UDC 621. 315. 616. 014 : 537. 24. 002. 25

論文

61-A31

熱刺激電流による高分子絶縁材料の劣化評価に関する基礎的研究

正 員 渡 辺 英 紀 (都立大)

正 員 栗 国 安 一 (都立大)

1. ま え が き

高分子絶縁材料の劣化評価のための電氣的計測手段として、従来より絶縁抵抗、誘電正接 ($\tan \delta$) などの測定が行われている。しかしながら、これらの測定結果から劣化過程において材料内部に生じる微視的な構造変化を知ることは極めて困難である。そのような目的のためには、何らかの化学的な分析法が援用されるのが普通であるが、電気工学の分野にはなじみの薄い特殊な知識や訓練を必要とする欠点がある。劣化評価技術のこのような現状は、電気絶縁の分野における材料設計や安定化技術の発展を阻む要因の一つとなっており、新しい劣化評価技術の開発が待たれている。

そこで著者らは、近年絶縁材料の物性研究の有力な手段として関心を集めている熱刺激電流 (以後、TSC と略記) を、高分子絶縁材料の劣化評価に応用するための基礎研究に着手した。

周知のように、TSC は材料内部におけるキャリアの挙動に起因する電流スペクトルであり、その解析結果として得られる情報は材料の微視的な内部構造に密接に関連している。一方、高分子の劣化に伴う構造変化は、高分子の主鎖、側鎖および種々の末端基、置換基の関与する双極子緩和過程やキャリア・トラップの状態に変化を及ぼす。従って、双極子配向および空間電荷分極に起因する TSC に何らかの変化を生じることが予想される。事実、ポリエチレン (以後、PE と略記) については、酸化劣化に伴って生成するカルボニル基の双極子緩和に帰属する TSC ピークが 240 K

付近に生じることが報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら、PE 以外の材料、あるいは劣化生成物に含まれる他の官能基と TSC スペクトルとの関連が解明された例はほとんどなく、わずかに水酸基、アミノ基などへの帰属を示唆した報告⁽³⁾が見られる程度である。

著者らは PE を含む種々の高分子絶縁材料のフィルム状試験片多数を用意し、最長 10,000 時間に達する長時間にわたって高温・高湿度雰囲気中に放置して劣化処理 (以後、「温湿度処理」と略記) を施した。これらの試験片に対して、赤外線吸収スペクトル (以後、IR と略記)、高周波誘電特性ならびに双極子緩和に起因する TSC の測定を行ない、処理前と処理後のデータについて比較検討を行なった。

本論文では主に IR の測定結果から、各種高分子絶縁材料の劣化過程をそれぞれ推論し、TSC スペクトルとの対応関係を検討している。また、その結果に基づいて、TSC を高分子絶縁材料の劣化評価に応用する際の具体的な方法および問題点について論じる。

2. 実験方法

〈2・1〉 試料 実験に用いた試料は、低密度 PE (LDPE)、ポリアミド樹脂硬化エポキシ樹脂 (PA-EX)、紫外線硬化エポキシ樹脂 (UV-EX)、漆、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリイミド樹脂 (PI)、ポリウレタン樹脂 (PU)、ポリスチレン (PS)、その他の高分子絶縁材料である。紙数の関係で、これらすべてについての実験結果を以下に示すことは不可能なので、明りょうな有意差を得られたもの、あるいは興味ある特徴的な結果を示した材料を中心に報告する。試料はいずれも厚さ 25~100 μm のフィルム状もしくはシート状で、寸法 25×25 mm の試験片を各試料および下記の各試験条件ごとに 3~5 枚ずつ用意した。

〈2・2〉 処理条件 高分子絶縁材料の劣化要因と

Fundamental Investigation on an Evaluation Method of Degradation of Electrical Insulating Polymer Materials by Means of Thermally Stimulated Current Spectra. By Eiki Watanabe, Member & Yasuichi Awakuni, Member (Tokyo Metropolitan University).

