

論 文

XLPE の水トリー発生に対する界面活性剤の効果

金光康訓*, 高鳥和之*, 関井康雄*,¹, 後藤忠夫**

(2003年9月11日受付; 2004年3月23日受理)

Effects of Surfactant on Water Tree Generation in XLPE

Yasunori KANEMITSU, *,¹ Kazuyuki TAKATORI, * Yasuo SEKII * and Tadao GOTO **

(Received September 11, 2003; Accepted March 23, 2004)

In order to study the effect of surfactant on water tree generation, experiments were conducted using XLPE specimens containing various kinds of nonionic surfactants. The experiments were carried out applying voltage stress of 3 kV/mm at ambient temperature, using copper sulfate and sodium chloride solutions. The experimental results demonstrate that XLPE specimens containing lipophilic surfactants show a significant decrease of bow tie tree generation. Some kinds of glyceride showed a suppressive effect of vented tree generation. On the basis of the results of the experiments, the mechanism of water tree suppression by surfactant was examined. The nonionic surfactant in XLPE insulation was presumed to form micelles and solubilize excess moisture in hydrophobic polymeric material, resulting in the suppression of water tree generation.

1. まえがき

水トリーは電気トリーとともに高電界下で絶縁材料に生じる劣化現象であり、電気機器の寿命を左右する劣化の一つである。このため、長年にわたり各所で研究が行われ、今日までに多くのデータが蓄積されている^{1,2)}。また、ケーブルを対象とした水トリー劣化防止の研究が各所において行なわれ、劣化防止の様々な対策がなされるようになっている。さらに、近年では水トリーが原因の絶縁破壊事故を未然に防止するため、劣化診断の研究が各所において行なわれている。一方、水トリー劣化の問題を根本的に解決するためには、劣化メカニズムの解明とそれに基づく材料の開発が不可欠と考えられ、これまでにも水トリー抑止材料開発の試みが各所で行なわれ、いくつかの成果が報告されている³⁻⁵⁾。筆者らも近年この問題に取り組み、XLPE(架橋ポリエチレン)に親油性界面活性剤を添加することにより水トリーの発生を抑止できることを見出し、その抑止機構に関する考察と併せて報告した⁶⁾。その研究に引き続き、今回、どのような種類、分子構造の界面活性剤が水

トリー抑止に有効であるかを調べるために、これまでの研究で有効性が確認されている界面活性剤を含む8種類の非イオン性界面活性剤を用い、界面活性剤の水トリー発生に与える影響を調べる実験を行なったので、その結果について報告する。

2. 界面活性剤の水トリーに及ぼす効果を調べる実験

2.1 実験に用いた界面活性剤

界面活性剤の効果を調べる実験では表1に示した8種類の界面活性剤を取上げ、これらを添加したXLPE試料の水トリー発生状況を調べた。非イオン性界面活性剤は分子構造中の親水基がエーテル結合(-O-)を含むポリオキシエチレン基で構成される「ポリエチレングリコール型」の分子と、多価アルコール中の複数の水酸基(-OH)を親水基とする「多価アルコール型」の分子に大別される⁷⁾。表1に示した界面活性剤のうち、A, Bは高級脂肪族アミンおよびその誘導体のエチレンオキサイド付加物、C, Dは脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、EとFはポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物であり、GとHはグリセリンエステルである。これらのうちA~Fはポリエチレングリコール型界面活性剤、G, Hは多価アルコール型界面活性剤である。A~DとE, Fは分子構造上の違いが大きく、また、E, FはA~Dと比べて分子量が格段に大きいことを考慮し、前者をポリエチレングリコールI型、後者をポリエチレングリコールII型と区別して扱うこととした。なお、表1中のHLB(Hydrophile-Lipophile Balance)値は界面活性剤の親水性(及び親油性)の度合いを表す値であり、この数値が大きいほど親水性の度合いが大きいことを表す。

キーワード: 水トリー, VT, BTT, XLPE, 界面活性剤

* 千葉工業大学工学部電気電子情報工学科 (275-0016
千葉県習志野市津田沼 2-17-1)

Department of Electrical, Electronic and Computer Engineering, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1, Tsudanuma, Narashino, Chiba, 275-0016, Japan)

** 東邦化学工業株式会社千葉研究所 (299-0266 千葉県
袖ヶ浦市北袖 10)

Chiuba Research Laboratory, Toho Chemical Industry Co., Ltd., 10 Kitasode, Sodegaura, Chiba, 299-0266, Japan)

¹ sekii@pf.it-chiba.ac.jp

表1 実験に用いた非イオン性界面活性剤
Table1 Nonionic surfactants used in the experiments.

