

絶縁材料の熱安定性評価

須納瀬 司*, 金子 剛**

On the Estimate of Thermal Endurance of Insulators

Tsukasa Sunose* and Tsuyoshi Kaneko**

The thermal endurance occupies very important part in the physical and chemical properties of electrical insulator. Therefore, an estimating method of endurance has been standardized up to the present. This method takes long time over one year to get a measured data. It seems to be inconsistency that such a very slow measurement is called a rapid thermal endurance testing method. At present, the study is making an tremendous rapid progress even in Material Science, and present standardized measurement method cannot keep pace with exploitation of new material. So a new more rapid method which would finish one measurement within a short time, as several weeks, has been pursuing now throughout the world. Based upon such a trends, The Institute of Electrical Engineers of Japan has planned to have committee which determine a new rapid measurement method of thermal endurance of insulators, and carried out some joint experiments with several laboratories on the thermogravimetry. The committee was able to get the some results from the experiment for enamelled wire, and arrive at following conclusion that methods as a) and b) would be one of the most usable for rapid estimate of thermal endurance;

- a) a method to use I , and TGI at specified temp.
- b) a method to get the ΔE value from a few TG curve.

1. はじめに

電気絶縁材料の多くは有機物であり、その熱安定性は電気・電子機器の寿命、小形化、信頼性の向上につながる重要な問題である。従来、熱安定性の評価には IEC Pub. 216, IEEE No.57, ASTM D 2304 などの方法が一般に用いられており、その信頼性も高い。しかし、これらの試験法のひとつが促進劣化試験の形をとりながらも、一つの結論を得るのに年単位の長期間を要するのが実状であり、最近の材料開発のテンポに合致しなくなった。そこで、多大の期間、費用、労力を要する促進劣化試験の簡略化、迅速化が望まれるようになり、熱測定機器の発達とあいまって、いわゆる短時間熱安定性試験

* 千葉工業大学電気工学科：千葉県習志野市津山沼2丁目17-1 〒275

Chiba Institute of Technology, 17-1, Tsudanuma 2-chome, Narashino-shi, Chiba, 275 Japan

** 日本電気用品試験所：東京都渋谷区代々木5丁目14-12 〒151

Japan Electrical Testing Laboratory, 14-12, Yoyogi 5-chome, Shibuya-ku, Tokyo, 151 Japan

法の開発が試みられ、多くの論文が発表されてきた。我が国においても独自の手法や理論が展開され、小沢の熱測定法(後にASTM規格に採用)、斉藤・日野の発生気体濃度測定法などは国際的にも注目されている。

電気学会絶縁材料耐熱性試験法調査専門委員会ではこれらの動向に鑑み、昭和48年より短時間耐熱性試験法の調査と共同試験を進め、昭和52年に予備試験結果を技術報告書として2部¹⁾とりまとめた。さらに、予備試験結果から定量的かつ再現性が期待される手法として熱重量分析法をとりあげ共同試験を進め、その結果を“短時間耐熱性試験法の検討(熱重量測定について)”²⁾として技術報告書にとりまとめた。

この小文では、委員会でのエナメル線14種類、含浸ワニス14種類、成形材料12種類、そして、フィルム1種類におよぶ共同試験結果を中心に、短時間熱安定性評価法の実用の可能性について述べる。

2. 熱安定性評価の基礎理論

2.1 長時間熱安定性試験法

絶縁材料の熱安定性の評価は、従来、長時間熱安定性

試験法によって行われてきた。この方法におけるデータの蓄積は多く、信頼性の高い手法とされている。この方法では、絶縁材料の熱劣化に伴う化学変化が、その物性の変化に相関性をもつとの考えに立脚し、化学反応速度論に基づいたアレニウスプロットから、温度寿命曲線を求めて評価しようとするもので、次式で示される。

$$\ln t = \frac{\Delta E}{RT} + \text{const} \quad (1)$$

ここで、 t 、 ΔE 、 R 、 T は、それぞれ、時間、活性化エネルギー、気体定数、絶対温度である。

上式の援用に当たっては、3温度点以上の定温で試験を行い、その最低の試験温度は、平均寿命5000時間以上になること、最高温度での平均寿命100時間以上、標準の温度間隔20℃などが規定されており、年単位の試験期間を要する。

2.2 熱測定による短時間熱安定性試験法

熱分析法による代表的な熱安定性試験法として、熱重量測定(TG)、発生ガス分析(EGA)、示差走査熱量測定(DSC)などがあげられる。共同試験においては、定量性、再現性を考慮し、熱天秤による熱重量測定を主とした。なお、この手法による熱安定性評価法は以下のように大別できる。

I) 単一のTG曲線をもとに、その曲線上の特定点から熱安定性の指標を求める手法。

II) TG曲線に数式的処理を行い、活性化エネルギー ΔE を求める手法。

なお、 ΔE を求める手法には、単一のTG曲線によるもの、複数のTG曲線によるものがある。

2.2.1 特定点温度による手法

特定点から指標を求める手法に対しては、次の方法について検討を行った。

(1) Brownらの手法⁹⁾ TG曲線の重量減少率5%を示す点の温度を材料の温度指数TG(5%)とするもの。

(2) NEMA Standards Publication No.RE-1(1974)の手法⁴⁾ TG曲線の重量減少率20および50%点を結ぶ直線が、重量減少率0%の線と交差する点の温度をA℃、重量減少率50%点の温度をB℃として、次式より温度指数TGIを求める。

$$TGI = \frac{A+B}{2} \quad (2)$$

(3) DiCerboの手法⁵⁾ (2)をポリイミドフィルムの結果を標準にして補正する方法で、次式で温度指数Iを求める。

$$I = \frac{A+B}{2K} \quad (3)$$

ここで、A、Bは(2)のTGIの計算と同じであり、Kは

ポリイミドフィルムのTG曲線のA、Bを用い、次式により求める。

$$K = \frac{A_i + B_i}{480} \quad (4)$$

ここに、 A_i 、 B_i はポリイミドフィルムのA、B。

2.2.2 活性化エネルギー ΔE を求める手法

活性化エネルギー ΔE を求める手法に関する理論式の導き方については、成書⁶⁾や技術報告書²⁾に詳細に述べられているので、ここでは検討を行った手法の結果のみを記載する。

