熱可塑性ポリイミドを用いた高温用耐放射線性同軸ケーブルの電気および機械特性

正員 瀬口忠男 (日本原子力研究所) 非会員 八木敏明 (日本原子力研究所)
 正員 三井久安 (株式会社 東芝) 非会員 増本 博 (株式会社 東芝)
 正員 塩野武男 (昭和電線電纜株式会社) 非会員 牛木雅隆 (昭和電線電纜株式会社)
 非会員 中村 宏 (昭和電線電纜株式会社) 非会員 小野真一 (昭和電線電纜株式会社)
 非会員 張 東成 (昭和電線電纜株式会社)

Electrical and Mechanical Properties of Coaxial Cable for Use under High Temperature and Radioactive Conditions

Tadao Seguchi and Toshiaki Yagi (Japan Atomic Energy Research Institute), Hisayasu Mitsui and Hiroshi Masumoto (Toshiba Corp.), Takeo Shiono, Masataka Ushiki, Hiroshi Nakamura, Shinichi Ono, and Tohsei Chou (Showa Electric Wire and Cable Co., Ltd.)

We examined the effect of γ -ray irradiation at different temperatures (room temperature and 250°C) and atmospheric conditions (air and N_2) on the electrical and mechanical characteristics of thermoplastic polyimide (TPI) insulated and sheathed coaxial cable which is designed for high temperature and radioactive use. It was found that the TPI insulated and sheathed coaxial cable had good radiation resistance at 250°C under N_2 , γ -ray irradiation of 75 MGy under air, and electron beam irradiation of about 100 MGy under He. It was also found that both the crosslinking and the crystallization of TPI was accelerated by the synergistic effect of heat and γ -ray irradiation.

キーワード：熱可塑性ポリイミド、 γ 線、電子線、同軸ケーブル、耐熱性

1. はじめに

耐熱性・耐放射線性に優れている樹脂としてポリイミド (PI) が知られているが、従来の PI は押出被覆ができないため電線への適用はワニスまたはテープ巻きによる方法しかなかった。

近年、表 1 に示すような特性を持つ熱可塑性ポリイミド (TPI) が開発されたことにより厚肉の絶縁体形成が可能となり、広い用途に向けた電線の開発が進められている。

我々は TPI を絶縁体および外被に用いた同軸ケーブル (TPI ケーブル) について、1.2 MGy の γ 線を照射し 220°C・6 ヶ月熱劣化 (以下逐次劣化と称する) を行ったケーブルの電気・機械特性について報告した。^{(1),(2)}

本報では、TPI ケーブルについて熱劣化と放射線照射劣化およびそれらの複合劣化を種々の条件で与え、高温と放射線環境における耐久性を評価したので報告する。

2. 試料ケーブル

試料ケーブルは第 1 報⁽¹⁾と同様に図 1 に示すような同軸ケーブル構造である。絶縁体および外被に TPI (三井東圧化学 (株) 製：ポリ [3,3'-(4,4'-ジオキシビフェニル)ジフェニレンピロメリットイミド] のホモポリマー) を、内部導体および外部導体に銀めっき軟銅線を使用した。絶縁厚は試料ケーブルが周辺機器と整合性をとるため、室温付近での特性インピーダンスが 50 Ω となるように設定した。表 1 に TPI の物性値を、表 2 にケーブル構造および室温で測定した初期サンプル (オリジナル) の電気特性を示す。

図1. ケーブル構造

3.劣化条件

TPIケーブルの熱および放射線による劣化は表3に示す方法で行った。熱劣化(劣化1)は恒温槽を用い、窒素ガス雰囲気で行った。放射線劣化は γ 線と電子線照射で行った。 γ 線照射は Co^{60} γ 線による約30℃の空气中照射(劣化2)と高温照射容器⁽⁴⁾を用いた250℃、窒素雰囲気下(劣化3)で行った。電子線照射(劣化4)は密封電子線照射容器⁽⁵⁾を用い、ヘリウムガス中で試料を冷却して行った。しかし、電子線加熱により試料温度は最大100℃程度まで上昇していた。

