

報告番号 Z 第 3125 号

TSCによる油-高分子複合絶縁系の 界面現象に関する研究

落 合 鎮 康

目・本誌

TSCによる油-高分子複合絶縁系の 界面現象に関する研究

名古屋大学図書	
和	984658

落合鎮康

目次

第 1 章	序論	-----	1
§ 1 - 1	緒言	-----	1
§ 1 - 2	油浸絶縁の現状と問題点	-----	3
§ 1 - 3	複合絶縁の熱刺激電流	-----	4
§ 1 - 4	本研究の目的	-----	7
§ 1 - 5	本論文の概要	-----	7
	参考文献	-----	9
第 2 章	シリコーン油 - ポリプロピレン複合絶縁系 の熱刺激電流 (TSC)	-----	11
§ 2 - 1	まえがき	-----	11
§ 2 - 2	試料および実験方法	-----	11
§ 2 - 3	実験結果および検討	-----	14
< 2 - 3 - 1 >	シリコーン油の TSC	-----	14
< 2 - 3 - 2 >	PP フィルムの TSC	-----	16
< 2 - 3 - 3 >	油浸両面蒸着 PP の TSC	-----	17
< 2 - 3 - 4 >	油浸片面蒸着 PP の TSC	-----	18
< 2 - 3 - 5 >	油 - PP 界面に存在するトラップ	---	21
< 2 - 3 - 6 >	TSC と電気伝導	-----	23
< 2 - 3 - 7 >	$\tan \delta$ の温度依存性	-----	25
§ 2 - 4	結論	-----	26
第 3 章	シリコーン油 - ポリプロピレン複合絶縁系 の TSC と油 - 高分子相互作用	-----	29
	----- 膨潤の影響 -----		

§ 3 - 1	まえがき	-----	29
§ 3 - 2	試料および実験方法	-----	29
§ 3 - 3	実験結果およびその検討	-----	30
< 3 - 3 - 1 >	油浸片面蒸着PP試料の 充、放電電流特性	-----	30
< 3 - 3 - 2 >	油 - PP界面の界面トラップ の性質	-----	33
< 3 - 3 - 3 >	油 - PP界面におよぼす 油 - 高分子相互作用	-----	37
< 3 - 3 - 4 >	結晶性高分子の膨潤の理論	-----	40
< 3 - 3 - 5 >	界面トラップと膨潤の対応	-----	41
< 3 - 3 - 6 >	TSCピーク温度と膨潤 の間の相関	-----	43
§ 3 - 4	まとめ	-----	45
	参考文献	-----	45
第4章	TSCによる油浸ポリプロピレン複合絶縁系 の界面特性の検討	-----	47
§ 4 - 1	まえがき	-----	47
§ 4 - 2	試料および実験方法	-----	47
§ 4 - 3	実験結果および検討	-----	49
< 4 - 3 - 1 >	ジアリルエタン油のTSC	-----	49
< 4 - 3 - 2 >	油浸PPフィルム のTSC	-----	50
< 4 - 3 - 3 >	油浸片面蒸着PPのTSC と含浸温度	-----	52

< 4 - 3 - 4 >	シリコーン油含浸 P P	
	の T S C との比較	----- 5 5
§ 4 - 4	まとめ	----- 5 6
	参考文献	----- 5 8
第 5 章	油浸系の T S C に及ぼす油 - 高分子相互作用	--- 6 0
	—— ポリプロピレンとテフロン F E P の比較 ——	
§ 5 - 1	まえがき	----- 6 0
§ 5 - 2	試料および実験方法	----- 6 0
§ 5 - 3	実験結果および検討	----- 6 1
< 5 - 3 - 1 >	ジアルキルエタン油油浸片面蒸着 P P	
	の T S C の極性効果と含浸温度依存性	6 1
< 5 - 3 - 2 >	ジアルキルエタン油油浸片面蒸着 F E P	
	の極性効果と含浸温度依存性	----- 6 3
§ 5 - 4	まとめ	----- 6 7
	参考文献	----- 6 7
	付録	----- 6 9
第 6 章	油浸絶縁の油 - 高分子相互作用への含浸油の影響と	
	界面分極に寄与するキャリアのふるまい	----- 7 2
§ 6 - 1	まえがき	----- 7 2
§ 6 - 2	試料および実験方法	----- 7 2
§ 6 - 3	実験結果およびその検討	----- 7 3
< 6 - 3 - 1 >	アルキルベンゼン - P P の界面分極と	
	油 - 高分子相互作用	----- 7 3
< 6 - 3 - 2 >	P ' 3 ビークキャリアの	
	ふるまいとトラップ	----- 7 9

§ 6 - 4	まとめ	-----	8 5
	参考文献	-----	8 5
第 7 章	シリコーン油 - 高密度ポリエチレン (HDPE)		
	複合絶縁系の熱刺激電流と極性効果	-----	8 6
§ 7 - 1	まえがき	-----	8 6
§ 7 - 2	試料および実験方法	-----	8 6
§ 7 - 3	実験結果および検討	-----	8 7
	< 7 - 3 - 1 >	HDPE および油 - HDPE 系 の T S C	----- 8 7
	< 7 - 3 - 2 >	C ₁ および C ₂ ピークの性質	----- 8 9
	< 7 - 3 - 3 >	誘電特性	----- 9 3
§ 7 - 4	結論	-----	9 4
	参考文献	-----	9 5
第 8 章	シリコーン油 - ポリプロピレン複合絶縁の		
	界面分極に寄与するキャリアの起源	-----	9 7
§ 8 - 1	まえがき	-----	9 7
§ 8 - 2	試料および実験方法	-----	9 7
§ 8 - 3	実験結果および検討	-----	9 8
	< 8 - 3 - 1 >	油浸片面蒸着 PP の T S C の 極性効果	----- 9 8
	< 8 - 3 - 2 >	油浸片面蒸着 PP の T S C に 及ぼす油置換の効果	----- 9 8
	< 8 - 3 - 3 >	T S C の各種酸化防止剤 濃度依存性	----- 1 0 0

< 8 - 3 - 4 >	シリコーン油中への各種酸化防止剤 添加によるシリコーン油の導電率	---	102
< 8 - 3 - 5 >	油浸片面蒸着PPの負極性TSC の油置換効果	-----	103
§ 8 - 4	まとめ	-----	104
	参考文献	-----	104
第9章	油浸粗面化ポリプロピレンのTSC	-----	105
§ 9 - 1	まえがき	-----	105
§ 9 - 2	試料および実験方法	-----	105
§ 9 - 3	実験結果および検討	-----	106
< 9 - 3 - 1 >	油浸片面蒸着PPの正極性 のTSC	-----	106
< 9 - 3 - 2 >	油浸片面蒸着PPaの正極性 のTSC	-----	107
< 9 - 3 - 3 >	油浸片面蒸着PPaと油浸片面蒸着PP の負極性のTSCの比較	-----	108
§ 9 - 4	まとめ	-----	109
	参考文献	-----	109
第10章	むすび	-----	110
§ 10 - 1	本研究で得られた主な知見	-----	110
§ 10 - 2	今後の課題および問題点	-----	115
	謝辞	-----	117
	本研究に関する業績	-----	118

第1章 序論

§ 1-1 諸言

油浸複合絶縁系は1924年、イタリアのピレリー社によって開発されたOF式ケーブルが始まりであり、この流れを汲んでOF式コンデンサが誕生した。以後OF式コンデンサはOF式ケーブルのそれと類似した性格から同じような発達を遂げてきた。電力需要の高密度化、日々安定な電力供給が要求される今日、電力用コンデンサには超高压大容量送電に伴うコンデンサ設備の大容量化、高信頼化、設備用地の高騰のための取得難による小形化及び高性能化が強く要請されている。これらに応えるべく絶縁紙の改善、プラスチックフィルムの採用ならびに合成絶縁油の開発が行われ、格段の進歩を遂げてきた。(1)

油浸複合系コンデンサの絶縁油は当初鉱物油が主に使用されていたが、これは可燃性であることや誘電率が低いなどの理由からドイツにおいて合成された塩化ジフェニル(PCB)が1930年頃から使われるようになった。しかし、このPCBは容易に分解されず、なんらかの事情で外に放出された場合、自然界の食物連鎖によって人体に摂取、蓄積されて悪影響を及ぼす可能性が指摘され、その使用が規制されるようになった。我国においても1972年にPCBの使用が禁止され、それに伴ってコンデンサは重量、体積ともに大幅な増加を余儀なくされるようになった。(2) このためPCBに代わるべき絶縁油が精力的に探求され、各種合成絶縁油が開発、実用化されてきた。表1-1には各種絶縁油の諸特性を示す。(3)-(4)

本研究では絶縁油としてジアリルエタン油、アルキルベンゼン油、ジメチルシリコン油および鉱油を用いた。ジアリルエタン油、アルキルベンゼン油は芳香族系炭化水素の合成絶縁油であり、多くの合成絶縁油の中でもPCBに代わる合成絶縁油として期待されている油である。ジアリルエタン油、アルキルベンゼン油の特長をまとめると次のようになる。(5)

- 1) 硫黄分などの不純物を含まない純粋な炭化水素油である。
- 2) 粘度が低く、引火点が高い。
- 3) 絶縁破壊電圧が高い。

表1-1 代表的な絶縁油の物理・化学的ならびに電気的特性

特性	種別	鉱油	アルキルベンゼン	ジアリルエタン	シリコン油
物理・化学的 特性	比重 (15/4℃)	0.880	0.870	0.998	0.960
	粘度 (30℃) cSt	8.7	12.5	6.4	50
	流動点 ℃	-30	-50以下	-50	-50以下
	引火点 ℃	134	132	152	275
	蒸発量 %	0.22	0.20	0.14	0.5以下
	熱膨張係数 $10^{-4}/℃$	6.5	7.8	—	10.6
	熱伝導率 Kcal/m·hr·℃	0.095	—	—	0.13
電気的 特性	誘電率 (60Hz80℃)	2.18	2.17	2.51	2.52
	誘電正接 (60Hz80℃)%	0.02	0.005	0.10	0.008
	体積抵抗率 (80℃) Ωcm	1×10^{15}	2×10^{16}	5×10^{14}	1×10^{16}
	破壊電圧 kV/2.5mm	70	78	70	60
	可視ガス発生電圧 kV/mm	46	52	72	43

4) 可視ガス発生電圧が高く、水素ガス吸収性がきわめて大きい。

さらに、ジアリルエタン油はコンデンサ用、アルキルベンゼン油はEHV用ケーブル油に使用され実用的に重要な油である。また、ジメチルシリコーン油は上述のジアリルエタン油以上に優れた電気的特性を有するほか、含浸油としての要求もほぼ満たすものではあるが高価格で、油浸絶縁としては一部新幹線車両用変圧器に用いられるだけである。しかしながら、価格上の難点が解決されれば、油浸絶縁への適用範囲が拡大するものと期待される。

他方、薄葉絶縁物としては、従来絶縁紙が用いられてきたが、絶縁紙を主誘電体とする以上、その特性改善には限界がある。現在超高压用絶縁として脱イオン水洗紙が使用されているが、絶縁紙の特性限界に近いものといわれている。⁽⁶⁾ この脱イオン水洗紙を用いた油浸紙の特性を示すと、誘電率：3.3、 $\tan\delta$ ：0.14% (80℃)、破壊電圧：74 (KV/mm) [AC]、156

(KV/mm) [Impulse]である。そのため、これまで多くの電子機器回路用コンデンサに使用されていたポリプロピレン、ポリスチレンなどのプラスチックフィルムが絶縁紙に代わって電力用コンデンサにも徐々に使われるようになってきた。初めは絶縁紙とプラスチックフィルムとを巻回して油中に浸漬したものであったが、最近ではプラスチックフィルムを巻回して油中に浸漬した油浸複合系コンデンサが開発、実用化されるようになってきている。

本研究では、電力用コンデンサに多く用いられている二軸延伸ポリプロピレン (PP) フィルムをプラスチックフィルムとして使用した。⁽⁷⁾⁻⁽⁸⁾ また、比較のためテフロンFEP、高密度ポリエチレンフィルムも使用した。

二軸延伸PPフィルムは絶縁破壊強度が高く、 $\tan\delta$ が低く、また価格が安く、耐熱性・耐油性もあり、さらに厚さが薄く均一で長尺なものができるなどの特長をもつ。また表1-2には各種プラスチックフィルムの諸特性を示す。⁽²⁾

§ 1-2 油浸絶縁の現状と問題

近年、電力用コンデンサは従来の油浸紙絶縁から発展して、プラスチックフィルムの低誘電損と絶縁紙の高誘電率および易含浸の長所を兼ね備えた油浸・紙-プラスチックフィルム複合絶縁、更には油浸プラスチックフィルム複合絶縁が採

用されつつある。また、超高压OFケーブルでも従来の油浸紙絶縁に代わる低損失の合成紙あるいはラミネート紙を用いた油浸複合絶縁の開発が積極的に試みられている。他方、電力用コンデンサやOFケーブルの絶縁油として、PCBに代わり無公害の芳香族系炭化水素油であるアルキルベンゼン油、アルキルナフタレン油、ジアリルエタン油などが採用されつつある。これら新素材による油浸絶縁は、従来の油浸紙絶縁にはない、新たな問題を生じた。すなわち、油-高分子フィルム複合絶縁系は、大容量・小型・軽量化および省資源・省エネルギーに対し、優れた絶縁構成ではあるが、高分子を油に浸漬すると、高分子の油への溶解に伴う電氣的、機械的特性の低下あるいは高分子中の添加剤の油への溶出による油の汚染、さらには高分子の膨潤による油通路の閉鎖、およびそれに伴う空隙の生成など、いわゆる油-高分子相互作用（膨潤、溶解など）が起こる。さらに、油浸高分子複合絶縁には油-高分子界面が存在し、油-高分子界面の界面分極を生じる。これらの現象はいずれも油浸高分子複合絶縁の電気特性に悪影響を与える可能性がある。(3)(9)(10)

これらの問題点を以下に要約すると次のようになる。

- 〔1〕 高分子の油中への溶解（アモルファス領域の溶出）に伴う高分子表面の変化および機械的特性の変化
- 〔2〕 高分子中に存在する酸化防止剤などの油中への溶出による油の汚染
- 〔3〕 高分子の膨潤による油-高分子フィルム複合絶縁の油通路の閉鎖およびそれに伴う空隙の生成
- 〔4〕 油-高分子界面の界面分極による損失の増大および絶縁破壊特性への影響

これらの問題の解明は、広く油浸複合絶縁の基礎的電気物性の解明の見地からのみならず、油浸複合絶縁の性能向上という実用的見地からも強く要請されている。

§ 1-3 複合絶縁系への熱刺激電流（TSC）法の適用

ここで、本研究で使用する熱刺激電流（Thermally Stimulated Current、以下TSCと略す）法について簡単に述べる。TSC法は高分子材料などの誘電緩和

表1-2 絶縁紙およびプラスチックフィルムの物理・化学的ならびに電気的特性

特性	種別	絶縁紙	ポリプロピレン (2軸延伸)	テフロンFEP	HDPE
物理・化学的 特性	密度	0.7~1.3	0.91	2.12 ~2.17	0.960
	引張強さ Kg/mm ²	6~10以上	19	1.9 ~2.0	2.18 ~3.87
	伸び %	1~1.5以上	110	250~330	15~100
	吸水率 (24hr) %	水分10以下	0.05	0.01以下	0.01以下
	比熱 cal/g°C		0.46	0.28	0.56
	熱伝導率 10 ⁻⁴ cal/cm·s°C		2.8	6	11 ~12.4
	熱膨張係数 10 ⁻⁵ /°C		6~8.5	8.8 ~10.5	11 ~13
電気的 特性	熱収縮率 (100°C1分) %		1~8		
	誘電率 (60Hz)	3~4.5	2.2~2.3	2.1	2.3
	誘電正接 (60Hz) %	0.1~2	0.002 ~0.05	0.03以下	
	体積抵抗率 Ωcm	10 ¹³ ~ 10 ¹⁸	10 ¹⁶ ~ 10 ²⁰	2×10 ¹⁸	
	破壊電圧 (AC) V/μ	50~250 (鉱油含浸)	200~350		

現象の解析に用いられるのみならず、空間電荷の評価やトラップ準位の解析などに広く用いられている。特に超低周波領域における緩和現象を短時間で調べるのに有効であり、また多重緩和現象ではサーマルクリーニング法により容易にこれを分離することができる。Maxwell-Wagner形界面分極（以下、M-W形界面分極と記す）のような超低周波に対応する緩和現象の解析には極めて有効な手段と考えられる。

TSCの理論式は、その分極の種類などから種々の形で提唱されているが、これらの理論は2つの定数A、Bを用いて以下のように要約される。(11)

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{B}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (1.1)$$

ここで A、B：定数、E：双極子の活性化エネルギー、k：ボルツマン定数、 β ：昇温速度、 T_0 ：昇温開始温度、T：絶対温度である。

また、二層モデルに基づくM-W形界面分極の脱分極TSCによる $J_{TSC}(T)$ を以下に示す。(12)

$$J_{TSC}(T) = \frac{[\varepsilon_1 \sigma_2(T) - \varepsilon_2 \sigma_1(T)][\varepsilon_2 \sigma_1(T_p) - \varepsilon_1 \sigma_2(T_p)] d_1 d_2 V_p}{(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)^2 [\sigma_1(T_p) d_2 + \sigma_2(T_p) d_1]} \times \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{dT'}{\beta \tau(T')}\right] \quad (1.2)$$

$$\sigma_1(T) = \sigma_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \quad \sigma_2(T) = \sigma_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (1.3)$$

$$\tau(T) = \frac{(\varepsilon_2 d_1 + \varepsilon_1 d_2)}{d_1 \sigma_2(T) + d_2 \sigma_1(T)} \quad (1.4)$$

ここで、誘電体の層1および層2の厚さを d_1 および d_2 、誘電率を ε_1 および ε_2 、導電率を $\sigma_1(T)$ および $\sigma_2(T)$ そして温度 T_p における導電率を $\sigma_1(T_p)$ および $\sigma_2(T_p)$ とし、 V_p ：印加電圧、 β ：昇温速度、E：界面トラップの活性化エネルギー、k：ボルツマン定数、 τ ：緩和時間とする。(1.2)～(1.4)に示されるようにM-W形界面分極に基づく脱分極TSCピークは、印加電圧に比例することからわかる。

M-W形分極に密接に関連すると考えられるTSCピークに関していくつか

の重要な報告がある。(13)(14)たとえば、テフロンFEP-ポリイミド複合系のTSCスペクトルは界面分極の脱分極に基づく顕著なピークを示し、M-W形分極による解析が適用できることが示されている。(13)言いかえれば、複合系の界面特性の研究にTSC手法が有効であることを示している。

§ 1-4 本研究の目的

油浸紙複合絶縁系は広く実用化され、その研究も非常に多い。絶縁紙については、絶縁紙の物理的特性と油浸紙の電気的特性の解明及び絶縁紙に含まれるヘミセルロース、リグニン、樹脂分、灰分などの影響が解明され、絶縁紙の誘電特性は大幅に向上した。(15)(16)(17)また油浸紙絶縁の絶縁紙間にある薄い油層に関係した油-絶縁紙界面の現象として知られるGarton効果は、油浸紙の劣化判定に利用されている。(18)さて、油浸高分子フィルム複合絶縁系は近年の都市電力需要の増大、省資源、省エネルギー化に伴い採用されつつある。しかしながら、その電気物性は、油-高分子相互作用(膨潤、溶解など)のため非常に複雑であり、いまだ不明な点が多い。特に油浸高分子複合系には油-高分子界面が存在し、これが電気伝導や絶縁破壊に重要な役割を果たしていることが指摘されている。(19)油浸高分子複合絶縁系の電気特性に及ぼす界面現象や油-高分子相互作用の影響はほとんど解明されていないのが現状である。

従来、油浸複合絶縁系の電気的特性は交流ブリッジ法を使って測定、研究されてきた。しかしながら、界面現象(界面分極など)のような超低周波領域の現象はブリッジの性能限界などから界面分極の検出が非常に困難であることが指摘されている。(20)そこで本研究においては、固体誘電体の超低周波領域の誘電緩和現象の解明に非常に有効とされているTSC法を油浸高分子複合系に適用し、油-高分子界面の界面現象についてその詳細の解明を試みた。さらに、油-高分子界面の界面現象におよぼす油-高分子相互作用の解明についても検討を行なった。

§ 1-5 本論文の概要

本論文の内容を要約すると以下のようなになる

第1章では、本論文の位置付けと目的が述べられている。

第2章では、シリコーン油-PP複合絶縁にTSC法を適用し、油-PP界面の界面分極の実態を明らかにした。

第3章では、シリコーン油-PP複合絶縁のTSCの含浸温度および油粘度依存性を測定し、TSCの形状が膨潤のような油-高分子相互作用と密接に関連することを明らかにした。さらに、膨潤の理論および実験とTSCピークの測定結果との比較から、膨潤がイオントラップに影響していることを指摘した。

第4章では、ジアルリエタン油-PP複合絶縁のTSCを調べ、 $D_1 \sim D_5$ の5個のピークが存在することを示し、これら5個のピークの起源を明らかにした。さらに、含浸温度依存性から、 D_3 、 D_4 ピークは油-PP表面近傍におけるアモルファス領域の油への溶解に関連することを指摘した。

第5章では、ジアルリエタン油-PP、ジアルリエタン油-FEP複合絶縁のTSCの比較から、油浸高分子複合絶縁の電気特性に与える油-高分子相互作用の影響を高分子の違いから検討した。さらに、ジアルリエタン油-FEP複合絶縁のTSCにみられるピークの起源についても検討した。

第6章では、アルキルベンゼン油-PPとジアルリエタン油-PP複合絶縁のTSCの比較から、油浸高分子複合絶縁の電気特性に与える油-高分子相互作用の影響を含浸油の違いにより検討した。さらに、アルキルベンゼン油-PP複合絶縁の界面分極に寄与するキャリアのふるまいについても検討を加えた。

第7章では、油-高分子界面の界面分極を高分子材料を変えることにより検討を加えた。シリコーン油-PP系では、ポーリング電圧が高くなっても界面トラップはほとんど影響されないが、シリコーン油-HDPE系では、界面トラップはポーリング電圧が高くなるとトラップ深さの低下をもたらすことを明らかにした。これは、Poole-Frenkel効果を考慮することにより説明された。

第8章では、シリコーン油-PP複合絶縁の界面分極に寄与するキャリアの起源を検討するため、TSCにおよぼす酸化防止剤の影響を検討した。

第9章では、シリコーン油-粗面化PP複合絶縁のTSCを測定し、油-PP界面の界面分極におよぼす粗面化の影響を検討した。

第10章は本論文のまとめである。

参考文献

- (1) 吉田：電力用コンデンサの進歩と今後の課題、日新電機技報、27、2
(昭57)
- (2) 増永：コンデンサ用誘電体の最近の動向、日石レビュー、23、26
(昭56)
- (3) 田中、他：EHV/UHV合成紙絶縁ケーブル技術の現状と研究展望、
電力中央研究所報告、No. 178037(昭54)
- (4) 増永：電気絶縁材料としての合成油の展望、日石レビュー、16、35
3(昭49)
- (5) 安福・谷井・石岡・増永・河野・長谷川：ジアルルアルカン/ポリプロ
ピレンフィルム系の相互作用について、石油学会 絶縁油分科会講演会、23(昭49)
- (6) 川井：油浸複合絶縁材料の低損失化への歩み、昭和54年電気学会全国
大会、S4-1(昭54)
- (7) 梅村・安福・安田・柏崎：ポリプロピレン/合成絶縁油の誘電的挙動、
電気学会絶縁材料研資、EIM-78-66(昭53)
- (8) 横山・畑：油浸ケーブルの現状と将来、電気学会絶縁材料研資
EIM-81-66(昭56)
- (9) 久保、他：超高圧および超々高圧電力ケーブル用ポリプロピレンラミネ
ート紙に関する研究、電学論A、97、403 (昭52-8)
- (10) A.Tomago, T.Simizu, Y.Iijima & I.Yamauchi: Development of
Oil-impregnated, All-Polypropylene-Film Power Capacitor, IEEE
Trans. Elect. Insul., EI-12, 293(1977)
- (11) 小嶋：学位論文、高分子材料における電荷注入とその評価法に関する研
究、名古屋大学(昭58年)
- (12) P.Bräunlich: Thermally Stimulated Relaxation in Solids
(Springer-Verlag, New York, 1979)
- (13) J.van Turnhout: Thermally Stimulated Discharge of Polymer
Electrets(Elsevier, Amsterdam, 1975)

(14) C.Bucci:RC(65A)Riun Assoc.Electrotec.Ital.Fasc.III.paper87,1
(Palermo.1964)

(15) T.Sakamoto,et al:Improvement of Dielectric Properties of Capacitor Papers, CIGRE Report No.133 (1962)

(16) 吉田：材料の進歩からみた電力用コンデンサの性能向上、OHM臨時増刊、P. 161 (昭43)

(17) 吉田：誘電体の開発・改善による電力用コンデンサの進歩、日新電機技報、24、1 (昭54)

(18) Z.Krasucki,H.F.Church,C.G.Garton:Proc.Inst.Elect.Engrs.,109,
pt.A,Suppl.,14(1962)

(19) 三井・木下・伊藤：新種油浸材料の開発・開発状況と基本特性、昭和57年電気四学会連合大会、6-2-1、1-141 (昭57)

(20) 高松：ポリマーエレクトレットの熱刺激電流、高分子、28、821
(昭54)

第2章 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系の熱刺激電流

§ 2-1 まえがき

油-紙複合絶縁系はOFケーブルや電力用コンデンサなどの高電圧絶縁構成として、従来から広く採用されてきた。また、近年の電力需要の増大に伴う電力系統の超高压化や電力設備の小型化、信頼性の向上の傾向は、電力ケーブルや、電力機器の性能向上、油浸絶縁系の特性改善を強く要請している。しかしながら、油浸紙の電気的性質は複雑でまだ十分明確にされていない。最近、TSC法が油浸絶縁系の電気的性質解明の一手段として適用され、油-紙複合系の界面の性質などが少しずつ明らかにされつつある。(1)一方、油-高分子フィルム複合絶縁系は、電力用高压コンデンサの電気絶縁に採用されてきており、その電気物性のより詳細な解明が急がれている。さらに、油-高分子フィルム系は、油-紙系に比し構造が比較的簡単で油浸複合系の基礎的性質を調べるのにより好ましいと考えられる。

本章では、油として新幹線車両用油入変圧器に適用され、PCB代替油として注目されているシリコン油を、高分子フィルムとして高压コンデンサに適用されている二軸延伸ポリプロピレン(PP)フィルムを使用し、油-高分子フィルム複合絶縁における特性(特に界面分極の性質)をTSCの手法を用いて検討した。

§ 2-2 試料および実験方法

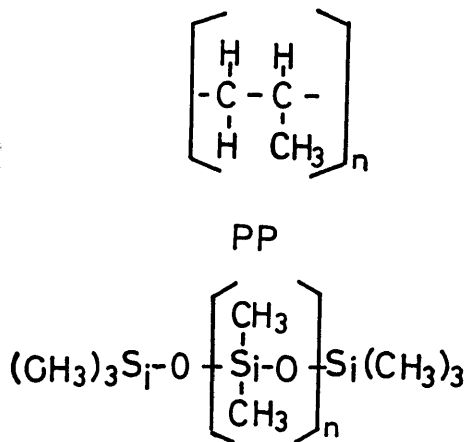
試料として、コンデンサ用二軸延伸PPフィルム(表2-1参照)

表2-1 二軸延伸PPフィルムの物理的性質

試料厚さ μm	密度 g/cm^3	結晶化度 %	融点 $^{\circ}\text{C}$
22	0.9054	73.2	168

およびジメチルシリコン油〔粘度50cSt(25℃)、融点約-50℃〕を使用した。50cSt(25℃)のシリコン油は車両用変圧器や高压コンデンサとして

実用化⁽²⁾⁽³⁾されているのみならず、誘電特性の温度依存性が詳しく報告⁽⁴⁾されているので、本実験でも50cSt(25℃)のシリコーン油を使用した。図2-1に試料の分子構造を示す。



シリコーン油

図2-1 試料の分子構造

ジメチルシリコーン油は使用前にNo.4焼結ガラスフィルタで2回ろ過し、十分真空脱気した。図2-2に試料と電極の構成を示す。ここで、蒸着Al電極の

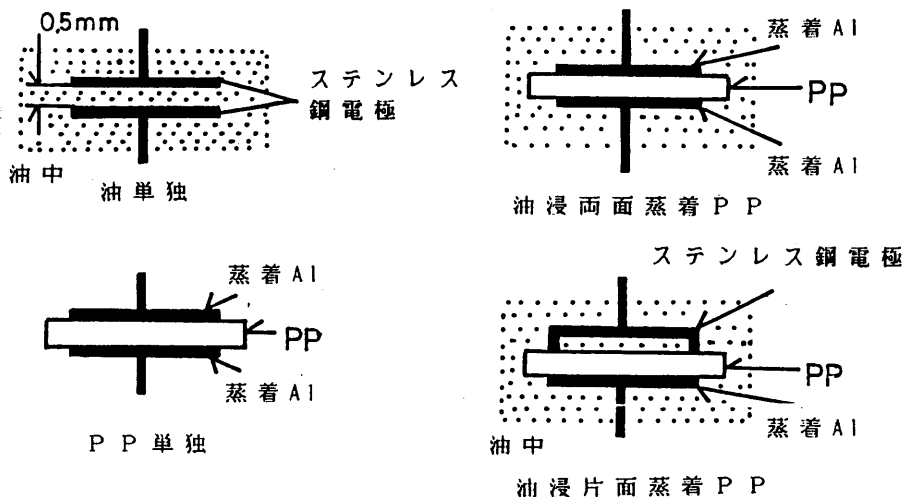


図2-2 試料と電極の構成

直径は20mmφである。PPフィルムのTSCは両面にAl電極を蒸着したPPフィルムを、N₂ガス中のステンレス鋼電極間にはさんで測定した。またシリコー

ン油の場合には、ステンレス鋼電極間に0.5mmのギャップを作り、シリコン油で満たした電極系を用いた。油-PP複合絶縁系としては、片面にAl電極を蒸着したPPフィルムと両面にAl電極を蒸着したPPフィルムを、それぞれ油中にてステンレス鋼電極間にはさんだものを使用した。以下、これらを「油浸片面蒸着PP」および「油浸両面蒸着PP」と呼ぶことにする。ここで片面蒸着PPを採用したのは、PPの無蒸着面と電極の間に存在すると考えられる薄い油膜の影響を検討するためである。

図2-3に測定系の構成図を示す。油-PP複合系のTSCが測定できるように、電極は下部電極にシャーレー状電極、上部電極に円筒状電極を配し、500gの重さで試料へ一定圧力が加わるようにした構造である。試料の温度は、液体

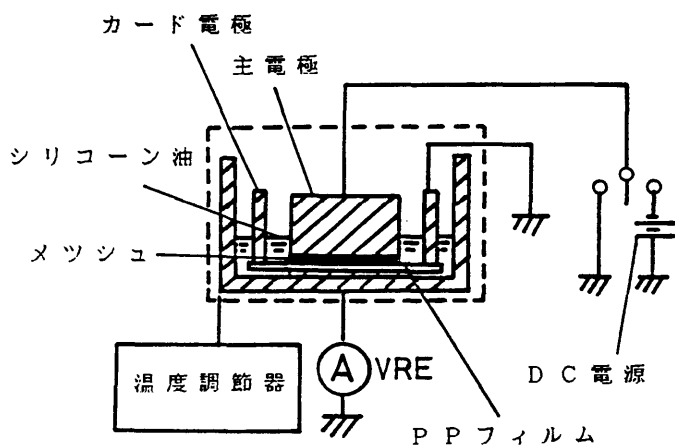


図2-3 TSCの測定装置

窒素とヒータを組合せることにより、 -140°C から 150°C まで制御することができる。

図2-4(a)にPPフィルムおよびシリコン油単独のTSCの測定手順を示す。まず試料を真空容器内の電極系に固定し、荒引程度の真空(0.1Pa)に引いた後、乾燥 N_2 ガスで置換し試料の温度を 120°C に保つ。次に所定の電圧を試料に30分間印加した後、電圧を印加したまま液体窒素により試料の温度を -140°C まで急冷し、外部回路を短絡する(電圧印加時間はおよそ40分程度)。放電電流が十分小さくなるのを待って試料の温度を $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の割合で上昇させ

TSCを測定する。TSCは振動容量形電圧電流計（TR-84M, TAKEDA）に接続された記録計で記録する。同図（b）に油浸片面蒸着PPと油浸両面蒸着PP試料のTSCの測定手順を示す。（a）との違いは、試料を電圧印加前120℃で1時間含浸させることである。その後はシリコン油、PP単独と同様な測定手順によりTSCを測定した。

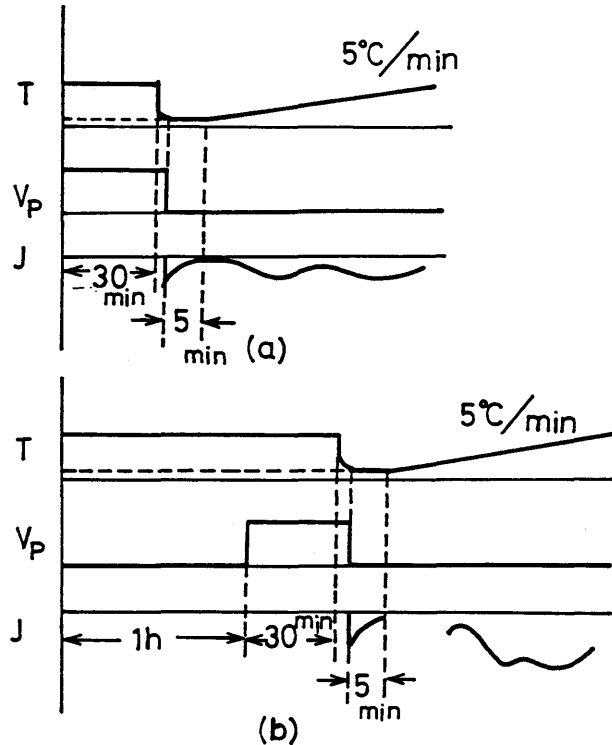


図 2-4 (a) シリコン油およびPPフィルムのTSCの測定手順
(b) 油浸絶縁系のTSCの測定手順

§ 2-3 実験結果および検討

< 2-3-1 > シリコン油のTSC

油-PPフィルム複合絶縁系での特性を調べる前に、複合系を構成しているシ

リコーン油およびPPフィルム単独でのTSCスペクトルを検討しておく。特に、シリコーン油のTSCに関しては、その報告は見あたらない。

図2-5にシリコーン油単独のTSCを示す。TSCは-120℃付近に顕著

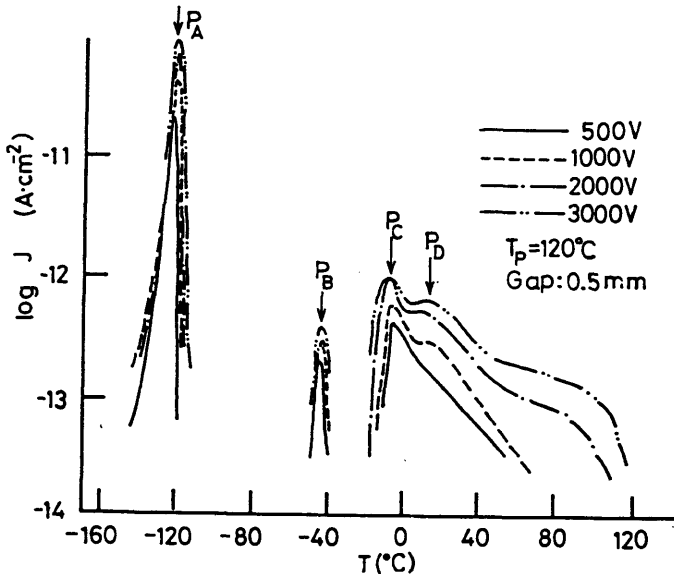


図2-5 シリコーン油のTSC

なピーク P_A を示し、続いてシリコーン油の融点付近でピーク P_B を示す。更に、 -5°C および 15°C 付近にピーク P_C 、 P_D が現れる。 P_A ピークはピーク温度が Hakim⁽⁴⁾ らの $\tan\delta$ の温度特性にみられる -107°C のピーク温度とほぼ一致することから、固体シリコーンのガラス転移に伴う $\text{Si}-\text{O}$ 双極子 (1.5D)⁽⁵⁾ の脱分極に伴うピークと考えられる。