渡辺英紀：正員，東京都立大学工学部電気工学科
栗国安一：正員，東京都立大学工学部電気工学科

して最も普遍的と考えられるのは熱および水分である。このほか、材料の使用される環境によっては、光（紫外線）や放射線も重要な劣化要因となるが、本研究では前二者に絞って検討を行なっている。

処理条件は基本的には次の三とおりである。

条件(I) : 40°C, 91±3% RH

条件(II) : 70°C, 91±3% RH

条件(III) : 70°C, dry

条件(I)および(III)は、それぞれ JIS 規格の処理条件に準拠している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。ただし、これらの規格に定められた最終試験時間（通常 1,000 時間）内に明りょうな有意差を得られない材料については、最終試験時間を最長 10,000 時間まで延長した。また、条件(II)は、条件(I)では有意差を得難い試料が多いため設定した。試験片は所定の経過時間ごとに取出し、真空デシケータ中に一昼夜放置した後、実験に供した。

〈2・3〉 試験項目 個々の測定項目について、以下に簡単に述べる。

(1) IR 劣化に伴う材料の化学的構造変化を IR の測定結果に基づいて検討した。測定は透過法を原則とし、特に試料が厚く、吸光度の飽和がはなはだしい場合にのみ全反射スペクトル法（ATR 法）⁽⁶⁾を用いた。また必要に応じて、幾つかの顕著な IR 吸収ピークの吸光度から、その吸収が帰属する物質（例えばカルボニル基など）の密度（光学密度）をベースライン法⁽⁷⁾⁽⁸⁾により求めた。

(2) 誘電特性 誘電正接 ($\tan \delta$) の値は、従来より高分子絶縁材料の劣化判定のための有力な指標となっている。本研究では、液浸間引き変化法⁽⁹⁾を用いて、30 kHz~30 MHz の周波数範囲にわたって、 $\tan \delta$ および比誘電率 (ϵ_r) の測定を行なった。

(3) TSC 試験片の両面に直径 20 mm の Al 蒸着電極を形成し、乾燥窒素ガス中で短絡 TSC の測定を行なった。双極子緩和に起因する TSC のみを対象とするため、形成電界は 100 kV/cm あるいはそれ以下にとどめた。更に、検討の対象とした各 TSC ピークの放電電荷量が形成電圧に直線的に依存することを確認している。活性化エネルギー、周波数因子などの各種緩和パラメータは、昇温速度を 1~5°C/min の範囲で 1°C/min ステップで変えて測定することにより生じる TSC ピーク温度のずれから算出した⁽¹⁰⁾。

3. 実験結果および検討

〈3・1〉 LDPE 試料として用いた LDPE は、比重：0.923, M.I. : 0.3, 厚さ：約 100 μm のシート状である。

図 1 LDPE の赤外線吸収スペクトル

Fig. 1. Infrared absorption spectra of LDPE.

(1) IR 条件(II)および(III)で 10,000 時間の温湿度処理を行なった LDPE 試料の IR（透過法）の測定結果を未処理試料のデータと共に図 1 に示す。なお、条件(I)では未処理試料との間に有意差が認められないため、図から省略している。条件(III)の試料には、1,700 cm^{-1} (～5.9 μm) 付近に顕著な吸収が観測される。この吸収は、高分子材料の主要な劣化反応の一つである空気中の酸素による自動酸化反応⁽¹¹⁾の過程で生成したアルデヒドおよびケトンが持つカルボニル基 ($>\text{CO}$) に帰属することが知られている⁽¹²⁾。この吸収は条件(II)の試料にもわずかながら認められる。ここで同じ処理温度 (70°C) にもかかわらず、条件(III)に比較して条件(II)の試料の吸光度が著しく小さいことが注目される。このことは高湿度雰囲気中では自動酸化反応が抑制されることを示している。

高分子材料のもう一つの主要な劣化機構として、水分による加水分解反応⁽¹³⁾がある。この反応は通常水酸基 ($-\text{OH}$) の増大を伴うが、3,300~3,400 cm^{-1} (～3 μm) にわずかに見られる水酸基に帰属する吸収は、条件(I)および(II)のような高湿度環境下に長時間放置しても増加していない。むしろ条件(III)でこの領域に吸光度のわずかな増大が見られる。これは自動酸化反応の過程で主鎖の破断に伴って生成する水酸基によるものと推定される⁽¹¹⁾。

以上の結果から、LDPE の劣化過程においては加水分解反応はほとんど寄与せず、自動酸化反応が支配的と考えられる。

(2) 誘電特性 図 2 は高周波誘電特性の測定結果である。条件(III)の試料には、測定周波数の全域にわたって、 ϵ_r , $\tan \delta$ とともに顕著な増加が見られ、劣化の進行がはなはだしいことを示している。同図には省略されているが、条件(II)については ϵ_r には有意差は

図 2 LDPE の高周波誘電特性

Fig. 2. Dielectric characteristics of LDPE.

