

シリコン油—ポリプロピレン複合絶縁系の界面現象

落合 鎮 康・岩 崎 晴 光

Interfacial Phenomena of Silicone Oil / Polypropylene System

Shizuyasu OCHIAI and Harumitsu IWASAKI

In this paper, thermally stimulated currents (TSC) in silicone oil, biaxially stretched polypropylene (PP) films and their composed insulating systems have been investigated. The influence of the oil/PP interaction (such as swelling) on TSC has been discussed.

Four and three TSC peaks were found in silicone oil and PP film, respectively, and their origins were discussed.

The oil-immersed PP film having thin oil layer between a PP film and an electrode showed remarkable TSC peaks at 50 and 80 °C, suggesting that they were due to interfacial polarizations.

From the comparison of the peak temperatures of TSC with those mechanical losses, the TSC at 50 and 80 °C are considered to be related to the upper glass transition and the α relaxation of PP, respectively. This suggests that these two peaks are due to carrier traps in the amorphous parts restricted by crystallinities and in the crystalline parts in the PP surface regions adjacent to oil, respectively.

The dependences of TSC spectra upon impregnating temperature and viscosity of silicone oil showed a close correlation with the swelling of polypropylene obtained from the theoretical equilibrium equation for swelling.

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システムの超高圧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、熱刺激電流(TSC)法が油浸絶縁系の電気的性質解明の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、電力用高圧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。

油浸高分子フィルム複合系には油—高分子フィルム界面が存在し、その電気的特性に影響を与えることが指摘されている²⁾。しかしながら、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、詳細についてはまだ不明な点が多い。

本論文では、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。

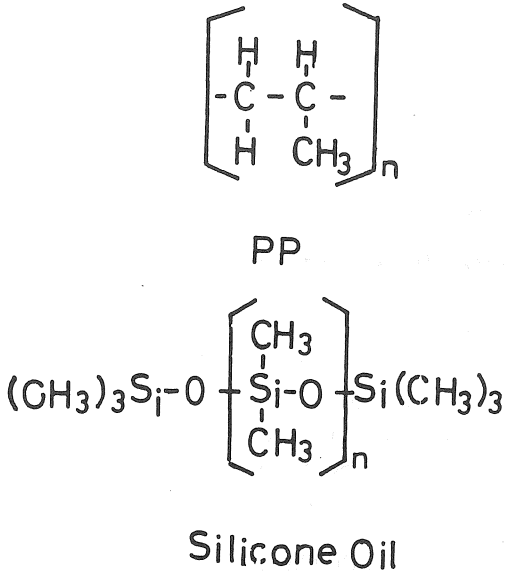


図1 試料の分子構造

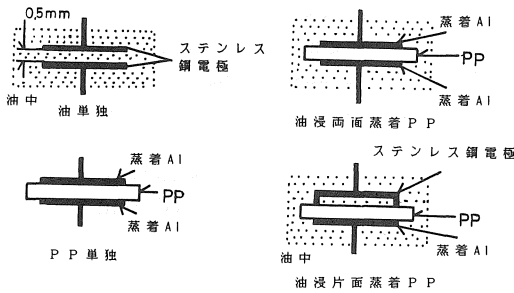


図2 試料と電極の構成

2. 試料および実験方法

実験に用いた試料は、コンデンサ用二軸延伸PPフィルム(厚さ22μm)とジメチルシリコン油〔2cSt, 10cSt および50cSt (25℃), 融点約-50℃〕である。50cStのシリコン油は車両用変圧器や高圧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。図1に試料の分子構造を示す。

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で2回ろ過し、十分真空脱気した。図2に試料と電極の構成を示す。ここで、蒸着Al電極の直径は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。またシリコン油の場合には、ステンレス鋼電極間に0.5mmの

