

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
—天然ゴム絶縁材料の熱劣化特性—

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 oxidization 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 oxidization and the insulation performance, and the mechanical strength.

The degradation due to oxidization is a sort of chemical reaction, and this reaction proceeds severely under high temperature atmosphere. 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 oxidization 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 investigate it.

Principal conclusions obtained are as follows :

- (1) When rubber material is heated, it causes the degradation due to oxidization, and it releases disintegration 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 appears 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 appears 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

(4) The activation energy obtained from the decreament of weight due to the thermal degradation is 9.3~12.4 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

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。

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

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。

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

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、

$$P = g(c) \quad (3)$$

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。

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

(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。

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

(5)式の左辺の不定積分を $H(P)$ とおけば上式は、

$$H(P) - H(P_0) = kt \quad (6)$$

*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_0 とすれば、実際には $f(c) = (c_0 - c)^n$ であるが、 $c_0 = 1$ 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 になるものとするれば、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。

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

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。

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

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

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。

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

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

(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。

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \int_0^t dt \quad (11)$$

(11)式の左辺は $n=1$ の場合と $n \neq 1$ 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

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

$n \neq 1$ の場合

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

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 $f(x)$ はほとんど変化し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取り整理すると次のようになる。

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

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

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

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

*³ 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。

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 ΔE 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。

$$\ln x = a \cdot \ln t + B \quad (15)$$

(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。

$$x = b \cdot t^a \quad (16)$$

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

(17)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(17)式の右辺と(1)式の左辺を比較した場合、(17)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、(18)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。

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

$$\ln(ab) = \ln k' + \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \quad (18)$$

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)}使用したのと同じもの**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、充填剤、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

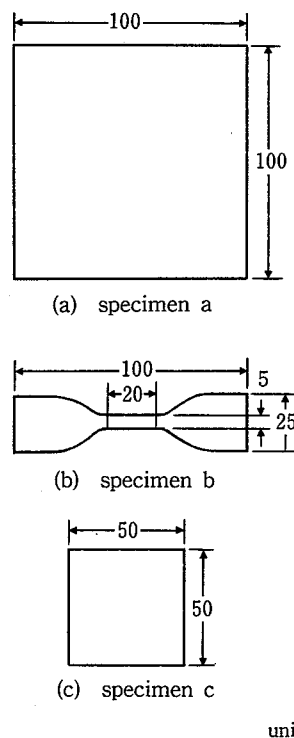


Fig. 1 Types of test specimen.

試験片の形

** 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。

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

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°C 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 δ 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。

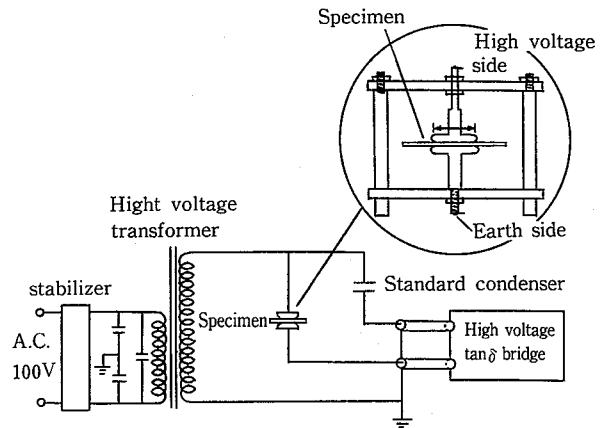


Fig. 2 Experimental circuit and electrode-tool for measurement of dielectric loss tangent
誘電正接の測定のための電極治具と回路

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°C 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°C 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 20 mm の球電極と直径 40 mm 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ため、電圧印加方法は 10 kV まで一息に上昇させ、それ以降は 10 秒間隔で 1 kV 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

