Research Report of the Research Institute of Industrial Safety, RIIS-87, 1987. UDC 621.315.61:678.01.046:614.896

高圧用ゴム手袋の絶縁劣化診断 一天然ゴム絶縁材料の熱劣化特性一

市川健二*,田中隆二*

Diagnosis of Degradation of Rubber Insulating Gloves for Use in High Voltage Working. —Thermal Degradation of Natural Rubber Insulating Material—

by Kenji Ichikawa* and Ryuji TNAKA*

Abstract ; In order to diagnose the degree of degradation of rubber insulating gloves for use in high voltage working, it is necessary to have much knowledge about the tendency of their degradation in service and relating to various degradation factors. The degradation in service and by voltage and ultraviolet has been described in the previous reports^{1),2),3)}. In this report, the authors describe the experimental results of thermal degradation of rubber gloves.

These gloves are made of natural rubber insulating material, and the oxidazation reaction is caused by their being kept in atmosphere without actual use. Therefore, it is very important to clarify the relations between the degree of degradation due to oxidazation and the insulation performance, and the mechanical strenght.

The degradation due to oxidazation is a sort of chemical reaction, and this reaction proceeds severely under high temperature atomsphere. Therefore, the heat acceleration tests of natural rubber material being used rubber insulation gloves were carried out and the relations between the degree of degradation due to oxidazation and the insulation performance, and mechanical strength were investigated. In addition, the activation energy and the thermal endurance life formula of rubber insulating material were derived to invstigate it.

Principal conclusions obtained are as follows:

(1) When rubber material is heated, it causes the degradation due to oxidazation, and it releases disintergation gases from the internal part of it and its weight is decreased. The higher the heat temperature is, the more decreament of weight is obtained with the greater transition of decreament at early stage of heating.

(2) The deterioration of insulation performance such as the dielectric loss tangent and volume resistivity appeares when heat acceleration is given severely to rubber material while the breakdown voltage does not appear. The dielectric loss tangent and volume resistivity show the tendency of deterioration when the decreament of weight becomes about 30 mg/g.

(3) The deterioration of mechanical strength such as tensile strength and percentage of elongation appeares more clearly than that of insulation performance. But that tendency shows that the deterioration occurs suddenly when the decreament of weight becomes about 30 mg/g.

* 電気研究部 Electrical Safety Research Division

-161-

(4) The activation energy obtained from the decreament of weight due to the thermal degradation is $9.3 \sim 12.4$ kcal/mol.

(5) If the oxidagation that the decreament of weight becomes about 28 mg/g is the life due to the thermal degradation, the thermal endrance life formula is given as follows:

$$\ln t = (4.68 \sim 6.24) \times 10^3 \times \frac{1}{T} - (8.4 \sim 12.6)$$

Keywords ; Natural rubber insulating material, Thermal degradation, Activation energy, Thermal endrance life

Ρ

1. まえがき

高圧用ゴム手袋(以下,手袋という。)の絶縁劣化状 態を診断するためには,手袋の実使用環境下での劣化 傾向,各種劣化要因による劣化傾向等を調べ,それら を把握した上で総合的に判断する必要がある。このう ち,実使用環境下での劣化や各種劣化要因としての電 圧や紫外線による劣化については,以前に報告した^{1),2),3)}。 今回は酸化による劣化について検討した。

...手袋は, すべて天然ゴム絶縁材料で作られており, 空気中の酸素や材料内部に含まれている酸素によって 酸化劣化を起こし,使用しなくても自然に劣化する。 そのため,手袋に使用される天然ゴム絶縁材料(以下, ゴム材料という。)の酸化による劣化度とゴム材料の絶 縁性能及び機械的強度との関係を明らかにすることは, 手袋の絶縁劣化診断上極めて重要である。そこで,酸 化劣化は一種の化学反応であり,これは高温下ほど顕 著に進行するので,ゴム材料の加熱加速劣化を行い, 酸化劣化度と絶縁性能及び機械的強度との関係を明ら かにした。さらに,ゴム材料の活性化エネルギー及び 耐熱寿命式を求め,ゴム材料の耐熱寿命を検討した。 以下に,これらの結果について報告する。

