

論 文

PEフィルムの絶縁破壊強度の上昇に及ぼす アゾベンゼン系添加剤分子の基の影響

遠藤 洋史*, 山野 芳昭*,¹

(1999年1月12日受付, 2000年1月11日受理)

Dependence of Radical Connected to Azocompound Additive upon Breakdown Strength of PE Film

Hirofumi ENDOH* and Yoshiaki YAMANO*,¹

(Received January 12, 1999; Accepted January 11, 2000)

PE films with additives of azocompound were prepared by the solution-grown method. Seven different azocompounds were used, compositions of which were Azobenzens connected one or more radicals, such as NH₂, OH and NO₂. The results showed that BDS (dc breakdown strength) for all the film with additive was higher than that for the film without additives in the temperature range from -45°C to 30°C. The increasing ratio of BDS depended on radical connected to molecule of azocompound. The results also showed that the conduction current through the film in the high electric field region also depended on the radical. The dependence of the conduction current on additives corresponded to that of BDS: the higher BDS was realized for films with the additive by which the conductive current was controlled at the lower value. We indicated that the increasing ratio of BDS almost corresponded with the dipole moment of molecule of the azocompound: the higher BDS was obtained when additive used had the larger magnitude of dipole moment which indicates the deeper trap of carrier. This suggests that the increase in BDS may be due to the trapping effect of electron carriers. The trapping effect may prevent a generation of electron avalanche. On the other hand, although an excitation of π electrons in azocompound contributes for the increase in BDS to some degree, it may not play significant role to the dependence of the increase in BDS on the radical.

1. はじめに

ポリエチレン(PE)の絶縁破壊強度を向上させる手段の1つとして、添加剤を用いる方法が検討されている。従来の研究では、ベンゼン環やハロゲン分子等を含んだ物質が添加剤としてよく用いられている^{1,2,3)}。これらの物質は、 π 電子の励起エネルギーにより電子の加速を抑制したり、トラップあるいはホッピングサイトとして作用すること等の効果によって、絶縁破壊強度の向上に効果があると報告されている^{1,2,3)}。

筆者らはアゾベンゼン系あるいはそれに類似した物質を添加したLDPEフィルムを作製し、添加剤の混入が直流絶縁

破壊強度(BDS)に及ぼす影響について検討を行ってきた⁴⁻⁶⁾。アゾベンゼン系物質は、ベンゼン環を持つ基本的な構造・骨格がほぼ同じで、かつ電子受容基あるいは電子供与基を有するものが多数存在する。アゾベンゼンが有するベンゼン環に何らかの置換基を導入すると(アゾベンゼン系物質)、ベンゼン環の π 電子のエネルギー状態に変化が現れる。たとえば、基の種類を電子受容基と電子供与基とに大きく分類してみると、電子供与基はベンゼン環の π 電子軌道に基の電子を供給する作用があるのに対し、電子受容基は π 電子を基へ引き込むとする作用がある⁷⁾。アゾベンゼン系の添加剤は、このような作用により、導入した基の種類によって添加剤分子内に誘起される電荷や励起エネルギーが変わるので、BDSの向上におよぼす効果も基の種類による変化が現れると考えられる。これらが整理できれば、逆に添加剤として用いる物質の分子構造から、BDSの向上効果を予測できることになろう。しかし、上述してきたような観点から添加剤効果を検討した例は極めて少ない。

キーワード: 添加剤、アゾベンゼン、絶縁破壊、ポリエチレン

* 千葉大学 教育学部 電気講座 (263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)

Faculty of Education Chiba University, 1-33 Yayoichou, Inage-ku, Chiba-shi, 263-8522, Japan

¹yamano@cue.e.chiba-u.ac.jp

筆者らの実験から⁵⁻⁷⁾、温度約30°C以下の領域では、使用したすべてのアゾベンゼン系添加剤において、添加剤入りフィルムのBDSが無添加のものよりも上昇することがわかった。そして、BDSの上昇率はアゾベンゼンに付加された基へ依存することがわかった。アゾベンゼン系物質の添加によりPEフィルムのBDSが上昇する原因としては、2つの効果が考えられた。すなわち、(1)キャリア電子と添加剤分子との衝突に起因した添加剤分子の励起による効果、及び(2)添加剤分子によるキャリア電子のトラップ効果である。しかし、BDSの上昇率がアゾベンゼン系添加剤分子に導入された基へ依存する特性に関して、上述の2つの効果がどのように関与しているのかを検討するには至っていない。