単一緩和の双極子の配向によるTSC、 $J(T)$ は、双極子の緩和時間 $\tau(T)$ を

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (2.1)$$

とおくと

$$J(T) = (P_0/\tau_0) \exp\{(-E/kT) - (1/\beta\tau_0) \times \int \exp(-E/kT) dT\} \quad (2.2)$$

$$P_0 = N_d \mu_d^2 E_p / 3kT_p \quad (2.3)$$

で与えられる。⁽⁶⁾ここで、 T : 絶対温度、 τ_0 : 定数、 E : 双極子の活性化エネルギー、 β : 昇温速度、 N_d : 双極子密度、 μ_d : 永久双極子モーメント、 E_p : ボ

ーリング電界、 T_p ：ポーリング温度である。

(2.2)式および(2.3)式から、一般に双極子の脱分極によるTSCはポーリング電界 E_p に比例する。

図2-6に各TSCピークの大きさ J_p のポーリング電界依存性を示すが、

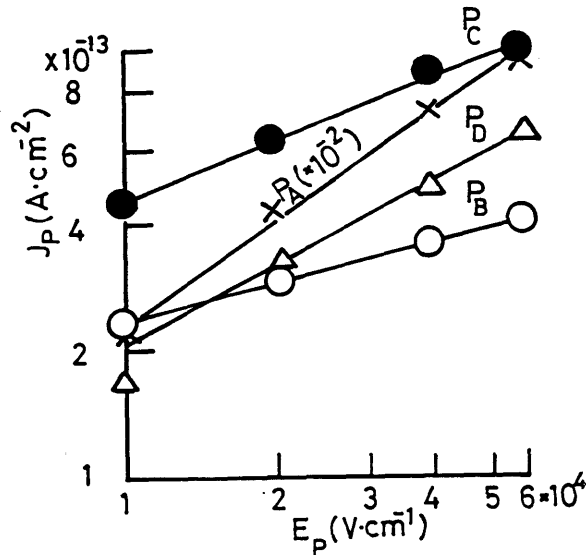


図2-6 TSCピークのポーリング電界依存性

Si-O双極子による P_A ピークは、ポーリング電界 E_p に対する J_p の傾きが1であることから、ポーリング電界 E_p に比例している。 P_B 、 P_C 、 P_D ピークは、いずれも E_p に対する J_p の傾きが1以下の値となり、 E_p に比例せず、キャリアによる分極が示唆される。 P_B ピークはシリコン油の融点付近で観測されることから、融解に伴うキャリアの解放に起因した脱分極によるものと考えられる。また P_C 、 P_D ピークは、その温度付近におけるシリコン油の電気伝導測定時に、長時間にわたる過渡的充電、放電電流が観測されることから、(7)(8)シリコン油中のイオンによる空間電荷に関連していることが推測される。

<2-3-2> PPフィルムのTSC

図2-7は120℃で形成したPPフィルム単独の熱エレクトレットのTSCを示す。-120℃~110℃、0℃、130~140℃付近にTSCピークが

認められる。PPの力学緩和には3種の緩和機構があり、低温側から γ 、 β および α

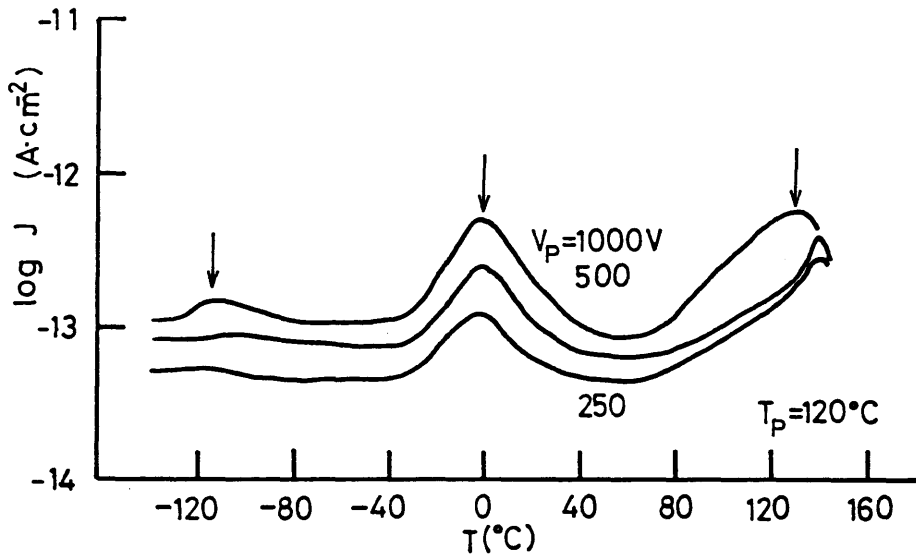


図2-7 PPフィルムのTSC

び α 緩和と呼ばれている。⁽⁹⁾ γ 緩和は局所的な分子運動、 β 緩和はガラス転移、すなわちアモルファス領域の分子鎖セグメントの運動によるものであり、 α 緩和は結晶内の分子運動によるものである。和田⁽¹⁰⁾は1Hzでの内部摩擦の温度依存性の測定から、80°Cが α 緩和、0°Cが β 緩和、-80°Cが γ 緩和の内部摩擦ピークとなることを示した。ピーク温度の対応から、TSCの0°C付近および-120~-110°C付近のピークはPPの β 緩和および γ 緩和と関係しているものと推測される。PPは本来無極性であるが、光または熱により酸化され、双極子モーメントをもつカルボニル基が導入されることが知られている。⁽¹¹⁾ 低温側の二つのピークの大きさはポーリング電界に比例していることから、C=O基による双極子の寄与が考えられる。この場合には、酸化されにくい結晶領域に關係する α 緩和に対応したピークが存在しないことも定性的に理解される。また、130~140°C付近のピークには対応する緩和は存在せず、キャリアによる界面分極と関係していると思われる。〈2-3-1、2-3-2〉節の結果を考慮して、以下に油-PPフィルム複合系でのTSCを検討する。

〈2-3-3〉油浸両面蒸着PPのTSC

図 2 - 8 は油浸両面蒸着 PP 試料の T S C を示す。比較のため、図中に P P 単独の T S C も併記した。キャリアによると思われる

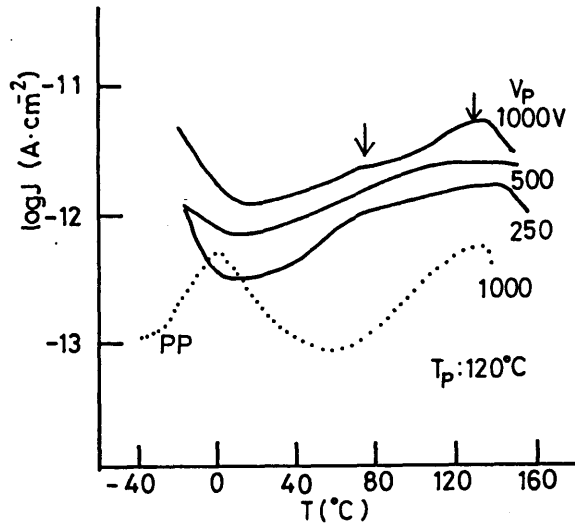


図 2 - 8 油浸両面蒸着 PP の T S C

PP の 130°C 付近のピークが約一桁ほど大きくなり、80°C 付近にも T S C ピークが認められる。後述の図 2 - 10 に示すように、油浸両面蒸着 PP の導電率は N₂ ガス中の PP に比し約一桁増加しており、T S C の増大にはこの導電率の増大をもたらしたイオン性キャリアによる分極が関与していることが示唆される。しかし、含浸したシリコン油のための蒸着電極と PP フィルムの間に部分的に薄い油層が形成され、これによる T S C の増大 (< 2 - 3 - 4 > 節参照) も十分考えられるので、油浸両面蒸着 PP の T S C の増大に関してはさらに検討する必要がある。

< 2 - 3 - 4 > 油浸片面蒸着 PP の T S C

図 2 - 9 は油浸片面蒸着 PP 試料の T S C を示す。比較のため PP 単独、油浸両面蒸着 PP の T S C を併記した。油浸片面蒸着 PP の T S C は、油浸両面蒸着 PP に比し更に大きな T S C を示す。また、50°C 付近と 80°C 付近に顕著な T S C ピークが観測される。

この油浸片面蒸着 PP と油浸両面蒸着 PP の T S C の顕著な差の原因の一つと

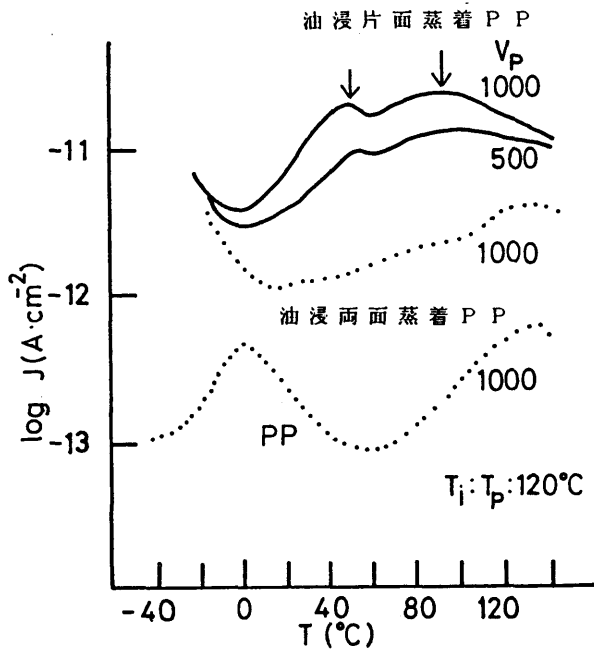


図 2 - 9 油浸片面蒸着 PP の T S C

して、両試料における PP へのシリコーン油の含浸量の差が考えられる。

PP フィルムにシリコーン油を含浸すると、(i) 含浸されたシリコーン油のため PP 中の不純物の解離イオンの移動が容易になる、あるいは、(ii) シリコーン油のイオンキャリアが PP 中に侵入するなどの理由で PP フィルムの導電率が增大する (図 2 - 10)。従って、間接的ではあるがこの導電率の増大から、逆に PP フィルムの含浸の程度を推測することができる。図 2 - 10 は、T S C 測定用試料と同様に 120°C の油中で 1 時間含浸させた後、室温にもどし所定の温度で電気伝導 (電圧: 1000 V、30 分値) を測定したものであるが、油浸片面蒸着 PP と油浸両面蒸着 PP の導電率には大きな差異はみられず、両者が同程度に含浸されているものと推定される。事実、120°C で 1 時間含浸した油浸片面、両面蒸着 PP の含浸後の重量増分はともに約 4% 程度で、有意差が認められなかった。

シリコーン油単独の T S C は室温 ~ 130°C の温度範囲でほとんど観測されないことや、PP 単独の T S C は -30 ~ 130°C の温度範囲で油中 PP の T S C よりも 1 ~ 2 桁小さいことを考慮すると、油浸片面蒸着 PP と油浸両面蒸着 PP

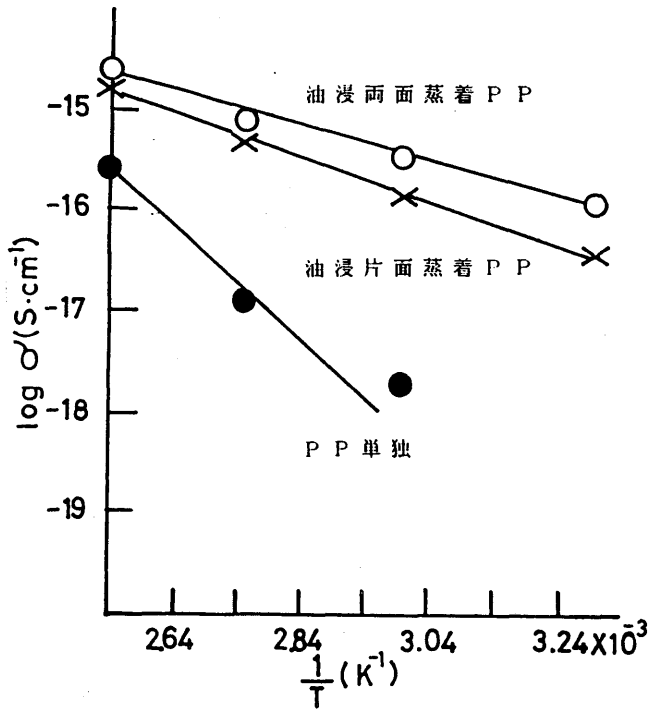


図 2 - 1 0 PP フィルムの導電率の温度依存性

の T S C の差は含浸量の差によるものではなく、油浸片面蒸着 PP 試料にのみ存在する無蒸着面側の薄い油層に起因した界面分極によるものと考えられる。すな

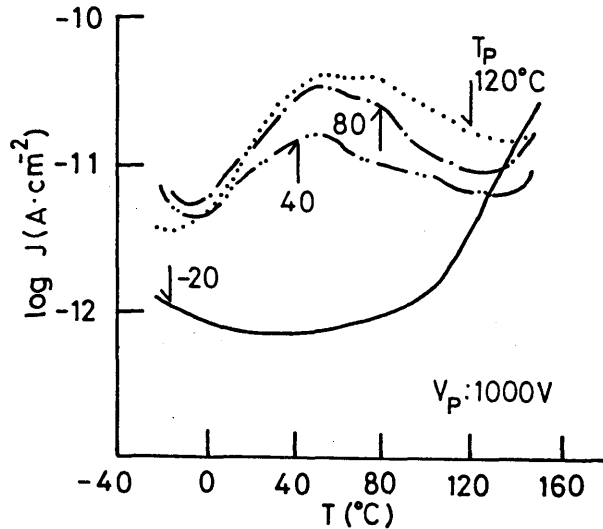


図 2 - 1 1 油浸片面蒸着 PP の T S C に対するポーリング温度依存性

わち、シリコン油中のイオンは高温での電圧印加時にシリコン油膜中を移動し、PP表面やPP表面近傍の膨潤領域にトラップされ、界面分極を形成すると考えられる。これらのトラップキャリアは昇温と共に解放され、50℃と80℃付近にTSCピークが観測されるものと思われる。

油浸片面蒸着PPのTSCのポーリング温度依存性を図2-11に示す。ポーリング温度(T_p)が低下すると共に、高温側のピークから順次減少し、 T_p が-20℃でTSCピークはほとんど消失する。このことは、-20℃付近ではシリコン油中のキャリア(イオン性不純物)の移動は困難で、界面分極にほとんど寄与しないことを示している。

<2-3-5> 油-PP界面に存在するトラップ

図2-12は油浸片面蒸着PP試料に部分加熱法⁽¹²⁾を適用して得られたTSCである。 $\log J-1/T$ プロットの直線部の傾きから、イニシャルライズ法

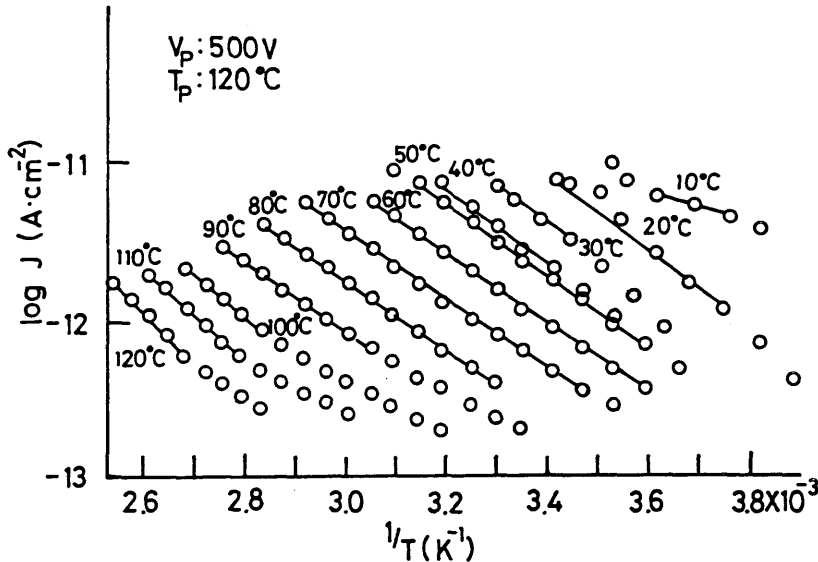


図2-12 油浸片面蒸着PPの部分加熱TSC

$[J \propto \exp(-E/kT)]$ を適用して活性化エネルギーを求めると図2-13を得る。活性化エネルギーは各加熱時の最高温度に対してプロットされている。

TSCがピークを示す50℃および80℃付近の活性化エネルギーは約0.4

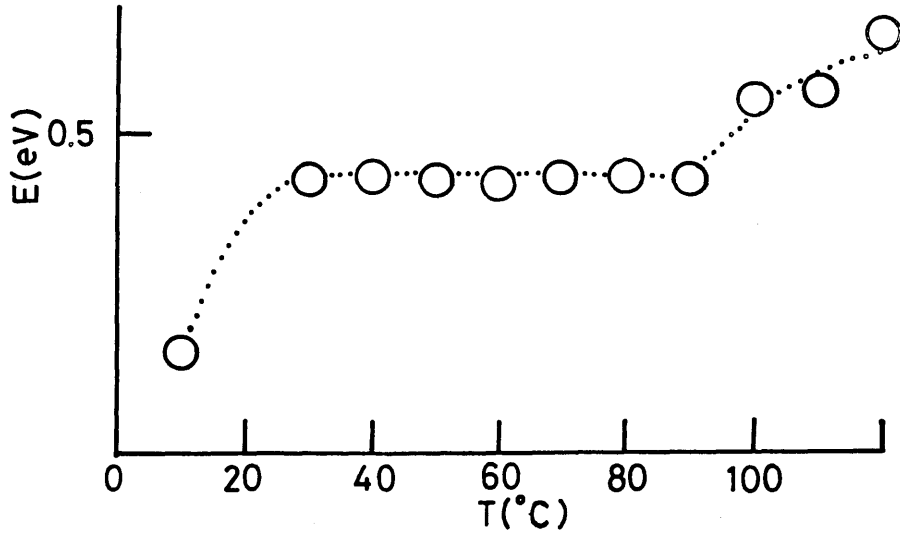


図 2-13 油浸片面蒸着PPのTSCの部分加熱

TSCから求めた界面トラップ深さ

eVである。これはPP界面のトラップに捕えられたキャリアの解放に必要なエネルギー、すなわちトラップの深さに対応していると考えることができる。PPでは二つのガラス転移が存在することが報告されており、高温側に現れるガラス転移は、結晶によって束縛されたアモルファス領域のガラス転移で50℃付近に存在する。(13)(14)また、 α 緩和に対応する内部摩擦ピークは80℃付近に存在する。(10)従って、油浸片面蒸着PPに見られる50℃と80℃付近のTSCピークは、このガラス転移と α 緩和に関係しており、対応するトラップがこれらの分子運動が生じる結晶に束縛されたアモルファス領域あるいは結晶領域に存在していることを示唆している。

次に、この界面分極に関与するトラップキャリア密度について検討する。

図2-14のようにPPの無蒸着面側に厚さ t の薄い油層が存在すると考え、電界印加時に油中のイオン(電荷 q)がPP表面に移動し、ここでトラップされ界面分極を形成すると考える。このトラップイオン(単位面積あたり N_t 個)がTSC測定時に熱的に油中に解放され、界面分極が脱分極するものと仮定すると、TSC測定時に解放される単位面積あたりの脱分極電荷量は次式で与えられる。

$$Q = \int J_{TSC} dt = \varepsilon_2 t N_t q / (\varepsilon_1 d + \varepsilon_2 t) \quad (2.4)$$

ここで、 d : PPフィルムの厚さ、 ε_1 : シリコン油の比誘電率、 ε_2 : PPフ

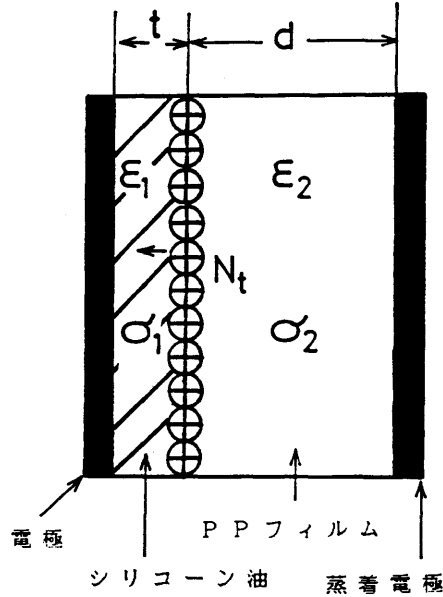


図 2-14 油浸片面蒸着 PP 中の界面分極モデル

フィルムの比誘電率である。また、図 2-9 の 50℃ 付近の TSC ピークから脱分極電荷量を評価すると約 $1.3 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ が得られる。

高圧用コンデンサフィルムには、JIS 規格から考え⁽¹⁵⁾ $1 \mu\text{m}$ 程度の凹凸の存在は十分考えられるので、ここでは油層の厚さ $t = 1 \mu\text{m}$ と仮定し、PP フィルムの厚さ $d = 22 \mu\text{m}$ 、シリコン油と PP フィルムの比誘電率 $\epsilon_1 = 2.7$ 、 $\epsilon_2 = 2.2$ 、電荷 $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ および上記の値を (2.4) 式に代入すると

$$N_t = 2.2 \times 10^{12} \text{ 個/cm}^2$$

を得る。これは PP 表面に 70 \AA の平均間隔でトラップイオンが存在することを意味している。実際には一部は PP 中に侵入していることも考えられ、この程度の密度のトラップイオンの存在は不合理なものではない。

< 2-3-6 > TSC と電気伝導

油浸片面と油浸両面蒸着 PP の TSC の差は、油浸片面蒸着 PP にのみ存在する電極と PP フィルム間の薄い油層に起因した界面分極によることを示した。この界面分極の存在は電気伝導の測定結果からも支持される。すなわち、TSC ピ

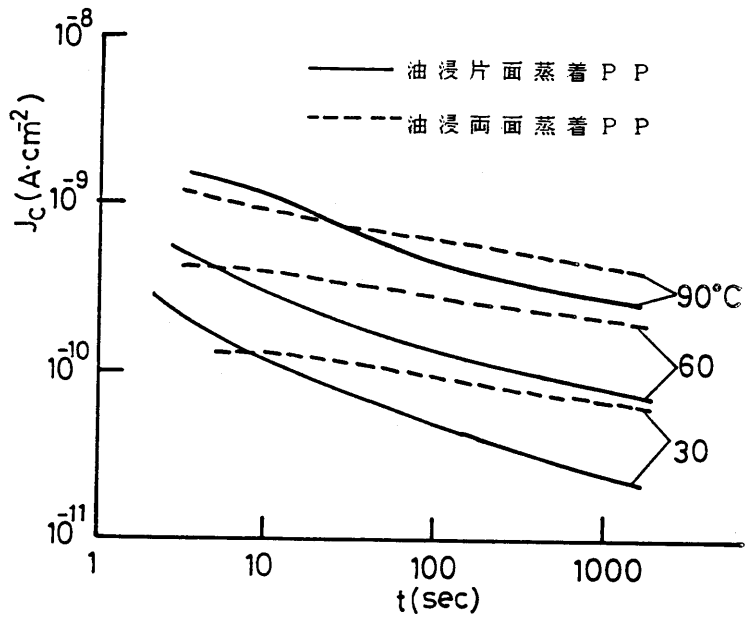


図 2 - 1 5 油浸片面蒸着 P P と油浸両面蒸着 P P の充電電流

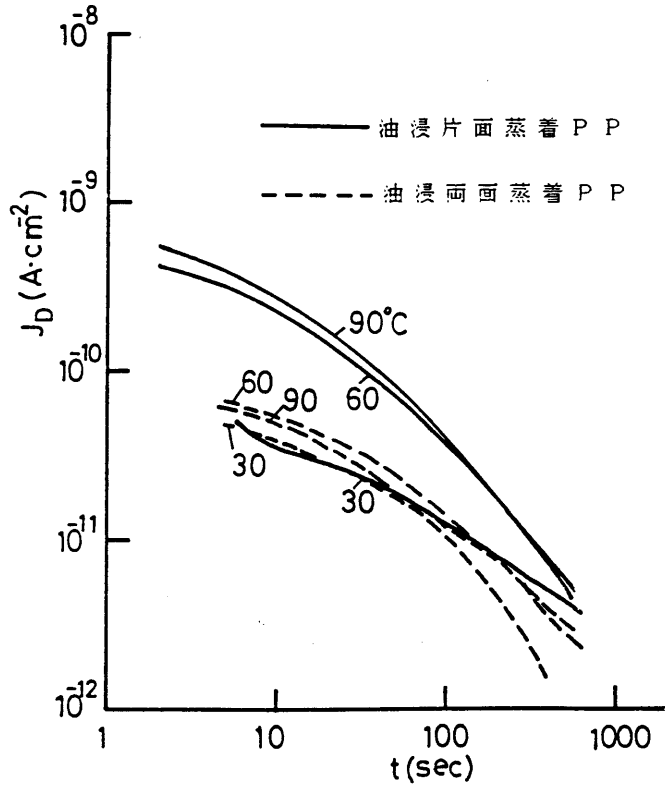


図 2 - 1 6 油浸片面蒸着 P P と油浸両面蒸着 P P の放電電流

ーク付近の60℃における油浸片面蒸着PPの充電電流（図2-15）は油浸両面蒸着PPに比し大きな過渡電流成分を有し、また放電電流（図2-16）も油浸両面と片面蒸着PPで顕著な差が見られる。また60℃における充電電流から定常電流（ここでは1000秒値を定常電流とみなした）を差し引いた過渡電流成分から計算した充電電荷量（ $1.2 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ ）と放電電流より計算した放電電荷量（ $1.1 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ ）はほぼ等しく、この値はTSCの50℃付近のピークから計算したTSC放出電荷量（ $1.3 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ ）に良く一致する。このことは、充・放電電流に現れた過渡電流成分と図2-9のTSCピークとが、ともに油浸片面蒸着PPに存在する電極とPPフィルム間の薄い油層中のイオンの移動に起因した界面分極によることを示している。

<2-3-7> $\tan \delta$ の温度依存性

図2-17はPP単独、油浸両面蒸着PP、油浸片面蒸着PPの10Hzにお

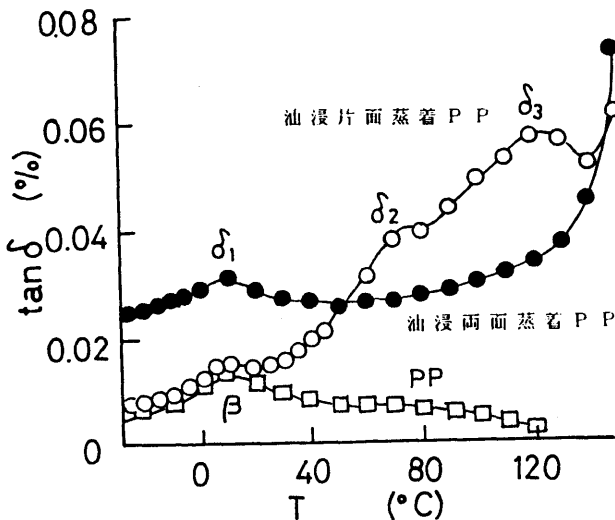


図2-17 PP単独、油浸片面蒸着PP、油浸両面蒸着PP、
の10Hzにおける $\tan \delta$ の温度依存性

ける $\tan \delta$ の温度依存性を示す。(16) 両含浸試料に現れる δ_1 ピークはPPフィルムの β 分散によく一致する。安福(17)らは、 β 分散に対応する $\tan \delta$ ピークの含浸による一時的な増大とそれに引き続く減少は、 β 分散がPPフィルムのアモルフ

アス領域におけるセグメント運動に基づく誘電緩和であり、含浸によって引き起こされた一時的なセグメント運動の増大と時間に依存した急速なアタクチック（置換基が無秩序な立体配置をとる）の油への溶出が原因であることを示唆した。油浸両面蒸着PPの δ_1 ピークが油浸片面蒸着PPのピークに比べ高くなっていることは上述の結果と一致する。 δ_2 と δ_3 ピークは油-PP界面を有する油浸片面蒸着PPにのみ70℃と120℃付近に現れる。それゆえに、それらのピークは図2-9の50℃および80℃付近のTSCピークと同じ起源である界面分極に基づくものと考えられる。また δ_2 と δ_3 ピーク（10Hz）が50℃および80℃付近のTSCピークより高温側に存在することは、TSCが非常に低周波の領域（例： $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Hz）での誘電特性に対応することを考慮すると妥当なものである。

§ 2-4 結論

二軸延伸コンデンサ用PPフィルム、シリコン油および両者による簡単な複合絶縁系におけるTSCと上述の複合絶縁系の電気伝導を測定し、各々のTSCスペクトルについて検討を加え、更に電気伝導とTSCの関連についても検討し、以下の結論を得た。

(1) シリコン油のTSCは、 P_A （-120℃）、 P_B （-45℃）、 P_C （-5℃）および P_D （15℃）なる四つのピークを示す。 P_A は固体シリコンのガラス転移に伴うSi-O双極子、 P_B は固体シリコン油の融解に関連したピークである。

(2) PPフィルムのTSCは-120~-110℃、0℃および130~140℃付近にピークを示す。前二者はPPの γ および β 分散に関連し、酸化などにより導入された双極子の脱分極ピークであり、後者はトラップキャリアの解放に起因している。

(3) 片面および両面に蒸着したPPフィルムを油中に浸漬し、TSCを測定すると油中に浸漬していないPP単独に比しTSCが増大する。特に、油浸片面蒸着PPではTSCの増加が顕著で、50℃および80℃に新たなピークを示す。これらは油浸片面蒸着試料に存在する電極とPPフィルム間の薄い油層での

界面分極による。また、TSCの解析から界面に存在するトラップの深さ（約0.4 eV）とトラップの量（ 2.2×10^{12} 個/cm²）が評価された。

（4） 前述の界面分極によるTSCピークの温度はそれぞれPPのガラス転移と結晶分散の生じる温度とよく一致しており、両者の密接な関連が示唆される。

（5） 電極とPPフィルム間に存在する薄い油層に起因した界面分極の存在は、油浸PPフィルムの充電電流の過渡電流成分や放電電流からも推測される。

参考文献

（1） 岡部・土屋・山下・天野：シリコン油油浸クラフト紙の熱刺激電流、電気学会絶縁材料研資 EIM-78-56（昭53）

（2） 永井・前川・梅田：シリコン油入車両用変圧器、東芝レビュー、31、446（昭51-5）

（3） 安福：アメリカにおけるPCB代替油の開発状況、OHM、64、83、（昭52）

（4） R.M.Hakin, et al.: The Dielectric Properties of Silicone Fluids, IEEE Trans. Elect. Insulation, EI-12, 360(1977)

（5） R.O.Sauer & D.J.Mead: Dipole Moments of Linear and Cyclic Polymethylpolysiloxanes, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1974(1946)

（6） 水谷・鈴置・家田：ポリエチレン中にトラップされたキャリアによる熱刺激電流、電学論A、96、419（昭51-9）

（7） 落合・水谷・伊藤・家田：刃形-平板電極系におけるシリコン油の高電界電気伝導、電学論A、99、329（昭54-7）

（8） 落合・水谷・伊藤・家田：刃形-平板電極系におけるシリコン油の高電界導電特性と放電電流、昭52電気関係学会東海支部連大、76

（9） 高木・佐々木：ポリプロピレン樹脂、日刊工業新聞社、p. 60（昭53）

（10） Wada: Mechanical Dispersions and Transition Phenomena in Semicrystalline Polymers, J. Phys. Soc. Japan. 16, 1226(1961)

- (1 1) J.C.W.Chien:Polymer Reactions.V.Kinetics of Polypropylene,
J.Polym.Sci.,(Part A-1),5,3091(1967)
- (1 2) R.A.Creswell & M.M.Perlman:Thermal Currents from Corona
Charged Mylar,J.Appl.Phys.,41,2365(1970)
- (1 3) Y.Wada,Y.Hatta & R.Suzuki:Glass Transition and Relaxation in
the Amorphous Phase of Isotactic Polypropylene,J.Polym.Sci.:Symposium,50,
189(1975)
- (1 4) R.F.Boyer:Glassy Transitions in Semicrystalline Polymers,
J.Polym.Sci.:Symposium,50,189(1975)
- (1 5) JIS C 2306
- (1 6) T.Mizutani,M.Ieda,S.Ochiai and M.Ito:Interfacial Polarization
in Silicone Oil-Polypropylene Insulating System,J.Electrostatics,12,427
(1982)
- (1 7) 安福・梅村・谷井・石井:誘電特性から見た油浸ポリプロピレンフィ
ルム中の酸化防止剤の挙動、電学論A、98、315(昭53)
- (1 8) J.van Turnhout:Thermally Stimulated Discharge of Polymer
Electrets(Elsevier,Amsterdam 1975),pp83-96

第3章 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系のTSCと油- 高分子相互作用

—— 膨潤の影響 ——

§3-1 まえがき

油浸高分子フィルム複合系に存在する油-高分子フィルム界面は、その電気的特性に影響を与えることが指摘されているが⁽¹⁾それらの特性は油-高分子相互作用(膨潤、溶解など)のため複雑で、詳細についてはいまだ不明な点が多い。

