

天然ゴム絶縁材料の熱劣化特性と評価方法の検討

市川健二*

Thermal Deterioration of Natural Rubber Insulating Material and its Evaluation

by Kenji ICHIKAWA*

Abstract; In order to keep good insulation performance of insulating personal protective equipment and device for linemen, it is necessary to develop a method evaluating the insulation performance with electrical non-destructive test. In that case, it is important to know deterioration features of insulating materials being used in them and to establish the measuring technique.

In this paper, natural rubber material was adopted as insulating material being used in electrical rubber gloves for high voltage live line working. The material was artificially deteriorated by the application of heat and its physical properties such as chemiluminescence amounts per second (referred to as "CL amounts") and dielectric loss tangent (referred to as "tan δ ") were measured with the examination of the relations between those properties and thermal deterioration (heated days).

Principal conclusions obtained from the experiments are as follows:

(1) CL amounts depend on the measuring temperature over 60°C and reach certain saturation after about 5 minutes. The saturated CL amounts were increased as the material was deteriorated, showing that there was a good linear correlation between CL amounts and heated days.

(2) The activation energy, one of parameters to estimate the thermal endurance life of material, was calculated from the saturated CL amounts and the reciprocal temperature, and giving 47.3 kJ/mol.

(3) The tan δ was measured when high voltage, whose frequencies were changed from 70 to 400 Hz, was applied to material. A smooth increasing tendency of tan δ was found until the applied voltage of 3 kV. Also, tan δ was increased as the material was deteriorated, and it was observed that there was a good correlation between tan δ and heated days.

(4) The tan δ was also measured when the measuring frequencies with low voltage were changed from 30 Hz to 3 MHz. The values were similarly increased as the frequencies became higher, but a difference due to heated days was not found at frequencies of 400 Hz and less showing that it was smaller than tan δ measured with high voltage. However, the difference appeared clearly at frequencies from 1 kHz to 300 kHz.

(5) The tan δ was measured at the low voltage of 1 kHz when the measuring temperature was changed from -60°C to +80°C. The values were greatly changed with increase of the

temperature, but a difference due to heated days was only found at the temperature range of -20°C and $+20^{\circ}\text{C}$.

(6) Relative dielectric loss factors were calculated from conductance and capacitance of material obtained with experiment and it had also a good correlation with heated days.

Keywords; Natural rubber insulating material, Thermal deterioration, Chemiluminescence, Dielectric loss tangent

1. まえがき

絶縁材料としての天然ゴムは、空気中の酸素によって経年劣化を起しやすいため、現在、電気機器の絶縁材料としてはほとんど使用されていないが、高圧活線作業等において作業者を感電災害から保護するために使用される絶縁用保護具・防具には、絶縁性能の良さのほかに伸縮性や加工の容易さ等の面から現在でも多く使用されている。そのため、これら絶縁用保護具・防具の絶縁性能の維持や安全管理の面から天然ゴム絶縁材料の劣化特性や劣化評価の方法を明らかにすることは重要である。

一般に、天然ゴム（イソプレン）の劣化は、イソプレン中の二重結合が空気中の酸素と反応して分子鎖が切断あるいは酸素架橋を起し、材料に亀裂や脆化が進むためである。このような酸化劣化は熱、光、オゾン等によって急速に加速される。そこで、前報¹⁾に引続き、天然ゴム絶縁材料を加熱処理し、加熱後（酸化劣化後）の材料の物理的性質の変化を調べ、材料の初期劣化を評価する方法を検討した。

なお、前報における加熱処理は、60, 80, 100 及び 120°C の各温度で6時間から10日間までと比較的短い時間で加熱温度による影響を見たが、電気的性質（体積抵抗率、誘電正接）は 120°C の熱処理で、また、機械的性質（引張強さ、伸び率）は $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の熱処理で未劣化試料との間に差異が測定された。しかし、100, 120°C の高温での加熱では、試料が変色硬化して通常見られる経年劣化と違い過ぎるため、今回は 80°C で10～40日まで比較的使用温度に近い状態で長時間加熱を加えたときの熱劣化における物理的変化を調べた。また、物理的性質としては、材料が酸化劣化の過程で発生する化学発光量を観測し、化学的性質の面から劣化との関係を調べたほか、誘電正接の測定に当たっても測定温度や測定周波数を制御して詳細な検討を行った。

2. 理論的検討

2.1 ゴムの劣化機構と化学発光の原理²⁾⁻⁸⁾

ゴムの劣化要因には酸素、熱、光、オゾン、機械的疲労、化学的侵食等があるが、酸素が最も重要で他の要因も酸化劣化を促進させるものであり、劣化には酸素の影響が支配的である。一般に、ゴムの中には0.1～2.0%位の酸素が存在するため、新たに酸素を吸収しなくても酸化による経年劣化が進行すると言われる。天然ゴムはFig. 1に示すように5個の炭素原子からなるイソプレン（Isoprene）が鎖状に結合して生じた炭化水素の長鎖状分子で、個々の炭素原子は立体的にジグザグに結合し、また、分子全体としては分子各部の不規則な熱運動によって絶えず屈曲している。ゴムの伸縮はこの屈曲を張力を加えて伸ばした場合に相当し、張力を去れば自己の熱運動のために元の屈曲した状態に戻る。このような弾性も日光や空気に晒されると、ゴム分子の切断や酸化架橋で容易に粘着及び脆化を起す。そのため、一般の天然ゴムはFig. 1に示すように二重結合の一部を別

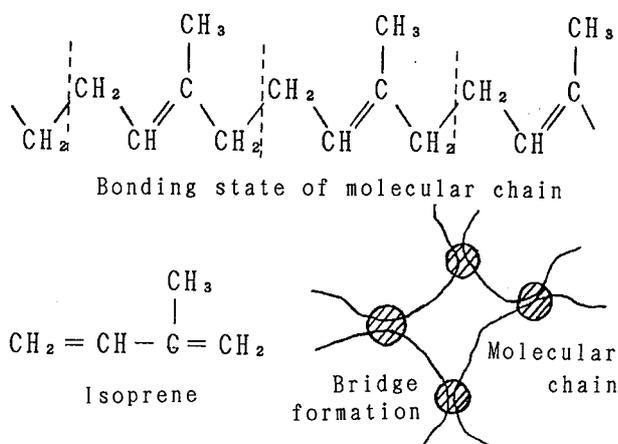


Fig. 1 Molecular structure of natural rubber and bridge formation due to vulcanization
天然ゴムの分子構造と加硫による架橋

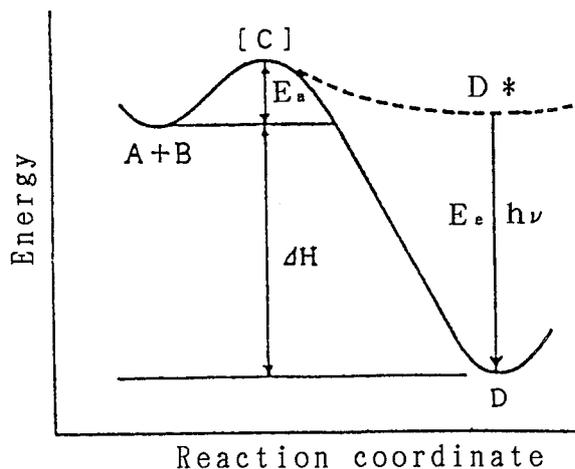
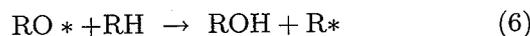
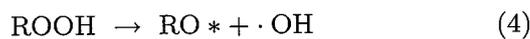
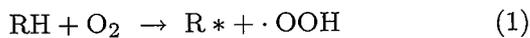


Fig. 2 Mechanism of chemiluminescence on reaction "A+B → [C] → D"
 反応系 "A+B → [C] → D" における化学発光の原理

の原子で架橋させた荒い網状構造で使用される（加硫ゴム）。加硫によってゴム分子の二重結合が飽和するが、それも一部であり大部分の二重結合がそのまま存在するため、加硫ゴムであっても酸化劣化が進行する。

ゴムの酸化は自動酸化によって進展されるが、その反応を簡単に述べると次のような反応である。ここで、RH はゴム分子を、R* はゴム分子ラジカルを示す。ゴム分子は、熱や光を受けると (1) 式の反応を起こし易く R* を生じる。一旦 R* が生じると (2)、(3) 式の反応で ROOH を生じ、これが (4) ~ (6) 式のように分解を起こして再び R* を生じ、連鎖反応が繰り返される。この過程で種々のラジカル基が作られるが、一部は再結合して不活性物質になり分子鎖の切断や酸素架橋を生じる。



