高放射線環境用ゴム材料の開発

中務 定義, 煙崎 岳, 吉田 暁弘, 門脇 良人

Development of Rubber Material for High Radiation Field

Sadayoshi NAKATSUKASA, Takeshi TABASAKI, Akihiro YOSHIDA and Yoshito KADOWAKI (HAYAKAWA RUBBER CO., LTD., 5351 Minamigaoka, Minoshima-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 721-8540, Japan)

Generally flexible polymeric materials exposed to radiation can't be used because they soften or harden remarkably in high radiation environment. Aromatic polymers such as PEEK, PI, and PES are also known as radiation-proof polymeric materials. Aromatic polymers are very hard, they can't be used for products like a packing where flexibility is required. We developed a new vulcanized rubber compound by the use of various additives and polymer blend. This developed rubber compound has a high radiation-proof performance by reaction balance of cross-linking and decomposition in this rubber. This rubber compound has a rubber elasticity even if exposed to radiation of MGy level, and its radiation proof is more than 5 times as high as conventional polymeric materials. This rubber compound is much more flexible than the aromatic polymers which are the used as conventional radiation-proof polymers.

Key Words : Radiation, Radiation-resistivity, Radiation-deterioration, Polymer, Radioprotector

1. は じ め に

先日シネマコンプレックスで皆さんよくご存知のSF映画を鑑賞した。時は23世紀半ば、人類は宇宙へと旅立ち他の惑星と旨く共存している。子供の頃より見慣れた物語であり、超光速飛行、人体の瞬間移動などの場面を楽しんでいた。ところが終盤になり驚くべきシーンが登場した。なんと宇宙船の動力源室（今で言うところのエンジンルーム）は平常時でも高濃度の放射線で満たされているという設定ではないか。そこで瞬時に技術屋になった自分が出現した。興味がストーリーから乖離し、燃料元素の推測に走ってしまった。ウランかプルトニウムかMOX燃料か、はたまた核爆弾と疎遠なトリウムなのか、この時代ならば核融合なのか。いや後200年以上経過すれば未だ人類が発見していない新元素なのか、ならば原子番号は何番なのだろうか。いずれにしても長期間の運行が、エネルギー補給無しに可能なものは他に無いという事であろうと想像は膨らむばかりだった。そこでの個人的結論は、人類は暫く“放射線”と旨く程よい関係を保っていかなければならないという事だと感じた。

さて従来ゴムが劣化する外的要因として、いくつものものが想定され、検討されてきた歴史がある。それは、熱、オゾン、紫外線、各種接触物質、電気あげていけば枚挙に暇は無い。日本ゴム協会においても最も古い分科会は“環

境劣化分科会”であることから、ゴムの使用に際して、寿命予測の観点からも劣化の問題は非常に重要なテーマであると皆が認識している。ここで福島事故以来新たに放射線劣化という概念が再注目されてきた。尚且つ、従来の放射線劣化の検討レベルを遥かに超えた高濃度放射線下での劣化である。本レポートではゴム業界では馴染みの薄い放射線の特性と高分子の劣化について報告したい。

2. 最近のトピックス

ここ2年半の間に、新聞等で取り上げられた出来事は次のようなものがあげられる。

- *再稼動していた大飯原子力発電所4号機が定期検査のため平成25年9月15日午後11時運転を停止した。これにより国内の全ての原子力発電所は再びゼロ稼動状態となり、事故以前には30%以上依存していた原子力発電所からの電力の供給は完全にストップした。
- *事故当時は余り議論されていなかったPWR（加圧水型）とBWR（沸騰水型）の発電方式による安全性の比較議論がされるようになった。
- *地下水の流出を食い止める事が出来ず、またストロンチウムの除去装置は停止したままの状態である。しかし再稼動となればセシウム、ストロンチウムなどの約60種類の放射性物質の除去の問題がある。
- *事故当時は議論されていなかったトリチウムによる汚染

が大きな問題となっているが、水素の同位体であるトリチウムを除去する方法は全く無いといっても過言ではなく、法的改正、地域住民の同意がなされなければ海水への放出は出来ない状態にある。

*がんが増えるとされる100 mSv以上の甲状腺被曝をした作業員が推計も含め2千人いたことが分かり、平成24年12月の公表人数より10倍以上増えた。また中には11,800 mSv被曝している人もいたことも公表された。