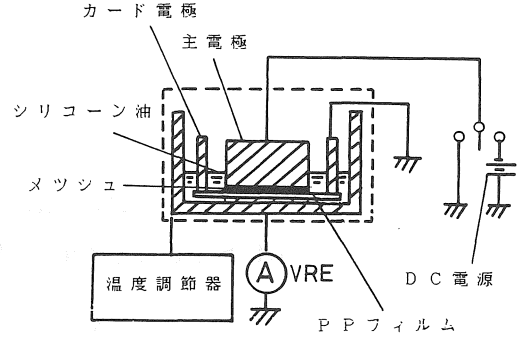


図3 TSC測定装置

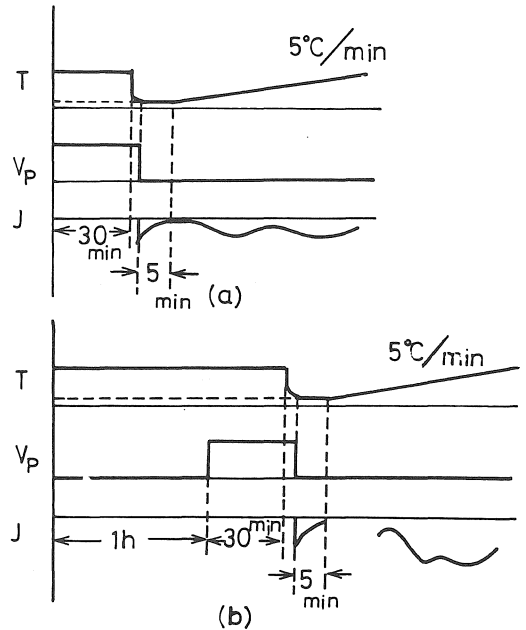


図4 (a)シリコン油およびPPフィルムのTSCの測定手順
(b)油浸絶縁系のTSCの測定手順

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

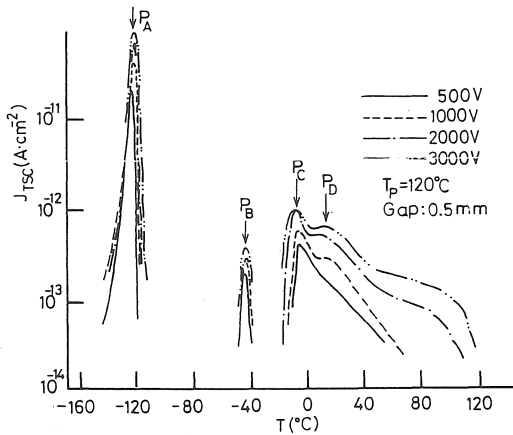


図5 シリコン油のTSC

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，液体窒素とヒーター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ポーリング温度(T_p)を 120°C に保つ。次に所定のポーリング電圧(V_p)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，試料を電圧印加前含浸温度(T_i) 120°C 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。

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，所定温度に保ち，充電・放電電流を測定する。

3. 実験結果および検討

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

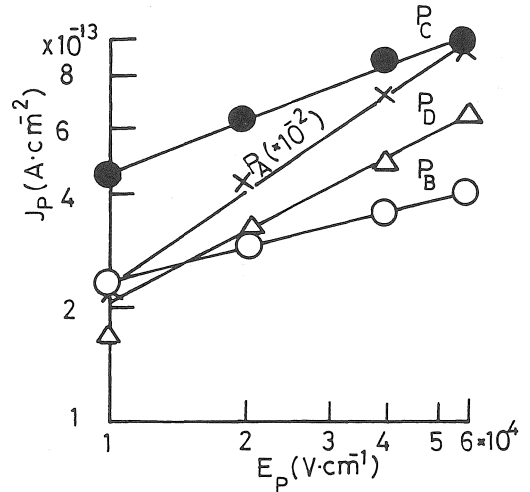


図6 TSCピークのポーリング電界依存性

に，複合系を構成しているシリコン油およびPPフィルム単独でのTSCスペクトルを検討しておく。特に，シリコン油のTSCに関しては，その報告は見あたらない。

図5にシリコン油単独のTSCを示す。TSCは -120°C 付近に顕著なピーク P_A を示し，続いてシリコ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Hakim⁴⁾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，固体シリコンのガラス転移に伴うSi-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

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (1)$$

とおくと

$$J(T) = (P_0/\tau_0) \exp\{(-E/kT) - (1/\beta\tau_0) \int \exp(-E/kT) dT\} \quad (2)$$

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

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， μ_d ：永久双極子モーメント， E_p ：ポーリング電界， T_p ：ポーリング温度である。

(2)式および(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，Si-O双極子による P_A ピークは，

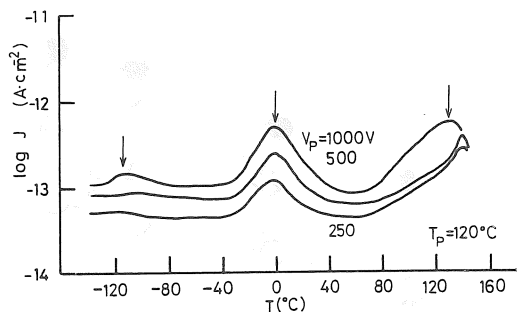


図7 PP フィルムの TSC

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。

3.2 PP フィルムの TSC

図7は120°C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°C~110°C, 0°C, 130°C~140°C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 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1 Hz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°C~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

