

# 高分子絶縁材料の電気的特性に及ぼす 電子線照射効果に関する研究

信 山 克 義

## 要 旨

近年の電気電子および情報通信産業の発展に伴い、家庭用電気機器や情報端末機器が広く普及し、現在の一般家庭における電気需要が年々増加し、さらに今後もますます伸びていくものと考えられる。安定した電力供給を維持するためには、省エネルギーの推進と併せて原子力発電や核融合発電などの導入を積極的に進めることが必要となっている。高分子絶縁材料は、このような放射線施設の特殊環境下において、電気電子機器の絶縁部品や絶縁ケーブルとして利用されており、また最近では宇宙航空分野や医療分野などへの応用も考えられている。従って、高分子絶縁材料が放射線環境下で使用される機会は益々増加するものと推測される。しかし、このような分野では高エネルギーの放射線環境であることに加えて、高温、極低温、高真空など極めて厳しい環境であるため、これらの施設の安全性を確保し、保守管理を円滑に進めるには、より過酷な条件を満足する信頼性の高い材料を用いる必要がある。

現在、放射線環境下で使用されている高分子絶縁材料は、添加剤の混入や熱架橋によって耐放射線性を強化しているため、その生産工程が非常に複雑化している。しかし、近年、耐放射線の良好な高分子絶縁材料として芳香族系スーパーエンジニアリングプラスチックが注目されている。その中でも、新高分子材料のポリエーテルエーテルケトン(PEEK)は、耐放射線性および耐熱性に優れていると言われ、従来型の高分子絶縁材料に比較してより優れた耐放射線性、生産工程の簡素化およびコスト削減が期待でき、将来の電気絶縁材料として有望視されている。しかし、PEEKの放射線照射による化学反応過程や電気的特性への効果について系統的に調べた報告はない。

本論文では、放射線を照射した PEEK の電気絶縁特性を調べるために、短時間に高線量の放射線を照射することができ、かつγ線と同様の効果が得られる高線量の電子線を PEEK に照射し、電子線照射前後の構造変化と電気伝導特性および誘電特性との関係を明らかにし、PEEK の実用性と応用範囲を明確にするとともに、より工学上の進歩に貢献することを目的とした。本論文は全 6 章からなっている。

第 1 章を緒論とし、ここでは本研究の目的について述べるとともに、放射線環境下における高分子絶縁材料の研究経過について概説し、さらに本研究の内容について述べた。

第 2 章では、高分子材料の内部構造変化の新しい評価法として最近注目されている陽電子消滅法を用いて、電子線を照射した PEEK の自由体積の評価を行った。陽電子の長寿命成分の温度依存性を測定した結果、長寿命成分は PEEK のガラス転移温度である 143°C 付近から急激に増加し、その温度は電子線照射によって高温側へ移行することが明らかになった。陽電子の長寿命成分から自由体積の大きさを評価した結果、ガラス転移温度以下では照射線量による自由体積の変化はほとんど

---

学位と学位記番号：博士（工学），博第 2 号

授与年月日：平成 12 年 3 月 18 日

授与時の所属：八戸工業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士後期課程

見られないが、ガラス転移温度以上になると、電子線照射によって自由体積の増加が抑制されることを明らかにした。

第3章では、PEEKの伝導電流特性に及ぼす電子線照射効果を検討した。伝導電流の時間依存性を測定した結果、試料温度がガラス転移温度以上になるとイオン伝導が起こることを明らかにした。伝導電流の温度依存性が測定した結果、伝導電流が急激に増加し始める温度が、照射線量が多くなるにつれて高温側へ移行することを示した。また、照射試料の場合205°Cから215°Cの高温領域において伝導電流のピークが現れることを明らかにし、さらに電子線照射によってイオンの数が増加することを示した。伝導電流の電界依存性を測定した結果から、イオンのホッピング距離の評価を行い、電子線照射によってホッピング伝導が起こりにくくなることを明らかにした。

第4章では、PEEKの熱刺激電流(TSC)特性に及ぼす電子線照射効果の検討を行った。高温領域で自発電流を確認したが、電子線照射によって自発電流の増加を抑制できることを明らかにした。バイアス温度を変化させてTSCを測定した結果、TSCのピーク温度が照射線量の増加とともに高温側へ移行することを示した。また、TSCのピーク面積はバイアス温度が140°Cの場合照射線量が多いほど徐々に小さくなるが、バイアス温度が180°Cの場合になると未照射よりも50 MGy照射試料の方が大きくなり、照射線量が50 MGyより多くなると減少することを明らかにした。さらに、TSCスペクトルから総電荷量および活性化エネルギーを求めた結果、電子線照射によって総電荷量が増加するものの活性化エネルギーは小さくなることを示した。

