

# RESEARCH AND DEVELOPMENT OF RADIATION RESISTANCE RUBBER FOR ACCELERATOR FACILITIES

Shinichi Kondou <sup>#,A)</sup>, Hitoshi Kobayashi <sup>B)</sup>, Makoto Hada <sup>A)</sup>, Hiroshi Matsumoto <sup>B)</sup>, Masakazu Yoshioka <sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> Seibu Polymer Corporation

55, Nishinoyama, Ogo, Konan, Aichi Japan, 483-8145

<sup>B)</sup> KEK-High Energy Accelerator Research Organization

1-1 Oho, Thukuba, Ibaraki, Japan 305-0801

## Abstract

Large-scale accelerator facilities such as KEKB, J-PARC and ILC are installed in underground tunnels for radiation shielding and structural stability. In these cases, high water-tightness and radiation resistance are required for an expansion joint or segment of the tunnel. Chloroprene rubber (CR) used as conventional material of expansion joint is superior in weather and ozone resistance, but poor in radiation resistance. Radiation degradation is the deterioration of the mechanical property to be caused by cutting of the molecular chain and the recombination of cross-linking. We examined the choice of the rubber, the addition of various types of compounding, blends with other rubbers, and ratios of each ingredient. We developed the ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) which had a performance of 7 times compared with CR by remaining elongation after the irradiation of over 1MGy. The irradiation examination is carried out using the Co-60 gamma-ray irradiation facility with the conditions of atmosphere, underwater and heat environment. We have made systematic studies of dynamic characteristics such as hardness, tensile strength, elongation and influence by the thickness or the radiation resistance of reinforced fiber. These results can be applied to the ILC deep underground tunnel where a design is now being implemented and also a water channel or storage installation of the atomic energy facilities.

## 加速器施設用耐放射線性ゴムの開発研究

要な放射化物貯蔵施設等への応用も考えられる。

### 1. はじめに

#### 1.1 耐放射線性ゴム

KEKB、J-PARC、ILC 等の大規模加速器施設は構造安定性や放射線遮蔽の為地下トンネル構造となり、その伸縮継手やセグメント止水には高度な水密性と耐放射線性が求められる。従来の可撓継手ゴムとして使用しているクロロプレンゴム（以下 CR）は耐候性や耐オゾン性に優れているが耐放射線性は乏しい。放射線劣化とは放射線照射により生じるラジカルがもたらす分子鎖の切断や再結合の架橋に起因する機械的性質の劣化である。このような劣化に耐性のあるゴムの選択や劣化抑制の為の各種配合剤の添加、他ゴムとのブレンド、各成分等の比率を検討した。その結果エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（以下 EPDM）をベースとし、CR と比較して 1 MGy 以上の高線量照射後に残存伸びで 7 倍の性能をもつゴムを開発し評価した。評価は株式会社アトックスの協力を得て同社 Co-60 ガンマ線照射試験施設にて行った。試験条件は気中及び実際の使用環境を想定し水中及び熱環境下とし、硬さ、引張強さ、破断伸びなどの力学特性を測定した。また可撓継手は肉厚製品で内部に補強布を使用する場合もあるので、厚みによる影響や補強布の耐放射線性についても系統的に調査・評価を行った。これらの成果は現在設計が進められている ILC 大深度地下トンネルや原子力施設における水路シール材及び水密性の必

#### 1.2 従来型可撓継手の構造

上下水道、電力等の水処理施設、地下鉄、共同溝等のコンクリート構造物には、温度変化による伸縮、地盤沈下、地震等に起因するクラック防止の為に継目が設けてあり、そこに使用している可撓継手は変位を吸収し、管路や構造物の保護、止水を目的としている。図 1 に示すように可撓継手は、伸縮部材を外枠板、押さえ板、ボルトを使用しコンクリート構造物のアンカーと固定して、変位が発生した場合にこの伸縮部材が変形してコンクリートのクラック防止を行っている。一般的な可撓継手の環境は屋外や土中で紫外線、酸素、オゾン、水などの影響がある。それに伴い従来の伸縮部材に用いられているゴムは、耐候性、耐オゾン性が汎用ゴムより優れた万能的な合成ゴムである CR を使用してきた。



