UDC 621.315.616.96:620.199.5/.6
678.742.2.001.452.4

論 文

58-A28

熱・放射線環境下におけるポリエチレンの電気絶縁劣化

正 員 中 村 修 平 (三 重 大)
准 員 村 林 文 夫 (三 重 大)
正 員 山 口 慎 司 (鈴 鹿 高 専)
正 員 家 田 正 之 (名 古 屋 大)
正 員 沢 五 郎 (三 重 大)

1. ま え が き

原子力発電所の安全防護系に使用される電線・ケーブルには、通常運転条件下の布設寿命に加えて、冷却材喪失事故という想定事故が起きても、その機能を保持し得るという厳しい要求が課されている⁽¹⁾。これら電線・ケーブルの品質認定の指針は IEEE std. 323-1974⁽²⁾および std. 383-1974⁽³⁾に与えられている。これらの指針の更に一層の精密化と有効な運用のためには、電線・ケーブルに用いられる絶縁材料の加速劣化試験の等価性や熱・放射線などの複合環境下の劣化過程を明らかにしておくことが重要な問題の一つとなっている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。特に、通常運転時の劣化模擬において、熱と放射線の各劣化要因の逐次暴露と同時暴露*における劣化挙動の相違や、相乗効果の解明および劣化の等価加速法の確立が強く望まれている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

放射線による高分子材料の劣化は、主として酸化による主鎖の切断と架橋によって生じる。これらの変化

は、材料の種類および線量率に強く依存する⁽⁶⁾。ポリエチレンでは、酸素が十分供給されるときには酸化による分子鎖切断が支配的となるために、低線量率の場合には高線量率の場合に比べて機械的性質（伸び、引張り強さ）の劣化の程度が大きいことが報告されている⁽⁶⁾。これは高い線量率で加速試験をするとき、薄い試料を使用するかまたは酸素雰囲気を加圧すること⁽⁷⁾などによって十分な酸素を供給する工夫が必要であることを示している。熱および放射線の二つの劣化要因の暴露する順序が機械的性質の劣化に与える影響に関して多くの研究がある⁽⁸⁾。例えば、酸化防止剤や放射線防止剤を添加した高分子材料では、熱および放射線の各劣化要因に対するそれら添加剤の揮散および消費の程度の差が、これら劣化要因の暴露する順序による劣化の差に影響を及ぼす原因と言われている⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

本論文は、上述のような各種添加剤の影響を排除し、熱と放射線の二つの劣化要因の試験順序の影響を明らかにするために、無添加ポリエチレンに各劣化要因の逐次および同時暴露を行なったものである。熱・放射線による複合劣化を電気絶縁特性から調べ、これらの結果を赤外吸収 (IR) および電子スピン共鳴吸収 (ESR) の結果から更に検討した。

2. 試料および実験方法

実験に用いた試料は無添加の低密度ポリエチレン

Degradation of Electrical Insulating Properties of Polyethylene by Combination of γ -Irradiation and Thermal Aging. By Shuhei Nakamura, Member, Fumio Murabayashi, Associate (Department of Electronics Engineering, Mie University), Shinji Yamaguchi, Member (Department of Electrical Engineering, Suzuka Technical College), Masayuki Ieda, Member (Department of Electrical Engineering, Nagoya University) & Goro Sawa, Member (Department of Electronics Engineering, Mie University).

中村修平：正員，三重大学工学部電子工学科

村林文夫：准員，三重大学工学部電子工学科

山口慎司：正員，鈴鹿工業高等専門学校電気工学科

家田正之：正員，名古屋大学工学部電気工学科

沢 五郎：正員，三重大学工学部電子工学科

*：熱劣化試験と放射線照射試験を同時に行なうことを，文献 (5) にならって熱と放射線の同時暴露と記述する。また，ここでは便宜上「暴露」という語を上の意味に用いることにする。

表 1 各処理試料に対して用いた記号

Table 1. Symbols used for variously treated samples.

記 号	処 理 条 件
(未処理)	未処理
(HT)	熱処理
(γ)	γ 線照射
(HT- γ)	熱処理を行なった後 γ 線照射したもの
(γ -HT)	γ 線照射した後熱処理したもの
(γ , HT)	γ 線照射と熱処理を同時に行なったもの