図 3 LDPE の TSC

Fig. 3. TSC of low-density polyethylene.

認められない。一方、 $\tan \delta$ には全測定周波数範囲にわたってわずかながら増加の傾向が観測されている。

(3) TSC TSC の測定結果を図 3 に示す。未処理の試料では 0°C 以下の低温領域にはピークは存在せず、電流は試料の α 分散に対応して存在すると推定されるピークに向かって単調に増大している。条件(Ⅱ)の試料は 10,000 時間経過後も未処理の試料との間に有意差は認められない。一方、条件(Ⅲ)の試料では低温領域に三つのピーク $P_1 \sim P_3$ が観測される。

以上、IR、誘電特性および TSC の測定結果を総合すると、LDPE の場合には条件(Ⅲ)、すなわち比較的高温かつ乾燥した雰囲気中では劣化が著しく進行するのに対し、条件(Ⅰ)および(Ⅱ)のような高湿度雰囲気中においては、劣化の進行は非常に遅いことが明らかとなった。

さて、図 3 に示された TSC ピークのうち、 P_3 は上記(1)項に述べたカルボニル基に帰属することが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。そこで、 T_b (分極電圧印加温度) = 273 K (0°C)、 T_0 (昇温開始温度) = 193 K (-80°C)、 β (昇温速度) = 0.0833 K (5°C/min) に設定してピーク P_3 の

図 4 LDPE の TSC ピーク P_3 の放電電荷量およびカルボニル基の光学密度の処理時間依存性Fig. 4. Dependence of discharge amount of TSC peak P_3 and optical density of carbonyl groups on treatment time.

みを測定し、 $T_0 \sim T_b$ の温度範囲で放電電荷量を算出した。この放電電荷量の条件(Ⅲ)による処理時間依存性を、IR の結果 (図 1) から算出した光学密度の処理時間依存性と併せて図 4 に示す。同図から明らかなように、両者の傾向は定性的に良く一致している。このことは、PE の酸化劣化の程度を TSC ピーク P_3 の大きさ、すなわち放電電荷量によって定量的に評価することが可能なことを示唆している。

P_3 ピークの緩和パラメータの変化について調べてみると、活性化エネルギーの値はおおよそ 0.7 eV で一定であり、処理時間による変化は認められない。周波数因子は初期値 ($\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$) に対してやや減少傾向を示し、最終試験時間 (10,000 時間) においては 10^{10} s^{-1} のオーダーとなる。しかし、いずれにせよ、LDPE の場合には緩和パラメータは劣化評価の指標としては不適当である。

P_3 ピークよりも低温領域にある二つのピーク P_1 および P_2 の帰属物質 (官能基など) も PE の自動酸化過程における劣化生成物と関連があるものと考えられ、現在検討を進めている。

(3.2) PA-EX エポキシ樹脂には種々のタイプがあり、それぞれ性質も異なるが、ここではビスフェノール A 系エポキシ樹脂で、硬化剤としてポリアミド樹脂 (PA: ポリアミド・アミン) を用い、主に LED 封止用に使用されている透明樹脂⁽¹⁴⁾ について検討した結果を述べる。

PE と異なりエポキシ樹脂が熱硬化性であることを考慮して、熱ストレスの若干高い下記の処理条件を追

加設定した。

条件(IV): 100°C, dry

また、この試料の場合、温湿度処理に伴う各試験項目における有意差の発生は PE に比べてかなり早かったため、最終試験時間はおおむね 1,000 時間とした。

(1) IR 図5および図6にそれぞれ条件(II)および(IV)で約 1,000 時間処理した試料の IR の測定結果を未処理試料のデータと共に示す。ここで図6において、処理後の試料の吸光度は未処理試料に比べて全体的にかなり小さくなっているように見える。事実、その傾向は見られるが、ベースラインのずれを考慮に入れて補正を行なうと両者の間には図から直感的