本報告では、PEフィルム(温度<30°C)のBDSがアゾベンゼン系分子(添加剤分子)の基へ依存する特性について、今まで得られた成果を踏まえて、上述した2つの効果の関わりを検討する。基への依存性に注目したことから、使用した添加剤は、主としてアゾベンゼン(基なし)、及びアゾベンゼンに1個の基が付加したもの(4種類)を用いた。そして、複数個の基を有するもの2種類を加え、合計7種類の添加剤を用いた。これらの添加剤を用いて、PEフィルムのBDS特性、伝導電流特性、添加剤分子のUVスペクトル及び双極子モーメントの値をもとに、BDSの上昇がアゾベンゼン系添加剤分子の基へ依存する特性について検討を行った。

2. 試料及び実験方法

2.1 使用したフィルム試料及び添加剤

作製した試料フィルムは厚さ5~20μmのLDPEフィルムで

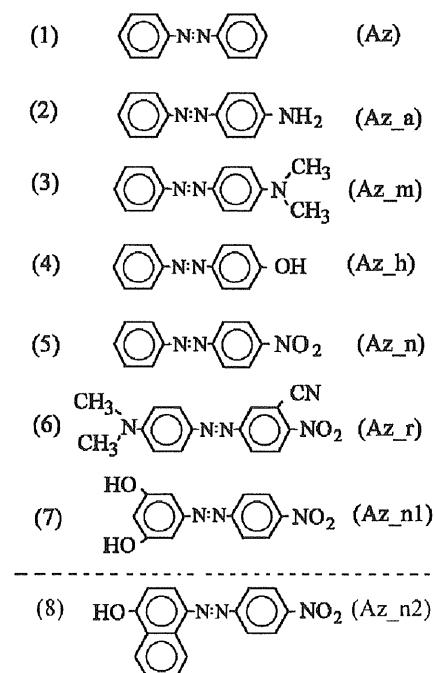


図1 使用した添加剤

Fig.1 Additives used.

ある。フィルムは溶液キャスティング法で作製した。PEペレット(LDPE)と添加剤をトルエンに溶融させたものを直径40mmのアルミ円板の上に展開し、乾燥させてフィルムを作製した。このアルミ円板は、絶縁破壊電圧測定における接地平板電極として用いるものである。乾燥させたフィルムはいったん温度120°Cまで加熱し、その後0.5°C/minの割合で室温まで降温(アニーリング)して実験に使用した。なお、アニーリング後の試料の平均粗さは、表面粗さ計で測定した結果、1μm以下であった。

本報告で検討する添加剤は、図1に示すもののうち7種類((1)~(7))である。図には添加剤分子の構造式と本論文で用いる略号を示してある。Az_a, Az_h及びAz_nはそれぞれアゾベンゼン(Az)にNH₂基、OH基(共に電子供与性)及びNO₂基(電子受容性)を1つ導入したものである。以下では、たとえばAz_nを添加したPEフィルムを(Pe+Az_n)フィルムと標記する。そして、無添加のPEフィルムは(Pe)フィルムと標記する。今回新たに実験に用いた添加剤は、Az, Az_h及びAz_nである。その他の添加剤についての絶縁破壊強度等のデータは発表済みである⁴⁻⁶⁾。なお図1中の(Az_n2)については、参考として後の考察で破壊電圧等のデータを示す。

本報告では、添加濃度が0.1wt%のフィルムの実験結果のみを示す。これは、実験に用いたすべての添加剤において、約0.1wt%近辺の添加濃度で絶縁破壊強度の上昇が最大を示すためである⁵⁻⁷⁾。