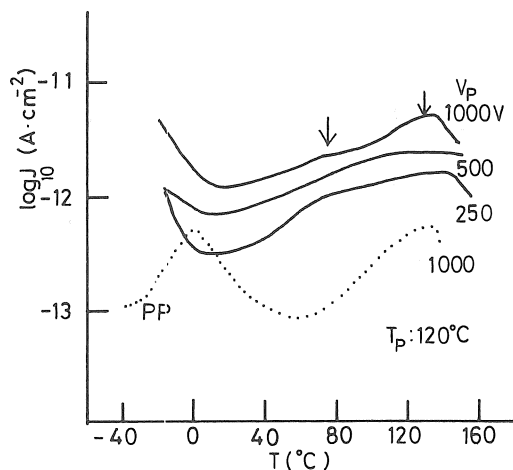


図8 油浸両面蒸着PPのTSC

化されにくい結晶領域に関する 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。3.1, 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。

3.3 油浸両面蒸着PPのTSC

図8は油浸両面蒸着PP試料のTSCを示す。比較のため、図中にPP単独のTSCも併記した。キャリアによると思われる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TSCピークが認められる。後述の図10に示すように、油浸両面蒸着PPの導電率は N_2 ガス中のPPに比し約一桁増加しており、TSC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フィルムの間部分的に薄い油層が形成され、これによるTSCの増大(3.4節参照)も十分考えられるので、油浸両面蒸着PPのTSCの増大に関してはさらに検討する必要がある。

3.4 油浸片面蒸着PPのTSC

図9は油浸片面蒸着PP試料のTSCを示す。比較のためPP単独、油浸両面蒸着PPのTSCを併記した。油浸片面蒸着PPのTSCは、油浸両面蒸着PPに比し更に大きなTSCを示す。また、50°C付近と80°C付近に顕著なTSC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

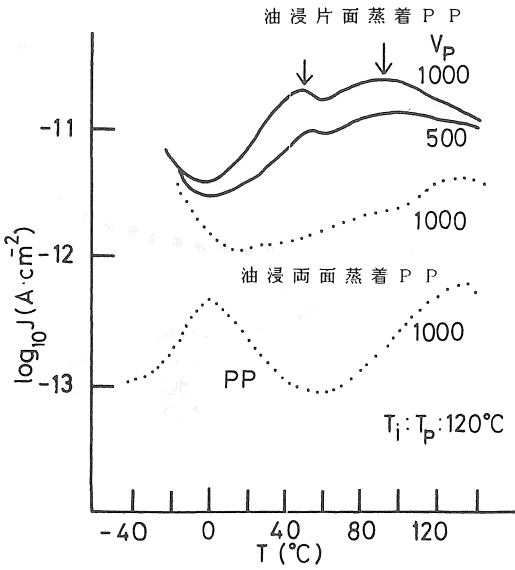


図9 油浸片面蒸着 PP の TSC

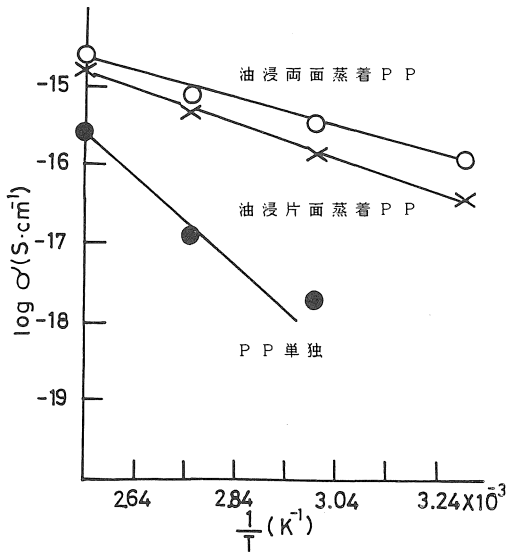


図10 PP フィルムの誘電率の温度依存性

TSC の顕著な差の原因の一つとして、両試料における PP へのシリコン油の含浸量の差が考えられる。

PP フィルムにシリコン油を含浸すると、(i)含浸されたシリコン油のため 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10)。従って、間接的ではあるがこの導電率の増大から、逆に

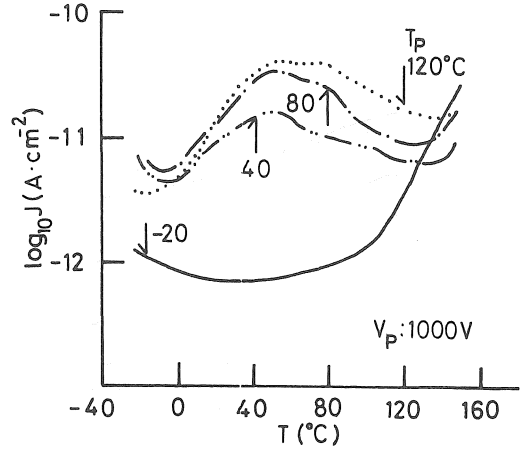


図11 油浸片面蒸着 PP の TSC に対するポーリング温度依存性

PP フィルムの含浸の程度を推測することができる。図10は、TSC 測定用試料と同様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:1000V, 30分値)を測定したものである。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。

