エポキシ樹脂の電気的特性におよぼす γ 線照射の影響*

池 尻 忠 夫**

The Effects of γ -Ray Radiation on the Electric Properties of Epoxy Resin

by

Tadao IKEJIRI

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui)

The radiation damage to materials insulating electric current presents serious problems affecting the delicate functions of such electric apparatuses and measuring instruments as are constantly exposed to electronic radiation. One of the problems concerns epoxy resin which is appropriate material of wide application for manufacture of electric apparatuses by reason of its insulating capacity. Studies have been made, accordingly, of the effect of γ -ray radiation on epoxy resin with this excellent property. Our experimental studies will best be stated in three respects, first regarding the insulation, secondly regarding the test material, and thirdly regarding the radiation. Regarding electric insulation, the resistance against electric insulation, the strength against dielectric breakdown and the resistance against arc were respectively examined. Regarding the test material three kinds of epoxy resins were used, that of the bisphenol type, that of the novolac type and that of the cycloaliphatic type. Regarding radiation the dose of γ was prescribed between $10^6 \sim 10^9$.

The results obtained from the experiment are briefly as follows.

- (1) With increase of γ -ray radiation in dose there is general decrease in insulation resistance. It is observed, however, at the same time that the maximum value of γ -ray radiation so far produced has been about $4 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$, and it is found also that there can sometimes be restoration of insulation resistance by virtue of its temperature dependence.
- (2) The strength in voltage against dielectric breakdown decrease slowly with increase of γ -ray radiation in dose.
- (3) Regarding the amount of γ -ray radiation that can have an effect on arc resistance of epoxy resin, as far as such an effect is observable, its arc resistance begins to drop at exposure to radiation of ca. $10^8 \gamma$ and over, though there can sometimes be epoxy resin that is intact in arc resistance despite exposure to radiation even of ca. $10^9 \gamma$.
- (4) When aromatic amine and acid anhydride are used as curing agents for epoxy resin there is but little effect γ -ray radiation to be observed on its arc resistance.
- (5) The amount of curing agents consumed by epoxy resin when it shows its maximum arc resistance in value, and their amount when epoxy resin shows its minimum in value, both under the influence of γ -ray radiation to which the material is respectively exposed, vary from the amount respectively when the material shows its maximum arc resistance in value, and that when it shows its minimum in value accordingly, both free from such influence. This is attributed to the relative variation in the corresponding quantity of epoxy resin itself owing to the molecular split and cross-linking.

(Received Apr. 10, 1970)

1 緒 言

最近における原子力工業の発展には目ざましいものがあり、原子炉を初めとする各種の線源を利用した研究も多方面にわたっている。このような場合、そこに使用される電気装置あるいは測定器はしばしば強力な放射線場下にさらされることがあり、特に大量照射を受けるようなときには、それらの構成絶縁材料の性質

が変化し、ひいては電気装置あるいは測定器全体としても所期の機能を発揮できるかどうか疑問である。したがってそれらの信頼性のうえからも電気絶縁材料に対する放射線損傷の現象は工学的問題として技術者にとって切迫したものである。さてエポキシ樹脂注型品はそのすぐれた性質のため電気機器への応用が数多く試みられている。そしてまた原子炉電気装置などの構成材料としての可能性も大いにあるものと推察される。そこで筆者はエポキシ樹脂におよぼす放射線の影響を

* 原稿受理 昭和45年4月10日

** 正 会 員 福井大学工学部 福井市文京

調べたが、特に電氣的性質の変化を研究するために電気絶縁抵抗、絶縁破壊電圧などを測定した。さらにそれらの性質の変化について考察し、放射線被曝下に使用されるエポキシ樹脂選択上の指針を示すことを試みた。

2 実験方法

2・1 実験試料

エポキシ樹脂としてはビスフェノールA形、ノボラック形、環状脂肪族形などのものを使用した¹⁾が、その他ビスフェノールA形で放射線に鋭敏な $\geq C-O-$ 結合を $\geq C-N<$ 結合におきかえ、また同様に放射線に鋭敏な第4級C原子をなくした形のエポキシ樹脂やテトラエポキサイド樹脂などをも用いた (Table I)。また硬化剤としてはアミン系ならびに酸無水物系¹⁾のものを用い、それらを樹脂100部に対し種々の割合に配合した。硬化剤の種類ならびにその基本配合を Table II に示す。なお硬化剤の配合量は一般にはアミン系の場合はエポキシ基1個に対しアミンの活性水素1個、

Table I. Epoxy resins used in the experiment.

