

酸化防止剤添加ポリエチレン樹脂の空間電荷分布測定

星村 義一^{*1}, 小林 峻^{*}, 木下 清^{**}

(2006年9月15日受付; ; 2007年1月24日受理)

The Space Charge Distribution Measurement of Antioxidant Addition Polyethylene Resin

Yoshikazu HOSHIMURA^{*1}, Shun KOBAYASHI^{*} and Kiyoshi KINOSHITA^{**}

(Received September 15, 2006; Accepted January 24, 2007)

We investigated the effects of the space charge distribution of low-density polyethylene by adding an antioxidant, and elucidated the possibility of producing new electric materials constructed of low-density polyethylene by adding an antioxidant. Furthermore, we examined variations of maltose cross from both the crystal structure and the insulation resistance measurement of the sample. We added an antioxidant to the sample in order to interrupt the oxidizing chain reaction, which is the most critical among oxidizing mechanisms of polyethylene. In this experiment, after heat treatment of the sample is performed in addition to the addition of the antioxidant, we could confirm an accumulating condition of space charge. From the above, it was discovered that the oxidation-resistant polyethylene, by adding an antioxidant, causes a decrease of maltose cross as well as the accumulation of positive and negative charges within the sample.

1. はじめに

低密度ポリエチレン樹脂は、電気絶縁性が高く、誘電性が小さいので通信、電力ケーブルなどに幅広く利用されている^{1, 2)}。近年、電気ケーブル、電気機器などの高圧化、小型化により、絶縁物に加わる電界が強くなり、絶縁物の酸化劣化抑制や材料中の電荷分布の研究が重要である。高分子絶縁材料中に生じる空間電荷は、材料の高電界電気伝導や絶縁破壊、劣化に影響を及ぼす重要な要因である³⁾。本研究では、低密度ポリエチレン(LDPE)に2種類の酸化防止剤を添加したフィルムを作製し、パルス静電応力法によりフィルムの空間電荷分布および絶縁抵抗を測定し、酸化防止剤が空間電荷分布、絶縁抵抗に及ぼす影響について調べる⁴⁻¹⁰⁾。

2. 酸化および空間電荷

2.1 酸化劣化

有機高分子材料は熱や光によって酸化劣化することが知られているが酸化劣化防止において重要なことは、劣化の初期段階でラジカル反応を停止し、自動酸化を停止することである。すなわち、酸化防止にはラジカル発生の抑制、ラジカル捕捉、ヒドロパーオキシド ROOH のイオニックな分解などの自動酸化サイクルの各工程で連鎖を停止する酸化防止剤を組み合わせる配合することが望ましい。酸化防止剤は自動酸化のどの工程で連鎖を抑えるかが重要である。連鎖開始阻止剤(ラジカル発生の抑制)には、光安定剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤がある。酸化劣化防止には、酸化防止剤を組み合わせる用いる。

2.2 酸化防止剤

ラジカル捕捉剤は他に1次酸化防止剤とも言い、有機高分子材料の酸化劣化防止において最も重要なラジカル捕捉をする添加剤である。作用としてはパーオキシラジカル ROO・に水素を供給することによって、以降の自動酸化を停止させる非常に大きな効果がある。また、ラジカル捕捉剤には主にプラスチック用として使用されるフェノール系や、着色が強くほとんどゴム用として使用されるアミン系の2種類の酸化防止剤がある。

キーワード: 空間電荷分布, ポリエチレン, 酸化防止剤, パルス静電応力法, 合成抵抗率

* 日本大学理工学部 (274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

College of Science and Technology Nihon University, 7-24-1, Narashinodai, Funabashi-shi, Chiba, Japan

** 日本大学短期大学部 (274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

Junior College Nihon University, 7-24-1, Narashinodai, Funabashi-shi, Chiba, Japan

¹hoshimur@eme.cst.nihon-u.ac.jp

2.3 空間電荷

空間電荷とは、電子やイオンの移動により電荷が蓄積する状態のことをいう。良好な固体絶縁体中では電荷が移動しにくく、一度電荷の過不足が形成されると空間電荷として存続することが多い。この空間電荷が電界を変歪し、固体絶縁体の破壊や電気伝導に大きな影響を与えていることが以前から指摘されている。

