

論 文

トルマリン添加低密度ポリエチレン樹脂の空間電荷測定

星村 義一*,¹

(2002年8月31日受付, 2002年11月30日受理)

Space Charge Measurement of Tourmarine Added Low-Density Polyethylene Resin

Yoshikazu HOSHIMURA*,¹

(Received August 31, 2002; Accepted November 30, 2002)

It turns out that the electrical charge density from the anode and cathode under voltage application decreases, and it has various influences on the spatial electrical charge distribution by adding 5phr of the tourmarine black to PE, which is an insulator. The electrical charge density of both nonadditive PE and the PE including the tourmarine black increases as the applied voltage increases. The positive electrical charge of the anode of 1phr PE after a short circuit increases more than that of nonadditive PE as the applied voltage increases. At nonadditive PE with an applied voltage of 2kV, there is little change in the electrical charge density of the anode and cathode by the impression time. It turns out that the electrical charge density after a short circuit decreases by the tourmarine black addition. From the above measurements, it is suggested that PE could be utilizable as electrical and electronic materials other than insulation materials by adding materials which have electrical properties like tourmarine to PE.

1. はじめに

ポリエチレン樹脂（以後PEと略記）は絶縁抵抗、絶縁耐力が大きく、広い周波数にわたり誘電率、誘電正接が小さい。長所としては、可とう性に富み強靭で、耐磨耗性に優れ、低温特性がよく、耐薬品性が優れている。また、耐水性が良好であり、吸湿率はきわめて低く、絶縁低下がほとんどないので耐水皮膜を必要としない。さらに、ケーブルなどに使用する場合、重量が軽くなり取り扱いながら敷設が容易であり、接続が紙ケーブルに比べて極めて容易である。短所としては、熱的性質として可燃性、熱軟化温度が低いことなどがあげられる。PEは、優れた電気用絶縁材料として用いられ、短所の熱軟化温度の低いことは架橋化で改善されることにより電気絶縁ケーブルなどに多く用いられている。これらのことにより、高電圧（高電界）印加による絶縁材料の物性を十分に把握して合理的な電気絶縁材料などの開発が重要である。最近、空間電荷などの測定が可能になり、研究が活発に行われている^{1~3)}。さらに、固体の帶電現象の把握と制御が重要な課題になっている。静電気を利用する材料には、カーボンなどを充填して導電性を高める方法が用いられ、人体、環境によい素材の開発が行われている。静電気防止樹脂は、樹脂に高分子固体質を分散させたもので、イオン導電性を持っている。素材開発には、実際の試料内部で動く電荷分布、電子、イオンの動きなどの観測が重要である。空間電荷挙動を比較することによって、材料の開発や評価に役立つものと考えられる。本研究では、パルス静電応力法を用いて、PEと電気石とも呼ばれるトルマリン黒を混合して作成した試料の空間電荷分布を測定し、新たな電気材料として活用できる可能性を示したので報告する。

キーワード：空間電荷分布、ポリエチレン樹脂、

パルス静電応力法、トルマリン、絶縁体

* 日本大学理工学部精密機械工学科 (274-8501 千葉県
船橋市習志野台7-24-1)

Department of Precision Machinery Engineering
College of Science and Technology Nihon University

¹ hoshimur@eme.cst.nihon-u.ac.jp

握して合理的な電気絶縁材料などの開発が重要である。最近、空間電荷などの測定が可能になり、研究が活発に行われている^{1~3)}。さらに、固体の帶電現象の把握と制御が重要な課題になっている。静電気を利用する材料には、カーボンなどを充填して導電性を高める方法が用いられ、人体、環境によい素材の開発が行われている。静電気防止樹脂は、樹脂に高分子固体質を分散させたもので、イオン導電性を持っている。素材開発には、実際の試料内部で動く電荷分布、電子、イオンの動きなどの観測が重要である。空間電荷挙動を比較することによって、材料の開発や評価に役立つものと考えられる。本研究では、パルス静電応力法を用いて、PEと電気石とも呼ばれるトルマリン黒を混合して作成した試料の空間電荷分布を測定し、新たな電気材料として活用できる可能性を示したので報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 PEフィルム作成法

