

## 熱分析法による電気絶縁材料の耐熱性の評価

第二次世界大戦から1960年代の宇宙開発にかけて、多種多様な合成高分子材料が開発され、これらが電気絶縁材料に応用されて、電動機の著しい軽量小型化など大きな進歩をもたらした。新種の高分子材料の開発が一段落したかに見えるが、経済性作業性にすぐれたポリビニルホルマールワニスの耐熱性の向上などの例に見られるように、依然新しい材料の開発は盛んである。これらの新しい電気絶縁材料の重要な特性である耐熱性を評価しようとする、従来の方法では、5,000時間以上の試験時間を要する。そこで、これをもっと短かい時間に評価しようとして、短時間試験法が多く提案されている。この中の大半は熱分析法を応用したものであり、材料の定量的特性評価に応用した例として示唆に富むので、以下に概略を紹介する。

すでに紹介したように、<sup>1)</sup> 熱劣化が単一の機構で進行するならば、電気的特性などが終点以下に劣化する寿命  $t_e$  と劣化温度  $T$  との間に次の関係が成立つ。

$$\log t_e = \Delta E / 2.303RT + C \quad (1)$$

ここで、 $\Delta E$ ,  $R$ ,  $C$  は、それぞれ、劣化の活性化エネルギー、気体定数、定数である。従来は、使用条件を模擬した環境で、実用温度より20ないし80℃高い温度数点での加速劣化試験から、(1)式の直線関係を用いて、実用温度での寿命あるいは最高使用温度を推定していた。

これに代わる短時間試験法の第一の種類のもは<sup>2)</sup>、TGあるいはDSCを用いて、15種の絶縁材料につき一定昇温速度で加熱したとき5%重量減少を示す温度あるいは熱劣化のDSC曲線の立ち上がり温度が、従来の試験法での最高使用温度と直線関係にあることを見出し、他の材料についてもこの直線関係を適用しようとするものである。このきわめて経験的な方法は、Toopにより批判された。<sup>3)</sup>

第二の考え方は、(1)式の $\Delta E$ を短時間に求めようとするものであり、初め斎藤らにより提唱された。<sup>4)</sup> 別に、

従来の試験法で求められる比較的高温での  $t_e$  を求めて、ここから測定した $\Delta E$ により低温への外挿を行なおうとするものである。 $\Delta E$ の決定には、定温劣化により発生する炭酸ガス量の劣化温度依存性から求める方法、<sup>4)</sup> 窒素気流中でDTA測定を行ない、間欠的に酸素を注入することにより生ずる発熱ピークの高さのアーレニウスプロットによる方法、<sup>5)</sup> TG曲線の小沢 - Flynn - Wall法による解析<sup>6)</sup> あるいはCoats - Redfern法による解析<sup>7)</sup> などがある。TG曲線が2段階以上となるときは、どれを解析の対象とするか決定しなければならないが、押尾は劣化試料のDTG曲線と劣化試料のDTG曲線との比較により、劣化の原因となる反応を見出すすぐれた方法を提唱している。<sup>7)</sup>

第三の方法は、 $\Delta E$ と $C$ に対応する量とを共に求めようとするものである。<sup>8)</sup> Toopは5種類の材料につき電気特性が劣化し、寿命がきたときの重量減少がほぼ50%であることから、TG曲線をCoats - Redfern法により解析して $\Delta E$ を求め、50%重量減少を示すTG曲線の温度と昇温速度と $\Delta E$ から $C$ に対応する量を求めている。<sup>8)</sup> 常に一定の昇温速度でTG測定を行ない、 $\Delta E$ をたて軸に、50%重量減少を示す温度を横軸にプロットして、化学構造を変えたときのプロットの移動から耐熱性が改善されているかどうかを検討し、合成の指針とすることを提案している。<sup>8)</sup> Toopは、DTAではTGにおける50%重量減少のような基準がないので、適用できないとしているが、DTAによって同じような試みを行なった例もある。<sup>9)</sup>

### 文 献

- 1) 小沢丈夫, 熱測定 1, 2 (1974)
- 2) G. P. Brown, D. T. Haarr, M. Metlay, Thermo-chimica Acta 1, 441 (1970)
- 3) D. J. Toop, IEEE Trans. E. I. 6, 2 (1971); *ibid.* 7, 25 (1972); *ibid.* 7, 32 (1972)
- 4) 斎藤幸男, 日野太郎, 電学会誌 84, 1401 (1964)
- 5) J. P. Randino, J. R. Andreotti, Insulation 10, no. 5, 24 (1964)
- 6) D. J. David, Insulation 13, no. 12, 38 (1967)
- 7) 押尾鈴太郎, 昭和44年電気四学会連合大会 (1969)
- 8) C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci. 6, 639 (1962)
- 9) J. R. Andreotti, Insulation 15, no. 6, 39 (1969)

(小沢丈夫)