(1) ToopとBroidの手法⁷⁾

$$\ln \ln \frac{1}{w} = \text{const} - \frac{1.052 \Delta E}{RT} \quad (5)$$

ここで、 w は重量減少率、 $1/T$ に対して $\ln \ln(1/w)$ をプロットすると、その直線の勾配から ΔE が求まる。

(2) CoatsとRedfernの手法⁸⁾

$$\left. \begin{aligned} \log \left\{ \frac{1 - (1-w)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\} (n \neq 1) \\ \log \left\{ - \frac{\log(1-w)}{2.303 T^2} \right\} (n=1) \end{aligned} \right\} \doteq \log \frac{AR}{\beta \Delta E} \left(1 - \frac{2RT}{\Delta E} \right) - \frac{\Delta E}{2.303 RT} \quad (6)$$

ここで、 n 、 A 、 B はそれぞれ、反応次数、頻度因子、昇温速度である。右辺の第1項を定数とみなし、反応次数 n を仮定して左辺を求め、 $1/T$ に対してプロットして、その直線の勾配から ΔE が求まる。

(3) FreemanとCarrollの手法⁹⁾

$$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log(1-w)} = n - \frac{\Delta E}{2.303 R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-w)} \quad (7)$$

右辺 $\Delta(1/T)/\Delta \log(1-w)$ に対し、 $\Delta \log(dw/dt)/\Delta \log(1-w)$ をプロットすると、その直線の勾配から ΔE が、切片から反応次数 n が求まる。

(4) 小沢の手法¹⁰⁾

$$\log \beta = 0.4567 \frac{\Delta E}{RT} + \text{const} \quad (8)$$

昇温速度 β を変えた複数のTG曲線について、一定の反応率を示す温度の逆数 $1/T$ に対して、 $\log \beta$ をプロットすると、その直線の勾配から ΔE が求まる。

(5) 赤平・須納瀬の手法

$$\log \frac{T^2}{\beta} = \frac{\Delta E}{2.303 RT} + \text{const} \quad (9)$$

小沢の手法と同様に昇温速度 β を変えた複数のTG曲線について、一定の反応率を示す温度の逆数 $1/T$ に対して $\log(T^2/\beta)$ をプロットすれば、その直線の勾配から ΔE が求まる。

3. 共同試験(I)

3.1 試料および測定法

試料は、エナメル線塗膜 14 種類、含浸ワニス 14 種類、成形材料 12 種類、そして、標準試料としてのポリイミドフィルムで、各試料共 2 者以上の試験者が測定を行うように計画されている。熱天秤については各種の装置が用いられているが、試料容器などには余り大きな差はなく、直径 5 mm のアルミパンに約 10 mg の試料を入れ測定に供した。測定中の試料周囲の雰囲気は、乾燥空気を 100 ml/min の速さで流し、昇温速度は、いずれの試料も 5°C/min とした。また、試料に含まれる水分などの吸着物質を除くため、105°C で 30 分間保持した後昇温を行った。

3.2 試験結果

3.2.1 TG 曲線上の特定点

エナメル線塗膜の各特定点の試験者による分布を Fig. 1 に示す。試料によっては試験者間でばらつきの大きいものも見受けられる。含浸ワニス、成形材料においても同様にばらつきの大きい試料もあった。

3.2.2 特定点と耐熱温度指数

エナメル線塗膜の各特定温度と、ツイストペア試験から得られた 2 万時間の寿命が予測される温度(耐熱温度指数)との関係を Fig. 2 に示す。割合に良い相関を示しているが、含浸ワニス、成形材料においては余り良い相関は得られていない。

3.2.3 活性化エネルギー

TG, DTG 曲線の例として、ポリエステル無溶剤ワニスの曲線を Fig. 3 に示す。図中の DTG 曲線は TG 曲線の読み取り値をもとに、温度間隔 6°C ごとの Newton 法に

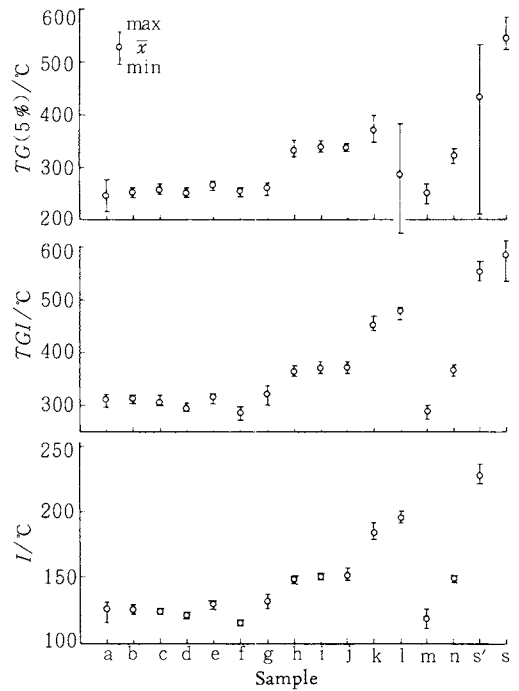


Fig. 1 Discrepancy of the specified temperatures defining life time determined by different experimenters on enamelled wire film