本実験の試料は、宇部興産(株)製低密度PEペレット（密度0.919g/cm³ MI 50）を170°Cで溶解し、トルマリン黒（粒

径 $3\text{ }\mu\text{m}$ ）を1,5(parts per hundred resin : phr)の割合で混合したものを用いた。また、攪拌方法としては、170°Cの恒温槽中で、30分おきに3回テフロン棒にて十分に混合した。さらに、これを室温まで炉冷し、この試料を加熱ロールにより、180±1°Cでフィルム状の試料（厚さ100μm）を作成した⁴⁾。

2.2 トルマリン鉱石

トルマリン鉱石は誘電体であり、誘電体とは電場のなかに置くと電気分極を生じ、表面に電荷があらわれる物質のことであるが、トルマリン鉱石は電場のなかに置かなくても、初めから電気分極をしている物質である。それは片方にプラス電極、もう片方にマイナス電極を恒常に生ずる特性を持っているからである。二つの電極は常に不安定な状態にある。そのアンバランスを電位といい、これによりマイナス電極から絶えずプラス電極に向けて電子が流れるのである。これを「極性結晶体」と呼んでいる。トルマリン鉱石にはNa, Mg, Fe, Mn, Li, Al, B, Si, O, H, Fなどが含まれている。トルマリン黒は、Fe, Mnが主体となつておらず、ショールトルマリンとも呼ばれている。

2.3 実験装置

本研究で使用した装置は、松定プレシジョン（株）製の高圧電源HAR-10P6、パルス電源は、ファイブラボ（株）製のPulse Generator STS/N 2000048、ファイブラボ（株）製の測定電極#50-101-11 PEANUTS-MB,IWATSU-LeCroy製のデジタルオシロスコープのLT342(500MHz)を用いた。

2.4 空間電荷発生の仕組み

PEなどの高分子材料に直流高電圧を印加すると、その材料内に空間電荷が蓄積することが知られている。空間電荷の起源としては次のものが考えられている。

- I) 電界印加前に存在している可能性のある電荷 (1) イオンの分極または製造工程中に熱的に分極した隅存イオン。
 (2) 電子・正孔のトラップまたはドナ、アクセプタよりの熱励起。 (3) 光、または高エネルギー粒子の偶然の前照射による電離。この場合は正負等量の電荷を生じる。
- II) 電界印加により生成される可能性のある電荷には、
 (1) PEなどの絶縁物中に隅存するボイド、銅・鉄系金属異物などにより生じる衝突電離で生成される電子・正イオンや高電界で生じたイオンの分極、電極からの電荷注入（陰極での電子注入、陽極での正孔注入）以上をまとめて図1に示す。

2.5 パルス静電応力法 (Pulsed electro-acoustics method)

パルス静電応力法（以後PEA法と略記）は高分子絶縁材料の蓄積電荷分布を音響的な測定法で測定する方法である。PEA法の測定原理を図2に示す^{5), 6)}。これは、電気-圧力変換効果を利用して電荷の存在を知る方法である。図に示すように内部に空間電荷の存在する誘電体試料にパルス電圧を印加すると、内部の電荷の静電気応力による弾性波が発生し、それが誘電体中を伝搬する。PEA法は、この弾性波を圧電素子にて電気信号に変換して測定する。この方法は、試料の空間電荷分布を非破壊で直接観測することができる^{7), 8)}。図3は、空間電荷測定回路図である。図に示すように、試料に上部電極からパルス電圧を印加すると、電荷によって静電応力が働き弾性波（数十MHzぐらい）が発生する。弾性波は時間遅れを伴って下部電極裏面にある

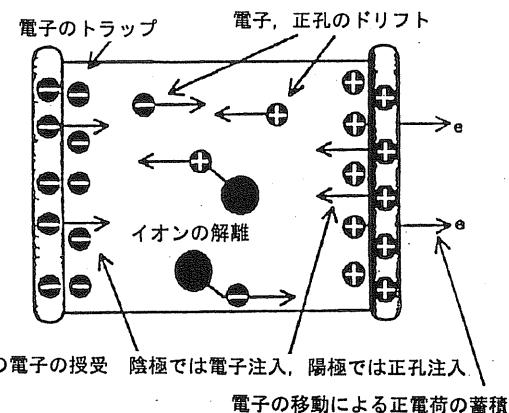


図1 空間電荷の測定原理

Fig. 1 Measurement of space charge formation.

