

論 文

ポリエチレンの結晶性と熱刺激電流特性に対する 薄膜作成プロセスの影響

汪 士楠*, 小田哲治*

(1994年5月16日受理)

TSDCs and Crystallization Characteristics of Polyethylene Films

Influenced by Film Manufacturing Processes

Shinan WANG* and Tetsuji ODA*

(Received May 16, 1994)

The correlation between the Thermally Stimulated Discharge Currents (TSDC) and crystallization of the press-formed sheet of high density or low density polyethylene (HDPE and LDPE) was studied related with various film manufacturing procedures, such as different cooling rates, forming pressures and surface covering materials. Thermal annealing effects were also examined. TSDCs, X-ray diffraction patterns and specific gravities were studied for the film of the same lot. Slow cooling rate or small forming pressure produced a large crystallinity and increased hetero-TSDCs. Peak temperature of TSDCs became lower with increasing of film crystallinity.

1. まえがき

電力ケーブルを長期間使用するとその使用温度（通常90°C程度）により絶縁材料の結晶特性に変化が生じ、電気絶縁特性に影響するのではと大いに注目されている。CVケーブル絶縁材料用ポリエチレン薄膜の結晶性がその熱刺激電流（TSDC）特性に及ぼす影響はかなり大きいことが既に多くの論文で報告されている¹⁻³⁾。しかし、いざれの論文も結晶性そのものを熱刺激電流と同時に調べたものではなく、その意味では憶測的なものにすぎない。薄膜の作成プロセスにおける作成条件が結晶性及びTSDC特性に及ぼす影響についての研究は今までほとんど行われていない。Hashimotoらは各種温度条件で結晶化度を変えて作成した高密度ポリエチレン(HDPE)薄膜と低密度ポリエチレン(LDPE)薄膜のTSDC特性を調べた⁴⁾。試料の結晶化度が大きいほどそのTSDCピークは大きくなる結果が得られている。この場合、作成条件がきわめて異なっており、また、厚さ

も異なることから、TSDCと結晶性のみの関係を示したものかは疑わしい。特に、彼らの調べた結晶化度も比重を測定した結果から計算されたものであるが、比重の変化は結晶化度の変化以外の原因（例えば、組成の相異など）も考えられ、他の手法（例えば、X線回折など）による測定も結晶化度の別の指標として重要なものと考えられる。Kobayashiらは延伸を施したLDPE薄膜のTSDC特性が報告している⁵⁾。延伸するとLDPE薄膜のTSDCピークは増大する。その理由は延伸により試料の結晶欠陥部分が大きくなることによると推定している。

筆者らはプレス法によるポリエチレン薄膜の作成プロセスがその結晶特性、さらにはTSDC特性に大きな影響を与えると考え、各種の実験を行った。ポリエチレンの結晶はラメラ構造として現れ、その結晶成長はラメラの成長によるものと考える^{2,6)}。本論文では薄膜作成プロセスにおける、試料印加荷重及びその冷却方式をパラメータとしてLDPE, HDPE薄膜の結晶化度とTSDC電流ピークとの依存関係をも報告する。

キーワード：熱刺激電流、結晶化度、X線回折、LDPE薄膜、HDPE薄膜

* 東京大学工学部電気工学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1)
Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, the University of Tokyo, 3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan

2. 実験

2.1 薄膜作成

ポリエチレン薄膜の作成には、自作のヒータ付薄膜作成プレス装置を用いた。この装置の概要を図1に示す。油圧式シリンダの最大荷重は100重量トン、加熱板の大きさは $200 \times 200 \text{ mm}^2$ 、900Wのヒーターにより最高使用温度は200°Cである。冷却用金属パイプが加熱板の上部に配置される。必要に応じて、水あるいは液体窒素を用いて加熱板並びに薄膜を冷却する。薄膜作成時の溶融温度は180°C、作業開始から180°Cまで昇温するのに必要な時間は25分、その後完全に融解するために試料をその温度で30分間保持する。加熱板、支持軸等は自作であり、その他は部品を購入して組み合わせたものである。通常、ヒーターの通電電力を切ってから室温まで下がるのに必要な時間は自然冷却で約4時間、ファンを用いると約40分間になる。冷却用パイプに液体窒素を流した場合にも、試料部の冷却時間は10分以上となつたため、以下の実験では使用していない。