Table 1 Designation of the samples (standard)

品名	記号	種類	耐熱指数(°C)	形状	試験者
ポリイミドフィルム	s	カプトン®(デュボン社製品)	240	75μm厚フィルム	全試験者
ポリイミド線(粉末)	s'	エナメル線皮膜より採取	240	200メッシュパス	"

Table 2 Designation of the samples (enamelled wire film)

品名	記号	種類	ΔE(kcal/mol)	耐熱指数(°C)	形状	試験者
油性	a		—	95	100メッシュパス	A, E, F, G, I
ホルマール	b	一般用(1)	20.9	108	100メッシュパス	A, G, I, J, K
	c	"(2)	22.9	121	"	"
	d	"(3)	22.7	114	"	"
	e	改質	24.7	130	"	"
ポリウレタン	f	一般用	—	120	フレーク状	E, F, H, I
	g	改質	—	125	"	"
ポリエステル	h	一般用	32.5	172	300メッシュパス	A, E, H, L
	i	改質	33.3	179	"	"
ポリエステルイミド	j	耐熱エナメル線	28.5	202	100メッシュパス	F, G, H
ポリアミドイミド	k	"	31.0	229	"	"
ポリイミド	l	"	35.3	242	"	"
ホルマール-ナイロン	m	二重構造皮膜	—	105	100メッシュパス	E, F, G, H
ポリエステル-ナイロン	n	"	—	155	"	"

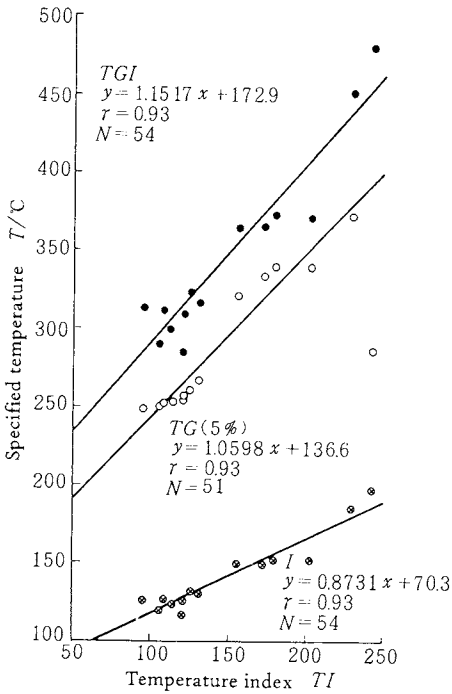


Fig. 2 Relation between TI and specified temperatures defining life time of enamelled wire film

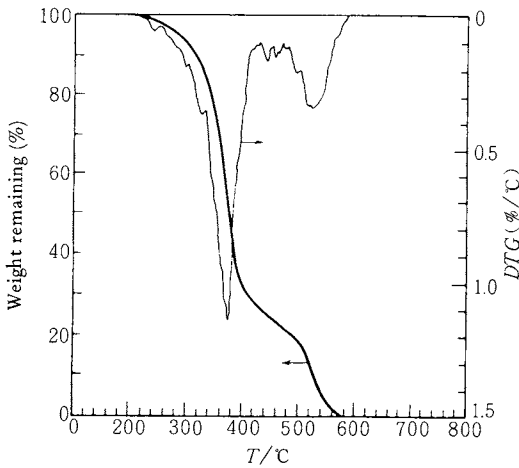


Fig. 3 TG and DTG curves (polyester solventless resin)

による補間(Newton(26)と表現している)で求めたものである。

単一のTG曲線によって ΔE を求める手法を理論的に当てはめるとFig.4~6の関係が得られる。また、エナメル線塗膜について、各手法によって求めた ΔE の試験者間による分布をFig.7に、従来の長時間試験法による活性化エネルギー(ΔE_T)と、今回の各手法で得た ΔE と

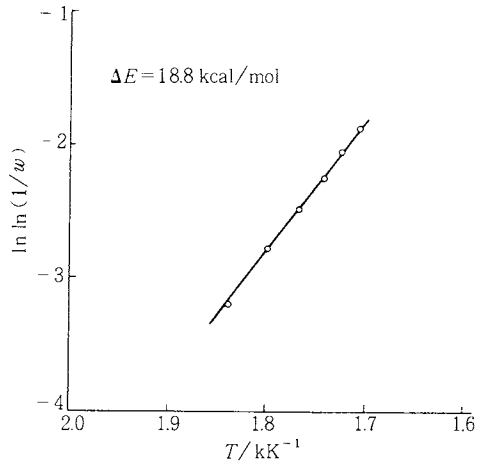


Fig. 4 Data according to the Toop-Broid method (polyester solventless resin)

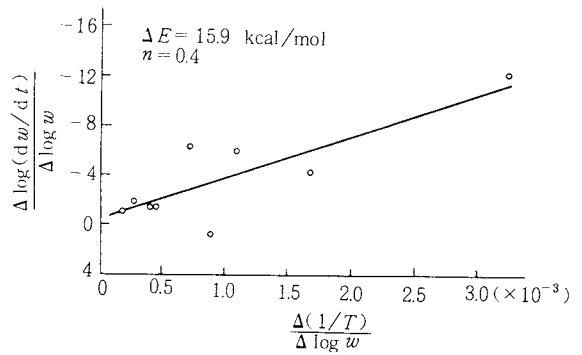


Fig. 5 Data according to Freeman-Carroll method (polyester solventless resin)