本章では、前章にひき続き、高分子との相溶性に優れ、経済性が許せばUHV電力ケーブルへの適用の可能性が指摘されている⁽²⁾シリコン油と、電力用高圧コンデンサに実用化され、OFケーブルにもラミネート用フィルムなどとして使用が検討されている二軸延伸ポリプロピレン(PP)フィルムを用い、これらの複合絶縁系における充電・放電電流特性やTSC特性の面から、シリコン油-PP界面の特性についてさらに詳細に調べた。また、TSCに及ぼす油-高分子相互作用、特に膨潤とTSCの関連についても検討を加えた。

§3-2 試料および実験方法

実験に用いた試料は、前章と同様にコンデンサ用二軸延伸PPフィルム(厚さ $22\mu\text{m}$)とジメチルシリコン油〔 2cSt 、 10cSt および 50cSt (25°C)〕である。試料の構成は(図3-1)両面にAl電極(直径 $20\text{mm}\phi$)を蒸着したPPフィルムを油に浸漬したものと、片面にAl電極を蒸着したPPフィルムの無蒸着面側にステンレス鋼製メッシュ(厚さ $210\mu\text{m}$ 、穴径 $300\mu\text{m}$)を挿入し、これをステンレス鋼電極ではさみ油中に浸漬したものを使用した。以下、これらを「油浸両面蒸着PP」および「油浸片面蒸着PP」と呼ぶことにする。

ここで、片面蒸着したPPフィルムの無蒸着面側にメッシュを重ねて使用した理由は、PPと電極の間に一定の厚さの油層を導入し、油-PP二層構造の界面現象を検討しやすくするためである。また、試料に一定の圧力が加わるよう上部

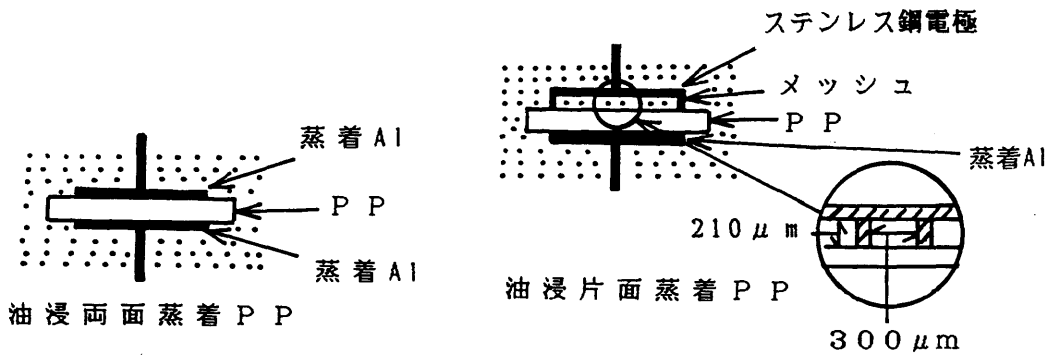


図3-1 試料と電極の構成

電極の重さは500gとした。

油浸片面蒸着PP試料の充電・放電電流の測定は、所定の含浸温度 (T_i) で1時間含浸後、所定温度に下げ、充電・放電電流を測定する。

TSCの測定手順は以下のものである。所定の含浸温度 (T_i) で1時間含浸後、所定のポーリング温度 (T_p) のもとで30分間直流電圧 (V_p) を印加した後、電圧を印加したまま -140°C 付近まで急冷し、電極間を短絡する (電圧印加時間はおよそ40分程度)。放電電流が十分小さくなるのを待って試料の温度を $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度でTSCを測定する (詳細は第2章参照⁽⁵⁾)。

§3-3 実験結果およびその検討

<3-3-1> 油浸片面蒸着PP試料の充・放電電流特性

図3-2、図3-3に正極性および負極性 (油浸片面蒸着PP試料の蒸着Al面側に正極性の電圧および負極性の電圧を印加した場合をそれぞれ正極性 [$\text{Al}\oplus$]、負極性 [$\text{Al}\ominus$] と呼ぶ) の充電・放電特性を示す。図でわかるように、充電電流は負極性に比べ正極性が著しく大きい。また、過渡充電電流成分より求めた充電電荷量は、正極性で $Q_{pc} = 3.0 \times 10^{-7} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、負極性で $Q_{nc} = 3.4 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。一方、放電電流は充電電流とは逆に正極性に比べ負極性の方がかなり大きい。正および負極性の放電電荷量は、それぞれ $Q_{pd} = 5.7$

$\times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $Q_{Nd} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。このような充・放電電流特性の極性依存性が生じる理由について以下に検討する。

負極性の電圧を印加した場合、油層中のキャリアは正イオンが油-PP界面に、負イオンが油-電極界面に移動し、空間電荷を形成することが考えられる。第2章⁽³⁾で報告した油単独と正、負極性のTSC(図3-6)を比較すると、油-電極界面近傍に存在する空間電荷による脱分極ピークは油-PP界面の界面分極による脱分極ピーク P_1 、 P_2 (負極性)および P_1' 、 P_2' (正極性)に比べると著しく小さく、低温領域にわずかに認められる程度である。このことは、油-電極界面近傍の空間電荷分極が60℃での過渡充・放電電流の極性効果にほとんど影響しないことを示している。更に後述するように、正、負極性の放電電流より求めた放電電荷量と油-PP界面のトラップ電荷による界面分極⁽³⁾に起因するTSCから求めた脱分極電荷量とはほぼ一致する。従って、放電電流特性の極性効果は油-PP界面のイオントラップの極性差に起因すると結論される。

さて、正極性の充電および放電電流特性では、放電電荷量(Q_{Pd})は過渡充電

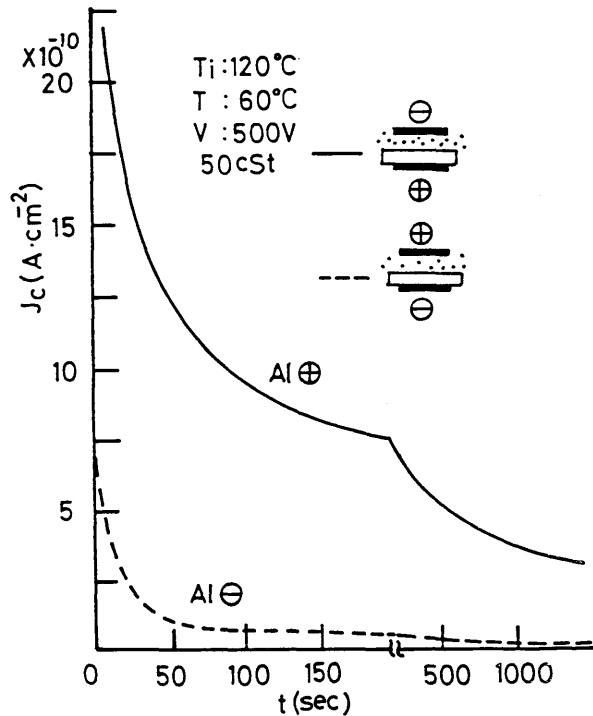


図3-2 充電電流特性

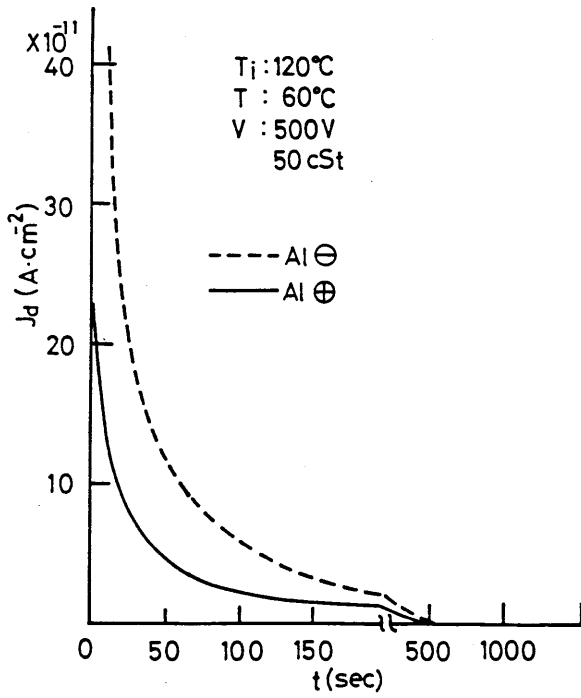


図 3 - 3 放電電流特性

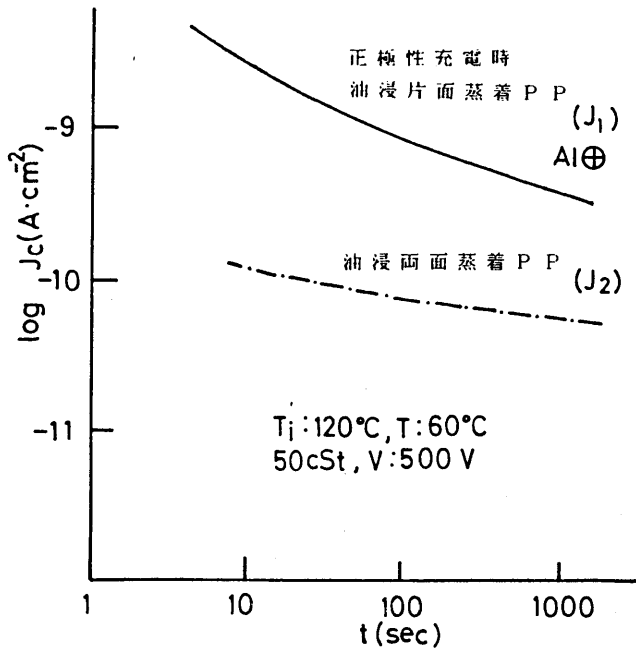


図 3 - 4 油浸片面蒸着 P P および油浸両面蒸着 P P の充電電流

電荷量の $1/50$ 程度にすぎない。図 3-4 に示す油浸片面蒸着 PP と油浸両面蒸着 PP の充電電流特性の比較 ($J_1 \gg J_2$) から、油浸片面蒸着 PP の大きな電流は、油層から PP 中に侵入したイオンによると考えてよい。また上述したように、正極性の放電電荷量が非常に小さいことから PP-電極界面の蓄積電荷量は非常に少ないと考えられる。従って、正極性充電電流の時間的減少は分極に起因するものではなく、可動イオンの減少、すなわちイオンのスイープアウトによることが示唆される。正極性充電時では油中の負イオンはかなり容易に PP 中に侵入して電流増大に寄与し、PP 界面にあまりトラップされないものと考えてよい。他方、負極性充電時の正イオンは油-PP 界面にトラップされ界面分極を形成しやすい。これらの様子を図 3-5 に示す。

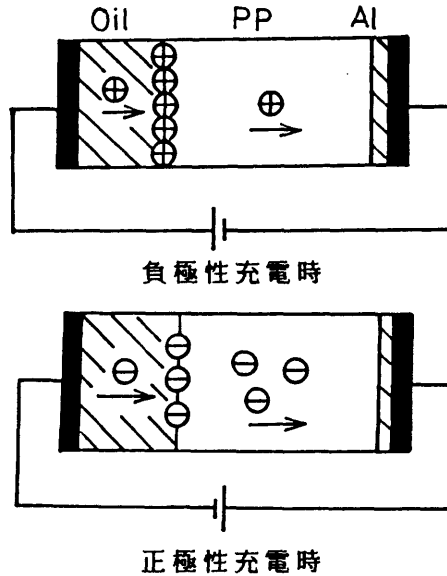


図 3-5 正、負極性の油-PP 界面における界面分極

< 3-3-2 > 油-PP 界面の界面トラップの性質

図 3-6 に正および負極性における TSC の結果を示す。界面のトラップイオンの解放による TSC にも顕著な極性効果を見ることができる。負極性にみられる P_1 および P_2 ピーク、そして正極性にみられる P_1' および P_2' ピークはいずれも油-PP 界面における界面分極に起因するものであり、負極性では熱エレクト

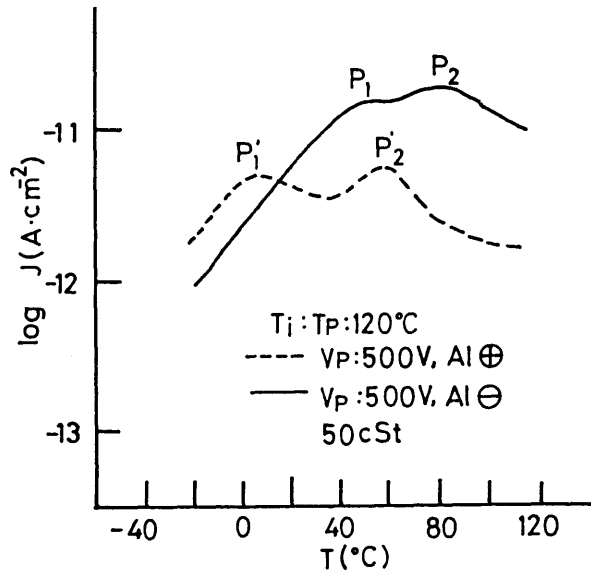


図3-6 TSCの極性効果

レット形成時に油中の正イオンが、正極性では油中の負イオンが油-PP界面のPP表面近傍にトラップされ、TSC測定時にこれらのイオンが解放されることが指摘されている。(4)正および負極性のTSCより算定される解放電荷量は、それぞれ $Q_P = 5.5 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $Q_N = 1.8 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ になり、負イオンのほうが正イオンに比べ油-PP界面のPP表面近傍にトラップされにくいことを示している。また、この解放電荷量は放電特性により算定された $Q_{Pd} = 5.7 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $Q_{Nd} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ と良い一致を示している。

図3-7、3-8に、正および負極性の部分加熱TSCを示す。図3-9は部分加熱のTSCにイニシャルライズ法を適用して求めた見かけの活性化エネルギーを示す。 P_1 および P_2 ピークは0.45eV程度、 P_1' ピークは0.57eV、 P_2' ピークは1.1eV程度であることを示している。これら各ピークの活性化エネルギーは、油-PP界面のPP側に存在するイオントラップの見かけのトラップ深さと考えてよい。

図3-10は正極性(含浸油粘度2cSt)の活性化エネルギーを示す。含浸温度の上昇に伴い P_2' ピークに関与するトラップの活性化エネルギーが低下することがわかる。このことは含浸温度の上昇に伴う油-PP相互作用(膨潤、溶解など、溶解は第4章参照(5))がPP表面近傍に存在するイオントラップのトラッ

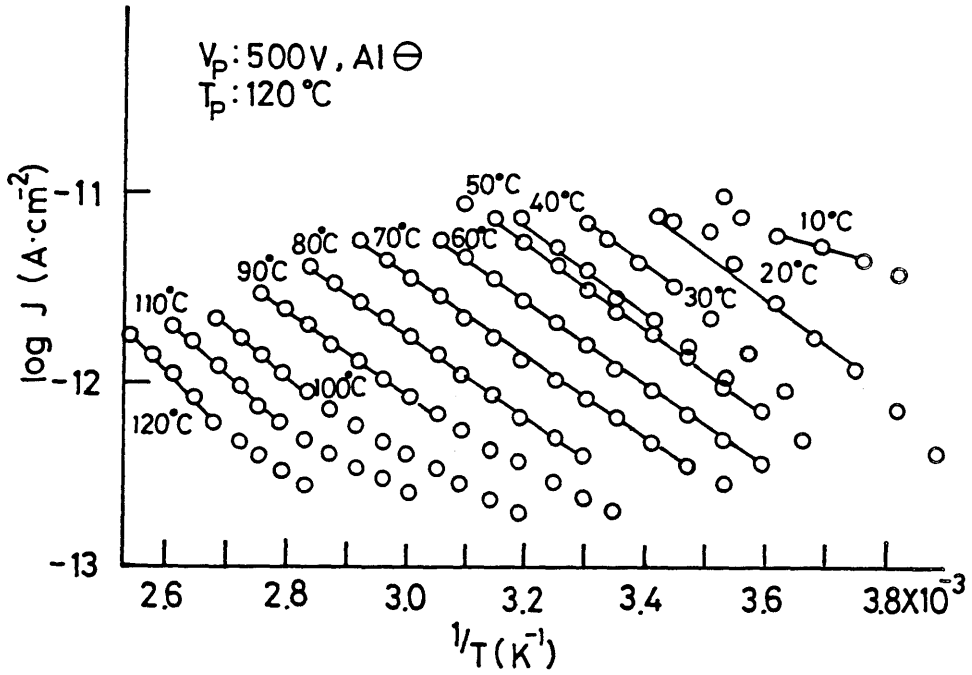


図 3 - 7 油浸片面蒸着 P P の負極性の部分加熱 T S C

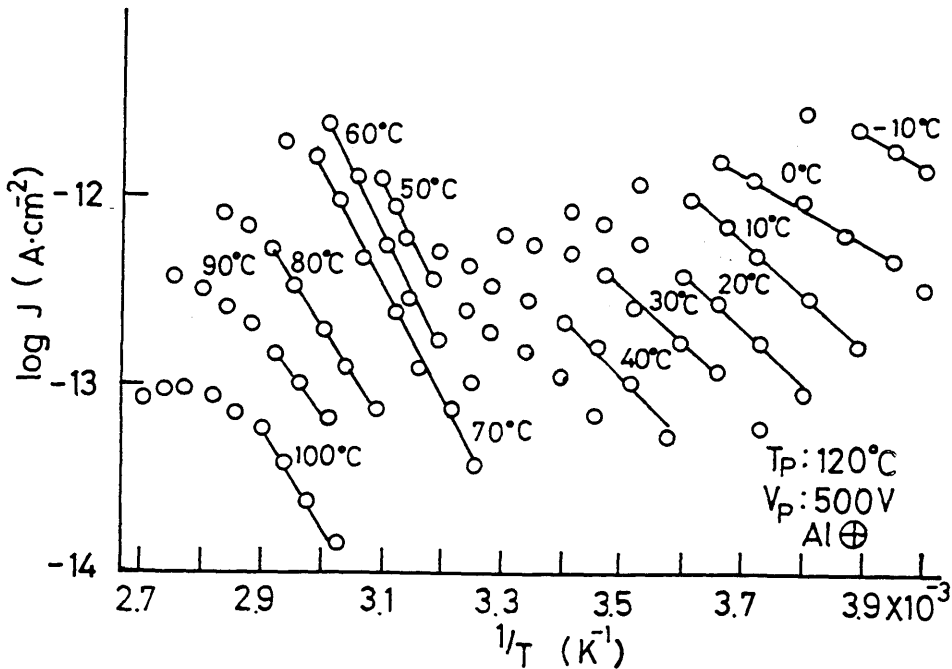


図 3 - 8 油浸片面蒸着 P P の正極性の部分加熱 T S C

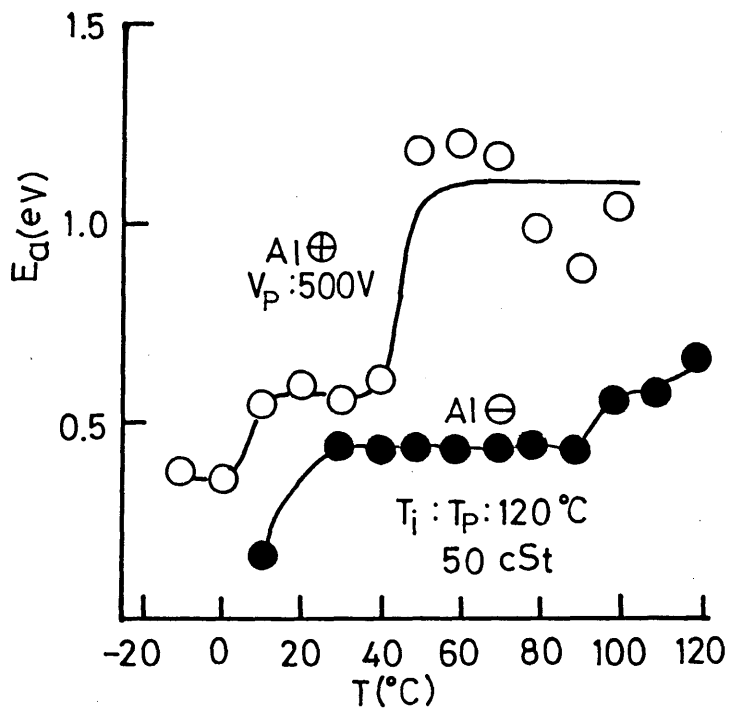


図 3-9 部分加熱 TSC から評価した界面トラップ深さ

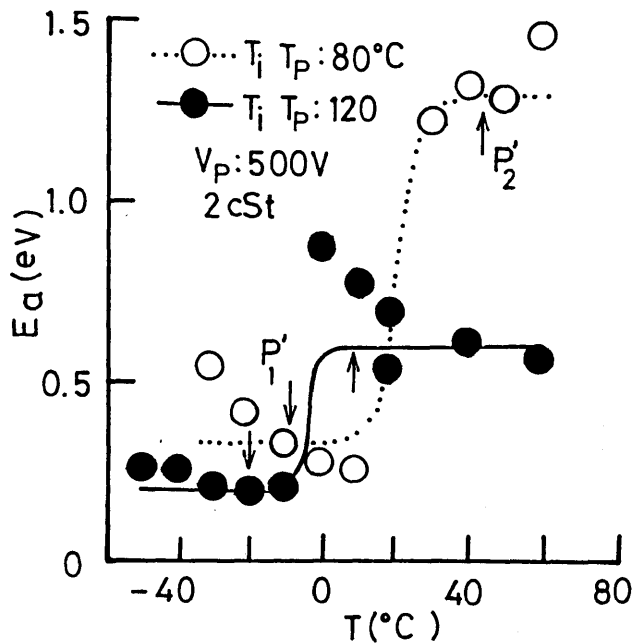


図 3-10 活性化エネルギーの含浸温度依存性
(矢印: P'_2 のピーク温度)

エネルギーを低下させることを示している。

<3-3-3> 油-PP界面におよぼす油-高分子相互作用

図3-11にシリコン油粘度50 cStにおける油浸片面蒸着PPの含浸・ポーリング温度依存性を示す。負極性ピーク P_1 および P_2 は、含浸温度を上げてそれぞれ大きさおよびピーク温度ともほとんど変化しない。他方、正極性の P_1' および P_2' ピークの温度はほとんど変化しないが、高温($T_i = 120^\circ\text{C}$)で

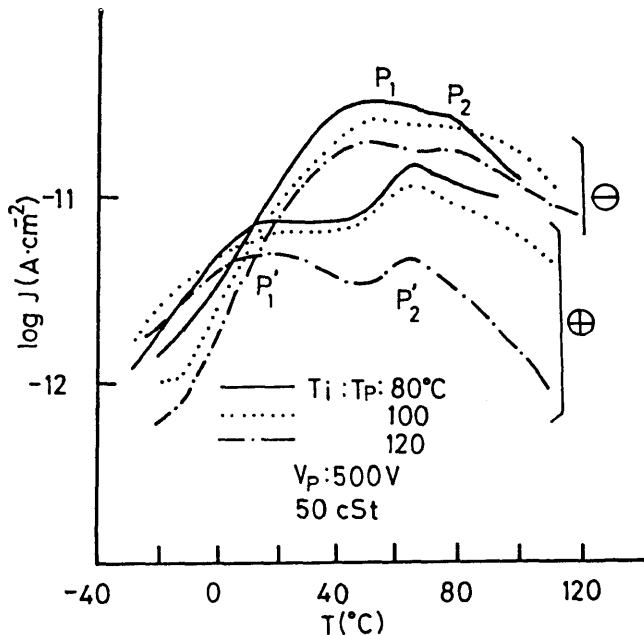


図3-11 TSCの含浸、ポーリング温度依存性
(シリコン油粘度: 50 cSt)

含浸するとピークの大きさが低下してくる。以上のように、正イオンと負イオンのトラップに対する振舞いは、かなり異なっていることがわかる。

油-PP界面の性質をさらに検討するため、分子量すなわち粘度の異なるシリコン油を用いて同様な実験を試みた。

図3-12に粘度2 cStのシリコン油を含浸した試料のTSCの含浸・ポーリング温度依存性を示す。含浸油粘度50 cStを用いて得た結果(図3-11)に比べ、油粘度2 cStのシリコン油を用いて得たTSCは含浸・ポー

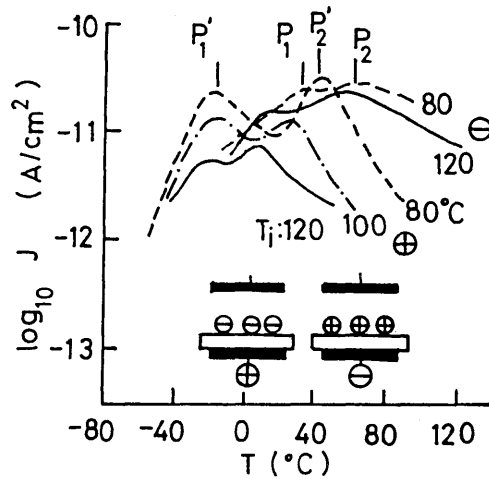


図3-12 TSCの含浸、ホーリング温度依存性
(シリコン油粘度: 2 cSt)

リング温度によって大きく変化している。

特に、正極性ピークの変化は著しく、含浸・ホーリング温度の上昇と共に P_1' 、 P_2' ピークの大きさが著しく低下し、また P_2' ピーク温度は低温側にシフトしている。

図3-13にTSCピークのシリコン油粘度依存性を示す。ピーク温度に着目し、各TSCピーク温度とシリコン油の粘度との関係をプロットすると図3-14を得る。粘度が10 cStの油から2 cStの油に変えるとTSCのピーク温度が大きく低下する。

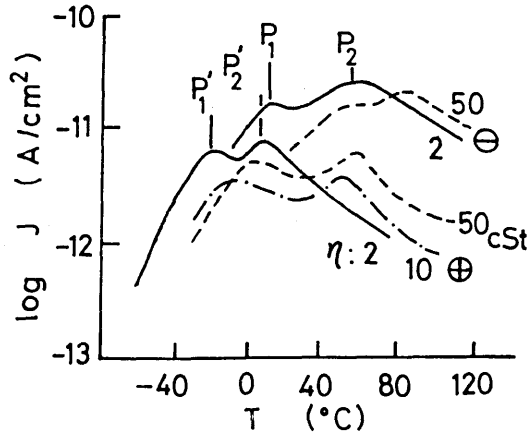


図3-13 TSCの粘度依存性

PPの油との相互作用の一つに膨潤がある。これは油のSP値（溶解度パラメータ値）に関係することが知られている。⁽⁶⁾ SP値は凝集エネルギー密度の平方根として定義される。シリコン油の表面張力を γ とすれば、SP値は(3.1)式で与えられる。これより γ の実験値からSP値が評価できる。⁽⁶⁾

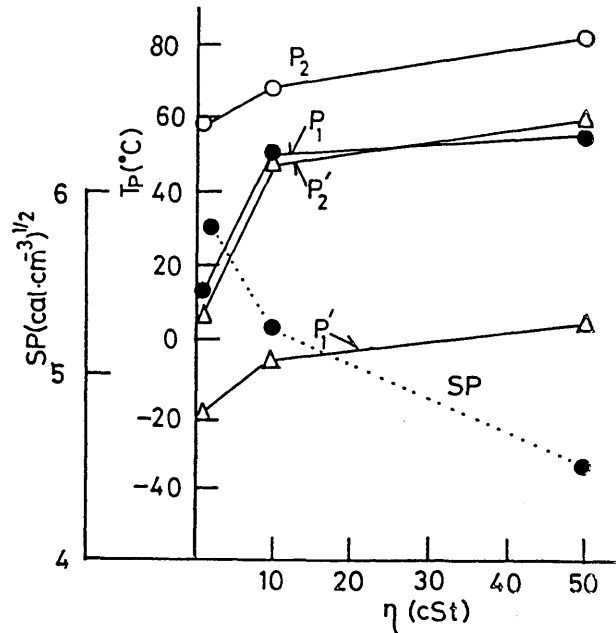


図3-14 SP値とピーク温度の粘度依存性

$$SP = 4.1 (\gamma / V^{1/3})^{0.43} \quad (3.1)$$

ここで、Vはモル容積である。

(3.1)式から評価した各粘度のシリコン油のSP値を図3-14に併記した。SP値の変化とTSCピーク温度の変化は定性的によく対応している。

PPのSP値は8.2であるので、シリコン油のSP値がこの値に近づくにつれPPの膨潤が著しくなり、界面トラップの性質が変化するものと推定される。

界面トラップの性質が膨潤によって著しく影響されることは、トラップがPP表面近傍の膨潤領域に存在することを示唆している。言いかえれば、油中イオンがPP表面近傍の膨潤領域にもぐりこみ、トラップされ界面分極に寄与していると推測される。

TSCの変化とPPの膨潤との密接な関係は、トラップの実体の解明や含浸によるPPの電気物性の変化を検討するうえで非常に重要な問題を提示しており、

ここでもう少し定量的な取扱いができないかを検討しておくことにする。

< 3-3-4 > 結晶性高分子の膨潤の理論

網状高分子の膨潤に関する膨潤平衡式は次式で与えられる。(7)

$$\ln(1-\psi_p) + \psi_p + \mu\psi_p^2 + \psi_p^{1/3}/m_c = 0 \quad (3.2)$$

$$\mu = 1/Z' (1 - 1/m_c) + V_1 (\delta_p - \delta_o)^2 / RT \quad (3.3)$$

ここで、 ψ_p ：高分子の容積分率、 ψ_o ：油の容積分率、 m_c ：分岐点間の単位鎖の平均モル容積と溶媒分子の平均モル容積の比、 μ ：溶媒と高分子間の相互作用係数、 Z' ：実効座標数と呼ばれ、架橋点から出る単位鎖の数、 δ_p ：高分子のSP値、 δ_o ：溶媒のSP値、 V_1 ：溶媒のモル容積、 R ：気体定数、 T ：絶対温度である。

膨潤の程度 Q は高分子の単位容積に吸収された溶媒の容積として表される。すなわち、

$$Q = \psi_o / \psi_p = (1 - \psi_p) / \psi_p \quad (3.4)$$

結晶性高分子については、結晶領域とアモルファス領域を明確に区別することができ、結晶領域が溶媒と混合しないとすれば、結晶領域は網状高分子における架橋点と同様に取り扱うことができる(図3-15)。(7)(8)すなわち、次の膨

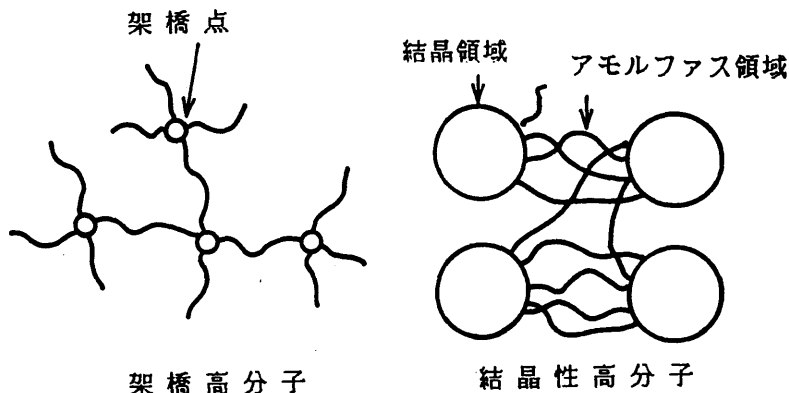


図3-15 架橋高分子と結晶性高分子のモデル

潤平衡式が得られる。

$$\ln(1-\phi_p) + \phi_p + \phi_p^{1/3}/M_c - \phi_p/fM_c + \mu\phi_p^2 = 0$$

$$\phi_p = \nu V_2 / (n V_1 + \nu V_2) \quad (3.5)$$

$$\mu = 1/f (1 - 1/M_c) + V_1 (\delta_p - \delta_0)^2 / RT \quad (3.6)$$

ここで、 ϕ_p ：結晶領域を除外して考えた場合の鎖と溶媒系における鎖の容積分率、 ν ：鎖の数、 n ：溶媒分子の数、 V_1 および V_2 ：溶媒分子および鎖のモル容積、 $M_c = V_2 / V_1$ である。

ところで、上式に記されている f は一つの結晶領域に集まるアモルファス領域の鎖の数であるので、 $f \gg 1$ と考えてよい。従って、(3.5)、(3.6)式は、次のように書くことができる。

$$1 \ln (1 - \phi_p) + \phi_p + (\phi_p^{1/3} / M_c) + \mu \phi_p^2 = 0 \quad (3.7)$$

$$\mu = V_1 (\delta_p - \delta_0)^2 / RT \quad (3.8)$$

(3.2)式と(3.7)式を比較すれば、全く同じような式であることがわかる。

(3.7)式は、結晶領域を膨潤領域から除外しているため、膨潤の程度 Q を(3.4)式と同じに表現することはできない。しかし $Q' = (1 - \phi_p) / \phi_p$ はアモルファス領域の膨潤の程度を表していると考えてよく、結晶性高分子の膨潤が網状高分子のそれに類似していると考えてもよいことがわかる。(3.7)式から Q' と μ の関係を M_c のパラメータとして計算した結果を図3-16に示す。 M_c が大きいところでは μ の減少に対し Q' の増大が著しい。しかしながら、 M_c の小さいところでは Q' の増大はわずかである。