に感じられるほどの差はないことを付記しておく。

さて、 $3,520\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 2.8\text{ }\mu\text{m}$) には水酸基に帰属する顕著な吸収が存在し、その吸光度は初期データに対して条件(II)で増大し、条件(IV)では減少している。 $800\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ ($9\sim 13\text{ }\mu\text{m}$) の領域に存在する数個の炭素の二重結合に帰属する吸収の中から、 860 cm^{-1} ($=\text{C}=\text{CH}_2$) および 920 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) の吸収の変化を図5および図6に拡大図として示した。これより、条件(II)および条件(IV)のいずれにおいても、炭素の二重結合に帰属する吸収に消滅あるいは吸光度の減少が観察される。 $1,720\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 5.9\text{ }\mu\text{m}$) にあるカルボニル基による吸収は、条件(II)ではほとんど変化せず、条件(IV)ではむしろやや減少している。

IR による以上のような結果から条件(II)、すなわち高温湿度環境下では、加水分解反応と同時に架橋も進行しているものと考えられる。一方、条件(IV)すなわち高温環境下でも架橋の進行などの劣化過程が推定される。

条件(IV)では、このほかに $1,600\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 6.3\text{ }\mu\text{m}$; N-H 変角) および $1,300\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 7.7\text{ }\mu\text{m}$; C-N 伸縮) 付近にあるアミン類に帰属する吸収の吸光度がかなり減少している。その理由については後述する。

(2) 誘電特性 詳細なデータは省略するが、10 MHz における誘電特性の測定結果を検討すると、未処理試料では $\tan \delta: 2.78 \times 10^{-2}$, $\epsilon_r: 3.19$ である。これに対して、条件(IV)の下で 1,000 時間処理した試料では、 $\tan \delta$ および ϵ_r がそれぞれ約 13% および 3% 増大し、劣化の進行を裏付けている。しかしながら、他の処理条件のもとでは有意差は認められない。

(3) TSC 条件(II)および条件(IV)で処理した試料の TSC の測定結果を図7に示す。PE と異なりエポキシ樹脂は分子内に種々の極性基を含むため、未処理試料においても 0°C 以下の領域に二つの顕著な TCS ピーク P_1 および P_2 があり、また 0°C 以上の領域にも三つのピーク $P_3\sim P_5$ がある。図7から明らかのように、各ピークの放電電荷量およびピーク温度はそれぞれかなり変化している。

各ピークの帰属については分子構造および IR の結果などから、 P_1 が水酸基、 P_2 がカルボニル基であるとの推定もあるが⁽³⁾、なお検討を要する。ピーク P_4 および P_5 の帰属はこれまでのところ不明であるが、その温度領域などから見て、比較的分子量の大きい側鎖あるいは主鎖の運動に関係があるものと考えられる。 P_3 については後述する。

表1に処理の前後におけるこれらのピークの放電電荷量の変化の傾向および各ピークに対応する活性化エ

図5 LED 封止用エポキシ樹脂の赤外線吸収スペクトル [条件(II)]

Fig. 5. Infrared absorption spectra of epoxy resin for LED packaging (after exposure to condition II).

図6 LED 封止用エポキシ樹脂の赤外線吸収スペクトル [条件(IV)]

Fig. 6. Infrared absorption spectra of epoxy resin for LED packaging (after exposure to condition IV).

図 7 LED 封止用エポキシ樹脂の TSC

Fig. 7. TSC of epoxy resin for LED packaging.

表 1 PA-EX の TSC ピークの放電電荷量および活性化エネルギーの温湿度処理による変化

Table 1. Changes of quantity of depolarized charge and activation energies obtained from TSC measurement for PA-EX specimens after exposure to moist and/or hot atmosphere.

