

## シリコーンゴムの電気特性について

小島 憲三 岡本省三

## Some Electrical Characteristics of the Silicone Rubber.

Kenzo KOJIMA, Shozo OKAMOTO

Now a days silicone rubber so called as the electric insulating materials of the H class has been much used in the field of the electric apparatus and investigated on its electrical properties precisely.

We investigated the electrical properties of the silicone rubber which were modified its properties in the high temperature, we call it "RC" rubber, in order to check the practical properties compared with the other few silicone rubbers which are known their composition.

## I 緒言

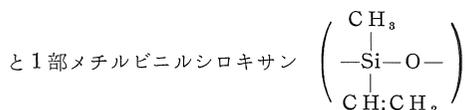
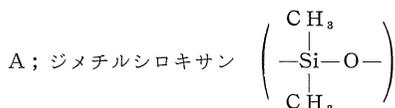
最近H種絶縁材料としてシリコーンゴムは電気機器に多量使用されており、その諸電気特性については相当詳細に調査されておるが(1)、著者等は耐熱性を改善したシリコーンゴム——RCゴム——の実用化面に必要な特性を更に調べる必要があったので、組成が分つておる、他の市販シリコーンゴムと並行に種々の電気特性を調査したので、ここにその一部を報告するものである。

## II 供試々料の組成並に試験項目

近年、圧縮残留ひずみが良好なこと、2・4ジクロロベンゾイルパーオキシド(2・4, D, C, B)などの触媒により、常圧熱空気加硫(H, A, V)が可能なことなど、種々の特長により、ジメチルけい素生ゴムに代つて、メチルビニルけい素生ゴムが使用されておる。

このメチルビニルけい素生ゴムに種々の充填剤を添加、加硫して、耐熱性の向上をはかったRCシリコーンゴムを中心に、他の市販シリコーンゴム(A, B, C)を供試々料とした。

それらの組成の概略は次の通りである。



のメチルビニルポリシロキサン生ゴムにヒュームシリカ(乾式法による高純度シリカ)を加え、2・4, D, C, Bを添加、加硫したものである。

RC; Aに良質べんがらとヒュームシリカ少量を混ねり添加、加硫したもの。

B; AにZnO, BaO, ZrOと数%の白色顔料を混ねり添加、加硫したもの。

C: Aに酸性白土、ケイソウ土などの増量剤を添加、加硫したものである。

試験項目および試験に使用した試料の形状は第1表の通りである。

第1表

試験項目		形状および寸法	
加熱減量試験		1mm厚シート, 20mm×80mm	
耐熱曲げ試験		内径約1.5mmφチューブ	
絶縁抵抗	温度特性	1mm厚シート, 100mm×100mm	
	加熱劣化試験	1mm厚シート, 100mm×100mm	
	長期水中浸漬試験	RCヒーター	
誘電体力率, 誘電率		1mm厚シート, 100mm×100mm	
絶縁破壊試験	温度特性	気中	RCヒーター
		水中	RCヒーター
	長期水中浸漬試験	RCヒーター	
	加熱劣化特性	内径約1.5mmφチューブ	

## III 試験結果

## 1. 加熱減量試験

1mm厚シート, 20mm×80mmの試料を250°C, 乾熱気中にて、長時間加熱による重量減少をパーセントにて示した結果は第1図の如く、各試料共、フィラーの量および

種類により多少の差があらわれておるが、200時間以上となると数%の重量減少を示す。B、C等のフィラーを多く含むゴムは重量減少が大きい、RCは長時間加熱後も減少率は小さく、比較的安定している。

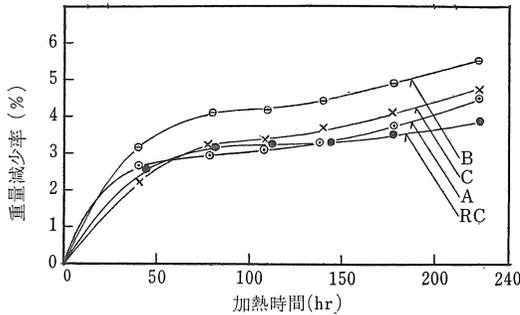


Fig.1 加熱による重量減少

2. 耐熱曲げ試験

内径1.5mmφ~2.0mmφ, 肉厚約0.4mmに加工した、チューブ状試料を250°Cの乾熱気中にて、長時間連続加熱を行い、24時間毎に取りだし、5mmφの丸棒に沿って180度折り曲げて、その時々折損の有無を調べたものである。