2. 耐熱性評価のための基礎理論

2.1 耐熱寿命式の誘導^{4),5),6)}

絶縁物の熱劣化は、材料内部で進行する化学構造の 変化が材料の物性を変化させることによって引き起こ される。化学構造の変化をもたらす化学反応は、一般 にアレニウスの法則の成り立つ化学反応速度式に従う。 すなわち、材料内部の反応で生じた反応物質濃度(例 えば、反応生成物の量)を c、反応速度定数を k、時間 を t とすれば、(1)式が成り立つ。

$$\frac{dc}{dt} = k f(c) \tag{1}$$

ここで、f(c)は材料中に含まれる反応物質濃度で、それは材料の反応様式に応じた関数であり、一般に反応がn次であれば、 $f(c) = (1-c)^n$ で表される^{*1}。また、kはアレニウスの法則によって(2)式のように表わされる。

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{2}$$

ここで,A は反応の頻度因子, ΔE は活性化エネルギー, R は気体定数,T は絶対温度である。

そこで、cの変化が材料の絶縁性能や機械的強度といった材料の物性 Pの変化をもたらすと考えるならば、Pは cの関数として表わせる。すなわち、

$$=q(c)$$
 (3)

それ故,(1)式と(3)式から,物性 *P*の時間的変化に対しても次の関係が成り立つと考える。

$$\frac{dP}{dt} = k \cdot h(P) \tag{4}$$

(4)式において,反応が温度一定のもとでt=0からt=tまで進行したときに,物性が $P=P_0$ からP=Pまで 変化するものとして,(4)式を積分すると次式を得る。

$$\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{h(P)} = k \int_0^t dt \tag{5}$$

(5)式の左辺の不定積分を H(P)とおけば上式は,

$$H(P) - H(P_0) = kt \tag{6}$$

^{*1} この式は、反応前の材料内部に含まれる反応物質濃度を c。と すれば、実際には f(c) = (co-c)ⁿ であるが、co=1 として、 cを反応で生じた反応物質濃度の変化率にとり、反応完了時 に1になるものとすれば、反応中の材料に含まれる反応物質 濃度は本文のように表わせる。なお、本文の(1)式は cを反応 物質濃度の変化率にとっても成立する。

となる。

(6)式に(2)式を代入し、両辺の対数をとって整理すると次式が得られる。

$$\ln t = \frac{\Delta E}{RT} + \ln \left\{ \frac{H(P) - H(P_0)}{A} \right\}$$
(7)

ここで,P が P_f まで低下する時間を寿命 t_f とすれば, (7)式の右辺第2項は定数となり、次式のような熱劣化 寿命式を得ることができる。

$$\ln t_f = \frac{\Delta E}{RT} + \text{const.} \tag{8}$$

この式は温度一定で劣化が進行する限り,絶対温度 の逆数と寿命の対数との間に,直線関係が成立するこ とを示している。そこで,高温下での加速劣化試験に よって,ある温度での寿命を求めれば,(7)式の const. を 決定できる。また,(7)式の *ΔE* は,(2)式からも明らか のように,材料固有の活性化エネルギーであり,寿命 の温度依存性を表わす。

2.2 活性化エネルギーの算出法^{4),7),8)}

一般に有機絶縁材料を加熱処理すると、酸化燃焼反応によって CO や CO₂ といった分解生成気体が発生して重量が減少する。そこで、活性化エネルギー ΔE の算出は、一般に、各種の熱分析機器を用いて熱重量 $(TG)^{4}$ や発生気体濃度^{8),9)}を測定し、それを化学反応式に当てはめて求める。

TG 測定で ΔE を求める場合, 試料に加える熱処理方 法が一般に定速加熱(昇温速度が一定)で行われるた め, 定速加熱の場合の反応式を誘導している*²。しかし, 本実験では定温恒温槽を用いてゴム材料の熱処理を行 ったので, 定温加熱の場合の反応式を次のように誘導 した*³。反応式を用いて ΔE を求める方法には種々考え られるが, ここでは,本実験で用いた 3 方法を示す。 なお,実験では反応物質濃度 c を測定したのではなく, 材料の重量減少量又はその変化率 x を測定し,これを

*² Coats & Redfern の方法, Freeman & Carroll の方法, 小 沢の方法がある。

** TG で ΔE を求めると、材料の実際の使用温度より非常に高い温度領域での ΔE が求まる。熱分解反応(熱劣化機構)が使用温度領域から高温領域まで同じ(すなわち, ΔE が同じ)であればよいが、これが変わる場合、TG で得られた ΔE を用いて誘導した耐熱寿命式から使用温度領域の耐熱寿命を推定することは正しくない。このような理由もあり、あえて本実験の方法で ΔE を求めた。なお、TG を用いてゴム材料のΔE を求めた実験結果を付録に示す。