2.2 絶縁破壊強度及び伝導電流の測定

作製したフィルムの絶縁破壊強度は、図2に示す電極系で測定した。図中の接地平板電極はアルミ(Al)製の円板である。これはフィルム作製時に用いたアルミ円板と同一のものである。直流高電圧は半径10mmの鉄製球電極で、特にことわりのない限り球電極には正極性の高電圧を印加した。部分放電の発生を抑えるため、球電極とフィルムとの接触点周辺に、エポキシ樹脂で図2に示すようなガード絶縁を施した。

絶縁破壊強度の測定では、110V/secの上昇率で試料フィルムに直流高電圧を印加した。フィルム温度は主として-40~

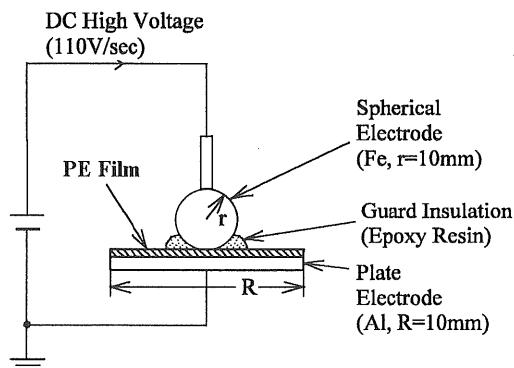


図2 実験装置の概要

Fig.2 Experimental setup.

30°Cの間で変化させた。使用した各添加剤入りフィルムについて、温度と膜厚をパラメータとして破壊電圧を測定した。一定の条件(添加剤、温度、膜厚)につき、5枚のフィルムを用いた。一枚のフィルムにつき、1回ずつ球電極とフィルムとの接触位置を変えて、30回の絶縁破壊電圧を測定した。5枚のフィルムそれぞれについて、30回の測定値の中から高い順に10の測定値を取り出して、それらのすべて(すなわち 10×5 枚)の測定値について平均した値を絶縁破壊強度(電界)とした。実験の結果、測定されたBDSのばらつきは、-45°Cから30°Cの温度範囲においてすべて5%以内にあった。

自己回復性を有する蒸着電極を用いて破壊電圧を多数回くりかえして測定すると、一般的には破壊電圧は電圧印加の試行回数の増加とともに上昇し、飽和する傾向を示す。飽和値は試料中の欠陥に起因する破壊電圧の低下を除外した値と解釈され、多くの場合、絶縁破壊強度として飽和値を採用する例が多い。本実験では、電圧印加の試行毎に球電極をずらして破壊電圧を測定するので、試料中の欠陥に起因する破壊値の低下はランダムに現れるはずである。したがって、試料中に存在する欠陥に起因した破壊電圧の低下を除外するという意味から、本実験では上述のように30回の測定値から高い順に10を取り出して、それらをデータとして採用した。

フィルムの直流伝導電流の測定においても、図2に示す電極系を用いた。測定に用いたフィルム試料の数は、同一の添加剤につき20枚である。1枚のフィルム試料につき、印加電界は0.5MV/cmから絶縁破壊に至るまで、0.5MV/cm毎に電界を上昇させ、その都度伝導電流を測定した。電流値は、所定の電圧を印加してから10min後の値を採用した。一種類の添加剤入りフィルム20枚すべての電流値を平均してデータとした。

なお本報告で示す実験結果のうち、本報告で新たに使用する添加剤以外に関するBDSや直流伝導電流等のデータはすでに別報⁴⁻⁶⁾で示しているが、比較検討のため本報告でも提示している。

3. 実験結果及び検討

3.1 絶縁破壊強度とアゾベンゼン系添加剤の持つ基との関係

作製した添加剤入りPEフィルムの絶縁破壊強度(BDS)とフィルム温度との関係を図3に示す。図が煩雑になるので、代表例として3種類の添加剤入りフィルムと無添加フィルムのBDSについてのみ示してある。フィルム厚さは10μmである。図に示すように、測定されたBDSは、約30°Cを境に、それよりも高い温度領域では温度が上昇するとBDSが低下する傾向を示す。一方温度が-45°Cから30°Cの領域では、温度の上昇に伴いBDSはわずかに低下するか、あるいはほぼ一定値を示

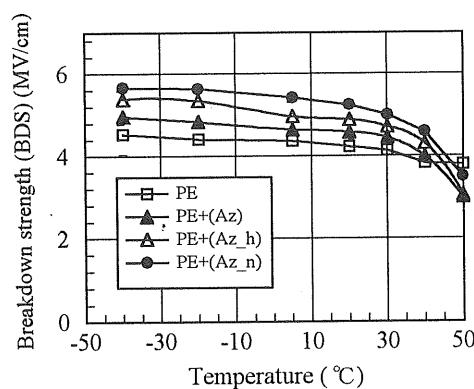


図3 直流破壊強度とフィルム温度との関係

Fig.3 Relation between breakdown strength and temperature of film.

