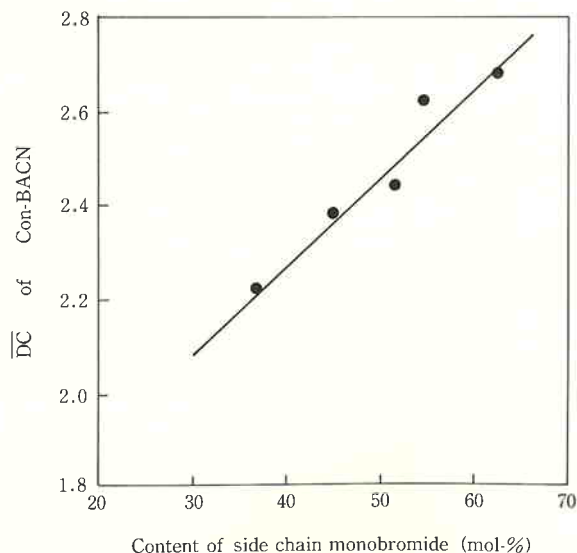


Fig. 5 Relation between \overline{DC} of Con-BACN and content of side chain monobromide

Table 2 Synthesized Con-BACN

No.	1	2	3	4	5
Br Content (%)	62.1	58.0	70.3	65.8	56.3
Condensate n=1	22.0	27.6	32.5	33.3	19.0
Composition 2	30.8	30.7	45.9	47.1	19.5
(HLC Ar %) 3	23.7	18.8	21.5	10.7	18.9
≥4	23.5	22.9	5.4	9.0	42.7
\overline{DC}	2.49	2.37	1.94	1.96	2.86

$$\overline{DC} = \sum n \times Ar(n)$$

Ar(n); fraction of component n

られる。

Table 2 に合成した Con-BACN の代表的例を示す。

(2) 耐放射線性付与効果

高分子材料は、空气中で高エネルギーの放射線を受けると、その表面での酸化反応、内部の架橋反応、あるいは主鎖切断反応によって劣化して行くことが知られている。そして、耐放射線性はエラストマーの場合、破断時の伸びで評価され、その寿命終点は伸び50%とされている⁵⁾。本研究では、この判定基準を採用した。

Fig. 6 は、合成した各種 Con-BACN もしくは原子力用途で多用されている臭素系難燃剤デカブロモジフェニルエーテル (DBDE) を含んだ EPDM 試料の伸びと γ 線照射線量との関係を示したものである。尚、blank は難燃剤を除いた試料である。

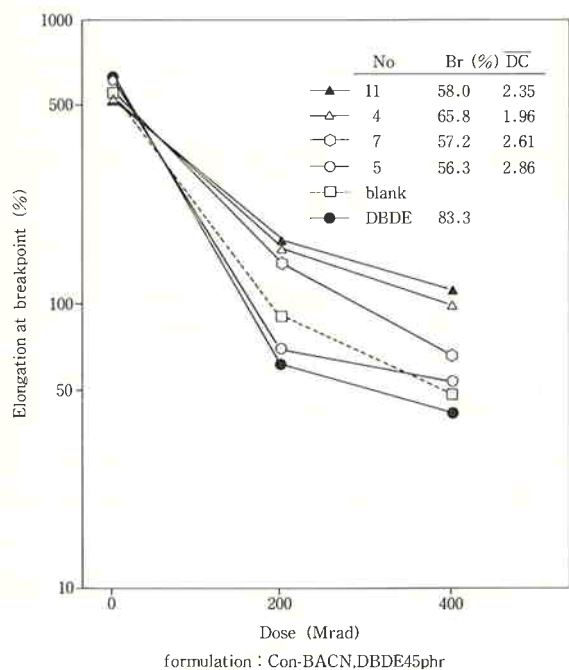


Fig. 6 Degradation of EPDM compounds by γ -ray irradiation

伸びの変化は各試料とも照射により連続的に低下して、試料の劣化が進行していることがわかるが、特に DBDE 試料では BL 試料より低下が大きく、劣化を促進している。一方、Con-BACN 配合試料では、サンプルにより差が認められるが、BL 試料よりも伸びの低下が抑制される。Con-BACN の耐放射線性付与効果には、臭素含有率の影響は認められないが、縮合組成による大きな違いが明らかとなった。

EPDM の照射に伴う架橋点の変化を測定すると、Con-BACN 配合シートは BL に比べ架橋の増加を抑制する。Fig. 7 に 400 Mrad 照射後の EPDM の架橋点の数と Con-BACN の平均縮合度 \overline{DC} との関係を示すが、1~3 量体を主体とする平均縮合度の低いものが、耐放射線性良好であり、4 量体以上の多いものは劣っていた。