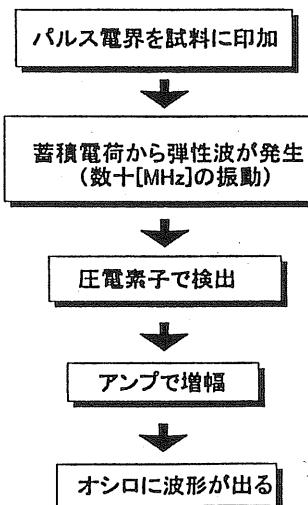


図2 電界印加により生成される電荷

Fig. 2 Electric charge generated by electric field.

圧電素子（ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)結晶の薄膜）に到達する。弾性波の波高値は電荷量に比例し、圧電素子で検出した信号をアンプで増幅することで、オシロスコープで波形が観測できる。観測された波形をコンピュータで処理し、空間電荷分布を求める。測定装置は上部電極（円筒形、材料は黄銅）と下部電極（テーブル型、材料はアルミニウム板）、圧電素子などで構成されている。図に示した高分解能PEA装置の上部電極は黄銅製のシールドブロック内にインピーダンスマッチング回路を組み込んでおり、放電を防ぐためにエポキシ樹脂を充填し、下部電極は接地している。薄い圧電素子を用いてプリアンプと最短距離で結んだ為に広帯域の交換が簡単で数10[μm]～1[m]の板状の試料の測定が可能である。

2.6 実験方法

測定装置の上部電極と下部電極との間に試料をはさみ、直流バイアス電圧(1,2,4,7kV)とパルス電圧(100V)を印加する。次に、電圧を5,30,60分間印加し、10秒間隔で弾性波形を観測し記録する。さらに、所定の時間の電圧印加後、直流バイアス電圧を短絡させて10秒間隔で弾性波形を5分間観測して記録する。

3. 実験結果と考察

図4は、PEA法による直流バイアス電圧を印加しない状態でパルス電圧自体の電荷密度を示したものである。図より200V, 400Vでは、パルス電圧による誘導電荷の発生があり、試料の上端、下端の部分にピークが確認され、パルス電圧による電荷の影響が認められた。これらの結果より電荷の影響が認められない100Vをパルス電圧として用いた。図5は、試料に電圧(2kV)を印加した時の空間電荷分布の三次元表示である。X軸が試料の厚さを示し、正負の電荷密度がZ軸方向に赤色から青色で示されている。Y軸は、印加中の時間軸を示し、360countsが1時間印加したことを示す。図5(a)の無添加PEは、正負の電荷密度が示され、それぞれのピークのX軸が試料の厚さ(100μm)である。図より試料内部にも正電荷が生成している事が確認される。図5(b)はトルマリン黒1phr添加PEであり、Anode, Cathode側の電荷密度がそれぞれ増加していることがわかった。図5(c)は、5phr添加の場合で、1phrよりもさらにそれぞれの電荷密度が増加している。これらのことより、トルマリン黒添加PEによる電圧印加中の電荷密度の増加は、トルマリン黒に含まれるFe, Mnのイオンによるものと考えられる。