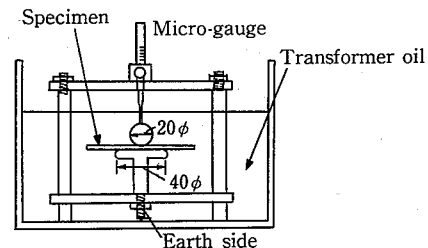


Fig. 3 Electrode-tool for measurement of breakdown voltage.
絶縁破壊電圧測定用電極治具

重量 M_0 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、

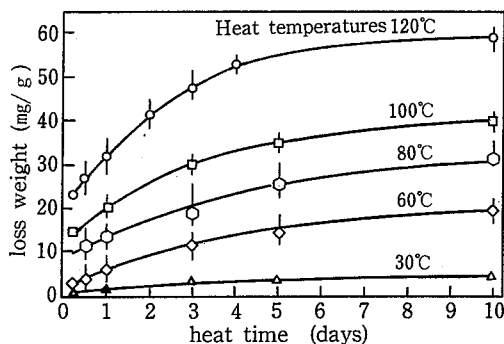


Fig. 4 Loss weight of natural rubber material caused by heat acceleration test.
加熱加速試験で生じたゴム材料の重量減少

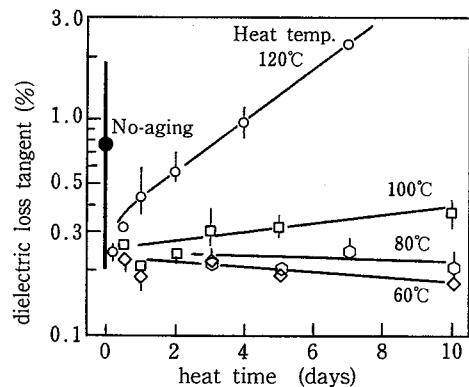


Fig. 5 Dielectric loss tangent after heat accelerated aging test of natural rubber material.
ゴム材料の加熱加速劣化後の誘電正接

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。

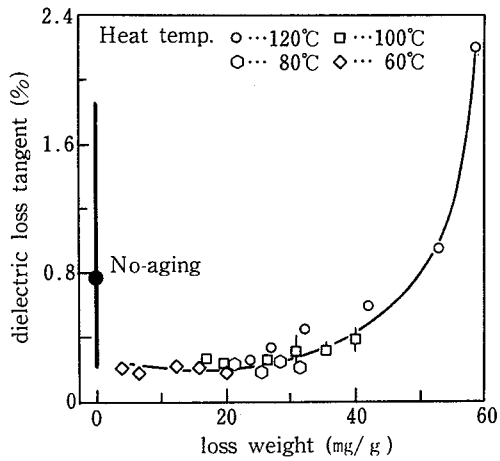


Fig. 6 Relation between dielectric loss tangent and loss weight of natural rubber material due to thermal degradation.
熱劣化によるゴム材料の重量減少と誘電正接の関係

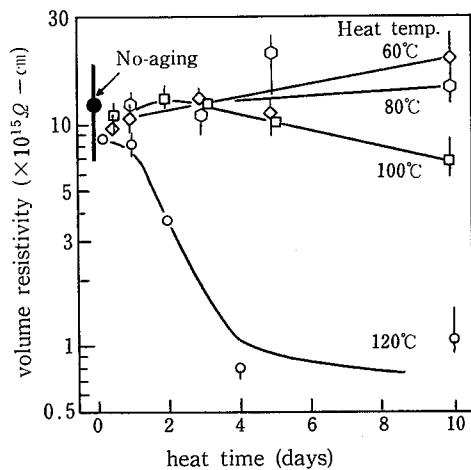


Fig. 7 Volume resistivity after heat accelerated aging test of natural rubber material.
ゴム材料の加熱加速劣化後の体積抵抗率

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

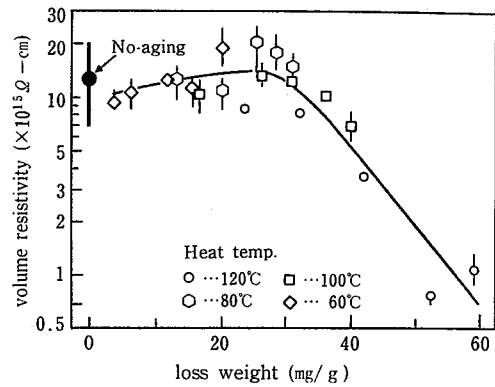


Fig. 8 Relation between volume resistivity and loss weight of natural rubber material due to thermal degradation.