現時点では核分裂反応の安全確保の三原則である核分裂反応の「停止」、燃料の「冷却」までは完了したと言えるかもしれないが、放射能の「閉じ込め」は完全に失敗している状態にある。

3. 放射線の基礎知識

3.1 放射線

“放射線”は放射性物質から放出される粒子線あるいは電磁波のことである。また、放射線を出す能力を“放射能”、放射線を出す物質を“放射性物質”という。電灯に例えるならば、放射線とは電灯が発する光であり、放射能とは電灯の発光源が単位時間あたりに光を出せる能力であり、放射性物質とは光を発生させる電灯であるといえる。

3.2 放射線の種類

放射線は、高いエネルギーをもち高速で飛ぶ粒子（粒子

表1 放射線の種類と特徴

種類	分類	特徴
α 線	粒子線	高速で飛び回るHeの原子核
β 線	粒子線	電子の高速な流れ
γ 線	電磁線	紫外線、X線と同じ電磁波
中性子線	粒子線	原子核を構成する中性子の流れ

表2 代表的な放射性元素

	元素名	半減期	主な放射線種
天然放射性核種	ウラン 238	44.8 億年	α 線
	トリウム 232	141 億年	α 線
	ラジウム 226	1,600 年	α 線
	カリウム 40	12.8 億年	β 線, γ 線
	トリチウム 3	12.3 年	β 線
	炭素 14	5,730 年	β 線
人工放射性核種	プルトニウム 239	241 万年	α 線
	ヨウ素 131	8 日	β 線, γ 線
	セシウム 137	30.1 年	β 線, γ 線
	ストロンチウム 90	29.1 年	β 線

表3 放射線の単位と定義

名称	単位	定義
放射線量	Bq (ベクレル)	・1秒間に何個の放射線が放出されるかを表した数値 ・放射線の種類やエネルギー量には関係しない
吸収線量	Gy (グレイ)	・物質に吸収された放射線のエネルギー量を表す数値 ・放射線の種類には関係しないが、放射線のエネルギーによって数値が変わる ・1J/kgのエネルギーが吸収される状態を1Gyという
線量当量	Sv (シーベルト)	・放射線の人体への影響を表す数値 ・放射線の種類、エネルギー量によって数値が変わる ・線量当量 (Sv) = 線質係数 × 吸収線量 (Gy)

線)と、高いエネルギーをもつ短い波長の電磁波の総称であり、代表的な放射線としては α 線、 β 線、 γ 線、中性子線が挙げられる(表1)。

3.3 主な放射性元素

放射性元素とは放射能をもつ元素のことであり、自然界に存在する天然放射性元素と、原子力施設や核実験に由来する人工放射性元素に分類できる。代表的な放射性元素を表2に示す。天然放射性元素としては、ウラン238、トリウム232、カリウム40などがあり、これらは約46億年前に地球ができたときから存在している。人工放射性元素としては、ウラン235、プルトニウム239、ヨウ素131、セシウム137、ストロンチウム90などがある。ウラン235、プルトニウム239は核兵器や原子力施設で利用され、ヨウ素131、セシウム137、ストロンチウム90は原子力発電所での生成量が多く、福島事故ではこれらの放射性物質が大気中に大量に放出された。

3.4 放射線の単位

放射線に関する様々な単位が存在するがその中で代表的なものを紹介する(表3)。

放射線量(Bq, ベクレル)は放射性物質の放射線を放出する能力を表した数値、すなわち放射能のことである。放射性物質ごとに放出する放射線種、放射線の持つエネルギー量は異なるが、放射線量にはその要素は反映されない。その為、放射線から受けるエネルギー量を表した吸収線量(Gy, グレイ)と放射線量の関係は放射性物質ごとに全く異なるといえる。また、放射線種による人体への影響は異なり、線質係数として表される(表4)。放射線の人体への影響を表した線量当量(Sv, シーベルト)とは吸収線量に線質係数を乗じたものである。