これらシート中の臭素原子の分散性を X 線マイクロアナライザー (Br K α 線) で観察した (Fig. 8)。白色の点が臭素原子の存在を示す。

\overline{DC} 2.5 以下の低縮合体成分が多いものは、均一な溶融分散性を示すが、 \overline{DC} 2.5 以上の高縮合体成分の多いものでは、臭素原子は数 10 μ m の大きな凝集を示し、Con-BACN の分散が劣っていることが明らかとなった。

この耐放射線性付与効果が低い Con-BACN に、フェノキシフェノキシジフェニル (PPDP) を少量添加し EPDM 中の分散性を改善して均一分散化を図ると、優れた耐放射線性が発現される様になった。

従来から、多環芳香族化合物による放射線安定化効果については、照射により生じた励起エネルギー移動の寄

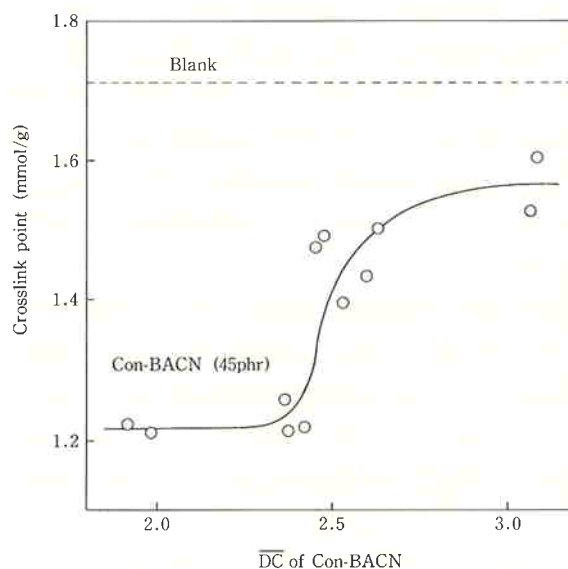


Fig. 7 Plots of crosslink point after 400 Mrad irradiation vs \overline{DC} of Con-BACN