3. 試料作製および実験方法

3.1 試料作製

PE フィルム作製の材料は、宇部興産(株)製 LDPE ペレット(密度:0.919g/cm³, MI50)である。これに、シプロ化成(株)製 Seenox BCS 化学名:4,4'-thiobis-(2-tert-butyl-5-methylphenol)(以下 BCS と略記)を 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 part par hundred resin:phr 添加する¹¹⁾。また、BCS と Seenox 412S 化学名:pentaerythritol tetrakis-(3-dodecylthiopropionate) (以下 412S と略記)を 0.1, 1.0phr それぞれ混合添加する¹²⁾。さらに、412S のみを添加する試料を作製する。これを 180°Cの恒温槽にて、空气中で 2 時間の熔融中に 30 分おきに 3 回テフロン棒にて十分に攪拌した後、常温になるまで炉冷する。炉冷後、適当な大きさに切断し、加熱ロールにて厚さ 100μm のフィルム状にし、5×5cm に切断する。また、実験前に全種類の試料を 80°Cの恒温槽にて空气中で 20 時間加熱処理を行う。

3.2 球晶観察用の PE の作成

無添加、添加 PE をカバーガラス(18×18mm ; 厚さ 0.15mm)上に 0.1mg 配置し、空气中にて 190°C, 3 秒程度加熱溶解し、自然冷却して結晶試料を作製して室温で Nikon 製偏光顕微鏡にて観察する。

3.3 空間電荷測定

空間電荷測定には、ファイブラボ(株)製の測定装置にてパルス静電応力(PEA)法を用いる¹³⁾。PEA 法は誘電体、絶縁材料内部の空間電荷を音響的な測定により、試料を非破壊で測定

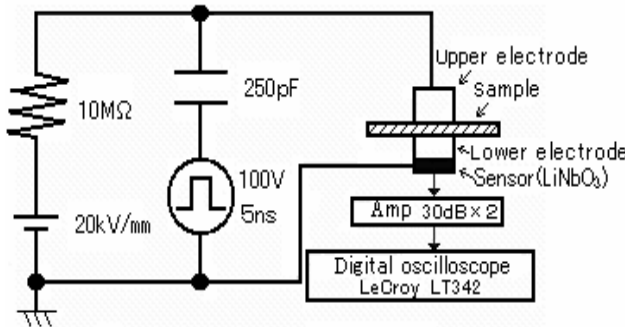


図1 空間電荷測定回路

Fig.1 Space charge measurement circuit.

することができる。図1に空間電荷測定回路を示す。測定は、常温にて直流バイアス電圧 2kV とパルス電圧 100V を 10 分間印加し、その時試料から発生する弾性波を記録する。その後、直流バイアス電圧を切断(短絡)し、5 分間の弾性波を記録する。これらの記録した弾性波から空間電荷分布を測定する^{14~16)}。実験装置のセンサーには、ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)を用いる。なお、すべての空間電荷分布の測定は、室温にて実施する。

3.4 絶縁抵抗測定

絶縁抵抗測定は JIS の熱硬化性プラスチック一般試験法に基づき、電圧は 500V で測定する。なお、測定には東亜(株)製超絶縁計(SM-8210)、平板試料用電極(SME-8311)を用いる。測定方法は、超絶縁計を 5 秒間充電し、電圧印加 1 分後の表面、体積抵抗を測定する。この測定値より表面、体積抵抗率を求め、以下の式により合成抵抗率を求める¹⁷⁾。

$$R = (\sigma \cdot \rho) / (\sigma + \rho)$$

R:合成抵抗率, σ :表面抵抗率, ρ :体積抵抗率

4. 実験結果および考察

各試料の空間電荷分布図は、縦軸に電荷密度[C/m³], 横軸に試料の厚さを表し、2 本線の間が実際の試料の厚さ 100μm を

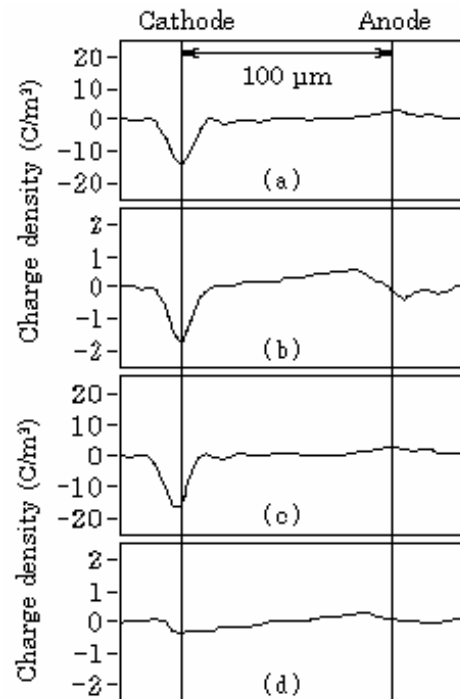


図2 無添加 PE の空間電荷分布

(a), (b)未加熱 (c), (d)加熱処理

Fig.2 Space charge distribution of no addition PE.