一方、化学発光は Fig. 2 に示すように、物質 A と

B が反応し、遷移状態 C を経て生成物 D を与えるとき、励起エネルギーを有する分子 D* を生成し、これが安定な基底状態の D になるとき、D* が有する余分のエネルギーを光として放出することによって発生する。高分子材料の劣化で励起分子 D* を与える C は、ほとんどが過酸化物の分解である。ゴム分子でいえば、自動酸化の過程で生じたヒドロパーオキシド (ROOH) が励起状態 (RO*, ROO*) を経て分解され、安定なカルボニル基 (>C=O) になる過程で極微弱な光を放出する。

2.2 材料の耐熱寿命式と活性化エネルギー⁹⁾⁻¹¹⁾

一般に、絶縁物の熱劣化は材料内部で進行する構造の化学変化が物性の低下を引き起こすもので、化学構造の変化と物性の変化の間に一義的な関係があるとの前提で絶縁物の耐熱寿命式が理論的に導かれ、(7) 式で与えられる。

$$\ln t_f = \frac{E_a}{RT} + \text{const.} \quad (7)$$

ここで、 t_f は寿命、 R は気体定数、 T は絶対温度、 E_a は反応の活性化エネルギーである。これより温度一定で劣化が進行する場合、絶対温度の逆数と寿命の間に直線関係が成り立ち、 E_a は寿命の温度依存性を表し絶縁物の耐熱性を評価する一つの指標になる。

(7) 式の耐熱寿命式は、材料の活性化エネルギー E_a を得て傾き (E_a/R) を知り、かつ、高温 (T_x) 下で加速劣化させたときの短時間の寿命 (t_x) から const. を決定することによって得られる。 E_a を得る方法として、熱劣化時の物性の変化が化学構造の変化に基づくとの考えから、物性の変化量 κ (例えば、重量の変化、気体の発生量、化学発光量など) は化学反応の反応速度に比例していると考え、アレニウスの反応速度式を用いて (8) 式より E_a を求めることができる。

$$\log \kappa = -\frac{E_a}{2.303RT} + \text{const.} \quad (8)$$

2.3 劣化評価と誘電正接の関係

2.3.1 誘電正接の物理的及び電気的意味^{13),15),16)}

理想的な絶縁物（誘電体ともいう）は無損失なものとして扱われるが、実際の絶縁物では多少の損失があり、交流電圧を印加したときに生じる損失を誘

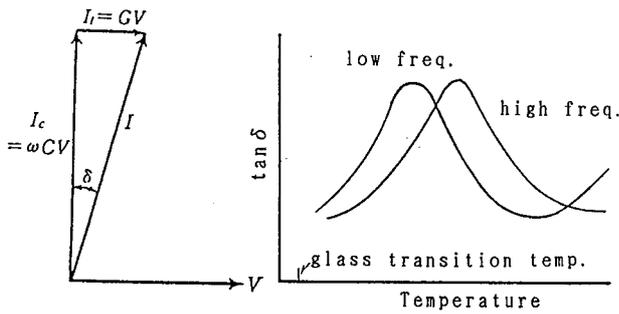


Fig. 3 Vectorial display of I/V and frequency — temperature characteristics on $\tan \delta$
電圧/電流のベクトル表示と誘電正接の周波数及び温度特性

電損という。誘電損はおもに次の3つの発生要因—漏れ電流による損失 W_l , 誘電分極に基づく損失 W_p , 部分放電による損失 W_i —に大別される。 W_l は直流印加の場合の漏れ電流に対応する損失で、一般に絶縁物が劣化すれば増加する。また、誘電分極とは誘電体内で双極子を形成する現象であり、 W_p はこれが交流電界のもとで分極の位相遅れとなって生じる損失である。双極子は誘電体内の原子やイオンの偏位によっても生じるが、 W_p の主原因となるものは永久双極子による配向分極と自由電荷の遍在による空間電荷分極である。特に配向分極による誘電損は物質の分子構造や分子運動と深い関係があり、また、空間電荷分極による誘電損は物質内に異物質、特に誘電性の高い物質を含むと大きくなると言われる。 W_i は絶縁物内部あるいは表面で部分放電が発生したときに生じる損失である。

この様に絶縁物に交流電圧を印加すると損失を生じるので、この時流れる電流 I は(9)式で表される。

$$I = I_c + I_l = (j\omega C + G) V \quad (9)$$

ここで、 I_c , I_l はそれぞれ充電電流成分及び損失電流成分、 C , G は絶縁物の静電容量及びコンダクタンスである。電流 I をベクトル的に図示すると Fig. 3 のようになり、 δ を誘電損角 (dielectric loss angle), その正接を誘電正接 (dielectric loss tangent) という。そこで、誘電正接 $\tan \delta$ は Fig. 3, (9) 式から次のように定義できる。

$$\tan \delta = \frac{\text{誘電損 } W}{\text{無効電力 } W_r} = \frac{I_l}{I_c} = \frac{G}{\omega C} \quad (10)$$

誘電損 W は(10)式から(11)式のように表すことが

でき、これは更に絶縁物の比誘電率を ϵ_s , 幾何学的な静電容量を C_0 とすれば、 $C = \epsilon_s C_0$ であるから(12)式のように表すことができる。

$$W = W_r \tan \delta = \omega C V^2 \tan \delta \quad (11)$$

$$= \omega C_0 V^2 \epsilon_s \tan \delta \quad (12)$$

従って $\tan \delta, \epsilon_s \tan \delta$ は絶縁物の寸法、形状に無関係に誘電損の大小を表す指標となり得る値であり、これらの値が大きいほど劣化が進行していると推定される。なお、 $\epsilon_s \tan \delta$ は比誘電損率と言われ、 ϵ_s'' の記号が用いられる。

2.3.2 誘電正接の周波数及び温度特性^{13),14),16)}

先に述べたように、有極性物質は原子やイオンの遍在によって起こる分子分極と永久双極子の配向分極があり、誘電分極の大きさ P は一般に(13)式で表される。

$$P = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{1}{1 + j\omega\tau} \cdot \frac{m}{3kT} \right) \quad (13)$$

ここで N はアボガドロ数、 α は分極率、 τ は緩和時間、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、同式の第1項は分子分極を、第2項は双極子配向分極成分である。 α は個々の分子に特有の定数であり、第1項は同じ物質では状態のいかにかかわらず一定であるが、 τ は永久双極子が電界の働きを受けて向きを変えときの運動性と密接な関係があり、温度や圧力に強く依存すると言われる。そのため、有極性物質の誘電正接は Fig. 3 のように、物質のガラス転移温度以上の温度で大きく変化する¹⁶⁾。また、別の文献では、このピーク位置がゴムの加硫量を多くすると右に移動するとの報告もある⁴⁾。さらに、分子分極による変化は、周波数のかなり高い付近 (約 10^{12} Hz 以上) でないと現れないことも知られている。

3. 実験

3.1 試料及び劣化方法

試料は、前回¹⁾と同様に高圧活線作業等で作業者の感電災害を防止するために使用される電気用ゴム手袋であり、この手袋の平らな胴部分より一辺が 10 cm の正方形の試料片を作製した。使用した手袋は前回のものと同じ製品で、原料は 90%以上が天然ゴム

