

論 文

高温領域におけるエポキシ樹脂中のトリーイング破壊

類家光雄*, 藤田成隆**, 能登文敏**

(1992年11月2日受理)

Treeing Breakdown in Epoxy Resin at High Temperature Region

Mitsuo RUIKE,* Shigetaka FUJITA** and Fumitoshi NOTO**

(Received November 2, 1992)

This paper describes the relation of glass transition temperature to tree initiation and growth in the high temperature regions in epoxy resins. The results are as follows: 1) The 50% tree initiation voltage and the tree length in epoxy resin were found to change in the range from 80°C to 100°C. 2) Glass transition temperature in epoxy resin was estimated to be 110°C~120°C, which was detected by measurements of ϵ , $\tan \delta$, and DSC. 3) A difference of 10°C~20°C was found between the temperature at which an initiation and growth of electrical tree were observed, and the temperature at which ϵ , $\tan \delta$, and DSC began to vary.

1. まえがき

エポキシ樹脂は、CVケーブルの接続部やブッシング、遮断器等多方面において、またいろいろな環境下で使用され、絶縁材料として確立された位置をしめている。さらにエポキシ樹脂は、実使用上高温にさらされ、熱ストレスのかかる機会も多いことから、その温度特性を詳細に調べることは、重要であると考えられる。しかしエポキシ樹脂の不平等電界下での絶縁破壊に関する高温領域でのデータは少ない。

一方、ポリエチレンの場合、ガラス転移点温度を境に電気絶縁特性が変化することが知られており、このことは、分子運動と関係していると報告されている¹⁻³⁾。更に工藤⁴⁾らは、ポリエチレン等を用い、トリー形状のガラス転移点温度付近での急激な変化を、空間電荷効果と分子運動との関係から説明している。またエポキシ樹脂のガラス転移点温度と物理化学的性質との関係については新保⁵⁾らが報告している。他方、エポキシ樹脂は、一般に樹脂と硬化剤を混合して製造することから、筆者

の一人が、その体積混合比によって絶縁破壊電圧に差の生じることを報告し、その最適体積混合比は1:0.87であることを実験的に確かめた⁶⁾。しかし、その最適混合比のエポキシ樹脂におけるトリーの発生及び伸びの温度特性については調べていない。

筆者らは、エポキシ樹脂の高温領域における絶縁破壊特性の変化する理由を調べるため、これまでに衝撃電圧を用い、最適体積混合比エポキシ樹脂のトリーイング破壊に及ぼす温度の影響について検討を進めてきた⁷⁾。

本報告では、液状エポキシ樹脂と液状酸無水物硬化剤の最適混合比により作製したエポキシ樹脂を用いて、高温領域におけるトリー発生電圧と伸びについて調べ、また、一般に高分子材料の温度による構造変化をよく反映すると言われている比誘電率、誘電正接を測定し、さらにDSC法を用いて熱分析を行った。その結果から、衝撃電圧を印加したときのエポキシ樹脂のトリー発生及び伸びの変化と、ガラス転移点温度との関係について検討した。

2. 試料、実験および熱分析方法

2.1 試 料

試料は、液状エポキシ樹脂(TVB2620)と、液状酸無水物硬化剤(TVB2621)を体積比1:0.87の割合で混合し、1時間真空脱泡した後に、針電極と共に100°Cで90分間、更に、150°Cで120分間金型にて注型加熱して硬化させた。硬化後は恒温槽内で140, 130, 120, 100°C及び90°Cの各温度で50分間、そして最後に70°C

キーワード：エポキシ、トリー、比誘電率、誘電損、DSC

* 八戸工業高等専門学校電気工学科 (031 八戸市田面木上野平)

Department of Electrical Engineering, Hachinohe National College of Technology, Uenodaira, Tamonoki, Hachinohe, 031 Japan

** 八戸工業大学 (031 八戸市大字妙字太閽 88-1)

Department of Electrical Engineering, Hachinohe Institute of Technology, 88-1, Myo Oobiraki, Hachinohe, 031 Japan

で10時間かけて徐冷した。針電極には、直径1mmのフトン針（材質はFe）を先端曲率半径1μmに顕微鏡で観察しながら研磨したもの用いた。研磨後、針電極を石油ベンジン中で超音波洗浄を10分間行い、洗浄後恒温槽内で1時間乾燥させた。また、平板電極側は硬化エポキシ樹脂の底面を針電極との距離を顕微鏡で観察しながら研磨し、銀ペイントを塗って使用した。平板電極側の表面は#150の布ヤスリで研磨した後、#3000のペーパーで仕上げた。図1に試料形状を示す。試料の寸法は、 $30 \times 20 \times 10\text{ mm}^3$ であり、電極間距離を4mmとした。なお、エポキシ樹脂の平板電極側に銀ペイントを塗った後、顕微鏡で電極間を観察し、ひび割れ、クラックなどの異常のないことを確認した。