(a), (b) Unheating, (c), (d) Heat-treatment.

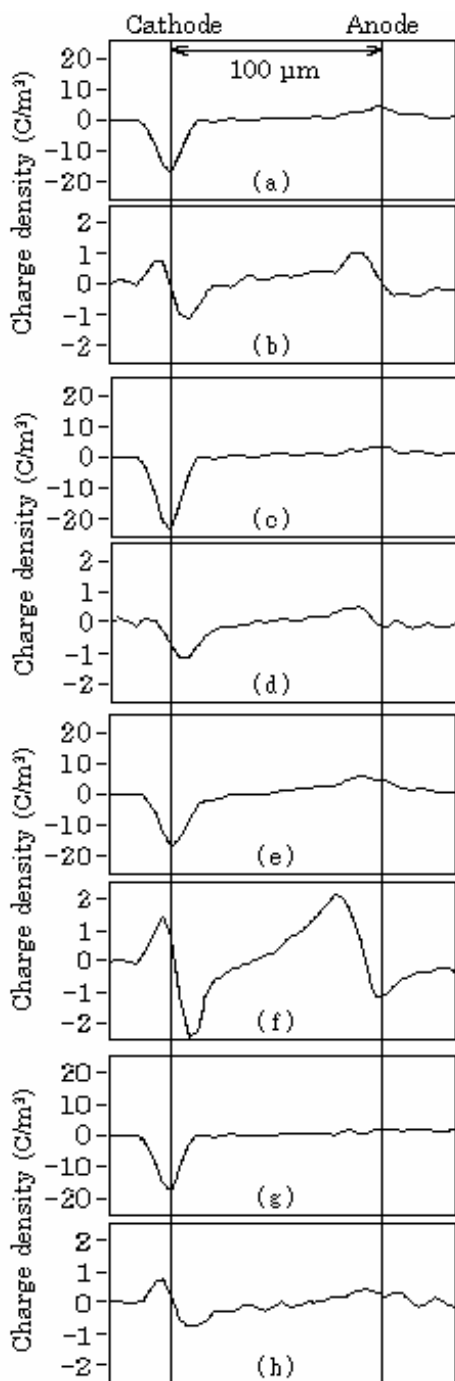


図3 412S 添加 PE の空間電荷分布

(a), (b) 0.1phr・未加熱 (c), (d) 0.1phr・加熱
(e), (f) 1phr・未加熱 (g), (h) 1phr・加熱

Fig.3 Space charge distribution of 412S addition PE.

(a), (b) 0.1phr・Unheating, (c), (d) 0.1phr・Heating,
(e), (f) 1phr・Unheating, (g), (h) 1phr・Heating.

表している。図2は無添加PEの空間電荷分布図である。図2(a)は直流バイアス電圧印加10分後、図2(b)は直流バイアス電圧を短絡し5分間経過した時の空間電荷分布であり、図2(c), (d)は、それぞれ加熱処理(80°C, 20H)した場合の電圧印加および短絡後の結果である。印加中では Anode, Cathode においてそれぞれピークがあり、Cathode のピークが顕著である。短絡時には正