熱劣化によるゴム材料の重量減少と体積抵抗率の関係

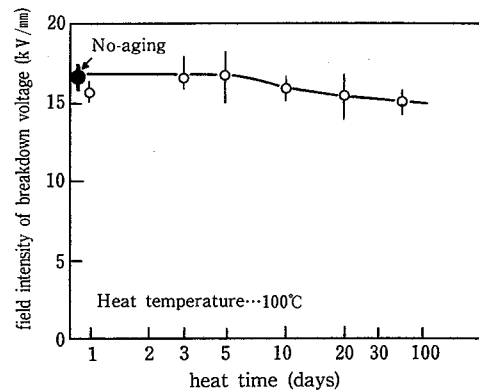


Fig. 9 Field intensity of breakdown voltage after heat accelerated aging test at 100°C
100°Cで加熱加速劣化後の絶縁破壊電界強度

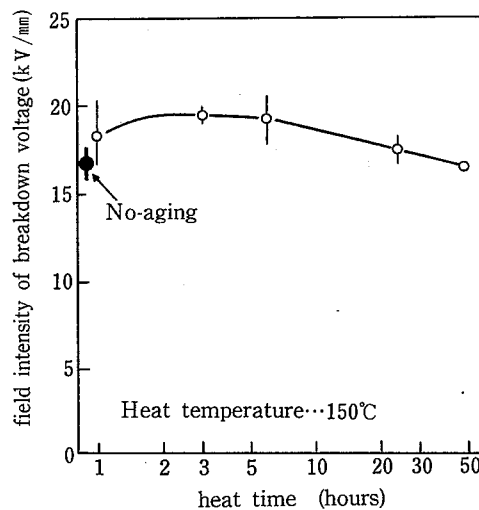


Fig. 10 Field intensity of breakdown voltage after heat accelerated aging test at 150°C
150°Cで加熱加速劣化後の絶縁破壊電界強度

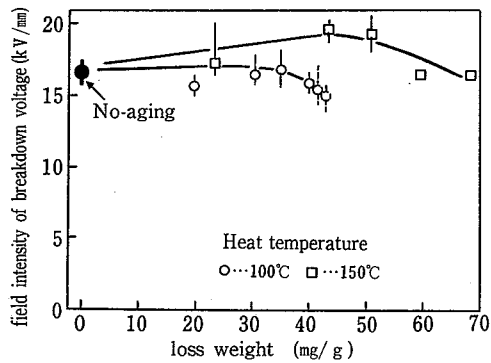


Fig. 11 Relation between field intensity of breakdown voltage and loss weight of natural rubber material due to thermal degradation.
熱劣化によるゴム材料の重量減少と絶縁破壊電界強度の関係

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

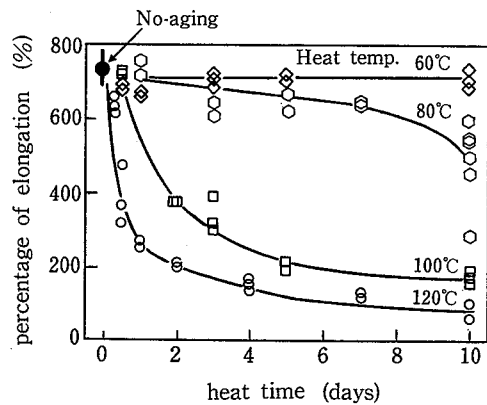


Fig. 12 Percentage of elongation after heat accelerated aging test of natural rubber material.
ゴム材料の加熱加速劣化後の伸び率