Classification of resin	Resin
Bisphenol A type resin	Epikote 828 Araldite F
Improvement type resin of bisphenol A type one	Araldite $\times$ 33/1189* Araldite $\times$ 33/1020**
Dimer acid base type resin	Epikote 871
Epoxy novolac type resin	Epikote 154 Ciba EPN 1138
Cycloaliphatic type resin	Epikote 190
Tetra epoxide resin	Epikote 1031

* The methyl groups were replaced respectively with H atoms

** The $\geq C-O<$ bond was replaced by a $\geq C-N<$ bond and simultaneously no quaternary C atom was present

Table II. Various Curing agent and their quantities.

Curing agent	Quantities (phr)	Curing Condition
Diethylene triamine (DTA)	8	20°C, 2 hr+115°C, 30 min
P, p'-diamino diphenyl methane (DAM)	27	100°C, 1 hr+150°C, 2 hr
HT 907*	110	100°C, 2 hr+180°C, 2 hr
BF ₃ -400**	1~5	120°C, 1 hr
Dodecenyl succinic anhydride (DDSA)	130	100°C, 6 hr
Hexahydrophthalic anhydride (HHPA)	80	80°C, 2 hr+150°C, 4 hr
Methyl nadic anhydride (MNA)	89	80°C, 2 hr+150°C, 4 hr +260°C, 2 hr

* A mixture of certain anhydrides

** Catalyst

また酸無水物系の場合はエポキシ基1個に対し0.9当量の割合である。酸無水物系の場合はさらに促進剤を併用した。さらに樹脂-硬化剤系には副資材として稀釈剤などを混和ねり合わせ、約45×45×3 mm の金形に注入し、減圧 (5 mmHg) 脱泡う後加熱により硬化させ板状試料を作製した。

2・2 照射方法

放射線照射は日本原子力研究所設備の16000Cの⁶⁰Co γ 線照射装置によって行なった。照射量はレントゲン (r) 単位で表わし、別個に測定した線量率 6.75×10^5 r/hr に照射時間を乗じたものである。すなわち照射量 10^7 r は照射時間約15 hr に相当している。なお実験照射量は 10^6 , 5×10^6 , 10^7 , 5×10^7 , 10^8 , 3×10^8 , 7×10^8 , 10^9 r の8点である。また放射線照射は室温、空气中で行なった。

2・3 測定方法

絶縁抵抗の測定においては試料 (厚さ約3 mm) の片面に保護環として外径22 mm, 内径16 mm の環状に、また主電極としてその中心に直径10 mmの円形状に銀ペーストを塗付した。裏面は直径23 mmの円形状に銀ペーストを塗付し対電極とした。そして主電極と対電極を接続し、保護環との間に直流電圧を印加して、表面抵抗率を測定した。表面抵抗率の測定は超絶縁抵抗計 (東亜電波製 SM-10形) により測定電圧1000 Vのもとで行なった。測定は主として室温 (20~25°C) において行ない、温度特性測定のため必要に応じて高温においても測定したが、この場合の測定温度は20~180°Cの範囲である。

また絶縁破壊電圧は直流電圧、交流電圧 (60 Hz), および種々の立上り時間をもったパルス電圧をそれぞれ印加の場合について、室温ないし160°Cの範囲で測定した。ここで種々の立上り時間をもったパルス電圧は一定電圧源から抵抗を通して充電されるコンデンサーの端子電圧からえた。高電圧の一定電圧源は試料の破壊電圧の1.5~2.0倍程度の電圧に選んだが、抵抗とコンデンサーの容量をかえることで電圧の立上り時間は1 sec から 10^{-5} sec まで変えることができる。なお絶縁破壊試験は最も薄いところの厚さが0.2~1.0 mmの試料 (Fig. 1) に変圧器油中で電圧を印加して行なった。さら

Fig. 1. Sample and electrodes.