次に、図3-16をもとにして、図3-12のTSCの含浸・ポーリング温度依存性と、図3-13の粘度依存性について考察する。

<3-3-5> 界面トラップと膨潤の対応

図3-16の(●)実験値は次のように得られた。PPフィルムの厚さ(d)の変化(Δd)から得られた実効膨潤 Q 。 $(Q_e = \Delta d / d)$ と結晶化度、 $X_c = 0.74$ を用い、アモルファス領域に対する Q' の値を次の式から見積った。

$$Q' = Q_e / (1 - X_c) \quad (3.9)$$

V_0 、 δ_0 、そして δ_p が温度の関数であることから、ある含浸温度 T_i ($^{\circ}C$)における μ の値を次の式から見積った。⁽⁹⁾

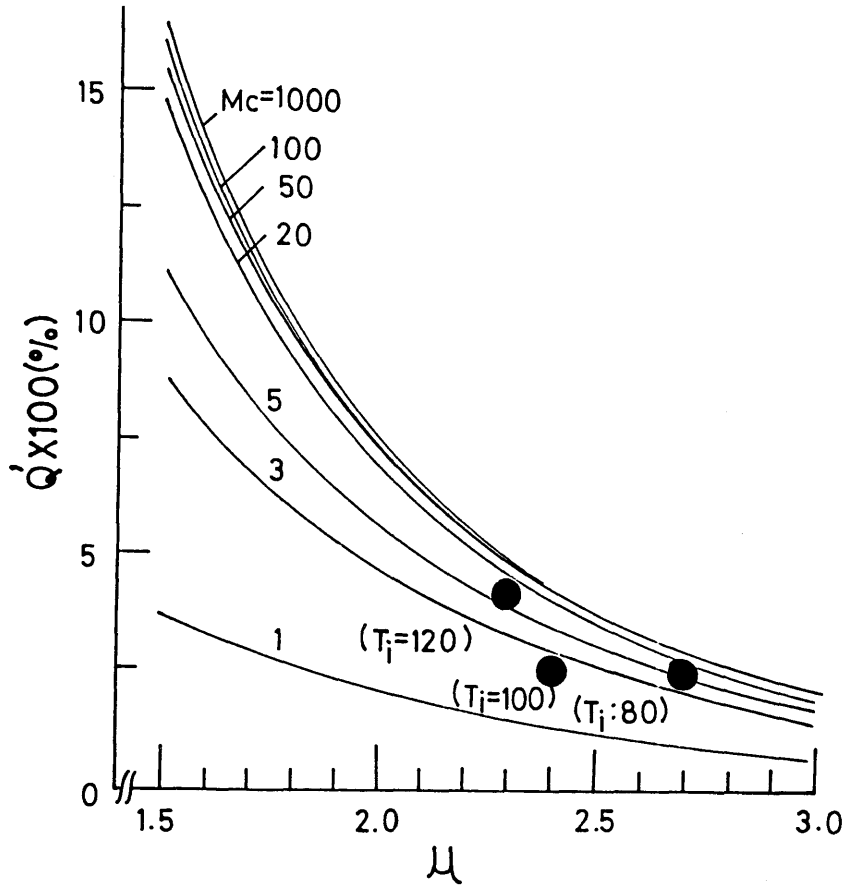


図 3 - 1 6 各 M_c 値に対し式 (7)、(8) から計算された $Q' - \mu$ 曲線。● : PP フィルムの厚さ変化から評価した実測値

$$\mu = V_o(T_i) [\delta_p(T_i) - \delta_o(T_i)]^2 / R(T_i + 273)$$

(3.10)

$$V_o(T_i) = V_o(25) [1 + \beta_o(T_i - 25)]$$

$$\delta_o(T_i) = \delta_o(25) [1 + 1.13\beta_o(25 - T_i)]$$

$$\delta_p(T_i) = \delta_p(25) [1 + 1.13\beta_p(25 - T_i)]$$

(3.12) ~ (3.13)

ここで、 $V_o(25)$ 、 $\delta_o(25)$ そして $\delta_p(25)$ は 25℃ における V_o 、 δ_o そして δ_p の値であり、 β_o と β_p は油と PP の体膨張係数である。

$V_o(25)$ の値は使用したシリコン油の平均分子量から計算された。⁽¹⁰⁾
 $\delta_o(25)$ の値は 25℃ におけるシリコン油の表面張力 γ の実験値と次の式に

より見積られた。

$$\delta_0(25) = 4.1 [\gamma V_0(25)^{-1/3}]^{0.43} \quad (3.14)$$

また、 β_0 および $\delta_p(25)$ として、それぞれ 0.93×10^{-3} と8.2を使用した。(11)(12)PPの体膨張係数 β_p は温度の関数ではあるが、(13)25と100℃の間の平均値である 0.83×10^{-3} の値が β_p の近似値として採用された。シリコン油に対する β_0 、 γ 、 V_0 、 δ_0 および μ の値を表3-1にリストし

表3-1 各パラメータ値

η (cSt)	T_i (℃)	β_0 (1/℃)	γ (dyne/cm)	V_0 (cm ³ /mole)	δ_0 (cal/cm ²) ^{1/2}	μ
2	25	0.93×10^{-3}	18.4	410	6.1	3.1
10	25	0.93×10^{-3}	18.8	1100	5.1	18
50	25	0.93×10^{-3}	19.3	3800	4.5	88
2	80	————	————	430	5.7	2.7
2	100	————	————	440	5.6	2.4
2	120	————	————	450	5.5	2.3

た。

2 c S tシリコン油(25℃)に対する Q' の実験値は $M_c = 5$ の理論曲線によく一致する。 $M_c = 5$ と $V_0 = 440 \text{ cm}^3/\text{mole}$ (表3-1から)から、アモルファス領域のPP鎖の平均モル体積は $2200 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ($V_0 \times M_c$)と見積られ、平均鎖長50 Åに対応する。50 Åの値はPP結晶のラメラ厚が約100 Å⁽¹⁴⁾であることから合理的と考えられる。

<3-3-6> TSCピーク温度と膨潤の間の相関

図3-17は P_2' ピークのピーク温度と膨潤 Q' の含浸温度依存性を示す。実験値は図3-12および図3-16のものと同一である。

図3-18は、 T_p および Q' のシリコン油粘度(25℃)依存性を示す。 T_p の値は図3-13から得られた。2 c S tシリコン油に対する膨潤は10 c S tあるいは50 c S tシリコン油に比べ非常に大きい。

図3-17および図3-18の実線は各温度における μ と M_c の値を用い、(3.7)式から計算された理論曲線である。

膨潤 Q' の増大はTSCピーク温度のシフトとよく対応する。これは、PPフィ

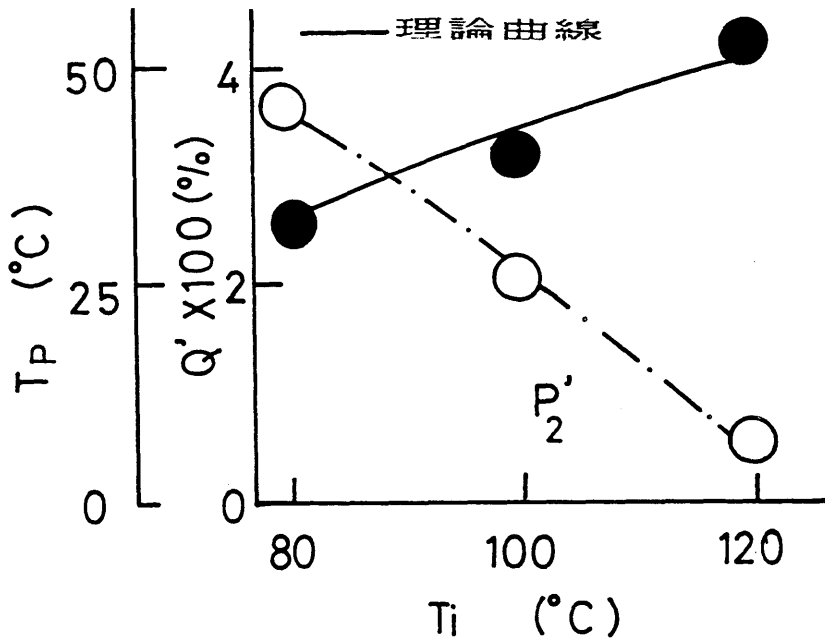


図3-17 シリコン油含浸PPフィルムのTSCピーク温度および膨潤度の含浸温度依存性

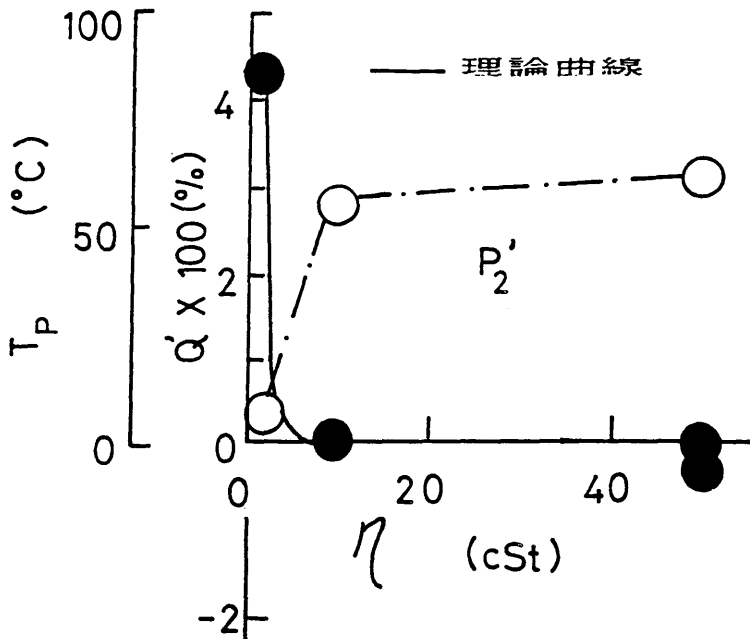


図3-18 シリコン油含浸PPフィルムのTSCピーク温度および膨潤度の油粘度依存性

ルムの表面領域あるいは油-PP界面領域のイオントラップがPPの膨潤により変化していることを示す。すなわち、PPフィルムの表面領域に物理的にトラップされたイオンは膨潤により容易に放出されることを意味する。

§ 3-4 まとめ

(1) シリコン油-PP複合系の充・放電特性には顕著な極性効果があり、正極性の場合には負極性に比べ大きな充電電流が流れるが、放電電流は逆にかなり少ない。このことは、油中の負イオンはかなり容易にPP中に侵入し電流生成に寄与するが、正イオンは油-PP界面にトラップされて界面分極を形成することを示唆している。

(2) TSCから求めた界面分極の大きさは放電電流より求めた放電電荷量と良い一致を示す。またTSCおよび放電電流は正イオンが界面トラップに捕捉されやすいことを示す。

(3) 含浸温度の上昇に伴う油-PP相互作用(膨潤)の増大は、界面トラップの物理的性質に影響を及ぼし、TSCピークを変化させる。

(4) TSCピークの含浸・ポーリング温度依存性およびシリコン油粘度依存性は、高分子の膨潤を理論的に取り扱う膨潤平衡式から得られる膨潤量と良い対応関係を示す。

上記の結果を利用すれば、油-高分子相互作用の検出にTSCが利用でき、油浸絶縁系の性能評価への適用が期待される。

参考文献

(1) 野沢・金丸：プラスチックフィルム-セルローズラミネート紙の熱刺激電流、電気学会絶縁材料研資、EIM-82-6 (昭57)

(2) 田中、他：EHV/UHV合成絶縁紙ケーブル技術の現状と研究展望、電力中央研究所報告、No. 178037 (昭54)

(3) 落合・水谷・伊藤・家田：シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系の熱刺激電流、電学論A、101、175 (昭56-3)

- (4) 落合・星野・伊藤・水谷・家田：絶縁油-ポリプロピレンフィルム複合絶縁系の熱刺激電流、電気学会放電・絶縁材料合同研資、ED-82-3
(昭57)
- (5) 落合・水谷・伊藤・家田：TSCによる油浸ポリプロピレンフィルム絶縁の界面特性の検討、電学論A、103、173 (昭58-3)
- (6) J.H.Hilderbrand & R.L.Scott: THE SOLUBILITY OF NONELECTROLYTES. 3rd ed.,Dover Publication Inc.,New York,p.119(1964)
- (7) 高分子学会編：高分子の物性III、p.69(昭36)共立出版
- (8) 桜田・温田：結晶性高分子の膨潤の熱力学、高分子化学、11、472
(昭29)
- (9) R.F.Fedors:A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquid,Polym.Eng.Sci.,14,147(1974)
- (10) 信越シリコンtechnical data,Shin Etu Silicone,T6-11A,2-1,69-3
- (11) 山本、他：超超高電圧電力ケーブル用合成絶縁紙、藤倉電線技報、No.45、1(昭47)
- (12) 信越シリコンtechnical data,Shin Etu Silicone,T6-7B,2-1,69-3
- (13) 伊藤 編”プラスチックデータハンドブック”、工業調査会(株)、p.53(昭55)
- (14) 高木・佐々木 編：ポリプロピレン樹脂、日刊工業新聞社、p.42
(昭53)

第4章 TSCによる油浸ポリプロピレン複合絶縁系の界面特性 の検討

§4-1 まえがき

第2章、第3章にて、シリコン油-PPフィルム複合絶縁系のTSCを測定し、シリコン油-PP界面の界面分極に起因する二つのTSCピークの存在を明らかにすると共に、TSCが油-PP界面の特性を調べるうえに有効な方法の一つであることを指摘した。他方、実用のOFケーブルやコンデンサの絶縁として、芳香族炭化水素油であるアルキルベンゼン油、アルキルナフタレン油、ジアリルエタン油などとPPの複合絶縁が検討されている。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ 第3章で述べた油-高分子相互作用(膨潤、溶解など)という点に関しては、芳香族炭化水素油はシリコン油に比べかなり大きく、⁽¹⁾ このことが油浸PP絶縁系の電気特性にどのような影響を及ぼすかは非常に興味をもたれる。

本章では、絶縁油として高圧コンデンサに使用されているジアリルエタン油を用い、油浸PPフィルムのTSC特性からジアリルエタン油-PP界面の性質について検討を加えるとともに、シリコン油-PP系の結果と比較しながら油-高分子相互作用について検討を加えた。

§4-2 試料および実験方法

試料として、コンデンサ用二軸延伸PPフィルム(厚さ22 μ m)と電気用ジアリルエタン油〔6.3cSt(30 $^{\circ}$ C)]を用いた。油は使用前に十分真空脱気した。各試料の分子式を図4-1に示す。

各試料の構成は第3章と同じであるので簡単にしめす。油のTSC測定には、電極間隔0.5mmの平行平板電極間に油をみたしたものを使用した。PPフィルムのTSCは、PPフィルム両面にAl電極(直径20mm ϕ)を蒸着したPPフィルムをN₂ガス中のステンレス鋼電極間にはさんで測定した。油浸PPフィルムとしては、両面にAl電極を蒸着したPPフィルムを油に浸漬したものと、片面にAl電極を蒸着したPPフィルムの無蒸着面側にステンレス鋼製メッシュ(厚さ210 μ m、

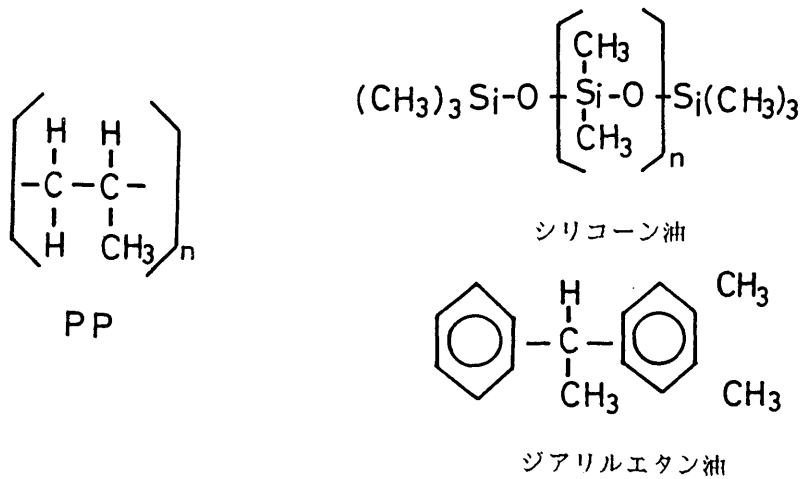


図 4 - 1 試料の分子構造

穴径 $300 \mu\text{m}$) を挿入し、ステンレス鋼電極に挟み油中に浸漬したものを使用した。以下、これらを「油浸両面蒸着 PP」および「油浸片面蒸着 PP」と呼ぶことにする。

TSC の測定装置および測定手順に関しても、第 2 章と同様であるので簡単に述べることにする (詳細は第 2 章⁽⁴⁾ 参照)。

PP フィルムおよび油単独の TSC の測定手順は以下のようなものである。まず、試料を真空容器内の電極系に固定し、荒引程度の真空 (0.1 Pa) に引いた後、乾燥 N_2 ガスで置換し、試料を所定の温度に保つ。次に、試料に所定の電圧を 30 分間印加した後、電圧を印加したまま液体窒素により試料温度を -140°C まで急冷し (熱エレクトレット作成)、外部回路を短絡する (電圧印加時間はおよそ 40 分程度)。放電電流が、十分小さくなるのを待って、試料の温度を $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で上昇させ、TSC を測定する。TSC は振動容量形電圧電流計 (TR-84M、TAKEDA) に接続された記録計で記録する。

油浸片面蒸着 PP と油浸両面蒸着 PP 試料の TSC 測定は、前もって試料を所定

の温度で1時間油中で含浸させた後、上述のPPおよび油単独のTSCと同様に行った。

§ 4-3 実験結果および検討

< 4-3-1 > ジアリルエタン油のTSC

図4-2はジアリルエタン油単独のTSCを示す。ジアリルエタン油単独のTSCは、低温側にA₁、A₂の2個のピークを示す。A₁ピークは、固体ジアリル

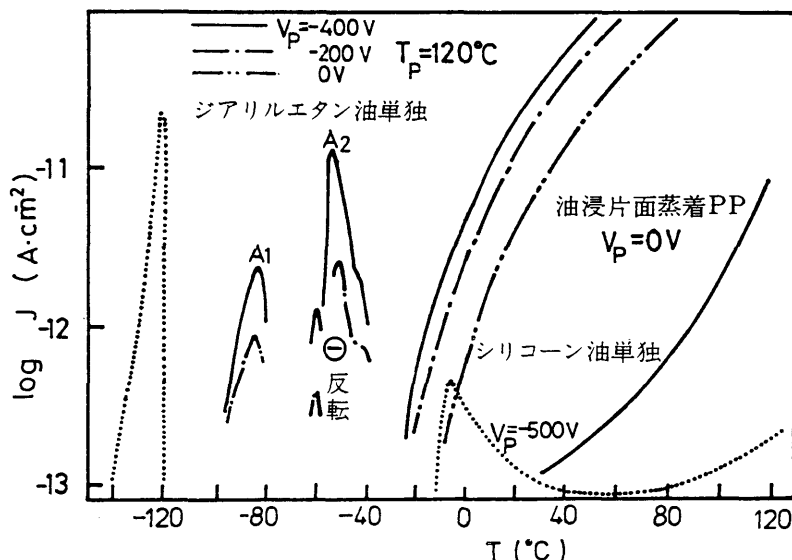


図4-2 ジアリルエタン油、シリコーン油単独のTSC

エタンのガラス転移に伴う脱分極ピークと考えられる。A₂ピークは充電電流と同じ方向に流れるピークであり、ピーク温度がジアリルエタン油の流動点付近であることから、ジアリルエタン油の流動に伴い空間電荷を形成するキャリアが解放されることを示唆している。⁽⁵⁾ このキャリアはジアリルエタン油に自然に含有されている不純物に基づくものと考えられる。⁽⁶⁾

図より、-30°C付近から120°CにかけてのTSCはポーリング電圧にはほとんど関係せず、電圧を印加しなくてもかなり大きな電流が流れる。このことは、-30°C以上の温度でのTSCの立ち上がりが脱分極とは無関係であり、電気化学

反応(7) によることを示唆している。図4-2には油浸片面蒸着PPの $V_p=0$ のTSCも併記した。PPの存在により、この電流は著しく減少する。比較のためにシリコン油単独のTSCも併記した。第2章(4)で述べたように、 -120°C に固体シリコン油のガラス転移に起因する脱分極ピークが存在するが、室温以上の領域のTSCはジアルリエタン油に比べかなり小さい。これはシリコン油の導電率がジアルリエタン油に比べ一桁程度小さいことと関係している。

<4-3-2> 油浸PPフィルムのTSC

図4-3は各試料のTSCを示す。油浸試料の含浸温度は 80°C である。油浸

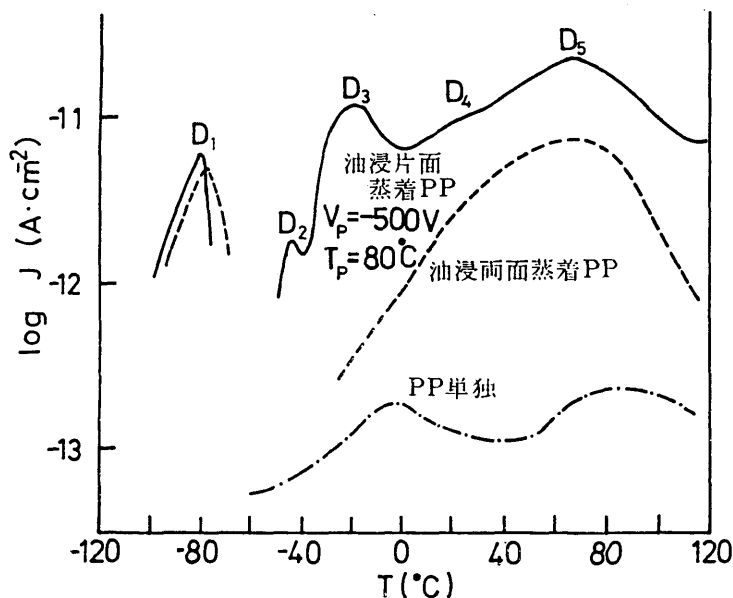


図4-3 PP単独、油浸両面蒸着PP、油浸片面蒸着PPのTSC

PPのTSCはPP単独試料のTSCに比べ著しく増大しており、油含浸の影響を反映している。油浸片面蒸着PP試料のTSCには低温側から $D_1 \sim D_5$ の5個のピークが見られる。 D_1 ピークはジアルリエタン油単独のTSCの A_1 ピークと温度域が一致することから、固体ジアルリエタンのガラス転移に伴うピークと考えられる。また、油浸両面蒸着PP試料のTSCにも D_1 ピークが見られることは、ジアルリエタン油がPP中に含浸されていることを示唆している。 D_2 ピークはジアルリエタン油の流動点(-47.5°C)付近に存在することから、油の流動に起因し

たピークと考えられる。また、 D_2 ピークは A_2 ピークと異なり反転ピークにならない。 A_2 ピークでは電極近傍に存在する空間電荷が脱分極時に電極金属側に流れ、電荷交換するため反転ピークとなるものと推定されるが、電極金属-油-PPの構成では電荷交換できないPP側に大きな空間電荷が形成され、脱分極時に油側に戻されるので、これによる D_2 ピークは反転しないものと考えられる。 D_3 および D_4 ピークは油浸両面蒸着PP試料のTSCにはほとんど認められないことから、油浸片面蒸着PP試料にのみ存在する無蒸着面側の油層に起因した界面分極によることを示唆している。PPのガラス転移温度(0℃付近)が油の含浸による可塑化効果のため低温側にシフトすることを考慮すると、⁽⁸⁾ D_3 ピークの温度はPPのガラス転移温度とよく一致している。 D_5 ピークは油浸両面蒸着PP試料にもかなり大きく現れていることから、含浸されたPPバルク内の分極によるものと考えられる。

これらのピークは図4-4に示すようにポーリング電圧と共に単調に増大する。

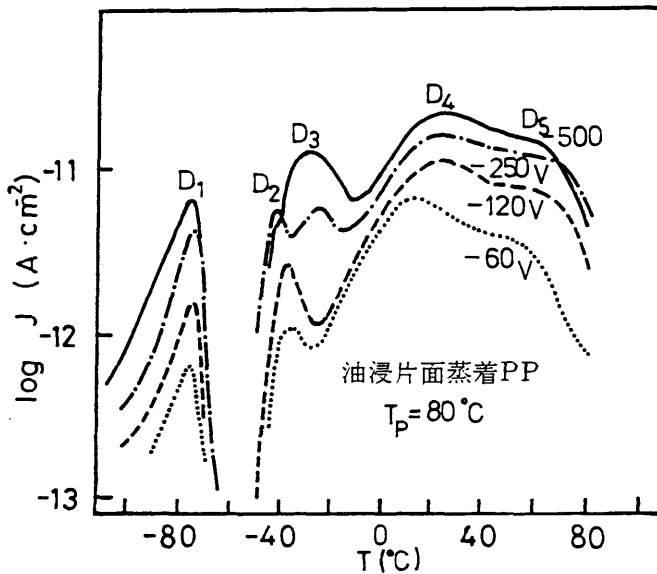


図4-4 油浸片面蒸着PPのTSCのポーリング電圧依存性

油浸片面蒸着PP試料の蒸着A1面側に負あるいは正極性 ($V_p < 0$ 、 $V_p > 0$)のポーリング電圧を印加した場合、TSCスペクトルはかなり異なり極性効果を示す。しかし、極性効果の詳細に関しては第5章で検討することにして、本章では負極性のTSCに着目して述べる。

〈4-3-3〉油浸片面蒸着PPのTSCと含浸温度

図4-5は油浸片面蒸着PP試料のポーリング温度依存性を示す。ここでは、含浸温度はポーリング温度と同じ温度に設定された。

D_1 ピークはポーリング温度に無関係であるが、 D_3 ピークはポーリング温度の上昇につれ急激に減少する。またポーリング温度が80℃を越えると D_5 ピークが減

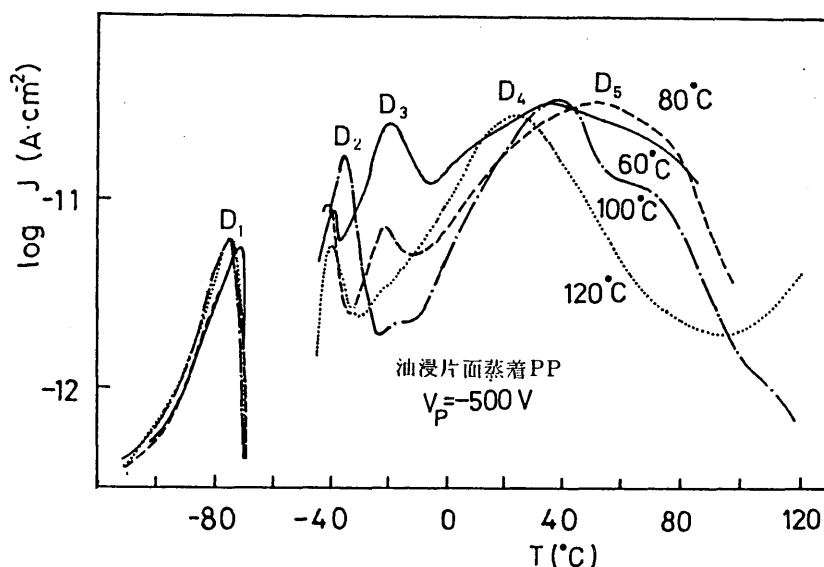


図4-5 油浸片面蒸着PPのTSCのポーリング温度依存性

少し、 D_4 ピークが増大する傾向を示す(図4-6)。ここでは、ポーリング温度と含浸温度を同じに設定したため、含浸過程と分極形成過程のいずれがTSCスペクトラムに影響を及ぼしているのか判然としない。そこで、次のような実験を行った。

まず、油浸片面蒸着PP試料を80℃で1時間熱処理(含浸)した後、ポーリング温度 $T_p=80$ ℃、ポーリング電圧 $V_p=-500$ Vで熱エレクトレットを作成し、TSCを測定した。その後、120℃にて1時間熱処理(含浸)し、 $T_p=120$ ℃、 $V_p=-500$ Vで再度熱エレクトレットを作成し、TSCを測定した。次に、この120℃含浸試料を $T_p=80$ ℃、 $V_p=-500$ Vにて熱エレクトレットを作成し、TSCを測定した。この結果を図4-6に示す。一度120℃で含浸すると、ポーリング温度80℃のTSC(一点鎖線)は最初の80℃形成のTSC(実線)

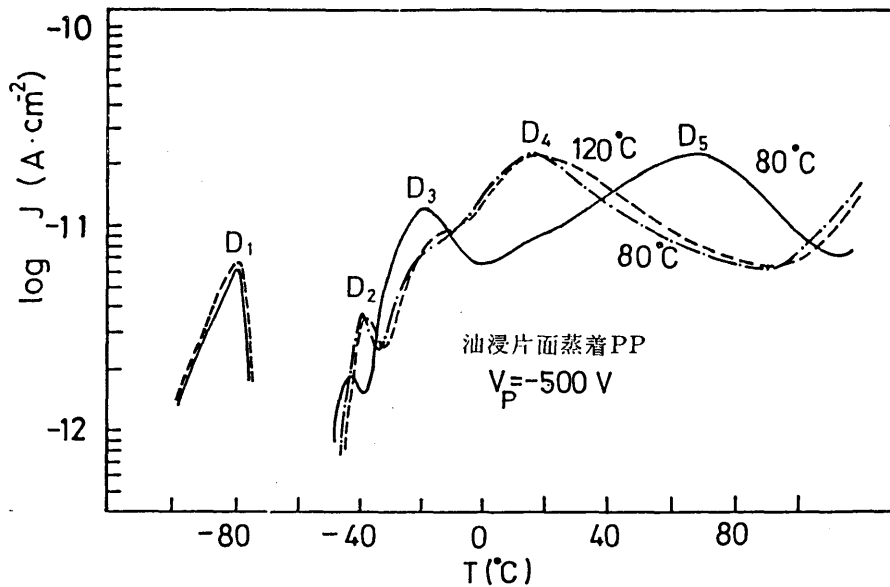


図4-6 油浸片面蒸着PPのTSCの熱処理効果

には戻らず、むしろ120°C形成のTSC（破線）に類似している。このことは、TSCスペクトルの変化が含浸温度によっていることを示している。すなわち、含浸時の油とPPの相互作用による複合系の性質の変化（例えば、膨潤、溶解などによるPP表面の性質の変化）がTSCスペクトルの変化を引き起こしていることが示唆される。120°Cの熱処理（含浸）によるD₃ピークの低下は、D₃ピークがPPのガラス転移に伴い脱分極すること、油-PP界面の界面分極であることを考慮すると、油-PP界面のPP表面に存在するアモルファス領域が熱処理により溶出し、アモルファス領域が減少するためと考えられる。また、油浸PPフィルムのtanδ（50Hz）は10°C付近にβ分散ピークを示すが、このピークは100°Cでの加熱時間と共に著しい減少を示すことが報告されている。⁽⁹⁾これは、D₃ピークが含浸温度と共に低下する結果（図4-5）と良い対応を示している。D₄ピークは一度120°Cの熱処理（含浸）をすると増加する。D₃ピークが熱処理によるPP表面のアモルファス領域の溶出により低下することを考慮すると、D₄ピークの熱処理による増加はPP表面のアモルファス領域の溶出による結晶相の表面への露出部分の増大に関連していることが推定される。D₅ピークは120°Cの熱処理（含浸）により消失する。一度120°Cで含浸した試料は、熱エレクトレット作成のためのポーリング温度を80°Cに下げても消失したままである。安福⁽⁹⁾は、

油中加熱PPフィルムの α 分散の $\tan\delta$ が加熱時間と共に減少することを示し、加熱時間と共にPP中の吸油量の低下することと、PP中の不純物の油中への溶出に関連することを指摘している。D₅ピークはこの $\tan\delta$ ピークと温度領域が良く一致し、 $\tan\delta$ ピークと同様熱処理により減少することから、同一起源によるものと推定される。

各合浸温度におけるPPフィルムの含浸状況を知るため、PPフィルムの厚さの変化を測定した。測定には、短冊形PPフィルム（1cm×3cm）を20枚重ねて油中に浸漬し、所定の温度で90分間保持した後フィルムを取り出して80g加重のマイクロメータで厚さの測定をする方法を採用した。油合浸によるPPフィルム（20枚）の厚さの変化の実測値を図4-7に示す。PPフィルムの厚さ変

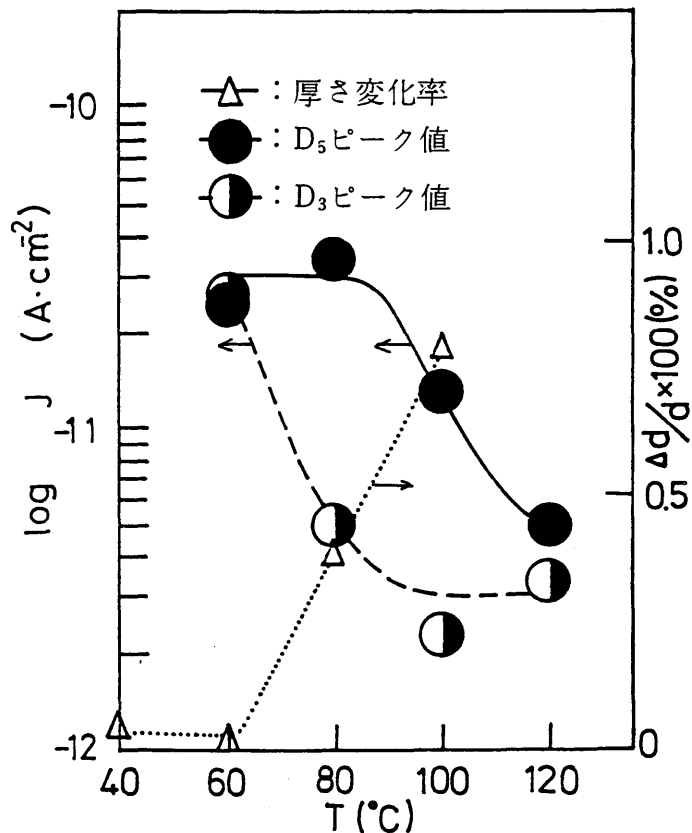


図4-7 ジアリルエタン油合浸PPのTSCピークとフィルム厚さ変化

化は80℃付近から急激に大きくなる。これは、油とPPの相互作用（膨潤、溶解など）が80℃付近から顕著になることを示している。

図4-7中に、図4-5から得たD₃、D₅ピーク値の含浸温度による変化を併記した。D₃ピークの減少も80℃付近で生じ、PPの厚さ変化とよく対応している。バルク内の分極に起因するD₅ピークの変化が、PP表面近傍の界面分極によるD₃ピークのものより多少高温側にシフトしていることも理解できる。

〈4-3-4〉 シリコン油含浸PPのTSCとの比較

ジアリルエタン油は、シリコン油に比べPPの膨潤や、溶解に大きな寄与をすることが指摘されている。Tomago⁽¹⁾らの報告によると、二軸延伸PPの80℃における膨潤は、ジアリルエタン油では6%であるのに対して、シリコン油では0.7%と約一桁ほど小さい。

第2章⁽⁴⁾にて使用したシリコン油（室温、50cSt）と、今回のジアリルエタン油に対する油含浸PPフィルム（20枚）の厚さ変化の実測値を図4-8に示す。Tomagoらの報告⁽¹⁾と同様、シリコン油に対する膨潤に比べ、ジアリルエタン油に対する膨潤はかなり大きい。

図4-5のジアリルエタン油含浸PPのTSCと同じ条件で測定されたシリコン油含浸PPのTSCを図4-9に示す。ジアリルエタン油含浸PPのD₃、D₄、D₅ピークの顕著な変化（図4-5）に対して、シリコン油含浸PPのTSCスペクトルは、T_p=80℃に対するTSCスペクトルの高温側（T>80℃）がポリング温度の関係で少し小さくなっている以外はほとんど変化していない。このことは、図4-8の油含浸PPの厚さの変化の結果と良く対応しており、PPフィルムとの相互作用（膨潤、溶解など）の小さいシリコン油ではTSCスペクトルの変化も小さいことがわかる。