その結果を表2に示すが、RCゴムは500時間以後も柔軟性に富んでいて、本試験による耐熱性は優秀である。

第2表

試料	折損時間	温度
R C	500時間以上	250°C連続
A	168時間	〃
B	336時間	〃
C	408時間	〃

3. 絶縁抵抗試験

a), 体積抵抗率の温度特性

試料は1mm厚シート、100mm×100mmのもので、250°Cで24時間オーバークューし、常温にて乾燥デシケータ中に24時間以上保った後測定に供した。測定器はJ I S規格の電極で超絶縁計(タケダ理研TR6型μAメーター)を用い、充電時間は100Vにて2分間とし、規定温度設定後30分間同温度に保持したのち試験した。測定温度範囲は常温~200°Cで、第2図に示す如くRC, A, B共10<sup>17</sup>Ω-cmより10<sup>13</sup>Ω-cmまで一様な減少を示した。

b), 加熱による経時変化

試料寸法, 形状は3, a)と同様のもので、250°C乾熱気中にて長時間加熱による体積抵抗率の経時変化を20°Cにて測定した。

第3図に示すように、RCとAとの両者を比較してみ

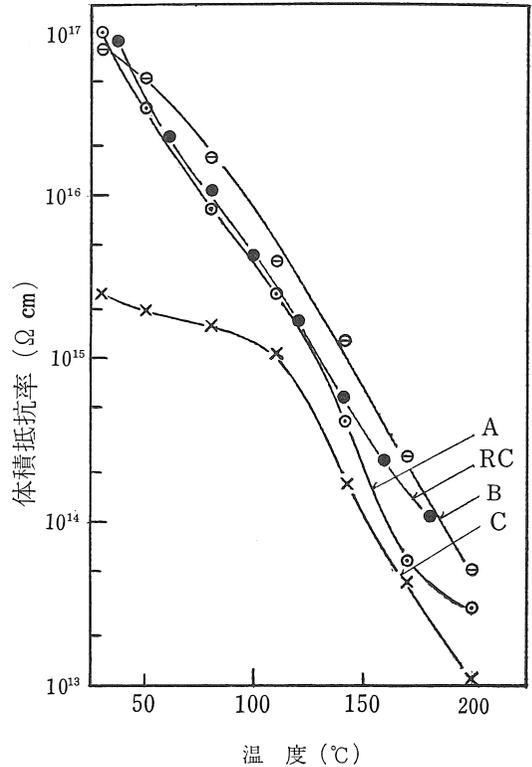


Fig.2 体積抵抗率の温度特性

たが、加熱による抵抗率の変化はほとんど両者とも認められず、Aゴムは50時間、RCは180時間附近にピークを有している。

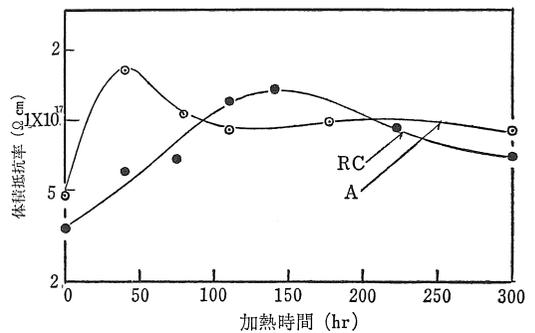


Fig.3 250°C加熱劣化による体積抵抗率の変化

c), 長期水中浸漬試験

試料はRCヒーターを使用した。このコードヒーターの構成は、約0.7mmφのガラスヤーン編組芯に0.2mmのニクロム線をまき、約0.9mmの外径とし、その上に押出法により、シリコンゴムRCを被覆、仕上げ外径2mm, 111Ω/mの抵抗を有するものであって、この種のヒーターは電気冷蔵庫の霜取り用その他に実用されておる<sup>(2)</sup>。

この試料35mを常温水中に長期浸漬し、検流計により抵抗率の変化を測定した結果は第4図に示すような曲線となる。

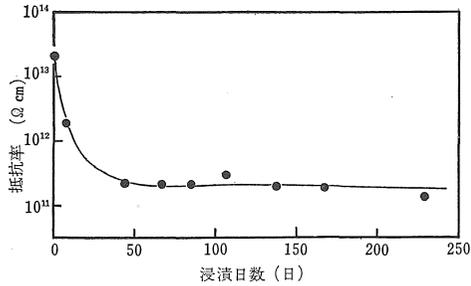


Fig.4 水中浸漬による絶縁抵抗の経年変化

4. 誘電体率, 誘電率

試料は1mm厚シートで100mm×100mmの大きさのものについて、安藤電気製対地アドミタンス補償回路付変成器ブリッジによって、誘電体率及誘電率の周波数特性、温度特性を測定した。

a), 加熱劣化前試料の  $\tan\delta$ ,  $\epsilon_s$  の周波数特性。

Fig 5, Fig 6 は加熱劣化前試料の  $\tan\delta$ ,  $\epsilon_s$  の周波数特性を示す。測定温度は40°Cで規定温度設定後30分保持したのち測定した。