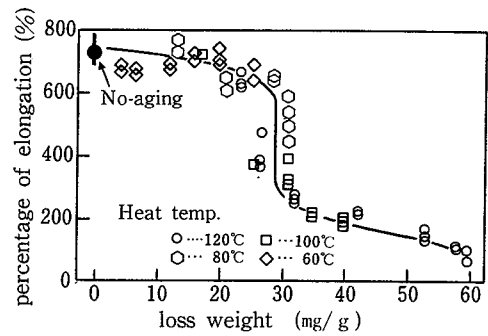


Fig. 13 Relation between percentage of elongation and loss weight of natural rubber material due to thermal degradation.
熱劣化によるゴム材料の重量減少と伸び率の関係

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.

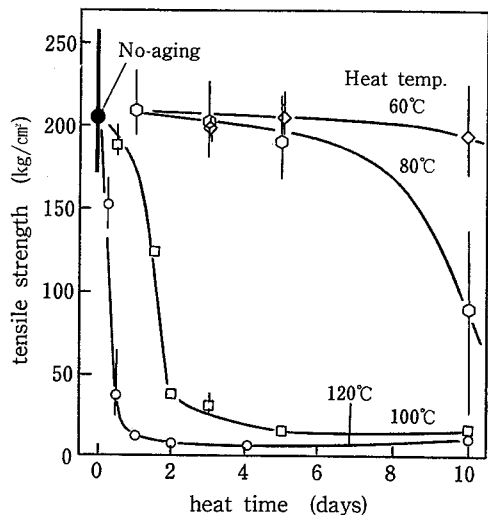


Fig. 14 Tensile strength after heat accelerated aging test of natural rubber material.
ゴム材料の加熱加速劣化後の引張強さ

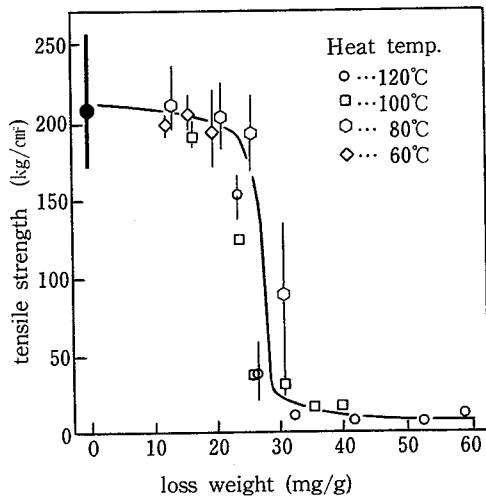


Fig. 15 Relation between tensile strength and loss weight of natural rubber material due to thermal degradation.

熱劣化によるゴム材料の重量減少と引張強さの関係

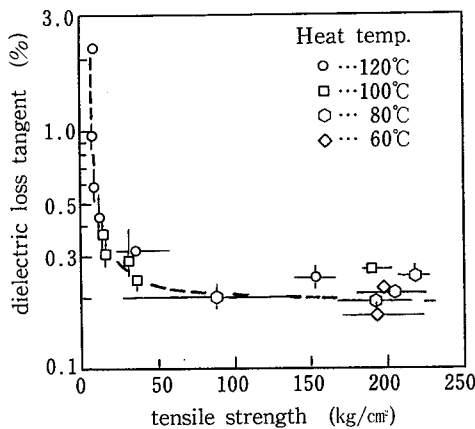


Fig. 16 Relation between dielectric loss tangent and tensile strength of natural rubber material after thermal degradation.