反応式に当てはめたので、これ以降の反応式では *c* の 代りに *x* を用いる。

2.2.1 反応次数を仮定して求める方法

(1),(2)式より,温度が一定で反応がn次反応の場合の反応式は(9)式となり,これは(10)式のように変形できる。

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) (1-x)^n \tag{9}$$

$$\frac{dx}{(1-x)^n} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \tag{10}$$

(10)式で初期条件(*t*=0 で *x*=0, *t*=*t* で *x*=*x*)を入れて両辺を積分する。

$$\int_{0}^{x} \frac{dx}{(1-x)^{n}} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \int_{0}^{t} dt \qquad (11)$$

(11)式の左辺は n=1の場合と n=1の場合で異なるが, 両辺の対数をとって整理すると次のようになる。

n=1の場合
$$\ln\{-\ln(1-x)\} = -\frac{\Delta E}{RT} + \ln A + \ln t$$
 (12)

n キ 1 の場合

$$\ln\left\{\frac{(1-x)^{1-n}-1}{n-1}\right\} = -\frac{\Delta E}{RT} + \ln A + \ln t \qquad (13)$$

これより,幾つかの加熱温度について,同一加熱時間における重量減少量の変化率xを実験で求め,また,反応次数nを仮定すれば,(12)及び(13)式の左辺の値は求められる。その値を加熱の絶対温度Tの逆数でプロットすれば,(12)及び(13)式の右辺第2項と第3項は定数であるため直線関係が得られ,その直線の勾配から ΔE を求めることができる。

2.2.2 加熱初期の重量減少速度から求める方法

加熱初期の短時間(加熱温度により異なる)であれ ば、材料中に含まれる反応物質濃度f(x)はほとんど 変化ないとみなせるため、この間の反応速度、すなわ ち重量減少速度 dx/dtは一定である。そこで反応式の 両辺の対数をとり整理すると次のようになる。

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = -\frac{\Delta E}{RT} + \ln A + \ln f(x)$$

$$\ln v = -\frac{\Delta E}{RT} + \text{const.}$$
(14)

これより,幾つかの加熱温度において,定温加熱にお ける加熱時間と重量減少量 x の関係を求めれば,それ は加熱初期において直線となる。それより重量減少速

-164 -

度 v を求め、v を加熱の絶対温度の逆数でプロットす れば、(14)式より直線関係が得られて、その勾配より Δ *E* を求めることができる。

2.2.3 重量減少量の曲線から求める方法

前節の重量減少速度から *ΔE* を求める方法では,重 量減少量曲線の反応初期の直線部分から求めた。しか し,重量減少量が反応物質の濃度に比例すると考える ならば,重量減少量の曲線も反応物質の濃度変化を示 していると考え,反応初期の直線部分だけでなく,そ の後の曲線部分の傾き,すなわち重量減少速度もアレ ニウス・プロットに従うとすれば以下のような算出法 も考えられる。

幾つかの加熱温度において、定温加熱における重量 減少量 x と加熱処理時間 t を両対数目盛上にプロット したとき、その曲線が直線で表わせれば次式のような 式を得る。

$$\ln x = a \cdot \ln t + B \tag{15}$$

(15)式は, *B* = ln *b* として整理すると(16)式になり,(16)式 を時間 *t* で微分すれば(17)式を得る。

$x = b \cdot t^a$		(16)
$\frac{dx}{dt} = ab \cdot t^{a-1}$		(17)

(I7)式の左辺は重量減少速度,すなわち反応物質濃度 の反応速度である。そこで(I7)式の右辺と(1)式の左辺を 比較した場合,(I7)式の定数部分 ab が(1)式の定数,すな わち $k \cdot k'$ (ただし,k:アレニウスの反応速度定数,k': $(1-x)^{n}=k' \cdot t^{a-1}$ とみなしたときの定数)に相当して いると考えられる。そこで,幾つかの加熱温度で ln xと ln t の関係を求め,これより得られた各加熱温度で の ab の対数と加熱の絶対温度の逆数との関係は,(I8)式 より直線になると考えられ,その勾配から ΔE を求め ることができる。

$$ab = kk' = k'A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$
$$\ln(ab) = \ln k' + \ln A - \frac{\Delta E}{RT}$$
(18)

3.1 実 験

3.1 試験片

試験片は,手袋の平らな胴部分より所定の大きさの ものを切り取って作製した。手袋は前回までの報告 で^{1),2),3)}使用したものと同じもの*⁴であり,その原料は90 %以上が天然ゴム(isoprene)で,残りが加硫剤,老化 防止剤,充塡剤,顔料などから成っている。そして, 手袋は,これら原料を揮発油で溶かしゴム糊にして, この中に手型を数回浸漬させて所定の厚さ(本実験で 用いた手袋では,その胴部分で2.0~2.5 mm)の膜を 作り,これを乾燥させて製作される。