第5章では、誘電特性に及ぼす電子線照射効果を検討した。比誘電率および比誘電損率の温度依存性を調べた結果、誘電吸収が照射線量の増加とともに高温側へ移行し、吸収の極大値は照射試料の方が大きくなることを示した。また、ウィリアムズ-ランデル-フェリー(WLF)式を用いて、比誘電損率の温度依存性からガラス転移温度およびその温度における緩和時間を評価した。その結果、電子線照射によってガラス転移温度は高温側へ移行し、100 MGy照射試料では未照射に比較して約10°C高くなることを明らかにした。一方、ガラス転移温度における緩和時間は照射線量の増加とともに長くなることを示した。比誘電率および比誘電損率の周波数依存性を調べた結果、誘電吸収が照射線量の増加とともに低周波側へ移行することを確認した。さらに、比誘電率および比誘電損率の周波数依存性からコール・コールプロットを行い、電子線照射によって緩和時間の分布が広がり、非晶質領域が増加することを明らかにした。一方、同一試料に対して再度比誘電率を調べた結果、それらの値は1回目より小さくなり、温度履歴によってラジカルを通じて分子間で熱架橋反応が起こることを明らかにし、また架橋反応は未照射試料の場合1回目で終了するが、照射試料においては2回目以降でも生じることを明らかにした。

第6章は結論で、本研究で得られた成果とその工学的意義について述べた。陽電子消滅法による自由体積の評価を行った結果、PEEKに電子線を照射するとラジカルを通じて分子間で架橋が促進されることを明らかにし、また放射線照射した高分子絶縁材料の内部構造変化を評価する測定法として陽電子消滅法が有用であることを具体的に示した。伝導電流特性を測定した結果、電子線照射によってイオンのホッピングサイトへの捕捉現象やイオン数の増加現象が生じるものの、電子線照射による架橋効果によってイオン伝導は抑制され、電子絶縁特性が向上することを明らかにした。また、TSC特性の測定結果、照射線量が多くなるにつれて酸化反応が進行し、空間電荷分極量および双極子分極量は増加するが、高線量の分子線を照射すると架橋効果が促進され、これらの分極が起こりにくくなることを示した。さらに、誘電特性を測定した結果、電子線照射したPEEKの誘電緩和現象について解析できた。本論文によって、電子線照射したPEEKの基礎物性を明らかにし、放射線環境下における実用性および応用範囲に関する知見を得ることができた。

# Study on Effects of Electron Beam Irradiation on Electrical Characteristics of Polymer Insulating Material

Katsuyoshi SHINYAMA

## ABSTRACT

Polymer insulating materials are used as insulating materials for electrical equipments and insulating cables under such special environmental conditions as in atomic reactor and radiation-applied facilities. Furthermore, its application to such fields as aerospace and medical treatment is being considered recently. However, in the above-mentioned cases, in addition to a high-energy radiation environment its application is also under extremely severe environmental conditions characterized by high temperatures, extremely low temperatures, and high vacuum. Consequently, for the purpose of securing the safety of the facilities and conducting smooth maintenance management, it is necessary to use materials featuring even higher reliability to meet severer conditions.

Polyetheretherketone (PEEK), which is said to be particularly excellent in heat resistance and radiation resistance among super-engineering plastics, is receiving attention as a next-generation electrical insulating material. However, no record is available for systematic study of the characteristics of electrical insulation of PEEK exposed to radiation, so it is necessary and important to throw light on any unknown points in order to apply it for actual purposes.

In the experiments introduced in this thesis, for the purpose of examining the electrical insulating properties of PEEK exposed to radiation, high-dose electrical beams capable of radiating high-dose radiation in a short time and having the same effect as  $\gamma$  rays were radiated to PEEK in the air, so as to throw light on the relationship between the change before and the electron beam irradiation and its electrical characteristics and clarify its practicality and range of application, thereby contributing to engineering progress. This thesis comprises 6 chapters in all.

Chapter 1, the introduction, gives a brief statement on the purpose of this study, describing the broad outlines of the process of studies on polymer insulating materials to be used under the radiation environment, alluding to the content of the study introduced here.