分類	記号	界面活性剤	構造式	HLB 値
ポリエチレングリコール型	A	ステアリルジエタノールアミン	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ R : C ₁₈ H ₃₇	6.5
	B	ステアリルジエタノールアミンモノステアレート	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ R : C ₁₈ H ₃₇ R' : C ₁₇ H ₃₅	3.5
	C	ステアロイルジエタノールアミド	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ & \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ R : C ₁₇ H ₃₅	5.1
	D	ラウロイルジエタノールアミド	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ & \\ \text{R}'-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ R : C ₁₁ H ₂₃	6.3
ポリグリコール型	E	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールA	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n (CH ₂ -CHO) _m (CH ₂ CH ₂ O) _n H	6.3
	F	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールB	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n -(CH ₂ -CHO) _m -(CH ₂ CH ₂ O) _n H	10.1
多価アルコール型	G	ジグリセリンエステル	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOR} & \text{CH}_2\text{OH} \\ & \\ \text{CHOH} & \text{CHOH} \\ & \\ \text{CH}_2 & -\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$	6.5
	H	ポリグリセリンエステル	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR} \\ & & \\ \text{CHOH} & \text{OH} & \text{CHOH} \\ & & \\ \text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2 & & \text{CH}_2\text{O} \end{array}$	不明

2.2 試料および実験方法

水トリー実験に用いた試料は LDPE (低密度ポリエチレン) ペレットに表 1 に示した各種の界面活性剤 0.2%と架橋剤 DCP (Dicumyle Peroxide)2%を練り込み、これを 120°C で予備成形 (圧力 200 kg/cm²) した後、180°C, 400 kg/cm² で 20 分間加熱・加圧し架橋させた。表 2 に供試料の内訳を示す。作成した試料(厚さ 2 mm)は 80°C で 270 時間真空乾燥して、架橋剤分解残渣を除去した後に実験に用いた。40 mm × 40 mm にカットした供試料の両面を 100 番のサンドペーパーを用いて粗面化した後、図 1 に示す課電装置に装着し実験を行った。実験は 0.5 N の CuSO₄ 水溶液と NaCl 水溶液を試験溶液とし、室温下で電圧 6 kV を 500 時間印加した後、課電終了後の供試料をミクロトームで厚さ 0.3mm にスライスし、メチレンブルーで染色後倍率 50 の光学顕微鏡で観察し、長さ 10 μm 以上の BTT (Bow-tie

表2 水トリー実験試料
Table2 Sample used in the water tree experiment.

No	界面活性剤	添加量 (%)	備考
1	添加せず	—	無添加試料
2	A	0.2	脂肪族ジエタノールアミン (及びその誘導体) 添加試料
3	B		脂肪酸ジエタノールアミド添加試料
4	C		ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール添加試料
5	D		
6	E	0.2	グリセリンエステル添加試料
7	F		
8	G		
9	H		

Tree ; 絶縁体中のボイド・異物を発生起点とする水トリー) と VT (Vented Tree ; 絶縁体表面に存在するボイド・異物、突起を発生起点とする水トリー) の個数を数え、BTT の体積密度と VT の面積密度を算出した。

3. 実験結果

3.1 界面活性剤のBTT発生に及ぼす効果

CuSO_4 および NaCl 溶液中で試験した各供試料中に発生したBTTの体積密度を図2に示す。 CuSO_4 溶液、 NaCl 溶液の何れの場合でも界面活性剤を添加した試料(A~H)は無添加試料に比べてBTTの体積密度が小さく、界面活性剤がBTTの発生を抑止していることが分かる。図3は図2を基に無添加XLPE中のBTT発生量を1.0として、界面活性剤を添加した試料中のBTT発生量を相対値で示したものである。この図から、BTT発生量が無添加試料に比べて1/2以下に減少している界面活性剤は、 CuSO_4 溶液中ではA, C, NaCl 溶液中ではA, B, Dであることが分かる。これより、界面活性剤Aを添加した試料は CuSO_4 溶液、 NaCl 溶液のいずれにおいてもBTT発生量が半減していることが確かめられる。