2.2 実験方法

実験は、試料を50c.s.のシリコーン油中に浸し、油が所定の温度になってから5分から10分後に試料へ標準衝撃電圧(1/40μs)を印加し行った。なお、試料の温度を常温から200°Cまで変化させた。

トリーの発生実験は、トリー発生の予想電圧を1回だけ印加し、その後150倍の顕微鏡でトリー発生の有無を調べた。

トリーの伸び実験の電圧印加方法は、一回目の電圧印加後30秒間隔で300回繰り返し行った。なお、試料の温度を200°Cまで上げるので、針電極と試料の界面にボイドが生じないように予めクリップで試料と針電極間を押さえた。電圧印加終了後、150倍の顕微鏡でトリーの伸びを測定した。トリーの長さは、針電極方向に伸びたトリーの最大長をとった。トリーの伸びは同一条件で5~10個の試料を用いその相加平均をとった。

2.3 熱分析方法(DSC法)

示差走査熱量測定（高速示差熱天秤、TGD-7000真空理工株式会社）を用いて、次の方法によってエポキシ樹脂のガラス転移点温度を推定した。

測定に先立ち、まずエポキシ樹脂の熱的歪を消去する

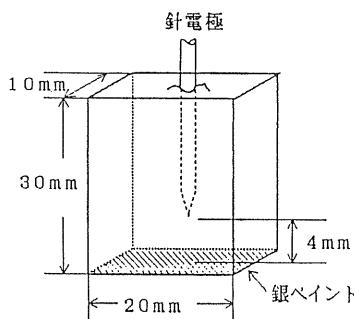


図1 試料形状

Fig. 1 Schematic diagram of specimen.

ために予備加熱サイクルを次のような方法で行った。210°Cまで窒素雰囲気中で20°C/minの昇温速度で試料を加熱し、その後10分間その温度を保つて、更に、50°Cまで冷却し、その温度で10分間保つた。その後その試料を20°C/minの昇温速度で210°Cまで加熱し、ガラス転移点を求めた。

3. 実験結果

3.1 トリーの発生電圧

50% トリー発生率と正極性における印加電圧との関係を図2に、負極性の場合を図3に示す。一つの条件での実験試料個数は5~10個であり、縦軸に示すトリー発生率は(トリー発生個数/実験試料個数)×100%を意味する。トリー発生電圧の評価規準としては、トリー発生率が50%になる電圧を採用し、この電圧を50%トリー発生電圧とした。

図4に50%トリー発生電圧と試料温度の関係を示す。このグラフより、正極性の場合、常温から80°Cまでは、試料温度によるトリー発生電圧の変化は見られないが、試料温度100°C付近で50%トリー発生電圧が低下し、さらに、140°Cで再度大きく低下する。また負極性の場合、正極性と同様100°Cを境にそれ以上の温度になると

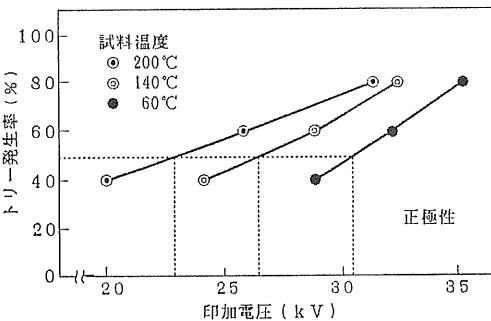


図2 50% トリー発生電圧の定義(正極性)

Fig. 2 Definition of 50% tree initiation voltage (for positive polarity).

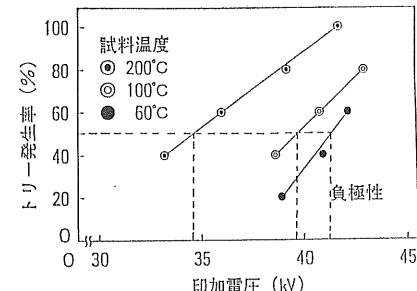


図3 50% トリー発生電圧の定義(負極性)

Fig. 3 Definition of 50% tree initiation voltage (for negative polarity).

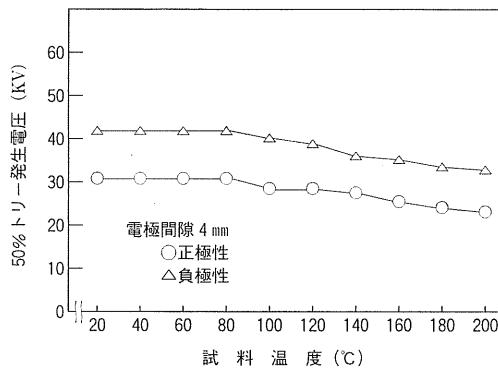


図 4 50% トリー発生電圧の温度依存性

Fig. 4 Temperature dependence of 50% tree initiation voltage.