図 1 可撓管継手断面

# shinichi\_kondou@seibu.jp

## 2. $\gamma$ 線照射試験

### 2.1 照射装置及び配置

株式会社アトックス技術開発センター内にあるCo-60照射施設の大きさは約6m×8mと広く様々な環境条件下での試験が可能である。可撓継手は水利水処理施設での使用を考慮し水中及び70°C(オーブンを使用)を組み合わせて条件設定を行った。常温+気中条件下の吸収線量は加速器運転30~40年で想定される線量より多い1.1~1.5MGyとした<sup>[1]</sup>。70°C+気中、70°C+水中及び常温+水中の条件下では66~94kGyの線量で試験を行った。線量率は時間短縮のため試料配置を調整し、できるだけ高く保った。線量測定は測定範囲が広く高い精度と安定性を持つアラニン線量計で行った。

表1  $\gamma$ 線照射条件

線源	Co-60 $\gamma$ 線
放射能	約0.6PBq
線量(線量率)	
常温+気中	1.1~1.5MGy (3.2~4.2kGy/h)
70°C+気中	66~77kGy (0.19~0.22kGy/h)
70°C+水中	77~94kGy (0.22~0.27kGy/h)
常温+水中	84~94kGy (0.24~0.27kGy/h)
繊維	873kGy (2.5kGy/h)
厚物	524kGy (1.5kGy/h)
アラニン線量計	日立電線製アミノグレイ
分析機器	日本電子製電子スピン共鳴装置

水中照射試料は、水2000ccを入れたビーカー内にサンプルを配置した。図2に照射試験の様子を示す。



図2 照射試料設置(株式会社アトックス)

### 2.2 照射サンプル

$\gamma$ 線照射に使用したサンプルを表2、3に示す。可撓継手の設計では硬さA60~A65(タイプAデュロメータ)が必要となり、劣化による物性低下を考慮すると初期伸びを大きくして低下率や応力の維持ができることが望ましい。放射線環境下では空気中の酸素が放射線で酸化され<sup>[2]</sup>、オゾン濃度が増加する為、汎用ゴムの中で従来材質CRよりも耐オゾン性の良いEPDM材質で検討した。EPDMは、ポリエチレンとプロピレンに非共役ジエンを第三成分とする三元共重合体で耐候性の良い合成ゴムである。エチレン含有量が多いとエチレンの結晶性により引張強さ、引張応力が大きくなり、ジエン量が多いほど架橋密度が上がり耐水性が向上する為、耐放射線性が良好となる構造を検討した。また、EPDMは硬化劣化を起こすのでこれに相反して軟化劣化を起こすゴムをブレンドすることでマクロ的に物性低下を抑制することが期待できると考えてブチルゴム(以下IIR)とのブレンド<sup>[3]</sup>を検討した。IIRはイソプレンとイソプレンとの共重合体で、気体透過性が小さく、また、ハロゲン化(臭素や塩素)するとジエン系ゴムとの共加硫性を高める合成ゴムである。

コンクリート構造物の止水材では天然ゴム(以下NR)を使用している。NRはイソプレンの重合体で硬化劣化を起こすのでEPDM同様IIRをブレンドする検討と老化防止剤の選択を行い評価した。

ゴムは酸化劣化やオゾン劣化が起こりやすく、酸化劣化ではゴム中の最も弱い結合である $\alpha$ -メチレンの解離で生じたポリマーラジカルと空気中の酸素とが反応し、ペルオキシラジカルが生成する。そのラジカルがゴム分子鎖より水素を引き抜いて過酸化物を生じ、連鎖的に切断反応が進行する<sup>[4]</sup>のでこれらを防止するために老化防止剤を配合する。放射線劣化においてもラジカルが発生する<sup>[5]</sup>ため、適切な老化防止剤を選択すれば劣化の抑制ができると考える。