シリコン油単独の TSC 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 TSC は-30~130°Cの温度範囲で油中 PP の TSC 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 の TSC 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°Cと80°C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°Cで TSC ピークはほとんど消失する。このことは、-20°C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。

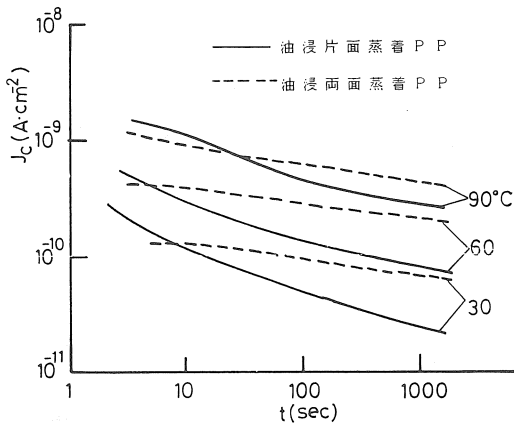


図12 油浸片面蒸着 PP と油浸両面蒸着 PP の充電電流

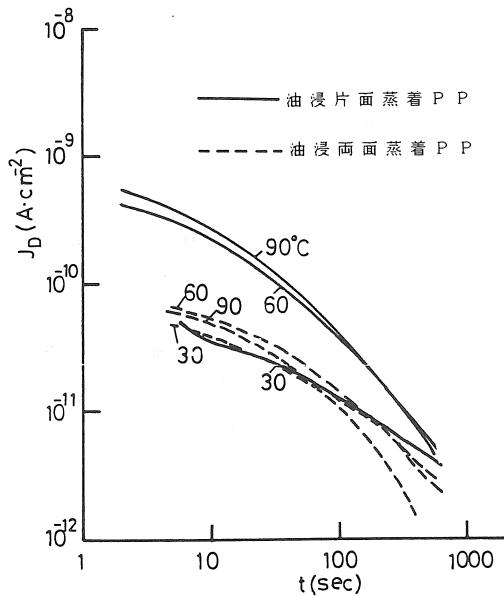


図13 油浸片面蒸着 PP と油浸両面蒸着 PP の放電電流

3.5 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 のにみ存在する電極と 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 ピーク付近の 60°C における油浸片面蒸着 PP の充電電流(図12)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13)も油浸両面と片面蒸着 PP で顕著な

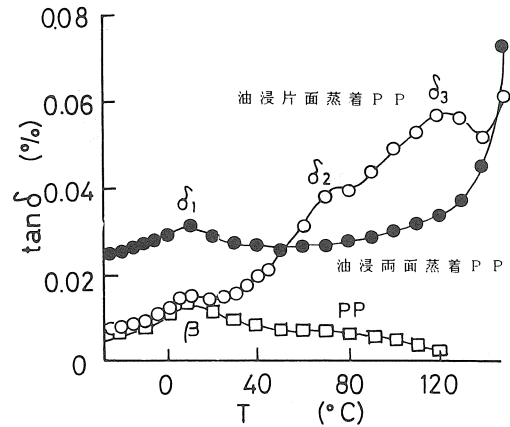


図14 PP 単独, 油浸片面蒸着 PP, 油浸両面蒸着 PP の10Hz における $\tan\delta-T$ 特性

差が見られる。また60°C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°C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。

3.6 $\tan\delta$ の温度依存性

図14は PP 単独, 油浸両面蒸着 PP, 油浸片面蒸着 PP の10Hz における $\tan\delta$ の温度依存性を示す¹²⁾。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¹³⁾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ひき続く減少は、 β 分散が PP フィルムのアモルファ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°Cと120°C付近に現れる。それゆえに、それらのピークは図9の50°Cおよび80°C付近のTSCピーク