(ZF 30, 三菱油化製: 以後, LDPE と略記) であり, 公称 $25\mu\text{m}$ のフィルムである。熱劣化試験として, LDPE の融点が約 110°C であることから, なるべく高い温度として 90°C において, 空气中で 7 日間の加熱処理を行なった。放射線照射試験として空气中, $6.26 \times 10^4 \text{ rad/h}$ の線量率で, ^{60}Co を線源として約 10 Mrad の線量まで γ 線照射を行なった(以後, この γ 線照射処理を γ と略記)。なお, 同時暴露以外では γ 線照射は室温で行なった。また, 10 Mrad の照射に要する正味の時間は約 160 時間であるが, 照射装置の運転の都合上, 照射が断続されるため, 照射終了までに約 7 日間要した。熱と放射線の劣化要因の暴露の有無および暴露の順序によって, 表 1 に示すような 6 種類の試料を準備した。以下, 記述を簡潔にするため, これら劣化要因の暴露の仕方を表 1 の記号で記述することにする。これらの試料に対して, 電気伝導および誘電特性を調べた。

表 1 の処理を施した各試料に, 主電極および表面漏れ電流を除くための保護環として Au を真空蒸着した。主電極の直径は 30 mm である。電気伝導および誘電測定は, 湿度がそれらの測定値に影響を及ぼすことをできるだけ除外するために, すべて約 1 Pa 程度の真空中で行なった。

まず, 室温において変成器ブリッジ (GR-1621, GR 社製) を用いて誘電正接を測定した。その後, 100 kV/cm の直流電界を 60 分間印加し, 時間に対する電流の変化を振動容量形微小電流電位計 (TR-84 M, タケダ理研製) またはピコアンメータ (TR-8641, タケダ理研製) を用いて測定した。

IR および ESR の測定には, 各々赤外分光計 (A-100, 日本分光工業製) および電子スピン共鳴装置 (JES-FE1 X, 日本電子製) を用いた。

3. 実験結果および検討

室温で 100 kV/cm の電界を印加したとき, 観測される電流は時間に対して概ね減少する傾向にある。一

図 1 各処理試料に対する伝導電流

Fig. 1. Conduction current for variously treated polyethylenes.

般に, 時間に対して変化する電流の評価は困難であるが, 電流値の大きさを比較するために, 電流の 5 秒値 (○印) と 3,600 秒値 (●印) を各処理条件に対して図 1 に示す。図中の ○ および ● 印の横に記してある数字は, γ 線照射が最後の処理条件である試料に対して, γ 線照射終了から電気伝導の測定開始までに経過した日数を意味する。図中における (γ), (HT- γ) および (γ , HT) 処理試料の電流の 5 秒値および 3,600 秒値は, 各処理条件内においてばらつきはあるものの, 図に示した日数に対し系統的な変化は見られない。なお図中の ↓ 印は, 本測定系の測定限界の 10^{-13} A 以下であることを示す。5 秒値または 3,600 秒値のいずれをとっても, 電流の値は (未処理), (HT) および (γ -HT) に比べ (γ), (HT- γ) および (γ , HT) が大きいことがわかった。このことは, 各処理条件の過程で, 最後に γ 線照射を行なった (HT- γ), (γ) および (γ , HT) 処理試料では, 照射によって生成したキャリアがトラップを介して残存し, (γ -HT) 処理試料では加熱処理による残存キャリアの消滅効果が寄与していることを示唆している⁽¹⁰⁾。

図 2 は, 各試料の室温, 1 kHz における誘電正接

$\tan \delta$ の値を○印を用いて示す。この $\tan \delta$ の値は、(未処理) および (HT) に比べ (γ) および (HT- γ) が大きく、更に (γ -HT) および (γ , HT) が最も大きいことがわかった。(γ -HT) と (HT- γ) 処理試料の $\tan \delta$ の大きさを比べると前者のほうが大きく、 $\tan \delta$ の大きさは劣化要因の暴露順序により異なる。

一般に、ポリエチレンに空気中で γ 線照射を行なうと酸化が生じる。これは照射によって生じたフリーラジカルが酸素と反応してパーオキシラジカル ($\text{ROO}\cdot$, R: アルキル基) を生じ、それが更に光や熱による自動酸化形式を通してカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) になると言われている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。すなわち、まず

となる。②で生成したラジカルは、

図 2 各処理試料に対する誘電正接

Fig. 2. Dielectric loss tangent for variously treated polyethylenes.

となる。また、②の反応生成物から分子鎖切断が生じ、

となる。パーオキシラジカルよりカルボニル基が生じる過程には、上述のように②から③、④へ進む反応と、②から⑤、⑥へ至り、分子鎖切断を生じカルボニル基と水酸基を生成する反応とがある。実際には、これらの反応が混合して起こっているものと考えられる。

図3は、 γ や HT によって顕著に変化した波数領域における赤外吸収スペクトルを示す。波数 $1,715 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収はカルボニル基によるものである。この吸収のほかに、(γ -HT) および (γ , HT) 処理試料では、波数 $3,200 \sim 3,400 \text{ cm}^{-1}$ に OH 基による吸収が見られる。この OH 基は前記の反応式⑥によって生成したものと考えられる。

図4は、各試料の波数 $1,715 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現われる

図 3 各処理試料の赤外吸収スペクトル

Fig. 3. Infrared spectra for variously treated polyethylenes.