薄膜作成では、通常中央に $100 \times 100 \text{ mm}^2$ の空間を空けた外枠（主に厚さ50~500μmの紙あるいは15μmのアルミ箔を使用、その外形寸法は $120 \times 120 \text{ mm}^2$ ）にポリエチレンペレットを入れ、この枠の両側を充分大きなテフロン（厚さ50μm）やアルミニウム箔（厚さ15μm）で覆った上下二枚の加熱板の間にペレットが十分溶融した状態の時に加圧して挟み込む。薄膜の厚さはこの枠の厚さによって決まる。

2.2 薄膜の作成条件

薄膜の作成プロセスでのパラメータは主に溶融温度、溶融保持時間、薄膜成形に必要な荷重、冷却方式などである。LDPE、HDPE薄膜を作成する条件として、薄膜作成時の荷重は20重量トン($1.3 \times 10^7 \text{ Pa}$)あるいは90重量トン($6.1 \times 10^7 \text{ Pa}$)、溶融温度は180°C、加圧後の冷却方式は急冷あるいは徐冷である。薄膜の急冷は作成した薄膜を直ちに薄膜作成装置から取り出した後強制的に室温までファンで冷却(約5~30秒)することである。徐冷とは溶けたペレットに圧力をかけたままで溶融温度から5°C/時間の冷却率で120°C(HDPE)あるいは90°C(LDPE)まで冷却し、その後室温まで自然に冷却する(約2~3時間)。

薄膜の作成手順としては、まず、ペレットを溶解させるため溶融温度にて30分間に保ち、その後所定の荷重を印加する。荷重を印加する時間は約20分間、その後急冷あるいは徐冷によって薄膜は室温まで冷却する。

2.3 ポリエチレン試料

薄膜の作成材料として用いたLDPE及びHDPEペレ

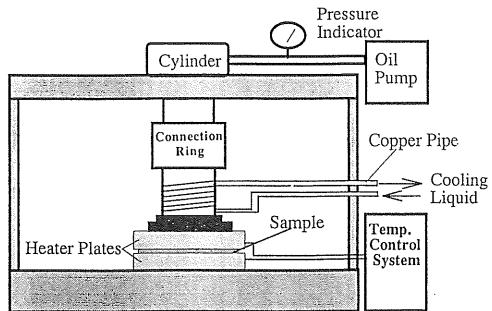


図1 薄膜作成装置

Fig. 1 Film manufacturing press unit.

表1 LDPE、HDPEペレットの特性

Table 1 Physical properties of LDPE and HDPE pellets.

	密度 (g/cm ³)	MFR* (g/10 min)	分子量	融点 (°C)
LDPE	0.920	1.1	50,000	120
HDPE	0.953	0.8	169,000	135

* : Melting Flow Rate

ットの仕様を表1に示す。入手先からの情報としては、LDPEは無添加、HDPEは耐熱安定剤(テトラキス:2,500ppm; DSTDP:1,000ppm)及びハロゲン捕捉剤(ハイドロタルサイド:700ppm)などを加えたものである。また、本研究に用いた自作した薄膜の厚さは30~65μmである。

2.4 热刺激電流観測

作成した薄膜は両面に未蒸着のままで室温においてコロナ荷電によって帯電した。コロナ荷電は、上方10cmの高さにある15本のコロナ放電針電極を用い、試料の1cm上方に表面電位制御用メッシュ(この電位が試料の表面電位を支配するパラメータで、本論文では、以後、グリッド電圧と呼ぶ)を配置してある。コロナ荷電時のグリッド電圧はDC-5kV、荷電時間は10分間である。荷電した試料をアルミ箔で包んで短絡し、TSDC測定直前まで保存しておく。保存時間は5分から3時間で、通常、保存時間が長くなるとTSDCピーク温度は高温側にシフトし、ピークは小さくなるが、本報告の議論は、その範囲を十分越えていると思われる違いについて行っている。TSDC測定は研究室で開発した自動TSDC測定装置で行った⁷⁾。2枚の測定用電極(直径:22mm)で試料を挟んでTSDCを測定する。測定時の昇温速度は1°C/分である。なお、試料の両面は何も蒸着していない。温度範囲は室温(20°C)から110°C(LDPE薄膜の場合)あるいは120°C(HDPE薄膜の場合)である。薄膜のアニール処理は、空気媒質の恒温槽(Yamato: DN-