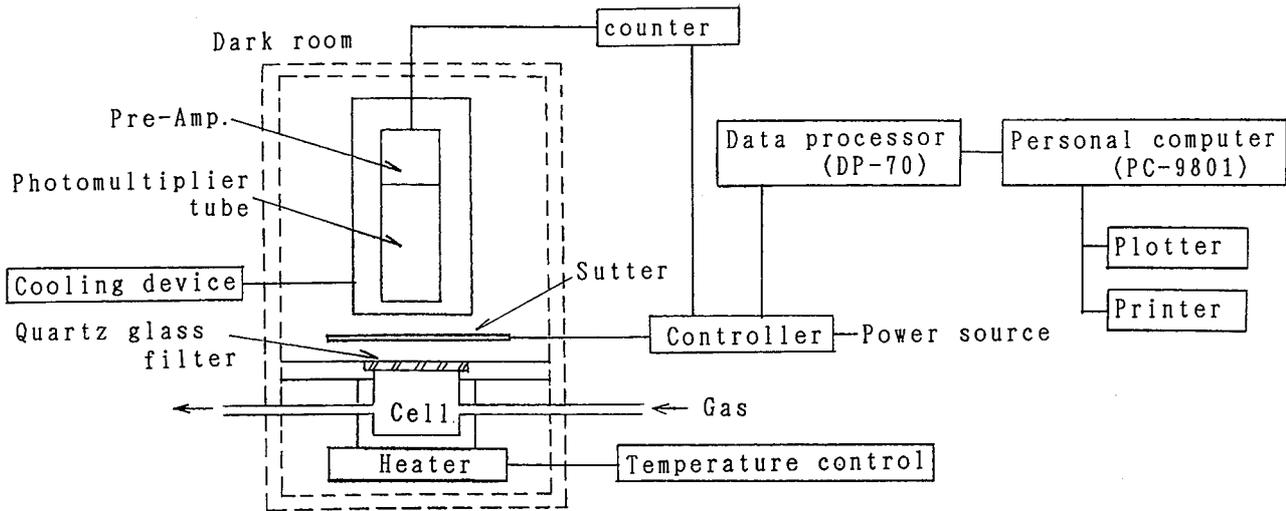


Fig. 4 Schematic diagram of chemiluminescence analyzer
ケミルミネッセンス・アナライザーの概略

で残りが加硫剤, 老化防止剤, 充填剤, 顔料から成っている。なお, 手袋はこれら原料を揮発油で溶かしてゴム糊にし, 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 1.9 ~ 2.3 mm)の膜を作り, これを乾燥させて製作される。

試料の劣化方法は, この試料片を熱風循環式恒温槽(日京製作所, Type PS-8)に入れ, 80°Cの温度で 5, 10, 20, 40 日間加熱し, 劣化試料とした。

3.2 化学発光量の測定方法

試料が酸化反応の過程で発する微弱な光を計測するために使用した装置は, 東北電子産業(株)製のケミルミネッセンス・アナライザー OX-7 である。この装置は試料用セル, 10^{-13} w/cm²以下の微弱光を検出する高感度の光電子増倍管(ホトマル), 検出した光を計数する光子計測部, 及びデータの読み取り・記録等を制御するデータプロセッサとパソコンから構成されている。試料用セルは内径 40 mm 程のステンレス製の容器で, 上部は石英ガラスの付いた蓋を有し, 試料用セルとホトマルは暗箱の中に納められ外部と遮蔽されている。また, セル内の温度を室温から約 180°C まで可変できるようにヒータを備え, かつ, セル内の雰囲気も置換できる構造になっている。装置の概略を Fig. 4 に示す。

本実験では試料片から一辺が 3 cm の正方形の測定片を作製した。測定はこの測定片を空気雰囲気の中

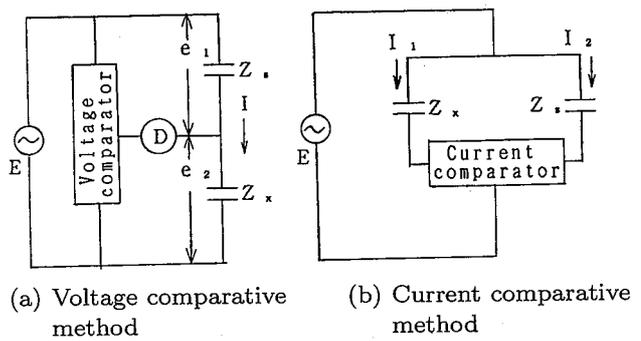


Fig. 5 Two different kinds of measuring method
2 種類の測定方式

ル内に入れ, セル内の温度が 40, 60, 80, 90, 100°C の場合について行った。測定方法はセル内の温度が所定の温度になっている状態で測定片を入れ, 入れた瞬間から 5 分間, 1 秒毎の発光量を連続的に測定した。なお, 1 秒毎の発光量は非常にバラツキがあるので, 測定後の検討に当たっては, 一旦フロッピーに記録された生データをスムージング処理して使用した。

3.3 誘電正接の測定方法

3.3.1 測定方式と特徴

誘電正接の測定には, 双信電機(株)製の高電圧タンデルブリッジ(以下, $\tan \delta$ 装置という)と安藤電気(株)製の誘電体損測定器を使用した。どちらもブリッジ回路を用い, 装置側に準備された既知の

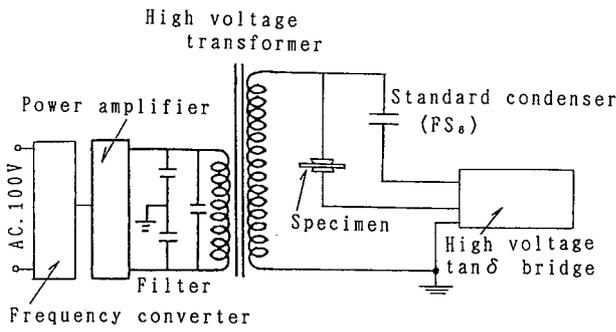


Fig. 6 Schematic diagram of $\tan \delta$ device
tan δ 装置の概略

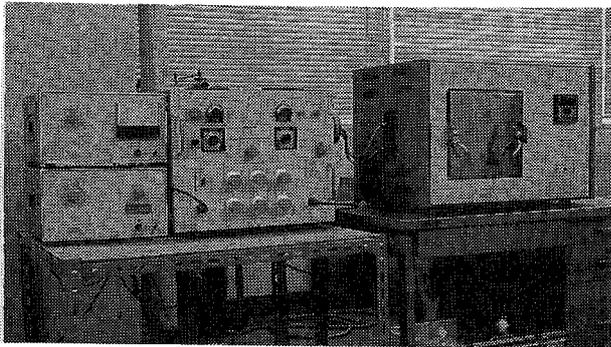
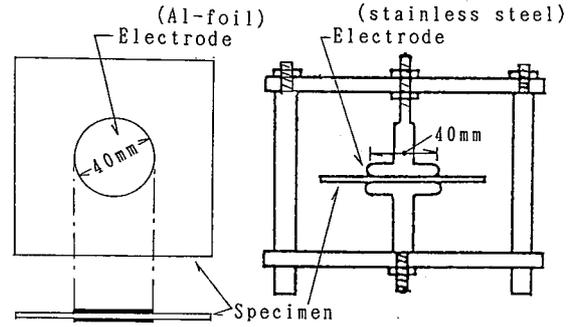


Photo 1 Dielectric loss measurement device
誘電体損測定器

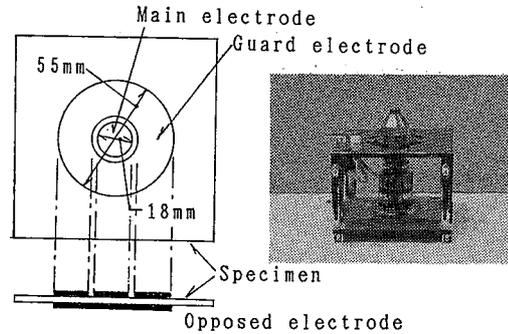
キャパシタンスとコンダクタンスの値 (Z_s) と被測定絶縁物の未知の値 (Z_x) とを比較し平衡を取って求める方法であるが、両者の間には次のような基本的な違いがある。誘電体損測定器は Z_s , Z_x を電源に対して直列に接続して同一電流を流し、 Z_s , Z_x の両端の電圧を比較する方式であり (Fig. 5a), 一方 $\tan \delta$ 装置は電源に対して並列に接続して Z_s , Z_x に流れる電流を比較する方式である (Fig. 5b)。電流比較方式は絶縁物に商用周波数の高電圧を加えることができ、実使用状態での測定に適している。電圧比較方式は印加電圧は低い周波数を 3 MHz まで可変でき、かつ、専用の恒温槽 ($-70 \sim +200^\circ\text{C}$) によって測定温度の違いによる誘電正接を求めることができる。

本実験では $\tan \delta$ 装置においても、電源として周波数変換・交流安定化電源 (高砂製作所, AA-330F), 周波数電圧コントローラ (高砂製作所, FOA-1M) 及び高周波用試験変圧器 (双信電機, 7435-A) を用いて測定周波数を 40 ~ 400 Hz まで可変させた。Fig. 6 に $\tan \delta$ 装置の概略を、Photo 1 に誘電体損測定器を示す。



(a) Shape of electrode (b) Electrode tool
(made of acryl resin)

Fig. 7 Shape of electrode and electrode tool for $\tan \delta$ device
tan δ 装置用電極治具と電極の形状