TSC ピーク	放 電 電 荷 量		活性化エネルギー		
	条件(II)	条件(IV)	未 処 理	条件(II)	条件(IV)
P ₁	減 少	減 少	0.10	0.10	
P ₂	増 加	増 加	0.36	0.25	0.26
P ₃	消滅 (または減少)		1.16		
P ₄	増 加	不 変	0.87	0.89	1.89
P ₅	増 加	増 加	1.22	0.99	1.06

エネルギーの値を示す。劣化に伴うこれらの値の変化と IR から推定される劣化過程との対応は、前述の PE の場合よりもかなり複雑で、今後の検討に待つべき問題が多い。

さて、ピーク P₃ は未処理試料においてはやや異常なほど大きく現われるにもかかわらず、条件(II)および条件(IV)ともに処理後には同じ温度領域にはピークは認められない。あるいはピーク温度が高温側に大幅にシフトして、処理後のピーク P₄ がこれに対応する可能性もある。いずれにせよ、処理後のピーク P₃ は消滅あるいは放電電荷量が減少していることになる。この現象を IR におけるアミン類に帰属する吸収の変化と併せて考察し、次のような過程を推論している。すなわち、(1)当初、未処理試料内に硬化剤として用いられたポリアミド樹脂に含まれるポリアミド・アミンが未反応の状態で残留していた、(2)温湿度処理の

過程で硬化・架橋反応が更に進行した、(3)最終試験時間到達以前に反応が完了していた、と考えられる。従って、誘電特性の測定結果にも照らして考えれば、この試料の場合には、条件(I)～(III)のストレスで 1,000 時間程度の処理を行なっても、劣化はほとんど進行せず、条件(IV)で初めて劣化の兆候を示したものと考えられる。

しかしながら、温湿度処理によって各 TSC ピークの大きさおよびそれらに対応する緩和パラメータに明らかな変化が現われることから、TSC による劣化評価は十分に可能と考えられる。

なお、広く塗料として用いられているエポキシ樹脂の脂肪酸エステル塗膜試料の場合にも、TSC スペクトルおよびその変化の傾向などについては、PA-EX と良く似た結果が得られている。一方、UV-EX の場合には、上記と同一条件による 10,000 時間にわたる処理の後にも、IR、TSC ともにほとんど有意差が認められなかったことを付記する。

〈3・3〉 漆 漆の主成分は図 8 に示すような化学構造を持つウルシオールと呼ばれる物質で、2 価のフェノールの一種と考えられる。漆は東洋古来の優れた天然樹脂の一つであり、さきに著者らはその電気的性質などについて報告している⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。現状では工業的な合成法が開発されていないため、価格の点で絶縁材料として実用的とは言いがたいが、その構造変化と TSC とが比較的良好な対応関係を示すポリマーの一例としてここに取上る。試料は、はく離法により作成された。厚さは 40~50 μm である。

(1) IR 図 9 に液状漆 (硬化前: NaCl 塗布)、未処理試料および条件(II)で 2,000 時間の処理を行なった試料の IR の測定結果を示す。一般に 2 価のフェノールの場合、劣化の過程で図 8 の矢印の部分がアタックされて開環しやすいと言われている。図 9 においても、液状漆および未処理試料に観測される 3,000 cm⁻¹ (〜3.3 μm) および 1,600 cm⁻¹ (〜6.3 μm) 付近のベンゼン環に帰属する吸収が処理後の試料では消失している。また、1,000 cm⁻¹ (〜10 μm) に認められる二重結合(メチレン基: -CH=CH₂)に帰属する吸収も処理後には消滅している。一方、1,740 cm⁻¹ (〜5.7 μm) にあるカルボニル基による吸収は処理後大幅に増

図 8 ウルシオールの分子式

Fig. 8. Molecular formula of Urushiol.

図 9 漆皮膜の赤外線吸収スペクトル

Fig. 9. Infrared absorption spectra of Urushi film.