軟化剤はゴムの加工性に重要な配合剤であるが、有機物なので耐放射線に対して優劣がありゴムとの相容性と耐放射線性を考え選択した。

酸化劣化は酸素の有無により劣化が進行する。厚物ゴムの場合は、表面部のみ劣化が進行していき内部への影響は少ない<sup>[6]</sup>が、放射線の場合は内部を通過していく為内部の物性に影響があるか現在の製品厚みの8~10mmで確認した。

可撓継手は使用圧力条件によって内部に補強繊維を入れている。その為、繊維の劣化によって性能に大きく影響を及ぼす可能性もあるので、その確認も行った。

### 2.3 試験方法

ゴム物性試料は110×200×2t(mm)のシートを

JIS K6251 3号型ダンベルで打ち抜き、23℃で500mm/minの速度で引張試験を行った。また、硬さ試験はJIS K 6253 タイプ A デュロメータで測定した。厚物試料は250×200×8~10t (mm)を厚み方

向にスライサーで切断し、表面と内部を上記と同様に引張試験、硬さ試験を行った。補強布試料は織布300×300(mm)に照射し、平織り100mm/min、スタレ織り300mm/minの速度で引張試験を行った。

表2 γ線照射ゴムシート、厚物サンプル

サンプルNo.	ゴムの種類	老化防止剤の有無	軟化剤の種類
1	EPDM(高エチレン)	有	アロマ+ナフテン
2	EPDM(高エチレン)	無	パラフィン
3	EPDM(高エチレン)	有	パラフィン
4	EPDM(高エチレン)+IIR	有	アロマ+ナフテン
5	EPDM(高エチレン)+EPDM(高ジエン)	有	アロマ+ナフテン
6	CR	有	アロマ
7	NR	有	アロマ
8	NR+ BrIIR	有	アロマ
9	NR+ IIR	有	アロマ
10	NR	無	無
11(厚物)	NR	有	アロマ
12(厚物)	EPDM(高エチレン)	有	アロマ+ナフテン
13(厚物)	CR	有	アロマ

※軟化剤は構成される炭化水素の組成比率により、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系の3種類に大別される。

パラフィン：直鎖状炭化水素を50%以上含有する。

ナフテン：ポリナフテン及びアルキルナフテンを多く含有する。

アロマ：ベンゼン核などの芳香環が35%以上含有する。

表3 γ線照射補強布サンプル

サンプルNo.	繊維の種類	織り
14	ビニロン	平織り
15	ビニロン	スタレ
16	ポリエステル	平織り
17	ポリエステル	スタレ

### 3. 結果と考察

#### 3.1 気中+常温

常温+気中条件下の各種ゴムの硬さ、伸び100%引張応力（以下引張応力）、破断伸びの結果を図3~5に示す。EPDM、CR、NRともに硬化劣化を示し、検討したサンプル全てのゴム硬さは上昇し、破断伸びは低下する傾向を示したが、特に一般的な可撓継手用ゴムに使用してきたCR(No.6)については硬化劣化が大きく、ゴム硬さや引張応力が著しく上昇し、1MGy時の破断伸びは100%を下回った。このことから、CRは1MGyの線量の環境下では樹脂のよう

に脆くなり、ゴム弾性を維持できなくなることが分かった。EPDM系で、老化防止剤の添加の有無を比較してみると添加したサンプル(No.3)は添加しないサンプル(No.2)に比べて破断伸びの低下が30%抑制された。また、軟化剤の種類を比較するとアロマとナフテンを用いたサンプル(No.1)はパラフィンを用いたサンプル(No.3)に比べて破断伸びの低下が10%抑制された。このことより、老化防止剤の添加と軟化剤の種類によって破断伸びの低下は40%抑制できた。EPDMは主鎖に二重結合がなく劣化しにくいので老化防止剤の添加効果は酸化劣化やオゾン劣化において効果が少ないが、放射線劣化においては老化防止剤を添加しないと硬さや引張応力が上昇するこ