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

ても引張強さほど極端でないが、ほぼ同様の傾向がみられる。

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

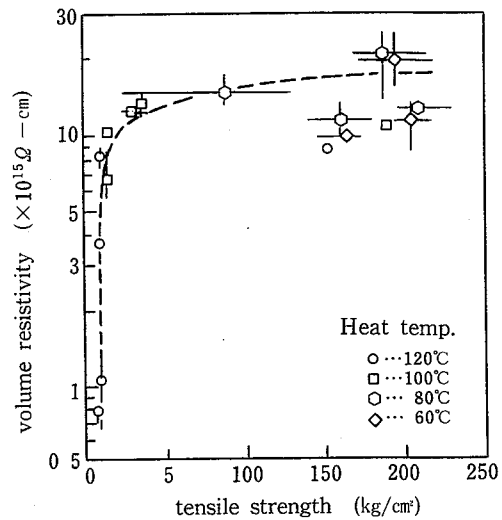


Fig. 17 Relation between volume resistivity and tensile strength of natural rubber material after thermal degradation.

熱劣化後のゴム材料の体積抵抗率と引張強さの関係

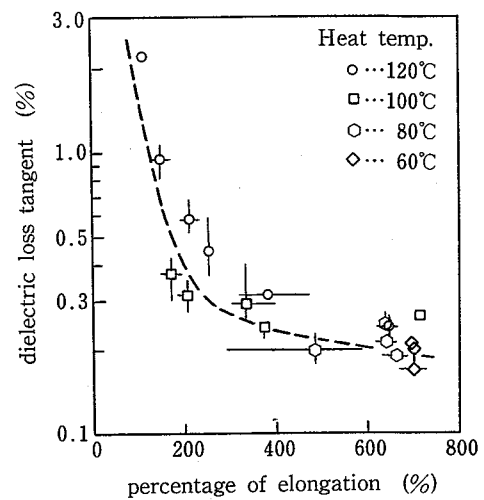


Fig. 18 Relation between dielectric loss tangent and percentage of elongation of natural rubber material after thermal degradation.

熱劣化後のゴム材料の誘電正接と伸び率の関係

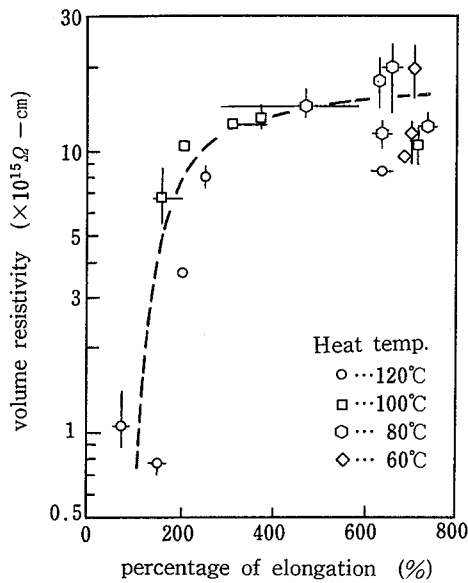


Fig. 19 Relation between volume resistivity and percentage of elongation of natural rubber material after thermal degradation.
熱劣化後のゴム材料の体積抵抗率と伸び率の関係

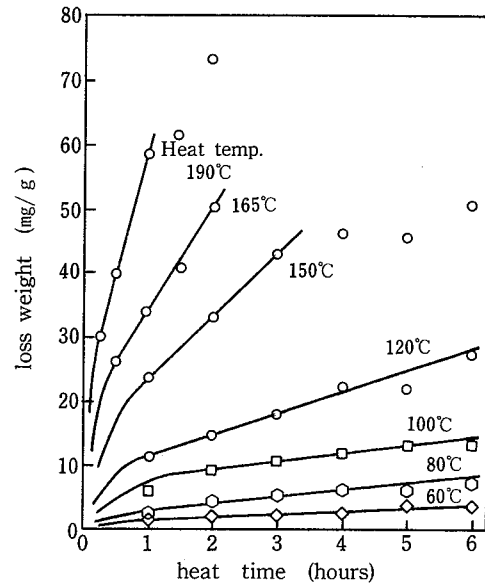


Fig. 20 Loss weight of natural rubber material caused at the initial stage of heating
加熱初期に生じるゴム材料の重量減少