(a) Shape of electrode (b) Electrode tool
(Al-foil)

Fig. 8 Shape of electrode and electrode tool for dielectric loss measurement device
誘電体損測定器用電極治具と電極の形状

3.3.2 測定用電極の構成と電極治具

$\tan \delta$ 装置で使用した電極は試料片の中央両面に直径 40 mm のアルミ箔を真空グリースで張り付け、これを Fig. 7 に示す直径 40 mm のステンレス製の平行平板電極を有する電極治具に挟んで電圧を印加した。また、誘電体損測定器では専用の電極治具 (Type SE-70) を使用した。この電極治具の電極は Fig. 8 に示すように、直径 18 mm の主電極、内径 20 mm 外径 55 mm のガード電極及び対向電極から成り、この場合も試料と電極との間に良い接触を得るために電極と同じ大きさのアルミ箔を試料片の両面に張付けた。

3.3.3 被誘電率 ϵ_s , 被誘電損率 ϵ_s'' の算出方法

誘電体損測定器で誘電正接を測定する過程で得られた試料の静電容量 C , コンダクタンス G 及び幾何

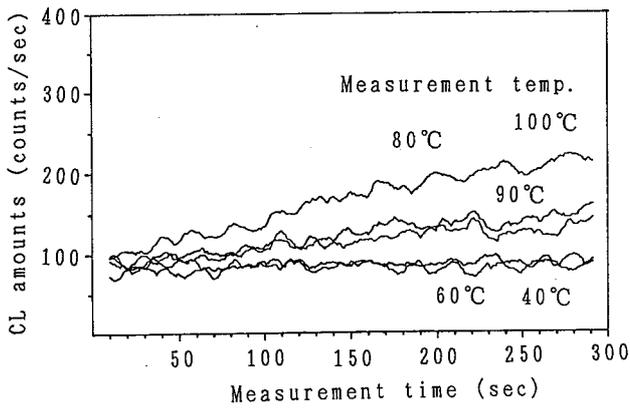


Fig. 9 CL amounts of non-deteriorated sample
未劣化試料の化学発光量

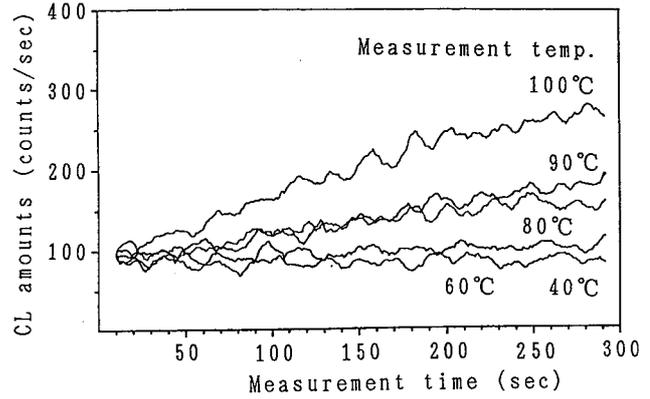


Fig. 10 CL amounts of sample deteriorated at 80°C
for 5 days
80°C×5 日劣化試料の化学発光量

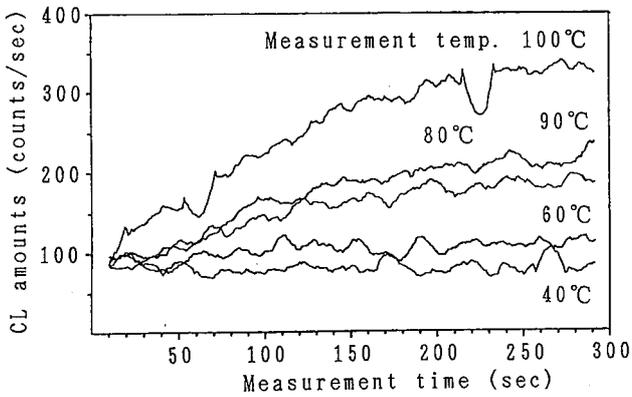


Fig. 11 CL amounts of sample deteriorated at 80°C
for 10 days
80°C×10 日劣化試料の化学発光量

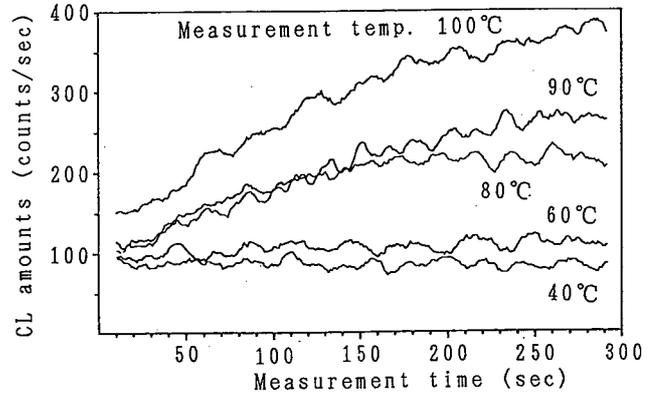


Fig. 12 CL amounts of sample deteriorated at 80°C
for 20 days
80°C×20 日劣化試料の化学発光量

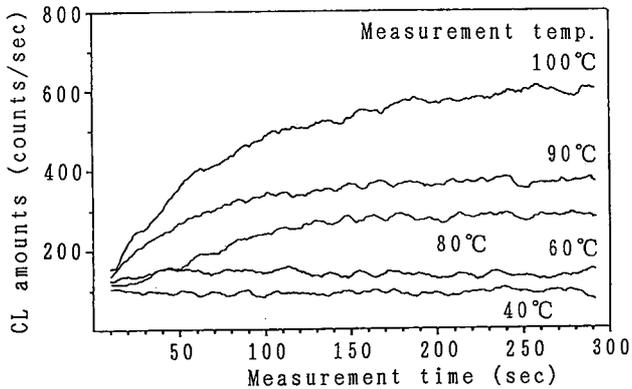


Fig. 13 CL amounts of sample deteriorated at 80°C
for 40 days
80°C×40 日劣化試料の化学発光量

学的静電容量 C_o より、被誘電率 ϵ_s 、被誘電損率 ϵ_s'' は次式から求めることができる。

$$\epsilon_s = \frac{C}{C_o}, \quad \epsilon_s'' = \frac{G}{\omega C_o} \quad (14)$$

4. 実験結果及び考察

4.1 化学発光量による劣化評価

4.1.1 測定温度と化学発光量

Fig. 9 ~ 13 は未劣化及び各劣化試料について、測定温度を 40, 60, 80, 90 及び 100°C に変えて化学発光量を測定した結果である。各図において、測定初期は各測定温度で 80 ~ 100 (counts/sec) であるが、

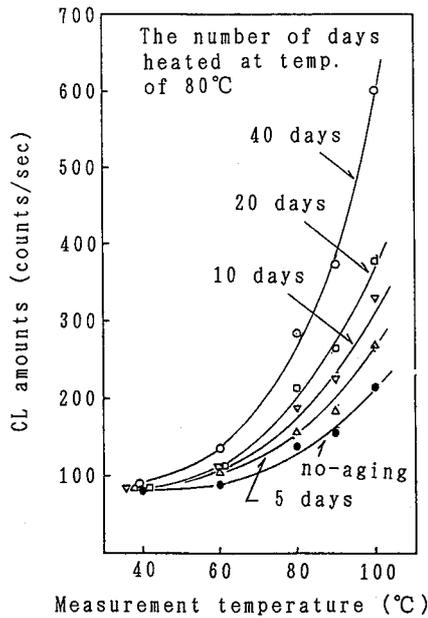


Fig. 14 Relation between CL amounts and measurement temperature
化学発光量と測定温度の関係

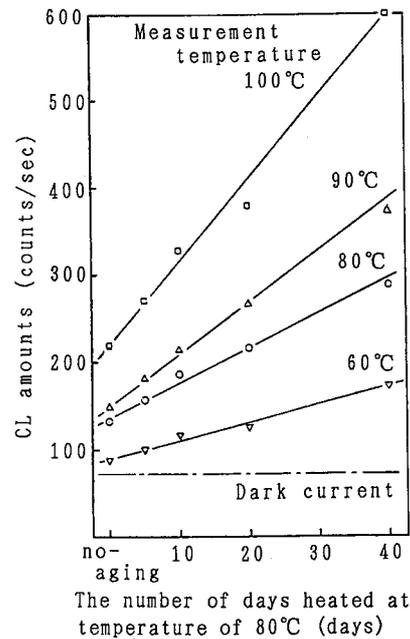


Fig. 15 Relation between CL amounts and the number of days deteriorated by the application of heat
加熱日数と化学発光量の関係