とから、適切な老化防止剤を選択すれば劣化は大幅に抑制できることが分かった。ジエン量の多いグレードとブレンドしたもの(No.5)について No.1 と比較すると、硬化劣化はわずかであるが大きくなる傾向がみられた。これは放射線による劣化が架橋型であるので架橋点が増えることは劣化を大きくすると考えられる。軟化劣化を起こす IIR をブレンドしたサンプル(No.4)は No.1 と比較すると、劣化はほぼ同じと考えられる。期待していたような物性低下の抑制は見られなかったが、ブレンド量と共加硫との関連があるのでブレンド効果の確認には変量試験を行って確認する必要がある。NR 系についても、サンプル No.7 とサンプル No.10 の比較によって老化防止剤の有無で劣化度が大きく変わることがわかった。NR(No.7)のみと BrIIR ブレンド(No.8)、IIR ブレンド(No.9)を比較すると、IIR ブレンドの方が物性低下の抑制効果はあったが、総合的にはブレンドする効果としては小さかった。ただし、これについてもブレンド量との関連があるので変量試験を行い確認する必要がある。

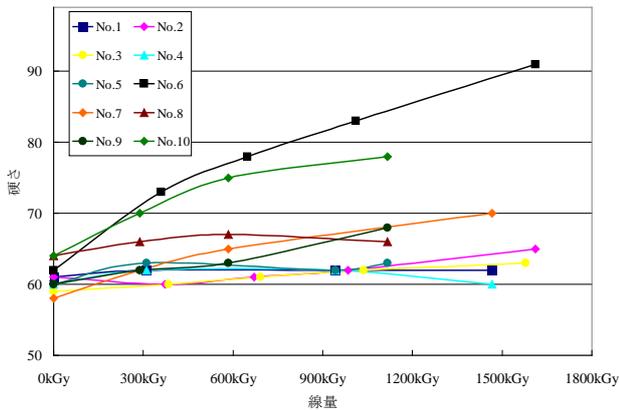


図3 気中+常温条件下の硬さ

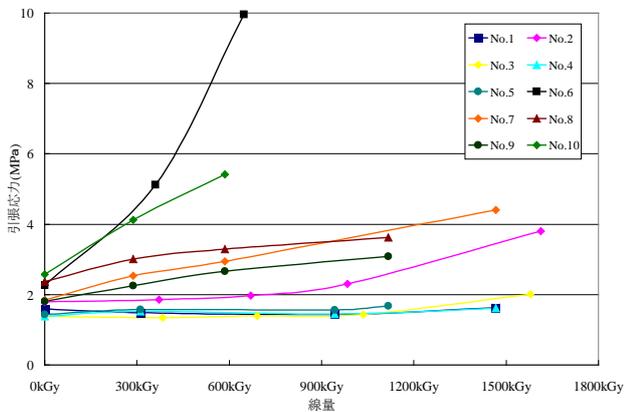


図4 気中+常温条件下の伸び100%引張応力

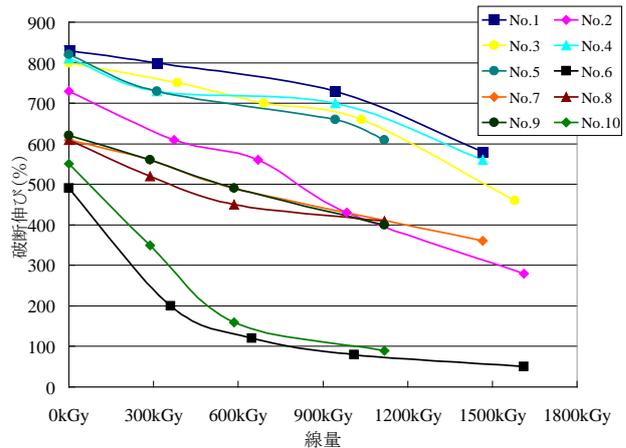


図5 気中+常温条件下の破断伸び