の相関性をFig.8に示す。その相関はかなり弱い。含浸ワニス、成形材料も同様な傾向を示している。

3.3 解析および考察

3.3.1 特定点温度による熱安定性評価

3.3.1.1 特定点温度 エナメル線塗膜、含浸ワニス、および成形材料において、特定点温度 $TG(5\%)$ のばらつきが、 TGI および I より大きい試料が見受けられた。このばらつきの原因は、 $TG(5\%)$ がTG曲線の重量減少率5%点の温度を対象としていることにある。昇温初期の低温度側領域では、試料の保存状態や前処理条件によって、試料に吸着した水分、未反応低分子物質の揮散による重量減少が生じ、減量開始温度を明確に決定できない場合がある。また、測定時のベースラインの変動などが初期値に占める割合も大きく、これらが $TG(5\%)$ をばらつかせる要因と考えられる。

材料グループ別では、成形材料のばらつきが大きい。これは、試料形状がエナメル線塗膜は微粉末であるのに対し、成形材料は1~2mm厚のブロック状であり、熱の

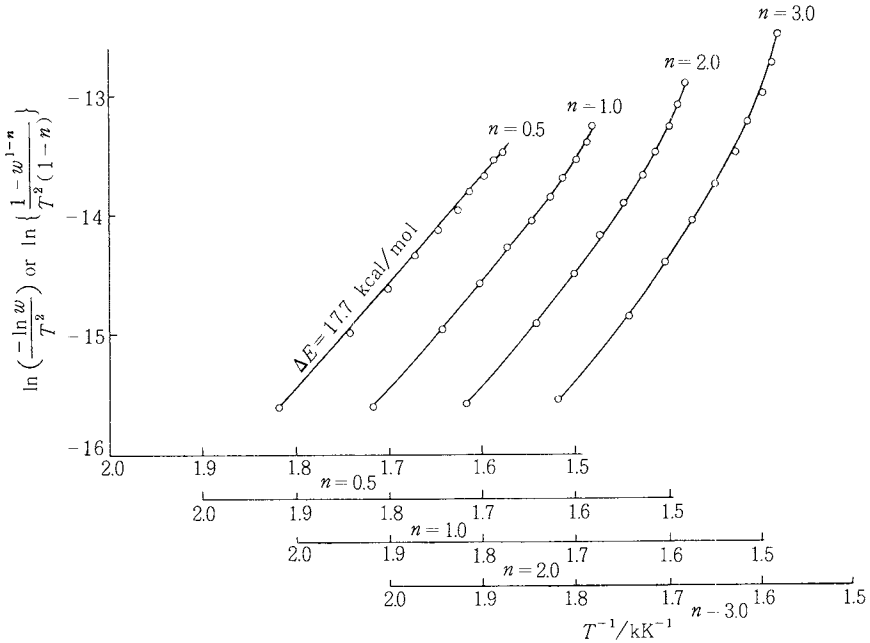


Fig. 6 Data according to the Coats-Redfern method (polyester solventless resin)

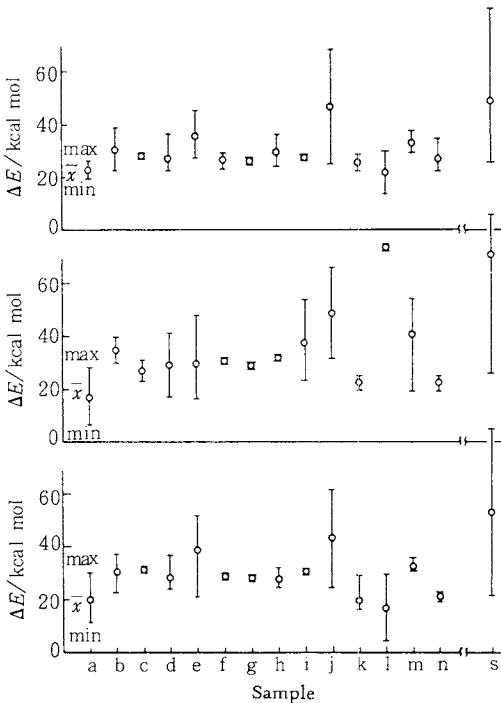


Fig. 7 Discrepancy of the values of ΔE among different experimenters

伝導状態の差異などがばらつきに影響していると考えられる。

3.3.1.2 特定温度と耐熱温度指数との相関 エナメル線塗膜特定温度と長時間試験による耐熱温度指数

との間に、3 特定点とも相関係数 0.94 という良好な結果が得られている。しかも、この相関係数は試験者間のばらつきをも含むものであり、試験者別においては更に高い相関が得られる。ポリエステル線塗膜の標準品と改質品の特定温度と耐熱温度指数の関係を Fig. 9 に示す。材質の改質効果が特定温度の上昇によって示されており、熱安定性の改質効果を特定温度によって評価できることが明確である。

含浸ワニス、成形材料においては、エナメル線塗膜ほど良い相関は得られていない。これは、含浸ワニスの硬化条件がエナメル線塗膜よりゆるく、構造上もゆるい網目や側鎖が多いため、硬化後もその中に含まれる木反応物質の揮散による影響があるものと考えられる。また、成形材料は樹脂と充填材からなっており、不均質であること、試料形状がブロック状であることなどのため、内部で著しく不均一な反応が進行することに起因すると考えられる。

3.3.2 活性化エネルギー

3.3.2.1 長時間試験法との対比 Toop と Broid 法、Coats と Redfern 法、Freeman と Carroll 法によって得られる活性化エネルギーは、試料間、あるいは試験者間で、各手法とも従来の長時間試験法による結果との間でずれが見られる。これは、特定温度と耐熱温度指数との相関の良いエナメル線塗膜においても同様であった。このばらつきの原因を明らかにするため、次の 2 項に絞って検討を行った。