ゴム材料の絶縁性能を測定するために使用した試験 片は、Fig.1の(a)に示すように、ほぼ10 cm×10 cmの 正方形状のものであり、試料数は各試験条件に対して 3 枚準備した。機械的強度を測定するために使用した試 験片は、この正方形状の試験片から Fig.1の(b)に示す ようなダンベル3号形に打抜いて製作したものであり、 試料数は各試験条件に対して9個(1枚の正方形状試験 片よりダンベル3号形が3個得られるため)である。 また、ゴム材料の酸化劣化度や活性化エネルギーを求 めるためにゴム材料の重量減少を測定したが、それに 使用した試験片は、Fig.1の(c)に示すような、ほぼ5 cm× 5 cmのもので、試料数は各試験条件に対して3枚準備







^{**} JIS T8112 (電気用ゴム手袋)の分類によれば C 種 (3500 V をこえ,7000 V 以下の作業に使用するもの)で,その外形寸 法が 405 mm のものである。この手袋は現在某電気工事会社 で採用されている。

した。なお、試験片 a と c に関しては、製作時にアル コールで、表面を拭いた。また、活性化エネルギーを 求めるために使用した試験片 c に関しては、更に 30° C の恒温槽に約 24 時間入れて試料の吸湿状態が一定にな るように conditioning を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 ゴム材料の酸化劣化度の評価方法

熱劣化の基本となる反応は酸化劣化反応と考えられ、 反応によって CO や CO₂ といった熱分解ガスが放出さ れて重量が減少する。そこで、本実験ではゴム材料の 酸化劣化度を、ゴム材料を加熱処理することによって 生じる重量減少量で評価した。

重量減少量の測定は、試験片cの重量 M_0 を直示天秤 (島津製作所, Type L-DTP)で測定したのち、熱風 循環式定温恒温槽(日京製作所, Type PS-8)を用い て、(30)、60、80、100及び120°Cの各温度で6時間か ら10日間までの加熱処理を行い、加熱後(酸化劣化後) の重量Mを再び直示天秤で測定し、次式より重量減少 量xを算出した。

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (\text{mg/g}) \tag{19}$$

3.2.2 絶縁性能と機械的強度の測定方法

試験片 a を用いて,未劣化時の誘電正接と体積抵抗 率を測定したのち定温恒温槽に入れて,60,80,100及 び120℃の各温度で,6及び12時間,1,3,5及び10 日間の加熱処理を行って,各劣化条件の試料を得た。 この劣化試料について,まず誘電正接と体積抵抗率の 絶縁性能を測定した。

誘電正接の測定は、Fig. 2 に示す測定回路を用い、50 Hz,3 kV における値を求めた。このとき用いた電極は、 直径 40 mm のステンレス鋼製の平板電極で、上部ナッ トを締めることによって電極と試料がよく密着する構 造となっている。また、誘電正接の測定に用いた装置 は、高電圧 tan & ブリッジ (双信電機、Type 1210 A) である。

体積抵抗率の測定は,絶縁抵抗計(Hewlett-Packard 社, HP-4329 A)を用いて, 直流 1000 V 印加時の1分 値を求めた。

次に、この絶縁性能を測定した試料から試験片bを 製作し、ショッパー形引張試験機(上島製作所、Max. 50 kg)を用いて引張強さと伸び率の機械的強度を測定 した。



Fig. 2 Experimental circuit and electrode-tool for measurement of dielectric loss tangent 誘電正接の測定のための電極治具と回路

3.2.3 絶縁破壊電圧の測定方法

試験片 a を用いて,未劣化時の誘電正接と体積抵抗 率を測定したのち定温恒温槽に入れて,加熱温度100℃ で加熱時間1,3,5,10,20及び40日間の加熱処理 を行ったもの,加熱温度150℃で加熱時間1,3,6, 24及び48時間の加熱処理を行ったものについて,50 Hz の交流絶縁破壊電圧を測定した。

絶縁破壊電圧の測定に用いた電極は,Fig.3に示すように,ステンレス鋼製の直径20mmの球電極と直径40mmの平板電極から成り,球電極はマイクロゲージにより上下に移動できる構造である。また,絶縁破壊試験中に電極周囲に生じるコロナ放電で試料を劣化させないためと,高電圧印加による沿面放電を防止するために,実験は絶縁油中で行った。そのため,絶縁破壊試験に長時間かけることは好ましくないので,電圧印加方法は10kVまで一息に上昇させ,それ以降は10秒間隔で1kVづつ上昇させた。