41) で行った。

2.5 結晶性解析と組成検査

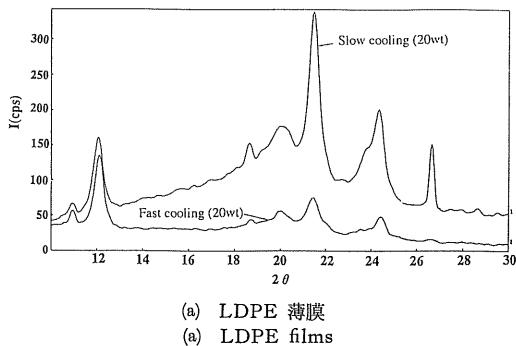
LDPE, HDPE 薄膜の結晶性を調べる目的で、一方向 X 線回折（回転角法）を粉末 X 線回折装置(Mac. Science MXP Series : MO3 XHF) を用いて測定した。温度と時間の関数として結晶性が大いに変化することが確認できる。この X 線回折装置の入射 X 線強度の相対誤差は 0.1% 以下であることが保証されている。また、一部試料（アニール処理）では、水とイソプロピルアルコールを用いた溶液による比重を測定することによってその結晶化度を計算した⁸⁾。また、薄膜中に含まれる微量不純物あるいは長時間熱処理による酸化現象などを検出するために、薄膜の赤外線吸収スペクトルを FT-IR (Shimazu : FT-IR 8600 あるいは FT-IR 4000) を用いて測定した。

3. 実験結果

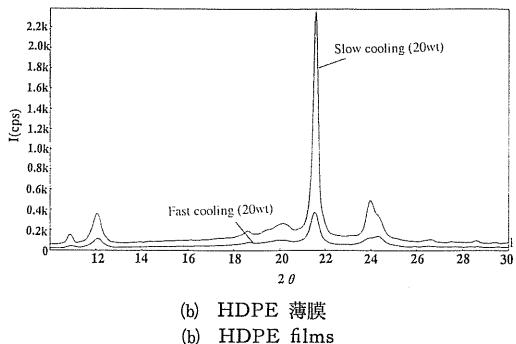
3.1 冷却時間と加圧による薄膜の X 線回折パターン

3.1.1 密度による影響

図 2 に薄膜作成時に印加総荷重 20 重量トン、急冷並びに徐冷によって作成した厚さ 40 μm の LDPE 並びに



(a) LDPE 薄膜
(a) LDPE films



(b) HDPE 薄膜
(b) HDPE films

図 2 冷却時間による薄膜(厚さ 40 μm)の X 線回折パターン

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of films (40 μm) with different cooling rates.

HDPE の薄膜試料の X 線回折パターンを示す。

いずれの場合にも、当然予想されることであるが、徐冷により各薄膜での結晶成長が促進されたものと思われ、強い回折線が観測される。

3.1.2 薄膜作成時の印加圧力の影響

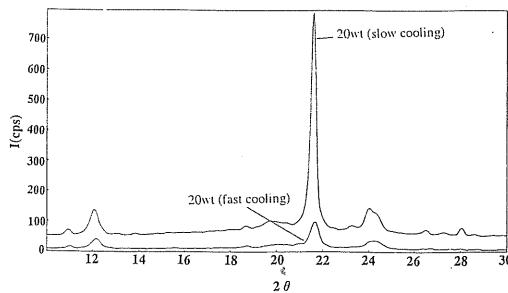
薄膜作成時の印加総荷重が 20 重量トンの場合と 90 重量トンの場合の HDPE 薄膜(厚さ 30 μm) の X 線回折パターンを図 3 に示す。いずれも、徐冷の方が結晶性が高いことは明らかである。また、印加圧力が小さい方が回折線の強度はやや強く、結晶が成長しやすいようである。