図6はPEの空間電荷分布を示した図である。図6(a)は電圧を10分間印加中の空間電荷分布である。図6(b)は、短絡して5分後の空間電荷分布である。図より、試料の上部電極のAnode側、下部電極のCathode側にそれぞれ正および負の電荷が確認される。短絡した図6(b)より、Cathode側の試料内部に負の電荷があり、Anode側には正の電荷がわずかに確認される。図7は、PEに印加時間一定(10分間)、直流バイアス電圧を変化(1,4,7kV)させた場合の空間電荷分布図である。図7(a)より、印加電圧が低いと、試料内部の電荷は少ない。図7(b)の短絡後については、印加電圧の増加による影響が空間電荷密度の増加として現れたと考えられる。

図8は、トルマリン黒を1phr添加したPEに印加時間は一定(10分間)、直流バイアス電圧を(1,4,7kV)に変化させた時

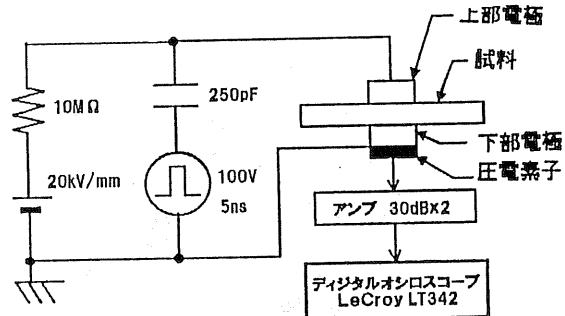


図3 パルス静電応力法の測定回路

Fig. 3 Measurement system of pulsed electro-acoustic method.

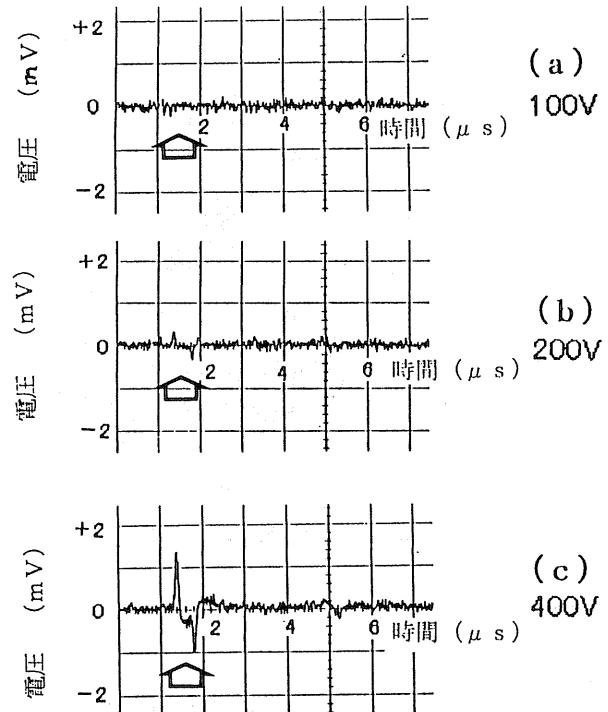


図4 パルス電圧変化による波形観測

Fig. 4 Waveform observation by pulse voltage change.