RCはほとんど全測定周波数領域300C/S~1MC/Sにて一定である。A試料は1MC/Sにて300C/S~10KC/Sの低周波領域のおよそ10倍で1%弱となっている。またC試料は10KC/Sまでの低周波領域で1%前後の損失を示し、A、RC試料にくらべ、1ケタ大きくなっている。

また、 $\epsilon_s$ は測定周波数にはほとんど影響なく一定であった。この場合、A、C試料は周波数の増加にともなって $\epsilon_s$ が減少する傾向を示しているが、RCは変化してい

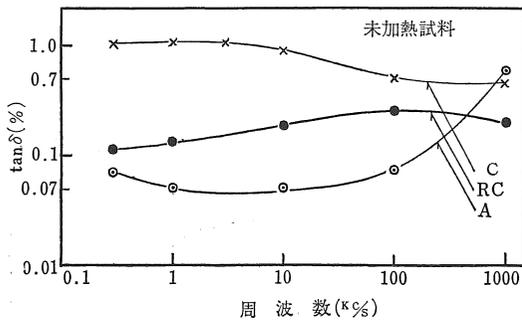


Fig.5  $\tan\delta$  の周波数特性

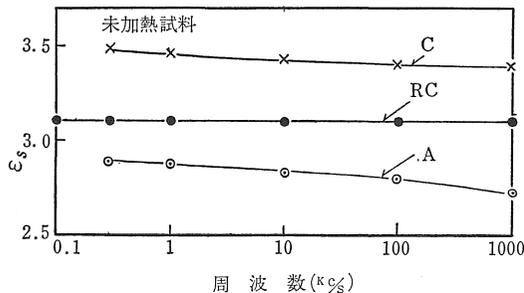


Fig.6 未加熱試料の $\epsilon_s$ -周波数特性

ない。

b). 加熱劣化試料の  $\tan\delta$ ,  $\epsilon_s$  の周波数特性

Fig 7, 8 は250°Cで300時間加熱劣化試料の  $\tan\delta$ ,  $\epsilon_s$  の周波数特性を、試料AとRCについて示したものであって、Aが多少未加熱時の値に比して小さくなっている。

また両者とも周波数の増加に従って損失が大きくなる傾向は変わらない。

$\epsilon_s$  は Fig 6 の未加熱試料のものにくらべ多少値が小さくなっている。

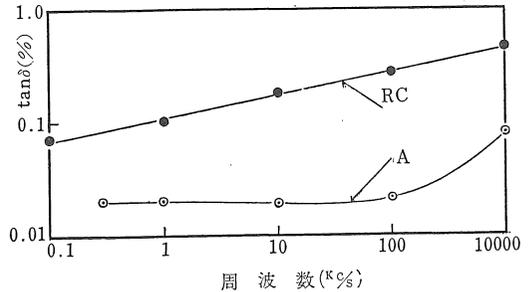


Fig.7 300hr 加熱試料の  $\tan\delta$ -周波数特性

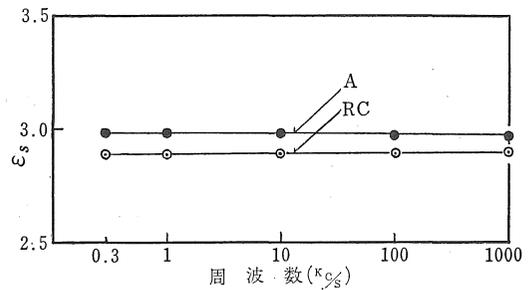


Fig.8 300hr 加熱試料の $\epsilon_s$ -周波数特性

c), 加熱による  $\tan\delta$  の経時変化

測定周波数1KC/Sにて長時間加熱による  $\tan\delta$  の経時変化を Fig 9 に示す。

各試料とも加熱による劣化はほとんど認められず、試料Cは加熱時間の増加に対して、減少する傾向にあるが、その差は僅少である。

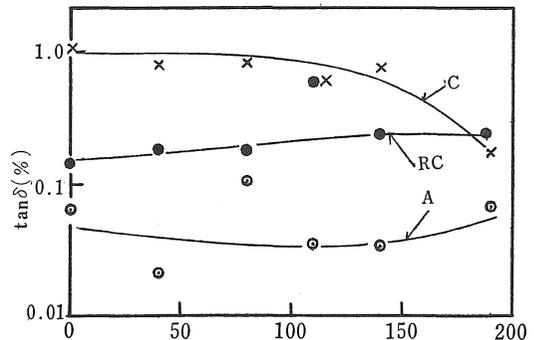


Fig.9 加熱による  $\tan\delta$  の経年変化(測定周波数1kc/s)