4. 放射線による高分子の劣化メカニズム

物質中を放射線が通過すると、物質が粒子線や電磁波のエネルギーを吸収するため、放射線は徐々にではあるがエネルギーを失う。エネルギーを吸収した物質の内部では、

表4 各放射線種の線質係数

放射線種	α 線	β 線	γ 線	中性子線	陽子
線質係数	20	1	1	10	5~20

図1 高分子の放射線照射による高分子化機構

図2 高分子の放射線照射による低分子化機構

化学反応の引き金となる反応活性種であるイオンやラジカルが生じる。α線のような荷電粒子、β線とγ線、中性子では有機物中でのエネルギー付与の仕方が違うが、結果としてイオンやラジカルを生成させることに変わりはない。高分子における放射線照射の場合、物質内部で発生したラジカルにより高分子化と低分子化が平行して起こり、高分子化が先行して起こる架橋型と低分子化が先行して起こる崩壊型に分類することができる。放射線照射による高分子材料の高分子化機構および低分子化機構を図1、2に示す。一般にC-C結合の場合を例にとると、ヴィニル型は架橋型であり、ヴィニリデン型は崩壊型である。架橋型ポリマーは崩壊型ポリマーに比べて放射線に対する耐性が一般的に大きく、適当な耐放射線性付与剤の添加により、性能の改善が容易にできるとされているが、従来その議論の対象は破断強度変化が中心であった¹⁾。しかし、これは高線量の放射線照射後、材料表面硬度の上昇、破断時伸びの減少については、良好なデータが得られず、全くといってよいほど効果的対策がなかったからに他ならない。結果、放射線架橋型高分子においても放射線照射後、ゴム表面硬度は、異常なまでに跳ね上がり、弾性体として完全に機能しなくなってくる²⁾。

5. 一般的放射線劣化試験

高分子材料が放射線の環境下で使用される場合は、通常低いレベルの放射線に長時間暴露される。例えば、原子炉の格納容器内では100 rad/h (1 Gy/h) 以下の線量であり、人工衛星でも最大で、1 krad/hといわれている。原子力発電所で使用される電線・ケーブル材料は原子炉の通常運転時において、線量率1 Gy/h以下、温度40～60℃の環境に長時間さらされる。このような環境下においては空気中の酸素が高分子材料中に充分拡散できるため、酸化劣化が起こると考えられている。耐放射線試験をこのような低線量下で長時間かけて行なうことは現実的でないため、通常は線量率を高めて照射時間を短縮して行なわれている。実際のγ線照射では0.1～1 Mrad/h (1～10 kGy/h) で照射されることが多く、これは実使用条件に比べて10³～10⁶倍も促進されている。これまで報告されている多くの放射線のデータはこのような促進試験で得られたものが多

い。高分子材料をはじめとする有機材料の耐放射線性および使用限界線量についての膨大なデータがこれまでに蓄積されている³⁾。

6. 高分子に対する耐放射線付与

CREN (欧州原子核共同研究所) によりまとめられたゴムの一般的な耐放射線性は1 MGy 以上においてEPR, U, SBRが優れておりフッ素、シリコン、IIRの性能が劣ると報告されている¹⁾。高い耐放射線性を示す材料として、PEEK (ポリエーテルエーテルケトン) やPI (ポリイミド) などの芳香族高分子が知られているが、これらは成形性、弾性、可とう性、経済性に劣るため用途・使用方法が限定されている。3 MGyの照射を受けて硬度が80以下、引張伸び100 %以上の可とう性を有するゴム架橋体が見受けられず、現実の場で使用する場合にさらに放射線に対する安定化方法を考慮する必要がある。

高分子に耐放射線性を付与するには、それぞれの劣化原因に対応していくこと⁴⁾ が大切である。先にも述べたようにポリマーの放射線劣化は、橋架け、分解、酸化によるものであり、放射線反応の素過程を振り返ると、放射線がポリマーと衝突した後の最初の過程、初期過程は、ポリマーのイオン化と励起である。次いで、エネルギー移動が起こり、励起分子からラジカルが生成する。橋架け、分解、酸化などの反応は、この後、二次過程の反応であり、ラジカルの生成を抑制できれば、放射線劣化も制御できることになる。種類をあげれば、電子・イオン捕捉剤、エネルギー移動剤、ラジカル捕捉剤、酸化防止剤、可塑剤などがあげられる。

実際のポリマー処方では、これらをうまく組み合わせることによりポリマーの耐放射線性を大幅に改善することができる。われわれは長期間にわたりポリマーへの“耐放射線付与”を検討し、MGyレベルの放射線領域においてもゴム弾性を保持できる組成物の開発に成功した。図3に開発した耐放射線性ゴム (100G) と一般的ゴムの放射線照射による物理強度の変化を示す。ゴム配合に耐放射線処方を施すことで、吸収線量に対する物理強度の変化を低減できる。また、耐放射線性ゴムとフッ素ゴムの放射線照射前