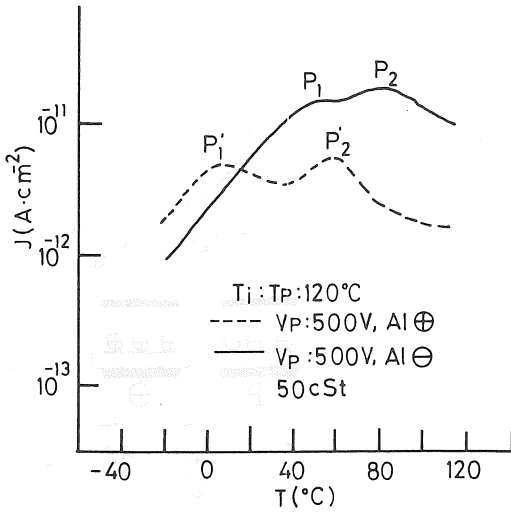


図15 TSCの極性効果

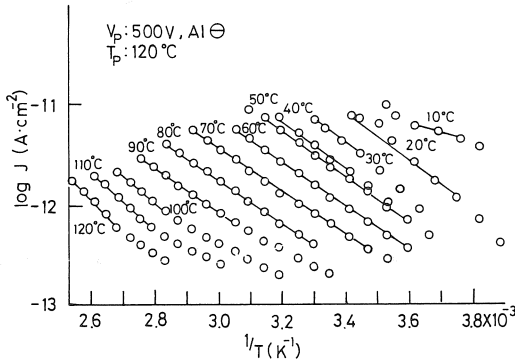


図16 油浸片面蒸着PPの負極性のPartial heating TSC

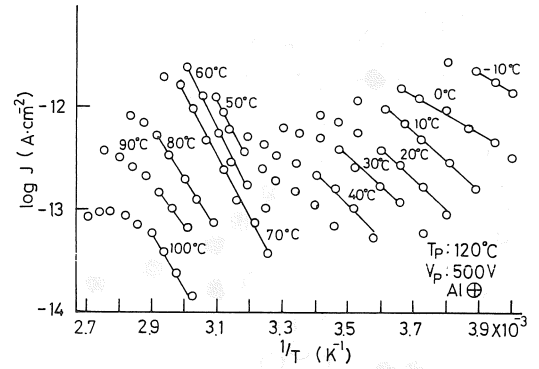


図17 油浸片面蒸着PPの正極性のPartial heating TSC

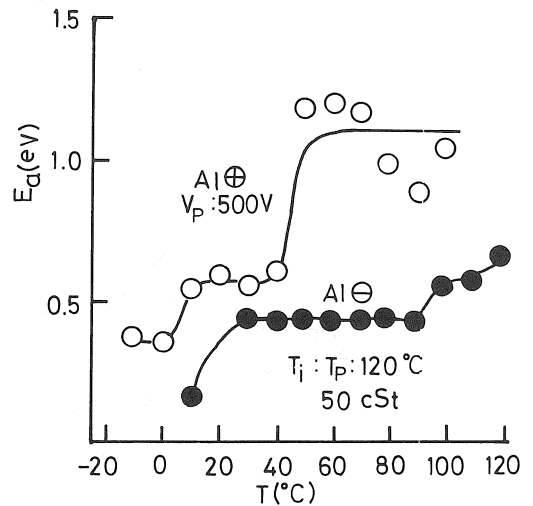


図18 Partial heating TSCから評価した界面トラップ深さ

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 ω_2 と ω_3 ピーク (10Hz) が 50°C および 80°C 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)¹⁴⁾ 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。

3.7 油-PP 界面の界面トラップの性質

図15に油浸片面蒸着PPの正および負極性 (油浸片面蒸着PPの蒸着A1面側に正の電圧を印加した場合を正極性、負の電圧を印加した場合を負極性) における TSC の結果を示す。界面のトラップイオンの開放による TSC に顕著な極性効果を見ることが出来る。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¹⁵⁾。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16, 17に、正および負極性の部分加熱 TSC を示

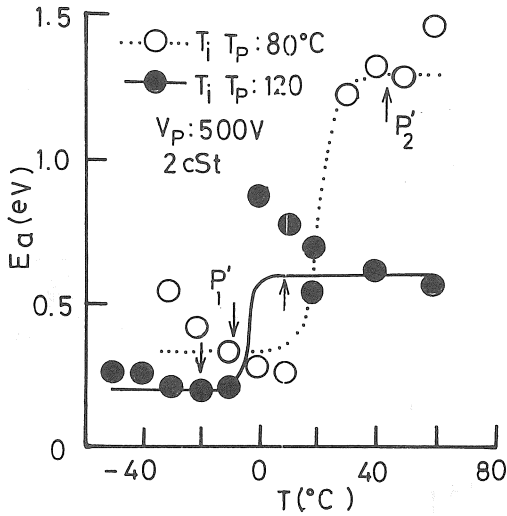


図19 活性化エネルギーの含浸温度依存性
(矢印: P_2' のピーク温度)

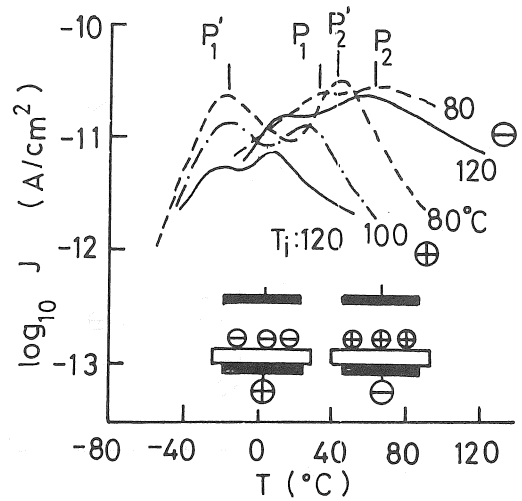


図21 TSCの含浸, ポーリング温度依存性
(シリコン油粘度: 2 cSt)