3.2.4 活性化エネルギーの算出方法

conditioning された試験片 c を用いて,未劣化時の



Fig. 3 Electrode-tool for measurement of breakdown voltage. 絶縁破壞電圧測定用電極治具

-165 -

重量 M₀ を直示天秤で測定したのち,定温恒温槽に入れ て,加熱温度 60,80,100,120 及び 150°Cで,加熱時 間 1,2,3,4,5 及び 6 時間の加熱処理を行ったもの, 加熱温度 165 及び 190°Cで,加熱時間 15,30,60,90, 120 分の加熱処理を行ったものについて,各加熱劣化後 の重量 M を直示天秤で測定し,(19)式から重量減少量を 求めた。この値を 2.2 で述べた各種の反応式に代入し て活性化エネルギーを求めた。

4. 実験結果及び考察

4.1 ゴム材料の重量減少

加熱加速劣化によるゴム材料の重量減少の結果を Fig. 4 に示す。加熱温度が高い程,また加熱時間が長い程重 量減少が多い。これは酸化燃焼に伴う熱分解ガスの放 出が多いことであり、それだけ酸化劣化が多く進行し ていることを示している。

4.2 絶縁性能

4.2.1 誘電正接

加熱加速劣化後のゴム材料の誘電正接の結果を Fig. 5 に示す。誘電正接は、加熱温度が 60°Cと 80°Cでは加 熱日数が増加するにつれて小さくなり、絶縁性能が良 くなる傾向を示すが、加熱温度が 100°Cと 120°Cでは加 熱日数が増加するにつれて大きくなり、絶縁性能が低 下する傾向を示す。その傾向は加熱温度が 120°Cの場合、 特に顕著である。また、未劣化試料は一般に誘電正接 が大きく、そのバラツキも大きい。そのため加熱初期 には一般に誘電正接が未劣化試料より小さくなる。こ れは未劣化試料中に含まれる水分の違いで現われたも のである*5。これより、未劣化試料の誘電正接も、材料 中の水分を除けば 0.2~0.25%付近と考えられること、



Fig. 4 Loss weight of natural rubber material caused by heat acceleration test. 加熱加速試験で生じたゴム材料の重量減少



Fig. 5 Dielectric loss tangent after heat accelerated aging test of natural rubber material. ゴム材料の加熱加速劣化後の誘電正接

また,手袋の状態で誘電正接を測定する場合,水電極 を用いたのでは真の値を測定できないことが知られる。 次に,酸化劣化度との関係を調べるために,Fig.5の 誘電正接の値を,Fig.4の結果を利用して,そのときの 加熱温度及び加熱日数で減少した重量減少量でプロッ トすると,Fig.6のようになる。これより,加熱温度や 加熱日数に関係なく,重量減少量が約15 mg/gまでの 加熱劣化では,誘電正接が多少減少して絶縁性能が良 くなる傾向を示すが,重量減少量が約30 mg/g付近か ら誘電正接が増大し,絶縁性能が急激に低下する傾向 がある。

4.2.2 体積抵抗率

加熱加速劣化後のゴム材料の体積抵抗率の結果を Fig.7に示す。体積抵抗率についても誘電正接の場合と 同様な傾向がみられる。

次に,酸化劣化度との関係を調べるために,Fig.7の 体積抵抗率の値をFig.6と同様に重量減少量でプロッ トするとFig.8を得る。これより,体積抵抗率につい ても加熱温度や加熱時間に関係なく,重量減少量が約 30 mg/gまでの加熱劣化で,体積抵抗率が多少高くな り絶縁性能が良くなる傾向を示すが,これ以上の重量 減少では体積抵抗率が急激に減少し,絶縁性能が低下 する傾向がある。

4.2.3 絶縁破壊電圧

加熱加速劣化後のゴム材料の絶縁破壊電界強度を Fig.9及びFig.10に示す。また、これらの値を重量減 少量との関係で示すとFig.11のとおりである。これよ り、絶縁破壊電圧に関しては、酸化劣化が相当進行し

*5 未劣化試料及び加熱劣化後の試料について、水道水による浸 漬実験を行って確認した。





熱劣化によるゴム材料の重量減少と誘電正接 の関係



Fig. 7 Volume resistivity after heat accelerated aging test of natural rubber material. ゴム材料の加熱加速劣化後の体積抵抗率