*1 種々の立上り時間をもつパルス電圧の場合は、厚さ0.2~1.0 mm の Fig. 1 のような試料のほか、厚さ数 μ ~数百 μ の試料を用い測定した。なおこの場合には銅板を紙やすりてみがき、硝酸で化学的に処理し、アルコール洗浄した後、その上にエポキシ樹脂の薄膜を作製したが、銅板はそのまま下部電極とした。また上部電極としては銀を真空蒸着したものを使用した。

に耐アーク性の測定は、ほぼASTM D495-61 標準試験法に準じて行なった。なおアーク抵抗の測定においては、電極の先端を常に清浄に保つため、測定ごとに掃除し、溶着異物を各電極の先端より取り除くようにした。

なおいずれの特性の測定においても試料は測定前に表面をベンゼンでふき、中性洗剤で洗浄し、さらに水道水と蒸留水で洗浄したのち乾布で水分をふきとったものを実験に供した。

3 実験結果とその考察

3.1 絶縁抵抗

γ 線照射によってエポキシ樹脂に生ずる非可逆的な内部構造の変化は照射後における電気絶縁抵抗の半永久的変化をもたらす。そして一般には γ 線照射により絶縁抵抗は非照射時に比し4桁ないし5桁も低下するが、樹脂の組成、照射条件、試料形状などの影響を強く受け複雑であり、一概にその耐放射線性を評価することは困難である。

いまエポキシ樹脂において荷電担体密度を n 、その移動度を μ 、電荷量を e とすると、印加電界 E のもとでの漏れ電流の密度 i は次式で示される。

$$\left. \begin{aligned} i &= en\mu E \\ \text{導電率 } \sigma &= i/E = en\mu \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

したがって被照射エポキシ樹脂の絶縁抵抗も窮極的には n および μ の変化に帰せられることが知られる。一般に放射線エネルギーの大部分は結果において、原子、分子の電離および化学的励起についてやされ、さらにこれらの二次的効果によって化学構造が変化する。このような物理作用に対し、被照射エポキシ樹脂の電気伝導の変化にはだいたい次の効果が対応すると考えられる。

(1) 直接的効果：陽イオン、陰イオン、電子の生成、再結合など——主として n の増減。

(2) 間接的効果：イオン化分子、励起分子の分解ラジカル生成、架橋、崩壊など——解離イオンの生成、荷電担体のトラップなどによる n の変化および荷電担体の移動に対する電位障壁などの変化による μ の変化。

以上の効果が照射後でもある程度安定に存在するならば、いずれも照射後の樹脂の絶縁抵抗に充分影響を与える因子と考えられるわけである。

3.1.1 照射量との関係 代表的な二、三のエポキシ樹脂について絶縁抵抗と γ 線照射量との関係を示すとFig. 2 のようになる。同図は照射後約7日前後経過した試料を直流印加電圧1000 Vにおいて室温にて測定した結果である。図よりみられるように γ 線照射により絶縁抵抗は低下するようになるが、 $4 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ 程度の照射量において極大値の生ずるのが知られる。なお 10^9 γ 線照射時においてはかなり低下し非照射時の $7 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ 程度にまで低下することが認められる。このように絶縁抵抗が低下するのは γ 線照

射によって試料中に一様にイオン化が起こり、荷電担体を生じ、これらがその低下に寄与するためと考えられる。また絶縁抵抗に極大値の生ずるのは明確ではないが、酸化作用と放射線架橋に伴うイオンなどの荷電担体の移動度の減少および架橋度の飽和現象として定性的に説明されうるものと考えられる。なおエポコート 828/HHPA : 80 phr/Al(OH)₃ : 60 phr 系では極大値は現われず、絶縁抵抗は照射量の増大につれ比較的ゆるやかに低下している。これは充てん剤 Al(OH)₃

Fig. 2. Effect of radiation dose on the insulation resistance.