測定温度が 60°C 以上では測定時間が経過するに連れて発光量が増加し、約 5 分後 (250 ~ 300 秒) にはほぼ飽和した値を示す。測定温度が 40°C では測定時間が経過しても、発光量はほとんど変化していない。各試料から測定される発光量の内、約 74.5 (counts/sec) は本装置の持つ暗流 (dark current) であり、セル内に試料が有る無しに関係なく装置の光電子倍增管が計測する量である。そのため、各発光量からこの暗流を引いた数値が、試料から実際に放出される発光量である。たとえば、測定温度 40°C の場合、測定された発光量が 82 ~ 89 (counts/sec) であっても、実際に試料から放出している量は 6 ~ 14 (counts/sec) と非常に微量な量である。しかし、各発光量にはほぼ同量の暗流が含まれるので、本文では暗流を含んだ発光量で劣化との関係を検討した。

Fig. 14 は各試料の約 5 分後の飽和した発光量を Fig. 9 ~ 13 より求め、測定温度に対してプロットした結果である。これより、未劣化及び各劣化試料共に測定温度が高くなれば発光量が増加すること、さらに劣化が進行した試料ほど発光量が多いことが分かる。これは 2.1 で述べたように、温度が高いとゴム分子の酸化反応が活発になるためと考えられる。また、劣化した試料ほど発光量が多い理由として、酸化劣

化が進行した試料ほど物質内に過酸化物が多くできているため、これらが計測のために高温の環境に置かれたことで分解反応が促進され、光を放出しているものと推察される。なお、データ整理の過程で発光量の総和や平均値など種々試みたが、化学発光量から天然ゴム材料の劣化評価を行う場合、60°C 以上 100°C 以下の測定温度で、飽和した発光量を比較するのが良さそうである。

4.1.2 劣化と化学発光量の関係

Fig. 14 から知られるように、測定温度が 60°C 以上の発光量に対して劣化が進行している試料 (加熱処理日数の長い試料) ほど、発光量が多くなる傾向を示している。そこで、測定温度をパラメータにして、加熱日数に対する発光量をプロットした結果が Fig. 15 である。これより、劣化が進行した試料ほど発光量が増加し、その傾向は本実験の劣化条件 (80°C 一定で 40 日まで加熱) 下では、加熱日数に対してほぼ直線的に増加している。また、測定温度が高いほど直線の傾きは大きくなり、試料間の劣化程度の違いが明確になる。そこで、化学発光量 Y を加熱日数 X の 1 次式として (15) 式のように表示した

Table 1 The values of constants a_1 and b_1 on equation (15)
(15) 式における定数 a_1 , b_1 の値

Measurement temperature (°C)	a_1	b_1
60	2.07	89.7
80	4.00	136
90	5.89	151
100	9.57	219

場合、定数 a_1 , b_1 の値は各測定温度に対して Table 1 のようになる。これは材料の酸化劣化の程度と化学発光量の関係を示すものであり、この式に外挿法が適用できるなら、80°C で長時間加熱処理した場合の化学発光量が推定でき、また、逆に化学発光量から材料の酸化劣化の程度を推定できそうである。

$$Y = a_1 X + b_1 \quad (15)$$

4.1.3 活性化エネルギーの推定

材料の耐熱性を評価する一つの指標に活性化エネルギー E_a がある。この E_a の値は 2.2 で述べたように、物性の変化量、すなわち、化学発光量が化学反応の速度に比例した量であるとの考え方から求めることができる。Fig. 16 は未劣化及び各劣化試料の化学発光量の変化量として各化学発光量から暗流分を引いた値を測定温度（絶対値表示）の逆数でプロットした図である。これらの直線から得られた活性化エネルギーは Table 2 の通りであった。これより、本実験で使用した未劣化の天然ゴムの活性化エネルギーは約 47.3 kJ/mol であり、劣化が進行した試料ほどその値が大きくなり、材料の耐熱寿命が短くなることが認められる。

4.2 $\tan \delta$ 装置による誘電正接の測定と劣化評価

4.2.1 誘電正接の電圧特性

Fig. 17 は未劣化及び 80°C で 40 日劣化の試料について、 $\tan \delta$ 装置を用い試料間に 1 ~ 5 kV までの高電圧を印加した時の誘電正接 ($\tan \delta$) を測定した結果である。ただし、電圧の周波数は商用周波に近い 70 Hz と商用周波より高い 400 Hz の 2 種類の場合について実施した結果を示す。これより次のような傾向が見られる。

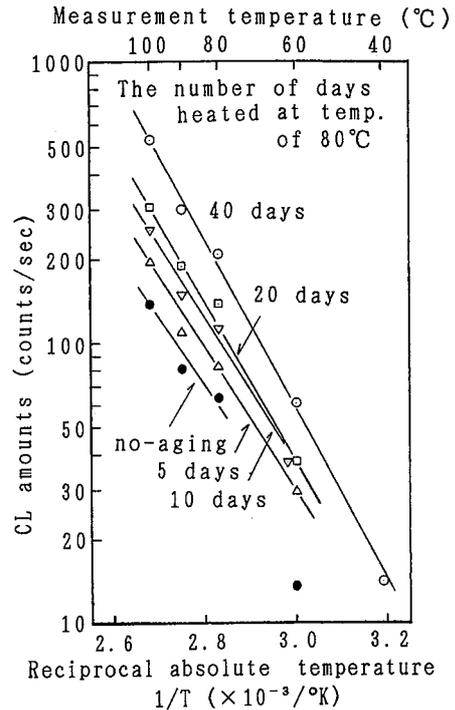


Fig. 16 Relation between CL amounts and the reciprocal absolute temperature
絶対温度の逆数と化学発光量の関係

①印加電圧の増加に対して $\tan \delta$ は増加する傾向を示すが、その傾向は 3 kV までは少く、3 kV を超えると大きくなる。②3 kV までの印加電圧では、周波数が 70 Hz で測定した未劣化及び劣化試料の $\tan \delta$ と、400 Hz で測定した未劣化試料の $\tan \delta$ はほぼ同じ値を示したが、400 Hz で測定した劣化試料の $\tan \delta$ は多少高い値を示した。③ 3 kV を越えた印加電圧では、未劣化試料と劣化試料で $\tan \delta$ の増加傾向に違いを示す。劣化試料では増加割合は大きくなるが、その傾向は 3 kV 以前からの連続性がみられる。一方、未劣化試料では 3 ~ 4 kV で急激に増加し 4, 5 kV では高い値でほぼ同じ値をとる。④4, 5 kV の電圧では未劣化試料においても測定周波数の違いが現れ、劣化試料と同様に 400 Hz で測定された $\tan \delta$ の方が 70 Hz で測定されたそれより高い。

これらの傾向が現れる理由として、次のようなことが考えられる。①印加電圧が高くなれば試料の漏れ電流が増加するため、 $\tan \delta$ は一般に増加する。②試料及び測定系において部分放電が発生した。特に電極系近傍—ステンレス電極と試料に張り付けたアルミ箔との間、あるいはアルミ電極の円周—では試料と電極との密着不良あるいは電極エッジでの電界

Table 2 The activation energies of each specimen
各試料における活性化エネルギー

Deterioration condition of specimen	Activation energy (kJ/mol)
no-aging	47.3
80°C×5 days	49.2
80°C×10 days	50.0
80°C×20 days	54.4
80°C×40 days	58.0

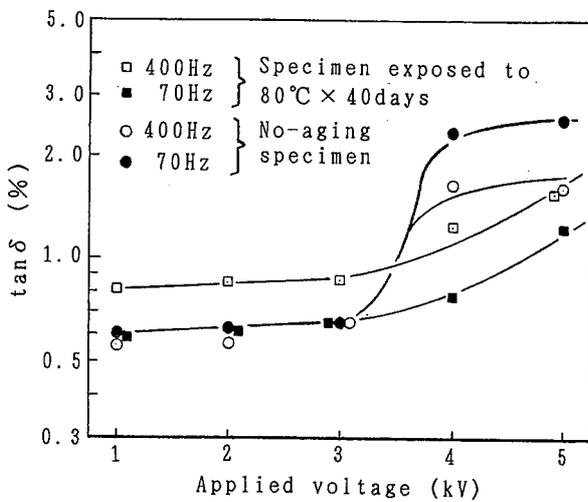


Fig. 17 Voltage characteristics of dielectric loss tangent measured by $\tan \delta$ device
 $\tan \delta$ 装置による誘電正接の電圧特性