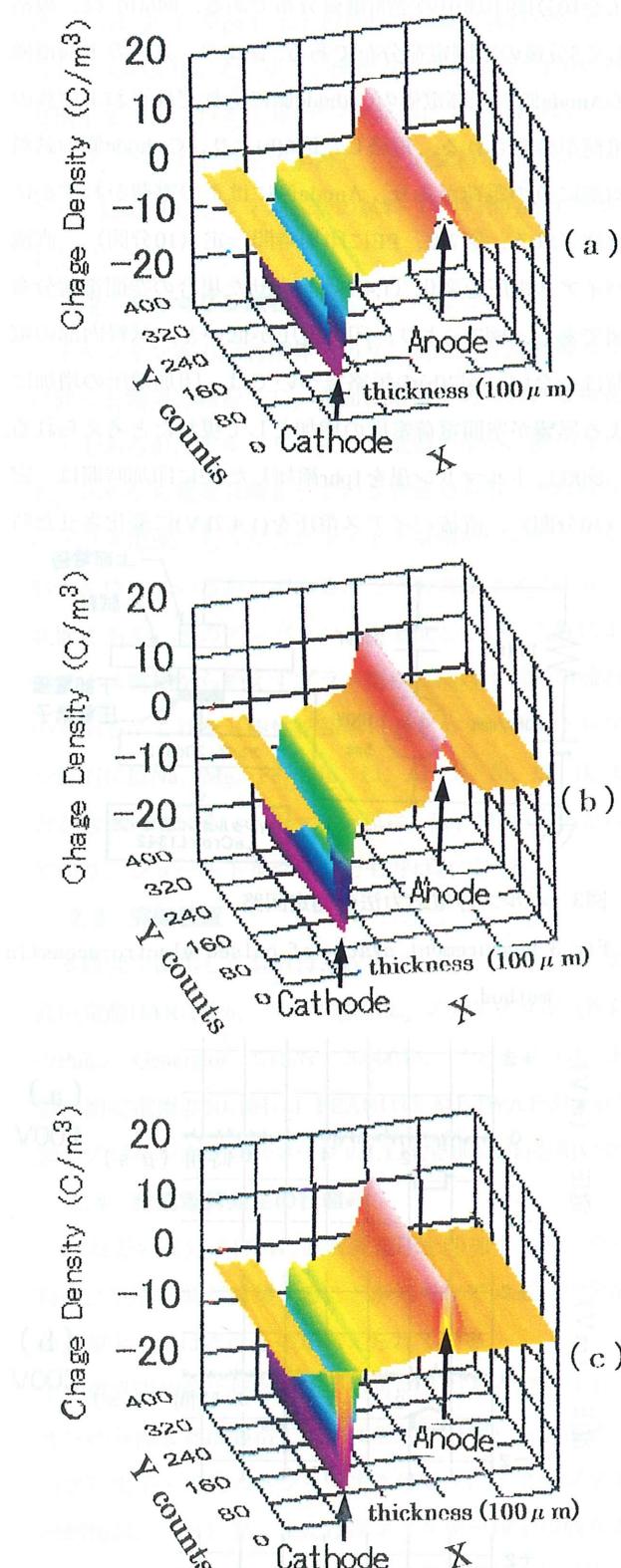


図5 各種PEの空間電荷分布 ((a)無添加, (b)1phr添加
(c)5phr添加)

Fig. 5 Space charge formation of varied PE
((a):nonaddition, (b):1phr added, (c):5phr added).

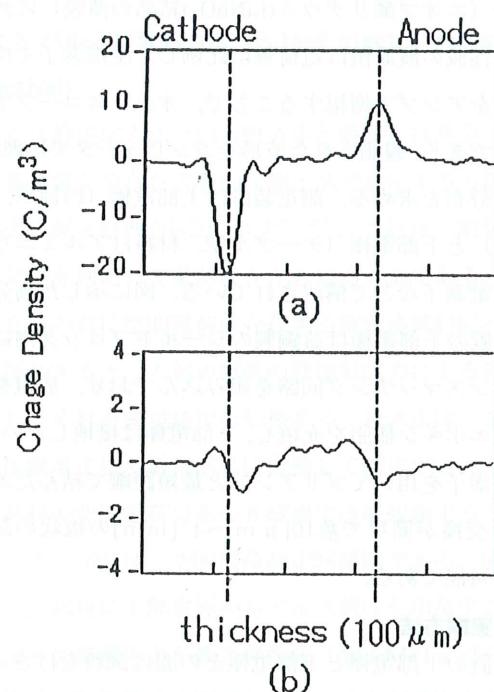


図6 PEの空間電荷分布

Fig. 6 Space charge distribution of PE.