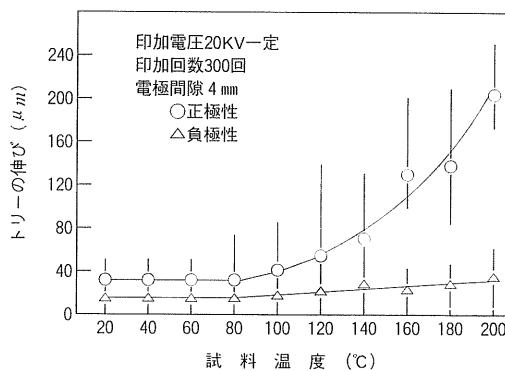


図 5 トリーの伸び長さの温度依存性

Fig. 5 Temperature dependence of tree length.

50% トリー発生電圧が小さくなる。そして常温から 200°C のすべての温度において、正極性に比較して負極性の 50% トリー発生電圧が 10 kV 程度高い。

3.2 トリーの伸び

図 5 に 20 kV 印加時のトリーの伸びと試料温度の関係を示す。正極性においては、常温から 80°C まではトリーの伸びに変化は見られないが、試料温度 100°C 付近からトリーが伸びやすくなる。また負極性では 100°C から伸びが多少大きくなるが正極性ほど顕著ではない。図 6 は 24.5 kV 電圧印加時の場合である。正極性、負極性ともに 80°C 付近からトリーが伸びやすくなっているが、20 kV の時と同様に正極性に比較して負極性の伸びは小さい。更に図 7 に 31 kV 印加時のトリーの伸びと試料温度の関係を示す。正極性の場合、印加電圧 24.5 kV の場合と同様 60°C 付近まではトリーの伸びに変化は見られず、80°C 付近からトリーの伸びが大きくなる。しかし、負極性では温度によるトリーの伸びの変化は図 5 及び図 6 と同様あまり顕著ではない。図 8 は試料温度をパラメータとした時のトリーの伸びと印加電圧の関係を示

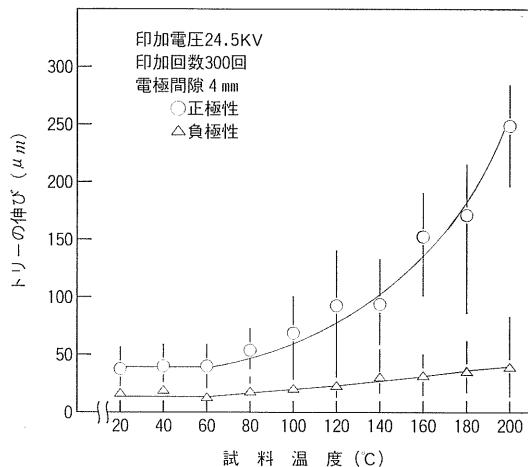


図 6 トリーの伸び長さの温度依存性

Fig. 6 Temperature dependence of tree length.

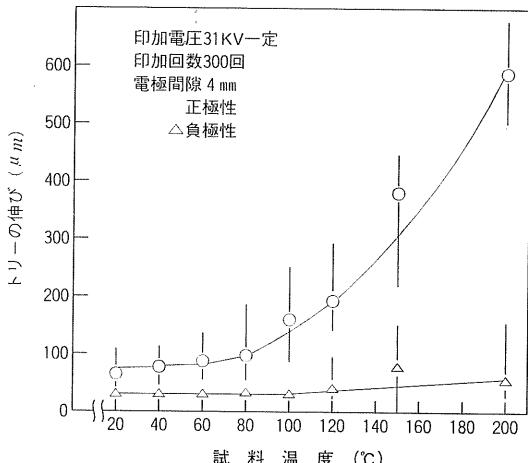


図 7 トリーの伸び長さの温度依存性

Fig. 7 Temperature dependence of tree length.