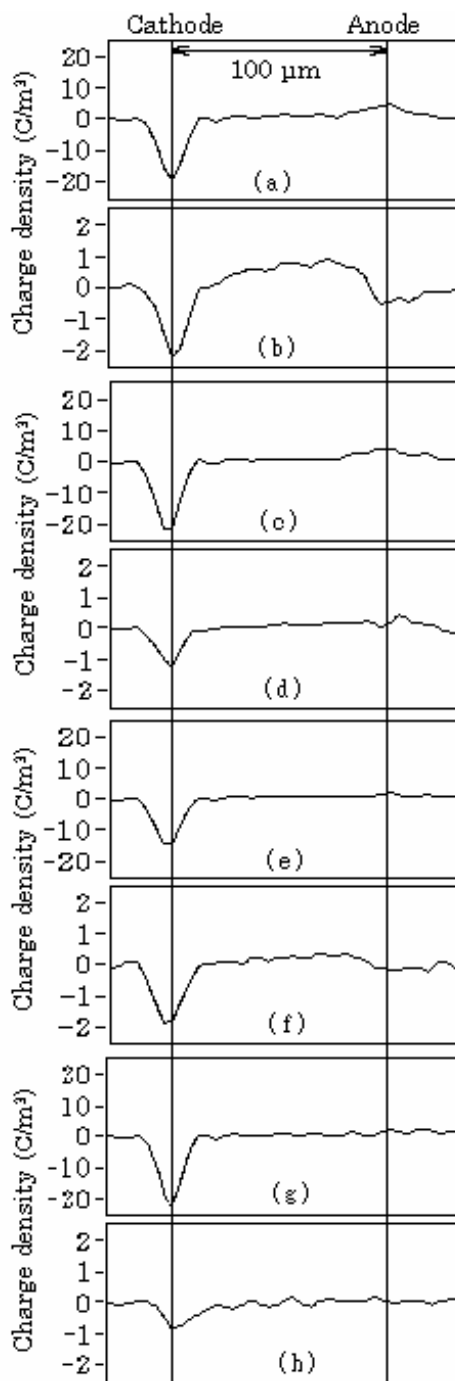


図4 BCS 添加 PE の空間電荷分布

(a), (b) 0.1phr・未加熱 (c), (d) 0.1phr・加熱
(e), (f) 1phr・未加熱 (g), (h) 1phr・加熱

Fig.4 Space charge distribution of BCS addition PE.

(a), (b) 0.1phr・Unheating, (c), (d) 0.1phr・Heating,
(e), (f) 1phr・Unheating, (g), (h) 1phr・Heating.

電荷があり、電荷密度は印加時の 1/10 程度になっている。加熱処理の場合には印加時は未加熱と同様である。しかし、短絡時の Cathode 側のピークが消滅し、試料内部の正電荷の減少がわかる。

図3は、412S 添加した PE の空間電荷分布である。図3(a)は 0.1phr 添加の電圧印加時であり、図3(b)が短絡後である。図より、

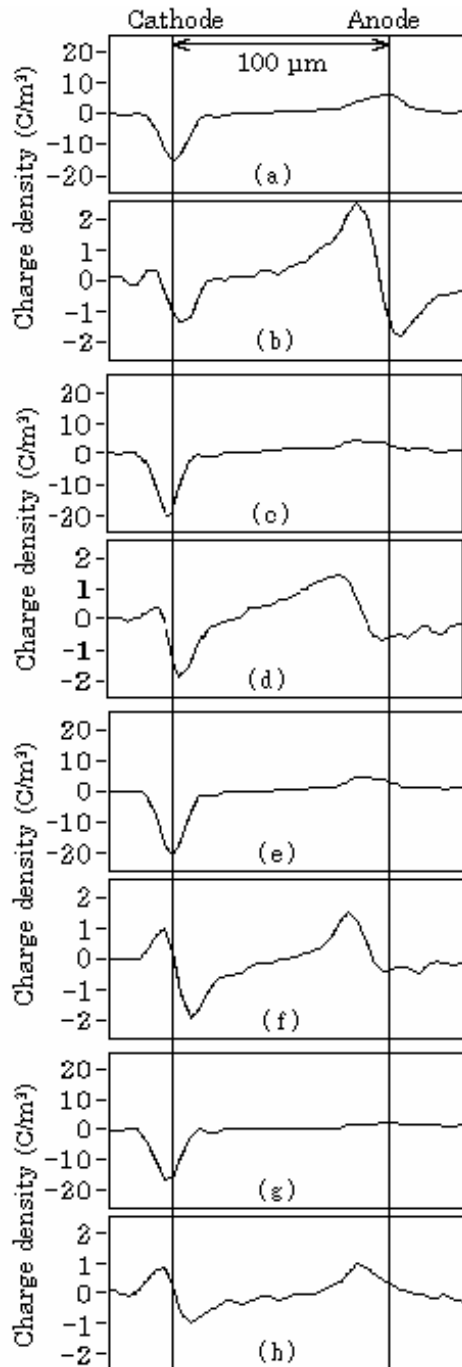


図5 BCSと412S混合添加PEの空間電荷分布

(a), (b) 0.1phr・未加熱 (c), (d) 0.1phr・加熱
(e), (f) 1phr・未加熱 (g), (h) 1phr・加熱

Fig.5 Space charge distribution of BCS and 412S mixture addition PE.