た状態で多少の低下が見られるが,誘電正接や体積抵 抗率ののように,酸化劣化度のある時点を境に急激に 低下するようなことはない。また,Fig.11より,絶縁 破壊電圧が重量減少量に対して一本の曲線で表わせな い。これはゴム材料の絶縁破壊機構が酸化劣化とは別 の要因でより多く左右されるものと考えられる。

4.3 機械的強度

4.3.1 伸び率

加熱加速劣化後の伸び率の結果を Fig. 12 に示す。加 熱温度が 60°Cでは伸び率の低下を起こさない。80°Cで



Fig. 8 Relation between volume resistivity and loss weight of natural rubber material due to thermal degradation.

熱劣化によるゴム材料の重量減少と体積抵抗 率の関係



100℃で加熱加速劣化後の絶縁破壊電界強度



150°Cで加熱加速劣化後の絶縁破壊電界強度



Fig. 11 Relation between field intensity of breakdown voltage and loss weight of natural rubber material due to thermal degradation. 熱劣化によるゴム材料の重量減少と絶縁破壊

電界強度の関係

は加熱処理日数の増加に対して徐々に低下する傾向を 示すが、それ程顕著ではない。しかし、80°Cで10日加 熱の試料に関してはバラツキが大きく、同一劣化条件 であっても伸び率が極端に低下した試料がある。また、 加熱温度が100°Cと120°Cにおいては、短時間の加熱処 理で急激に伸び率の低下を起こす。

このような傾向を示す伸び率について,絶縁性能の 場合と同様に、ゴム材料の酸化劣化度との関係を調べ るために、Fig. 12 の伸び率の値を重量減少量でプロッ トした。その結果を Fig. 13 に示す。これより、伸び率 に関しては、重量減少量が約 25 mg/g までは、徐々に 低下する傾向を示し、重量減少量が約 26~30 mg/g の 付近で急激に低下したのち、それ以降は再び、徐々に



Fig. 12 Percentage of elongation after heat accelerated aging test of natural rubber material.

ゴム材料の加熱加速劣化後の伸び率





低下する傾向がある。そして,伸び率のバラツキが大 きい 80°Cで 10 日加熱の試料,及び 120°Cで 12 時間加 熱の試料は,この曲線の急激に変化する付近に相当し ている。

4.3.2 引張強さ

加熱加速劣化後のゴム材料の引張強さの結果を,Fig. 14 に示す。また,これを重量減少量でプロットした結 果が Fig. 15 である。これより,引張強についても伸び 率とほぼ同じ傾向が見られる。

4.4 絶縁性能と機械的強度の関係

Fig. 5, 7, 12 及び 14 の結果を用いて, 熱劣化後のゴム材料の絶縁性能と機械的強度の関係を考察した。Fig.



Fig. 14 Tensile strength after heat accelerated aging test of natural rubber material. ゴム材料の加熱加速劣化後の引張強さ



Fig. 15 Relation between tensile strength and loss weight of natural rubber material due to thermal degradation.





Fig. 16 Relation between dielectric loss tangent and tensile strength of natural rubber material after thermal degradation. 熱劣化後のゴム材料の誘電正接と引張強さの 関係

16 は引張強さに対する誘電正接の関係を,Fig. 17 は同 じく体積抵抗率の関係を示す。これより,機械的強度 がかなり低下しても絶縁性能は低下せず,機械的強度 が全く失われた状態で絶縁性能の低下が急激に現われ る。すなわち,熱劣化によるゴム材料の劣化は,絶縁 性能より機械的強度に早く現れるようである。

また, Fig. 18 は伸び率に対する誘電正接の関係を, Fig. 19 は同じく体積抵抗率の関係を示す。これについ ても引張強さほど極端でないが,ほぼ同様は傾向がみ られる。

4.5 活性化エネルギー

活性化エネルギー *ΔE* を算出するために,まず加熱 初期におけるゴム材料の重量減少を測定した。Fig. 20 にその結果を示す。加熱のごく初期には水分の発散で



Fig. 17 Relation between volume resistivity and tensile strength of natural rubber material after thermal degradation.