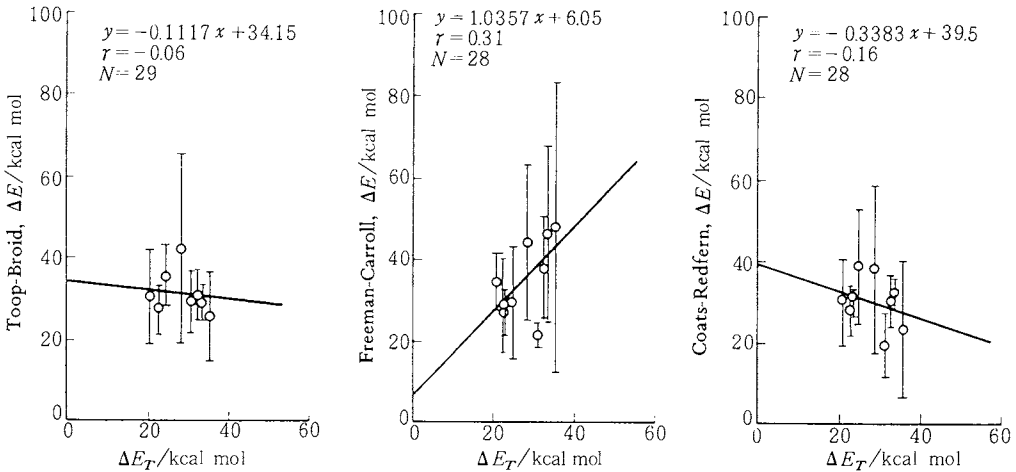


Fig. 8 Relation between ΔE_T and ΔE determined according to the various methods

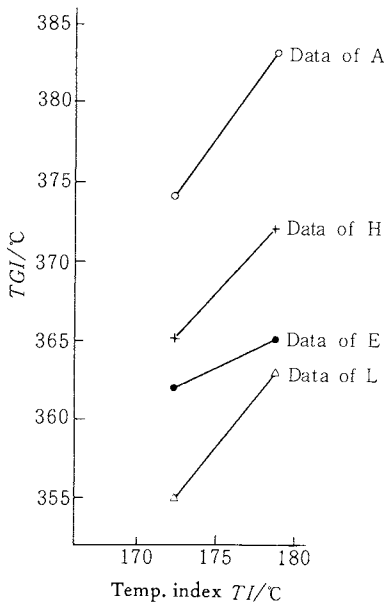


Fig. 9 Effect of modification on TGI (polyester enamelled wire film)

- (1) 試験者 (TG 曲線) が異なることによる活性化エネルギーのばらつきはどの程度か。
- (2) 活性化エネルギー算出過程における解析手法の適用法, 特に TG 曲線上の解析範囲選定の差による影響はどの程度か。

(1) の TG 曲線が異なることの影響について 4 試験者が測定した改良ポリエステル線塗膜の TG 曲線を Fig. 10 に示す。同一重量減少率に対する温度は, 試験者間で最大 $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度である。この温度のずれによる活性化エネルギーの変動を検討するため, モデル的に或る試験者の TG 曲線を選び, これを温度軸方向に平行移動し,

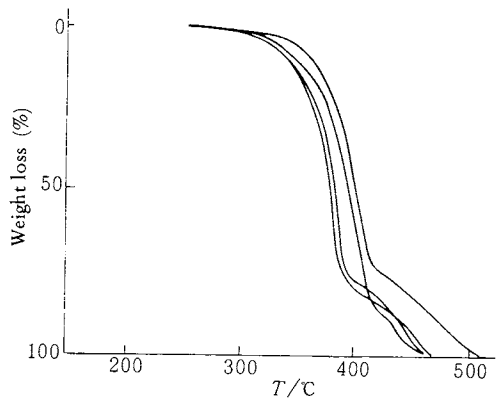


Fig. 10 TG curves of modified polyester enamelled wire film.

その移動による活性化エネルギーの差異を求めた。なお, 取りあげたモデルの各手法で得た活性化エネルギーの値は次の通りである。

Toop-Broid法	27.3 kcal/mol
Coats-Redfern法	31.4 kcal/mol
Freeman-Carroll法	57.4 kcal/mol

この TG 曲線を $\pm 10^\circ\text{C}$ ずつ温度軸方向に平行移動して求めた活性化エネルギー値を Table 3 に示す。温度軸方向の移動による活性化エネルギーの変動率 (変動値幅 $\times 100$ / 基準値) は, 各手法ともほぼ同じであり, $\pm 10^\circ\text{C}$ の移動では変動率が約 $\pm 3.5\%$ である。

(2) の解析範囲の差異による影響について 各解析手法によって活性化エネルギーを算出するに当たっては, 解析の温度範囲, すなわち, 解析対象の反応開始温度および反応終了温度の選定が重要である。しかし, 試料によっては反応開始温度の選定が難しく, また, 反応終了温度は DTG 曲線の最初のピークの終了点としたが, ピ

Table 3 Change of ΔE with the shift of temperature (modified polyester enamelled wire film)

手 法	移動幅	ΔE (kcal/mol)	
		値	変化率
Toop-Broid法	-20°C	25.4	-7.0%
	-10°C	26.3	-3.7%
	—	27.3	—
	+10°C	28.2	+3.3%
	+20°C	29.1	+6.6%
Freeman-Carroll法	-20°C	53.7	-6.4%
	-10°C	55.5	-3.3%
	—	57.4	—
	+10°C	59.4	+3.5%
	+20°C	61.3	+6.8%
Coats-Redfern法	-20°C	29.4	-6.7%
	-10°C	30.4	-3.5%
	—	31.5	—
	+10°C	32.5	+3.2%
	+20°C	33.6	+6.7%