(a), (b) 0.1phr・Unheating, (c), (d) 0.1phr・Heating,
(e), (f) 1phr・Unheating, (g), (h) 1phr・Heating.

Anode, Cathode のピークは無添加と同様である。一方、短絡後は正、負電荷がそれぞれの電極近傍に生成している。電極からの注入電荷が酸化防止剤(412S)によって電極近傍にトラップされるためと考えられる。図 3(c), (d)は図 3(a), (b)と同一条件で作

製した試料に加熱処理した場合の電荷分布であり、印加時の Cathode のピーク値が大きくなっている。さらに、短絡時の正、負電荷も加熱前と同様に確認される。図 3(e)は412Sを1phr 添加した場合の電圧印加時であり、図 3(f)は短絡後である。試料内部に正、負電荷が $\pm 2\text{C/m}^3$ 程度の大きなピークがある。図 3(g), (h)は加熱処理した試料の印加および短絡時の場合であり、短絡時の正、負電荷のピークが減少している。これは、加熱処理により、電荷が動きやすくなり蓄積電荷量が少なくなることや試料の表面が酸化されることによるものと推測される。これらの412S添加により無添加よりも短絡時における試料内部の正、負電荷の発生が確認される。

図 4 は、BCS 添加した PE の空間電荷分布である。図 4(a)は0.1phr 添加の電圧印加時であり、図 4(b)が短絡後である。図より、Anode, Cathode のピークは無添加と比べて増加しており、短絡後においても試料内部の電荷は大きくなっている。図 4(c), (d)は図 4(a), (b)と同一条件で作製した試料に加熱処理した場合の電荷分布であり、印加時の Cathode 側のピーク値が大きくなり、Anode 側のピーク値が減少している。さらに、短絡時の正、負電荷も加熱前と同様の傾向が確認される。図 4(e)は BCS を1phr 添加した場合の電圧印加時であり、図 4(f)は短絡後である。試料表面の電荷は減少しており、短絡後においては試料内部にわずかな正電荷が確認される。図 4(g), (h)はそれぞれ加熱処理した試料の印加および短絡時の場合である。これらの BCS0.1, 1phr 添加により無添加よりも短絡時における試料内部の正、負電荷の発生が大きいことがわかる。特に加熱処理における短絡後において、それぞれ正電荷の生成が顕著である。

図 5 は、BCS と412S を混合添加した PE の空間電荷分布である。図 5(a)はそれぞれ0.1phr 添加した試料の電圧印加時であり、図 5(b)が短絡後である。図より、Anode, Cathode のピークは無添加と同様である。しかし、短絡後は正、負電荷が電極近傍に生成しており、試料内部の正電荷は大きなピークを示している。図 5(c), (d)は図 5(a), (b)と同一条件で作製した試料に加熱処理した場合の電荷分布であり、印加時の Cathode のピーク値が大きくなっている。短絡時には、無添加 PE と比べ Anode, Cathode のピーク値が大きくなり、試料内部の正、負電荷が加熱前と同様に確認される。図 5(e)は BCS と412S をそれぞれ1phr 混合添加した場合の電圧印加時であり、図 5(f)は短絡後である。無添加の PE と比べ、Cathode 側のピーク値が大きくなっていることがわかる。図 5(g), (h)はそれぞれ加熱処理した試料の印加および短絡時の場合であり、短絡時の正、負電荷のピークが加熱前と比べて減少している。これは加熱処理によって電荷が動きやすくなったためと考えられる。以上の混合試料の空間電荷分布より、無添加では加熱処理によって蓄積電荷が大きく減少する。

一方、混合添加では無添加に比べ、多くの蓄積電荷が確認される。そのため、酸化防止剤のBCS, 412Sの混合添加による耐酸化の効果が得られたものと考えられる。BCSを0.1phr添加すると、電圧短絡後の蓄積電荷は増加する。また、無添加PEでは加熱