の集中が起こり、コロナ放電が起こりやすい。実験中の観測より、未劣化試料の4, 5 kVでの測定では、この測定系の欠陥が特に顕著に現れたものと考えられ、試料内部での部分放電によるものとは考え難い。そこで、本実験で使用した電極系では3 kV以下の印加電圧で測定した $\tan \delta$ を検討するのが妥当であると考えられる。しかし、劣化試料においては印加電圧が4, 5 kVで $\tan \delta$ が増加しており、本実験に使用した天然ゴム材料ではこの程度の熱劣化で試料内部に部分放電が発生したとも推定される。③劣化試料において400 Hzの周波数で測定した $\tan \delta$ が70 Hzで測定したそれより大きい理由としては、周波数が高くなったことにより誘電分極に基づく誘電損が増加したためと思われる。未劣化試料で周波数の影響が

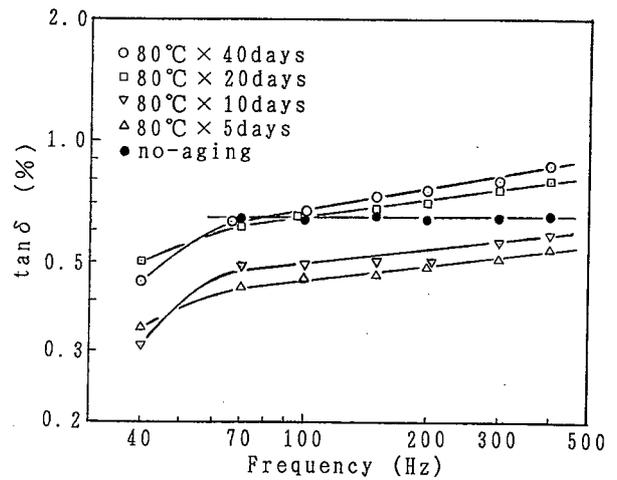


Fig. 18 Frequency characteristics of dielectric loss tangent measured by $\tan \delta$ device
 $\tan \delta$ 装置による誘電正接の周波数特性

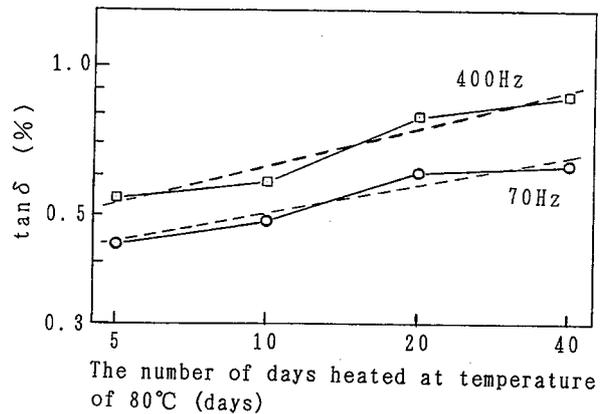


Fig. 19 Relation between $\tan \delta$ and the number of days deteriorated at temperature of 80°C (log-log scale)
 $\tan \delta$ 装置による加熱日数と $\tan \delta$ の関係

現れなかった理由については次の4.2.2で検討する。

4.2.2 誘電正接の周波数特性

Fig. 18は未劣化及び各劣化試料について、印加電圧3 kVで周波数を40 ~ 400 Hzまで変えた場合の誘電正接($\tan \delta$)を測定した結果である。同図より70 Hz以上の周波数について、次のような傾向がみられる。①劣化試料の $\tan \delta$ は周波数の増加と共にほぼ直線的な増加傾向を示すが、未劣化試料のそれはほとんど変化せず、かつ、劣化試料の値から比べて大きく約0.65%である。②劣化試料のみに注目すれ

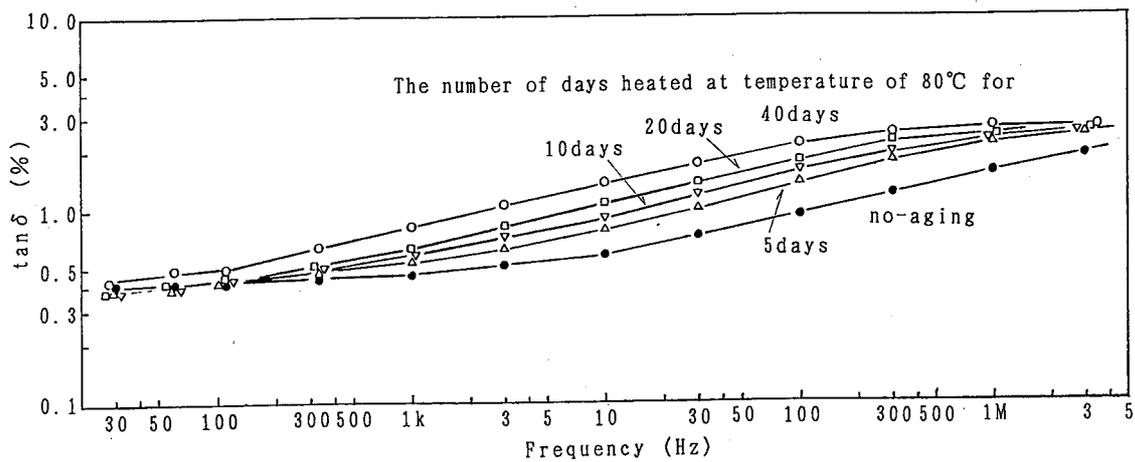


Fig. 20 Frequency characteristics of dielectric loss tangent measured by dielectric loss measurement device
誘電体損測定器による誘電正接の周波数特性

Table 3 The values of constants a_2 and b_2 on equation (16)
(16) 式における定数 a_2 , b_2 の値

Frequency	a_2	b_2
400Hz	0.258	0.346
70Hz	0.188	0.327

ば、劣化が進行している試料ほど $\tan \delta$ が大きい。

これらの傾向が現れる理由としては先にも述べたように、誘電分極による誘電損の増加、劣化が進行したことによる漏れ電流成分の増加などが考えられる。また、未劣化試料では劣化試料よりも $\tan \delta$ が大きく周波数による変化が見られない理由として、次のようなことが考えられる。未劣化試料の作製に当たって、表面に塗られたタルク粉をアルコールで拭き取っただけで何の conditioning を行っていないため、加熱処理初期にみられる材料内部からの水分等の蒸発による電氣的性能 ($\tan \delta$ や絶縁抵抗等) の改善がなされていないこと、さらに、これら要素による誘電損がゴム分子の誘電分極による損失よりも大きいため、70 ~ 400 Hz 程度の周波数変化では違いが現れなかったものと思われる。

また、劣化試料については劣化が進行した試料ほど $\tan \delta$ が大きくなる傾向が現れているので、加熱日数に対する $\tan \delta$ の関係を求めてみた。その結果は Fig. 19 の実線の通りである。同図は熱劣化の程度と誘電

正接の関係を示すものであり、この傾向を同図中の点線のように近似した場合、加熱日数 X に対する誘電正接 $\tan \delta$ の関係式として (16) 式が得られる。この式の定数 a_2 , b_2 の値は、Table 3 に示す通り、400 Hz の場合の方が近似直線の勾配 a_2 が大きく、試料間の劣化程度の違いを明確に示す。これより劣化評価のためには商用周波数より高い周波数で誘電正接を測定した方が有効であると思われる。

$$\tan \delta = b_2 X^{a_2} \quad (16)$$

4.3 誘電体損測定器による誘電正接の測定と劣化評価

4.3.1 誘電正接の周波数特性

Fig. 20 は未劣化及び各劣化試料について、測定温度を 20°C に保ち、電源の周波数を 30 Hz ~ 3 MHz まで変化させたときの誘電正接 ($\tan \delta$) を測定した結果である。同図から次のような傾向と特徴がみられる。①各試料とも周波数の増加で $\tan \delta$ が増加する傾向を示す。これは周波数の増加によって誘電分極による損失分が増加したためと考えられる。②測定周波数が 1 ~ 300 kHz の範囲で、未劣化及び各劣化試料の間に差が現れ、劣化の進行した試料ほど $\tan \delta$ が大きくなる傾向が認められる。そこで、試料の劣化度を判断するにはこの範囲の周波数、特に 10 ~ 100 kHz の周波数が良い。