す。20 kV 及び 24.5 kV のような 50% トリー発生電圧よりも低い電圧（ただし 24.5 kV は 200°C の場合の 50% トリー発生電圧よりも高い）を印加した場合には、繰り返し電圧を印加してもトリーの伸びに大きな変化がみられないが、印加電圧 31 kV になるとトリーが伸びやすくなり、80~100°C 付近からその伸びの割合も大きくなる。図 9 は負極性の場合であるが、電圧によるトリーの伸びは、正極性ほど顕著な変化は見られない。また図 10 に印加電圧が 20 kV における正極性の温度が 40, 100, 160°C 及び 200°C の場合のそれぞれのトリーの伸びを示す。また図 11 に印加電圧が 20 kV における負極性の温度が 40, 60, 100, 160°C 及び 200°C の場合のそれぞれのトリーの伸びを示す。更に図 12, 図 13 に印加電圧が 31 kV の場合を示す。いずれの印加電圧において

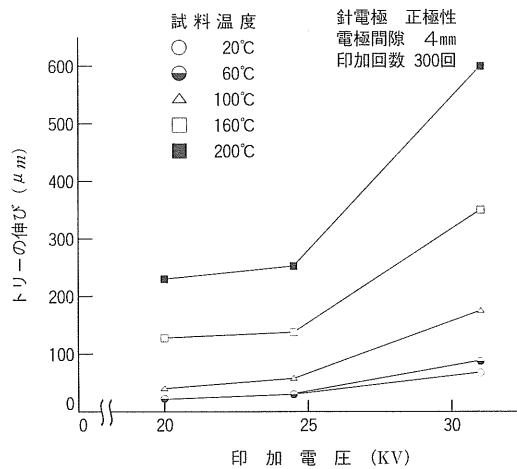


図 8 トリーの伸び長さと印加電圧との関係(正極性)

Fig. 8 Relation between applied voltage and tree length (for positive polarity).

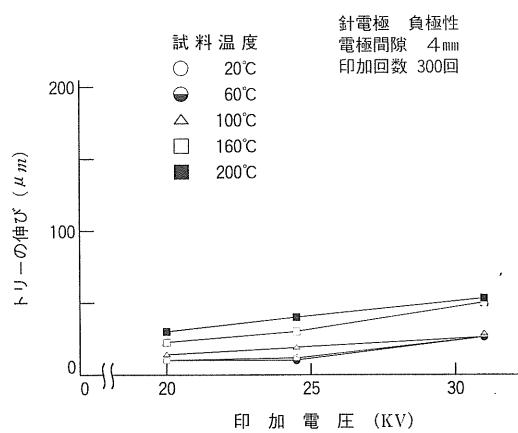


図 9 トリーの伸び長さと印加電圧との関係(負極性)

Fig. 9 Relation between applied voltage and tree length (for negative polarity).

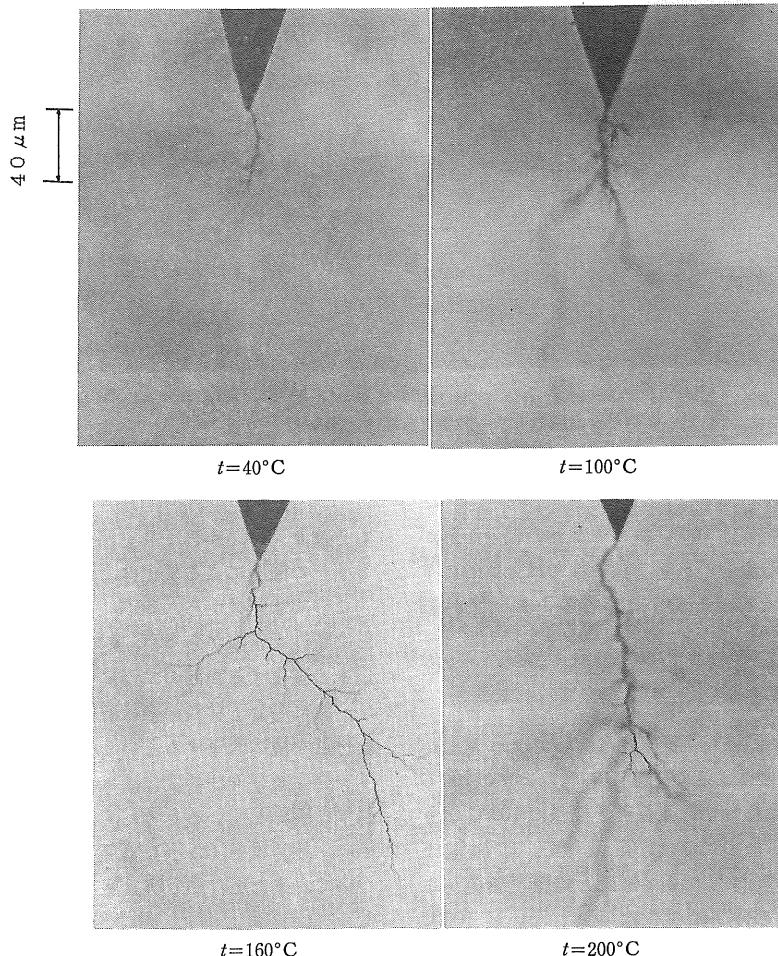


図 10 エポキシ樹脂のトリー形状(正極性, 20 kV)

Fig. 10 Shape of trees in epoxy resin (for positive 20 kV voltage).