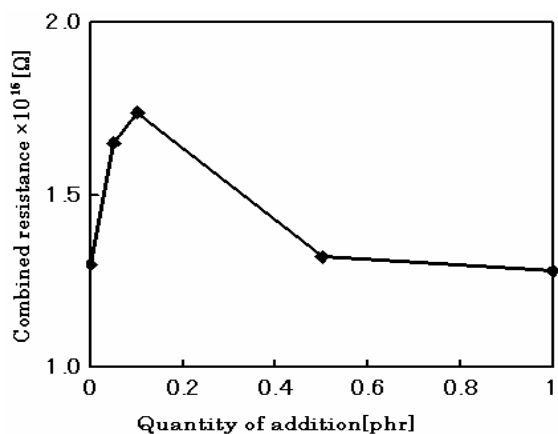


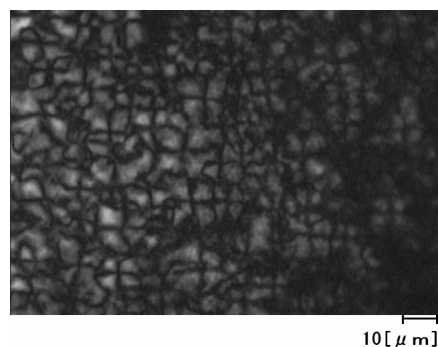
図6 BCS添加試料の合成抵抗率

Fig.6 Combined resistance of BCS addition sample.

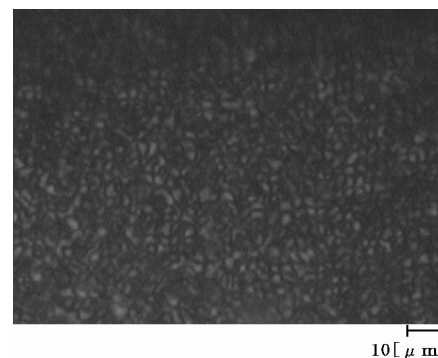
処理により電荷が大きく減少するのに対し、BCS, 412S混合添加PEでは無添加PEよりも電荷の減少が少ないことが確認される。

図6にBCS添加量に対する合成抵抗率を示す。無添加では $1.30 \times 10^{16} \Omega$ 、添加量0.05, 0.1phrではそれぞれ $1.65, 1.74 \times 10^{16} \Omega$ と無添加よりも高い値を示す。さらに添加量を増加すると、合成抵抗率は低下している。これは、BCSが試料中の不純物として働くためと推測される。BCS0.1phr添加試料は、無添加よりも正電荷が大きい値を示している。このことから、試料内部に正電荷、電極付近に負電荷が蓄積するような空間電荷分布において、蓄積電荷と合成抵抗率には相関性があることが推測される。

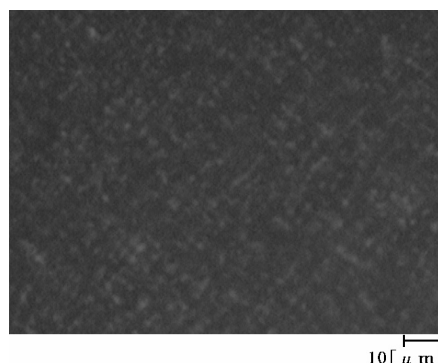
図7は、偏光顕微鏡による球晶(maltese cross)の写真である。図7(a)の無添加PEではmaltese crossが写真全体に整列して確認される。図7(b)はBCSを0.1phr添加した場合である。図より、大きなmaltese crossが消滅していることがわかる。これは、高温混合により酸化防止剤のBCSがPEの分子鎖を変化させたためと考えられる。図7(c)は、412Sを0.1phr添加したものである。図より、大きなmaltese crossは消滅している。これは、412Sの融点と試料作製温度の差が大きいため、液状化した412SがPEと十分に混ざり合ってPEの結晶構造を大きく変化したものと考えられる。図7(d)は、412SおよびBCSを0.1phr混合して添加した場合である。これらの結果は、少量の412S, BCSをPEに添加するだけでPEの結晶構造を変化させるために大きなmaltese crossの消滅および減少を示したものと考えられる。



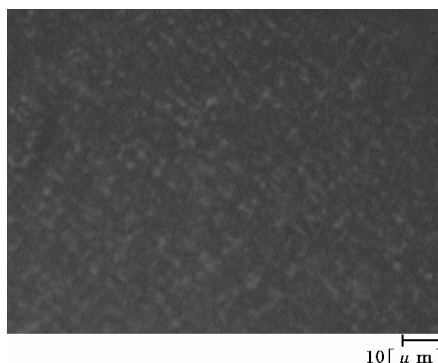
(a) 無添加PE
(a) No addition PE



(b) BCS 0.1phr 添加PE
(b) BCS addition PE (0.1phr)



(c) 412S 0.1phr 混合添加PE
(c) 412S addition PE (0.1phr)



(d) BCS, 412S 0.1phr 混合添加PE
(d) BCS and 412S mixture addition PE (0.1phr)

図7 各種試料の偏光顕微鏡写真

Fig.7 Polarizing microscope photograph of various samples.