なお、図 2(b) と図 3(a) とを比較すると薄膜の厚さが僅かに大きいだけで(30% 程度)回折強度はずっと大きい(約 3 倍)ことは、界面近くの結晶性は同じでも薄膜内部での結晶成長がわずかな厚さの違いでかなり異なったものと思われる。この点については、今後、もう少し検討する必要があろう。

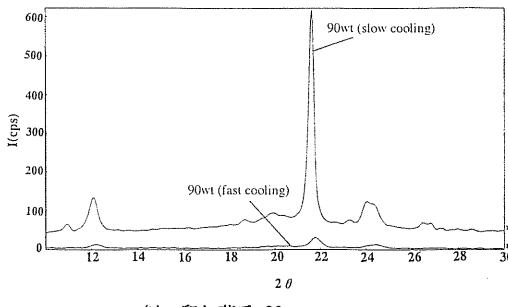
3.2 アニール処理による薄膜の結晶特性

3.2.1 結晶化度

LDPE, HDPE 薄膜の結晶化度と TSDC との依存関係を調べるために、厚さ 30 μm の LDPE, HDPE 薄膜に



(a) 印加荷重 20 wt
(a) At pressure of 20 wt



(b) 印加荷重 90 wt
(b) At pressure of 90 wt

図 3 印加荷重による HDPE 薄膜(厚さ 30 μm)の X 線回折パターン

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of HDPE films (40 μm) with different pressures.

対して融点より低い5つの温度(90, 100, 110, 120, 130°C)においてそれぞれ12時間アニール処理を施し、その結晶化度を表2に示すように試料の比重によって計算した。LDPE薄膜において結晶化度が最大(41%)となるアニール温度は100°C、HDPE薄膜において結晶化度が最大(63%)となるアニール温度は120°Cである。また、前述の作成条件では、急冷によるLDPE薄膜とHDPE薄膜の結晶化度はそれぞれ21%と19%、ほぼ同じとなり、徐冷の場合には、それぞれ41%と62%、かなり異なった値となっていることは注目される。また、比重法が本当に結晶化度を表しているのか、他の影響はないのか、疑問は残っている。

3.2.2 X線回折パターン

厚さ45μmのHDPE薄膜を120°Cで12, 24, 60時間アニール処理した後、そのX線回折パターンを測定した結果を図4に示す。アニール時間が長くなると回折強度が大きくなっている。

また、120°Cにてアニール時間は20分、1時間、6時間とアニール未処理HDPE薄膜(厚さ65μm)のX線回折パターンを図5に示す。20分の場合には回折強度は未処理の場合より低くなり、1時間または6時間の場合には回折強度が大きくなっている。20分では、ラ

表2 LDPE, HDPE薄膜の結晶化度とアニール温度

Table 2 Crystallinity and annealing temperature for LDPE and HDPE films.

アニール温度 (°C) (12時間)	HDPE薄膜 の結晶化度 (%)	LDPE薄膜 の結晶化度 (%)
130	58	—
120	63	36
110	46	34
100	40	41
90	43	17
除冷	62	41
急冷	19	21

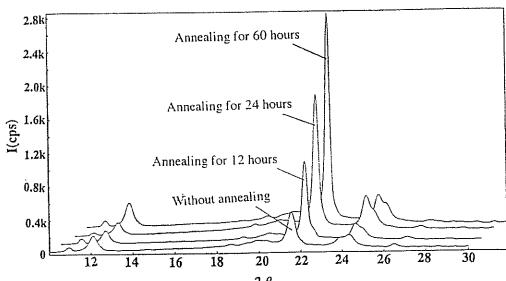


図4 120°Cで12, 24, 60時間アニール処理したHDPE薄膜(厚さ45μm)のX線回折パターン

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of annealed HDPE films (45 μm) at 120°C for 12, 24 and 60 hours.