### 3.2 70℃+水中、常温+水中、70℃+気中

常温+気中の条件下で最も結果が良好であった No.1 の 70℃+水中、常温+水中、70℃+気中条件下の結果を図 6~8 に示す。この条件は実際の使用条件を想定して試験を行った。放射線環境下ではラジカルの発生が劣化に寄与していると考えられるので水中においても放射線が照射されることでラジカルの発生や水に溶解する低分子化合物により<sup>17)</sup>劣化が促進され、大きな物性低下が起こる可能性があると考えられた。この結果を見ると常温+気中と同様に硬化劣化の傾向は変わらなかったが、物性低下は小さかった。この線量は空間線量率 250mGy/h の環境下で 40 年に相当する線量であるので、実際の使用に際して十分に対応できることが確認できた。

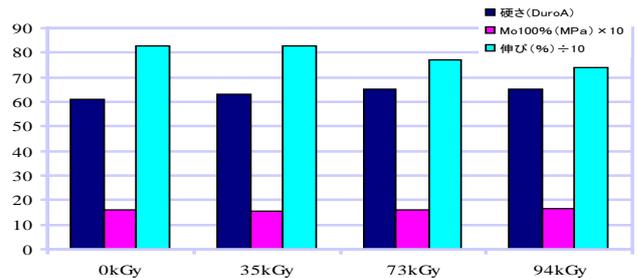


図6 No.1 の常温+水中の物性値

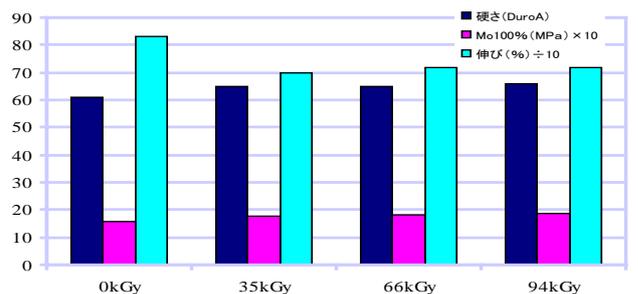


図7 No.1 の70℃+水中の物性値

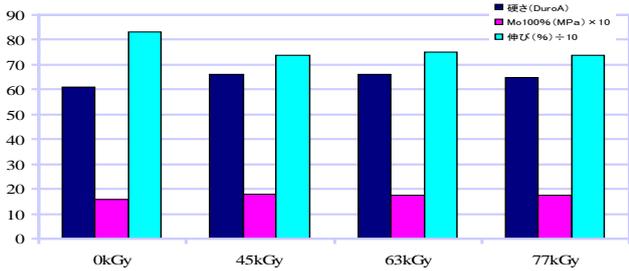


図8 No.1の70°C+気中の物性値

### 3.3 ゴム厚みによる影響

厚物の表面と内部の破断伸びの結果を図9に示す。空気中の酸化劣化の場合は酸素の有無により劣化が進行する。厚みのある場合は内部に酸素の少ない状態となり表面と内部に劣化の差がみられる。

この試験では線源側表面とその反対側表面及び試料の内部(厚みの中央)の物性値を測定した。その結果、表面同様に内部においても劣化が進行し、空気中とは異なる結果となった。放射線は内部にも侵入していくので、酸素の少ない状態でも硬化劣化は起きると考えられる。