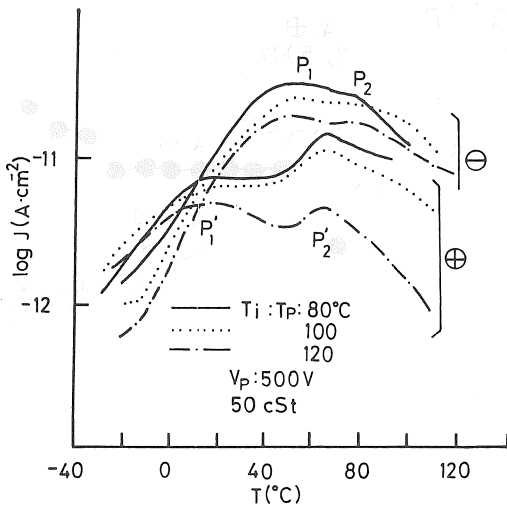


図20 TSCの含浸, ポーリング温度依存性
(シリコン油粘度: 50cSt)

す。図18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19は正極性(含浸油粘度2 cSt)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¹⁶⁾)がPP表面近傍に存在するイオントラップのトラップエネルギーを低下させることを示している。

3.8 油-PP界面におよぼす油-高分子相互作用

図20にシリコン油粘度50cSt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、含浸温度を上げててもそれぞれの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21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50cStを用いた得た結果(図20)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・ポ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

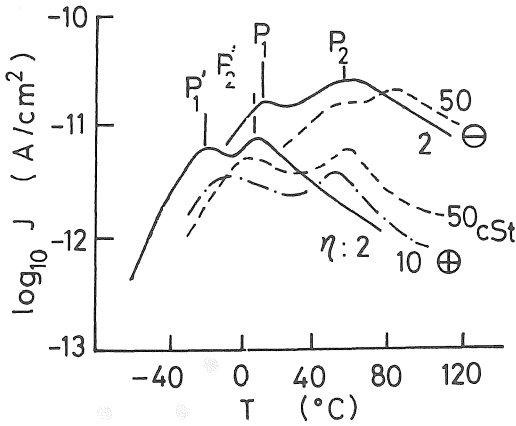


図22 TSCの粘度依存性

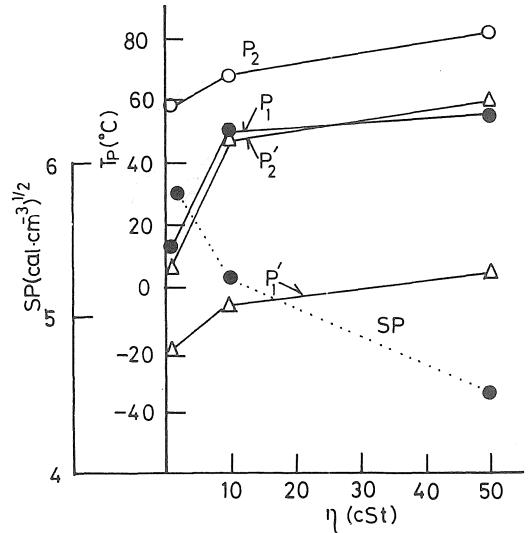


図23 SP値とピーク温度の粘度依存性

している。

図22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23を得る。粘度が10cStの油から2cStの油に変えるとTSCのピーク温度が大きく低下する。

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)に関係することが知られている¹⁷⁾。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(4)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¹⁷⁾。

$$SP = 4.1(\gamma/V^{1/3})^{0.43} \quad (4)$$

ここで、 V はモル容積である。

(4)式から評価した各粘度のシリコン油のSP値を図23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て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。言い替えれば、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定される。

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。

3.9 結晶性高分子の膨潤の理論

網状高分子の膨潤平衡式は次式で与えられる¹⁸⁾。

$$\ln(1-\psi_p) + \psi_p + \mu\psi_p^2 + \psi_p^{1/3}/m_c = 0 \quad (5)$$

$$\mu = 1/Z(1-1/m_c) + V_1(\delta_p - \delta_0)^2/RT \quad (6)$$

ここで、 ψ_p : 高分子の容積分率、 ψ_0 : 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_0 : 溶媒のSP値、 V_0 : 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、

$$Q = \psi_0/\psi_p = (1-\psi_p)/\psi_p \quad (7)$$

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扱うことができる(図24)¹⁸⁾¹⁹⁾。すなわち、次の膨潤平衡式が得られる。