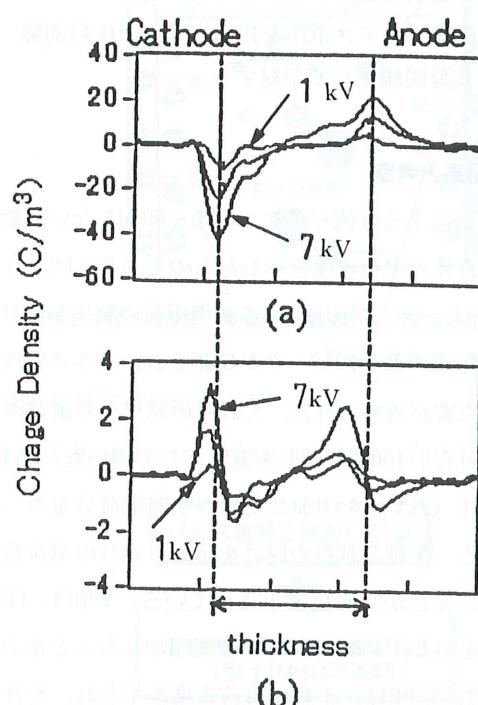


図7 PEの空間電荷分布(印加電圧変化)

Fig. 7 Space charge distribution of PE (bias voltage change).

の空間電荷分布図である。図8(a)より、印加中は無添加PEの空間電荷分布と比べて内部電荷の変化は小さくなり、図8(b)の短絡後の空間電荷分布はトルマリン黒を添加した試料のほうが大きくなっている。図9では、トルマリン黒5phr

添加PEに図8と同様に印加時間を一定、直流バイアス電圧を変化させた時の空間電荷分布図を示している。図9(a)の印加中では、トルマリン黒1phr添加よりも更に小さくなっている。これは、添加量が増加すると印加中の空間電荷が

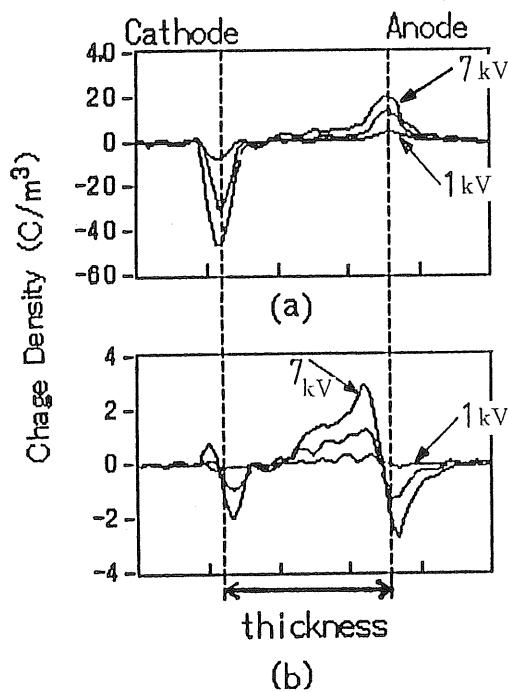


図8 トルマリン添加PEの空間電荷分布(1phr)

Fig. 8 Space charge distribution of tourmaline added PE (1phr)

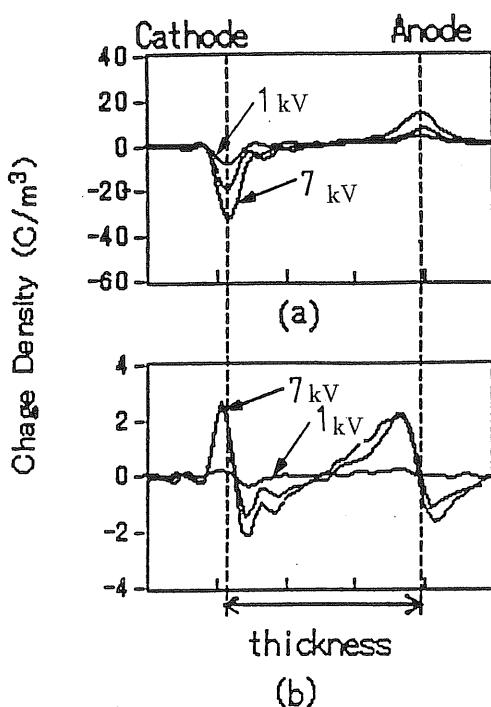


図9 トルマリン添加PEの空間電荷分布 (5phr)

Fig. 9 Space charge distribution of tourmaline added PE (5phr).