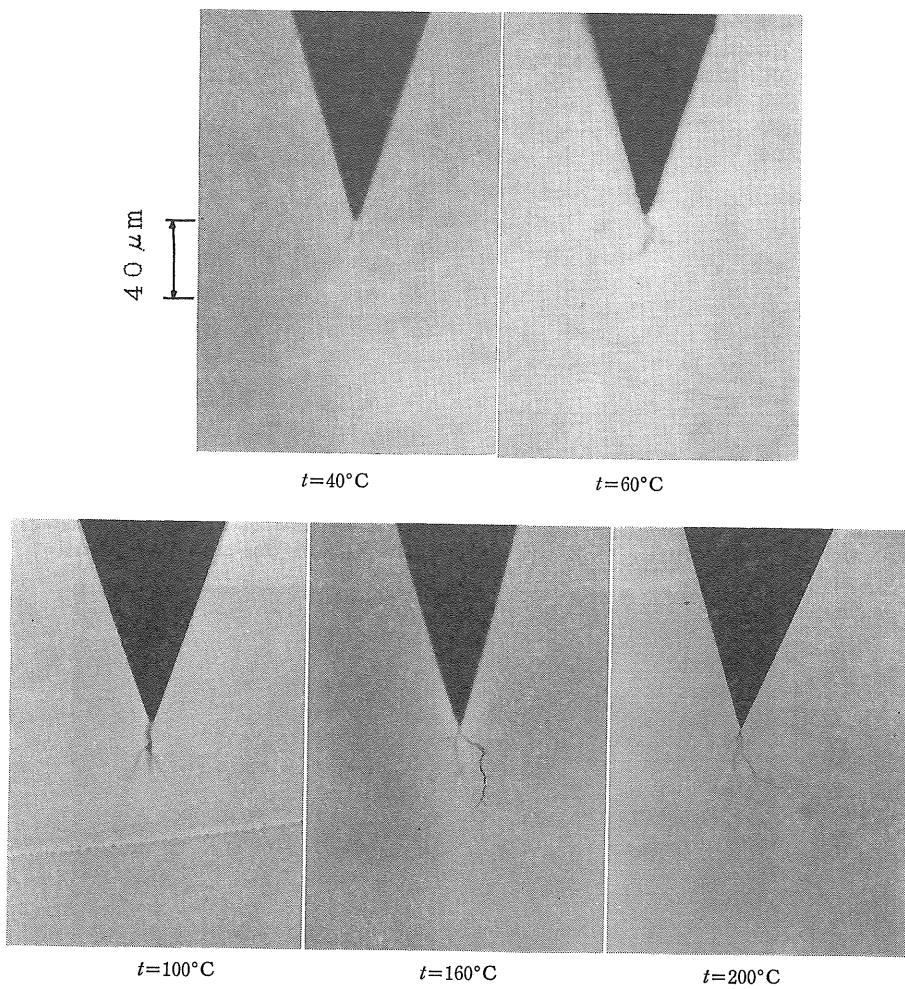


図 11 エポキシ樹脂のトリー形状（負極性、20 kV）
Fig. 11 Shape of trees in epoxy resin (for negative 20 kV voltage).

ても、正極性においては100°Cからトリーの枝分かれが多くなり、太くなる傾向がある。負極性では全体的にトリーの伸びは小さくて、枝分かれが多くトリー管が細い。

4. 検 計

50% トリー発生電圧は、正極性においては、常温から80°Cまでは温度による変化は見られないが、100°Cから低下し、また負極性では正極性と同様に100°Cより低下する。一方トリーの伸びは、正極性で、印加電圧20 kVの場合、50% トリー発生電圧と同様、常温から80°Cまではトリーの伸びに変化は見られないが、100°C以上になると急激にトリーが伸びやすくなる。印加電圧が24.5 kVの場合には80°C付近から大きな変化を示しトリーが伸びやすくなっている。また31 kVの場合

もやはり80°Cからトリーが伸びやすくなるが、負極性トリーの温度による変化は、正極性ほど顕著ではない。

この実験結果から、50% トリー発生電圧及び伸びの温度特性を常温から80°Cまでの変化しない範囲と80°C以上の変化する範囲の二つに分けることができる。

一般に高分子材料の絶縁破壊強度は、ガラス転移点温度付近を境に低下するという報告⁸⁾もあることから、トリー発生及び伸びの変化はエポキシ樹脂のガラス転移点温度に関係していると考え、ガラス転移点温度を知るために、比誘電率(ϵ)及び誘電正接($\tan \delta$)の温度特性について、また更に熱分解温度(DSC法)についても調べた。