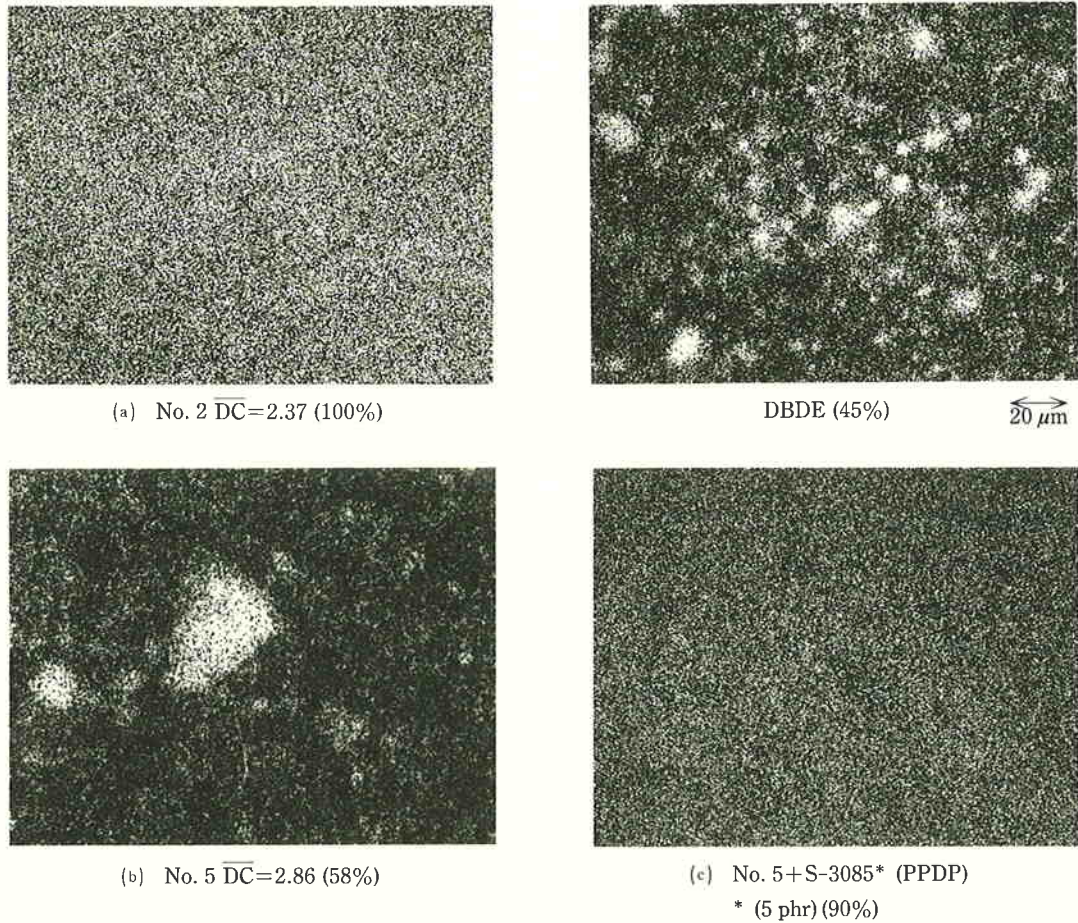


Fig. 8 XMA micrographs (bromine) of EPDM compound
() : Elongation after 400 Mrad

与が大きいとされているが、上記の結果から Con-BACN の場合にもこの機構が有効に働くことが考えられる。

次に、照射に伴う Con-BACN のグラフト化の変化を Fig. 9 に示す。

耐放射線性が劣るシートでは、グラフト化が低い傾向にあり、高縮合体成分のグラフト反応性が低いことが認められた。一方、耐放射線性が優れているシートでは、照射前のグラフト化率が高く、照射線量に伴ないグラフト化が大きく増大していくことが見出された。

前者の事実では、励起したエネルギーの移動促進は、ポリマー鎖に結合した Con-BACN の方が有効に働くことを示している。電子線照射下では、グラフトアセナフチレンが、ポリマーの安定化に働くエキサイマー形成に関与しており⁶⁾、Con-BACN の場合もこの寄与が考えられる。

次に後者の事実では、照射により生成した活性なポリマーラジカルの捕捉に、Con-BACN のグラフト化が作用し安定なラジカルに転化することを示しており、これ

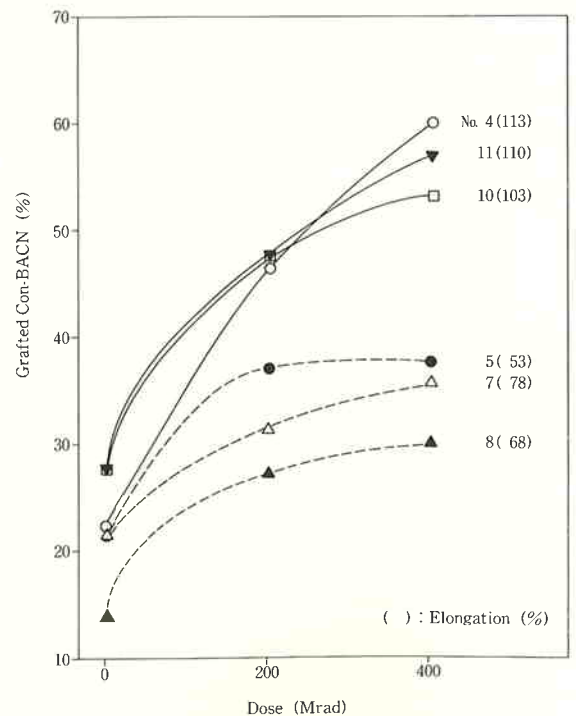


Fig. 9 Change of grafted Con-BACN amount by γ -ray irradiation
Grafted DBDE: 0~3.2%