小さくなることを示している。図8(b)の短絡後のトルマリン黒1phr添加では主に正電荷の蓄積が観察されたのに対し、図9(b)の正負両電荷の蓄積が見られる。これらの結果から理由として、トルマリン黒1phr添加では、添加物が直流バイアス電圧印加時に電子を放出し、短絡後に結果として正電荷を帯びた状態になったためと考えられる。一方トルマリン黒5phr添加では、添加量が多いために添加物の持つ電子がキャリアとなり、正負両電荷が増加したと考えられる。

図10は、無添加PEに直流バイアス電圧を一定(2kV)、印加時間を変化させた時の空間電荷分布である。それぞれ図10(a)は印加中、図10(b)は短絡後である。図10(a)より、印加中は時間が増加しても空間電荷分布にほとんど変化はない。図10(b)より、短絡後については時間の変化に伴い試料内部に空間電荷が増加することがわかった。

図11は、トルマリン黒1phr添加PEに直流バイアス電圧を一定(2kV)、印加時間(5,30,60min)を変化させた場合の空間電荷分布図である。無添加PEの空間電荷分布に比べ、図11(a)の印加中から微量ながら内部の電荷に印加電圧の影響が観察された。図11(b)の短絡後の空間電荷分布では、印加時間の増加に伴い試料内部に電荷が蓄積されることがわかる。そのため、試料表面の電荷のピーク値は小さくなる。

図12は、トルマリン黒5phr添加PEに直流バイアス電圧を

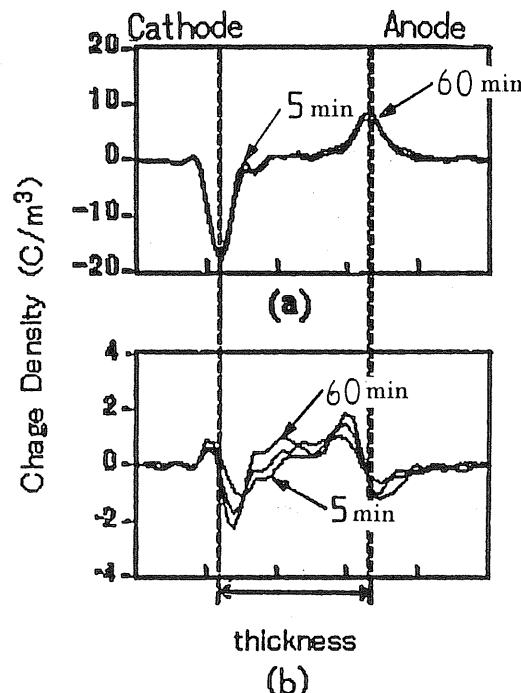


図10 PEの空間電荷分布（印加時間変化）

Fig. 10 Space charge distribution of PE (voltage application time change).

一定(2kV), 印加時間(5,30,60min)を変化させた時の空間電荷分布である。トルマリン黒1phr添加PEに比べ、短絡時の正負の電荷が5phrにおいて増加しており、この増加はトルマリンの影響と考えられる。さらに試料内部の空間電荷に影響を与えていていることがわかる。これは、PEという絶縁

体の中に電荷を蓄える性質のある物質が添加されたためと推測される。図12(b)の短絡後の図では、トルマリン黒1phr添加の試料よりも、正負両電荷を蓄積していることがわかる。これにより、添加量を変化させることで、蓄積する内部電荷の分布を操作することができると考えられる。