d), 高温度におけるRCゴムの  $\tan\delta$ ,  $\epsilon_s$  の周波数特性

250°Cにて300時間加熱後のRCゴム試料につき,  $\tan\delta$ ,  $\epsilon_s$  の諸特性を測定したが, Fig10は100°C~200°Cの高温における  $\tan\delta$  の周波数特性で, 測定は規定温度設定後30分間同温度に保持した後に行った.

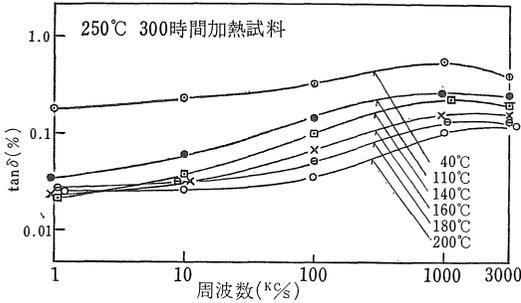


Fig.10 劣化試料の  $\tan\delta$ -周波数特性

また,  $\tan\delta$ ,  $\epsilon_s$  の温度特性を Fig11に示す.  $\epsilon_s$  は温度に関して単調に減少する直線で示される.

$\tan\delta$  は他の試料についても同様のことがいえるが, 大体 20~80°C 附近にピークを有するグラフに示す如き曲線となった.

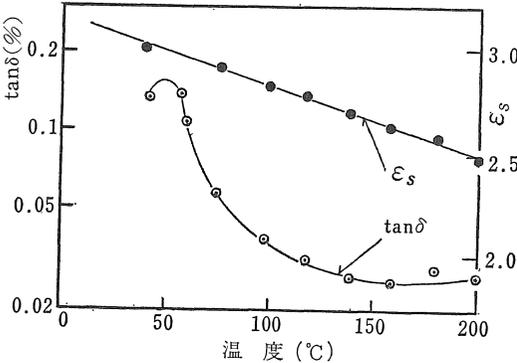


Fig.11  $\tan\delta$ ,  $\epsilon_s$  の温度特性 (1kc/s)

5, 絶縁破壊試験

a), 気中, 水中破壊の温度特性

RCヒーター(3, Cで述べたものと同一構造のもの)を試料として, 水中における試験をした. 試料1.7mを径約7cmの環状に6回まきとし, 規定温度に保った1ℓビーカー中に浸漬, 30分後に試験した. 但し-30°Cのみ試料を約5.5cmφにまき, 塩分を少々含んだメチルアルコール水中にて行った.

第12図の各点は7~8回の平均値を示す. 電極配置はヒーターのニクロム高圧側電極, 水を接地側電極とした. 又気中破壊は試料長約18cmの中央部に5cm巾のアルミ箔をまき接地電極とし, ニクロム線を高圧電極とする. 各点は10回の平均値を示す.

気中破壊において, B, D, Vはおおよそ10KV一定で, 温度への依存性は認められなかった. しかし水中破

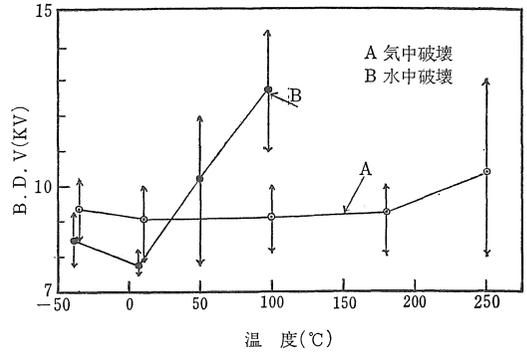


Fig.12 B.D.V の水中, 気中の温度特性

壊においては, 常温以上の温度範囲で, そのB, D, Vは温度に比例して上昇する.