図3 ゴムの放射線照射による特性比較

図4 放射線照射前後の耐放射線処方ゴムとフッ素ゴムの動的粘弾性 ($\tan \delta$) 変化

後の動的粘弾性を図4に示す。フッ素ゴムは1MGy照射後、 $\tan \delta$ のピークが高温側にシフトし、ピーク値が低下する傾向を示した。一方で、耐放射線性ゴムはフッ素ゴムと同様に放射線照射により $\tan \delta$ に変化が見られるが、変化量は微小なものであった。

7. ま と め

福島第一原発事故から2年半経過した現在も20万人とも30万人ともいわれる人々が住居を奪われ避難している。また2万人近い方々が亡くなられ、行方不明となっている。被災地から遠い人にとっては昔の話になりつつあるが、改めて暗涙にむせぶ思いである。

科学技術の進歩は人々の暮らしを豊かにしてきたが、反面公害問題から始まり、地球温暖化などの被害をも生み出してきた。今日本は放射線被害という未曾有の災害に見舞

われている。更に状況は日に日に深刻さを増してきているようにも見えるし、その対策も場当たりの対応が感じられる。文明の進歩の高度化と共にやはり想定外の対策が必要となるという事であろう。特に非常に専門的判断が迫られる状態において、技術者のベクトルが定まらない事は致命的であり、百家争鳴の場を設けるべきと考える。ここで持ちこたえるのかそれともチェルノブイリの二の舞になるのか国力、人間力が試されている。新しい技術は新しいものを生み出すが、同時に多くのリスクも生み出してしまう。本レポートが福島原発復旧の一助となれば幸いである。

References

- 1) Kusano, J.; Uno, Y.: Radiation Resistivity of Polymeric Materials with Data Tables JAERI-Data 2003-015, JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY Ed., JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY, Ibaraki, P9 (2003)
- 2) Nakatsukasa, S.: *Kogyozairyo*, **59**, 82 (2011)
- 3) Tai Hosityasensei Yuden・Zetsuen Zairyo no Saikin no Doko (I), Tai Hosityasensei Yuden・Zetsuen Zairyo Tyosa Senmon Iinkai Ed., Denki Gakkai, Tokyo, Denki Gakkai Gijutsu Hokoku (part II) No.316th., p.25 (1989)
- 4) Hagiwara, M.; Oda, E.; Fujimura, S.: Gensiryoku Kogyo, Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, **24**, 49 (1978)

日本語表記参考文献

- 1) 草野譲一, 宇野喜智: 高分子系材料の耐放射線特性とデータ集 JAERI-DATA 2003-015, 日本原子力研究開発機構編, 日本原子力研究開発機構, 茨城, p.9 (2003)
- 2) 中務定義: 工業材料, **59**, 82 (2011)
- 3) 耐放射線性誘電・絶縁材料の最近の動向 (I), 耐放射線性誘電・絶縁材料調査専門委員会編, 電気学会, 東京, 電気学会技術報告 (II部) 第316号, p.25 (1989)
- 4) 萩原幸, 小田英輔, 藤村俊一: 原子力工業, 日刊工業新聞社, 東京, **24**, 49 (1978)

中務 定義; 早川ゴム株式会社 (広島県福山市箕島町南丘5351番地) 新事業開発室室長。昭和57年, 鳥取大学工学部工業化学科卒業。同年, 早川ゴム株式会社入社。日本ゴム協会環境劣化研究分科会会員, 日本ゴム協会誌編集委員

煙崎 岳; 早川ゴム株式会社 (広島県福山市箕島町南丘5351番地) 技術開発グループ課長。平成3年, 近畿大学農学部農芸化学科卒業。同年, 早川ゴム株式会社入社。

吉田 暁弘; 早川ゴム株式会社 (広島県福山市箕島町南丘5351番地) 技術開発グループ。平成21年, 熊本大学大学院複合新領域化学専攻修士課程修了。同年, 早川ゴム株式会社入社。

門脇 良人; 早川ゴム株式会社 (広島県福山市箕島町南丘5351番地) 技術開発グループ, 技術開発2チーム, 主任。平成18年, 愛媛大学大学院理工学研究科応用化学専攻修了。平成18年, 早川ゴム株式会社入社, 現在に至る。