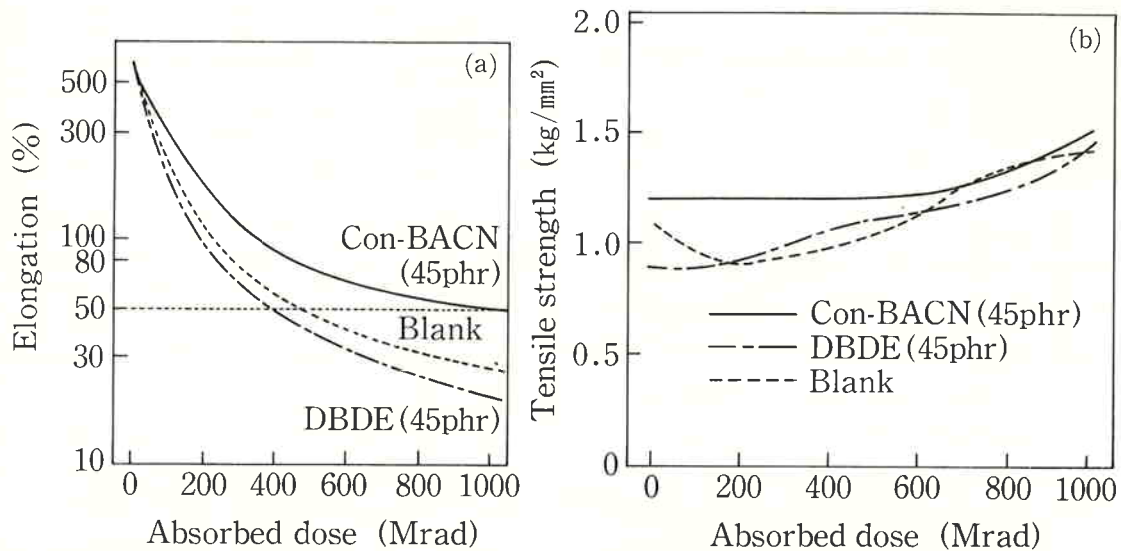


Fig. 10 Radiation resistance of EPDM sheets

Table 3 Typical Physical Properties of Con-BACN

Bromine Content	63%
Condensate Composition (GPC area%)	
monomer	18
dimer	36
trimer	28
more than tetramer	18
Melting Range	141~153°C
Bulk density	Ca. 0.6 g/ml
True density	Ca. 2.0 g/ml

らも Con-BACN による耐放射線性発現の重要因子であると考えられる。

以上の結果を基に、他の特性を比較検討して目標とする Con-BACN の品質を設定した。代表的品質を Table 3 に示す。

本化合物を配合し、1000 Mrad まで γ 線照射してその耐放射線性付与効果を評価した結果を Fig. 10 に示す。

伸びによる耐放射線性評価は、BL 即ち EPDM 自体では約 400 Mrad、DBDE 配合では 200~400 Mrad であるのに対して、Con-BACN 配合では 1000 Mrad と EPDM の耐放射線性を飛躍的に向上させている。引張強度では、BL、DBDE 配合何れも照射により増大していくが、Con-BACN 配合では比較的安定している。

〔3〕 難燃性付与効果

Fig. 11 に難燃化 EPDM 試料の酸素指数 (O. I.) と難燃剤の配合部数との関係を示した。

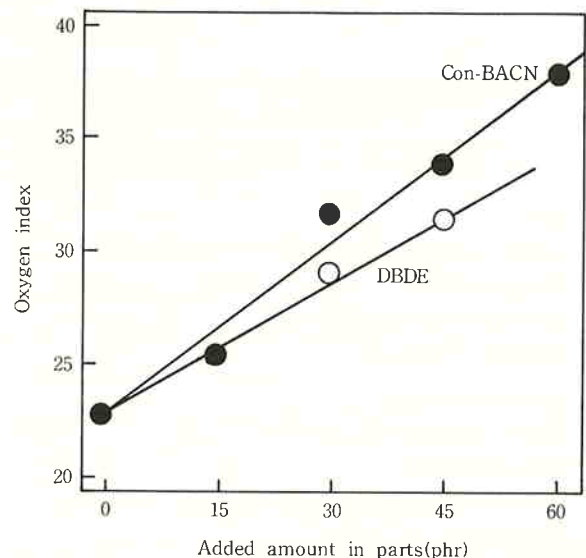


Fig. 11 Oxygen index of EPDM compounds
Br content: Con-BACN 63%
DBDE 83%

比較例の DBDE はオレフィン系ポリマーの難燃剤として優れた効果を持ち、原子力用ケーブル等へ多用されているものである。

Con-BACN は、臭素含有率が少ないにもかかわらず、DBDE よりも更に優れた難燃性を発現した。DBDE の 2/3程度の配合量で同等の難燃性を示している。加えて、Con-BACN 配合の EPDM は、DBDE 配合に比べてドリップが少ないという長所が認められた。