4.結果

4.1 電気特性

オリジナルおよび劣化3のサンプル(250℃の窒素中で5MGyの γ 線を同時照射劣化させたもの、以下、5 γ -T-agedと略す)について電気特性の比較を行った。

絶縁抵抗と温度の関係を図2に示す。オリジナル、5 γ -T-agedともに絶縁抵抗は高温になるにつれ低下するが、ガラス転移温度(T_g)より高温になると低下傾向が増

表1. TPIの物性⁽¹⁾

項目	TPI
融点(℃)	388
ガラス転移点(℃)	250
密度(g/cm ³)	1.33
比誘電率(at 1kHz)	3.2

表2. ケーブル構造および室温における電気特性

項目	TPIケーブル	
	内部導体	構成
構造	絶縁体	厚さ(mm)
	外部導体	構成
	外被	厚さ(mm)
	外径(mm)	約1.7
電気特性	特性インピーダンス(Ω at 10MHz)	50.4
	絶縁抵抗(M Ω km)	1.2×10^6
	減衰量(dB/km at 10MHz)	124.0
	静電容量(nF/km at 1kHz)	120.5

表3 熱および放射線劣化の条件

劣化条件	放射線	線量率(kGy/h)	雰囲気	温度(℃)	備考
劣化1	—	—	N ₂ 、大気圧	250	熱劣化
劣化2	γ 線	20	Air、大気圧	~30	γ 線、~100MGy
劣化3	γ 線	20	N ₂ 、大気圧	250	熱・ γ 線複合、~100MGy
劣化4	電子線	2×10^4 (5.6 kGy/s)	He、大気圧	~100	電子線、~95MGy

している。これは逐次劣化の試料も同一傾向であった⁽¹⁾。

次に減衰量と温度の関係を図3に示す。オリジナル、5 γ -T-agedともに250℃付近までの温度上昇では著しい減衰量の増加は観測されず、逐次劣化の試料と同一傾向であった⁽¹⁾。

劣化2、3および4の試料についての23℃における交流絶縁破壊電圧(BDV)を表4に示す。表4より、劣化後でもBDVの低下は比較的少ないと言える。

4.2 機械特性

劣化1および劣化3のサンプルについて、250℃における引張強さの測定を行った。引張強さと熱劣化時間

図2. 絶縁抵抗と温度の関係

図3. 減衰量と温度の関係

表4. 劣化後の絶縁破壊特性

サンプル	オリジナル	劣化1 (熱)	劣化2 (γ 線)	劣化3 (γ 線)				劣化4 (電子線)	
照射量(MGy)	0	0 (250×500hr)	100	1	3	5	10	60	95
BDV(kVrms)	32.9	26.2	25.7	23.1	20.4	23.6	21.8	27.2	23.6

※BDV: 試料1.5m(有効長1.3m)の両端に電界緩和層を設け、20℃の大気中で、昇圧速度0.5kV/sで測定。

の関係を図4に示す。劣化1のサンプルは、熱劣化時間が長くなるにつれ強度が徐々に低下する傾向がみられた。一方、劣化3のサンプルについては熱劣化時間が50h以上では著しく低下していることがわかる。なお、劣化3の10MGy照射したサンプルについては劣化の度合いが大きく、測定不可能であった。劣化2および劣化4については、図5に示すように、試験終了後においてもオリジナルと同等レベルの引張強さを有していた。

また、各劣化条件のサンプルについて可とう性の評価は、室温においてサンプルの自己径に10回巻き付けてクラック発生の有無を目視で観察する自己径巻き付け試験(U1規格758 FLEXIBILITY TEST準拠)で行った。その結果を表5に示す。劣化1、劣化2、劣化4ともにサンプルのクラック発生(外被、絶縁体とも)はみられなかったが、劣化3の場合のみ、10MGy照射したサンプルにクラックが発生(外被のみ。絶縁体はクラック発生無し)したことから、熱と γ 線の相乗効果により、劣化を促進していることがわかる。ただし、絶縁体にクラック発生は見られなかったため、電気特性(BDV)に対する影響はなかった。