図14に比誘電率(ϵ)と試料温度(t)の関係(以下 $\epsilon-t$ とする)を示す。試料温度20°Cから110°Cまでは、温度による変化はほとんど見られないが120°Cから

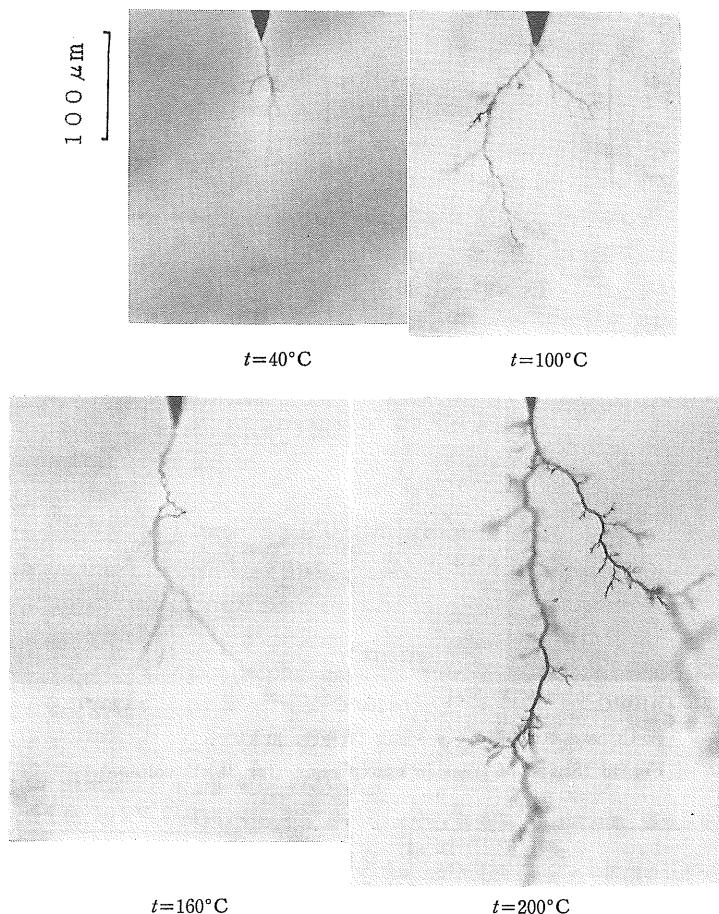


図 12 エポキシ樹脂のトリー形状 (正極性, 31 kV)

Fig. 12 Shape of trees in epoxy resin (for positive 31 kV voltage).

上昇し始める。この ϵ の温度特性については、測定周波数が 1 kHz の時であるが福沢⁹⁾の測定結果によると、急激に変化する温度を 120°C としており、筆者の測定結果と一致している。この ϵ の 120°C より上昇し始める理由としては、常温から 110°C 付近までは分子運動の変化が凍結されており、120°C 付近からエポキシ樹脂の分子鎖運動の形態に変化が現れ、網目状鎖の分子がミクロブラウン運動を開始することによるものと推測される。すなわち、分子のミクロブラウン運動により双極子が配向しやすくなつたためと考えられる。

次に図 15 に誘電正接 ($\tan \delta$) と試料温度 (t) の関係(以下 $\tan \delta-t$ とする)を示す。温度が 20°C から 110°C 付近までは $\tan \delta$ に変化は見られないが、120°C から $\tan \delta$ が急激に増加をし始め、 ϵ の場合の変化し始める温度と一致する。このように、温度による $\tan \delta$ の変化しない領域(常温～110°C)から急激に変化する領域(120°C 以上)への移行は、温度によりエポキシ樹脂の

分子鎖運動形態が変化したためと考えられる。所¹⁰⁾らが $\tan \delta$ の温度による変化は、交流導電率の変化に対応するとしていることや、新保⁵⁾がエポキシ樹脂のガラス転移点温度付近の転移領域では、物性は連続的に変化する、としていることと想合せると、この急激に変化する温度は、エポキシ樹脂のガラス転移点温度と推測される。従って、この温度を境に分子運動の活発化に伴つて、熱解離などによるイオンなどの荷電担体の増加とその移動が容易になり $\tan \delta$ が大きくなつたためと思われる。

更に、図 16 に試料の DSC のパターンを示した。このグラフより温度 110°C 付近で DSC の大きな吸熱ピークが現れることがわかった。すなわち、110°C 付近で試料に吸熱作用が見られることから、この温度でエポキシ樹脂の分子鎖運動形態に変化が起こっているものと考えられる。従つて、この温度付近がやはりガラス転移点温度であることをうらづけている。なお、130°C 付近で吸