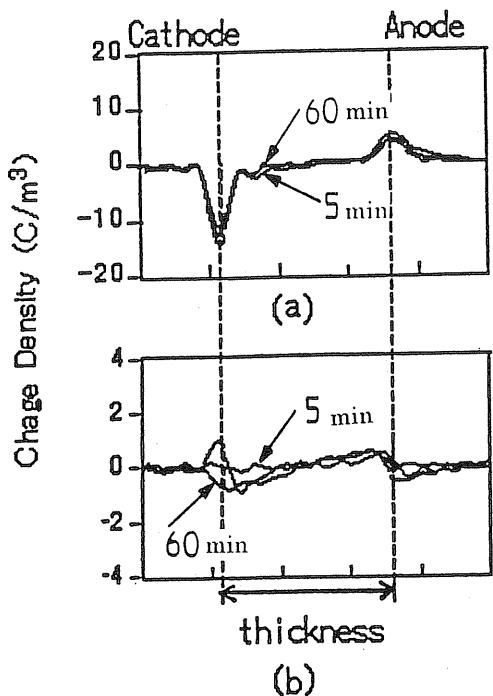


図11 トルマリン添加PEの空間電荷分布(1phr)

Fig. 11 Space charge distribution of tourmaline added PE.

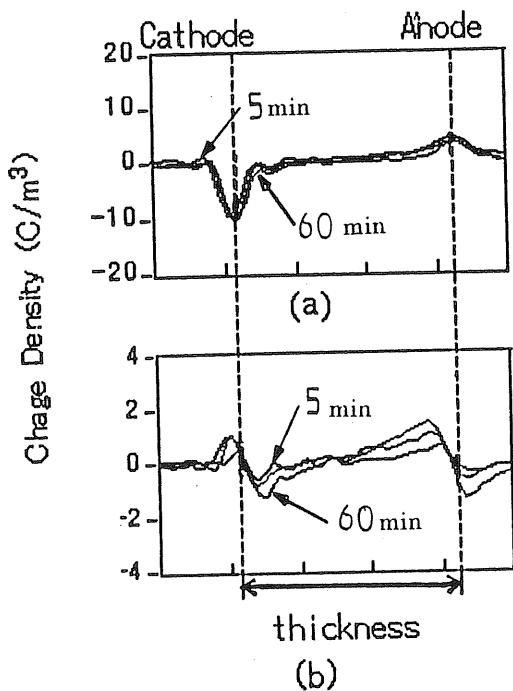


図12 トルマリン添加PEの空間電荷分布(5phr)

Fig. 12 Space charge distribution of the tourmarine added PE(5, 60min).

4. まとめ

絶縁体であるPEに、トルマリン黒を5phr添加することにより、電圧印加中のAnode, Cathodeの電荷密度が小さくなり、空間電荷分布に様々な影響を与えることがわかった。印加電圧の増加により無添加、トルマリン黒添加PEの電荷密度が増大し、短絡後の1phr添加PEでは、印加電圧の増加によりAnode側の正電荷が無添加よりも増加している。印加電圧2kVの無添加PEでは、Anode,Cathodeの電荷密度の印加時間による変化は少ない。短絡後の電荷密度がトルマリン黒添加により減少することがわかった。これらの測定結果よりトルマリンのような電気的特性を持つ素材を添加することで、PEを絶縁材料以外の電気・電子材料として活用できる可能性を示唆した。今後の課題として、各種の無機粉体添加試料による空間電荷測定により、マイナスイオンや静電気との関係などを詳細に調べる予定である。最後に本研究を行うにあたり、協力頂いた北川正義、飯島連嘉、土田健吾氏に深謝します。

参考文献

- 1) 鈴置保雄, 關井康雄: 平11電気学会 S.-9-1(1999)
- 2) 福永 香, 前野 恭: 静電気学会誌, 21 (1997)77
- 3) 福山達也, 關井康雄, 前野 恭: 電気学会論文誌A, 121 (2001)580
- 4) 星村義一, 山本 滋: 高分子論文集, 49 (1992)289
- 5) 平井直志, 南 亮太郎, 大木義路, 岡下 稔, 前野 恭: 電気学会論文誌A, 122 (2002)308
- 6) 新村健太, 水谷照吉, 兼子一重, 張 潮, 森 竜雄, 石岡 貢: 電気学会論文誌A, 122 (2002) 322
- 7) 福永 香, 前野 恭: 電気学会論文誌A, 115 (1995) 1203
- 8) 福永 香, 前野 恭: 静電気学会誌, 19 (1995)383