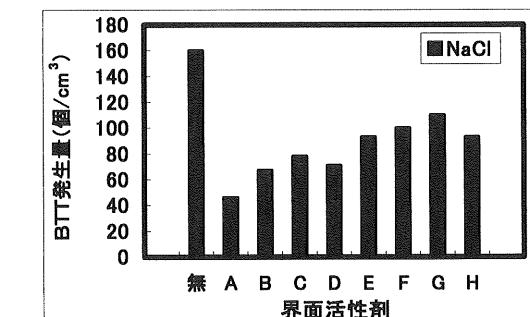
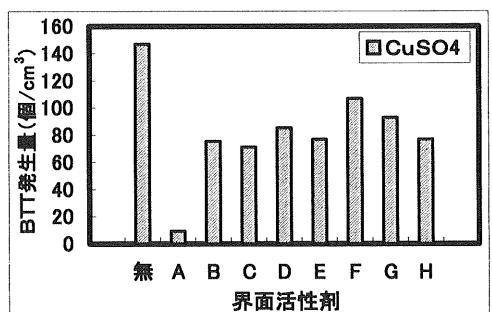


図2 試料中に発生したBTTの体積密度
Fig.2 The volume density of BTT in XLPE samples.

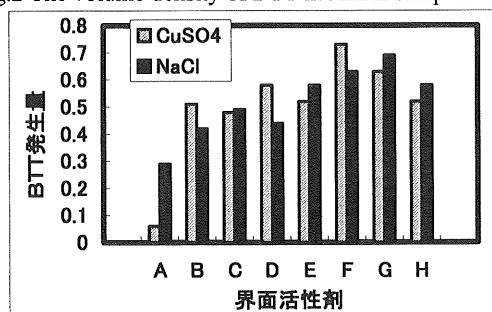


図3 界面活性剤のBTT発生抑制効果
Fig.3 Relationship between volume density of BTT in XLPE containing surfactants to the density of BTT in nonadded XLPE.

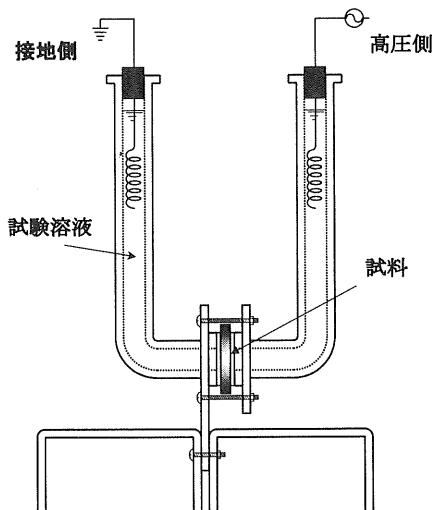


図1 実験用課電装置
Fig.1 Experimental set up.

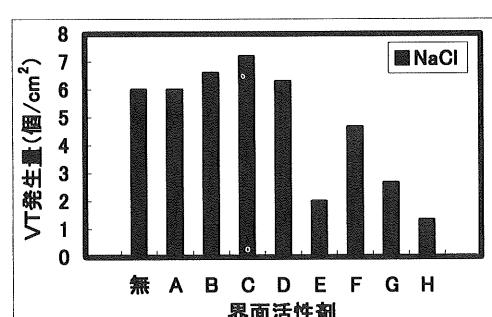
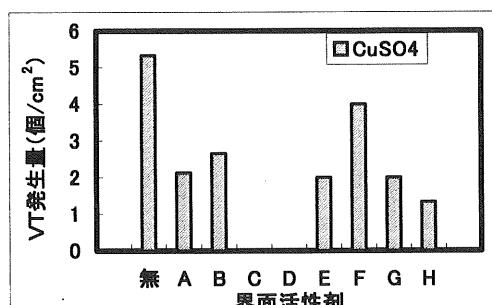


図4 試料中に発生したVTの面積密度
Fig.4 The surface density of VT in XLPE samples.