高分子材料の溶解や膨潤は理論的には相溶性の問題であり、次式で与えられる物質の混合による分子間接触エネルギーの変化 $\Delta\varepsilon$ が小さいほど溶解や膨潤が生じやすい。⁽¹⁸⁾

$$\Delta\varepsilon = V_0 (SP_1 - SP_2)^2 \quad (4.1)$$

ここで、V₀：溶剤（絶縁油）の分子容、SP₁：高分子のSP値、SP₀：溶剤の

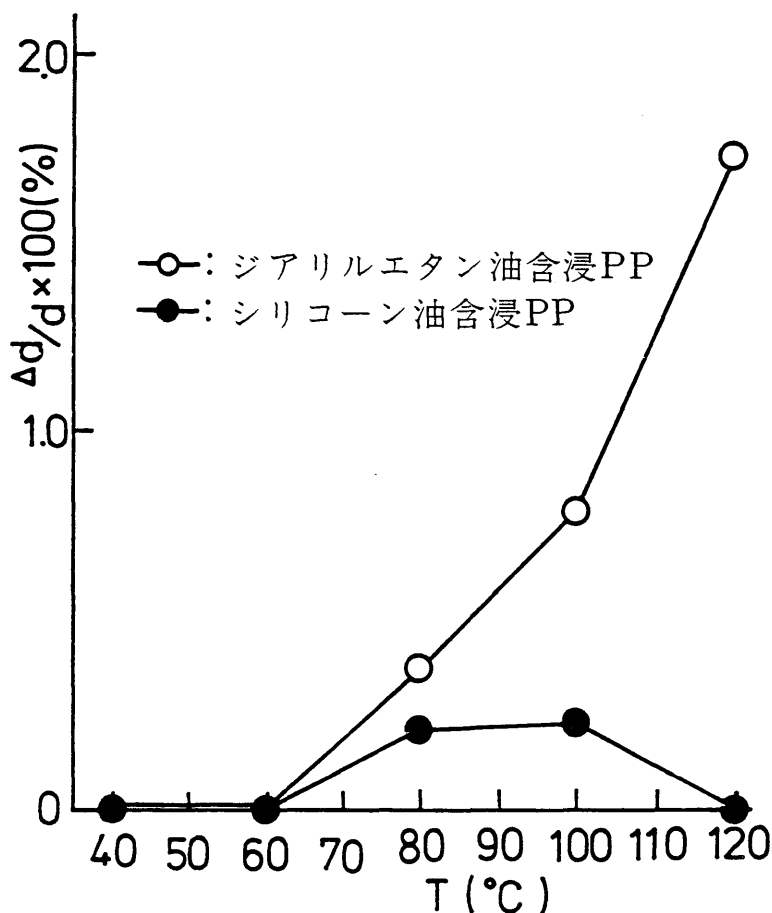


図4-8 各含浸温度での油含浸PPの厚さ変化

SP値である。PPのSP値は8.2、(1)ジアリルエタン油およびシリコン油のSP値はそれぞれ9.3⁽¹⁾と6.1⁽¹⁾であることを考慮すると、PPがシリコン油に対して膨潤、溶解が生じにくいことは理論的にも理解される。

§4-4 まとめ

本研究で得られた主な結果をまとめると、以下のようになる。

(1) ジアリルエタン油-PP複合系の油浸片面蒸着PPフィルムのTSCは5個のピークD₁、D₂、D₃、D₄、D₅を示す。各ピークの詳細は、以下のようである。

D₁ : 固体ジアリルエタンのガラス転移に伴う脱分極ピーク

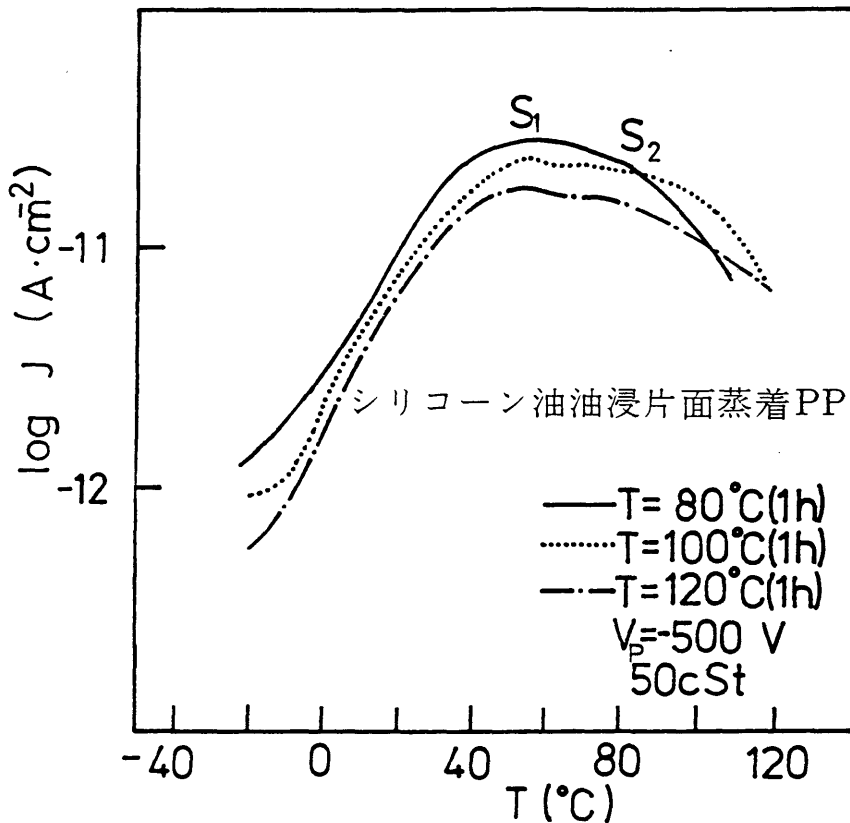


図4-9 シリコン油油浸片面蒸着PPのTSCのポーリング温度依存性

- D_2 : ジアリルエタン油の流動に伴うピーク
- D_3 : 油-PP界面分極によるピーク (PP表面のアモルファスと関連)
- D_4 : 油-PP界面分極によるピーク (PP表面の結晶領域と関連)
- D_5 : 油浸PPバルク内の界面分極によるピーク

(2) ジアリルエタン油油浸片面蒸着PPのTSCスペクトルは含浸温度によって著しく変化する。特に $D_2 \sim D_5$ のピークの変化は顕著である。この変化の生じる温度領域は、膨潤によって含浸フィルムの厚さの変化が顕著になる温度領域と一致する。

(3) ジアリルエタン油含浸PPのTSCに比べ、シリコン油含浸PPのTSCは含浸温度によってほとんど変化しない。これはPPがシリコン油中ではかなり安定であることを示す。

油-高分子複合絶縁のTSCは油-高分子界面の性質を解明するのみならず、含浸による油と高分子の相互作用(膨潤、溶解など)の状況を調べるにもかなり有用な方法であることが判明した。今後、この分野のデータのより以上の蓄積が望まれる。

更に、上述の油浸系のTSCの変化と油浸系の $\tan\delta$ や電気絶縁破壊などの絶縁性能との関連を検討し、シリコン油含浸およびジアリルエタン油含浸系の有効性、問題点を解明することは、実用的な見地から極めて重要であり、今後これらの点について検討を進めたい。

参考文献

- (1) A. Tomago, T. Simizu, Y. Iijima & I. Yamuchi: Development of Oil-impregnated, All-Polypropylene-Film Power Capacitor, IEE Trans. Elect. Insul., EI-12, 293(1977)
- (2) 田中、他: EHV/UHV合成紙絶縁ケーブル技術の現状と研究展望、電力中央研究所報告、No. 178037(昭54)
- (3) 横山・畑: 油浸ケーブルの現状と将来、電気学会絶縁材料研資EIM-81-66(昭56)
- (4) 落合・水谷・伊藤・家田: シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系の熱刺激電流、電学論A、101、175、(昭56-3)
- (5) T. Mizutani & M. Ieda: TSC from Corona-charged Highdensity Polyethylene and the Effects of Oxidation, J. Phys. D: appl. Phys., 11, 185(1978)
- (6) I. Admczewski: Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids, Taylor & Francis Ltd, London, (1969) p.143
- (7) 沢・西尾・中村・家田: 異種金属ではさまれたポリエチレンテレフタレート₂の自発電流、電学論A、96、173、(昭51-4)
- (8) 松浦: 油浸複合絶縁の問題点、昭54電気四学会連大、48
- (9) 安福・梅村・谷井・石岡: 誘電特性から見た油浸ポリプロピレンフィルム中の酸化防止剤の挙動、電学論A、98、315、(昭53-6)

(1 0) P.A.Small:Some Factors Affecting the Solubility of Polymers,
J.Appl.Chem,3,71(1953)

(1 1) 山本、他：超超高压電力ケーブル用合成絶縁紙、藤倉電線技報、45、
1 (昭47)

第5章 油浸系のTSCに及ぼす油-高分子相互作用

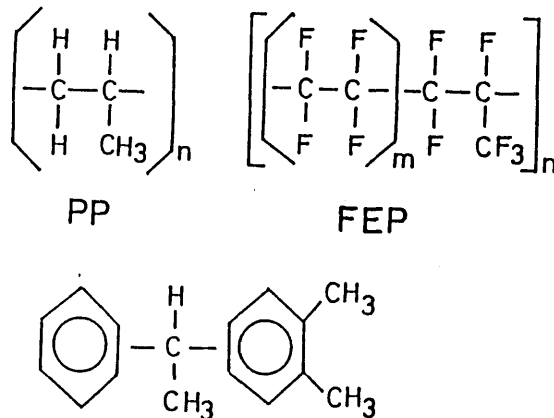
—— PPとテフロンFEPの比較 ——

§5-1 まえがき

第3、4章において、シリコーン油-PP、ジアリルエタン油-PP複合絶縁を用い油-高分子相互作用（膨潤、溶解）が油浸系の電気特性に与える影響について検討を加えた。これらの結果は、油-高分子相互作用の検出にTSCが極めて有効であることを示している。本章では、PPとテフロンFEPフィルムを使用した油浸絶縁系のTSC、油と高分子フィルムの相溶性、油-高分子界面の界面分極による脱分極TSCの理論解析などの結果をもとに油浸系の電気特性に及ぼす油-高分子相互作用の影響を二種の異なる高分子で比較・検討し、高分子の耐油性について重要な知見を得た。

§5-2 試料および実験方法

図5-1に示すように、試料としてコンデンサ用二軸延伸PPフィルム（厚さ：22 μ m）、テフロンFEP（FEP）フィルム（厚さ：25 μ m）とジアリルエタン油（6.3cSt〔30 $^{\circ}$ C〕）を用いた。



ジアリルエタン油

図5-1 試料の分子構造

試料の構成は片面にAl電極を蒸着したPPフィルムおよびFEPフィルムの無蒸着面側にステンレス鋼製メッシュ（厚さ：210 μ m、穴径：300 μ m）を挿入しステンレス鋼製電極にはさみ油中に浸漬する組み合わせとした。以下これらを「油浸片面蒸着PP」、「油浸片面蒸着FEP」と呼ぶことにする。ここで片面蒸着の無蒸着面側にメッシュを重ねて使用した理由はPPおよびFEPフィルムと電極の間に一定厚さの油層を導入し、油-PP、油-FEP二層構造の界面現象を検討するためである。さらに、界面現象分離のためPPおよびFEPフィルムの両面にAl電極を蒸着しステンレス鋼電極にはさみ油中に浸漬する組み合わせも使用した。以下これらを「油浸両面蒸着PP」、「油浸両面蒸着FEP」と呼ぶことにする。また、試料へ一定の圧力がかかるよう上部電極の重さは500gとした（4.2節参照）。

TSCの測定は、所定の温度（ T_i ）で1時間含浸後所定の温度（ T_p ）で30分間直流電圧（ V_p ）を印加した後、電圧を印加したまま-140 $^{\circ}$ C付近まで急冷し、電極間短絡後、5 $^{\circ}$ C/分の昇温速度で実施した（詳細は第2章⁽¹⁾）。

§5-3 実験結果および検討

<5-3-1> ジアリルエタン油油浸片面蒸着PP試料のTSCの極性効果と含浸温度依存性

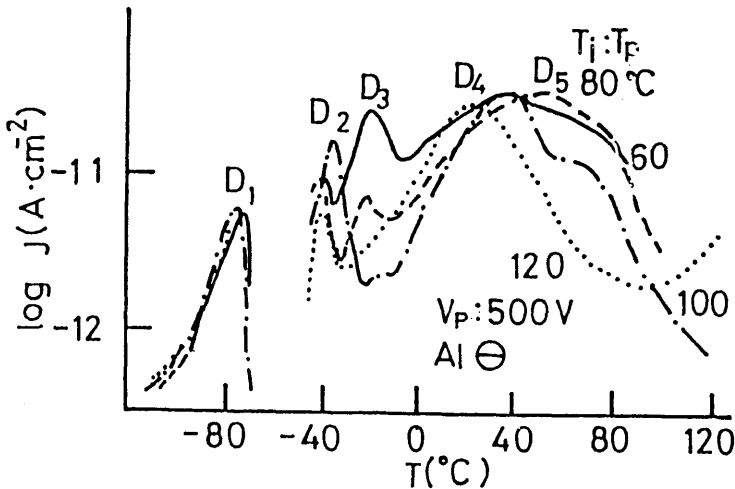


図5-2 ジアリルエタン油油浸片面蒸着PPの負極性のTSC

図5-2、5-3はジアリルエタン油油浸片面蒸着PP試料による負、正極性のTSCの含浸温度依存性を示す。ここで、負、正極性は蒸着Al面側に負(Al⊖)、および正(Al⊕)の電圧を印加した場合を示す。負極性のTSCには $D_1 \sim D_5$ の5個のピークが観測される。これら各ピークの起源はすでに第4章(2)で説明した。一方、正極性のTSCには $D_1' \sim D_4'$ の4個のピークが観測される。 D_1' および D_2' ピークは負極性の D_1 および D_2 ピークとそれぞれピーク温度、電流の絶対値の両者とも一致し、同一起源によることが示唆される。 D_3' および D_4' ピークはそれぞれ負極性 D_3 および D_4 ピークと比較的近い温度域に現れるが、含浸温度依存性はむしろ D_4 および D_5 ピークと類似している。このこと

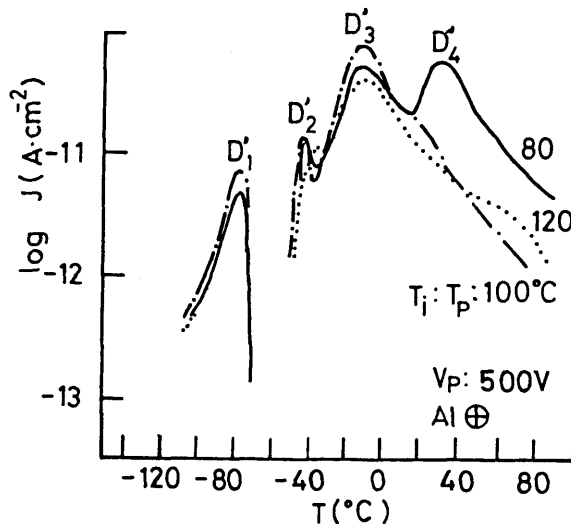


図5-3 ジアリルエタン油油浸片面蒸着PPの正極性のTSC

は、 D_3' 、 D_4' ピークに関係するトラップがそれぞれ D_4 、 D_5 ピークのものと同様であることを示唆している。また、これらのピークが負極性に比べ低温側にみられることはキャリア種の相違によるものと考えられる。含浸温度の上昇に伴うTSCスペクトルの変化は負、正極性とも著しい。とくに D_3 、 D_5 ピークでは、それが顕著に現れ、含浸温度の上昇とともに急激に低下する。また D_4 ピークは D_3 ピークと比較して含浸温度の上昇に対する変化が小さく、油との相互作用の小さい結晶領域の表面が関与していることが考えられる。

〈5-3-2〉ジアルリエタン油油浸片面蒸着FEPの極性効果と含浸温度依存性

図5-4、5-5はジアルリエタン油油浸片面蒸着FEP試料の負、正極性の

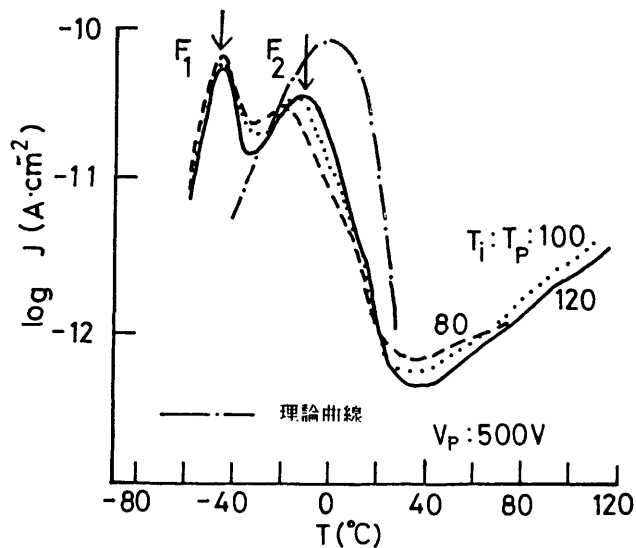


図5-4 ジアルリエタン油油浸片面蒸着FEPの負極性のTSC

TSCの含浸温度依存性を示す。含浸温度を上昇しても、負、正極性のTSCにはほとんど変化がみられない。またTSCスペクトルには、ジアルリエタン油油浸片面蒸着PPのTSCのような極性効果は認められず(図5-6、5-7)、 F_1 、 F_2 の2個の顕著なピークが存在する。 F_1 ピークは、油単独試料のTSCスペクトルにもみられることおよびジアルリエタン油の流動点(-47.5°C)付近に存在することから油の流動に伴う脱分極と考えられる。 F_2 ピークは油浸両面蒸着FEP試料のTSCスペクトルにみられないことから、ジアルリエタン油-FEP界面の界面分極に起因した脱分極ピークと考えられる。さらに F_2 ピークの起源を検討するため、M-W形界面分極の脱分極TSCの理論計算との比較を示す。M-W形界面分極の脱分極TSCの理論式は次のように示される(付録参照)。(3)

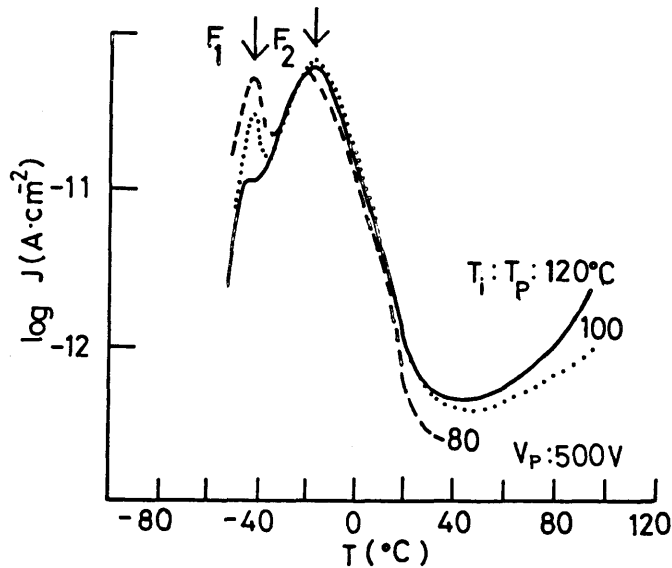


図5-5 ジアリルエタン油油浸片面蒸着FEPの正極性のTSC

$$J_{TSC}(T) = \frac{[\varepsilon_1 \sigma_2(T) - \varepsilon_2 \sigma_1(T)][\varepsilon_2 \sigma_1(T_p) - \varepsilon_1 \sigma_2(T_p)] d_1 d_2 V_p}{(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)^2 [\sigma_1(T_p) d_2 + \sigma_2(T_p) d_1]} \times \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{dT'}{\beta \tau(T')}\right] \quad (5.1)$$

$$\sigma_1(T) = \sigma_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{KT}\right), \quad \sigma_2(T) = \sigma_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{KT}\right) \quad (5.2)$$

$$\tau(T) = \frac{(\varepsilon_2 d_1 + \varepsilon_1 d_2)}{d_1 \sigma_2(T) + d_2 \sigma_1(T)} \quad (5.3)$$

ここで、誘電体の層1および層2の導電率を $\sigma_1(T)$ および $\sigma_2(T)$ 、ポーリング時の導電率を $\sigma_1(T_p)$ および $\sigma_2(T_p)$ 、誘電率を ε_1 および ε_2 、厚さを d_1 および d_2 とし、 V_p :ポーリング電圧、 β :昇温速度、 T_p :ポーリング温度、 σ_{10} と σ_{20} は定数、 E_1 と E_2 は活性化エネルギーそして $\tau(T)$ は緩和時間とする。

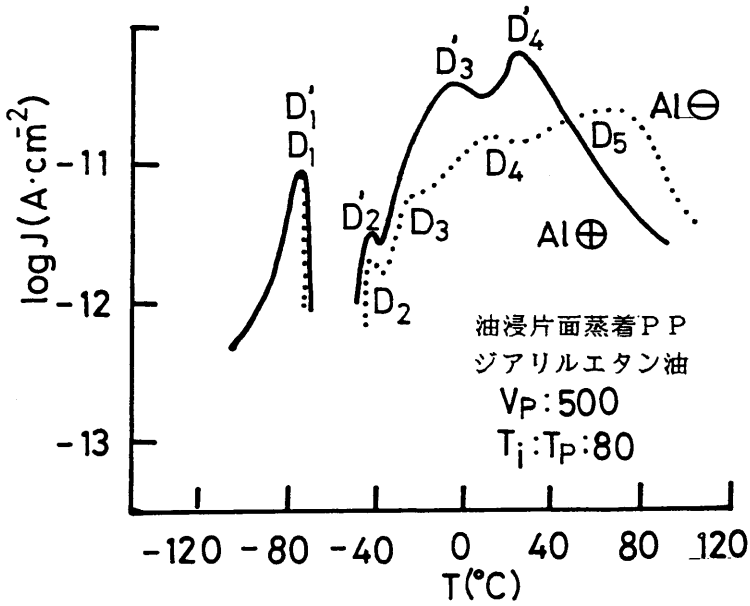


図5-6 ジアリルエタン油油浸片面蒸着PPのTSCの極性効果

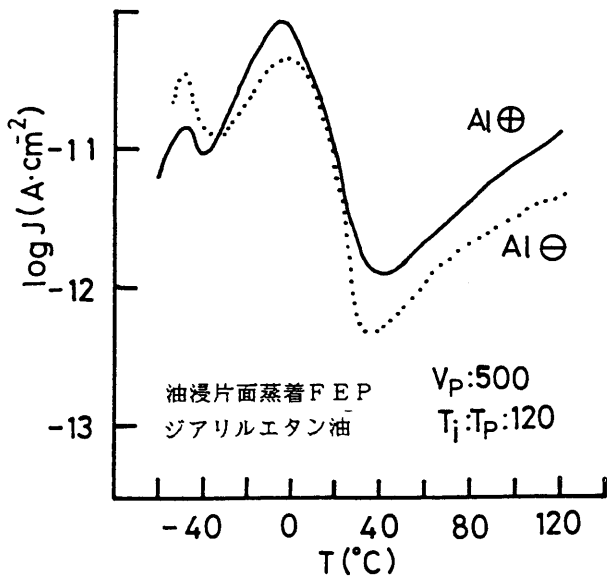


図5-7 ジアリルエタン油油浸片面蒸着FEPのTSCの極性効果

層1をジアリルエタン油、層2をFEPとして、層1の、 σ_{10} 、 ϵ_1 、 d_1 、 E_1 の実測値 [$\sigma_{10}=5.4 \times 10^{-6}$ (S/cm)、 $\epsilon_1=2.6$ 、 $d_1=210$ (μm)、 $E_1=0.47$ (eV)]と層2の σ_{20} 、 ϵ_2 、 d_2 、 E_2 の実測値 [$\sigma_{20}=4.3 \times 10^{-15}$ (S/cm)、 $\epsilon_2=2.1$ 、 $d_2=25$ (μm)、 $E_2=0.3$ (eV)]を(5.1)、(5.2)および(5.3)式に代入して得たM-W形界面分極の脱分極TSCの理論曲線を図5-4に併記した。

この理論曲線と F_2 ピークは比較的よく一致している。実測値の大きさがやや小さく低温側に生じているが、この原因として金属メッシュで保持されている油層が完全な無限平行平板でないため実効油膜厚が金属メッシュの厚さに比べ小さくなっていることがあげられる。

図5-8は油膜厚さをパラメータとしたM-W形界面分極の脱分極TSCの理論計算結果を示す。油膜の厚さが薄くなるとピーク温度は低温側へシフトし、ピークの大きさは低下する。油膜のキャリアに対する実効厚さを $50 \mu\text{m}$ と考えると、理論と実験値は非常によく一致する。

さて、ジアリルエタン油油浸片面蒸着FEP試料のTSCは、含浸温度を上昇

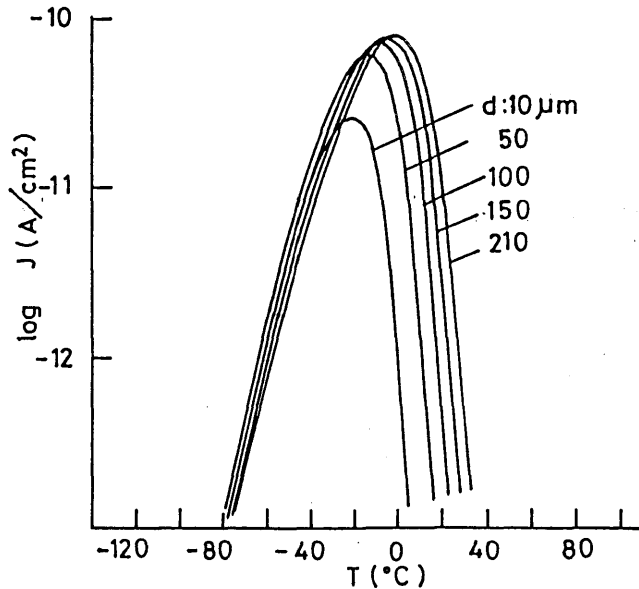


図5-8 M-W形界面分極のTSCの理論曲線

させてもほとんど変化しない。このことは、ジアリルエタン油-FEPの組み合わせがジアリルエタン油-PPの組み合わせに比べ油-高分子相互作用が小さくFEP表面が油含浸によってほとんど変化しないことを示唆している。

第4章⁽²⁾で示したように、油-高分子相互作用は各試料のSP(溶解度パラメータ)値の差によって決まり、SP値の差が大きくなれば油-高分子相互作用が小さくなる。表5-1⁽²⁾⁽⁴⁾に示したPPおよびFEPとジアリルエタン油の

表5-1 各試料のSP値

試料名	SP値
FEP	6.2
PP	8.2
ジアリルエタン油	9.3

溶解度パラメータの差を考慮すると、FEPがPPに比べジアリルエタン油中で安定であることは容易に理解できる。

§5-4 まとめ

ジアリルエタン油-PP複合絶縁のTSCスペクトルは含浸温度によって著しく変化する。これは各TSCピークに対応する界面トラップが油-PP相互作用によって強く影響されていることを示す。

一方、ジアリルエタン油-FEP系では油-FEP相互作用が小さく、TSCの含浸温度依存性はほとんど変化が認められない。またTSCピーク(F₂)の特性は界面トラップを考慮しない単純M-W形界面分極の理論とよく一致する。

PPとFEPにみられた油-高分子相互作用の顕著な相違は試料のSP値を用いて説明できる。

参考文献

(1) 落合・水谷・伊藤・家田：シリコーン油-ポリプロピレン複合絶縁系の熱刺激電流、電学論A、101、175(昭56)

(2) 落合・水谷・伊藤・家田：TSCによる油浸ポリプロピレンフィルム絶

縁の界面特性の検討、電学論、A、103、173 (昭58)

(3) P.Bräunlich:Thermally Stimulated Relaxation in Solids,(Springer-Verlag,New York 1978)p.183

(4) 田中、他：電力中央研究所報告、No. 178037 (昭54)

界面分極による T S C の理論式の導出

(A) 界面電荷量の導出

図 付-1 のように、異なる誘電体（層 1、層 2）を重ねた二層誘電体の界面に蓄積される電荷量を以下に求める。誘電体の層 1 および層 2 の厚さを d_1 および d_2 、誘電率を ϵ_1 および ϵ_2 として温度 T_p における導電率を $\sigma_1(T_p)$ および $\sigma_2(T_p)$ とし、この二層試料にポーリング電圧 V_p (V) を印加したとき、定常状態における各層の電界を E_1 および E_2 とすれば次の関係式を得る。

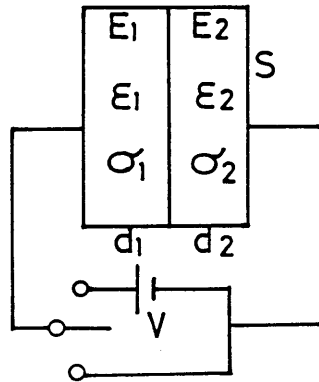


図 付-1 二層モデル

$$\sigma_1(T_p) E_1 = \sigma_2(T_p) E_2 \quad (\text{付-1})$$

$$E_1 d_1 + E_2 d_2 = V_p \quad (\text{付-2})$$

上式より定常状態における界面電荷量は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \rho_i &= \epsilon_1 E_1 - \epsilon_2 E_2 \\ &= \frac{\epsilon_1 \sigma_2(T_p) - \epsilon_2 \sigma_1(T_p)}{\sigma_2(T_p) d_1 + \sigma_1(T_p) d_2} \cdot V_p \quad (\text{付-3}) \end{aligned}$$

(B) 界面分極による脱分極 T S C の理論式の導出⁽²⁾

図 付-3 より、次の関係式を導くことが出来る。

$$E_1 d_1 + E_2 d_2 = 0 \quad (\text{付-4})$$

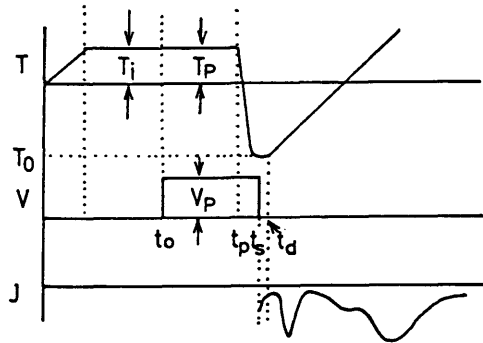


図 付-2 TSCのタイムシーケンス

$$\rho_i = \frac{E_1 \sigma_2 - E_2 \sigma_1}{\sigma_1 d_2 - \sigma_2 d_1}$$

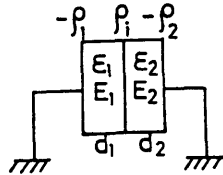


図 付-3 熱エレクトレット形成時における回路の平衡状態

$$\sigma_1 E_1 + \varepsilon_1 \frac{d E_1}{d t} = \sigma_2 E_2 + \varepsilon_2 \frac{d E_2}{d t} \quad (\text{付-5})$$

(付-4) 式より

$$E_2 = - \frac{E_1 d_1}{d_2} \quad (\text{付-6})$$

(付-6) 式を (付-5) 式に代入して整理すると

$$\frac{d E_1}{d t} + \frac{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}{\varepsilon_1 d_1 + \varepsilon_2 d_1} E_1 = 0 \quad (\text{付-7})$$

これを解くと

$$E_1(t) = E_1(t_d) \exp\left(-\frac{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} t\right) \quad (\text{付-8})$$

となる。ここで $E_1(t_d)$ は短絡直後の電界である (図 付-2)。

TSC測定時には、 $T = T_0 + \beta t$ で温度を上昇させるので、(付-7) 式の微分方程式を温度に関する式に書き換えると

$$\beta \frac{d E_1 (T)}{d T} + \frac{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} E_1 (T) = 0 \quad (\text{付-9})$$

となる。σ₁およびσ₂は温度の関数であるので、(付-9)式は

$$\frac{d E_1 (T)}{d T} + A (T) E_1 (T) = 0 \quad (\text{付-10})$$

$$A (T) = \frac{\sigma_1 (T) d_2 + \sigma_2 (T) d_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (\text{付-11})$$

と書ける。微分方程式(付-9)の解は

$$E_1 (T) = E_1 (T_0) \exp \left(- \int_{T_0}^T A (T) d T \right) \quad (\text{付-12})$$

となる。ただしE₁(T₀) = E₁(t_d)である。t = t_dにおける単位面積当りの界面電荷量をρ_i、電極誘導電荷をρ₁およびρ₂とすると(図 付-3)、

$$\rho_i = \rho_1 + \rho_2 \quad (\text{付-13})$$

$$\frac{\rho_1}{\varepsilon_1} d_1 = \frac{\rho_2}{\varepsilon_2} d_2 \quad (\text{付-14})$$

が成立し、

$$E_1 (t_d) = \frac{\rho_1}{\varepsilon_1} = \frac{d_2}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \rho_i = E_1 (T_0) \quad (\text{付-15})$$

となる。この時、外部回路に流れる電流、即ちTSCは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} J (T) &= \varepsilon_1 \frac{d E_1}{d t} + \sigma_1 E_1 \\ &= \beta \varepsilon_1 \frac{d E_1 (T)}{d T} + \sigma_1 (T) E_1 (T) \\ &= \left\{ \sigma_1 (T) - \frac{\sigma_1 (T) d_2 + \sigma_2 (T) d_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \cdot \varepsilon_1 \right\} E (T_0) \\ &\times \exp \left\{ - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} d T \right\} \\ &= \frac{\{ \varepsilon_1 \sigma_2 (T_p) - \varepsilon_2 \sigma_1 (T_p) \} d_1 d_2 \{ \sigma_1 (T) \varepsilon_2 - \sigma_2 (T) \varepsilon_1 \}}{(\sigma_2 (T_p) d_1 + \sigma_1 (T_p) d_2) (\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)^2} V_p \\ &\times \exp \left\{ - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{\sigma_1 (T) d_2 + \sigma_2 (T) d_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} d T \right\} \quad (\text{付-16}) \end{aligned}$$

参考文献

- (1) 三上、他：高分子半導体、p. 250、講談社 (昭52)
- (2) P.Bräunlich:Thermally Stimulated Relaxation in Solids, Springer-Verlag,New-York,(1978)p.183

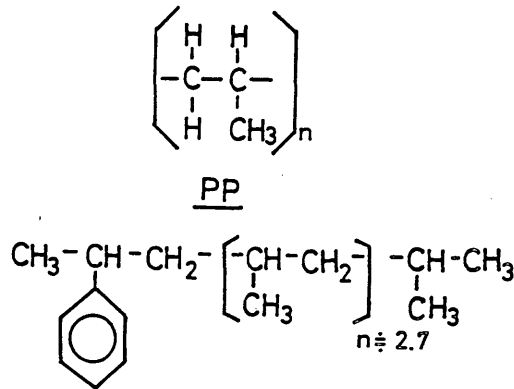
第6章 油浸絶縁の油—高分子相互作用への含浸油の影響と界面分極に
寄与するキャリアのふるまい