熱劣化後のゴム材料の体積抵抗率と引張強さ の関係



Fig. 18 Relation between dielectric loss tangent and percentage of elongation of natural rubber material after thermal degradation. 熱劣化後のゴム材料の誘電正接と伸び率の関 係



Fig. 19 Relation between volume resistivity and percentage of elongation of natural rubber material after thermal degradation. 熱劣化後のゴム材料の体積抵抗率と伸び率の 関係

重量が急激に減少しているが、それ以降は重量減少量 が加熱時間に対して直線的に増加する領域がある。そ の領域は、加熱温度が 60, 80, 100 及び 120°Cでは加熱 時間が 6 時間であっても、ほぼ直線的であるが、加熱 温度が 150, 165 及び 190°Cのように高温になると短か くなる。このデータを用いて、2.2 に述べた 3 通りの方 法で ΔE を算出した。

4.5.1 反応次数を仮定して求めた場合

Fig. 20 より,加熱時間 t が1時間の場合及び2時間 の場合について,各加熱温度における重量減少量の変 化率xを求め,その値を(12)式と(13)式の左辺に代入し, 更に反応次数 n を 0.5, 1, 1.5 と仮定して得られた値 を,その加熱の絶対温度 T の逆数でプロットしたもの が Fig. 21 及び Fig. 22 である。この結果は、2.2.1 で 推定したように直線関係が得られ、この勾配より ΔE を 求めると Table 1 のようになる。なお、反応次数による 変化はほとんど見られない。

4.5.2 加熱初期の重量減少速度から求めた場合

Fig. 20 より,加熱時間に対して重量減少量が直線的 変化を示す部分から,この勾配として重量減少速度 vを求め,その値を加熱の絶対温度 T の逆数でプロット したものが Fig. 23 である。この結果勾配より ΔE を求 めると約 12.4 kcal/mol となる。



Fig. 20 Loss weight of natural rubber material caused at the initial stage of heating 加熱初期に生じるゴム材料の重量減少



4.5.3 重量減少量の曲線から求めた場合

Fig. 20の関係を両対数目盛でプロットした結果が Fig. 24 である。これは、各加熱温度に対して加熱時間と重 量減少量の関係が(15)式の形で表わせたことになる。こ のことから(17)式の定数 a, b を求め、各加熱温度に対す る ln (ab)を、加熱の絶対温度 T の逆数でプロットする





Table 1 Activation energy calculated from chemical reaction formulas (12) and (13) (12), (13式の反応式から算出した活性化エネルギー

nt	1 hour	2 hour	
0.5	9.28 kcal/mol	9.65 kcal/mol	
1.0	9.28 "	9.75 "	
1.5	9.44 "	9.75 //	

と Fig. 25 を得る。この結果についても、2.2.3 で推定 したように直線関係が得られ、この勾配より ΔE を求 めると約 9.29 kcal/mol となる。

4.6 ゴム材料の耐熱寿命の推定

4.2 及び 4.3 の実験結果から,重量減少が約 26~30 mg/g 程まで進行する熱劣化(酸化劣化)が起こると,ゴム材料の絶縁性能(ただし,絶縁破壊電圧を除く。)及び機械的強度が低下することが明らかになった。そこで,重量減少量が 28 mg/g をゴム材料の酸化劣化度の限界と仮定して高温下での耐熱寿命を Fig.4 から求めると,加熱温度 100°Cで約 2.6 日(約 62.4 時間)となる。また,4.5 の結果から活性化エネルギー ΔE を9.3~12.4 kcal/mol として,これらの値を(8)式に代入し定数を決定すれば,ゴム材料の耐熱寿命式は次式のよ



Fig. 23 Relation between the speed of loss weight and the reverse of absolute temperature of heat. 加熱の絶対温度の逆数と重量減少速度との関係



Fig. 24 Relation between the loss weight and heat time on natural logarithms scale. 対数目盛で示した重量減少と加熱時間





加熱の絶対温度の逆数とIn(ab)の関係

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-87

-172 -

うになる。

$$\ln t_f = (4.68 \sim 6.24) \times 10^3 \times \frac{1}{T} - (8.4 \sim 12.6)$$
 (20)

(20)式を図示すと, Fig. 26 のようになる。

5. まとめ

手袋に使用されるゴム材料の熱劣化特性を調べるた めに、ゴム材料の加熱加速劣化を行い、酸化劣化度と 絶縁性能及び機械的強度との関係を明らかにした。ま た、ゴム材料の活性化エネルギー及び耐熱寿命式を求 め、ゴム材料の耐熱寿命を検討した。その結果を整理 すると、次のとおりである。

(1) 熱劣化により、ゴム材料内で酸化反応が起こり 酸化燃焼に伴う熱分解ガスが放出され、重量が減少す る。重量減少は、加熱温度が高い程大きい。また、加 熱初期で変化が大きい。