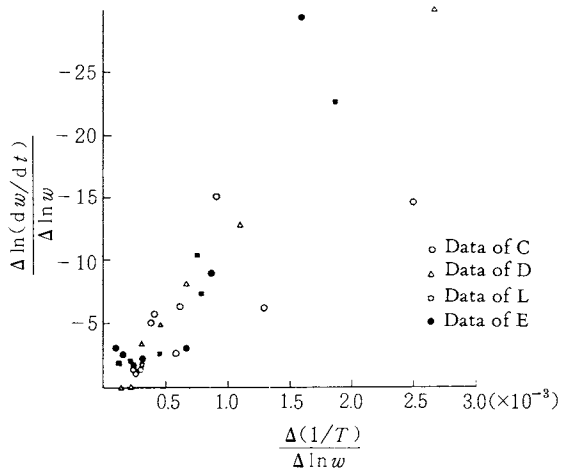


Fig. 13 Freeman-Carroll's plots (modified polyester enamelled wire film)

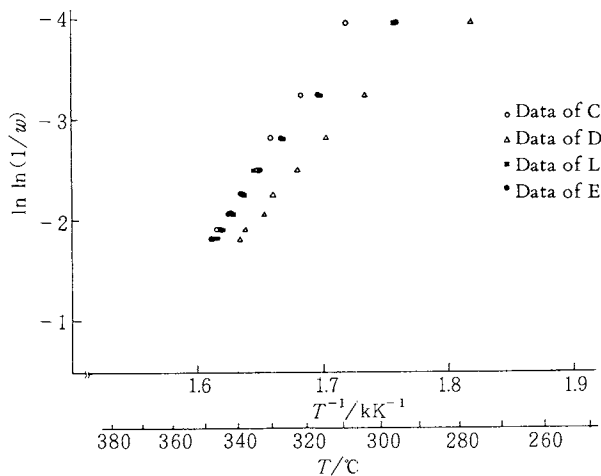


Fig. 11 Toop-Broid's plots (modified polyester enamelled wire film)

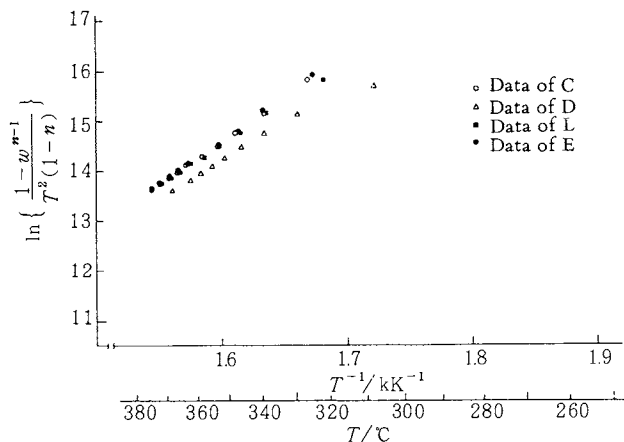


Fig. 12 Coats-Redfern's plots (modified polyester enamelled wire film)

ークの不明瞭,あるいは分離不可に近い場合など,その選定が難しい場合があった。すなわち,反応の開始点および終了点温度の選定には個人差が入り込み易い。そこで,解析者によって異なる解析の範囲が活性化エネルギー値にどのように反映されるかを見るため,ある試験者が測定した一本の改良ポリエステル線塗膜のTG曲線を4者がそれぞれ各手法で解析した。Fig. 11~13に各手法による各解析者のプロットを, Table 4に各手法の結果を示す。各解析者間で活性化エネルギー値に差異が見られるが,その変動幅はCoats-Redfern法では少なくFreeman-Carroll法では大きい。これらの変動の原因を検討するため,各解析者の活性化エネルギー算出過程での手続きを調べた。Table 5にDTG曲線上の第一ピークに対応する温度および, TG曲線上で0~100%まで10%おきの重量減少率に対応する温度を示す。Fig. 14はこの結果を温度の逆数に対してプロットしたものである。図は同一のTG曲線であっても,解析者によって重量減少開始点および終了点の温度に大きな差があるが,重量減少率10~50%の範囲では差が小さいことを示している。従って,各手法に対して次のように考察できる。

Toop-Broid法ではばらつきの大きな重量減少率の範囲0~15%を解析の対象としているため,解析者によって活性化エネルギー値に大きなばらつきを生じた。

Coats-Redfern法では,ばらつきの少ない重量減少率の範囲0~50%を解析の対象として

Table 4 The values of ΔE determined by different experimenters from the same TG curve (modified polyester enamelled wire film)

単位: kcal/mol

手法 \ 解析者	C	D	L	E	平均値	範囲
Toop-Broid	36.4	21.5	28.1	33.7	29.9	14.9
Coats-Redfern <i>n</i> =0.5	36.1	26.7 <i>n</i> =0.0	31.2 <i>n</i> =0.0	33.1 <i>n</i> =0.0	31.8	9.4
Freeman-Carroll	23.3	48.7	57.4	78.2	51.9	54.9

Table 5 Discrepancy of estimated temperatures among experimenters (The temperature width of the 1st peak of DTG curve was assumed to be 100)

重量減少率 \ 解析者	C	D	L	E
0点	281℃	200℃	186℃	206℃
10	339	329	337	338
20	353	345	353	353
30	363	354	361	363
40	369	361	369	370
50	374	367	375	375
100	400	454	405	405
ピーク点	386	366	383	382