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

$$\phi_p = \nu V_2/(nV_1 + \nu V_2) \quad (8)$$

$$\mu = 1/f(1-1/M_c) + V_1(\delta_p - \delta_0)^2/RT \quad (9)$$

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 : 溶媒分子鎖および鎖のモ

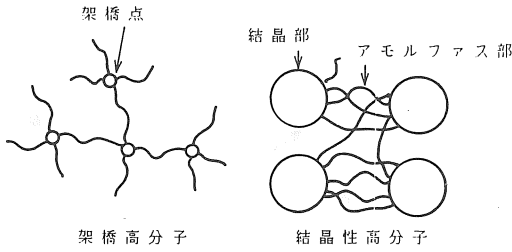


図24 架橋高分子と結晶性高分子のモデル

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, $f > 1$ と考えてよい。従って, (8), (9)式は, 次のように書くことができる。

$$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + (\phi_p^{1/3}/M_c) + \mu \phi_p^2 = 0 \quad (10)$$

$$\mu = V_1(\delta_p - \delta_0)^2/RT \quad (11)$$

(5)式と(10)式を比較すれば, 全く同じような式であることがわかる。

(10)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(7)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それに類似していると考えてもよいことがわかる。(10)式から Q' と μ の関係を M_c をパラメータとして計算した結果を図25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25をもとにして, 図21の TSC の含浸・ポーリング温度依存性と, 図22の粘度依存性について考察する。

3.10 界面トラップと膨潤の対応

図25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_e ($Q_e = \Delta d/d$) 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もった。

$$Q' = Q_e/(1 - X_c) \quad (12)$$

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_1 (°C) における μ の値を次の式から見積もった²⁰⁾。

$$\begin{aligned} \mu &= V_0(T_1) [\delta_p(T_1) - \delta_0(T_1)]^2/R(T_1 + 273)] \\ V_0(T_1) &= V_0(25) [1 + \beta_0(T_1 - 25)] \end{aligned} \quad (13)$$

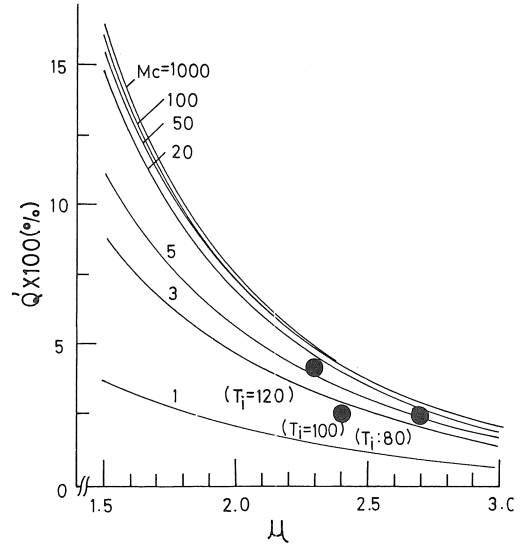


図25 各 M_c に対し式(7), (8)から計算された $Q' - \mu$ 曲線。

● : PP フィルムの厚さ変化から評価した実測値

$$\begin{aligned} \delta_0(T_1) &= \delta_0(25) [1 + 1.13\beta_0(25 - T_1)] \\ \delta_p(T_1) &= \delta_p(25) [1 + 1.13\beta_p(25 - T_1)] \end{aligned} \quad (14) \sim (15)$$

ここで, $V_0(25)$, $\delta_0(25)$ そして $\delta_p(25)$ は25°Cにおける V_0 , δ_0 そして δ_p の値であり, β_0 と β_p は油とPPの体膨張係数である。

$V_0(25)$ 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²¹⁾。 $\delta_0(25)$ の値は25°C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もられた。

$$\delta_0(25) = 4.1 [\gamma V_0(25)^{-1/3}]^{0.43} \quad (16)$$

また, β_0 および $\beta_p(25)$ として, それぞれ 0.93×10^{-3} と 8.2 を使用した²²⁾²³⁾。PP の体膨張係数 β_p は温度の関数ではあるが²⁴⁾, 25と100°C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。

2 cSt シリコン油 (25°C) に対する Q' の実験値 $M_c = 5$ の理論曲線によく一致する。 $M_c = 5$ と $V_0 = 440 \text{ cm}^3/\text{mole}$ から, アモルファス領域のPP鎖の平均モル体積は $2200 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ($V_0 \times M_c$) と見積もられ, 平均鎖長 50 \AA に対応する。 50 \AA の値はPP結晶のラメラ厚が約 100 \AA ²⁵⁾ であることから合理的と考えられる。