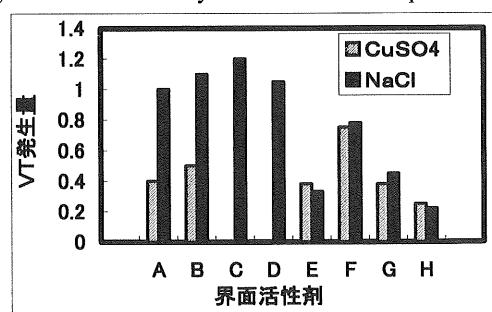


図5 界面活性剤のVT発生抑制効果
Fig.5 Relationship between surface density of VT in XLPE containing surfactants to the density of VT in non added XLPE.

3.2 界面活性剤の VT 発生に及ぼす効果

図4に各供試料中に発生した VT の面積密度を示す。図3に倣って、図4中の無添加 XLPE の VT 発生量（面積密度）を1.0としたときの各試料の VT 発生量を求め、これをグラフ化したものが図5である。図3に示した BTT の場合と異なり、VT 発生量（面積密度）は CuSO₄ 溶液中と NaCl 溶液中で大きく異なっている。CuSO₄ 溶液中では、全ての界面活性剤が VT 発生量を減少させており、界面活性剤 A, C, D, E, G, H を添加した試料は、何れも VT 発生量が無添加試料の1/2以下に減少している。これに対し、NaCl 溶液中で無添加試料よりも VT 発生量が減少したのは E, F, G, H 添加試料であり、A, B, C, D を添加した試料は VT 発生量が無添加試料と同等か増加した。前述のように CuSO₄ 溶液中では A, B, C, D 添加試料の VT 発生量は無添加試料に比べて減少しているので、NaCl 溶液での試験では CuSO₄ 溶液での試験と全く逆の効果が現れることを確認した。VT の発生を抑止する効果を示した E, F, G, H 添加試料は NaCl 溶液中においても CuSO₄ 溶液中とほぼ同程度に VT 発生量が減少し、E, G, H 添加試料では VT 発生量が無添加試料の1/2以下に減少することを確認した。因みに、表1に示したように E は親油性の大きな (HLB 値 : 6.3) ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールであり、G と H はいずれも脂肪酸のグリセリンエステルである。

4. 考察・検討

4.1 界面活性剤のボータイトリー抑止効果

3.1 に述べたように、本実験で取上げた界面活性剤はいずれも BTT 発生を抑止する効果を示した。その理由について考察する。界面活性剤は、図6に示すように、分子構造中に親水基と親油基（疎水基）の両者を有する化合物であり、疎水性の物質と親水性の物質の界面の状態を変える物質である。

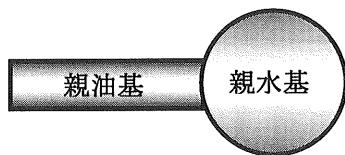


図6 界面活性剤のモデル図

Fig.6 A model of surfactant molecule.

このような性質をもつ界面活性剤を疎水性高分子に添加した場合、高分子内部で安定して存在するため、界面活性剤はアモルファス領域内で図7に示すように、ミセルを形成し、親水基を内側にし、親油基でその周りを囲むような形で存在すると考えられている⁷⁾。すでに報告したように⁶⁾、筆者らは界面活性剤がこのようなミセルを形成する

ことにより、電界の作用によって疎水性高分子内に浸透した水分を可溶化する作用が働いて、ミクロボイド等での水の凝集を防ぎ、水トリーの発生を抑止すると考察している⁶⁾。今回の実験でも XLPE 中に添加した界面活性剤は、このような機構によって BTT の発生を抑止したものと推察される。

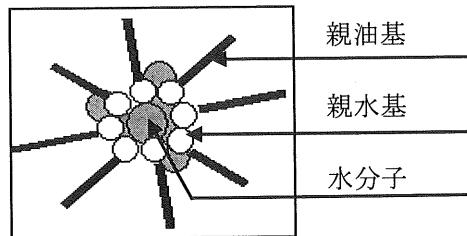


図7 高分子絶縁材料中に形成されたミセル

Fig.7 Micell structure of surfactants in polymeric material.