(2) 熱劣化によるゴム材料の絶縁性能の低下は,か なり極端な加熱加速劣化を加えないと起こらない。特 に,絶縁破壊電圧は,本実験で実施した加速劣化内で, ゴム材料の重量減少との間に明確な劣化位置が特定で きなかった。また,誘電正接と体積抵抗率は,重量減 少量が約 30 mg/g 程に達する酸化劣化で初めて低下傾 向が現われる。

(3) 熱劣化による機械的強度の低下は,絶縁性能よ り顕著に現われるが,その傾向は絶縁性能の場合と同 じく,重量減少量が約26~30 mg/g程に達する酸化劣 化で急激な低下を示す。

(4) 熱劣化による重量減少より算出したゴム材料の



Fig. 26 Life time of natural rubber material on thermal degradation 熱劣化におけるゴム材料の寿命

活性化エネルギーは、9.3~12.4 kcal/mol であった。(5) 重量減少が 28 mg/g になる酸化劣化をゴム材料

の寿命と考えたとき、耐熱寿命式は次のようになる。

$$\ln t_f = (4.68 \sim 6.24) \times 10^3 \times \frac{1}{T} - (8.4 \sim 12.6)$$

なお,本研究を行うに当って,当研究所の森崎化学 研究部長並びに化学研究部の琴寄主任研究官の助言及 び指導を頂いた。心から謝意を表する。

(昭和63年4月14日受理)

参考資料

- 市川健二: "高圧用ゴム手袋の電気的ストレスによる劣化",産業安全研究所研究報告,RIIS-RR-31 -2,1983
- 市川健二: "高圧用ゴム手袋の紫外線照射による劣化",産業安全研究所技術報告,RIIS-TN-84-2, 1984
- 3)市川健二: "高圧用ゴム手袋の実使用環境下での劣 化",産業安全研究所技術報告, RIIS-RR-85, 1985
- 4)絶縁材料耐熱性試験法調査専門委員会:"短時間 耐熱性試験方法の検討(熱重量測定について)", 電気学会技術報告(II)第134号,1982
- 5)小沢丈夫: "熱分析による高分子材料の耐熱寿命予 測", 熱測定の進歩, Vol. 2, 1984
- 6) 小沢丈夫: "熱分析結果の速度論的解析について" 日本金属学会会報, Vol. 24, No. 10, 1985
- 7)斉藤幸男、山中俊一、日野太郎: "質量分析計による絶縁材料の熱劣化に関する研究"、電気学会誌、 Vol. 77, No. 831, 1957
- 8) 斉藤幸男,日野太郎: "質量分析計法による電気絶縁材料の寿命判定",電気学会誌, Vol. 84-9, No. 912, 1964
- 9)金子剛,小沢丈夫:"赤外線炭酸ガス分析法を用いた短時間耐熱性評価法",電気学会論文誌,52-A6

付 録

TG 曲線を用いたゴム材料の活性化エネルギーの算出

TG 曲線を用いて活性化エネルギーを求める方法には 単一 TG 曲線に数学的処理を行う手法(Coats & Redfern の方法など)と,複数の TG 曲線に数学的処理を 行う手法(小沢の方法など)がある⁴⁾。しかし,後者の 手法の方が,解析の過程で反応次数に左右されない利 点があるといわれる。そこで、実験は両方の手法で△ Eを求めたが、ここでは後者の結果を記す。なお、TG 曲線の測定に用いた熱分析装置は理学電機製で、測定 はゴム材料より直径5mmほどの試料を打抜き、それ をアルミナの試料容器に入れ加熱燃焼をさせた。また、 測定中は試料周囲に乾燥空気を約50ml/minの速さで 流した。更に、後者の手法に用いる反応式は、小沢氏 の誘導した次式を用いた。

$$\log \beta + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT} = \text{const.}$$

実験は、昇温速度 β が 0.625, 1.25, 2.5, 5, 10 及 び 20°C/min の場合について TG 曲線を求め,これら TG 曲線より重量減少率が 5, 10, 20, 及び 30%のときの 加熱の絶対温度 T を算出した。実験で得た log β と 1/ T の結果をプロットした結果が Fig. 27 である。この直 線の勾配より ΔE を求めると, 51~53 kcal/mol(重量 減少率 5%の値を除く。)となり、本実験で得られた値 より非常に大きい。この原因の一つに高温領域での熱 劣化機構の違いや試料が一塊の固体であったことなど が考えられる。





加熱の絶対温度の逆数と log β の関係