大している。3,300 cm^{-1} ($\sim 3.3 \mu\text{m}$) 付近の水酸基に帰属する極めて幅の広い吸収は、試料が厚いために吸光度が飽和しており、定量的な比較は困難である。しかしながら、ベースラインの下降や吸収の幅の広がりなどから判断すると、水酸基濃度も処理後大幅に増加しているようである。温湿度処理過程における IR のこのような変化から、自動酸化反応および加水分解反応がともに劣化に関与しているものと考えられる。より具体的には、ベンゼン環の開環、酸化によるカルボニル基の増加、メチレン基などの不飽和結合を含む成分の減少と架橋の進行などの劣化過程を推測することができる。

(2) TSC 図 10 に TSC の測定結果を示す。四つの顕著なピーク $P_1 \sim P_4$ が認められる。0°C 以下にある二つのピーク P_1 および P_2 が現われる温度領域、ならびに条件(II)による処理の前後における放電電荷量の変化の傾向が、さきに述べたエポキシ樹脂と極めて類似している。従って、更に検証は必要であるが、分子構造や IR の結果とも考え合せると、ピーク P_1 は水酸基、ピーク P_2 はカルボニル基に帰属するものと

図 10 漆皮膜の TSC

Fig. 10. TSC of Urushi film.

推定している。ただし、特に後者の帰属については、IR の吸光度の変化との対応関係などに照らして、若干の疑問も残されている。また、ピーク P_3 の温度領域がエポキシ樹脂 (図 7) のピーク P_3 (または P_4) とほぼ一致している。漆は数 % 程度の含窒素成分を含んでいる⁽¹⁶⁾ことから、ピーク P_3 もエポキシ樹脂と同様にアミノ基 ($-\text{NH}_2$) などに帰属する可能性がある。

いずれにせよ、漆の場合には各 TSC ピークの大きさおよびそれらに対応する緩和パラメータが温湿度処理によってかなり顕著に変化しており、TSC による劣化評価は比較的容易であると考えられる。

〈3・4〉 その他 以上に述べた以外にも、多くの材料について同様の検討を行なった。それらの中で特徴的な結果を示したものの一例として、PES (ポリエーテルスルホン) について述べる⁽¹⁷⁾。

PES は図 11 に示すような化学構造を持ち、比較的新しく開発された耐熱性ポリマーである。条件(I)～(IV)のもとで 10,000 時間処理した試料の IR (ATR 法) には初期値とほとんど差異は認められない。また、図 12 に示す TSC の測定結果にも直接視認できるような変化はない。しかしながら、低温領域にある顕著なピークについて、各処理条件ごとに緩和パラメータを求めたところ明りょうな経時変化を示した。図 13 に活性化エネルギーが処理時間の経過と共に増大する様子を示す。

耐熱性ポリマーの場合、劣化に伴って徐々に架橋が

図 11 ポリエーテルスルホン (PES) の分子式

Fig. 11. Molecular formula of polyethersulfone (PES).

図 12 ポリエーテルスルホン (PES) の TSC

Fig. 12. TSC of polyethersulfone (PES).

図 13 活性化エネルギーの経時変化 (PES)

Fig. 13. Changes of activation energy with elapsed time (sample: PES).

進行し、三次元網目構造が発達するタイプが多いと言われている。劣化に伴うそのような構造変化を勘案すると、図 12 の TSC ピークが帰属する官能基は量的には変化しないが、架橋が進むにつれて配向し難くなることが予想される。従って、配向に要するエネルギーも時間と共に増大し、図 13 に示すような活性化エネルギーの増加をもたらすと考えられる。

この他では、代表的な耐熱性ポリマーである PI (ポリイミド樹脂: カプトン“H”フィルム) も PES に類似した性質を示したこと⁽¹⁸⁾を付記する。

これらの材料の場合には、活性化エネルギーの変化を例えば initial rise 法⁽⁹⁾によって求めることにより、劣化の状態を評価するなどの方法が考えられる。

一方、さきに述べた UV-EX のほか、PS (ポリスチレン) などのように種々の条件下での 10,000 時間及び温湿度処理の後にも、IR, TSC, 誘電特性のいずれにも有意差の見られない材料も存在する。

4. ま と め

LDPE, PA-EX, 漆などについては、温湿度処理による化学的構造変化と TSC スペクトルおよびそれから求められる緩和パラメータとの間に良い相関関係が認められた。また、PES, PI などについては、TSC スペクトルには顕著な変化は見られないが、緩和パラメータには明りような経時変化を示すという極めて興味ある結果が得られた。

TSC ピークから求めた放電電荷量の変化は、そのピークの帰属する物質 (官能基など) の密度の変化を表わすと考えられる。言い換えれば、TSC ピークの大きさから劣化生成物の量を定量的に評価することができる。一方、TSC ピークから求められる緩和パラ