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变化を示す部分から、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。

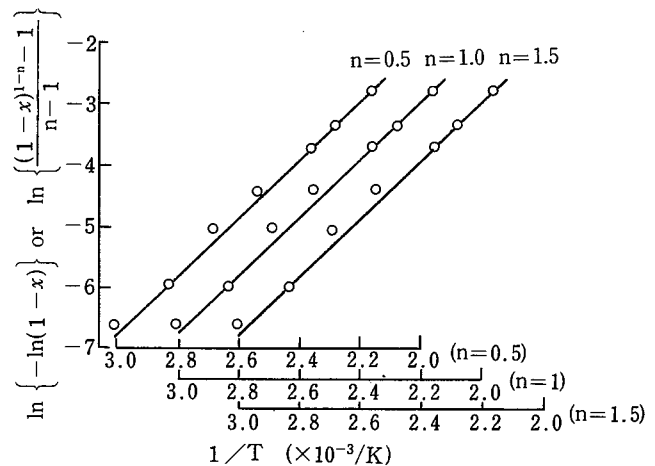


Fig. 21 Relation between the value of $\ln\{-\ln(1-x)\}$ or $\ln\left\{\frac{(1-x)^{1-n}-1}{n-1}\right\}$ and the reverse of absolute temperature of heat. (in case of $t=1$)
加熱の絶対温度の逆数と $\ln\{-\ln(1-x)\}$ or $\ln\left\{\frac{(1-x)^{1-n}-1}{n-1}\right\}$ との関係 ($t=1$ の場合)

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

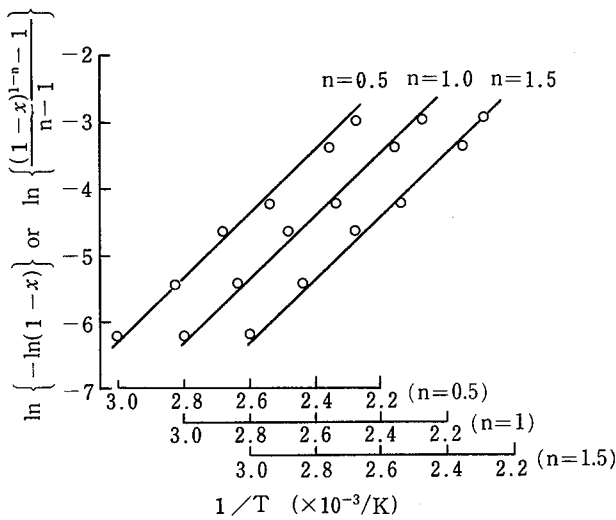


Fig. 22 Relation between the value of $\ln\{-\ln(1-x)\}$ or $\ln\left\{\frac{(1-x)^{1-n}-1}{n-1}\right\}$ and the reverse of absolute temperature of heat. (in case of $t=2$)
 加熱の絶対温度の逆数と $\ln\{-\ln(1-x)\}$ or $\ln\left\{\frac{(1-x)^{1-n}-1}{n-1}\right\}$ との関係 ($t=2$ の場合)

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

n \ t	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

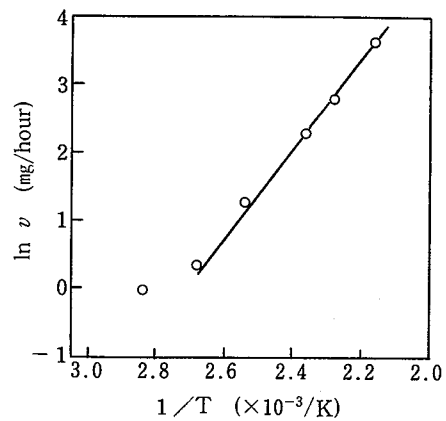


Fig. 23 Relation between the speed of loss weight and the reverse of absolute temperature of heat.
 加熱の絶対温度の逆数と重量減少速度との関係