メラ結晶の厚化現象の初期状態として、X線回折パターンによると結晶が融解しているように見えた⁹⁾のかもしれない。アニール時間が1時間あるいは6時間になると、厚化現象での結晶化が進んだ結果、再び回折強度が強くなったものと定性的には説明される。その詳細については今後さらに調べる予定である。

3.3 結晶性による薄膜のTSDC特性への影響

3.3.1 冷却の仕方

急冷及び徐冷によるHDPE, LDPE薄膜のTSDCを図6(a), (b)に示す。薄膜の厚さは40μm、薄膜作成時の印加総荷重は20重量トンである。いずれの場合にも、徐冷により作成したHDPE, LDPE薄膜のTSDC電流ピークの大きさは急冷の場合より約2倍ほど大きく、そのピーク温度は急冷の場合より十数度低くなっている。この傾向は数多くの自作したLDPE, HDPE薄膜に対してほぼ同じであった。また、薄膜の厚さが異なるとTSDCピーク電流が変化する、すなわち、LDPE, HDPEいずれの場合にも厚い薄膜に対して電流ピーク温度が高温側に移動する。

材料、すなわち、LDPEとHDPEでの相違に関して検討してみる。LDPE薄膜のTSDC電流ピークの大きさは徐冷、急冷いずれの場合にもHDPE薄膜の場合より小さく、電流ピーク温度も低温側になっている。LDPE薄膜とHDPE薄膜との分子鎖構造が違うことにより結晶成長がかなり違っているとの報告があり¹⁰⁾、電気的特性もそのためLDPEとHDPEで大いに異なるものと思われる。徐冷の場合には、HDPE薄膜の結晶はLDPE薄膜の場合より成長しやすく、従って、TSDCピークは大きく観測されている。

3.3.2 薄膜作成時の印加圧力

作成した厚さ30μmのHDPE薄膜のTSDC特性を図7(a), (b)に示す。急冷の場合には、20重量トン荷重で作成したHDPE薄膜のTSDC電流ピークの大きさは

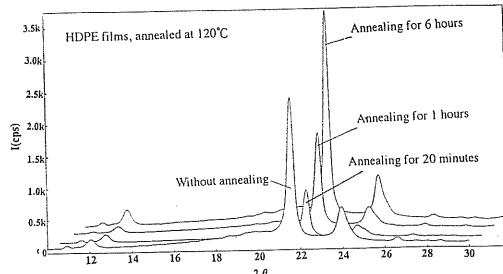


図5 120°Cで20分及び1, 6時間アニール処理したHDPE薄膜(厚さ65μm)のX線回折パターン

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of annealed HDPE films (65 μm) at 120°C for 20 minutes, 1 and 6 hours.

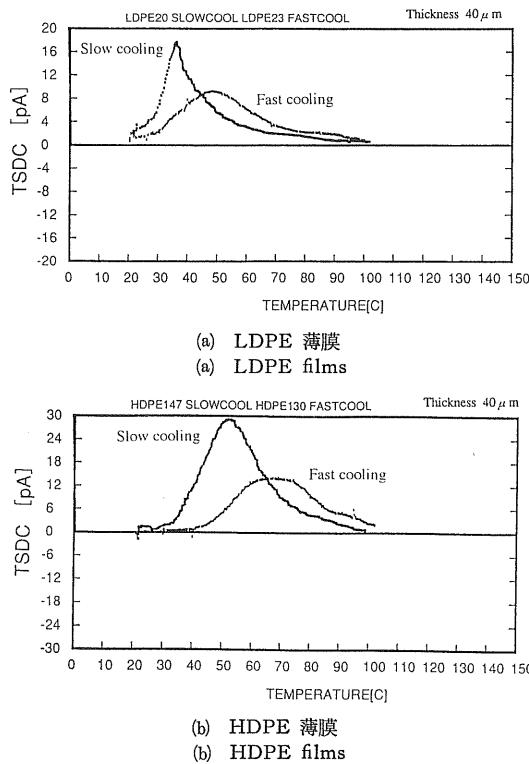


図 6 急冷及び徐冷による LDPE, HDPE 薄膜 (厚さ 40 μm) の TSDC 特性

Fig. 6 TSDCs of LDPE and HDPE films (40 μm) with fast or slow cooling.