配合系では $5 \times 10^6 \text{r}$ 程度以下での比較的低線量で酸化作用と放射線架橋に伴う荷電担体の移動度の減少が起るようになり、すなわち、比較的低線量で絶縁抵抗は大きくなり、しかもこの場合の極大値と極小値が明らかに認められないようになるためと推察される。

3・1・2 温度依存性 試料としては環状脂肪族エポキシ樹脂などを用い、その絶縁抵抗の変化を $40 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲内で測定した。Fig. 3はその結果を示す。図より知られるように絶縁抵抗は顕著ではないがわずかに回復現象らしいものが認められることがある。なお活性化エネルギーは低照射量の場合は非照射の場合とほとんど変化しないが、 10^9r 程度の比較的高照射量となるとやや変化するようになる。すなわち 10^8r 照射の場合では環状脂肪族エポキシ樹脂 エピコート190のとき、約 110°C 以下の温度で 0.86 eV 程度、約 115°C 以上で 0.81 eV 程度であり、 10^9r 照射の場合では約 105°C 以下の温度で 0.56 eV 程度、約 135°C 以上で 0.60 eV 程度であった。しかしながらエポキシ樹脂は樹脂そのもののほか、硬化剤、副資材などの種類により若干絶縁抵抗—照射量特性は変化し、したがって活性化エネルギーも相違する。なお前記の絶縁抵抗の回復現象については、Fig. 3で第一回の温度上昇において絶縁抵抗はかなり小となるが、照射によって生じた荷電担体が樹脂中にトラップされていて、それが温度の上昇とともにトラップから放たれてできたためと考えられ、絶縁抵抗がわずかながらでも回復するのは試料の熱変

Fig. 3. Temperature dependence of insulation resistance.

*2 放射線照射試料で一度熱変形温度以上に温度をあげた試料を徐々に冷却し、また再び温度をあげてみると絶縁抵抗—温度特性は低照射量時の特性に近くなり絶縁抵抗は大きくなる。この現象をさすものとする。

形温度以上の昇温によりトラップされていたすべての荷電担体が放たれなくなったため生じたものと推察され、これらの関係から説明されるものと思われる。なおこの場合の非照射の試料には回復現象はみられ難い。(Fig. 3では非照射試料の特性は省いてある)また γ 線照射による試料の吸湿性変化による吸湿の影響も考えられるが、実験の結果では実験誤差の範囲内で吸湿性に差異は認められず、このような原因によるものではないと推察される。

3・2 絶縁破壊特性

絶縁抵抗と同様エポキシ樹脂にとって絶縁破壊特性も最も重要な問題の一つで、放射線の照射がそれに及ぼす影響を明らかにし、かつまたそれらの特性変化の機構を解明する手がかりを求めるため、直流電圧、交流電圧、種々の立上り時間をもったパルス電圧をそれぞれ印加して室温における絶縁破壊強度を測定した。Fig. 4はそれらの結果を示したものである。まず直流破壊の場合、破壊値は照射量の増加につれて単調に減少する傾向を示している。交流破壊では破壊の強度はほかの場合に比較して最も低く、線量増加に伴う破壊の特性変化そのものは直流破壊の場合と全く同様である。また種々の立上り時間をもったパルス電圧の場合も等しく照射量の増加につれて破壊値はゆるやかに減少する傾向が認められる。以上より印加電圧波形の相違による照射効果への本質的な変化はないことが推察される。なおこのような放射線照射による破壊電界強度の低下は前述のように照射による分子の励起電離が起り、直接的には電離によってできた荷電担体密度の変化をもたらし、また間接的にはイオン化分子励起分子の分解ラジカルの生成などを生じこれらの効果が照射後でもある程度安定に存在するためと考えられる。また交流破壊値および直流破壊値がある立上り時間をもったパルス電圧でのそれに比べてかなり低いのは二次効果によるものと考えられる。ただしボイド放電などの影響ではないことは確かでおそらく次のような不純物の効果、極性反転効果、電圧持続時間の効果

Fig. 4. Change of dielectric breakdown strength to γ -ray irradiation.