Fig. 21 は周波数が 330 Hz, 1 kHz, 10 kHz 及び

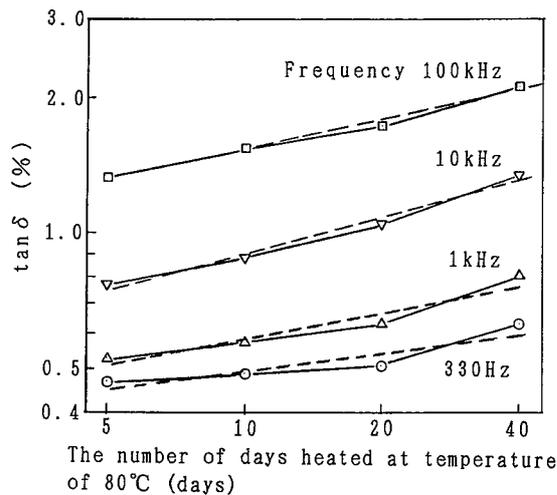


Fig. 21 Relation between $\tan \delta$ and the number of days deteriorated at temperature of 80°C (log-log scale)
誘電体測定器による加熱日数と $\tan \delta$ の関係

100 kHz の場合について、加熱日数に対する $\tan \delta$ をプロットしたものである。図中の実線は実測値を結んだものであるが、5～20日までは直線的に増加し40日ではその直線の延長上より一般に高い位置にあり、劣化がこの時期で更に加速されるように考えられるが、高電圧を印加した時の加熱日数と $\tan \delta$ の関係 (Fig. 19) を、直線で近似したように、この関係を一応直線で近似して引いた直線が Fig. 21 の点線である。この直線は (16) 式と同様に示すことができ、その定数 a_2 , b_2 は Table 4 の通りである。直線の勾配を示す a_2 の値が最も大きい場合が、試料間の劣化程度の違いを最も明確に示すことになるが、これは同表より 10 kHz 付近である。

4.3.2 誘電正接の温度特性

Fig. 22 は未劣化及び各劣化試料について、電源の周波数 1 kHz における $\tan \delta$ の温度特性を $-60 \sim +80^\circ\text{C}$ の範囲で測定した結果である。同図より、各試料共 $\tan \delta$ は大きな温度依存性を示し、 -60°C では非常に小さな値をとり、 $-40 \sim -30^\circ\text{C}$ 付近で最大値をとったのち再び減少し、 $+20 \sim +40^\circ\text{C}$ 付近で -60°C での値より大きな値で最小値をとったのち再び増加傾向を示す。

このような変化は、先にしばしば述べているように、誘電分極による誘電損の増加が原因であるが、誘電分極を生じる要因には 2.3.1 で記したように、誘電体内の原子やイオンの遍在によって生じる分子分極

Table 4 The values of constant a_2 and b_2 on equation (16)
(16) 式における定数 a_2 , b_2 の値

Frequency	a_2	b_2
100kHz	0.228	0.909
10kHz	0.271	0.482
1kHz	0.197	0.368
330 Hz	0.135	0.363

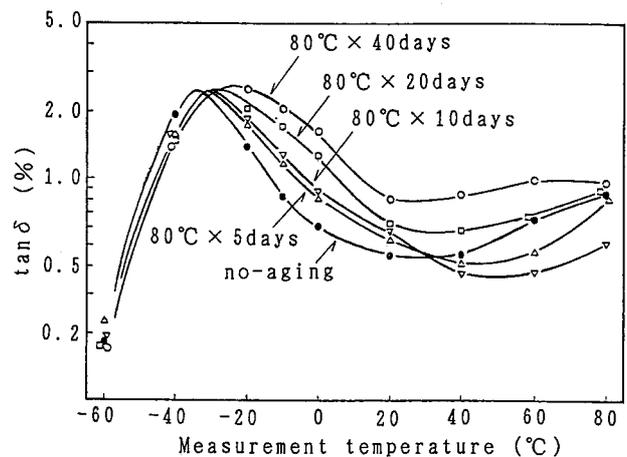


Fig. 22 Temperature characteristics of dielectric loss tangent
誘電正接の温度特性

と永久双極子による配向分極がある。しかし、2.3.2 で記したように分子分極は 1 kHz 程度の周波数では現れないことから、この現象が永久双極子の配向分極によって現れたと考えられる。永久双極子による分極の大きさは (13) 式に示されるように温度や周波数の関数であり、これによって誘電正接が、Fig. 3 に示されるように変化するとされる。Fig. 22 の結果も Fig. 3 に非常に似ており、本実験で得られた変化の原因も永久双極子による配向分極で誘電損が増加したものと考えられる。なお、純粋の天然ゴムは一般には無極性物質であるが、これに架橋を施したり、あるいは他物質を加えて有極基を持つ分子構造になると、かなり大きな有極性を示すと言われる¹⁴⁾。

また、Fig. 22 の結果から次のようなことも知られる。① $\tan \delta$ の測定に当たって測定温度を一定に保つことが必要である。② 最大値およびそれ以降の $\tan \delta$ は熱劣化試料によって変わる。特に、 $-20 \sim +20^\circ\text{C}$

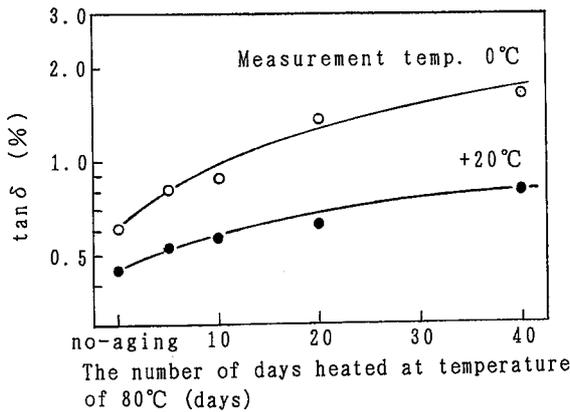


Fig. 23 Relation between $\tan \delta$ and the number of days deteriorated at temp. of 80°C
加熱日数と $\tan \delta$ の関係

の温度範囲では劣化の進行した試料ほど、 $\tan \delta$ が大きくなる規則性が認められたが、30°C以上になるとこの規則性が崩れてくるようである。そこで、試料の劣化判定には、+20 ~ -20°Cの範囲内で測定する必要がある。なお、Fig. 23は測定温度が+20°Cと0°Cの場合について、加熱日数に対する $\tan \delta$ の関係を求めた図であるが、0°Cの方が劣化試料間の違いが大きく0°C付近での測定が望ましいようである。また、試料間の劣化程度の違いで $\tan \delta$ の温度特性が異なる理由として、2.3.2で記したように、天然ゴムに加える加硫剤の量を多くするほど、ピーク位置が右にシフトしてくるとの実験報告があり、これはゴムの架橋が増えたためであると報告している⁴⁾。そこで、熱劣化によって酸素架橋が進むことから、加硫剤を加えた場合と同様にゴム分子鎖の架橋が増したことになり、ピーク位置の右へのシフトや双極子能率の増加があったものと思われる。

4.3.3 比誘電率と比誘電損率の周波数特性

誘電損測定器を用いて誘電正接の周波数特性を求めた Fig. 20 について、3.3.3 で述べた方法で比誘電率 ϵ_s を求めた結果が Fig. 24 であり、比誘電損率 ϵ_s'' を求めた結果が Fig. 25 である。

Fig. 24 より、 ϵ_s は周波数に対して各試料とも単調に減少し、商用周波の付近では約 2.65 ~ 2.80 程度の値である。また ϵ_s と各試料間の関係は未劣化試料より 40 日劣化試料のほうが各周波数に対して大きな値を示すが、その他の試料間では相関性が見られず劣化との関係はあまり明確でない。 ϵ_s は (14) 式から解るように、 C_0 が電極の形状によって決まり試料の

熱処理の状況に左右されない数であり、試料の静電容量 C で決定される。実験結果は C が測定周波数の増加で多少小さくなるが、熱劣化による変化はないようである。

一方、比誘電損率 ϵ_s'' は、周波数に対して各試料とも増加傾向を示し、かつ、各試料間の関係は、ある周波数の範囲で劣化が進行した試料ほど大きな値になる。周波数の範囲としては 3 ~ 300 kHz で、これ以上の周波数ではピークを経たのち減少する傾向が見られる。なお、 ϵ_s'' は (14) 式から解るように、試料のコンダクタンス G が測定周波数の増加で、また、試料の熱劣化の進行で増加したことを示している。これは、周波数の増加によって永久双極子による配向分極の増加が、また、試料の熱劣化の進行によって物質の酸化劣化による架橋構造の増加等が作用しているものと考えられる。