4.2 界面活性剤の VT 発生に及ぼす効果

4.2.1 BTT と VT の違い

3.2 で述べたように、界面活性剤の VT に対する効果は BTT に対する効果と大きく異なっている。全ての界面活性剤が CuSO₄ 溶液中では VT 発生に対し抑止効果を示したが、NaCl 溶液中で抑止効果を示した界面活性剤は E, F, G, H の4種であり、A, B, C, D の4種の界面活性剤は添加することによって VT の発生を抑止する効果を示さず、却つて発生を促進する効果を示した。界面活性剤 A, B, C, D の VT 発生に対する効果が試験溶液によってこのように大きく異なる結果を示したことは試験溶液中のイオンが VT 発生に大きな影響を及ぼしていることを示唆している。

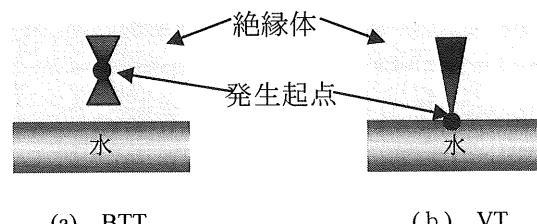


図8 BTT, VT の構造

Fig.8 Illustrations of BTT and VT.

図8に示すように、BTT は絶縁体内部に存在するボイドや異物などの欠陥部が発生起点となって絶縁体内部にもともと存在している水分や外部から絶縁体を透過して欠陥部に到達した水分が原因となって発生する水トリーであるのに対し、VT は絶縁体表面と絶縁体外部に存在する水の境界面に異物、ボイド、突起などが存在する場合これらの欠陥を起点にして生じる水トリーである。このため、

VT 発生には絶縁体に接する水中に存在するイオンが影響を及ぼすことが容易に想像される。このイオンの影響について次項で考察する。

4.2.2 VT 発生に及ぼす金属イオンの影響

水トリーの発生が水中に存在する金属イオン（カチオン）により大きく影響されることを予てより指摘されていて、筆者らも実験によってこのことを確認している⁸⁾。図 9 は 6 種類の金属塩 ($ZnCl_2$, $CuCl_2$, $MgCl_2$, $LiCl$, $NaCl$, KCl) を含む溶液（何れも規定度 1.0N）を使用して、架橋ポリエチレンの水トリー実験を行ったときの VT 発生量の評価結果を示したものである。この実験は両面をサンドペーパーで粗面化した無添加架橋ポリエチレンを供試料とし、6kV を 500 時間印加して行なった。図に示したように、試験溶液によって VT 発生量が異なることが確認できる。一般に水溶液中ではイオンは水和した状態で移動すると考えられているが、その水和イオンの大きさの目安と考えられているのがストークス半径である⁹⁾。

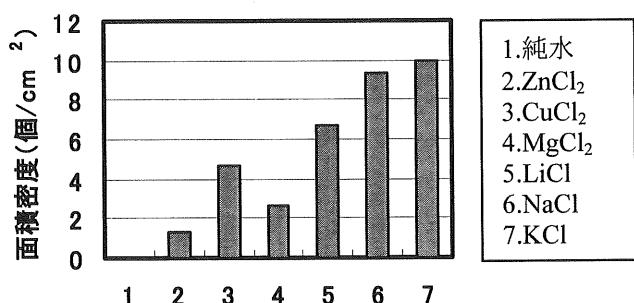


図 9 異なる試験溶液中で生じた VT

Fig.9 The surface density of vented tree in XLPE tested with various kinds of test solution.

表 3 主な金属イオンのイオン半径とストークス半径⁹⁾

Table 3 Ion radius and Stokes radius of cations

カチオン	イオン半径 (Å)	ストークス半径(Å)
Li^+	0.90	2.4
Na^+	1.16	1.8
K^+	1.52	1.3
Zn^{++}	0.88	3.4
Mg^{++}	0.86	3.5
Cu^{++}	0.87	3.1*

* Cu^{++} イオンのストークス半径の値は「AINSHUTAIN・ストークスの式（下記）」で評価した値。【AINSHUTAIN・ストークスの式; $\lambda = (|z| F^2) / (6\pi N \eta r_s)$, λ ; イオンのモル伝導率, z ; イオンの価数, F ; ファラデー定数, N ; アボガドロ数, η ; 水の粘性率, r_s ; ストークス半径】