§ 6-1 まえがき

第5章では、油—高分子複合絶縁系の界面現象及び油—高分子相互作用を高分子の違いから検討した。ジアルリエタン油はコンデンサ油として広く実用化されている重要な絶縁油であることは既に第4章で指摘したが、本章で新たに使用したアルキルベンゼン油もEHV用ケーブル油として実用化されており、両絶縁油の高分子との複合絶縁系の界面現象及び油—高分子相互作用を明らかにすることは実用的な立場から極めて重要である。またアルキルベンゼン油はジアルリエタン油に比べPPとのSP値の差は著しく小さい。このことが油—高分子相互作用にどのような違いを生じるかを明らかにすることは実用的（耐油性の問題）な見地からも極めて興味深い。

本章ではアルキルベンゼン油—PPとジアルリエタン油—PP複合絶縁のTSCの測定結果をもとに、油浸高分子複合絶縁の含浸油からみた油—高分子相互作用に及ぼす含浸油の影響が検討された。さらに、アルキルベンゼン油—PP複合絶縁の油—PP界面の界面分極に寄与するキャリアのふるまいが検討された。

§ 6-2 試料および実験方法



アルキルベンゼン油

図6-1 試料の分子構造

実験に用いた試料の分子構造を図6-1に示す。ここでは油として、EHV用ケーブル油に使用されているアルキルベンゼン油[12.5 cSt (30℃)]を使用した。試料の構成は(図6-2)

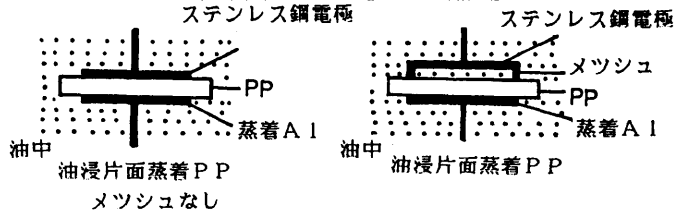


図6-2 試料と電極の構成

ステンレス鋼電極ではさみ油中に浸漬する構成と片面Al電極を蒸着したPPフィルムが無蒸着面側にステンレス鋼製メッシュ(厚さ210μm、穴径300μm)を挿入し、これをステンレス鋼電極ではさみ油中に浸漬したものを使用した。以下これらを「油浸片面蒸着PP(メッシュなし)」および「油浸片面蒸着PP(メッシュ入り)」と呼ぶことにする。ここで、二種の電極構成を使用した理由は、油-PPの界面分極に起因するTSCの大きさが油膜厚さに比例することから、両電極構成のTSCの比較から油-PP界面の界面分極の判定が可能であるためである。

TSCの測定は、所定の含浸温度(T_i)で1時間含浸後、所定のポーリング温度(T_p)のもとで30分間直流電圧(V_p)を印加した後、電圧を印加したまま-140℃付近まで急冷し、その後電極間を短絡して、5℃/分の昇温速度で実施した(詳細は第2章⁽¹⁾参照)。

§6-3 実験結果およびその検討

<6-3-1> アルキルベンゼン油-PPの界面分極と油-高分子相互作用

各電極構成のTSCを図6-3に示す。メッシュ入り試料には低温から P_1' 、 P_2' 、 P_3' の3個のピークが存在する。これらのピークの起源を検討するため、メッシュなし試料のTSCも併記した。 P_1' ピークは、アルキルベンゼン油単独のTSCにも存在し、メッシュなしで、ステンレス鋼電極と無蒸着面との間に存在する油膜厚さの低下に伴いピーク値も減少することから、アルキルベンゼン油

に起因することを示す。

さて、ここで油-PP界面分極に基づく脱分極TSCピーク値が油膜厚さに比例することを以下に示す。

次式はM-W形界面分極の脱分極TSCの理論式⁽²⁾を示す。(第5章付録参照)

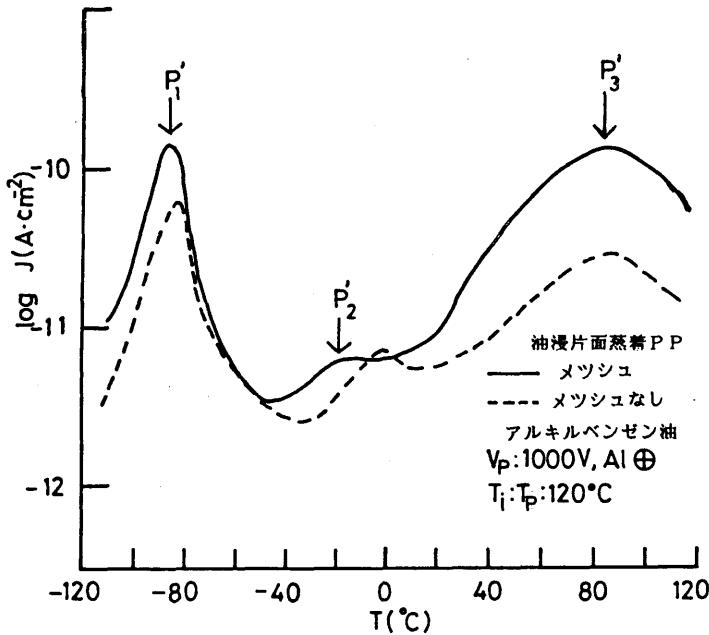


図6-3 油浸片面蒸着PPの「メッシュ入り」と「メッシュなし」試料のTSC

$$J_{TSC}(T) = \frac{[\epsilon_1 \sigma_2(T) - \epsilon_2 \sigma_1(T)][\epsilon_2 \sigma_1(T_p) - \epsilon_1 \sigma_2(T_p)] d_1 d_2 V_p}{(\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1)^2 [\sigma_1(T_p) d_2 + \sigma_2(T_p) d_1]} \times \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{dT'}{\beta \tau(T')}\right] \quad (6.1)$$

$$\sigma_1(T) = \sigma_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{KT}\right), \quad \sigma_2(T) = \sigma_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{KT}\right) \quad (6.2)$$

$$\tau(T) = \frac{(\epsilon_2 d_1 + \epsilon_1 d_2)}{d_1 \sigma_2(T) + d_2 \sigma_1(T)} \quad (6.3)$$

ここで、誘電体の層1および層2の導電率を $\sigma_1(T)$ および $\sigma_2(T)$ 、ポーリ

ング時の導電率、 $\sigma_1(T_p)$ および $\sigma_2(T_p)$ 、誘電率を ϵ_1 および ϵ_2 、厚さを d_1 および d_2 とし、 V_p : ボーリング電圧、 β : 昇温速度、 E : 活性化エネルギー、 k : ボルツマン定数とする。

いま、 σ_1 を PP、 σ_2 をジアルリエタン油の導電率とすると、 $\sigma_2 \gg \sigma_1$ 、 $\epsilon_2 \approx \epsilon_1$ の関係が成立する。したがって (6.1) 式は次のように近似される。

$$J_{TSC}(T) = \frac{\sigma_2(T)}{d^2} d_2 V_p \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{dT'}{\beta \tau(T')}\right) \quad (6.4)$$

ここで、 d : 試料の全厚さを示す。したがって、

$$J_{TSC}(T) \propto d_2 \quad (6.5)$$

となる。即ち、 $J_{TSC}(T)$ は油膜の厚さ d_2 に比例する。このことをもとに P_2' 、 P_3' ピークについて検討する。 P_3' ピークはメッシュなし試料、いかえれば油

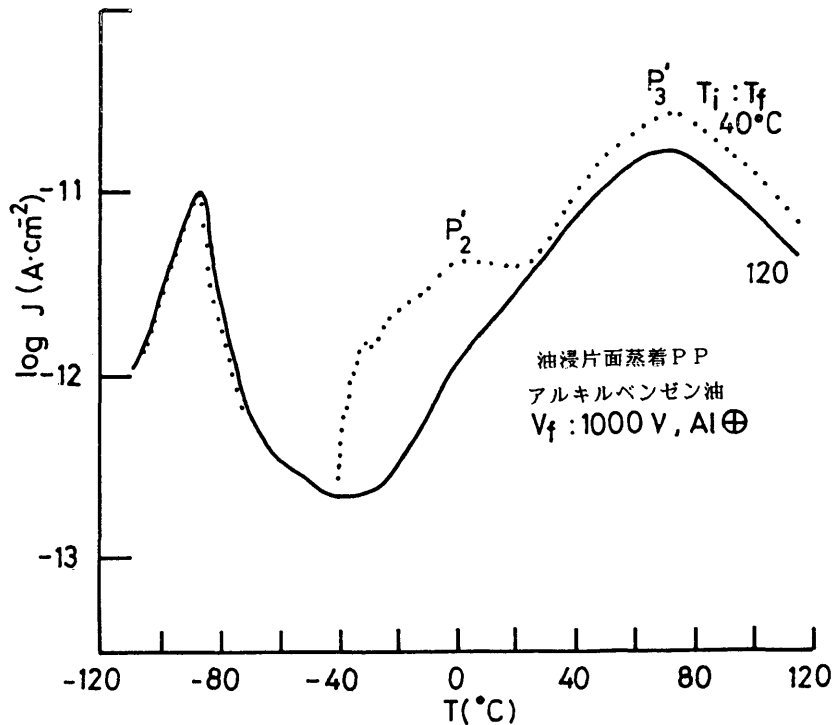


図 6-4 油浸片面蒸着 PP の「メッシュ入り」と「メッシュなし」試料の TSC ($T_i : 40^\circ\text{C}$)

膜厚さの減少によりピーク値が減少している。このことは P_3' ピークが油-PP界面の界面分極に基づく脱分極TSCピークであることを示唆するものである。一方、 P_2' ピークはこの実験から油-PP界面の界面分極に基づくかどうかを明らかにすることは困難である。なぜなら、この実験は含浸温度が120℃であるため、油-高分子相互作用の影響を強く受けて P_2' が減少していることが考えられる。そこで、次のような実験を実施した。図6-4は図6-3の含浸温度を40℃に下げた場合の結果を示す。メッシュ入り試料では大きな P_2' ピークが観測され、 P_2' が油-PP界面の界面分極に基づく脱分極ピークであることがわかる。

P_2' 、 P_3' ピークへの油-高分子相互作用の影響を検討するため、図6-5に油浸片面蒸着試料のTSCの含浸温度依存性を示す（以下の実験はすべてメッシュ入りを使用）。 P_2' ピークは含浸温度の上昇により急激な低下を示す。これは、ジアルルエタン油-PP系のTSC（図6-6）にみられる D_3 ピークのふるまいとよく一致し、 P_2' ピークが D_3 ピークの起源と対応することを示唆するもの

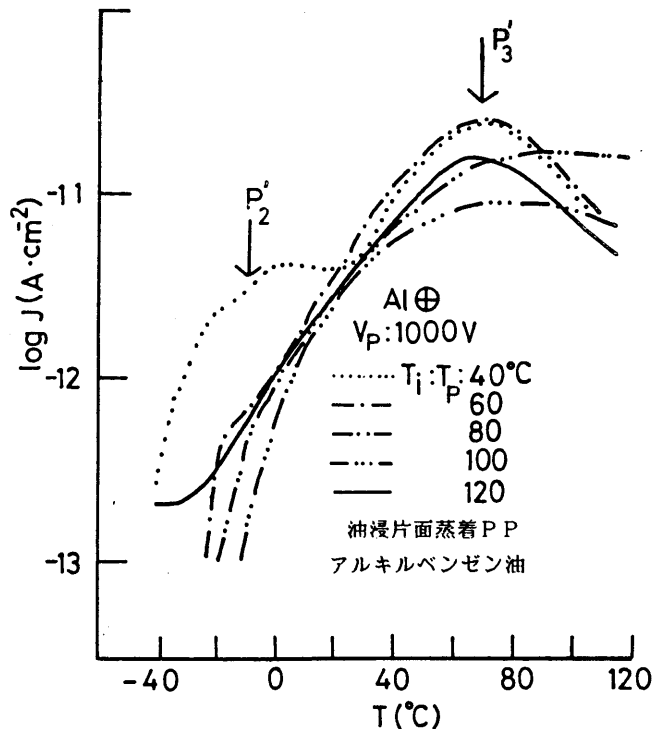


図6-5 TSCの含浸温度依存性

と考えられる。すなわち、ジアルルエタン油-PP界面のPP表面近傍に存在す

るアモルファス領域が含浸温度の上昇により溶出し、アモルファス領域に存在する P_2' ピークのトラップが減少するためと考えられる。

P_3' ピークは含浸温度の上昇により 80°C 付近に存在するピークが高温側に移り、再び低温側へシフトする傾向を示す。含浸温度の上昇によるピークの高温側へのシフトは、見掛けのふるまいであり、本質的には、高温側に存在するピークが含浸温度の上昇により低温側へシフトしてきたものと考えられる。なぜなら、図 6-5 の TSC の含浸・ポーリング温度は同じであるため、ポーリング温度の

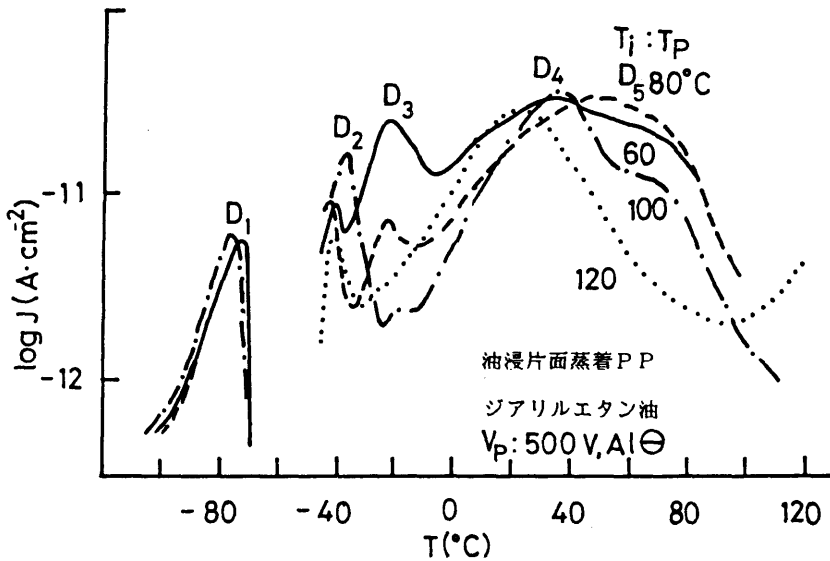


図 6-6 ジアルリエタン油-PP の TSC の含浸温度依存性

低い TSC では高温側の TSC に関与する分極が十分形成されず、ピークが低温側に存在するように見える。 P_3' ピークの含浸温度の上昇による低温側へのシフトは小さく、またピーク値も含浸温度の上昇による影響をほとんど受けない。一方、ジアルリエタン油-PP 系の TSC において、 D_4 ピークは含浸温度の上昇による低温側へのシフトが小さく、ピーク値もほとんど変化を示さない。したがって、 P_3' ピークは D_4 ピークと同一起源によることが示唆される。すなわち、含浸温度の上昇による影響の小さい P_3' ピークは PP 表面近傍の結晶領域に関連したトラップからのキャリアの解放を示唆している。

さて、アルキルベンゼン油-PP、ジアルリエタン油-PP の油-高分子相互作用の大きさを比較するため、 P_2' 、 D_3 ピークの含浸温度依存性を図 6-7 に

示す。P₂'がD₃ピークに比べ、含浸温度に対し早く減少している。このことは、

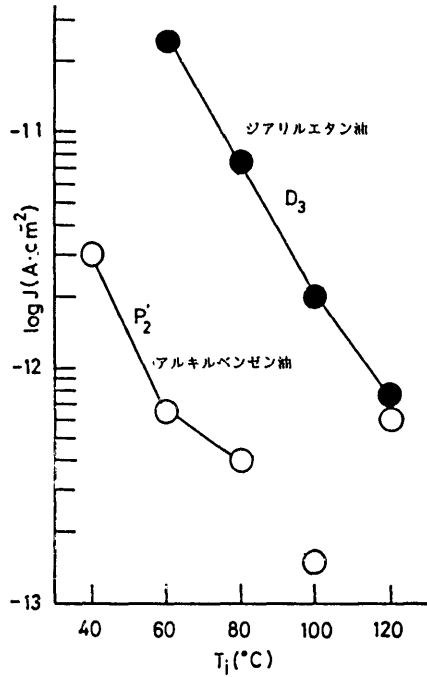


図 6-7 P₂'、D₂ピークの含浸温度依存性

アルキルベンゼン油-PPがジアリルエタン油-PPに比し大きな油-高分子相互作用を生じることを示すものである。一方、第4章で既に指摘したように、シリコーン油-PPはジアリルエタン油-PPの組み合わせに比べ油-高分子相互作用が小さいことを示した。これらのことをSP値によりさらに検討した。表6-1は各試料のSP値を示す。油-高分子相互作用は試料間のSP値の差が小さければ小さいほど大きいといわれる。表6-1から、PPとアルキルベンゼン油のSP値の差 $\Delta SP = 0.3$ はPPとジアリルエタン油、PPとシリコーン油の

表 6-1 各試料のSP値

試料名	SP値
PP	8.2
アルキルベンゼン油	8.5
ジアリルエタン油	9.3
シリコーン油 (2cSt)	6.1

$\Delta SP = 1.1, 2.1$ に比べ非常に小さい。このことから、TSCから検討

した油—高分子相互作用の結果が妥当であることが理解される。

<6-3-2> P_3' ピークのキャリアのふるまいとトラップ

正極性（油浸片面蒸着の蒸着Al面側に正の電圧を印加した場合 $[Al\oplus]$ ）と負極性（油浸片面蒸着の蒸着Al面側に負の電圧を印加した場合 $[Al\ominus]$ ）のTSCのポーリング電圧依存性を図6-8、6-9に示す。さらに、図6-10に各種性の P_3 、 P_3' ピーク値の電圧依存性を示す。 P_3' ピークは電圧に対し

$$J_p \propto V^2 \quad (6.6)$$

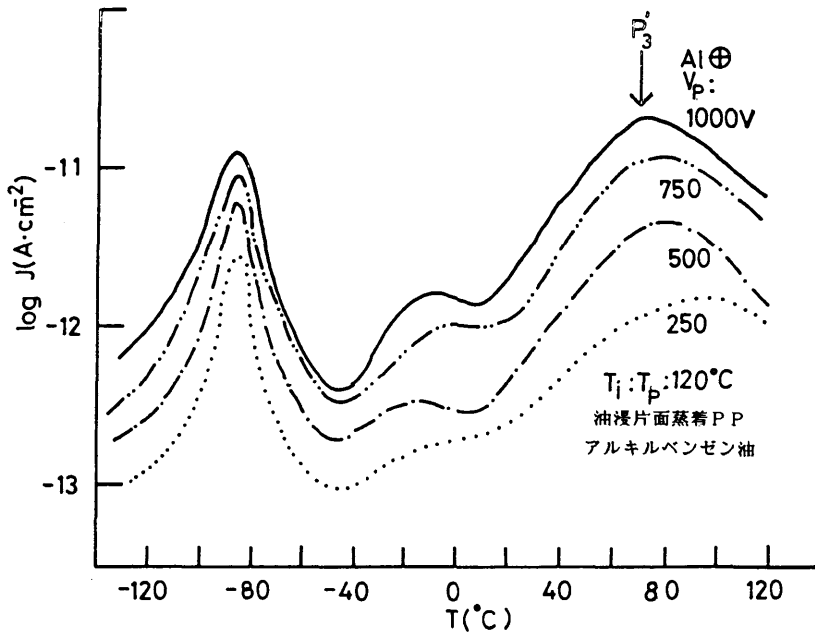


図6-8 正極性のTSCのポーリング電圧依存性

の関係を示す。他方負極性では、TSCピークはポーリング電圧に比例しない。正および負極性の場合、PP界面に蓄積される電荷はそれぞれ負および正極性であり、両極性のふるまいの大きな違いは、正、負イオンの違いによることが考えられる。図6-11、6-12は正、負極性のTSCのポーリング時間依存性を示す。図6-13は図6-11、6-12をポーリング時間に対するTSCピーク値で整理したものである。負極性のTSCピーク値は短時間の電圧印加で飽和

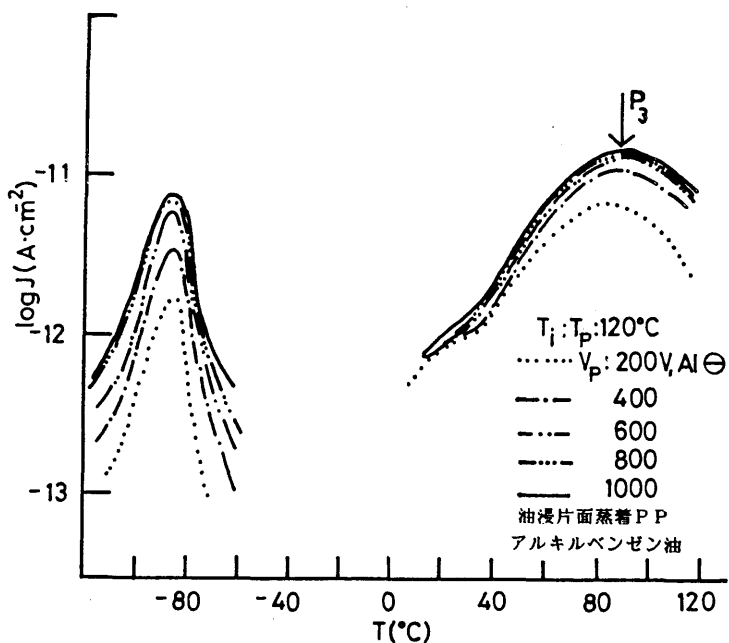


図 6 - 9 負極性の T S C のポーリング電圧依存性

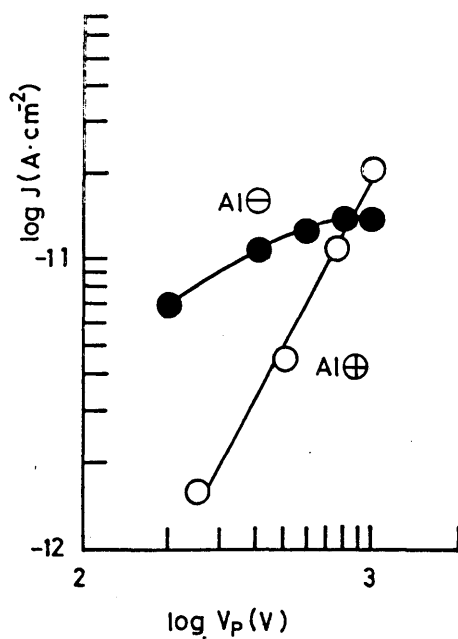


図 6 - 1 0 正、負極性の P 3'、P 3 ピークの
ポーリング電圧依存性

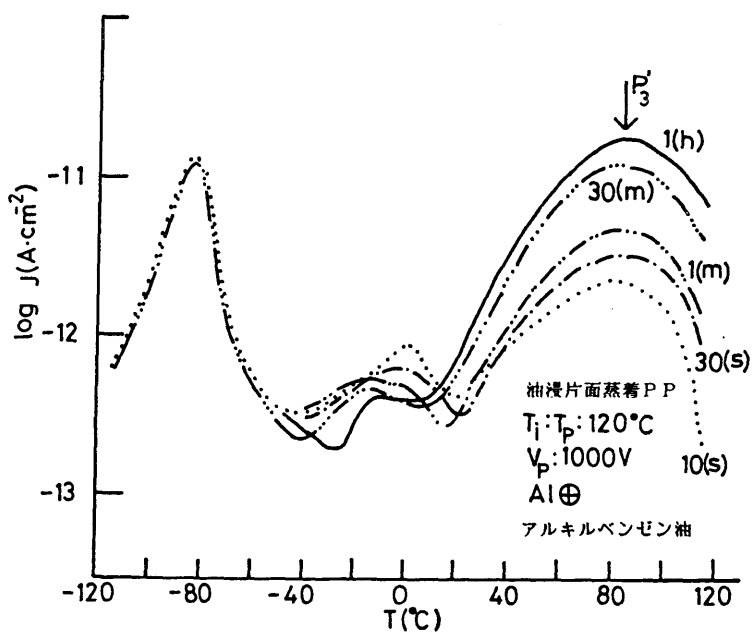


図 6 - 1 1 正極性の T S C のポーリング時間依存性

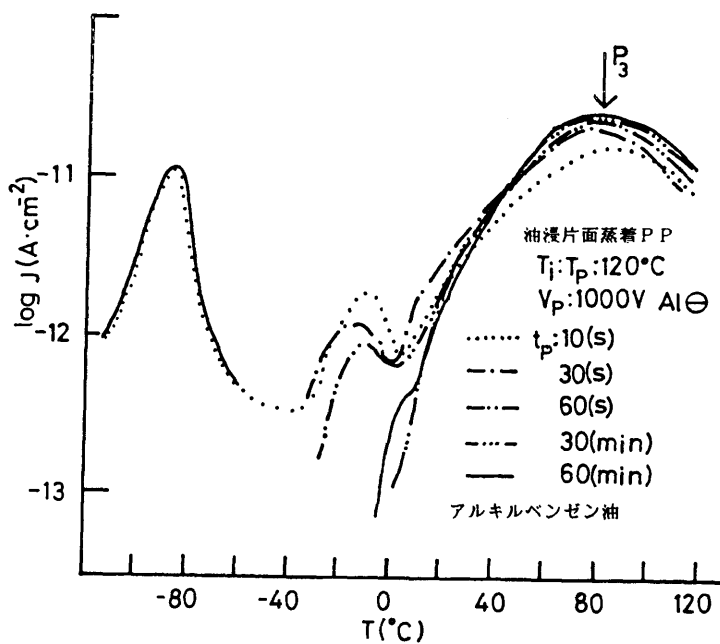


図 6 - 1 2 負極性の T S C のポーリング時間依存性

に達しているが正極性のTSCピーク値は1時間のポーリング時間でも飽和に達していない。これに関連し、油浸片面試料の正、負極性の充・放電電流特性を測定した。図6-14、6-15は、正、負極性に対する電圧印加時のJ-t特性であるが、充電電流の時間変化には顕著な極性効果は見受けられない。これは、正、負極性の過渡充電電流にキャリアのスイープアウトによる電流減少が寄与し、界面分極による電流減少成分がマスクされているためと考えられる。図6-16、6-17は正、負極性の放電電流を示す。負極性の放電電流が正極性のそれに比べ長い緩和時間をもつことがわかる。これは負極性の界面電荷、すなわち正イオンがPP表面により安定にトラップされていることを示している。

負極性のTSCピークが飽和しやすいことや負極性の放電電流が長時間続くことから正キャリアはPP表面に比較的安定にトラップされるが、正極性における負キャリアのトラップは浅くデトラップしやすいものと考えられる。

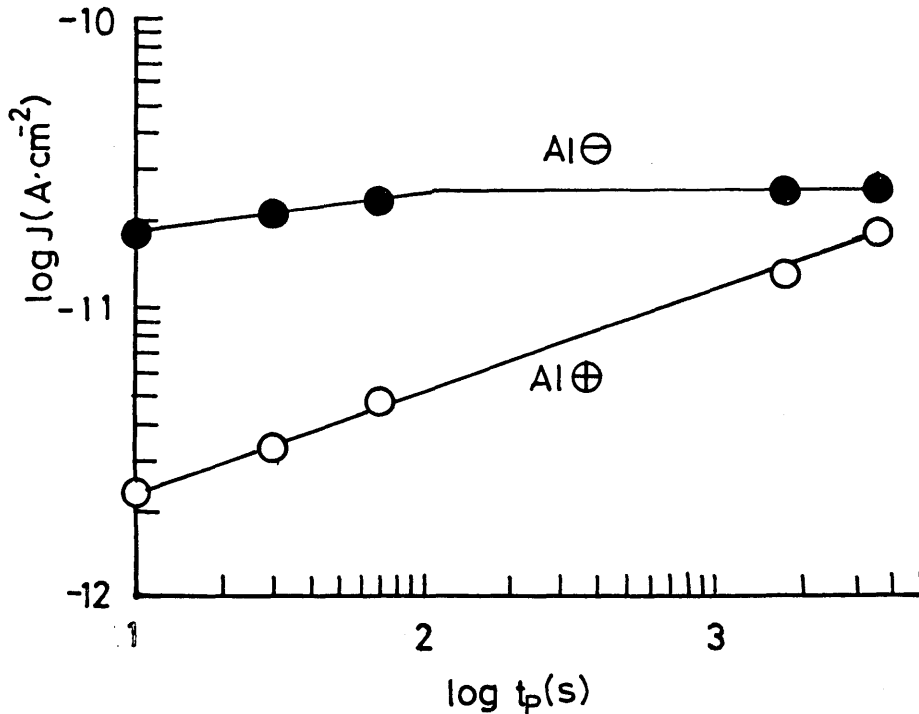


図6-13 正、負極性のP3'、P3ピークのポーリング時間依存性

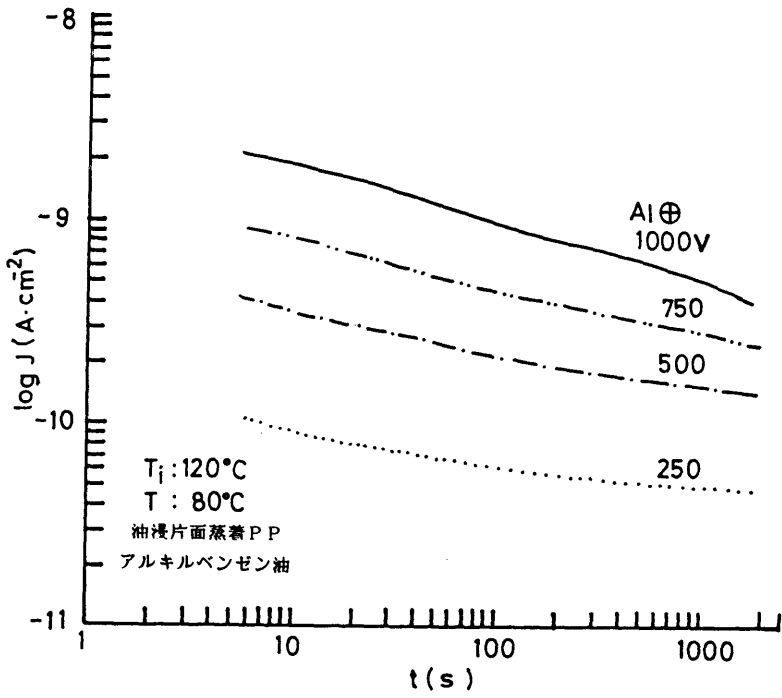


図 6 - 1 4 正極性の充電電流の電圧依存性

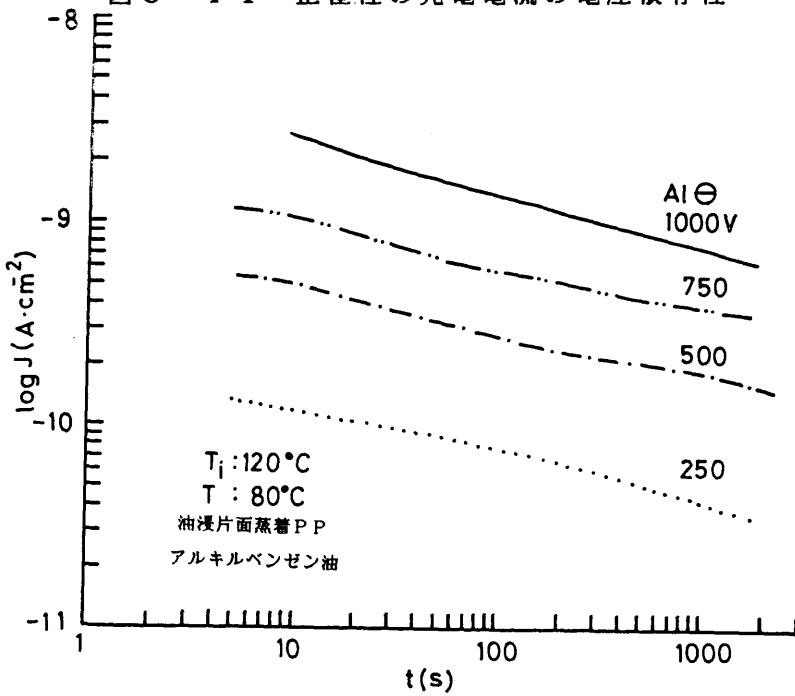


図 6 - 1 5 負極性の充電電流の電圧依存性

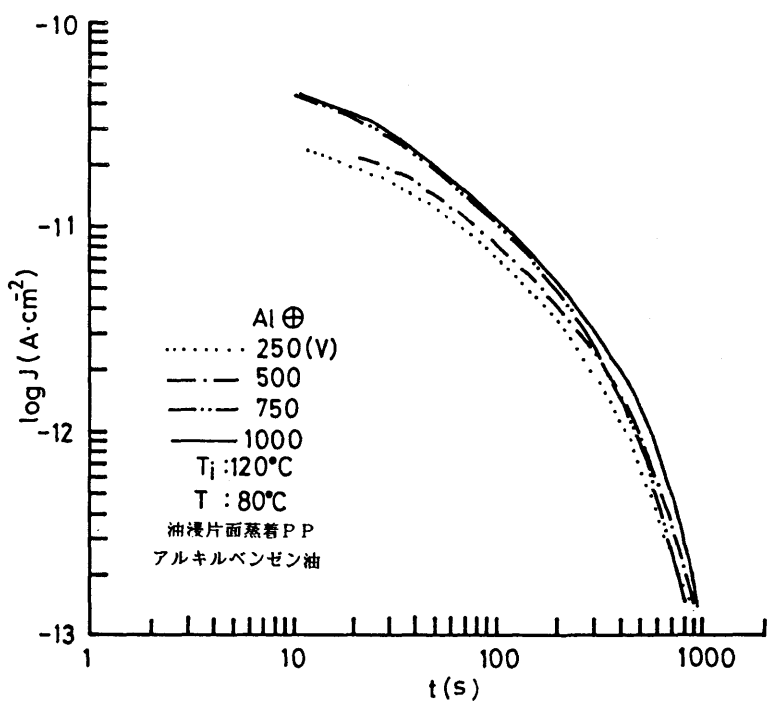


図 6 - 1 6 正極性の放電電流の電圧依存性

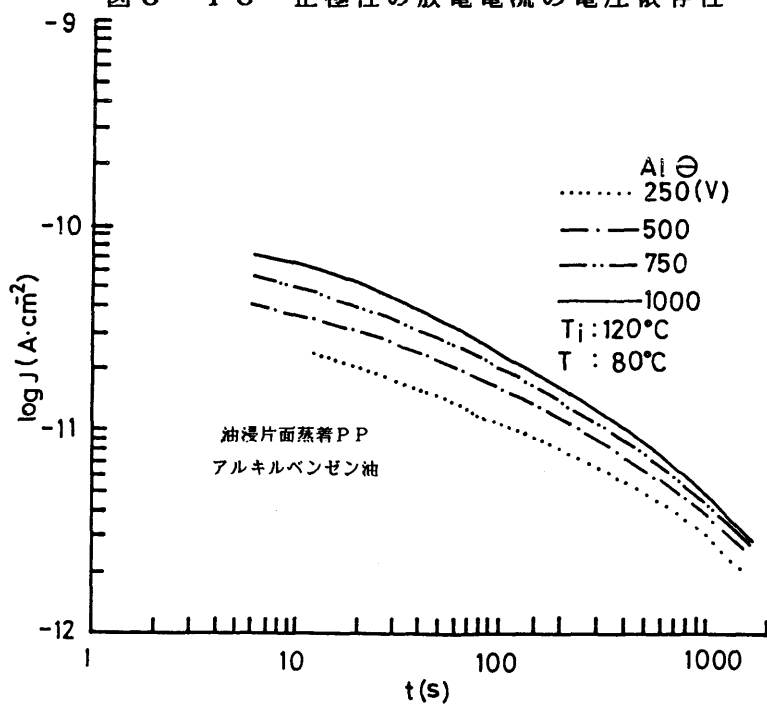


図 6 - 1 7 負極性の放電電流の電圧依存性

§ 6 - 4 まとめ

本章で得られた知見を以下にまとめる。

(1) アルキルベンゼン油-PPとジアリルエタン油-PPのTSCの結果とSP値の比較から、ジアリルエタン油-PPに比しアルキルベンゼン油-PPの組合せの油-高分子相互作用は大きいことを示す。