*3 熱変形温度は放射線照射により一般に低下する

などによるものと思われる。すなわち微量不純物の存在は、パルス電圧の場合は常温ではほとんど問題にならないと思われるが、交流また直流電圧では不純物付近での局部電界の集中効果が影響すると考えられる。極性反転効果（交流）は部分的な空間電荷が生じ、これが極性反転時に電界を強める作用をするためと考えられる。

一方種々の立上り時間をもったパルス電圧印加の場合について破壊電界強度の試料の厚さ依存性および電圧立上り時間依存性を求めると Fig. 5 のようになる。ここで試料の厚さ依存性の測定の場合では電圧立上り時間は 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} sec の5種を選び、また電圧立上り時間依存性の測定の場合では試料の厚さは 35μ 一定のときのみについて行なった。図より知られるように試料の厚み依存性は電圧立上り時間が 10^{-4} sec 程度までは認められないが 10^{-3} sec 程度となると観察されるようになる。また電圧立上り時間依存性が存在することも認められる。さらに直流電圧および種々の立上り時間をもったパルス電圧を用いて破壊電界強度の温度依存性を求めてみた。その結果は Fig. 6 に示すようである。これから高温になるにしたがい破壊電界強度は低下するが、電圧立上り時間の異なる程、低下の始まる温度は低温領域へ移行し、低下の程度も大となり、電圧立上り時間の効果が顕著に現われることが知られる。

したがって以上より破壊の機構としては大部分熱破壊によって説明できるものと推察される。

3.3 耐アーク性

3.3.1 照射量との関係 各種のエポキシ樹脂に $10^6 \sim 10^9$ r 照射したものについて照射量による耐アーク性の変化を求めると Fig. 7 のようになる。(アーク抵

Fig. 5. The effect of specimen thickness and voltage rise time on the dielectric breakdown strength of irradiated epoxy resin.

Fig. 6. Temperature dependence of dielectric breakdown strength.

Fig. 7. Effect of radiation dose on the arc resistance.

抗は5～10回の測定値の最大値、最小値ならびに平均値をもって示した)これからわかるようにビスフェノールA形樹脂(エポコート828, アラルダイトF), ダイマー酸ベース樹脂(エポコート871)などの場合以外は各試料とも類似した傾向を示しており、 10^8 r 程度まではほとんど変化していない。むしろ 10^8 r 程度での照射では増加するような傾向もみられる。しかしビスフェノールA形およびダイマー酸ベースの樹脂の場合では 10^9 r 程度の照射では大きく低下するようになり耐放射線性が低減することが知られる。なおビスフェノールA形の樹脂の場合でも $\geq C-O-$ 結合を $\geq C-N<$ 結合におきかえ、かつ第4級C原子をなくした形の樹脂およびベンゼン環やエポキシ基を増すと同時に第4級C原子をなくしたもの(エポキシノブラック形)などではアーク抵抗の低下は小となっている。これは $\geq C-O-$ 結合および第4級C原子が放射線に鋭敏なためと考えられる。また環状脂肪族形(長ポットライフ, 低粘度, 強い構造などの利点がある)の場合では一般に良好な特性を示すようである。なおダイマー酸ベース樹脂のように酸を含む場合はそのC-O結合のため耐放射線の低下は顕著になるものと考えられる。以上

から一般にエポキシ樹脂の耐アーク性に及ぼす照射量の影響は $10^9\gamma$ 程度までも安定なものもあるが低下の影響が現われるものでは $10^9\gamma$ を過ぎると生ずる。