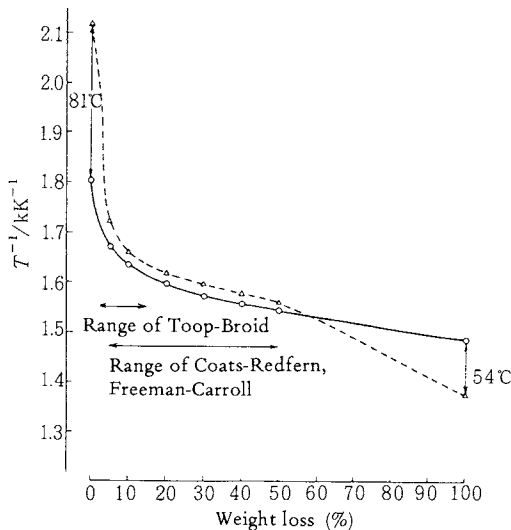


Fig. 14 Discrepancy of estimated temperatures among different experimenters

いるため、解析者による差異は少ない。

これに対し、Freeman-Carroll法では、前者と同じ0~50%の範囲を解析対象としながらも、平滑とはいえないDTG曲線から活性化エネルギーを求めることが、その値をばらつかせる原因と考えられる。この点に関し

ては、Newton法を適用してDTG曲線を得るにあたって、その平滑化をはかることに改良の余地がある。

以上の3手法の中では、解析者による差異の少ない範囲を解析の対象とするCoats-Redfern法が有望な手法と考えられる。

4. 共同試験(II)

共同試験(II)では、昇温速度を変えた複数のTG曲線を解析対象とする小沢法、赤平・須納瀬法について検討を行った。試料はホルマール線塗膜、ポリエステル線塗膜の一般用、および耐熱性を改良したもの計4種類。また、粒状試料はホルマール線塗膜100 Mesh以下(微)、30 Mesh以上(粗)、ポリエステル線塗膜300 Mesh以下(微)、80 Mesh以上(粗)の各2種類とした。測定条件は昇温速度を1(1.25), 2(2.5), 5, 10℃/minとした以外共同試験(I)に同じである。

4.1 試験結果および考察

ここにとりあげた試料は、共同試験(I)の結果から第一ピークの反応領域が全重量減少に関し40%以上を占めることが明らかにされている。小沢法、赤平・須納瀬法は一定の反応率を示す温度を昇温速度の異なるTG曲線から求め、理論式に当てはめる手法であり、上述の理由から、第一ピークの反応領域内にある5, 10, 20, 30%の各重量減少点を解析の対象とした。Fig.15, 16に各解析法に従って求めたホルマール線塗膜(微)のプロットを示す。これらの結果は回帰直線の回りに測定値が均等にばらついており、その分布の幅も比較的小さい。しかし、ポリエステル線塗膜のプロットにおいては、重量減少率

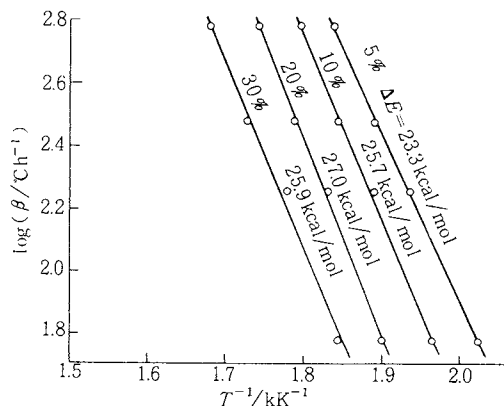


Fig. 15 Ozawa's plots for the thermal decomposition of polyvinyl formal enamelled wire film

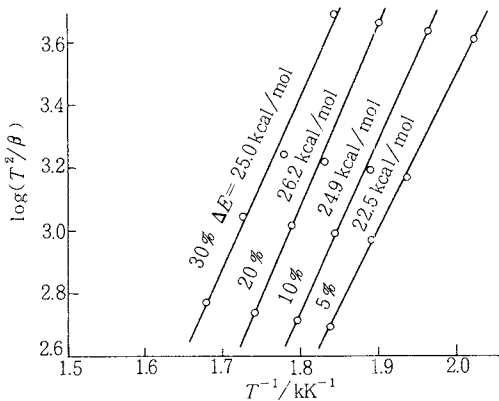


Fig. 16 Akahira-Sunose's plots for the thermal decomposition of polyvinyl formal enamelled wire film

5%点での回帰直線の回りでのばらつきは大きく、重量減少初期を解析範囲とする場合、求める活性化エネルギー値に解析者の個人差が見受けられた。このことは、熱重量測定を熱安定性試験に適用する場合、どの解析手法においても、重量減少初期の解析範囲では、解析結果にばらつきの生ずることを示している。従って、減量の初期は特別な目的以外、解析の対象とすべきでない。

Fig. 17, 18 に小沢法での各重量減少率に対する ΔE の差異を示す。特定の測定者の特定の粒状試料の ΔE が異常に大きい、重量減少率5%点の ΔE を除いた平均値と、従来の長時間試験法で得られた ΔE との間で比較的良好な一致を示している。

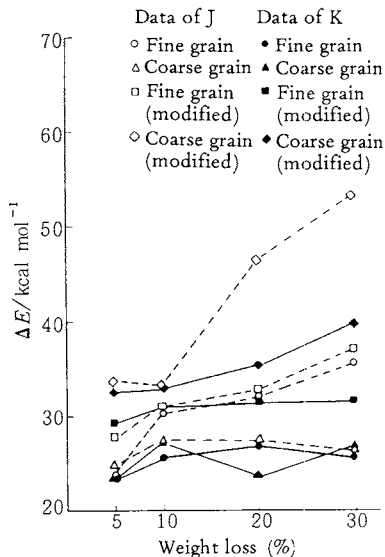


Fig. 17 Relation between weight loss and ΔE of polyvinyl formal enamelled wire film