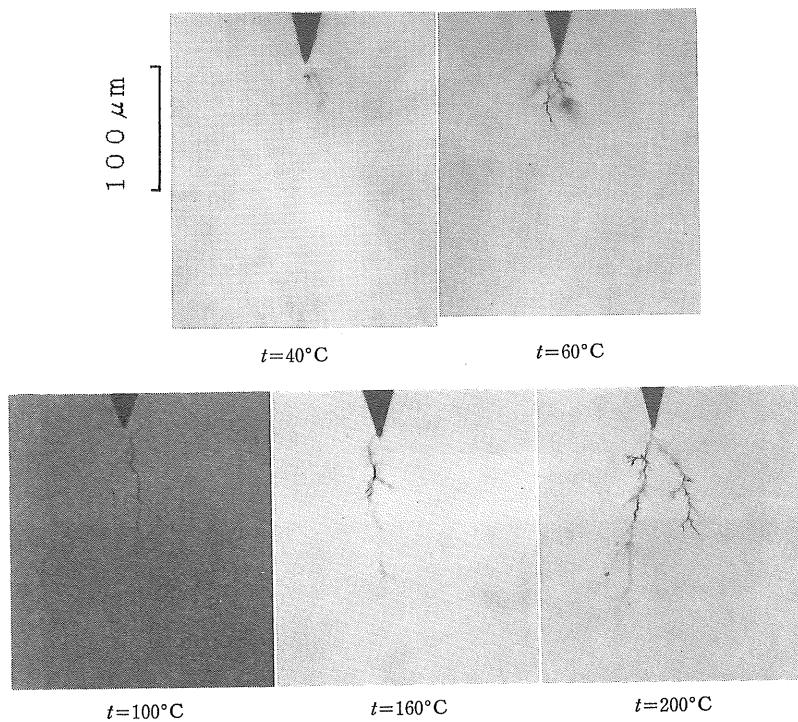
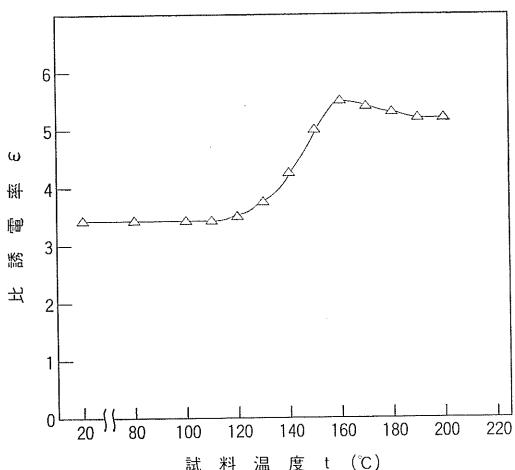


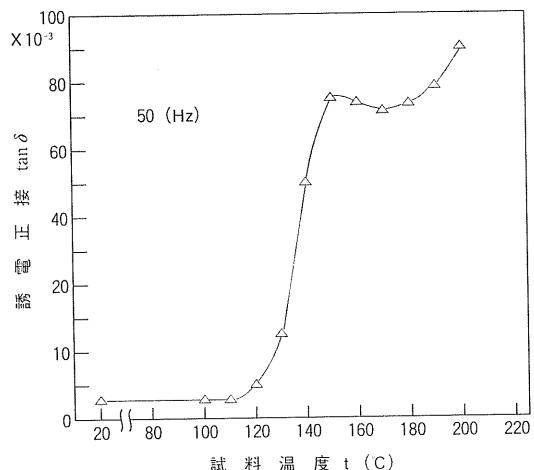
図 13 エポキシ樹脂のトリー形状 (負極性, 31 kV)

Fig. 13 Shape of trees in epoxy resin (for 31 kV voltage).

図 14 比誘電率 (ϵ) の温度依存性Fig. 14 Temperature dependence of ϵ .

熱ピーカーが見られるが、これについては不明であり現在検討中である。

以上のような $\epsilon-t$ 特性, $\tan \delta-t$ 特性及び DSC の測定結果から、次のことが考えられる。50% トリー発生電圧が正、負極性ともに試料温度 100°C より低下し、またトリーの伸びが 80~100°C 付近で大きく変化するの

図 15 誘電正接 ($\tan \delta$) の温度依存性Fig. 15 Temperature dependence of $\tan \delta$.

は、ガラス転移点温度と密接に関係していると思われる。すなわちこの付近の温度から前述のように分子のミクロプラウン運動が始まり、自由体積の濃度及び大きさが増加して衝撃電圧により電子の加速が行われ、そのため、この温度付近から電子なだれ破壊が起こりやすくなつたことが考えられる。

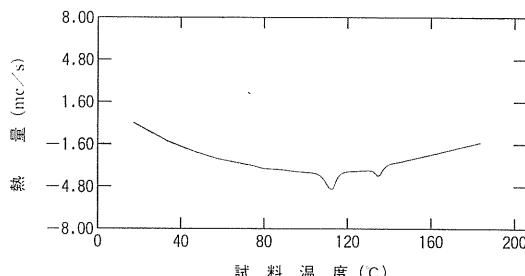


図 16 エポキシ樹脂の DSC パターン

Fig. 16 Pattern of DSC in epoxy resin.