図4. TPIケーブルの熱劣化(劣化1)と熱と γ 線同時照射(劣化3)した時の引張強さ(250℃)と劣化時間の関係

図5. TPIケーブルの γ 線照射(劣化2)と電子線照射(劣化4)した時の引張強さ(23℃)と線量の関係

4.3 DSC測定による熱特性⁽⁶⁾

TPIケーブルへの加熱、 γ 線照射による影響を確認するために示差走査熱量(DSC)分析を行った。DSCはケーブルの外被材料を裁断したものをを用い、10℃/minの昇温速度で測定した。TPIケーブルの加熱による影響(劣化1)についてのDSCスペクトルを図6に示す。TPIのオリジナルは250℃付近にT_gに起因する変曲点、300℃付近に発熱ピーク(T_c)、および、388℃付近に結晶融解による吸熱ピークがそれぞれ観測される。T_cはDSC測定の昇温過程で、結晶化が生じていることを示している。また、結晶融解による吸熱量とT_cの発熱量の差が熱劣化の過程で結晶化が進んでいることを示している。また、熱劣化時間を長くするとT_cは低温側へシフトし、T_cピークは小さくなっている。これは、ガラス転移温度での熱劣化により、結晶化が起こり、熱劣化時に僅かに結晶化した部分が核となり、小さなサイズの結晶がより多く生成されるためと考えられる。

次に、TPIケーブルへの γ 線照射の影響(劣化2)についてのDSCスペクトルを図7に示す。T_cは高線量になるにつれ、高温側へシフトし、そのピークは小さくなり、30MGy以上では消滅する。この場合、照射は約30℃と低温であり、分子運動は不活発なため非晶質部分での架橋や分子鎖の再配列は起きず、また熱分解も生じない。このようなことを考慮すると、図7に示した現象は、放射線で誘起される酸化反応がTPIの非晶部

表5. 自己径巻き付けによるクラックの発生

劣化1	250℃加熱時間(hr)	0(オリジナル)	50	150	250	500	—
	クラック	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	—
劣化2	γ 線照射時間(hr)	60	500	1500	2500	3750	5000
	線量(MGy)	1.2	10	30	50	75	100
	クラック	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
劣化3	250℃加熱時間(hr)	50	150	250	500	—	—
	線量(MGy)	1	3	5	10	—	—
	クラック	0/10	0/10	0/10	10/10	—	—
劣化4	電子線照射時間(hr)	3	4.75	—	—	—	—
	線量(MGy)	60	95	—	—	—	—
	クラック	0/10	0/10	—	—	—	—

※クラックの発生は、クラック発生ターン数/10ターンで示した。

図6. TPIケーブルの熱劣化(劣化1)によるDSC曲線の変化

分で起こり、酸化物が生成（一部切断）したため、DSC測定時の昇温過程で生ずる結晶化が阻害され、起きたものであると考えられる。30MGy以上においてT_cが観測されなくなり、また、融解ピークが消失するのは結晶化の阻害の程度が大きくなったためと考えられる。

TPIケーブルの熱とγ線同時照射の影響（劣化3）についてのDSCスペクトルを図8に示す。また、図8に見られる現象について整理した結果を図9に示す。1MGy以上の線量を同時照射したどのサンプルもオリジナルや劣化1、2のサンプルのDSC曲線とは異なり、T_cの発熱ピークはみられない。γ線による架橋は非晶質部分で起こるが、250℃（ガラス転移温度）においてはTPIの非晶質部分の分子運動が大きいため、非晶質部分の架橋が起こる確率が高いと考えられる。架橋が起こるためDSC測定時の昇温過程での結晶化が阻害され、300℃付近の結晶化ピークがなくなったものと考えられる。しかしながら、同時照射中に結晶化も同時に起こっているため、結晶の融解ピーク（380℃付近）は存在している。照射量が増加すると融解ピークが小さくなっていくことは架橋が進行して、同時照射中での結晶化が抑制され、結晶サイズが小さくなるためと考えられる。また、T_xの吸熱はγ線と熱により一部結晶が破壊されたものと考えられる。加熱・γ線同時照射の時間が増すにつれ、T_gにおける変曲点がなくなっている。これは、非晶質部分での架橋と分子鎖の再配列が影響しているためと思われる。