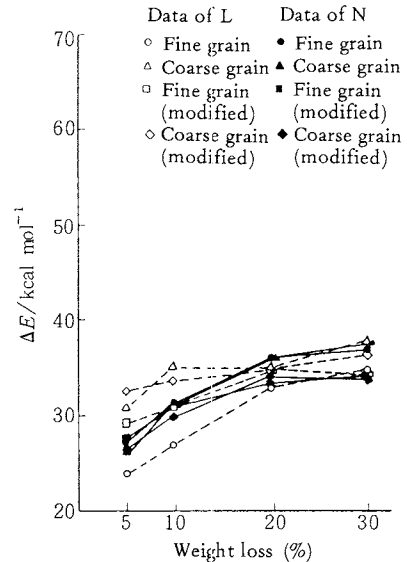


Fig. 18 Relation between weight loss and ΔE of polyester enamelled wire film

複数のTG曲線から ΔE を求める手法は、測定が複数であるため測定の誤差が平均化され、解析者による ΔE のばらつきは小さくなる。これは単一のTG曲線を用いる手法で測定誤差の寄与が非常に大きいことと比べ優れた特徴といえる。

5. まとめ

熱重量測定の結果から短時間に熱安定性を評価する上で、どのような問題があるかを明確にするため共同試験を試み、次の点を明らかにすることができた。

(1) 特定点温度による評価について

単一のTG曲線から得た特定の温度点TG(5%), TGI, Iと耐熱温度指数(TI)との相関は、エナメル線塗膜については良好であり、エナメル線塗膜改質効果の判定に利用できる可能性を示している。含浸ワニスでは、取り上げた試料のTIの範囲が狭かったこと、成形材料では、多くが充填材との複合物であること、また、熱可塑性材料については融点以上での測定となり、現象が異なることなどからあまり長い一致は見られず、今後検討を要する点が多い。

(2) 単一TG曲線から ΔE を求める手法について

単一TG曲線から ΔE を求める手法については、試験者間でのばらつきがかなり大きい。解析者個人のTG, DTG曲線の形態認識上の影響が大きく、特に重量減少初期に入り込む個人差が支配的である。これらの個人差は測定上、解析上の手順を規定しても解決は難しいと思われるが、他の試験、分析結果などと比較しながら解析

の範囲を確定できるならば、材料の改質効果の簡易評価法として利用できよう。

(3) 複数のTG曲線から ΔE を求める手法について

複数のTG曲線から ΔE を求める手法は、重量減少の初期を除けば、どの重量減少率においても ΔE のばらつきは少ない。これは測定回数が多いため、個々の測定上、計測上のばらつきが平均化されるためと思われる。試験法としては、単一のTG曲線から ΔE を求める手法よりも優れている。しかしながら試料の粒度が粗い場合、偶発的に結果が変動することがある。

以上の各試験結果に共通していることは、重量減少の初期を解析の対象とするとき、試料の前処理や、チャート紙計測上の差が大きく影響し、特異な結果を示す場合が多い。従って、いずれの手法の適用にあたっては、減量初期の領域は除外するなどの配慮が必要である。

エナメル線塗膜の結果に基づいて、各手法を比較するならば、特定温度点のTGI、Iを用いる手法、および複数のTG曲線から ΔE を求める手法が、短時間での熱安定性評価法として有力な手段となりうる。

熱重量測定から得られる情報は、化学構造の熱または酸素による分解であり、純化学的側面のみである。実際の劣化現象は多くの側面を持っており、それらは、主に内部構造の化学変化に基づくと考えられている。しかし、その間に明確な関連づけがない現状において、実際に熱安定性の評価を行うには、他の機械的特性、電気的特性などの変化も考慮した総合的評価が必要である。この意味で、ここに取り上げた手法は、主要な化学特性の変化を追跡するスクリーニングテストの手段を与えるものであ

る。

以上の検討結果は、限られた試料の実験に基づくものであり、手法の信頼性を高める上からは、多くのデータの集積と、従来のデータとの対比などに待つ以外にない。また、今回は各手法の理論的根拠についての検討は避けた。しかし、特定温度点とTIとの間の理論的裏付け、単一のTG曲線から ΔE を求める手法における昇温速度と ΔE との関連、また、温度域によって ΔE が異なる材料に対するそれぞれの手法の適用の可否など、今後の検討課題であろう。

参考文献

- 1) 電気学会技術報告, (I部), 第118号および第121号
- 2) 電気学会技術報告, (II部), 第134号
- 3) G. P. Brown, D. T. Haarr, M. Metlay, *Thermo-chim. Acta* **1**, 441 (1970)
- 4) MEMA Standard Publication, No. RE-1 (1974)
- 5) P. M. DiCerbo, *Insulation/Circuits* **21**, No. 2, 21 (1975)
- 6) 小沢丈夫, “熱分析”(神戸博太郎編), p.88, 講談社サイエンティフィック, 東京(1975)
- 7) D. J. Toop, *IEEE Trans. Elec. Insulation* **EI-7**, 25 (1972); *ibid.* **EI-7**, 32 (1972)
- 8) A. W. Coats, J. P. Redfern, *Polymer Letter* **3**, 917 (1958)
- 9) E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958)
- 10) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965)
- 11) 赤平武雄, 須納瀬 司, 千葉工大研究報告, No.16 (1971)