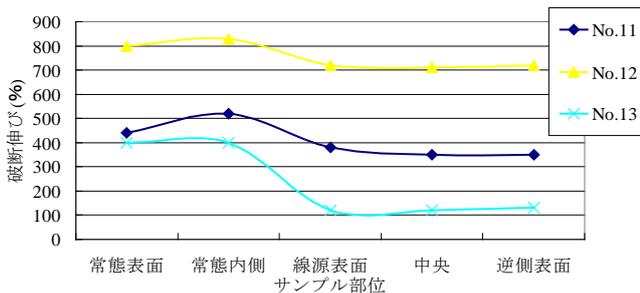


図9 厚物の破断伸び

### 3.4 補強繊維の引張強さ

各種補強繊維の引張強さ変化率の結果を図10に示す。製品の使用条件によっては、製品内部に補強繊維を入れ耐圧性能を保持しているため、補強繊維の耐放射線性を確認しなければならない。ビニロン、ポリエステルともにスダレ織の方が物性低下は大きかった。スダレ織の方は縦糸に撚りがかけてあるのでこの影響が考えられる。873kGyの線量において、ビニロン、ポリエステル繊維はある程度の強度低下はあったが、この線量以下であれば使用可能であることを確認した。

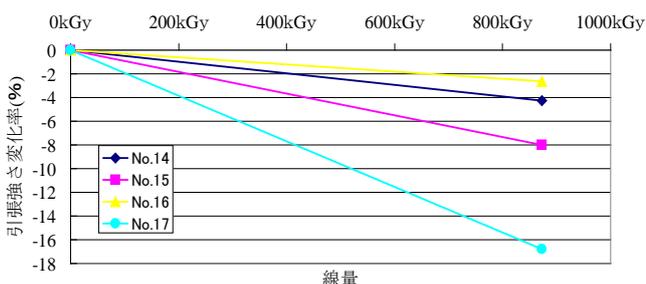


図10 補強繊維の引張強さ変化率

## 4. まとめ

高エチレンタイプのEPDMをベースにオゾン劣化防止剤などの適切な老化防止剤を数種類選定してアロマ系やナフテン系の軟化剤を配合した材質は一般的な可撓継手用ゴムに使用してきたCRよりも1MGy時の引張試験において7倍の破断伸び性能を保持できた。また、この材質は引張応力の変化がないので実際の使用時において製品性能の低下を起さず、維持していることを確認した。そして、使用環境下条件に合わせた試験においても実際の使用上想定しうる線量に対し、十分耐えることを確認した。また、製品の使用圧力条件によって内部に補強繊維を用いる場合においても補強繊維の高線量環境下での使用が可能であり、製品の有効性が評価できた。

この材質は、高エネルギー加速器研究機構の大強度陽子加速器施設・地下トンネルの震災による損傷の補修継手に使用が決まり、施工中である。また、現在設計が進められているILC大深度地下トンネルや原子力施設における水路のシール材、あるいは放射化物貯蔵施設等へも適用できる。また、その他の耐放射線性を必要とする製品や施設への応用が期待できる。

## 5. 謝辞

γ線照射試験に際し、ご協力いただきました株式会社アトックスをはじめ関係各位に厚く謝意を申し上げます。

## 参考文献

- [1] H.Ino, et al., "Research on radiation resistant rubber O-for accelerators", Proceedings of the 10th Ultra High Vacuum Technology for Accelerator Science and Storage Rings in Japan, Tsukuba, May. 11-12, 2004
- [2] 日本ゴム協会編、「ゴム試験法 第3版」、P346、2010年
- [3] 沖田泰介、「合成ゴム加工技術全書 エチレン・プロピレンゴム」、P82、1972年
- [4] 日本ゴム協会東海支部編、「新版ゴム技術のABC 第2版」、P21、2010年
- [5] 伊藤政幸：日本ゴム協会誌、第82巻、P234、2009年
- [6] 秋葉光雄、林茂吉、「ゴムエラストマーの劣化と寿命予測」、P227、2000年
- [7] 田畑米穂、町末男、「放射線化学 - 工業利用のための基礎と応用の最新資料集」、P112、1976年