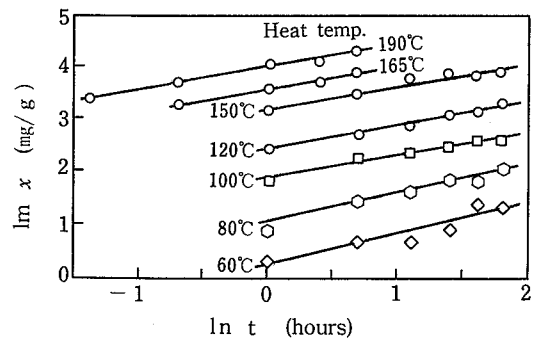


Fig. 24 Relation between the loss weight and heat time on natural logarithms scale.
 対数目盛で示した重量減少と加熱時間

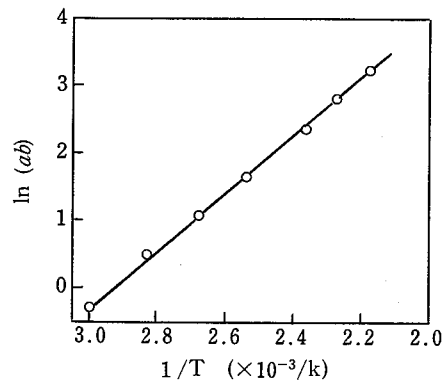


Fig. 25 Relation between the value of $\ln(ab)$ and the reverse of absolute temperature of heat.
 加熱の絶対温度の逆数と $\ln(ab)$ の関係

うになる。

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

(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

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

- 1) 市川健二：“高圧用ゴム手袋の電氣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
- 2) 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-A 6

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

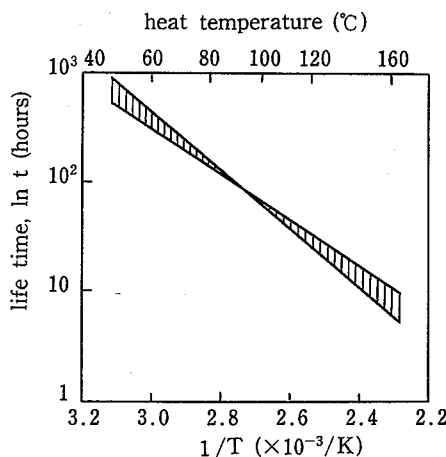


Fig. 26 Life time of natural rubber material on thermal degradation
熱劣化におけるゴム材料の寿命

点があるといわれる。そこで、実験は両方の手法で ΔE 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5 mm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50 ml/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 $\log \beta$ 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。

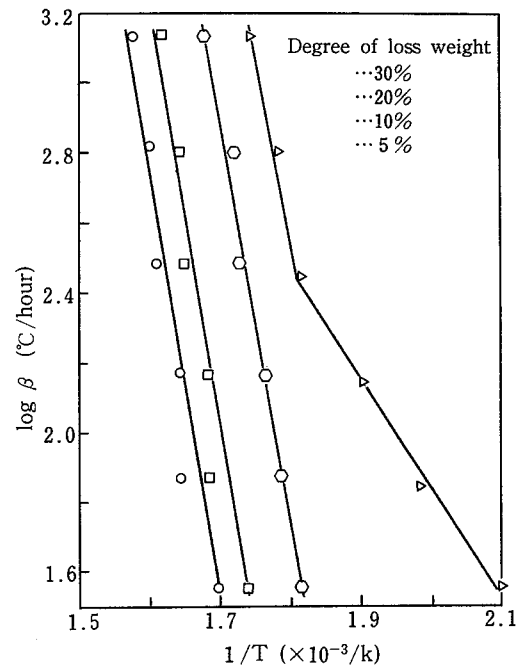


Fig. 27 Relation between the value of $\log \beta$ and the reverse of absolute temperature of heat.

加熱の絶対温度の逆数と $\log \beta$ の関係