3.11 TSC ピーク温度と膨潤の間の相関

図26は P_2' ピークのピーク温度と膨潤 Q' の含浸温

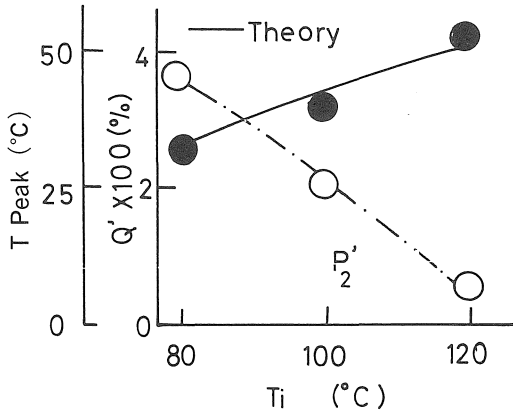


図26 シリコン油含浸PPフィルムのTSCピーク温度および膨潤度の含浸温度依存性

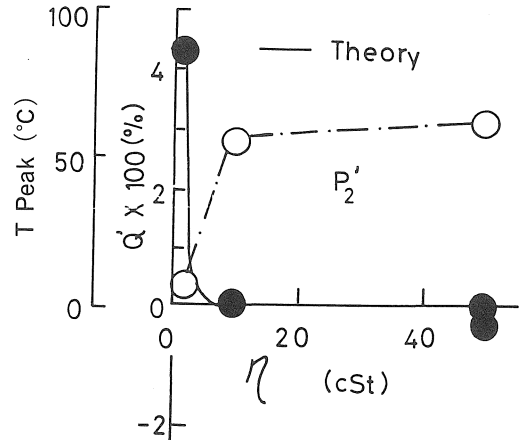


図27 シリコン油含浸PPフィルムのTSCピーク温度および膨潤度の油粘度依存性

度依存性を示す。実験値は図21および図25のものと同一である。図27は、ピーク温度および Q' のシリコン油粘度依存性を示す。ピーク温度の値は図22から得られた。2 cStシリコン油に対する膨潤は10 cStあるいは50cStシリコン油に比べ非常に大きい。

図26および図27の実線は各温度における μ と M_c の値を用い、(10)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。

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の関連とTSCに及ぼす油-高分子相互作用についても検討し、以下の結論を得た。

(1) シリコン油のTSCは、 P_A (-120°C)、 P_B (-45°C)、 P_C (-5°C)および 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 $-120\sim-110^\circ\text{C}$ 、 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°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(約 0.4eV)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。

(6) 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および放電電流はイオンが界面トラップに補足されやすいことを示す。

(7) 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。

(8) 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。

おわりに、本研究を進めるにあたって、御指導をいただきました名古屋大学教授 家田正之博士、同教授 水谷照吉博士に深くお礼申し上げます。

5. 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, 1978
- 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 (1976)
- 3) 安福：アメリカにおける PCB 代替油の開発状況，OHM, 64, 83, 1977
- 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, 1976
- 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, 1979
- 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電導特性と放電電流，昭52電気関係学会東海支部連大，76, 1977
- 9) 高木・佐々木：ポリプロピレン樹脂，60, 日刊工業新聞社，1978
- 10) Wada : Mechanical Dispersions and Transition Phenomena in Semicrystalline Polymers, J. Phys. Soc. Japan. 16, 1226, 1961
- 11) J. C. W. Chien : Polymer Reactions. V. Kinetics of Polypropylene, J. Polym. Sci., (Part A-1), 5, 3091, 1967
- 12) T. Mizutani, M. Ieda, S. Ochiai and M. Ito : Interfacial Polarization in Silicone Oil-Polypropylene Insulating System, J. Electrostatics, 12, 427, 1892
- 13) 安福・梅村・谷井・石井：誘電特性から見た油浸ポリビレンフィルム中の酸化防止剤の挙動，電学論A, 98, 315, 1978
- 14) J. Van Turnhout : Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, 83-96, Elsevier, Amsterdam, 1975
- 15) 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, 1982
- 16) 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, 1983
- 17) J. H. Hilderbrand & R. L. Scott : THE SOLUBILITY OF NONELECTROLYTES. 3rd ed., 119, Dover Publication Inc., New York, 1964
- 18) 高分子学会編：高分子の物性 III, 69, 共立出版，1961
- 19) 桜田・温田：結晶性高分子の膨潤の熱力学，高分子化学，11, 472, 1954
- 20) R. F. Fedors : A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquid, Polym. Eng. Sci., 14, 147, 1974
- 21) 信越シリコン technical data, Shin Etu Silicone, T6-11A, 2-1, 69-3
- 22) 山本，他：超高压電力ケーブル用合成絶縁紙，藤倉電線技報，45, 1, 1972
- 23) 信越シリコン technical data, Shin Etu Silicone, T6-7B, 2-1, 69-3
- 24) 伊藤編“プラスチックデータハンドブック”，53, 工業調査会(株)，1980
- 25) 高木・佐々木編：ポリプロピレン樹脂，42, 日刊工業新聞社，1978

(受理 昭和63年1月25日)