Con-BACN の優れた難燃効果は次の三点に由来すると思われる。

i) Con-BACN が縮合体であり、また一部ポリマー鎖にグラフト化するために、燃焼時の揮散が少ないこと、

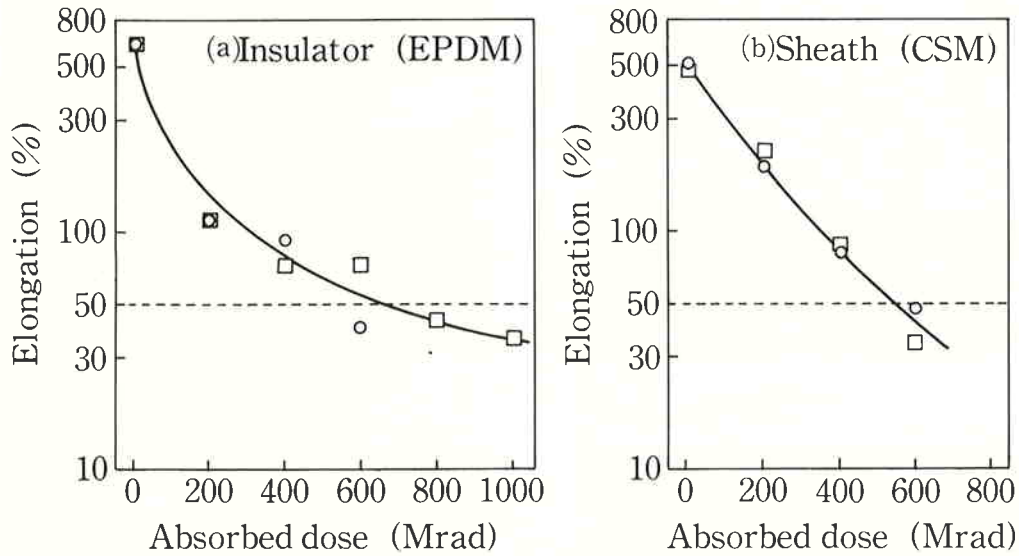


Fig. 12 Radiation resistance of cables in terms of elongation

○ FR-PH 3×5.5 mm²
 □ FR-CPH-S 10×0.5 mm²

Table 4 Results of environmental tests of Con-BACN added cables

	Insulator	Sheath
Original		
Tensile strength (kg/mm ²)	0.75	1.11
Elongation (%)	633	507
Insulation resistance (MΩ.km)	1.5 × 10 ³	
Breakdown voltage (kV)	35.0	
After thermal aging		
Tensile strength (kg/mm ²)	0.72	1.02
Elongation (%)	470	247
Insulation resistance (MΩ.km)	1.8 × 10 ³	
Breakdown voltage (kV)	35.5	
After gamma-ray irradiation (200 Mrad)		
Tensile strength (kg/mm ²)	0.46	1.54
Elongation (%)	93	93
Insulation resistance (MΩ.km)	3.9 × 10 ³	
Breakdown voltage (kV)	35.0	
Judgement	Acceptable	
After LOCA		
Tensile strength (kg/mm ²)	0.46	1.20
Elongation (%)	87	120
Insulation resistance (MΩ.km)	1.3 × 10 ³	
Breakdown voltage (kV)	23	
Judgement	Acceptable	

* Test cable; FR-PH 3×5.5 mm²

- ii) EPDM と Con-BACN の熱分解挙動が類似していること、
- iii) EPDM 中で分散性が高いこと、である。

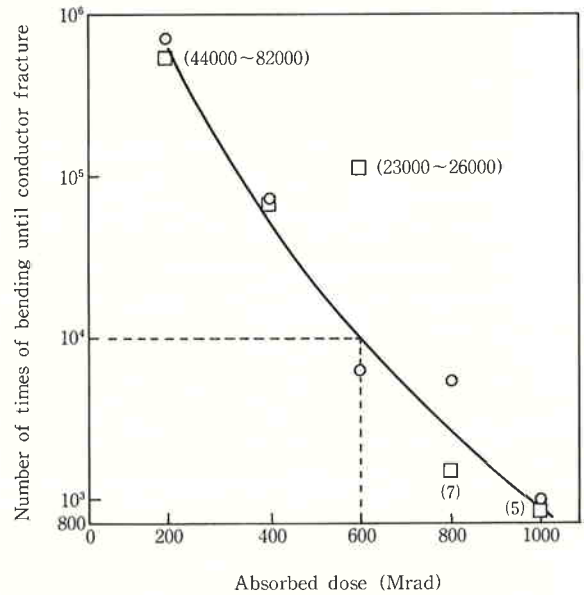


Fig. 13 Radiation resistance of cables in terms of flexibility

(U-shaped bending test)

○ FR-PH 3×5.5 mm²
 □ FR-CPH-S 10×0.5 mm²

(): Number of times of bending leading to sheath cracking

特に i) の寄与は大きく、Con-BACN のグラフト化量の大きなものは、より高い難燃性能を示した。

(4) ケーブル性能試験

(i) 環境試験

国内 PWR 条件の環境試験結果を Table 4 に示す。電気特性については、γ線照射後および模擬 LOCA