5. 結 論

非破壊による絶縁材料の劣化診断法を開発するには、絶縁材料の劣化特性や評価方法を明らかにする必要がある。本実験では、絶縁用保護具・防具の絶縁材料として現在使用されている天然ゴムを取り挙げ、天然ゴムの劣化に支配的な影響を持つ熱による酸化劣化の挙動を化学的及び電気的な面から検討した。その結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) 化学発光量は熱劣化が進行した試料ほど多く発生する。しかし、発光量は測定温度及び測定方法に大きく影響されるので、測定に当たってはこれらを一定に保つ必要がある。本試料では、測定温度を 60°C 以上 100°C 以下の間の一定温度で、5 分程経過した後の飽和値を採用すれば、化学発光量と熱劣化日数の間に良い相関性が得られる。
- (2) 材料の耐熱寿命を評価する一つの指標として使用される活性化エネルギーを化学発光量から求めた結果は、未劣化試料で 47.3 kJ/mol であった。なお、各劣化試料の活性化エネルギーは、劣化の進行程度によって少しずつ大きくなり、材料の耐熱寿命が短くなっていることが認められた。
- (3) $\tan \delta$ 装置による高電圧印加時の誘電正接の測定は、電極周辺で部分放電が生じるので、測定に当たっては注意が必要である。本装置の電極治具では 4 kV 以上の電圧でそれが現れるので、3 kV の印加電圧で周波数を 70 ~ 400 Hz まで変

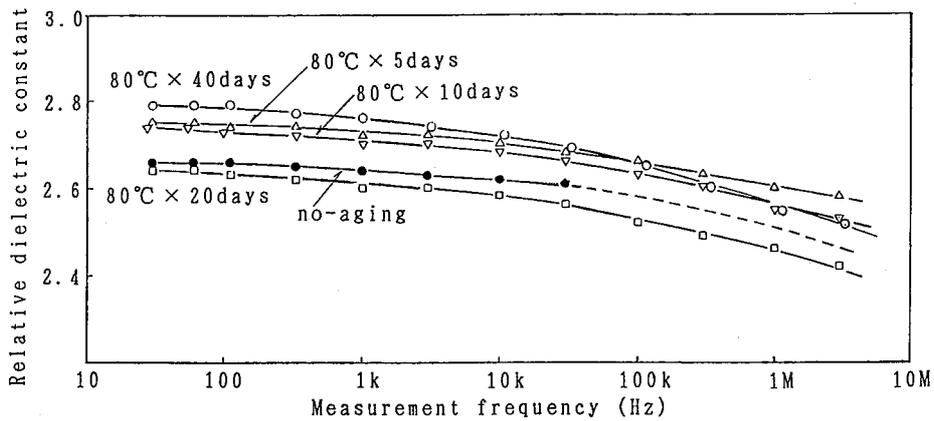


Fig. 24 Frequency characteristics of relative dielectric loss constant
比誘電率の周波数特性

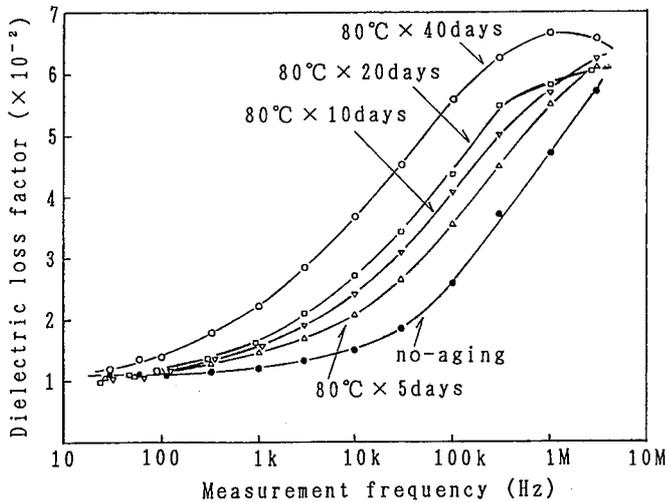


Fig. 25 Frequency characteristics of relative dielectric loss factor
比誘電損率の周波数特性

化させて誘電正接を測定した。その結果は劣化試料間で誘電正接と加熱日数との間に良い相関性が得られた。その傾向は周波数が高いほど大きく現れるので、劣化判定には高い周波数での測定が有効である。また、未劣化試料の結果から誘電正接は試料中に含まれる水分等の影響が大きく、劣化判定に当たって試料からの水分の除去あるいは制御が重要であることを暗示している。

(4) 誘電体損測定器による低電圧で周波数を 30 Hz ~ 3 MHz までと広範囲に変化させた場合の誘電正接の測定は、tan δ装置による場合と同様

に、周波数の増加に対して増加する傾向を示すが、400 Hz 以下の周波数では未劣化及び劣化試料間に明確な差が現れなく、かつ、tan δ装置で得られた値より一般に小さいこと、周波数が 1 ~ 300 kHz の範囲で加熱日数との間に明確な相関性が得られることなどが明らかになった。

- (5) 誘電体損測定器による誘電正接の測定において、誘電正接は測定温度によって大きく変化し、 $-20 \sim +20^{\circ}\text{C}$ の測定温度では誘電正接と加熱日数との間に相関性があることが明らかになった。
- (6) tan δ装置と誘電体損測定器による誘電正接の測定で、劣化が進行した試料ほど誘電正接が大きくなる結果を得た。これは絶縁物内の誘電損の増加を示すものであるが、この原因としては本来無極性物質である天然ゴムが、加硫処理等によって有極性物質になっているほか、加熱処理によって酸化架橋が促進されてゴム分子鎖の架橋構造が増加し、永久双極子の配向分極が更に増加したためと考えられる。
- (7) 商用周波数付近での比誘電率はほぼ 2.65 ~ 2.80 で、周波数の増加に連れて多少減少傾向を示すが、熱劣化による変化はなさそうである。
- (8) 比誘電損率は誘電正接の変化とよく似ており、誘電正接と同様に比誘電損率も劣化指標として使用できる。

(平成 4 年 4 月 27 日受理)

参考文献

- 1) 市川健二・田中隆二, 高圧用ゴム手袋の絶縁劣

- 化診断, 労働省産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-87, 1987 (1988), pp. 161-173.
- 2) 松田種光, 有機材料劣化問題, 電気学会雑誌, 77-827 (1957), pp. 92-94.
 - 3) 建林賢司, ゴムの劣化機構について, 電気学会雑誌, 73-779 (1953), pp. 91-94.
 - 4) 谷岡良雄, 電線絶縁材料としてのゴム及びプラスチックについて, 電気学会雑誌, 74-792 (1954), pp. 89-102.
 - 5) 建林賢司・川井栄一, ゴム系絶縁材料の最近の進歩, 電気学会雑誌, 73-772 (1953), pp. 63-70.
 - 6) 大澤善次郎, 化学発光法による高分子の劣化評価, 防錆管理, 33-3 (1989), pp. 1-7.
 - 7) 二木鋭雄, 化学発光 (ケミルミネッセンス) — 基礎と応用—PETROTECH, 9-7 (1986), pp. 17-20.
 - 8) 内藤壽夫, ケミルミネッセンス, 日本ゴム協会誌, 55-1 (1982), pp. 12-19.
 - 9) 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, 電気学会技術報告, II 部第 134 号, (1982), pp. 2-4.
 - 10) 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), pp. 93-105.
 - 11) Dakin, T.W., Electrical Insulation Deterioration, Electro-Technology, Dec. (1960), pp. 124-130.
 - 12) Dakin, T.W., Electrical Insulation Deterioration, Treated as a Chemical Rate Phenomenon, AIEE Transactions, Vol. 67, (1948), pp. 113-122.
 - 13) 放電ハンドブック出版委員会編, 放電ハンドブック, (1974), 355-375, pp. 505-514 電気学会.
 - 14) 高分子学会編, ゴムの性質と加工, (1965), pp. 411-419, 地人書館.
 - 15) 絶縁試験法ハンドブック改訂委員会編, 高電圧試験ハンドブック, (1983), pp. 368-374, 電気学会.
 - 16) 鳥山四男・稲田金次郎, 高電圧工学, (1961), pp. 28-38, コロナ社.