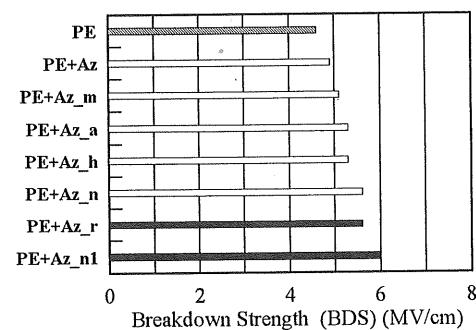


図4 直流破壊強度の添加剤の依存性

Fig.4 Dependence of breakdown strength on additive.

す。本論文では温度が30°C以下における絶縁破壊を対象とするので、それ以上の温度におけるBDSはこれ以上ここでは触れないことにする。

図3に示すように、-40~30°Cの温度領域において、使用した添加剤入りフィルムのBDSは、無添加フィルムよりも上昇している。図には実験に用いた全ての添加剤についてのBDSを示していないが、BDSの上昇率は添加剤の種類、すなわちアゾベンゼンに導入される基に依存するであろうことが予想できる。

図4は、温度-40°C、フィルム厚10μmにおけるBDSの大きさを、実験に用いたすべての添加剤について比較したものである。BDSの上昇率は添加剤の種類、すなわちアゾベンゼンに導入される基の種類に依存することがわかる。各フィルム毎に比較すると、(PE) < (PE+Az) < (PE+Az_m) < (PE+Az_a) (PE+Az_h) < (PE+Az_n) ≈ (PE+Ab_r) < (PE+Ab_n1) の順に高いBDSとなる。上記の順番は、フィルム温度が-40~30°Cの範囲において変わらない。

図中の白棒は、添加剤としてアゾベンゼン(Az)あるいはそれに1つの基が付加されたものを使用した場合のBDSを示している。図中の白棒が示すBDSの大きさについて、添加剤の基の有無あるいは種類で記述すると、(基なし) < N(CH₃)₂ <

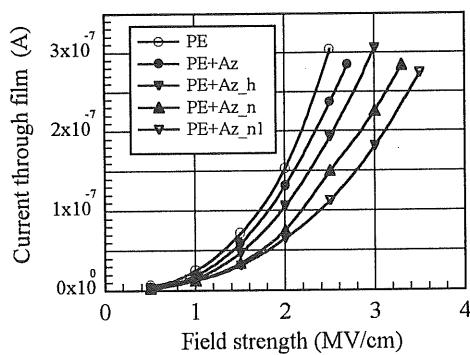


図5 伝導電流と印加電界強度との関係
Fig.5 Relation between conductive current and field strength.

$\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ の順番にBDSが高い値を示す。さらには、図中黒棒が示すように、複数の基を有するものを添加したフィルムの中には、1つの基を有するもの添加したフィルムより、高いBDSを示すものがある。

(PE)フィルムと(PE+Az)フィルムのBDSを比較してみると、基を有していないAz(アゾベンゼン)を添加した(PE+Az)フィルムのBDSは、無添加の(PE)フィルムより高い値を示していることがわかる。また、Azに何らかの基が導入された添加剤を用いると、BDSはAzを添加した場合より高い値を示することになる。

3.2 直流伝導電流とアゾベンゼン系添加剤の持つ基との関係

図5に直流伝導電流と印加電界との関係を示す。図は煩雑さを防ぐため、4種類の添加剤入りフィルムと無添加フィルムについて示している。フィルムの温度は5°C、厚さは10μmである。その他の添加剤入りフィルム(PE+Az_m, PE+Az_a, PE+Az_rの各フィルム)については、図に示してある(PE+Az_h)フィルムの電流特性とほぼ同じである。電流値が約 3×10^{-7} Aを越えると、電流値が不安定になり、長時間の電圧印加で絶縁破壊に至る場合が見られたので、図には電流値が約 3×10^{-7} A以下の特性を示した。