表 3 は 1 値および 2 値の代表的な金属イオンのイオン半径とストークス半径の値を示したものである⁹⁾。表中のストークス半径の数値で明らかのように、水溶液中では Na^+ は Cu^{++} に比べてはるかに小さな水和イオン半径を有し、 Cu^{++} イオンに比べて水中での移動が容易と予想される。このため Na^+ イオンは絶縁物との界面近傍において Cu^{++} イオンよりも絶縁体内に容易に浸透し、試験溶液と絶縁物の界面に生じる VT の発生を促進させる効果をもたらしていると推察される。このような理由によって Cu^{++} イオンが存在する $CuSO_4$ 溶液中と、 Na^+ イオンが存在する $NaCl$ 溶液中の VT 発生量に大きな差が生じたと推察される。

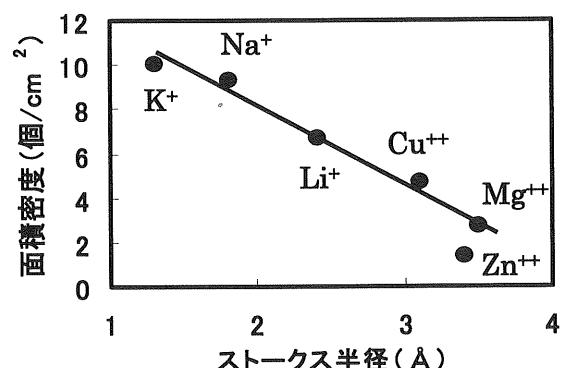


図 10 ストークス半径と VT 発生量の関係

Fig.10 Relationship between the amount of vented tree and Stokes radius.

図 9 および表 3 に示したデータを基に、試験溶液中のカチオンのストークス半径と VT 発生量（面積密度）の関係を示したグラフが図 10 である。この図からストークス半径が小さい金属イオンを含む水溶液中では VT 発生量が大きいことが確認でき、カチオンの移動の容易さが VT 発生に深く関わっていることを示唆している。4.2.1 に述べたように、VT の場合には発生起点が水と接する絶縁体表面にあるため、絶縁体周囲に存在する試験水の影響が大きいためと考察される。

4.2.3 界面活性剤の種類と VT 発生

3.2 で述べたように、 $CuSO_4$ 溶液中では全ての界面活性剤が VT 抑止効果を示したが、 $NaCl$ 溶液中で抑止効果を示した界面活性剤は E, F, G, H の 4 種類であり、A, B, C, D の 4 種類の界面活性剤は添加することによって却って発生を促進する効果を示した。このように、 $NaCl$ 溶液中ににおいて界面活性剤により VT 発生に対する効果が異なる結果を示したことは試験液中のイオンと併せて界面活性剤の種類や分子構造が VT 発生に大きな影響を及ぼしていることを示唆している。

界面活性剤を添加した架橋ポリエチレンにおいて、界面

活性剤が架橋ポリエチレンの表面近くに存在する場合、その界面活性剤が水との親和性が大きい分子構造要素を含んでいる場合には絶縁体内への水の浸透を促進する効果をもたらすことが考えられる。今回の実験で取り上げた界面活性剤 A は脂肪族アミンのエチレンオキサイド付加物、B は脂肪族アミン誘導体のエチレンオキサイド付加物、C と D は脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物であり、分子構造中には、電気陰性度の大きな N 原子を含む化学構造 $-N(C_2H_4OH)_2$, $-N(C_2H_4OH)C_2H_4O-$, $-CON(C_2H_4OH)_2$ を含んでいる。これらの化学構造中の N は水分子(H_2O)の H と水素結合し、水に対する親和性を有することが知られている¹⁰⁻¹³⁾。このような化学構造をもつ界面活性剤を含む絶縁体中が、 Na^+ イオンのように移動し易いイオンを含む水に接して存在している場合には、外部の水が絶縁体内に浸透するのを促し、VT 発生を助長する可能性が大きいと推察される。 $NaCl$ 溶液中において界面活性剤 A, B, C, D, を添加した試料の VT 発生が増した理由のひとつとして、このような界面活性剤の分子構造の影響が考えられる。