3・3・2 硬化剤の種類と配合量の影響 ビスフェノールA形樹脂をアミン系ならびに酸無水物硬化剤で硬化させた試料についてアーク抵抗の変化を求めるとFig. 8のようになる。それからわかるように DTA, $\text{BF}_3\cdot 400$ 硬化物以外は各試料とも類似した傾向を示しており $10^9\gamma$ までの範囲ではアーク抵抗はほとんど変化していない。しかし DTA および $\text{BF}_3\cdot 400$ 硬化物の場合では $10^9\gamma$ をすぎ $10^9\gamma$ 程度の照射では大きく低下するようになる。DAM 硬化物のように芳香族核を有するもの場合は脂肪族アミンの場合より耐放射線性はすぐれている。これは芳香族核がエネルギーを吸収するためと考えられる。^{*4} HHPA, MNA などの酸無水物と DAM のような芳香族アミンの場合の耐放射線性の差ははっきりと認め難いが、とりわけ前者の場合は個々の構造がかなり異なるので一概に断定できないようである。すなわち CH_3 の長鎖を有する DDSA 硬化物の耐アーク性の低下は $10^9\gamma$ の場合やや大きいように考えられ、MNA, HHPA 硬化物などの場合 $10^9\gamma$ までも安定であるのに、この場合では $10^9\gamma$ ではやや不安定となっている。このように差があることは図中に示された熱変形温度から知られるが、一般に熱変形温度の高いものが安定のようである。なおたとえばビスフェノールA形樹脂の場合で硬化剤配合量が基本配合近傍において耐アーク性は最小値または最大値を生ずるが、 $10^9\gamma$ 照射において DTA 硬化物では最小値が14 phr 配合時にみられ、非照射時の8 phr の場合と比較して高配合量方向に移動する。また DAM 硬化物の場合最大値が35 phr 配合量時にみられ非照射時の28 phr 時に比較して同様に高配合量方向に移動する(Fig. 9)。これは照射によって分子の切断(崩壊)が起こり、従ってエポキシ当量が相対的に変化したものと考えられる。逆に最大値または最小値が $10^8\gamma$ 程度ではやや低配

Fig. 8. Change of arc resistance to γ -ray irradiation.

*4 芳香族化合物が放射線に対して安定なのは芳香族の環式系に π 軌道にある電子が存在するため励起またはイオン化した芳香族分子の解離が π 電子のために減少し分子の分解を起こさない別の形式でエネルギーが散逸するようになる。

Error bars were placed on one curve only to prevent overcrowding

Fig. 9. Change of arc resistance to the quantities of curing agent.

合量方向に移動しているが、これは分子の架橋が起り、同様にエポキシ当量が相対的に変化したものと思われる。なおFig. 8において $10^8\gamma$ 近傍においてアーク抵抗が増大するのはこのような理由に起因するものと推察される。

4 結 言

各種のエポキシ樹脂を数種のアミン系ならびに酸無水物系硬化剤で硬化させた試料を γ 線照射し種々の電気的特性の変化を求めたが、その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) γ 線照射量の増大につれ絶縁抵抗は一般には低下するが、 $4 \times 10^8 \sim 5 \times 10^7 \gamma$ 程度で極大値の生ずるのが知られる。これは酸化作用と放射線架橋に伴うイオンなどの荷電相体の移動度の減少および架橋度の飽和現象によると考えられる。また絶縁抵抗の温度特性には回復現象がみられることがある。
- (2) 絶縁破壊強度は照射量の増加につれゆるやかに減少する傾向を示す。
- (3) 耐アーク性に及ぼす照射量の影響では $10^9\gamma$ 程度までも安定なものもあるが、照射の影響が現われるものでは約 $10^8\gamma$ をすぎると低下するようになる。
- (4) 芳香族アミンおよび酸無水物硬化物では耐アーク性に及ぼす照射の影響には大差はない。
- (5) γ 線照射によりアーク抵抗の最大値または最小値時の硬化剤配合量が非照射時のそれより変動する。これは分子の切断または架橋によりエポキシ当量が相対的に変化したためと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Pluym, G., and M. V. Voorde, CERN Report ISR-MAG 67-3, p. 12 (1967).
- 2) 堀内達也, 押尾鈴太郎, 電気四学会連合大会講演論文集, 538 (1963).
- 3) Colchman, E. L., Mod. Plast., **23**, 180 (1957).
- 4) Spinks, J. W. T., and R. J. Woods, (阿部俊彦, 他共訳), “放射線化学入門”, p. 317 (1965) 産業図書社