Chapter 2, describes about the evaluation of free volume of PEEK exposed to electron beam irradiation by making use of positron annihilation. With respect to samples unexposed to electron beam irradiation, the long-life component ( $\tau_3$ ) of positron gradually expanded in accordance with temperature rise, beginning to make a steep increase suddenly at around 143°C, the glass transition temperature of PEEK. Concerning samples exposed to 50 MGy and 100 MGy doses of radiation, the same tendency as that of unexposed samples was presented at temperatures below the glass transition temperature, however above that temperature the rate of increase became small. From this, it was revealed that in the temperature range above the

glass transition temperature increase of free volume could be suppressed by electron beam irradiation. From the results, it was made clear that molecular crosslinking was promoted through radicals when PEEK is exposed to electron beam irradiation, and it was shown in a concrete manner that positron annihilation turned out to be effective as a method for the evaluation of internal structural change of polymer insulating materials exposed to radiation.

In Chapter 3, the examination on the effects of electron beam irradiation affecting the conduction current characteristics of PEEK is described. It was made clear from the result of the measurement of the time dependence of conduction current that ionic conduction would occur when the temperature of the sample is above the glass transition temperature. From the result of measuring the temperature dependence of conduction current, it was clarified that the temperature at which conduction current began to abruptly increase shifted to a higher temperature side in accordance with the increase of radiation dose. Furthermore, with respect to samples exposed to radiation, it was made clear that peaks would appear in the higher temperature range between 205°C and 215°C, and that the number of ions would increase by electron beam irradiation. From the result of measuring the electric field dependence of conduction current, evaluation of ionic hopping distance was conducted, whereby it was clarified that the chance of the occurrence of hopping conduction would be diminished by electron beam irradiation. From these results it was made clear that although such phenomena as capturing in ionic hopping site and increase of the number of ions would occur by electron beam irradiation, ionic conduction would be suppressed by the crosslinking effect by electron beam irradiation, resulting in improvement of electric insulating characteristics.

In Chapter 4, examination of the effects of electron beam irradiation affecting the thermal stimulated current (TSC) characteristics of PEEK was conducted. It was made clear from the temperature dependence of spontaneous current before the application of a bias current, that the temperature at which spontaneous current would abruptly increase would be shifted to a higher temperature side by electron beam irradiation. From the results of measuring TSC, it was revealed that the temperature difference between an unexposed sample and a sample exposed to electron beam irradiation expanded under any bias voltage with the increasing bias temperature, the peak temperature for the exposed sample shifting to a higher temperature side. When bias temperature was 140°C, the larger the quantity of electron beam irradiation, the more the peak area of TSC tended to decrease gradually, at bias temperature 180°C, the peak area of TSC of a sample exposed to 50 MGy radiation was larger in comparison with that of an unexposed one, but when the dose was more than 50 MGy, it decreased. From these results, it was made clear that the numbers of dipoles and ions would increase in accordance with the increase in the quantity of electron beam irradiation, but when it was in excess of 50 MGy, the crosslinking effect would be increased, with the free volume becoming smaller and the polarization occurring less often.

In Chapter 5, discussion is made on the effects of electron beam irradiation affecting dielectric characteristics. By measuring the temperature dependence of specific dielectric constant and specific dielectric loss factor, it was found that the temperature at which specific

dielectric constant would make a steep rise and the absorption of specific dielectric loss factor would appear would shift to the side of higher temperatures in accordance with the increase of radiation dose, and the larger the maximum value of absorption, the larger the quantity of electron beam irradiation would become. From the result of conducting Williams Landel-Ferry (WLF) plotting on the temperature dependence of specific dielectric loss factor, it was found that the glass transition temperature would shift to the higher temperature side by electron beam irradiation, and that the larger the quantity of electron beam irradiation, the larger the relaxation time in the glass transition temperature would become. From the result of studying the frequency dependence of specific dielectric constant and specific dielectric loss factor, it was confirmed that dielectric absorption would shift to the lower frequency side in accordance with the increase in the quantity of electron beam irradiation. Furthermore, Cole-Cole-plotting was made from the frequency dependence of specific dielectric constant and specific dielectric loss factor, and it was made clear that the distribution of relaxation time would expand by electron beam irradiation with the amorphous area increasing.

In Chapter 6, as a conclusion, the result of the study introduced here and its engineering significance are described.