メータ、特に活性化エネルギーは、そのピークの帰属する官能基の配向の難易を示す指標と考えられ、劣化に伴って架橋が進行するようなタイプのポリマーにおいて、劣化の程度を示す指標となる可能性がある。

また PA-EX の場合、未反応の硬化剤成分 (ポリアミド・アミン) が未処理試料内に残留していた可能性を指摘したが、このことは TSC によって劣化評価ばかりでなく、材料の硬化反応の過程までもモニターできる可能性を示唆している。

一方、UV-EX, PS などのように、ここに用いた程度の温湿度処理条件では有意差の観測されない材料もある。しかし、より強いストレスのもとで構造変化が生じた場合には TSC による劣化評価は可能であろう。

本論文の冒頭に述べたように、電気絶縁材料の劣化判定に従来用いられている電氣的計測方法は、いずれも材料の巨視的な現象および量を対象としている。これに対して、TSC から得られる諸量は材料の微視的な挙動に関する情報を含んでいる。従って、種々のタイプのポリマーの各々について、より詳細かつ定量的にその構造変化と TSC との関連を明らかにすることにより、材料の劣化判定および性能評価のための実用計測技術として、あるいは更に材料設計に直接寄与し得る新しい計測技術として、今後の発展が期待される。

本研究では対象を双極子緩和に起因する TSC のみに絞ったが、より高い形成電界下で注入・トラップされたキャリアの脱分極による TSC を測定し、同様の目的に応用することも当然考えられる。

最後に、本研究を進めるにあたり誘電特性の測定に際して多大な御助力をいただいた静岡大学 柿元 章教授、IR データの解析に貴重な御助言を賜った東京都立大学 小林靖二名誉教授、終始数々の御助力、御助言をいただいた元電子技術総合研究所主任研究員 加納享一氏、ならびに富山県工業試験場主任研究員 谷野克己氏に深く感謝の意を表します。

(昭和 60 年 10 月 1 日受付)

文 献

- (1) 天川・大石:「酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流」, 電学論 A, 93, 533 (昭 48-12)
- (2) P. Fischer & P. Röhl: "Thermally Stimulated and Isothermal Depolarization in Low-Density Polyethylene", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 543 (1976)
- (3) 渡辺:「TSC による高分子絶縁材料の劣化過程の検討」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-84-99 (昭 59)
- (4) JIS C 5023: 電子部品の耐湿性 (定常状態) 試験方法
- (5) JIS C 5022: 電子部品の耐熱性試験方法
- (6) 例えば, J. C. Henniker: "Infrared Spectroscopy of Ind-

- ustrial Polymers", p. 85, Academic Press (1967)
- (7) *ibid.*, p. 151
- (8) 渡辺・谷野・加納:「充てん剤効果による小形電子部品用保護塗料の耐湿性の改善」, 電学論A, **101**, 540 (昭 56-10)
- (9) 柿元:「誘電特性の測定と材料評価への応用」, 材料技術, **2**, 45 (昭 59)
- (10) 日野:「Thermally Stimulated Current による誘電特性の測定法」, 電学論A, **93**, 99 (昭 48-3)
- (11) 例えば, 栗原:プラスチックの劣化, p. 10 (昭 45) 日刊工業新聞社
- (12) 同上, p. 131
- (13) 例えば, 大石:プラスチックの耐久性, p. 10 (昭 50) 日刊工業新聞社
- (14) 江幡・渡辺・加納:「LED 封止用エポキシ樹脂の耐湿・耐熱特性」, 昭 54 電気学会全大, No. 194
- (15) 渡辺・谷野・加納:「熱刺激電流による国産漆皮膜の吸湿劣化機構の検討」, 昭 52 同上, No. 239
- (16) 谷野・藤城・渡辺:「漆塗料の耐湿性と電子部品用保護塗料への応用」, 電学論A, **103**, 379 (昭 58-7)
- (17) 岡田・渡辺・栗国:「熱刺激電流による高分子絶縁材料の劣化評価(2)」, 昭 57 電気学会全大, No. 341
- (18) 渡辺・岡田・栗国:「熱刺激電流による高分子絶縁材料の劣化評価(3)」, 昭 58 同上, No. 279