A, B, C, D と対照的に E, F, G, H は $NaCl$ 溶液、ならびに $CuSO_4$ 溶液中の何れにおいても VT の発生を抑止する効果を示した。このうちの E, F は他の界面活性剤に比べて格段に大きい分子量を有する鎖長の大きなエチレンオキサイド型界面活性剤であるため、XLPE 内での分子移動が起りにくく、VT 発生を促す外部水の浸透を助長する効果が小さいために、VT 発生を抑制する効果が現れたと推察される。また、グリセリンエステルである G, H は W/O 型のエマルジョンを形成しやすい界面活性剤であり、これが絶縁体の表面近傍に存在している場合、電界の作用で縁体中に浸透する水分を可溶化する効果が大きく、ミクロボイド内における水分凝縮を抑制する作用が働き、VT 発生を抑制したと推察される。

以上、実験結果に現れた、各界面活性剤の VT に対する効果について定性的に考察したが、ここに述べた内容はあくまでも筆者らの推論である。これらの推論の妥当性を検証するには今後さらに新たな研究が必要と考えている。

5. 結言

$CuSO_4$ 溶液と $NaCl$ 溶液中で架橋ポリエチレン絶縁体に添加した 8 種類の非イオン性界面活性剤の水トリー発生に及ぼす効果を調べる実験を行い、得られた結果について考察した。主な結果を要約すれば次の通りである。

1) XLPE に添加した 8 種類の界面活性剤は何れも BTT (ポータイトリー) の発生を抑止する効果を示した。これは、すでに筆者らが報告したように⁶⁾、架橋ポリエチレンのような疎水性高分子中で界面活性剤がミセルを形成し、過剰な水分を可溶化するためと考察した。

2) XLPE に添加した界面活性剤の VT 発生に対する効果は界面活性剤によって大きく異なり、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンとグリセリンエステルは $CuSO_4$ 溶液中、 $NaCl$ 溶液中のいずれにおいても VT 発生を抑止するが、高級脂肪酸ジエタノールアミン(ならびにその誘導体)と脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物は $CuSO_4$ 溶液中では VT 発生を抑止する効果を示すが $NaCl$ 溶液中では VT の発生をかえって促進することが確認された。

3) 界面活性剤の種類によって VT 発生に対する効果が異なるのは、水中に存在しているイオンの性質や界面活性剤の水に対する親和性や可溶化の度合いが VT 発生に大きな影響を及ぼしており、分子構造要素にアミンやアミドを含む界面活性剤を添加した XLPE において VT 発生が促進されるのは水中での移動の容易な水和イオン Na^+ の存在下で XLPE 中に水の浸透が促進されるためと考察した。

参考文献

- 1) A. Dissado and J. C. Fothergill: *Electric Degradation and Breakdown in Polymers*, Part 2 Tree Degradation in Polymers, Peter Peregrinus Ltd. (1992)
- 2) Bartnikas/ Eichorn: *Engineering Dielectric*, Chapt.4 Treeing in Solid Organic Dielectrics, ASTM (1983)
- 3) K. Watanabe, H. Yagyu, Y. Sekii and M. Marumo: IEEE Trans. Power Delivery, 1(1) (1886) 27
- 4) H.-J. Henkel, N. Muller, J. Nordmann, W. Rogler and W. Rose: IEEE Trans. EI, EI-22(2) (1987) 157
- 5) L. Castellani, F. Peruzzotti, A. Zaopo, P.L. Cinquemani, S. Foulger, J.C. Fillipini and V. Lachevere: *1997 Annual Report of CEIDP*, p.312 (1997)
- 6) 百瀬典房, 高鳥和之, 島田裕司, 関井康雄, 後藤忠夫: 電学論文誌 A, 120A (2000) 231
- 7) 藤本武彦:「全訂版 新界面活性剤入門」, 三洋化成 (1981)
- 8) 高鳥和之, 寄川義久, 長谷川友紀, 関井康雄: 2000 年電気学会基礎・材料共通部門大会講演論文集, p.63 (2000)
- 9) 大瀧仁志:「溶液の化学」, 大日本図書(1987)
- 10) 小林啓二:「有機化学」, 裳華房(1987)
- 11) 亀岡 弘, 園田 昇編:「有機化学下」, 産業図書(1983)
- 12) 杉森 彰:「有機化学概説」, サイエンス社(1978)
- 13) 塩田三千夫:「官能基の化学」, 裳華房(1970)