しかし、トリーの発生及び伸びについては試料温度が80~100°C付近で変化するのに対し、 ϵ , $\tan \delta$ 及び DSC とともに 110~120°C 付近で変化し、トリーの発生及び伸びが変化し始める温度とは一致していない。これはトリーの発生及び伸びなどの破壊は局所的な分子のミクロブラン運動が影響を与えるのに対し、 ϵ , $\tan \delta$ 及び DSC の場合はミクロブラン運動が試料全体的に起こらないと大きく変化しないためと考えられる。従ってトリーの発生及び伸びの変化する温度は ϵ , $\tan \delta$ 及び DSC の変化する温度よりも低く現れる。

次に極性効果について考えてみる。50% トリー発生電圧は正極性に比較して、負極性の方が常温から 200°C のいずれの温度においても約 10 kV 程度高い。

トリー発生の極性効果について、福澤¹¹⁾及び Laurent¹²⁾は、空間電荷の形成量から説明を加えている。また筆者の一人は¹³⁾、樹脂と硬化剤の体積混合比 1:1 のエポキシ樹脂について実験を行い、破壊電圧の針電極先端曲率半径依存性及び温度依存性より検討した結果、針電極先端近傍に形成される空間電荷量の相違から極性差を説明している。

筆者の実験結果においても、同様の傾向になったことから、負極性の方が針電極先端付近に負の空間電荷を形成されやすいため、トリー発生電圧が高くなったものと思われる。更にトリーの伸びについてであるが、常温から 70°C までのトリーの伸びに変化が見られない範囲と、80°C 以上のトリーの伸びる範囲のどちらにおいても、正極性に比較して、負極性のトリーが伸びない。この理

由はトリーの発生の場合と同様、トリー管先端周辺の空間電荷量の相違によるものと思われる。

5. む す び

樹脂と硬化剤の体積混合比 1:0.87 のエポキシ樹脂に衝撃電圧を印加し、トリーの発生電圧と伸び長さの温度特性を調べたところ、80°C から 100°C の間で変化した。このことを比誘電率、誘電正接及び DSC の温度特性から検討し、次のようなことがわかった。

- ①50% トリー発生電圧及びトリーの伸び長さが正、負極性共に試料温度が 80~100°C 付近で変化した。
- ② ϵ , $\tan \delta$ 及び DSC の測定結果から、エポキシ樹脂のガラス転移点温度が 110~120°C の範囲であることがわかった。
- ③トリーの発生電圧及び伸びの変化し始める温度と ϵ , $\tan \delta$ 及び DSC の変化し始める温度で 10~20°C の差が生ずることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 長尾雅行, 沢 五郎, 家田正之: 電気学会論文誌 A, 96 (1976) 47
- 2) 吉村 昇, 佐藤和人, 佐藤英信, 能登文敏: 電気学会論文誌 A, 97 (1977) 39
- 3) D.B. Watson : J. Phys. D : Appl. Phys., 4 (1971) 9
- 4) 工藤勝利, 山口宗五郎, 斎藤幸男: 電気学会論文誌 A, 92 (1972) 159
- 5) 新保正樹: エポキシ樹脂ハンドブック, 新保正樹編, p. 321, 日刊工業新聞社 (1987)
- 6) 藤田成隆, 鈴木健訓, 吉村 昇, 能登文敏: 電気学会全国大会講演論文集, p. 406 (1986)
- 7) 類家光雄, 藤田成隆, 能登文敏: 電気学会放電・絶縁材料合同研究会資料 (ED-91-29~35, DEI-91-47~53) pp.1~8
- 8) 宮入圭一: 電気学会論文誌 A, 103 (1983) 203
- 9) 福澤孝雄: エポキシ樹脂ハンドブック, 新保正樹編, p. 337, 日刊工業新聞社 (1987)
- 10) 所 哲郎, 遠山和之, 田草川 守, 長尾雅行, 小崎正光: 電気学会論文誌 A, 110 (1991) 372
- 11) 福澤雅弘, 岩本光正: 電気学会論文誌 A, 111 (1991) 916
- 12) C. Laurent and C. Mayoux : IEEE Trans. Elect. Insulation, EI-15 (1980) 33
- 13) 藤田成隆, 吉村 昇, 能登文敏: 電気学会論文誌 A, 45 (1985) 103