この現象は他のシリコンゴム絶縁電線においても経験したところで, 確たる説明がつかねておるが, 試料を80°Cの温水に1時間浸漬し, その水のP.Hの低下の比電導度の増加(約2倍)等の実験結果より, 酸性物質が試料より溶け出したものと考えられ, B, P, Oの分解生成物である安息香酸等の影響も1つの理由となるものと思われるが, この点については目下検討中である.

また曲線Aの250°Cにおける電圧の上昇は分解生成物の揮散のためとも推測される.

b). 長期水中浸漬による破壊電圧の経時変化

1巻のRCヒーター(前記と同一構造のもの)を1mづつに切断し, 両端をパラフィンで封じ, これらを水中に浸し, 適当な経過日数毎に1本とり出し, 5~6等分して, 前項5, a), の気中破壊と同一方法にて試験をした. その結果を第13図に示したが, 浸漬後一時B, D, Vの上昇が認められ, 以後次第に降下し一定となる.

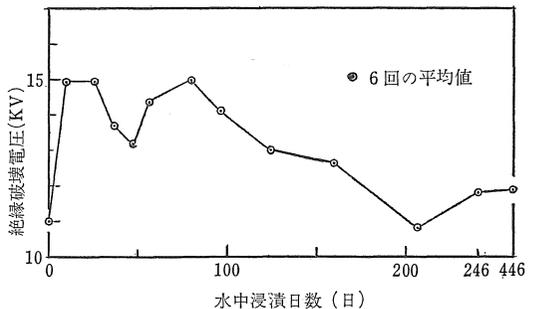


Fig.13 長期水中浸漬による B.D.V の変化

このような傾向は, 体積抵抗率の加熱劣化特性にも見られる. 本試験は尚継続中のものである.

c), 加熱劣化特性

試料は内径1.5~2.0mmφ, 肉厚0.4mmのチューブ状のものとし, 長さ約15cmに切断した試料に内径に密着する金属棒を挿入して, これを高圧電極となし, 中央5cm巾にまきつけたアルミ箔を接地電極とし, 商用周波数の交流破壊電圧を測定した結果, 第14図に示すようにB, D,

Vは加熱時間ともなって上昇する傾向にあり、加熱によるゴムの硬度の増加と密接な関係があるように思われる。

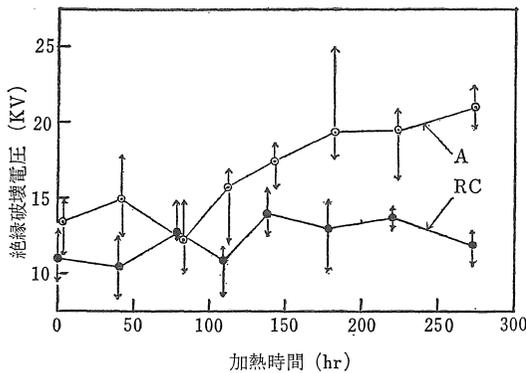


Fig.14 長時間加熱によるB.D.Vの変化

#### IV 結 言

本実験に使用したシリコーンゴムは、前述の通りメチルビニルポリシロキサン生ゴムにシリカ粉末等の補強充填剤を添加、ビス2・4ジクロロベンゾイルパーオキサイドにて加硫したものである。したがって常圧熱空気が加硫の可能なこのゴムは、加熱によって加硫が進み、さらにゴム中に残存する有機過酸化物の分解成分の除去、および環状シロキサン、充填剤、添加剤等に吸着されている水分等の有害な揮発成分の揮散が行なわれる。

これらの結果Fig 1の重量減少となってあらわれる。このような意味においてシリコーンゴムでは後熱処理を行うことにより、電気的性が向上する。

尚本実験に使用した1mm厚シートに加工した試料はすべて250°C、24時間後熱処理をなしたものである。

一般にシリコーンゴムの熱劣化現象はメチル基の酸化ならびに架橋現象によって、硬度およびモジュウスの増加となって現われる<sup>(3)</sup>。

しかし物理特性あるいは化学特性と電気特性が劣化という意味において必ずしも並行して起るものではなく、むしろFig 14にみられるごとく、B, D, Vの上昇というような場合が多くみられる。

本研究にあたって、倉部電気K.K、信越化学工業 K. K磯部工場より試料の提供を受けた。ここに深謝申し上げますと共に実験に協力していただいた石崎五十雄君に御礼申し述べる次第である。

#### 引 用 文 献

- (1) 珪素樹脂委員会編、シリコーンの応用、1961
- (2) 岡本、小島、鈴木、昭41電気連大、670
- (3) 田村喜八、けい素樹脂、1961