図7. TPIケーブルを室温・大気中γ線照射（劣化2）した時のDSCスペクトル

図8. TPIケーブルの熱（250℃）とγ線同時照射（劣化3）によるDSCスペクトル

TPIケーブルの電子線照射の影響^{(7),(8)}（劣化4）について測定を行った結果を図10に示す。60、95MGyともにDSC曲線においてT_gが上昇し、またT_cの発熱ピーク、融解ピークがみられなかった。これは、TPI架橋による変化を示している。

4.4 X線回折による結晶化度測定

オリジナルおよび劣化1、2、3、4におけるX線回折像を図11に示す。オリジナルおよび室温でγ線を100MGy照射したもの（100MGy・RT）（劣化2）および電子線を95MGy照射したもの（95MGy・電子線）（劣化4）は劣化試験において全く結晶化が認められない。250℃の窒素中で500時間加熱したもの（250℃・500h）（劣化1）は僅かに結晶化が起きていた。これに対し、250℃の窒素中で20kGy/hの線量率のγ線を500時間同時照射したもの（10MGy・250℃）（劣化3）は、結晶による反射ピークが鮮明に観察された。また、図12に250℃の窒素中で20

図9. 劣化3におけるTPIの変化

図10. TPIケーブルの電子線照射（劣化4）によるDSCスペクトル

図11. TPIケーブルの各劣化条件によるX線回折像の変化

kGy/hの線量率の γ 線を同時照射(劣化3)による線量(時間)依存性を示す。線量が1MGy(50時間)~10MGy(500時間)まで何れのサンプルにおいても結晶化度は約16%であった。

図11のX線回折図形における劣化3の結晶ピークにミラー指数⁽⁹⁾を示した。

ここで、図11に示される250℃窒素中で20kGy/hの線量率の γ 線を500時間同時照射したもの(劣化3)とN₂中250℃で500h加熱したもの(劣化1)の間の劣化試験中における結晶化度に大きな差がある原因としては、 γ 線照射により熱分解が加速され、低分子量化した成分が結晶化を起こしているものと考えられる。ただし、劣化1においても若干の熱分解が起きており、そのために図11で僅かな結晶化が現れているものと思われる。また、図12に示される250℃窒素中で20kGy/hの線量率の γ 線を照射したもの(劣化3)に、線量(時間)依存性が認められない原因としては、 γ 線照射量の低い段階(試験開始後50時間以内)で熱分解による結晶化が生ずるものの、放射線の線量を増大すると架橋密度が上がり、結晶化に寄与する成分がほとんど消失すると考えられる。

5. まとめ

- 1) TPIを用いた同軸ケーブルは、窒素中・250℃熱劣化(劣化1)において、大きな電気特性、機械特性の低下はみられず、優れた耐放射線性を有することが確認できた。
- 2) 室温における大気中・100MGyの γ 線照射(劣化2)、およびヘリウム中95MGyの電子線照射(劣化4)に対しても大きな電気特性、機械特性の低下は見られず、優れた耐放射線性を有することが確認できた。

図12. TPIケーブルの熱(250℃)と γ 線同時照射(劣化3)によるX線回折像の変化

- 3) 窒素中・250℃(ガラス転移点)での加熱下で γ 線を同時照射した場合(劣化3)、大きな電気特性の変化はみられなかった。機械特性は照射量が増大するに従い、著しい低下がみられた。この機械特性の低下は、TPIの熱劣化が γ 線により加速されたためと考えられる。
 - 4) 加熱下における γ 線同時照射においては、照射時における結晶化が促進されることが判明した。これは γ 線照射により窒素中における熱分解が加速され、熱分解物が結晶化するためと推定される。
- (平成7年5月1日受付、同7年7月28日再受付)