(2) P_3 、 P_3' ピークには極性効果があり、PP表面にトラップされる正、負キャリアの性質を反映している。

(3) 正キャリアはPP表面に比較的安定にトラップされるが、負キャリアのトラップは浅くデトラップしやすいものと考えられる。

参考文献

(1) 落合・水谷・伊藤・家田：シリコーン油-ポリプロピレン複合絶縁の熱刺激電流、電学論A、101、175（昭56-3）

(2) P.Bräunlich:Thermally Stimulated Relaxation in Solids, Springer-Verlag,New-York,(1978)p.183

第7章 シリコン油－高密度ポリエチレン（HDPE）

複合絶縁系の熱刺激電流と極性効果

§7-1 まえがき

第2～6章にわたってTSC法により油－高分子複合絶縁系における界面現象を検討した。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾しかしながら油－高分子複合絶縁系の油－高分子界面に存在する界面トラップの実体は油－高分子相互作用の為そのふるまいが極めて複雑であり、十分明確にされていない。油－高分子複合絶縁系の電気伝導や絶縁破壊には複合系特有の界面の存在が重要な役割を果たしていることが指摘されており、⁽⁴⁾⁽⁵⁾油－高分子界面の電気的性質いいかえれば界面トラップの実体を明らかにすることは実用的な見地からも、また界面物性の見地からも極めて重要である。さらにポリエチレン（PE）はPPと同様すぐれた絶縁性能を有し、プラスチック絶縁電力ケーブルとして広く実用化されている。また油浸絶縁の分野でもPEを使用した半合成紙の開発も進められており、油浸・PEの特性を調べることは実用的見地からも興味もたれる。

本章では、これまでの油－PP系との比較のため、ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）をとりあげ、油－HDPE界面の性質をTSC法を用いて調べた。これらの結果から、油－高分子界面の界面トラップの実体をさらに明らかにするとともに、油浸・PEの電気的性質を明らかにした。

§7-2 試料および実験方法

試料はHDPE〔厚さ：25 μ m、密度：0.960 g/cm³、融点：135 $^{\circ}$ C〕とジメチルシリコン油〔粘度：50 cSt（25 $^{\circ}$ C）〕を使用した。ジメチルシリコン油は使用前に、No.4焼結ガラスフィルターで2回ろ過し、十分真空脱気した。HDPEのTSCは両面にAl電極（直径20mm ϕ ）を蒸着したフィルムをN₂ガス中のステンレス鋼電極間にはさんで測定した。また油－HDPE複合絶縁系としては片面にAl電極を蒸着したHDPEフィルムと両面にAl電極を蒸着したHDPEフィルムをそれぞれ油中にて、ステンレス鋼電極間に

はさんだものを使用した。以下にこれを「油浸片面蒸着試料」および「油浸両面蒸着試料」と呼ぶことにする。ここで片面蒸着を採用したのは、HDPEの無蒸着面と電極の間に存在すると考えられる薄い油膜の影響を検討するためである。なお、電極系は上部電極に円筒状電極を配し、500gの重さで、試料へ一定圧が加わるようにした構造を有する。

TSCの測定装置および測定手順に関しては、第2章⁽¹⁾と同様であるので簡単に述べることにする(詳細は第2章⁽¹⁾参照)。

HDPEフィルム単独のTSCの測定手順は以下のようである。まず試料を真空容器内の電極系に固定し、荒引程度の真空(0.1Pa)に引いた後、乾燥N₂ガスで置換し、試料の温度を60℃に保つ。次に所定の印加電圧を試料に30分間印加した後、電圧印加のまま液体窒素により、試料の温度を-140℃まで急冷する(熱エレクトレット形成)。その後外部回路を短絡し、放電電流が十分小さくなるのを待って、試料の温度を5℃/分の割合で上昇させ、TSCを測定する。TSCは振動容量形電圧電流計(TR-84M、TAKEDA)に接続された記録計で記録する。

油浸片面蒸着と油浸両面蒸着試料のTSCの測定は、前もって試料を60℃で1時間シリコン油中に含浸させた後、所定の電圧を印加しその後は上述のHDPE単独のTSCと同様に行なった。

§ 7-3 実験結果および考察

< 7-3-1 > HDPEおよび油-HDPE系のTSC

HDPEと油浸片面および両面蒸着試料のTSCを図7-1に示す。HDPEのTSCは-15℃付近にB₁ピーク、70℃付近に極性反転を伴うB₂ピーク(極性の反転は⊖記号で示されている)を示す。

本研究で用いたHDPEのTSCは既にMizutaniらによって報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾されており、彼等によると-15℃付近のB₁ピークはポリエチレンのβ緩和(ガス転移)に伴う脱分極であり、⁽⁶⁾また反転するB₂ピークはAl電極から注入された電子による空間電荷のα緩和と温度領域での解放と関連していることが明らか

にされている。(7)

油浸片面蒸着試料 (Al \ominus : 蒸着Al電極側に負極性の形成電圧を印加) は、油浸
油浸片面蒸着HDPE

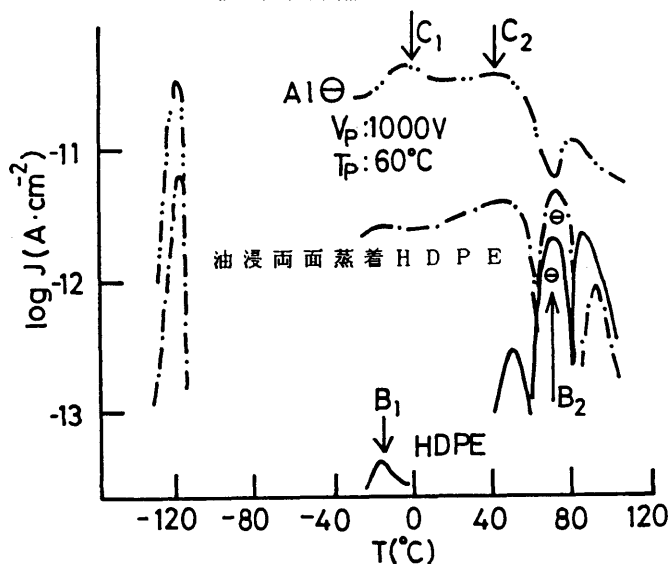


図7-1 油浸両面および片面蒸着試料のTSC (Al \ominus : $V_p = 1000V$ 、 $T_p : 60^\circ C$)

両面蒸着試料やHDPEと比較するとかなり大きなTSCを示し、 $-120^\circ C$ 、 $-5^\circ C$ および $50^\circ C$ 付近にTSCピークを、また $70^\circ C$ 付近に顕著な凹みを示す。 $-120^\circ C$ 付近のピークは第2章(1)で述べたように、固体シリコンのガラス転移に伴うSi-O双極子の脱分極ピークと一致しており、未蒸着面と電極間に存在するシリコン油やHDPEに含浸されたシリコン油のSi-O双極子による脱分極と考えてよい。このピークは油浸両面蒸着試料よりも油浸片面蒸着試料のほうが約1桁大きく、未蒸着面と電極間に薄いシリコン油層が存在することと対応している。また $70^\circ C$ 付近の凹みはHDPEの B_2 ピーク(反転ピーク)が生じる温度と一致しており、Al蒸着電極(陰極)から注入された電子による空間電荷の解放と関連しているものと考えられる。陰極側にAl蒸着電極を有する三者に共通してほぼ同じ温度、大きさでこのピークがあらわれていることもこの考えを支持している。さらに、油浸片面蒸着試料にのみ顕著にあらわれている $-5^\circ C$ および $50^\circ C$ のピーク(以後、 C_1 および C_2 ピークと呼ぶことにする)は未蒸着面側の電極とHDPEの間に存在する薄い油膜に起因した界面分極によ

るものと考えられる。すなわち、形成電圧印加時にHDP E側にドリフトしたシリコン油膜中のイオンが、HDP Eの表面あるいはその近傍にトラップされ界面分極を形成し、この脱分極電流が C_1 および C_2 ピークの起源と推定される。二つのピークの存在は2種類のイオンの存在か2種類のトラップの存在を示唆している。後者とすれば、HDP Eが結晶性高分子でアモルファス領域と結晶領域が混在していることを考慮して、アモルファス領域に存在するトラップと結晶界面に存在するトラップが、それぞれ C_1 および C_2 ピークに関連する可能性が高い。 C_1 および C_2 ピークの性質に関しては、以下でさらに詳しく検討される。油浸-PP系においても同様な界面分極に起因するピークが報告されている。

(1)

<7-3-2> C_1 および C_2 ピークの性質

図7-2、7-3は油浸片面蒸着試料の蒸着Al電極側に負極性(Al \ominus)および正極性(Al \oplus)の形成電圧を印加した場合のTSCを示す。両極性とも2つの顕著なTSCピークが認められる。Al \oplus の場合のピーク(C_1' 、 C_2')はAl \ominus のピーク(C_1 、 C_2)に比しやや高温側にあらわれる。蒸着Al電極が陰極側になっているAl \ominus の場合で形成電圧の高い場合(1000V)にのみ70℃付近の凹みが認められることはこの凹みが蒸着Al電極からの注入された電子による空間電荷に関連するとした前述の考えと矛盾しない。

図7-4はAl \ominus とAl \oplus における各ピークの電流の大きさと形成電圧の関係をプロットしたものである。Al \ominus の2つのピークは形成電圧に比例して増加しているが、Al \oplus の2つのピークは形成電圧が500Vを越えると逆に減少している。かかる顕著な極性効果の再現性を検討するため、同一試料で、形成電圧の極性を交互に変えてTSCを測定した結果を図7-5に示す。温度70℃で1時間合浸した後、60℃で蒸着Al電極側に負極性の形成電圧をかけて分極した場合のTSC①を測定し、ひき続き同じ温度(60℃)で正極性の形成電圧をかけた場合のTSC②を測定し、最後に再び負極性の形成電圧をかけた場合のTSC③を測定した。TSC①と③はほとんど一致し、極性効果の再現性が非常によいことを示している。

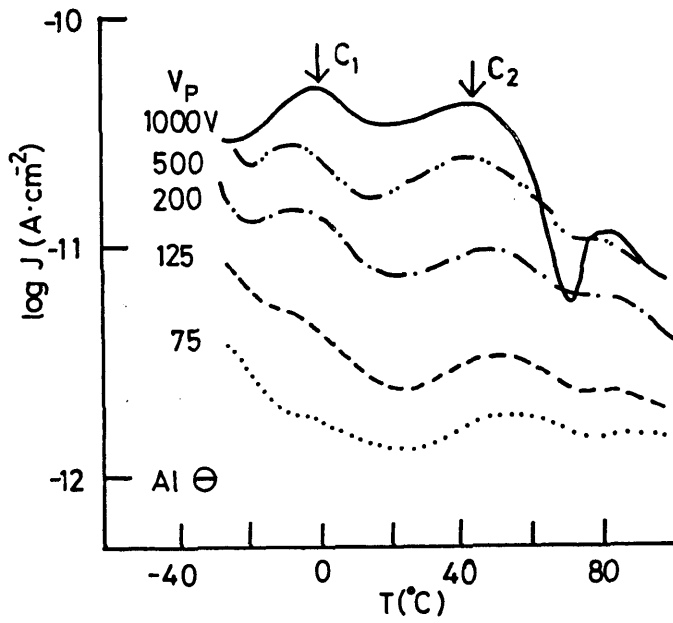


図 7 - 2 油浸片面蒸着試料の T S C (Al ⊖ : T_P : 60 °C)

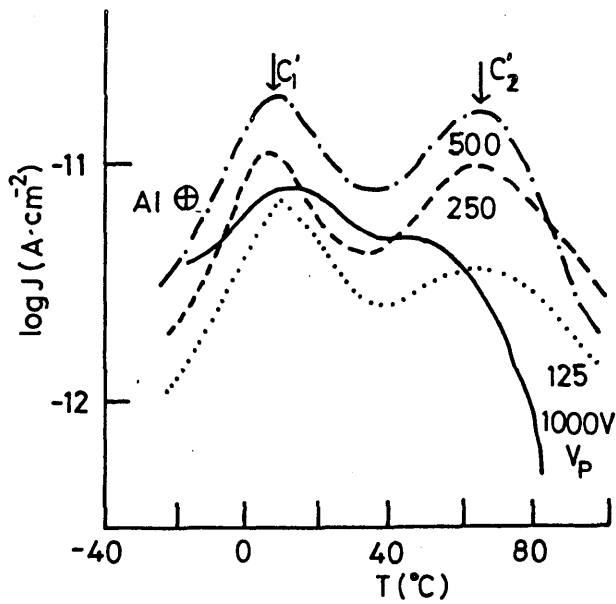


図 7 - 3 油浸片面蒸着試料の T S C (Al ⊕ : T_P : 60 °C)

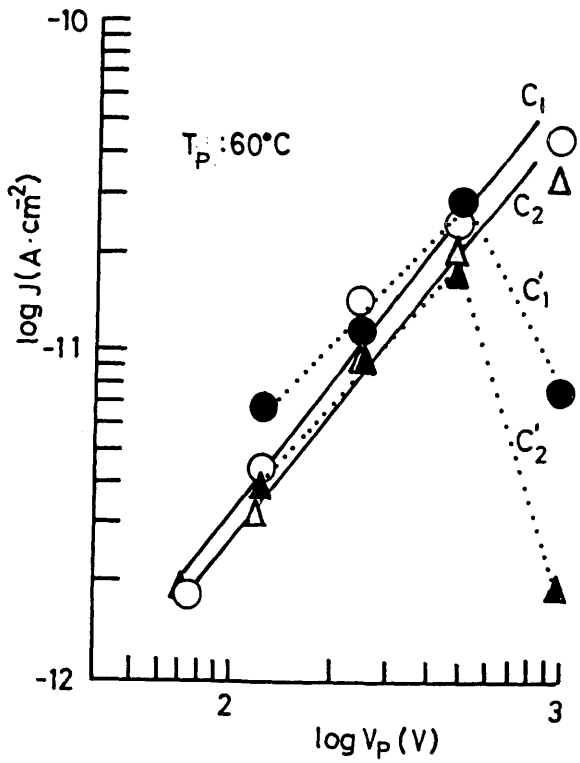


図7-4 TSCピークのポーリング電圧依存性 (Al⊖、Al⊕)

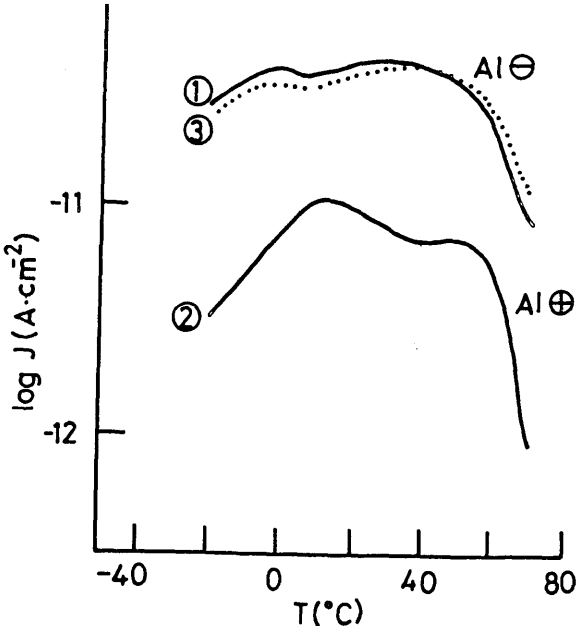


図7-5 同一試料により繰り返し測定したTSC (①、③ Al⊖および② Al⊕)

Al \oplus では油中の負イオン、Al \ominus では正イオンがHDP Eの表面付近に捕らえられ界面分極を形成すると考えられる(図7-6)。従って、Al \oplus とAl \ominus の極性効果は界面分極に関与する正、負キャリアあるいはトラップの性質の相違を反映している。Al \oplus のTSCピークは、形成電圧が高くなると逆に減少するという特異な現象を示す(図7-4)。この特異現象は次のことを示唆している。図7-6に示すように、Al \oplus では界面分極にあずかる負イオンの一部は形成電圧が高くなると、電界による界面トラップの深さの低下(Poole-Frenkel効果⁽⁸⁾)などのため、界面トラップから解放されHDP Eバルク中に侵入するようになり、界面にトラップされているキャリア数が減少する。図7-7はAl \oplus とAl \ominus での導電率の

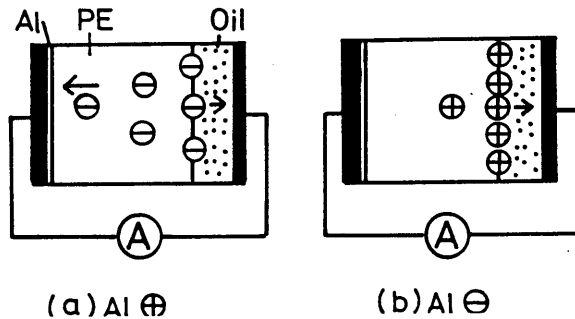


図7-6 油浸片面蒸着試料(Al \oplus とAl \ominus)に対する界面分極モデル
温度依存性(V=1000V、30分値)を示す。Al \oplus がAl \ominus に比し1桁ほど大

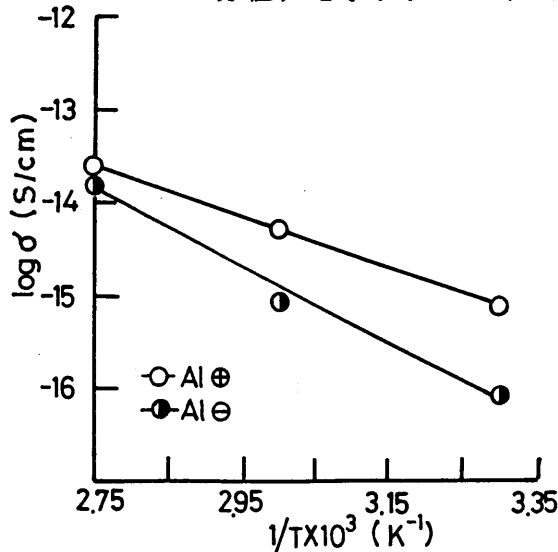


図7-7 油浸片面蒸着試料の導電率の温度依存性

きな電流を示すことは、負イオンが比較的容易にHDPE中に侵入し、移動できることを意味しており、上述の考えを支持している。シリコン油-PP系も同様な界面分極によるTSCピーク ($Al\ominus: P_1$ と P_2 、 $Al\oplus: P_1'$ と P_2') が報告されているが、⁽³⁾ ピークの大きさの形成電圧依存性は図7-8のようになり、HDPEと同様に正極性 $Al\oplus$ の場合には高電圧側で減少する傾向を示す。

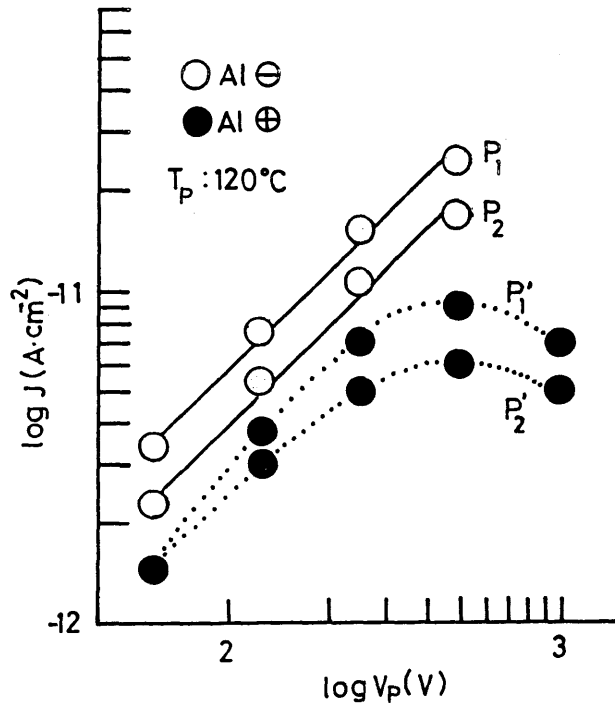


図7-8 シリコン油-PPのTSCピーク値のポーリング電圧依存性
シリコン油-PP系は120℃で含浸および分極操作をしているにもかかわらず、電流減少の傾向はシリコン油-HDPE系(60℃含浸・分極)よりも小さい。これは \ominus イオンのHDPEへの侵入がPPへの侵入に比しはるかに容易であることを示唆している。

< 7-3-3 > 誘電特性

上述の界面分極がシリコン油-HDPE系の誘電特性にどのような影響を与えているかを調べるため、油浸両面および片面蒸着試料の $\tan \delta$ の温度特性を測

定した。この結果を図7-9に示す。

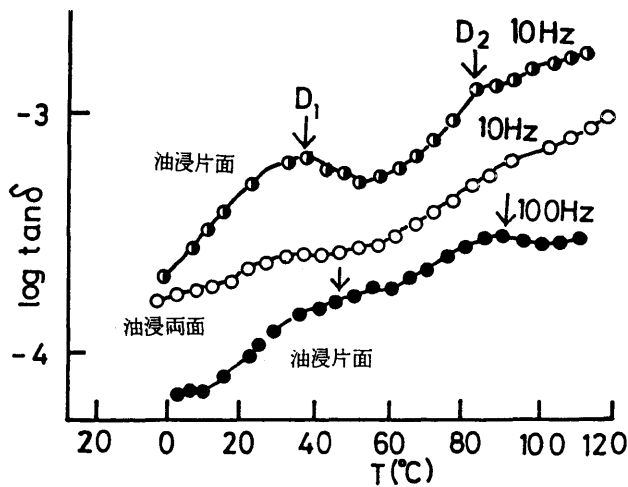


図7-9 油浸両面および片面蒸着試料の $\tan \delta$ の温度依存性

HDPEの $\tan \delta$ は非常に小さい ($\tan \delta < 10^{-4}$) が、シリコン油の含浸により試料の $\tan \delta$ が増大する。特に油浸片面蒸着試料は室温以上の温度領域に D_1 および D_2 の顕著な $\tan \delta$ ピークを示す。このピークは測定周波数が高くなると高温側に移動する。10 Hzにおいて、36°Cおよび83°Cに観測される二つのピークは、100 Hzにおいて45°Cおよび90°Cに移動している(図7-9)。デバイ型の緩和を仮定すると、測定周波数 f と $\tan \delta$ のピーク温度 T_m の間には

$$2\pi f \tau_0 \exp(H/kT_m) = 1 \quad (7.1)$$

なる関係が成立する。ここで、 H は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 τ_0 は定数である。10 Hzと100 Hzのピーク温度と(7.1)式の関係から活性化エネルギーを評価すると、2.2 eV (D_1 ピーク)と3.6 eV (D_2 ピーク)を得る。 D_1 および D_2 ピークが油浸片面蒸着試料に顕著にあらわれることから、未蒸着面側のHDPEと電極間の薄い油膜に起因した界面分極によるものと思われる、TSCの C_1 および C_2 ピークとの対応が示唆される。

§ 7-4 結論

HDPEフィルムとシリコン油からなる簡単な複合絶縁系のTSCと $\tan \delta$ を測定し、以下に示すような結論を得た。

(1) 油浸片面蒸着試料のTSCは油浸両面蒸着試料に比しかなり大きく、 -5°C および 50°C 付近に、顕著なピーク(C_1 および C_2)を示す。これらのピークは未蒸着面側に存在する電極とHDPEとの間の薄い油層における界面分極に起因している。

(2) 油浸片面蒸着試料のTSCは、蒸着Al電極に印加する形成電圧の極性(正極性Al \oplus 、負極性Al \ominus)によって異なる特性を示す。この極性効果は、界面分極に寄与するキャリアが、Al \oplus の場合は負イオン、Al \ominus の場合は正イオンであることを考慮することにより定性的に説明された。

(3) 正極性のTSCピークにみられる形成電圧に対する特異現象は界面トラップされた負イオンが形成電圧が高くなるとHDPEバルク内に侵入することを示唆している。

(4) 油浸片面蒸着試料は二つの $\tan\delta$ ピーク(D_1 および D_2)を示す。これらのピークと上述の界面分極に起因するTSCピーク(C_1 および C_2)との対応が示唆された。

参考文献

(1) 落合・水谷・伊藤・家田：シリコーン油-ポリプロピレン複合絶縁系の熱刺激電流、電学論 A,101,175 (昭56-3)

(2) 落合・水谷・伊藤・家田：TSCによる油浸ポリプロピレンフィルム絶縁の界面特性の検討、電学論 A,103,173 (昭58-3)

(3) 落合・伊藤・水谷・家田：シリコーン油-ポリプロピレン複合絶縁系のTSCと油-高分子相互作用、電学論 A,103,695 (昭58-12)

(4) 山下・日野：イオン空間電荷分極による熱刺激電流、電学論 A,69,537 (昭52-10)

(5) E.Kelk & L.O.Wilson:Constitution and Properties of Paper for High-Voltage Dielectrics ,Proc.IEE 112 ,602(1965)

(6) T.Mizutani, T.Tsukahara and M.Ieda:The Effects of Oxidation on the Electrical Conduction of polyethyiene,J. Phys. D: Appl. Phys.,13, 1673(1980)

(7) T.Mizutani, T.Oomura and M.Ieda:Anomalous TSC and Space Charge

in High-density Polyethylene ,Japan.J.Appl.Phys.,21,1195(1982)

(8) 犬石・中島・川辺・家田：誘電体現象論、(電気学会、昭48) P.240

第8章 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁の界面分極に寄与する キャリアの起源

§ 8-1 まえがき

前章までに、油-高分子複合絶縁系に存在する油-高分子界面の界面現象をTSC法により検討してきた。⁽¹⁾しかしながら、界面分極に寄与するキャリアの起源に関する検討は行われなかつた。これまでに、界面分極に寄与するキャリアの起源が $\tan\delta$ の測定結果をもとに検討されてきたが、⁽²⁾その詳細については明らかではない。本章では、シリコン油中に各種酸化防止剤を添加した油とPPフィルムにより構成された油浸絶縁系のTSCおよび酸化防止剤を添加したシリコン油の電気伝導などの結果をもとに、油-高分子界面の界面分極に寄与するキャリアの起源について検討を加えた。

§ 8-2 試料および実験方法

試料として、コンデンサ用二軸延伸PPフィルム（厚さ：22 μm ）とジメチルシリコン油（50cSt〔25℃〕）を用いた。油は使用前に十分真空脱気した。

試料は、片面をAl電極を蒸着したフィルムの無蒸着面側にステンレス鋼製メッシュ（厚さ：210 μm 、穴径：300 μm ）を挿入しステンレス鋼製電極ではさみ油中に浸漬したものである。以下これを「油浸片面蒸着PP」と呼ぶことにする。ここでメッシュを重ねて使用する理由はPPと電極の間に一定厚さの油層を導入し、油-PP二層構造の界面現象を検討するためである。さらに、両面にAl電極を蒸着したPPフィルムをステンレス鋼製電極にはさみ油中に浸漬した「油浸両面蒸着PP」試料も使用した。また、試料に一定の圧力がかかるよう上部電極の重さは500gとした。

TSCの測定は、所定の温度（ T_i ）で1時間含浸後所定の温度（ T_p ）で30分間直流電圧（ V_p ）を印加した後、電圧を印加したまま-140℃付近まで急冷し、電極間を短絡後、5℃/分の昇温速度で実施した（詳細は第2章参照）。

§ 8 - 3 実験結果および検討

< 8 - 3 - 1 > 油浸片面蒸着 P P の T S C の極性効果

図 8 - 1 は正および負極性の T S C を示す。ここで正および負極性とは、油浸片面蒸着 P P の蒸着 A l 面側に正および負の電圧を印加した場合をそれぞれ正極性および負極性と呼ぶことにする。図より正、負極性の T S C には、いずれも 2 個のピークがみられる。第 2 章で記述したように、これらのピークは、油浸片面蒸着 P P のみに存在する油 - P P 界面の界面分極に起因した脱分極ピークである。これらの界面分極に寄与するキャリアの起源を検討するため次の実験を実施した。ここでは、正極性の場合を検討する。

< 8 - 3 - 2 > 油浸片面蒸着 P P の T S C におよぼす油置換の効果

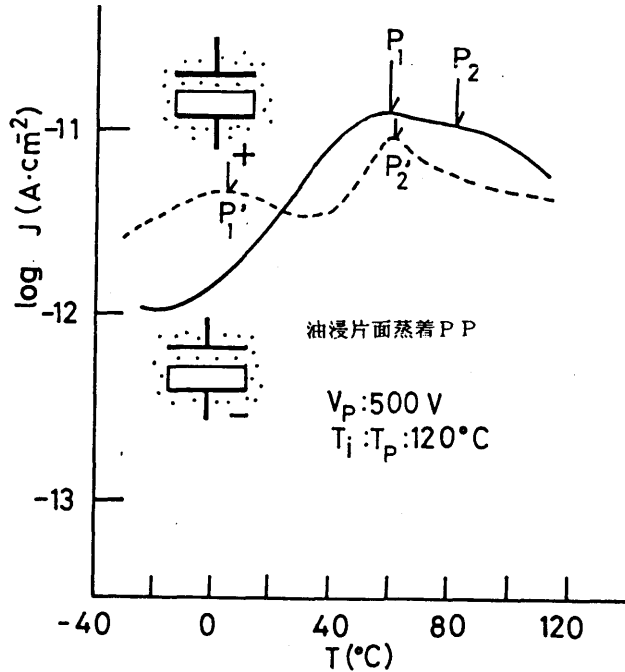


図 8 - 1 シリコン油油浸片面蒸着 P P の T S C
(5 0 c S t ; 2 5 ° C)

図 8-2 の実線の T S C (1 s t T S C) は油浸片面蒸着 P P の T S C を示し、点線の T S C (2 n d T S C) は 1 s t T S C 測定後、使用したフィルムを新油で洗浄し、新油で油浸片面蒸着 P P 試料を構成し測定した T S C を示す。P₁' および P₂' ピークは油の置換により著しい減少を示す。これは P₁' および P₂' ピークに寄与するキャリアが油含浸中に P P から溶出された不純物に関係することを示唆している。さらに、2 n d T S C 測定後、前回と同様に新油に置換し、1 時間含浸後に測定した T S C (3 r d T S C) を一点鎖線で示す。3 r d T S C は 2 n d T S C とほとんど一致する。このことは P P からの不純物の溶出が最初の 1 時間の含浸

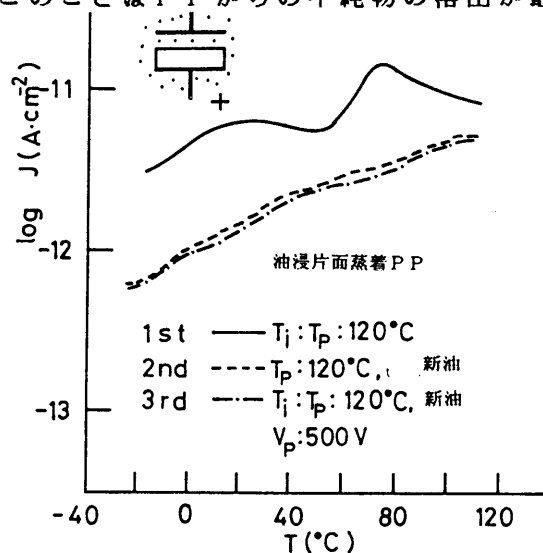


図 8-2 シリコン油油浸片面蒸着 P P の T S C (5 0 c S t : 2 5 ° C) 。
1 s t T S C 測定後、油を新油に置換し、2 n d T S C を測定した。
その後再び新油に置換し、1 時間含浸した後、3 r d T S C を測定した。

で生じることを示している。中尾⁽³⁾は P P フィルムの表面にはかなりの量の溶剤可溶物が存在し、これが P P のアモルファス領域と各種の添加剤からなっていることを指摘している。溶出した不純物を検討するため、次の実験を行なった。図 8-3 の 1 s t、2 n d T S C は図 8-2 の 1 s t、2 n d T S C の測定条件と同じ条件で測定されたものである。

図 8-3 では 2 n d T S C 測定後、含浸油にペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-ターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニール)プロピオネート〕(

以下商品名 IRGANOX1010 と記す) を 800 ppm 添加した油に置換し、他は 2nd TSC 測定と同一条件で測定された TSC が 3rd TSC である。3rd TSC には

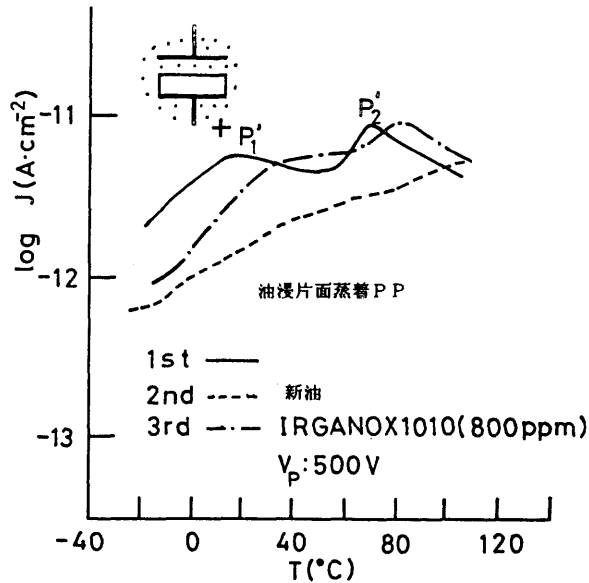


図 8-3 シリコン油油浸片面蒸着 PP の TSC (50 cSt : 25°C)。1st TSC 測定後、油を新油に置換し、2nd TSC を測定した。その後 IRGANOX 1010 (800 ppm) を油に添加し、TSC を測定した。P₁'、P₂' ピークが再び出現している。このことは、P₁'、P₂' ピークのキャリア源が IRGANOX1010 から供給されていることを示唆している。