図に示すように伝導電流は、添加剤の種類、すなわちアゾベンゼンに付加された基の種類に依存する。印加電界が2.5MV/cmの電界強度において、アゾベンゼン(基なし)あるいはそれに1つの基が付加された添加剤の中で、その依存性を基の種類で記述すると、(基なし) < $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ の順番に伝導電流が低くなる。次に、伝導電流の添加剤への依存性を詳しく比較してみる。まず、(PE)フィルムと(PE+Az)フィルムとを比較してみると、電流値はAz(アゾベンゼン)を添加することによって減少する傾向を示す。すなわち、Azの添加によって伝導電流が抑制される。次に、添加剤入りフィルムの中で伝導電流を比較すると、Azの電流抑制効果は最も低い。言い換えると、Az(アゾベンゼン; 基なし)

よりも、アゾベンゼンに基が付加された添加剤の方がその抑制効果が高いことになる。

3.3 絶縁破壊機構とアゾベンゼン系添加剤の効果

前報⁵⁻⁷⁾では、使用したフィルムの厚さが増すと絶縁破壊強度(BDS)が低下することを示した。また、仕事関数の大きい金属(Au)を陰極として用いるとBDSが高くなることを示した。それらの結果から、フィルムが絶縁破壊に至る過程において、陰極から放出された電子に基づく電子なだれ機構が作用しているものと考えられた^{2,5-7)}。グラフには特に示さないが、本実験で新たに用いた添加剤入りフィルム(PE+Az, PE+Az_h, PE+Az_n)においても、BDSのフィルム厚への依存性及び陰極材料への依存性に関して、前報での結果と同様の傾向が確認された。したがって、実験に用いたアゾベンゼン系分子を添加したPEフィルムの絶縁破壊が生じる過程においても、陰極から放出される電子に基づく電子なだれが関与しているものと考えられる。

図4と図5とを比較してみると、BDSの添加剤依存性と伝導電流の添加剤依存性とはほぼ対応していることがわかる。すなわち、伝導電流が添加剤によって抑制されている試料フィルムほど、高いBDSを示す傾向にある。本実験で使用したフィルムの絶縁破壊の過程では、前で述べたように、陰極から放出される電子の伝導に基づく電子なだれが関与しているものと考えられる。したがって、破壊前に流れる伝導電流が添加剤によって抑制されると、それだけ電子なだれの発生も抑制される結果、BDSが上昇するものと考えられる。一方、BDSと伝導電流との対応関係からは熱破壊過程の可能性も示唆されるが、現段階では明確にはできない。

3.4 絶縁破壊強度の上昇特性とアゾベンゼンに導入された基との関係

伝導電流がアゾベンゼン系添加剤によって抑制される要因について、以下の2つの可能性とそれらの妥当性を前報で示した⁵⁻⁷⁾。2つの可能性とは、(1)添加剤分子によるキャリア電子のトラップ効果、(2)キャリア電子と添加剤との衝突の際に生じる添加剤分子の励起効果に基づくキャリア電子の運動エネルギーの低下である。しかし、アゾベンゼン系添加剤がBDSの上昇効果及び伝導電流の抑制効果を発揮するうえで、2つの要因のどちらが優勢に作用しているのか等について、まだ不明な点が残されている。本項では、実験結果を踏まえて、2つの要因について更なる検討を加える。

まず添加剤分子のトラップ効果について考える。アゾベンゼン(Az)及びそれに1個の基を導入した添加剤について、基の種類でBDSを比較すると、(基なし) < $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ の順に高い値を示す。伝導電流の抑制効果もほぼ同様の順に大きくなる。すなわち、AzにNO₂基を付加した添加剤が最も高いBDSを示す。複数の基を有するものを含めても、NO₂