90 重量トン荷重で作成した場合より大きい。電流のピーク温度は、いずれの場合にも約 70°C とほぼ等しい。徐冷により作成した場合にも、20 重量トン荷重による HDPE 薄膜の熱刺激電流の大きさは 90 重量トン荷重の場合の約 2 倍と大きく、その電流ピークの温度は反対に 55°C に下がっている。薄膜作成時の荷重が大きいと結晶成長が抑えられる結果、非晶質の領域が多いいため、結晶界面が減少して、TSDC の大きさが小さくなつたものと思われる。

3.3.3 アニール処理による薄膜の TSDC 特性

アニール処理を施した LDPE, HDPE 薄膜 (厚さ 30 μm) の TSDC 特性を図 8(a), (b) に示す。いずれの場合にも、結晶化度が大きくなると TSDC ピーク値は大きくなり、その電流ピーク温度が低くなっている。また、LDPE 薄膜の TSDC ピークは HDPE 薄膜の場合より低い温度側に現れている。試料の厚さの差異によって HDPE 薄膜 (例えば、図 8(b) に結晶化度 17% の場合) と LDPE 薄膜 (例えば、図 8(a) に結晶化度 40% の場合) の TSDC が若干異なる。

HDPE 薄膜 (厚さ 45 μm) のアニール時間と TSDC

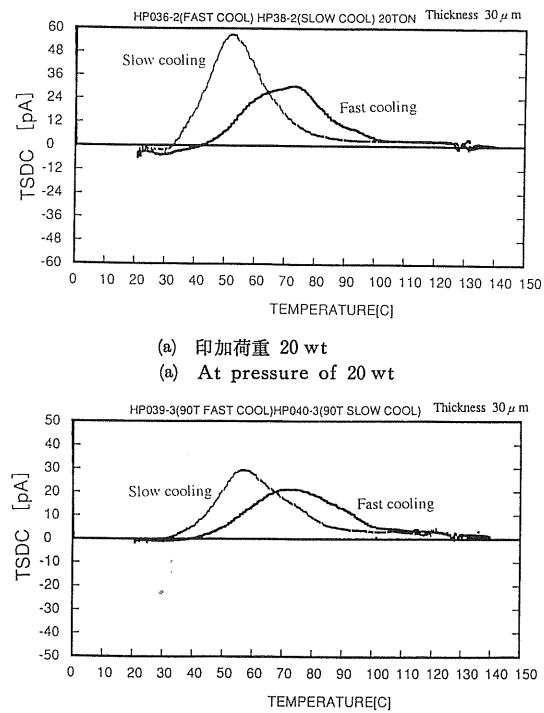


図 7 印加荷重による HDPE 薄膜 (厚さ 30 μm) の TSDC 特性

Fig. 7 TSDCs of HDPE films (30 μm) with different pressures.

特性の相関を図 9 に示す。これは X 線回折図 4 の試料と同じで、HDPE 薄膜の TSDC 特性はアニール時間が長いほどピーク電流が大きく、ピーク電流の温度が低い温度側に移動する傾向が図 8 と同様に観測されている。

図 5 に X 線回折を示した処理時間をそれぞれ 20 分、8 時間とした HDPE 薄膜 (厚さ 65 μm) の TSDC 特性を図 10 に示す。20 分間熱処理すると、TSDC ヘテロ電流ピークが大きく減少していることが観測される。また、熱処理時間が 8 時間にになると、TSDC ヘテロ電流ピークは再び大きくなっている。この現象は薄膜作成における荷重印加によるストレスの歪みの影響と推定される。HDPE 薄膜では 120°C で 20 分間熱処理すると、まず、ラメラ結晶が部分融解し、荷重の歪みも緩和され、その後、ラメラ結晶成長が促進した結果、図のような TSDC 特性となったものと考えられ、X 線回折の結果とも一致している。この現象は LDPE 薄膜の場合にも観測されている。