5. まとめ

各種の酸化防止剤を添加することにより、偏光顕微鏡の観察から大きな maltese cross の消滅および減少を確認して PE の分子鎖の変化を示唆することができる。また、酸化防止剤添加 PE の空間電荷および合成抵抗率の測定などにより得られた結果をまとめると以下のようになる。

- 1) PE に酸化防止剤 BCS を添加した場合、電圧短絡後に試料内部および電極付近において正、負電荷が確認され、無添加 PE と同様の傾向の電荷分布を示す。蓄積した電荷は 0.1phr 添加において増加している。
- 2) 酸化防止剤 BCS, 412S 混合添加 PE を加熱処理すると、蓄積電荷は減少する。ただし、0.1phr 添加ではこれまでの試料に比べ、電荷の減少も少なく、蓄積電荷が最も多く確認される。したがって、BCS, 412S 混合添加 0.1phr PE は、今回の PE の酸化防止剤の中では最も大きな効果を示している。
- 3) 酸化防止剤 BCS を添加した PE の添加量変化による合成抵抗率に着目すると、添加量 0.1phr において無添加より高い値を示す。
- 4) 偏光顕微鏡による球晶形状観察より、無添加 PE では 10 μ m 程度の大きな maltese cross が確認される。しかし、少量の酸化防止剤 BCS, 412S および BCS, 412S 混合添加により、maltese cross が減少して消滅することがわかる。
- 5) 無添加 PE では、加熱処理により、電圧印加時の Cathode 側の電荷が加熱前よりも大きくなる。しかし、短絡時においては、Anode, Cathode 側の電荷が減少していること

が確認できる。

- 6) 酸化防止剤 412S を PE に 1phr 添加することにより、正、負電荷が試料内部に生成することが確認される。

参考文献

- 1) 伊藤行雄：「ポリエチレン樹脂(高压法)」, p.5, 工業調査会, (1971)
- 2) 関井康雄：「電気材料」, p.51, 丸善 (2001)
- 3) 静電気学会：静電気ハンドブック, p.444, オーム社 (1981)
- 4) 鈴木保雄, 関井康雄：『空間電荷は何の役に立つのか』 S.9-1, 電気学会 (1999)
- 5) 福永 香, 前野 恭：静電気学会誌, **19** (1995) 383
- 6) 電気学会：電気工学ハンドブック, p.220, オーム社 (2001)
- 7) 和田守美穂, 福間眞澄, 長尾雅行, 福井 裕, 前野 恭：電気学会論文誌, **A,123** (2003) 1065
- 8) 星村義一：静電気学会誌, **27** (2003) 39
- 9) 星村義一, 土田健吾：高分子学会誌, **61** (2004) 583
- 10) 福間眞澄, 光本真一, 穂積直裕, 長尾雅行, 小崎正光, 河野唯通, 福永 香, 前野 恭：電気学会論文誌, **A,122** (2002) 996
- 11) 大勝靖一：「自動酸化の理論と実際」, p.172, 化学工業社 (1986)
- 12) 春名 徹：「高分子添加剤の最新技術」, p.249, シーエムシー(1988)
- 13) 三宅弘晃, 伊藤祐樹, 田中康寛, 高田達雄, 花井正弘：電気学会論文誌, **A,123** (2003) 62
- 14) 福間眞澄, 和田守美穂, 光本真一, 長尾雅行, 小崎正光, 河野唯通, 福永 香, 前野 恭：電気学会論文誌, **A,122** (2002) 328
- 15) S.S.Kwang, Y.K.Jae, S.N.Hong, R.L.Chang: IEEE Trans.Dielectr.Electr.Insul.p.758 (1996)
- 16) T.Maeno, K.Fukunaga: IEEE Trans.Dielectr.Electr.Insul. **6**, (1996) 754
- 17) 電気学会編「絶縁試験法ハンドブック」p.195, オーム社 (1971)