図4 各処理試料のカルボニル基による吸収係数
Fig. 4. Absorption coefficients of carbonyl group for variously treated polyethylenes.

カルボニル基の吸収係数 α を示す。ここで、 α は $\alpha = -(1/d) \ln(I/I_0)$ で表わされ、 d は試料の厚さ、 I と I_0 はそれぞれ透過強度と入射強度である⁽¹³⁾。実際には、ベースライン法により求めた⁽¹⁴⁾。図中、△印は確認のため γ 処理を行なった試料の α を調べた〔図中の (γ) 欄中の△印〕後に、その試料に対して HT 処理を行ない α を求めたもの〔図中の (γ-HT) 欄中の△印〕である。この図から γ 処理の後に HT 処理を行なった場合、酸化が大幅に進むことがわかる。図4から、各処理による α の値は、(γ) および (HT-γ) に比べ (γ-HT) が大きく、更に (γ, HT) が最も大きいことがわかる。なお、図4において (未処理) および (HT) 処理試料の α は、明確なピークが検出できなかったために省略してある。このことから、HT 処理のみによる α に与える効果は、ここでは無視できることがわかる。

図5は (γ), (HT-γ), (γ-HT) および (γ, HT) 処理試料の室温における ESR 信号を示す。なお各試料の ESR 測定は、最後の処理条件が終了してから2~3日後に行なった。(γ) および (HT-γ) 処理試料では ESR 吸収が観測され、(γ-HT) 処理試料の吸収の強度は (γ) 処理試料より小さくなる。一方、(γ, HT) 処理試料では ESR 吸収はほとんど検出されなかった。

ポリエチレンを真空中で放射線照射したときに生成するラジカルは ESR によって広く研究され、(1)ア

図5 各処理試料の ESR スペクトル
Fig. 5. ESR spectra for variously treated polyethylenes.

ルキル形ラジカル $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, (2) アリル形ラジカル $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, および (3) ポリエニル形ラジカル $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{CH}_2-$ の3種類が見いだされている⁽¹⁵⁾。このうち室温でも安定なものは (2) および (3) のラジカルである。これらのラジカルは真空中照射の場合であるが、空气中照射のときは多くの場合非対称一重項の ESR 吸収が観測され、パーオキシラジカルと同定されている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。アルキル形ラジカルは酸素に対してほとんど不活性であるのに対し、アリル形ラジカルは酸素の存在下ではパーオキシラジカルやカルボニル化合物などを生成すると言われている⁽¹⁸⁾。

本実験の (γ) および (HT-γ) 処理試料において、ESR 測定により観測されたラジカルは室温・空气中照射であることから、前述の (1)~(3) のラジカルおよび過程②や⑤で生じたラジカルが混在したものであると考えられる。更に、(γ, HT) や (γ-HT) 処理試料では、ESR 吸収がほとんど観測されないか、または顕著に減少していることや、赤外吸収スペクトルにおいて OH 基の吸収が観測されたことからみて、残存フリーラジカルが④および⑥まで反応が進行していると考えられる。このことから、(γ-HT) および

(HT- γ) 処理試料において、前者の $\tan \delta$ および α が後者に比べて大きい理由として、加熱処理によって過程②または⑤から④および⑥への反応が促進されるためと結論される。また《 γ , HT》処理試料の α が (γ), (HT- γ) および (γ -HT) 処理試料のそれらに比べ大きい理由は、照射によって生じたフリーラジカルが、照射と同時に加熱処理を受けることにより、過程②～⑥を経て減少するためと考えられる。一方、《 γ , HT》処理試料の α は (γ -HT) 処理試料のそれに比べ大きいにもかかわらず、《 γ , HT》と (γ -HT) 処理試料の $\tan \delta$ はほぼ等しい。この原因として、それら試料間の処理の違いによる分子鎖の架橋や切断に基づく誘電分散の変化が考えられる。この点に関しては、本実験に用いた各処理条件によるポリエチレン内の構造変化による誘電分散の変化を詳細に検討する必要があると思われる。

4. ま と め

熱・放射線の複合環境下における電気絶縁特性の変化を無添加ポリエチレンフィルムを用いて、 γ 線照射 (室温, 空气中, 10 Mrad) と加熱処理 (空气中, 90 °C) の二つの劣化要因を逐次および同時暴露して、電気伝導および誘電特性を調べた。