参考文献

- (1) 三井、塩野 他, "熱可塑性ポリイミドを用いた高温用耐放射線同軸ケーブルの電気および機械特性"; 電学論A, 115巻4号, 338~343(1995).
- (2) H.Mitsui, T.Shiono et al, "Electrical properties of Thermoplastic Polyimide Insulated Coaxial Cable for Use at High Temperature and Under Radioactive Condition", International Wire & Cable Symposium Proceedings P700(1994).
- (3) 江崎, "熱可塑性ポリイミド「AURUM」1", バルカレビュー, 37(7), 1~6(1993).
- (4) 八木敏明、森田洋右、瀬口忠男, "核融合炉(ITER)用遠隔保守機器・部品照射試験装置の設計と製作", JAERI-Tech, 95-015(1995).
- (5) 金沢孝夫、春山保幸、四本圭一, "電子線照射容器の製作とその特性", JAERI-M, 92-062(1992).
- (6) T.H.Hou et al, "Characterization of Thermoplastic Polyimide New TPI", SAMPE Quarterly, 33~46(1991).
- (7) 平出 他, "全芳香族ポリイミドの電子線照射効果", 電気学会絶縁材料研究会資EIM-88-132(1988).
- (8) T.Hirade et al, "Radiation effect of aromatic thermoplastic polyimide (NEW-TPI)" Polymer, 32, 14(1991).
- (9) K.Okuyama et al, "X-ray Structure Analysis of Thermoplastic Polyimide", Macromolecules, P7261(1992).

瀬口 忠男 (正員) 1941年10月20日生。1966年北海道大学大学院工学研究科修士課程修了。同年、日本原子力研究所入所。現在、同所高崎研究所材料開発部次長兼極限材料研究室長。工学博士。主として、有機材料の耐放射線評価と耐放射線材料の研究・開発に従事。高分子学会、原子力学会会員。

八木 敏明

(非会員) 1950年4月19日生。1973年群馬大学工業短期大学工業化学科卒業。1969年日本原子力研究所入所。現在、同所高崎研究所材料開発部主査。主として、原子炉用電線の寿命評価の技術開発に従事。1991年科学技術庁創意工夫賞受賞。高分子学会、放射線化学会会員。

三井 久安

(正員) 1942年9月7日生。1965年名古屋工業大学工業化学科卒業。同年(株)東芝入社。現在、同社重電技術研究所主幹。主として、絶縁システムの研究・開発に従事。工学博士。IEEE S.M.技術士。1973年日本電気工業会発達賞、1987年日本非破壊検査協会奨励賞受賞。

増本 博

(非会員) 1966年1月22日生。1991年名古屋工業大学大学院工学研究科電気情報工学専攻修了。同年(株)東芝入社。現在、同社核融合開発部技術主任。主として、核融合炉構造、遠隔機器開発に従事。

塩野 武男

(会員) 1950年7月19日生。1979年東京大学大学院博士課程修了。工学博士。同年昭和電線電纜(株)入社。現在、情報通信研究部材料研究室室長。主として、光・通信ケーブル用材料の研究・開発に従事。高分子学会、応用物理学会会員。

牛木 雅隆

(非会員) 1954年7月10日生。1977年電気通信大学電気通信学部通信工学科卒業。同年昭和電線電纜(株)入社。現在、光・通信技術部通信技術第2課課長。主として、通信ケーブル及び移動体通信システムの研究・開発に従事。

中村 宏

(非会員) 1960年3月1日生。1983年静岡大学工学部工業化学科卒業。同年昭和電線電纜(株)入社。現在、情報通信研究部材料研究室勤務。主として、光・通信ケーブル用材料の研究・開発に従事。電子情報通信学会会員。

小野 真一

(非会員) 1964年10月14日生。1991年室蘭工業大学大学院工学研究科電気工学専攻修了。1992年昭和電線電纜(株)入社。現在、光・通信技術部通信技術第2課勤務。主として、信号伝送用ケーブルの研究・開発に従事。

張 東成

(非会員) 1964年1月6日生。1993年埼玉大学大学院理工学研究科化学専攻修了。同年昭和電線電纜(株)入社。現在、情報通信研究部材料研究室勤務。主として、光・通信ケーブル用材料の研究開発に従事。