3.4 処理による不純物や酸化の影響

徐冷あるいはアニール処理した LDPE, HDPE 薄膜は長時間高温に曝された結果酸化されている可能性があ

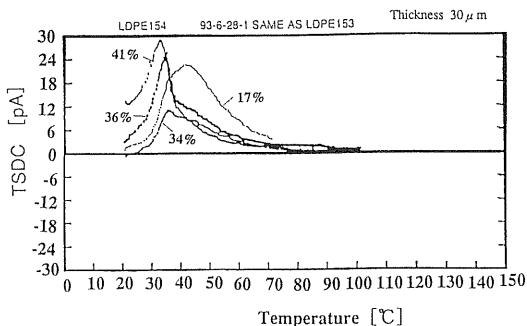
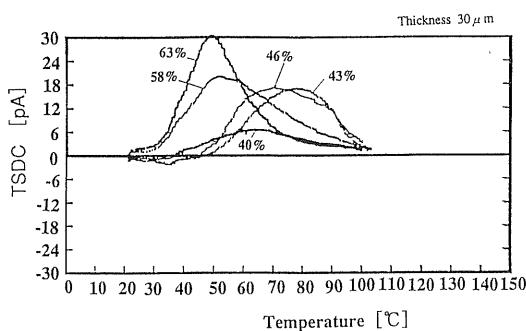
(a) LDPE 薄膜
(a) LDPE films(b) HDPE 薄膜
(b) HDPE films

図 8 アニール処理をした LDPE, HDPE 薄膜 (30 μm) の TSDC 特性 (数字: 結晶度)

Fig. 8 TSDCs of annealed LDPE and HDPE films (30 μm) (crystallinity is written).

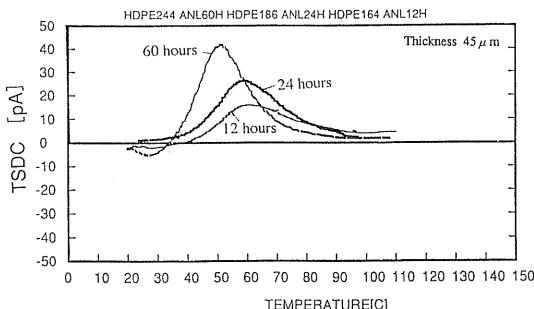


図 9 アニール時間 12, 24, 60 時間で処理した HDPE 薄膜 (45 μm) の TSDC 特性

Fig. 9 TSDCs of annealed HDPE films (45 μm) for 12, 24 and 60 hours.

る。溶融した厚さ 40 μm の HDPE 薄膜は荷重を印加したままで 20 時間その温度で保持した後、急冷によって作成した。厚さ 40 μm の薄膜の TSDC 特性を図 11 に示す。この TSDC 特性は 3.3.1 にて示した急冷により作成した HDPE 薄膜の TSDC 特性とほぼ同じ形で観測

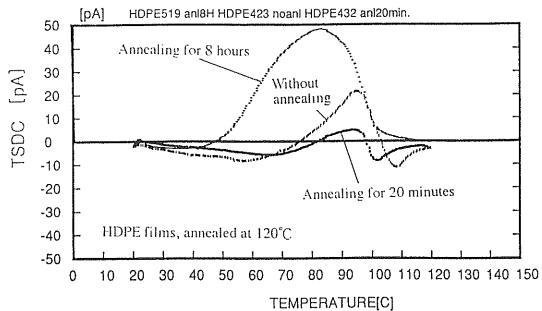


図 10 アニール時間 20 分と 1, 8 時間で処理した HDPE 薄膜 (65 μm) の TSDC 特性

Fig. 10 TSDCs of annealed HDPE films (65 μm) for 20 minutes, 1 and 8 hours.

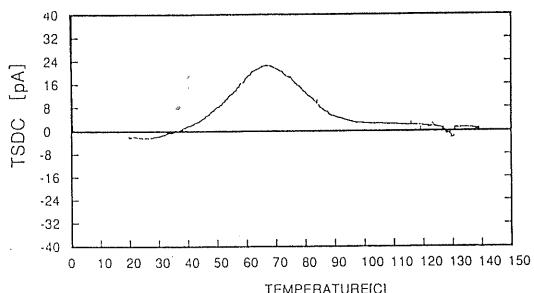


図 11 急冷による溶融温度で 20 時間を保った HDPE 薄膜 (厚さ 40 μm) の TSDC 特性

Fig. 11 TSDCs of fast cooled HDPE film (40 μm) after melting at 180°C for 20 hours.