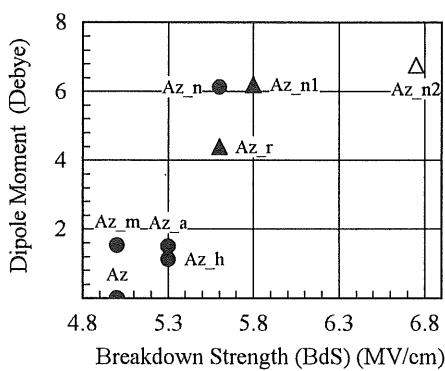


図6 直流破壊強度と添加剤分子の双極子モーメントとの関係

Fig.6 Relation between breakdown strength and magnitude of dipole moment of additive.

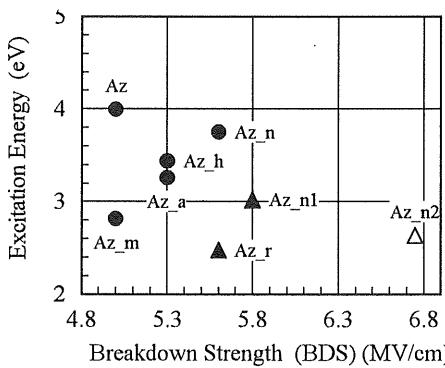


図7 直流破壊強度と添加剤分子の励起エネルギーとの関係

Fig.7 Relation between breakdown strength and excitation energy of additive.

基(電子受容性)が存在する添加剤が高いBDSを示す傾向がある。したがって、仮に電子トラップ効果が優勢に作用しているとすると、AzにNO₂基を付加することによってその効果が強くなることが考えられる。あるいはAzに電子受容器を付加することによって、電子のトラップ効果が強くなることも考えられる。しかし、たとえばAz_nとAz_n1とを比較して、Az_nの片側のベンゼン環に2個のOH基が付くとBDSがさらに上昇する実験結果については、単純に基の種類のみからでは説明が付きにくい。

そこで、添加剤分子の双極子モーメントも考慮に入れて考えてみる。添加剤分子の双極子モーメントの大きさはトラップの深さの目安となるであろう。図6は、使用した添加剤分子の持つ双極子モーメントと添加剤入りPEフィルムのBDSとの相関性を示したものである。双極子モーメントの大きさは、分子軌道法(PM3法)^{8,9)}を用いてコンピュータによる計算を行った。なお、アゾベンゼン分子(Az)は、分子構造を見てもわかるように、双極子モーメントを有していない、1個の基を有する添加剤分子の双極子モーメントとそれら添加剤分

子を添加したフィルムのBDSとの対応(図6の●プロット)を見てみると、BDSの上昇率が高い添加剤は、大きな双極子モーメントを有している傾向にあることがわかる。Az分子に複数の基を有する添加剤分子(▲プロット)も加えても、同様の傾向を示している。また図には、参考としてニトロベンゼンアゾレゾルシン(図1の(8):Az_n2)のデータ(△プロット)も載せている。Az_n2は、アゾベンゼン系分子に似た構造をしている。そして、今までの実験で最も高いBDSの上昇を示した添加剤である^{6,7)}。この添加剤を含めた形ですべての添加剤についてBDSと双極子モーメントの大きさとの対応性を見ても、これらの間にはほぼ正の相関があることがわかる。すなわち、添加剤分子に存在する双極子がキャリア電子のトラップサイトとして作用している可能性が考えられる。また、双極子がキャリア電子に与える影響として、トラップ効果と同時に、電子の走行を乱す効果(電子の散乱中心として働く作用¹⁰⁾)も考えられる。

次に、添加剤分子の励起による効果については、分子のUV吸収スペクトルからの評価が可能であろう。アゾベンゼン系分子のようにベンゼン環中にπ電子を有するものは、UV光領域の吸収波長に相当するエネルギーで励起する。図7はUVスペクトルから得られた添加剤分子の励起エネルギーと添加剤入りフィルムのBDSとの関係を添加剤ごとにプロットしたものである。図のプロットを見てみると、エネルギーが低くなるとBDSが上昇する傾向は若干見られるものの、顕著な相関性は見られない。しかし、実験結果によると(PE+Az)フィルムのBDSは、添加剤なしの(PE)フィルムよりも上昇する。この場合、Az分子には双極子モーメントが存在しないので、(PE+Az)フィルムにおけるBDSの上昇は、Az分子の励起効果のみに起因しているものと考えられる。このことを考えると、Az以外の添加剤分子についても、BDS上昇に励起効果が何らかの形で関与しているかもしれない。しかし、図7に示したように、UVの最大吸収スペクトルとは単純には相関がとれない。したがって、BDSの上昇率が基への依存する特性については、分子の励起効果が優勢には関与していないものと考えられる。