〈 8-3-3 〉 TSC の酸化防止剤濃度依存性

図 8-4 の 1st、2nd TSC は図 8-3 の 1st、3rd TSC と同一条件で測定した TSC を示す。さらに一点鎖線は油に添加する不純物量を 1600 ppm とした試料の TSC である (酸化防止剤濃度依存性)。IRGANOX1010 の添加量を増すと P₁'、P₂' ピークが増大しており、これは図 8-3 の結論をより強く支持するものである。

図 8-5 には IRGANOX1010 の化学式を示す。図には酸化防止剤の一種であるブチルヒドロキシトルエン (2、6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール) (以下 BHT と記す) の化学構造が併記されている。図からわかるように BHT は IRGANOX1010 の

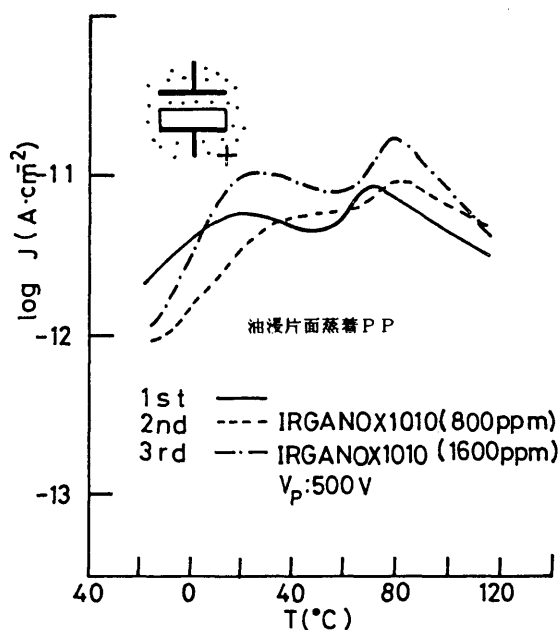


図 8 - 4 シリコン油油浸片面蒸着PPのTSC(50cSt:25℃)。
 1stTSC測定後、油をIRGANOX1010を(800ppm)添加油に置換し、2ndTSCを測定した。さらにIRGANOX1010を1600ppm添加した油に置換した後、3rdTSCを測定した。

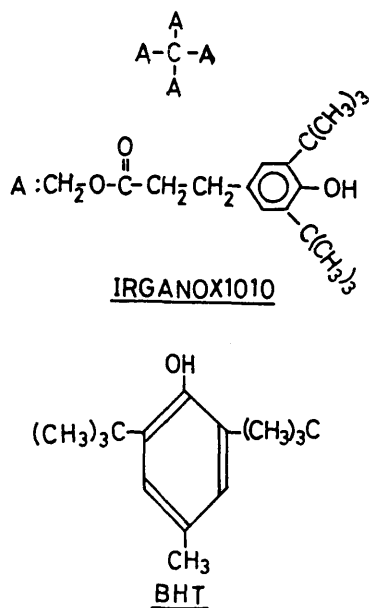


図 8 - 5 各種酸化防止剤の分子構造

構造の一部を構成する。

図8-6にはIRGANOX1010のかわりにBHTを用い、図8-4と同一条件で測定したTSCを示す。鎖線、一点鎖線で示されたTSCにはいずれもピークが見られない。これは油中に添加されたBHTが前述の2個のピークのキャリア源になっていないことを示唆するものである。

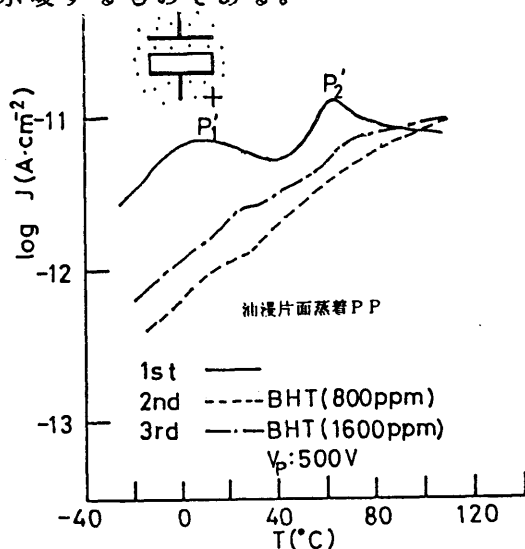


図8-6 シリコン油油浸片面蒸着PPのTSC (50 c S t : 25 °C)。
1st TSC測定後、油をBHT (800 ppm) 添加油に置換し、
2nd TSCを測定した。さらに、BHTを1600 ppm添加した油に
置換した後、3rd TSCを測定した。

< 8-3-4 > 各種酸化防止剤を添加したシリコン油の導電率

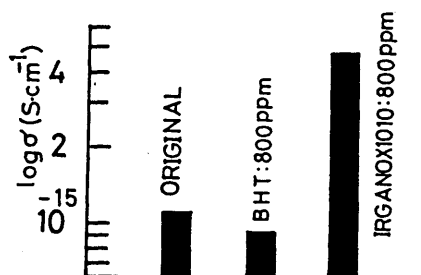


図8-7 シリコン油中に各種酸化防止剤を添加した油の導電率

図8-7はIRGANOX1010およびBHTを添加したシリコン油の電気伝導の結果を示す。800ppmのIRGANOX1010添加によりシリコン油の導電率は約4倍ほど増大するが、BHTを添加したシリコン油の導電率は増加しない。これはBHTがシリコン油中でキャリア源とはなりえないことを示しており前述のTSCの結果と一致している。さらに図8-5の化学構造と図8-4、8-6および8-7の結果から、IRGANOX1010のベンゼン環周辺部がキャリア供給源になっていないことが結論される。

<8-3-5> 油浸片面蒸着PPの負極性TSCの油置換効果

図8-8は油浸片面蒸着PPにおける負極性のTSCを示す。2ndTSCは1stTSC測定後、新油に置換し、1stTSCで使用されたPPを新油で十分洗浄し、油浸片面蒸着PP試料構成で含浸せず測定されたTSCを示す。図は1stおよび2ndTSCともほぼ一致することを示す。このことは、 P_1 、 P_2 のピークのキャリア源がPP中から溶出したものとは考えられず、シリコン油中にもともと存在する不純物がキャリア供給源になっているものと考えられる。

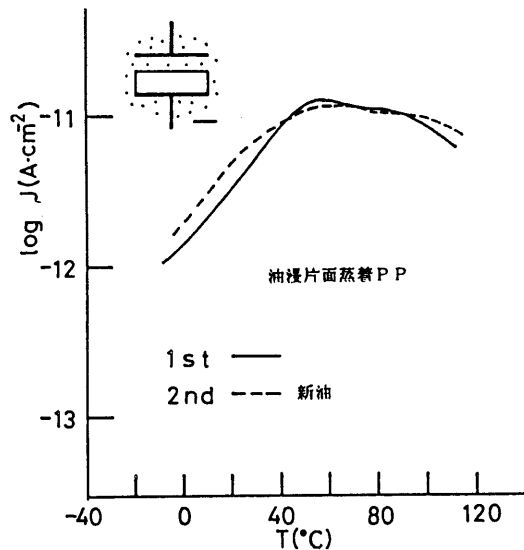


図8-8 シリコン油油浸片面蒸着PPの負極性のTSC (50cSt : 25℃)。1stTSC測定後、油を新油に置換し、2ndTSCを測定した。

§ 8-4 まとめ

シリコーン油-PP複合絶縁系の界面分極に起因するTSCとそれに及ぼす酸化防止剤(IRGANOX1010およびBHT)添加効果を調べ界面分極に寄与するキャリア源に関する以下の知見をえた。

〔1〕正極性のTSCにみられる P_1' 、 P_2' ピークのキャリア源は含浸中にPPから溶出する酸化防止剤である。

〔2〕 P_1' 、 P_2' ピークのキャリア源は酸化防止剤IRGANOX1010、BHTの内、IRGANOX1010である。また電気伝導の測定からもIRGANOX1010はシリコーン油中でキャリア源となるが、IRGANOX1010の構造の一部をなすBHTはキャリア源にならない。

〔3〕負極性TSCにみられる P_1 、 P_2 ピークのキャリア源はシリコーン油中にもともと存在する不純物であることを示唆した。

参考文献

(1) 落合・岩崎・水谷・家田：油-PP複合絶縁系のTSCと油-高分子相互作用、絶縁材料研資、EIM-85-101(昭65)

(2) 安福、他：誘電特性から見た油浸ポリプロピレンフィルム中の酸化防止剤の挙動、電学論A、98、315(昭53)

(3) 中尾：高分子 24、104(昭57)

第9章 油浸粗面化ポリプロピレンのTSC

§9-1 まえがき

第3章では、PPフィルムを油中に浸漬すると膨潤することを示した。フィルムの膨潤はフィルム層間の油通路をしゃ断し、ボイド形成に関係する。これを防止するため、PP表面を粗面化した粗面化PP (PPa) フィルムが使用されている。PPaフィルムの使用は含浸性を向上し、コロナ特性を改善する。(1) PPaフィルムは大容量タンク形コンデンサに適用され、今後コンデンサの主流になることが期待される。

本章では、実用的に極めて重要なPPaフィルムを用い、界面特性に及ぼすPPの粗面化の影響を検討した。シリコン油-PPaフィルム複合絶縁のTSCを測定し、粗面化処理が界面分極のキャリア源と考えられるPP中の酸化防止剤の溶出を抑制することおよび界面トラップに影響することが示唆された。

§9-2 試料および実験方法

使用したPPフィルムは二軸延伸PPフィルム(厚さ: 22 μm)とPPaフ

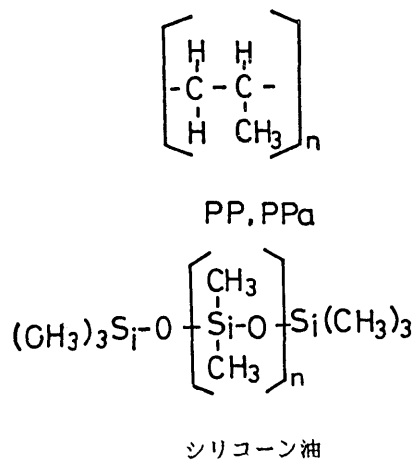
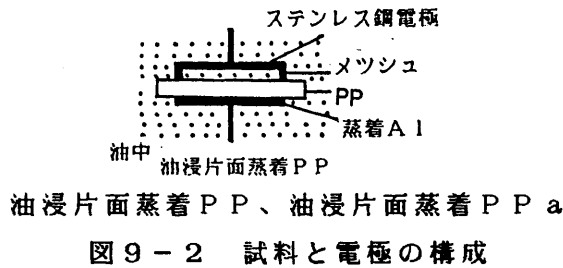


図9-1 試料の分子構造

ィルム(厚さ: 25 μm)で、両者は同程度の酸化防止剤が含まれている。含浸

油としてはジメチルシリコーン油〔50cSt(25℃)〕を用いた(図9-1)

試料構成は図9-2に示すようにPPおよびPPaの片面にAl電極を蒸着した試料の無蒸着面側にメッシュ(厚さ:210 μ m、穴径300 μ m)を挿入しステンレス鋼電極にはさんで浸漬したものを使用した。以下これらを「油浸片面蒸着PP、油浸片面蒸着PPa」と呼ぶことにする。実験方法は第2章と同じであるので省略する。



§9-3 実験結果および検討

<9-3-1> 油浸片面蒸着PPの正極性のTSC

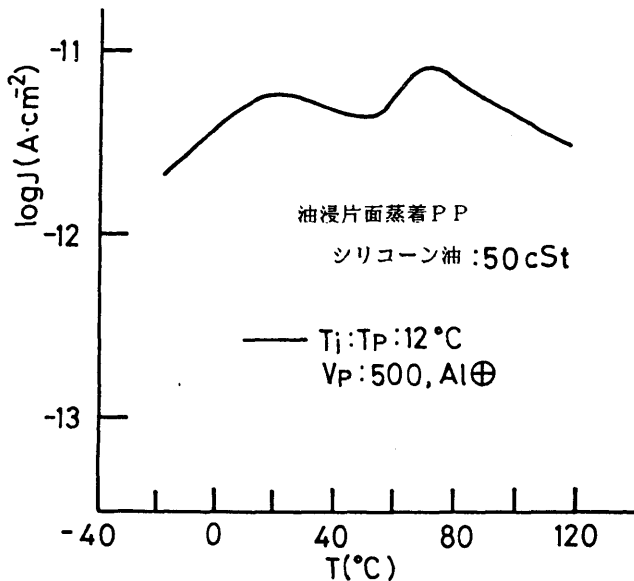


図9-3 油浸片面蒸着PPの正極性のTSC

図9-3は油浸片面蒸着PP試料の正極性のTSCを示す。ここで正極性とは

油浸片面蒸着PPの蒸着Al面側に正の電圧を印加したことを示す。油浸片面蒸着PPのTSCは二個のピーク（ P_1' 、 P_2' ）を示す。これらのピークはすでに油-PP界面の界面分極に基づく脱分極ピークであることが指摘されている。⁽²⁾ここでは、2個のピークに関与する界面トラップの実体を検討するため、以下の実験を行なった。

<9-3-2> 油浸片面蒸着PPaの正極性のTSC

図9-4の点線は油浸片面蒸着PPa試料の正極性（蒸着Al面側に正の電圧）のTSCを示す。図9-3のTSCに比べ2個のピークが消失している。これは

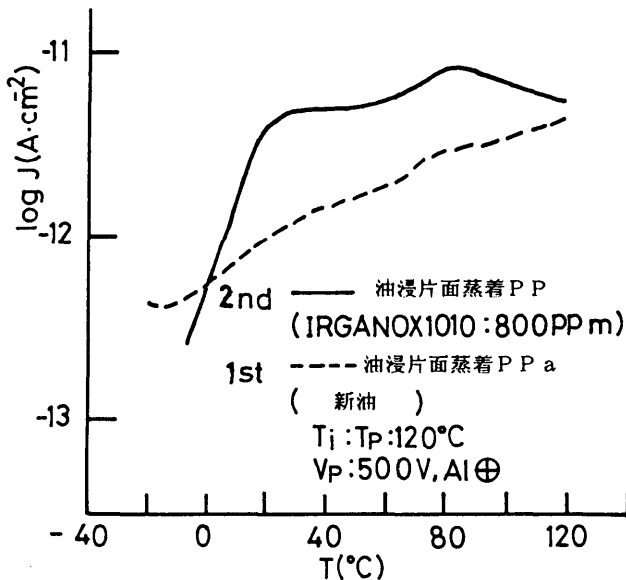


図9-4 油浸片面蒸着PPaの正極性のTSC（50cSt:25°C）。

1st TSC測定後、油をIRGANOX1010（800ppm）添加油に置換し、2nd TSCを測定した。

界面トラップが粗面化により著しい影響を受けたのか、それともキャリア源として考えられるPP中の酸化防止剤の溶出⁽³⁾が粗面化により抑制されたものと考えられる。両者のいずれによるかを検討するため図9-4の実線のTSCを測定した。実線のTSCは点線のTSC測定後、油に酸化防止剤（IRGANOX1010:800ppm）を添加した油により油浸片面蒸着PPa試料を構成し、測定されたものある。

実線のTSCは再び2個のTSCピークを示す。このことはキャリア源が存在すればTSCピークがあらわれていることを意味し、上述の油浸片面蒸着PPaのピークの消失が粗面化による酸化防止剤の溶出抑制によることを示唆している。

〈9-3-3〉油浸片面蒸着PPaと片面蒸着PPの負極性のTSCの比較

図9-5に油浸片面蒸着PPaと油浸片面蒸着PPの負極性のTSCを示す。第2章で指摘したように、油浸片面蒸着PPの負極性のTSCは P_1 (50℃)、

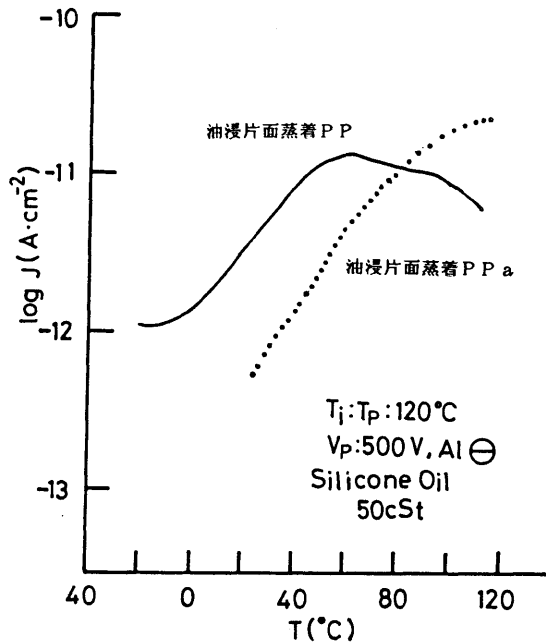


図9-5 油浸片面蒸着PPと油浸片面蒸着PPaの負極性のTSC

P_2 (80℃) 付近に2個のピークを示す。これらのピークはいずれも油-PP界面の界面分極に起因した脱分極TSCピークであり、 P_1 と P_2 ピークはガラス転移と結晶分散に密接に関連することを指摘した。一方、油浸片面蒸着PPaの負極性のTSCは油浸片面蒸着PPに比べ P_1 ピークが著しく減少し、 P_2 ピークが大きく、さらに高温側へシフトしていることを示す。この P_1 ピークの著しい低下および P_2 ピークの高温側へのシフトとピークの増大はPPaの表面近傍領域の結晶化度が増大しているとするれば、理解される。すなわち、 P_1 ピークは、上述のよ

うにPPの表面近傍に存在するアモルファス領域に関連するとすれば、粗面化によるPP表面近傍の結晶領域の増大がP₁ピークの著しい低下を生じることは十分考えられる。

P₂ピークの増大はPP表面近傍の結晶領域の増大、さらにP₂ピークの高温側へのシフトは粗面化による結晶構造の変化を考慮すれば理解される。

§ 9 - 4 まとめ

(1) 油-PPa複合絶縁の正極性のTSCはPPの粗面化処理が酸化防止剤の溶出を抑制することを示す。このことは、PP表面の粗面化により、PP表面の結晶化度が増していることを意味するものである。

(2) 油-PPa複合絶縁の負極性のTSCはPPの粗面化処理がPPの表面近傍のアモルファス領域の減少、いかえれば結晶領域の増大をもたらすことを示唆する。

このようにPPの粗面化は、油の含浸を容易にするだけでなく、酸化防止剤の溶出を抑制し油の汚れを抑える効果があることが判明した。

参考文献

(1) 佐藤・清水・吉野・奥：油浸フィルム絶縁に関する考察、EIM-82-8 (昭57)

(2) 落合・伊藤・水谷・家田：シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系のTSCと油-高分子相互作用、電学論A、103、695 (昭58)

(3) 中村他：東海支部連大、188 (昭59)

第10章 むすび

§10-1 本研究で得られた主な知見

油浸複合絶縁系を用いた歴史は古く、その用途は電力用ケーブル、コンデンサ、変圧器等広範囲におよんでいる。従来油浸複合絶縁の主体は油-クラフト紙複合絶縁系が使用されてきた。しかしながら、近年の電力機器の高電圧化、高性能化、大容量化、小型軽量化の要求にともない、従来の油浸クラフト紙に代り、誘電損が小さく絶縁破壊強度の高い高分子フィルムを用いた油浸絶縁紙-PPフィルム、油浸プラスチックフィルム複合絶縁が電力機器に広く適用されつつある。また高分子の欠点である含浸性向上のため、高分子フィルム表面を粗面化したPPaフィルム、高分子を繊維状構造とした合成紙、さらに半合成紙と呼ぶクラフト紙-プラスチックフィルムのラミネート構造、合成繊維とクラフトバルブの混抄紙-合成繊維紙のラミネート構造などが開発され、実用化のために積極的な検討が進められている。

油-高分子フィルム複合絶縁は缶形コンデンサとして実用化され、さらに大容量タンク形コンデンサへ適用されつつある。さらに電力用ケーブルの分野においても、合成紙や半合成紙の使用の検討が進められている。このような油浸絶縁系への高分子材料の適用は油浸絶縁へ新たな問題を提起した。たとえば、油と高分子の組み合わせによる油-高分子相互作用（膨潤、溶解、クレージングなど）のため、例えばケーブルにおいては膨潤による可とう性の減少や半径方向の油流抵抗の増大など、またコンデンサにおいては、膨潤による油通路の閉鎖、高分子から油中への不純物の溶出に伴う損失の増大、さらには油-高分子界面の存在による油-高分子界面現象の電気的性質に及ぼす影響などの問題があげられる。これらの問題の解明、解決は実用の油浸高分子複合絶縁系の性能向上の観点から強く要請されている。

油浸複合絶縁の電気的特性などの解明は従来交流ブリッジを用いた $\tan \delta$ 測定が主体であった。油浸高分子複合絶縁の油-高分子界面の界面現象のような超低周波現象には、交流ブリッジ法を適用することは困難である。そこで、高分子材料の空間電荷分極の解析や、超低周波の緩和現象の解析に適用され威力を発揮し

ており、さらに油浸紙複合絶縁系の電氣的性質解明の一手段として適用され始めているTSC法を本研究の解析手段に使用した。

本研究では、油-高分子複合絶縁系の界面現象をTSCを用いて検討し、界面分極の解析および伝導機構の解明を試みた。高分子の膨潤や溶解などとTSCとの詳細な対応関係を実験的に明らかにし、TSCと膨潤の理論的解析などを基に油浸系のTSCに及ぼす油-高分子相互作用(膨潤、溶解など)を検討するとともに油-高分子界面の界面分極に寄与するキャリアの起源、高分子表面の粗面化による界面分極への影響などについても検討を加えた。以上の本研究で得られた主な知見を以下に列挙する。

第2章 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁の熱刺激電流

(1) シリコン油のTSCは、 P_A (-120°C)、 P_B (-45°C)、 P_C (-5°C)、 P_D (15°C)なる四つのピークを示す。 P_A は固体シリコンのガラス転移に伴う $\text{Si}-\text{O}$ 双極子、 P_B は固体シリコンの融解に関連したピークである。

(2) PPフィルムのTSCは $-120\sim-110^\circ\text{C}$ 、 0°C および $130\sim140^\circ\text{C}$ 付近にピークを示す。前二者はPPの γ および β 分散に関連し、酸化などにより導入された双極子の解放に起因している。

(3) 片面および両面に蒸着したPPフィルムを油中に浸漬し、TSCを測定すると油中に浸漬していないPP単独に比し、TSCが増大する。特に、油浸片面蒸着PPではTSCの増加が顕著で、 50°C および 80°C に新たなピークを示す。これらは油浸片面蒸着試料に存在する電極とPPフィルム間の薄い油層での界面分極による。また、TSCの解析から界面に存在するトラップの深さ($E=0.45\text{eV}$)とトラップの量(2.2×10^{12} 個/ cm^2)が評価された。

(4) 前述の界面分極によるTSCピークの温度はそれぞれPPのガラス転移と結晶分散の生じる温度と良く一致しており、両者の密接な関連が示唆された。

(5) 電極とPPフィルム間に存在する薄い油層に起因した界面分極の存在は、油浸PPフィルムの充電電流の過渡電流成分や放電電流からも推測される。

(6) $\tan\delta$ の温度依存性における各ピークとTSCピークは、よく対応する

ことが示唆された。

第3章 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系のTSCと 油-高分子相互作用 —— 膨潤の影響 ——

(1) シリコン油-PP複合系の充・放電特性には顕著な極性効果があり、正極性の場合には負極性に比べ大きな充電電流が流れるが、放電電流は逆にかなり少ない。このことは、油中の負イオンはかなり容易にPP中に侵入し電流生成に寄与するが、正イオンは油-PP界面にトラップされて界面分極を形成することを示唆した。

(2) TSCから求めた界面分極の大きさは放電電流より求めた放電電荷量と良い一致を示す。

(3) 含浸温度の上昇に伴う油-PP相互作用(膨潤)の増大は、界面トラップの物理的性質に影響を及ぼし、TSCピークを変化させる。

(4) TSCピークの含浸・ポーリング温度依存性およびシリコン油粘度依存性は、高分子の膨潤を理論的に取扱う膨潤平衡式から得られる膨潤量と良い対応関係を示す。

第4章 TSCによる油浸ポリプロピレンフィルム絶縁の界面特性の検討

(1) ジアリルエタン油-PP複合系の油浸片面蒸着PPのTSCは5個のTSCピーク D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 を示す。各くピークの詳細を以下に示す。

D_1 : 固体ジアリルエタンのガラス転移に伴う脱分極ピーク。

D_2 : ジアリルエタン油の流動に伴うピーク。

D_3 : 油-PP界面の界面分極によるピーク。PP表面のアモルファス領域と関連。

D_4 : 油-PP界面の界面分極によるピーク。PP表面の結晶領域と関連。

D_5 : 油浸PPバルク内の界面分極によるピーク。

(2) ジアリルエタン油油浸片面蒸着PPのTSCスペクトルは含浸温度によ

って著しく変化する。特に $D_2 \sim D_5$ ピークの変化は顕著である。この変化の生じる温度領域は、膨潤によって含浸PPフィルムの厚さ変化が顕著になる温度領域と一致する。

(3) ジアリルエタン油油浸PPのTSCに比べ、シリコーン油油浸PPのTSCは、含浸温度によってほとんど変化せず、PPがシリコーン油中ではかなり安定であることを示す。

第5章 油浸系のTSCに及ぼす油-高分子相互作用

—— ポリプロピレンとテフロンFEPの比較 ——

(1) ジアリルエタン油-PP複合絶縁のTSCスペクトルは含浸温度によって著しく変化する。これは各TSCピークに対応する界面トラップが油-PP相互作用によって強く影響していることを示す。一方、ジアリルエタン油-FEP系では油-FEP相互作用は小さく、TSCの含浸温度依存性はほとんど変化を示さない。またTSCピーク(F2)の特性は界面を考慮しない単純なM-W形界面分極の理論とよく一致する。

PPとFEPにみられた油-高分子相互作用の顕著な相違は試料のSP値を用いて説明された。

第6章 油浸絶縁の油-高分子相互作用への含浸油の影響と界面分極に

寄与するキャリアのふるまい

(1) アルキルベンゼン油-PPとジアリルエタン油-PPのTSCの結果とSP値の比較から、ジアリルエタン油-PPに比しアルキルベンゼン油-PPの組合せが油-高分子相互作用の大きいことを示した。

(2) 正、負極性の高温側ピークには極性効果があり、PP表面にトラップされる正・負キャリアの性質を反映している。

(3) 負極性のTSCピークが飽和しやすいことや負極性の放電電流が長時間続くことから正キャリアはPP表面に比較的安定にトラップされるが、負キャリアのトラップは浅くデトラップしやすいものと考えられる。

第7章 シリコン油-高密度ポリエチレン (HDPE) 複合絶縁系の 熱刺激電流と極性効果

(1) 油浸片面蒸着試料のTSCは油浸両面蒸着試料に比し、かなり大きく、 -5°C および 50°C 付近に、顕著なピーク (C_1 ピークおよび C_2 ピーク) を示す。これらのピークは未蒸着面側に存在する電極とHDPEとの間の薄い油層における界面分極に起因している。

(2) 油浸片面蒸着試料のTSCは、蒸着Al電極に印加するポーリング電圧の極性 (正極性 Al^{\oplus} 、負極性 Al^{\ominus}) によって異なる特性を示す。この極性効果は、界面分極に寄与するキャリアが、 Al^{\oplus} の場合は負イオン、 Al^{\ominus} の場合は正イオンであることを考慮することにより定性的に説明された。

(3) 正極性のTSCピークにみられるポーリング電圧に対する特異現象は界面トラップされた負イオンがポーリング電圧が高くなるとHDPEバルク内に侵入するようになることを示した。

(4) 油浸片面蒸着試料は二つの $\tan\delta$ ピーク (D_1 および D_2) を示す。これらのピークと上述の界面分極に起因するTSCピーク (C_1 および C_2) との対応を示唆した。

第8章 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁の界面分極に 寄与するキャリアの起源

(1) 正極性のTSCにみられる P_1' 、 P_2' ピークのキャリア源は含浸中に溶出するPPの酸化防止剤であることが判明した。

(2) P_1' 、 P_2' ピークのキャリア源は酸化防止剤 IRGANOX1010、BHTの内、IRGANOX1010であることが判明した。

(3) 負極性のTSCにみられる P_1 、 P_2 ピークのキャリア源はシリコン油中にもともと存在する不純物によることを示唆した。

第9章 油浸粗面化ポリプロピレン (PPa) のTSC

(1) 油-PPa複合絶縁のTSCから、PPaは含浸時に酸化防止剤を溶出しないことが示唆された。このことは、PP表面の粗面化により、PP表面の結晶化度が増していることを示唆するものである。

(2) 油-PPa複合絶縁の負極性のTSCから、PPの粗面化はPPの表面近傍のアモルファス領域の減少、いいかえれば結晶領域の増大をもたらすことが示唆された。

以上述べたように、油浸複合絶縁にTSC法を適用し、油-高分子界面の界面分極の挙動および界面分極の大きさを明らかにした。またTSCと膨潤平衡式から得られる膨潤量との良い対応関係から、TSC法が油-高分子相互作用の検出、さらに、高分子の耐油性を検討するうえにかなり有用な方法であることを示した。また界面分極に寄与するキャリア源を検討し、油中に溶出した酸化防止剤がキャリア源となること、さらに、油浸PPaのTSCから、粗面化は酸化防止剤の油中への溶出を抑制することを示し、界面分極防止の重要な示唆をあたえた。これらの成果は、実用の油浸高分子複合絶縁系の性能評価や性能向上に大いに利用されるものと期待され、工学的にも大きな意義がある。

§ 10-2 今後の課題および問題点

最後に、本研究に関連した今後の課題および問題点を以下に要約する。

(1) 油-高分子界面の界面分極の挙動および界面分極の大きさと油浸高分子複合絶縁系の絶縁破壊(BD)の対応関係を明らかにする。

(2) TSCにより油-高分子相互作用が検出されることから、油浸高分子複合絶縁系の劣化判定にTSCが適用できる可能性を指摘したが、その劣化判定の基準およびその適用範囲、適用限界を明らかにする。

(3) 油浸高分子複合絶縁系のTSCの結果と油浸高分子複合絶縁系の $\tan\delta$ や電気絶縁破壊などの絶縁性能との関連を明らかにするとともに、絶縁性能に及ぼす油-高分子相互作用の影響について検討する。

(4) $\tan\delta$ に寄与する界面分極成分を明らかにし、その低減を計かる。

(5) 合成紙、半合成紙を用いた油浸絶縁へTSC法を適用し、その電气的特

性、耐油性などを明らかにする。

以上のような点をさらに検討することにより、油浸高分子複合絶縁系に関する理解をより一層深め、油浸高分子複合絶縁系の絶縁性能向上および信頼性向上を計る必要がある。

謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたって、終始懇切なる御指導と御鞭撻をいただきました名古屋大学教授 家田正之博士に深くお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたって、有益な御教示をいただきました名古屋大学教授 赤崎勇博士、同助教授 水谷照吉博士に心よりお礼申し上げます。

本研究をまとめるに際し、御鞭撻と御支援を賜った愛知工業大学 後藤淳学長並びに竹松英夫副学長に心よりお礼申し上げます。

さらに愛知工業大学で御指導いただきました、愛知工業大学教授 岩崎晴光博士、同 宮地巖博士並びに愛知工業大学名誉教授 伊藤正一博士に感謝申し上げますとともに、電気工学科の諸先生方の暖かい御支援に対し、心よりお礼申し上げます。

終わりに、名古屋大学家田研究室の研究会において有益な御討論をいただきました同研究室の諸氏、ならびに三重大大学教授 沢五郎博士に心よりお礼申し上げます。

本研究に関する業績

1. 発表論文

論文題目	発表機関	共著者
1 刃形-平板電極系におけるシリコン油の高電界電気伝導	電気学会論文誌 99-A、7、 329 (昭54)	水谷 伊藤 家田
2 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系の熱刺激電流	電気学会論文誌 101-A、3、 175 (昭56)	水谷 伊藤 家田
3 Interfacial Polarization in Silicone Oil-Polypropylene Insulating system	J. Electrostatics 12,427(1982)	T. MIZUTANI M. IEDA M. ITO
4 TSCによる油浸ポリプロピレンフィルム絶縁の界面特性の検討	電気学会論文誌 103-A、3、 173 (昭58)	水谷 伊藤 家田
5 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁系のTSCと油-高分子相互作用	電気学会論文誌 103-A、12、 695 (昭58)	伊藤 水谷 家田
6 Interface Traps and Swelling of Polypropylene Films Immersed in Silicone Oils	IEEE Trans. Elect. Insulation, EI-20 3,575(1985)	M. ITO T. MIZUTANI M. IEDA
7 シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁の界面分極に寄与するキャリアの起源	電気学会論文誌 掲載決定	岩崎 水谷 家田
8 シリコン油-高密度ポリエチレン複合絶縁系のTSCとその極性効果	電気学会論文誌 掲載決定	岩崎 水谷 家田

	論 文 題 目	発 表 機 関	共 著 者
9	Thermally Stimulated Currents in Polypropylene and Teflon FEP Films Immersed in Diarylethane	IEEE Trans.Elect. Insulation 投稿中	H.IWASAKI T.MIZUTANI M.IEDA

2. 国際会議発表

1	Interfacial Polarization in Silicone Oil-Polypropylene Insulating System	Seventh International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids Berlin, West Germany, 1981	T. MIZUTANI M. IEDA M. ITO
2	TSC Study on Interfacial Phenomena of Oil-Polypropylene Insulating System	International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials Xi'an, China, 1985	M. ITO T. MIZUTANI M. IEDA

3 シンポジウム発表

1	油浸絶縁系の導電特性からみた油-高分子界面の性質	第15回電気絶縁材料シンポジウム II-2 (昭57)	伊藤 藤 水谷 家田
2	油-高分子複合絶縁系の界面トラップの性質	第16回電気絶縁材料シンポジウム VI-4 (昭58)	伊藤 藤 水谷 家田
3	油浸系のTSCに及ぼす油-高分子相互作用	第17回電気絶縁材料シンポジウム I-12 (昭59)	中村 藤 伊藤 水谷 水家 家田
4	シリコン油-ポリプロピレン複合絶縁の界面分極に寄与するキャリアの起源	第18回電気絶縁材料シンポジウム V-4 (昭60)	岩崎 水谷 水家 家田

4 研究会発表

1	絶縁油-ポリプロピレン複合絶縁系の熱刺激電流	電気学会放電絶縁材料合同研究会 EIM-82-16	星野 伊藤 水家 谷田
2	油-PP複合絶縁系のTSCと油-高分子相互作用	電気学会絶縁材料研究会 EIM-85-101	岩崎 水家 谷田