され、長時間溶融温度における熱酸化などの影響は TSDC としては認められなかった。また、赤外線吸収スペクトルの観測により、HDPE 薄膜の酸化によるカルボニル基などの吸収ピークも観測されなかった。

4. 結晶特性と TSDC との相関

結晶度がよくなると TSDC ピークの大きさは大きくなり、電流が極大値となるピーク温度は低い温度側に移動することが一般的な特徴として観測された。コロナ荷電を行った LDPE, HDPE 薄膜の TSDC では大きなヘテロ電流ピークが認められる。ラメラの形で結晶成長する時にできる結晶と非晶との界面にコロナ荷電により注入された電荷が貯えられることによるものと考えると、その緩和として流れるヘテロ電流が結晶性の増加により大きくなったものとして説明できる。更に、ラメラ結晶構造が伸びると結晶中の欠陥、不純物などが結晶と非晶との界面に押し出されて、界面に集まり、ますます活性化エネルギーが小さい(低温時の)トラップが増加することでピーク温度が低温側に移動することも理解できる。

これは、ポリエチレンの結晶（ラメラ構造）と非晶質の界面に電荷が捕獲されやすいとの Sawa ら、あるいは Lape らの報告^{1,2)}とも定性的に一致する。一方、 Hashimoto らの実験結果によると結晶化度が高いほど試料の TSDC ピーク温度は高い温度側に移動するとの本結果と逆の報告⁴⁾もある。彼らの実験は薄膜の作成条件がそれぞれ大いに異なっており、結晶性以外の要因も多数存在する。また、厚さも異なり、単純に結晶化度と TSDC 特性の相関とはいえない面がある。例えば、筆者らのこれまでの実験結果においても厚さの異なる試料の TSDC では逆の傾向が観測されたことがある。本論文でも、急冷により厚さそれぞれ 40 μm と 65 μm の HDPE 薄膜において、TSDC のヘテロピークはそれぞれ 70°C (図 6(b)) と 95°C (図 10 : 未処理) に現れる。おそらくは、厚さが異なるとラメラなどの成長の方向性や程度が異なるため、結晶、非晶質の界面にでき方にも影響するものと考えられ、今後の研究課題であろう。また、試料に添加された酸化防止剤、耐熱安定剤、ハロゲン捕捉剤など微量の添加剤、不純物などは電荷の捕獲中心として動きやすいと考えられる。

5. ま と め

LDPE、HDPE 薄膜の作成プロセスにおける冷却速度と薄膜作成時の荷重の大きさは薄膜の結晶特性に大きな影響を及ぼすことが判明した。徐冷あるいは荷重量を小

さくすると結晶化度の高い薄膜が作られる。この場合、コロナ荷電により大きな熱刺激ヘテロ電流 ピークが流れ、そのピーク温度も低い温度側になる。急冷あるいは荷重量を大きくして結晶化度を小さくした薄膜ではヘテロ電流 ピークが高い温度側に現れ、その大きさも小さい。熱処理を施した LDPE 薄膜あるいは HDPE 薄膜の結晶化度は処理温度や処理時間によってかなり異なり、その TSDC 特性も処理温度との依存性が高く、結晶化度との相関も高いことが判明した。

参 考 文 献

- 1) G. Sawa, M. Kawada, D.C. Lee and M. Ieda: Japan J. Appl. Phys., 13 (1974) 1547
- 2) G. Lape, W.F. Schmidt and J.G. Rabe: J. Appl. Phys., 53 (1982) 5763
- 3) P. Ingram, H. Kiho and A. Peterlin: J. Polym. Sci., Part C, 16 (1967) 1857
- 4) T. Hashimoto, M. Shiraki and T. Sakai: J. Polym. Sci. Phys., 13 (1975) 2401
- 5) S. Kobayashi and K. Yahagi: Japan J. Appl. Phys., 16 (1977) 2053
- 6) D.K. Das-Gupta: IEEE EI Magazine, 10 (1994) No. 3, 5
- 7) 小田哲治: 静電気学会誌, 8 (1984) 223
- 8) 新田義孝: 電気絶縁の化学, 培風館 (1983)
- 9) 日本分析化学会・高分子分析研究懇談会(編): 高分子分析ハンドブック, p. 146, 朝倉書店 (1989)
- 10) 奥居徳昌: 高分子の結晶, 高分子学会(編), 共立出版 (1993)