室温における電気伝導測定より、電流の値は (未処理), (HT) および (γ -HT) に比べ (γ), (HT- γ) および 《 γ , HT》が大きいことがわかった。これは、各処理条件において γ 線照射が最後の場合には、 γ 線照射によって生成したキャリアが残存し、(γ -HT) 処理試料では加熱処理によってそれらの残存キャリアが減少したことを意味している。これらの結果は、従来の考え方を支持するものであった。

試料の不可逆的变化を反映する誘電正接 $\tan \delta$ の室温における値は、(未処理), (HT) に比べ (γ) および (HT- γ) が大きく、更に (γ -HT) および 《 γ , HT》が最も大きいことがわかった。特に γ 線照射と加熱処理の順序性が $\tan \delta$ に与える効果に関して、(γ -HT) のほうが (HT- γ) より $\tan \delta$ が大きくなることがわかった。これは、 γ 線照射によって生じた残存フリーラジカルが加熱処理により主にカルボニル基に変化するために、酸化劣化が促進すると考えられた。《 γ , HT》処理試料では、ESR 測定より残存フリーラジカルがほとんど検出されなかったことから、加熱状態下では γ 線照射によって生成したフリーラジカルがカルボニル基や水酸基に変化しながら劣化していくことが結論

された。

本実験で明らかにされたように、 γ 線照射によって生じたフリーラジカルの加熱処理による消滅に伴って酸化劣化が促進され、それが γ 線と熱の二つの劣化要因の暴露順序によって劣化に違いを与えることが判明した。これが照射線量が更に大きな場合、酸化劣化に対し、どの程度影響するか現在調べており、今後報告する予定である。

終りに、本実験に御協力いただいた本学卒業生山下高広君〔現在、イビデン (株)〕ならびに γ 線照射および IR 測定に関し、それぞれ御援助いただいた名古屋大学工学部 笛木研究室および三重大学工学部 岩月研究室の方々に心から感謝します。また、試料の提供に御協力いただいた三菱油化 (株) の諸氏に感謝します。なお、本研究の一部は文部省科学研究費の援助によった。 (昭和 57 年 8 月 18 日受付)

文 献

- (1) 岡田・伊藤・日馬・中瀬・吉田:「LOCA 模擬環境下における絶縁材料の電気的性質の変化」, 電気学会絶縁材料研究 EIM-81-92 (昭 56)
- (2) IEEE Std. 323-1974: IEEE Standard for Qualifying Class 1 E Equipment for Nuclear Generating Stations
- (3) IEEE Std. 383-1974: IEEE Standard for Type Test of Class 1 E Electric Cable, Field Species and Connections for Nuclear Power Generating
- (4) 矢作:「耐放射線性絶縁材料の性能評価」, 電学誌, 97, 5 (昭 52-1)
- (5) 電気学会絶縁材料放射線試験調査専門委員会:「絶縁材料の放射線劣化と耐放射線性試験法の現状」, 電気学会技術報告 (II 部), No. 86 (昭 52)
- (6) I. Kuriyama, et al.: "Effect of Dose Rate on Degradation Behavior of Insulating Polymer Materials", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-14, 272 (1979)
- (7) 瀬口・荒川:「電線絶縁材料の低線量率における放射線酸化劣化」, 電気学会絶縁材料研究 EIM-81-91 (昭 56)
- (8) 瀬口・荒川・早川・町・柳生・反町・山本:「電線絶縁材料の放射線と熱の複合劣化」, 同上, EIM-80-94 (昭 55)
- (9) 小田・内田・藤村・大屋:「電線材料の耐放射線性」, 同上, EIM-76-38 (昭 51)
- (10) S. Nakamura, et al.: "Carrier Traps above Room Temperature in γ -Irradiated Polyethylene", *Japan J. Appl. Phys.*, 16, 2165 (1977)
- (11) 電気学会絶縁材料放射線専門委員会:「絶縁材料放射線専門委員会報告 (基礎編)」, 電気学会技術報告, (I 部), No. 74 (昭 41)
- (12) 花井・西川・今・津田:「ケーブル被覆材料の複合条件下における放射線劣化」, 昭和電線電纜レビュー, 28, 23 (昭 53-12)
- (13) 玉虫, 他: 理化学辞典 p. 310 (昭 54) 岩波書店
- (14) 玉虫, 他: 同上, p. 1219 (昭 54)
- (15) 日本化学会編: 5 章 多結晶・無定形, 高分子実験化学講座 続 13, 電子スピン共鳴吸収 (昭 45-3) 丸善
- (16) 高分子学会編集: 3 章 実験結果, 高分子工学講座 15, 放射線高分子化学 (昭 41-12) 地人書館
- (17) B. Ranby & J. F. Rabek: Chap. 7 ESR Studies of the Oxidation of Polymers, *ESR Spectroscopy in Polymer Research* (1977) Springer-Verlag