以上の結果から、絶縁破壊強度(BDS)がアゾベンゼンに付加されている基への依存する特性は、見かけ上ではあるが、添加剤の持つ双極子モーメントの大きさと相関関係にあることがわかった。すなわち、アゾベンゼン系分子がフィルム内のキャリア電子のトラップサイトあるいは散乱中心としての作用が、BDSの上昇率を主に決定しているものと考えられる。

4. まとめ

アゾベンゼン系物質を添加したPEフィルムの絶縁破壊強

度の上昇効果において、アゾベンゼンに付加される基の影響を検討した。その結果について以下に示す。

(1) 添加剤によるPEフィルムのBDSの上昇特性はアゾベンゼンに付加された基の種類に依存する。その依存性で特徴的なことは、アゾベンゼンに1つの基を有する物質を添加剤として使用した場合、BDSの大きさを基の種類で示すと、(基なし) < N(CH₃)₂ < NH₂ ≈ OH < NO₂ の順に高くなる。さらに、アゾベンゼンに複数の基を有する物質を添加したフィルムの中には、1つの基を有するものを添加したフィルムより、高いBDSを示すものがある。

(2) 基を持たないアゾベンゼンを添加した(PE+Az)フィルムのBDSは無添加のPEフィルムより高い値を示す。また、アゾベンゼンに基を付加した物質を添加したフィルムのBDSは、(PE+Az)フィルムより高い値を示す。

(3) 添加剤入りPEフィルムの高電界領域における直流伝導電流もアゾベンゼンに付加されている基に依存する。そして、直流伝導電流の抑制効果が大きい添加剤の入ったPEフィルムほどBDSが高い値を示す傾向にある。

(4) 添加剤分子の双極子モーメントが大きいものほど、BDSが上昇する傾向を示す。一方、添加剤の励起エネルギーとBDSの上昇効果とは顕著な相関が見られなかった。これらのことから、アゾベンゼンに付加される基がBDSの上昇率の違いに及ぼす影響は、主として添加剤分子の双極子に起因したトラップの深さの違い、あるいは散乱作用の強さの違いによるものと考えられる。

(5) (PE+Az)フィルムにおけるBDSの上昇は、主としてAz分子の励起効果に起因しているものと考えられる。Az以外の添加剤分子については、BDS上昇に励起効果も何らかの形で関与していると考えられるが、それは顕著ではないと考えられる。

参考文献

- 1) 電気学会: 電気学会技術報告(II部)第342号: 固体絶縁材料の添加剤・充てん剤効果, 2章, p.3, 電気学会 (1990)
- 2) たとえば, 池田雅昭, 大木義路: 電気学会論文誌 A, **106-A** (1986) 473
- 3) M.Hikita, I.Kanno, M.Ieda, I.Ishino, S.Doi and G.Sawa: IEEE Trans. Electr. Insul., **22** (1987) 175
- 4) 遠藤洋史, 山野芳昭: 電気学会論文誌 A, **118** (1998) 496
- 5) Y.Yamano and H.Endoh: IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., **5** (1998) 270
- 6) Y.Yamano and H.Endoh: IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., **5** (1998) 466
- 7) J. McMurry: *Organic Chemistry*, Third Edition, Chapter 16, p.566, Brooks/Cole, Pacific Grove (1992)
- 8) J.J.P.Stewart: J. Comput. Chem., **10** (1989) 209
- 9) J.J.P.Stewart: J. Comput. Chem., **10** (1989) 221
- 10) L.A.Dissado and J.C.Fothergill: *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, Chapter 12, p.271, Peter Peregrinus Ltd, Herts (1992)