

無機粉体添加によるポリエチレンの耐酸化性改質効果

星村 義一^{*,1}

(2014年4月15日受付; 2014年9月12日受理)

Modification of Corrosion Resistance of Polyethylene
by Addition of Inorganic PowderYoshikazu HOSHIMURA^{*,1}

(Received April 15, 2014; Accepted September 12, 2014)

The spatial charge of polyethylene (PE) to which an inorganic powder (scallop firing calcium (SFC) or tourmaline black) was added was measured. When a voltage was applied to PE doped with SFC and heat treated at 100°C for 200 hours, both the anode and cathode peaks were diminished. In particular, the cathode peak decreased by 31% upon SFC doping as compared to pure PE. In addition, the carbonyl group absorbance in the infrared (IR) absorption spectrum decreases by 26% for doped and similarly heat-treated PE as compared to PE without additives. IR measurements to observe the oxidative degradation of heat treated PE with and without inorganic powder added revealed that the carbonyl groups absorbance in inorganic powder-added PE is small for up to 200 hours of heat treatment. Thus, addition of inorganic powder modifies the molecular chains of PE and acts to inhibit oxidation.

1. はじめに

電気絶縁性が高く、誘電性が小さい低密度ポリエチレン樹脂 (以後 LDPE と略記) は通信、電力ケーブルなどに幅広く利用されている^{1, 2)}。近年、電気ケーブル、電気機器などの高圧化、小型化により、絶縁物に加わる電界が強くなり、絶縁物の酸化劣化抑制や材料中の電荷分布の研究が重要である。高分子絶縁材料中に生じる空間電荷は、材料の高電界電気伝導や絶縁破壊、劣化に影響を及ぼす重要な要因である³⁾。本研究では、LDPE に 2 種類の無機粉体を添加したフィルムを作製し、パルス静電応力法によりフィルムの空間電荷分布および赤外吸収スペクトルを測定する。さらに無機粉体添加による PE の空間電荷分布、赤外吸収スペクトルへのカルボニル基に及ぼす影響を調べる⁴⁻⁶⁾。トルマリン、ホタテ貝焼成カルシウムを PE に添加することによりカルボニル基の減少が認められ、酸化抑制効果が明らかになったので報告する。

2. 無機粉体および空間電荷

2.1 ホタテ貝焼成カルシウム

ホタテ貝は産業廃棄物として処理されている。この貝

殻を焼成した試料をホタテ貝焼成カルシウム (Scallop Firing Calcium: SFC) とする。この粉体は貝殻を粉砕してフルイを利用した粒径 45 [μm] の微粉体である。

2.2 トルマリン鉱石

トルマリン鉱石には Mg, Fe, Li, Al, B, Si, O, H, F などが含まれている。本研究で使用したトルマリン黒は、Fe が主体となり、ショールトルマリンとも呼ばれている。

このトルマリンの粒径は 45 [μm] の微粉体である。

2.3 空間電荷

空間電荷とは、電子やイオンの移動により電荷が蓄積する状態のことをいう。良好な固体絶縁体中では電荷が移動しにくく、一度電荷の過不足が形成されると空間電荷として存続することが多い。この空間電荷が電界を変歪し、固体絶縁体の破壊や電気伝導に大きな影響を与えていることが以前から指摘されている⁷⁾。

3. 試料作製および実験方法

3.1 試料作製

PE フィルム作製の材料は、日本ポリエチレン(株)製 LDPE ペレット (密度: 0.915 [g/cm³], MI45) である。これに SFC, トルマリン微粉体を 0.5 [part per hundred resin: phr] 添加した PE と無添加 PE のフィルムを作製する。このペレットを 180 [°C] の恒温槽にて、2 時間の熔融中に 30 分おきに 3 回テフロン棒にて十分に攪拌した後、常温になるまで炉冷する。炉冷後、適当な大きさに切断し、加熱ロールで厚さ 100 [μm] のフィルム状にし、50 × 50 × 2 [mm] に切断する。実験の前処理とし

キーワード: 空間電荷分布, ポリエチレン樹脂, 耐酸化, 無機粉体, 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

てベンゼンとエタノールで洗浄し、指紋などの脂肪酸と微量有機酸を除去する。

3.2 空間電荷測定

空間電荷測定には、ファイブラボ(株)製の測定装置にてパルス静電応力 (PEA) 法を用いる。PEA 法は誘電体、絶縁材料内部の空間電荷を音響的な測定により、試料を非破壊で測定することができる。図1に空間電荷測定回路を示す。測定は、常温にて直流バイアス電圧2 [kV] とパルス電圧100 [V] を10分間印加し、その時試料から発生する弾性波を記録する。その後、直流バイアス電圧を短絡し、5分間の弾性波を記録する。これらの記録した弾性波から空間電荷分布を測定する⁸⁻¹²⁾。

3.3 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルの測定には、日本分光(株)製フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR 610) を使い、PE フィルムのカルボニル基 ($1720\text{ [cm}^{-1}]$) をベースライン法) で求める。PE フィルムのカルボニル基は酸化劣化によ

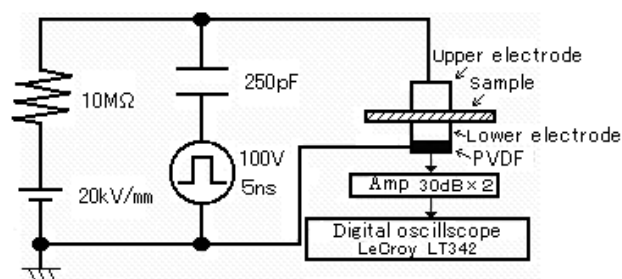


図1 空間電荷測定回路
Fig.1 Circuit to measure spatial charge.

て生成され、これを測定して吸光度を比較することにより酸化劣化の大きさを知ることができる。そのため加熱などによる酸化を調べる手段として赤外吸収スペクトルの測定は広く用いられている。各種微粉体を添加したPEと無添加PE フィルムの赤外吸収スペクトルを測定する。

4. 実験結果および考察

図2は、非加熱の各種無機粉体添加PEおよび無添加の電界分布を示す。図(a)は、無添加PEの空間電荷分布である。図の上部に印加中の電界強度を示し、Anode, Cathodeにそれぞれピークがある。下部の図は短絡後の空間電荷分布を示す。図より試料内部のAnode側に正、Cathode側に負の電荷が確認される。印加におけるCathodeのピーク値は、 $-11\text{ [C/m}^3]$ であり、短絡では試料内部に約 $-2\text{ [C/m}^3]$ の負の電荷によるピークが生成している。Anodeでは $1.3\text{ [C/m}^3]$ の正の電荷が生成する。図より印加中の無添加とトルマリンおよびSFC添加は、Anode, Cathodeのピーク値は同様である。一方、短絡では試料内部の正、負の電荷が無機粉体添加PEにおいて減少している。トルマリン添加により、短絡では試料内部のAnode, Cathode側のピーク値が無添加よりも小さい値を示す。特にAnode側のピークは消滅しており、無添加PEに存在する鮮明なピークが消滅している。SFC添加において短絡でAnode, Cathodeでピークが存在する。しかし、無添加よりもピークが小さくなっている。これらのことから、無機粉体添加によりPE試料内部では電界強度が減少する傾向がわかる。

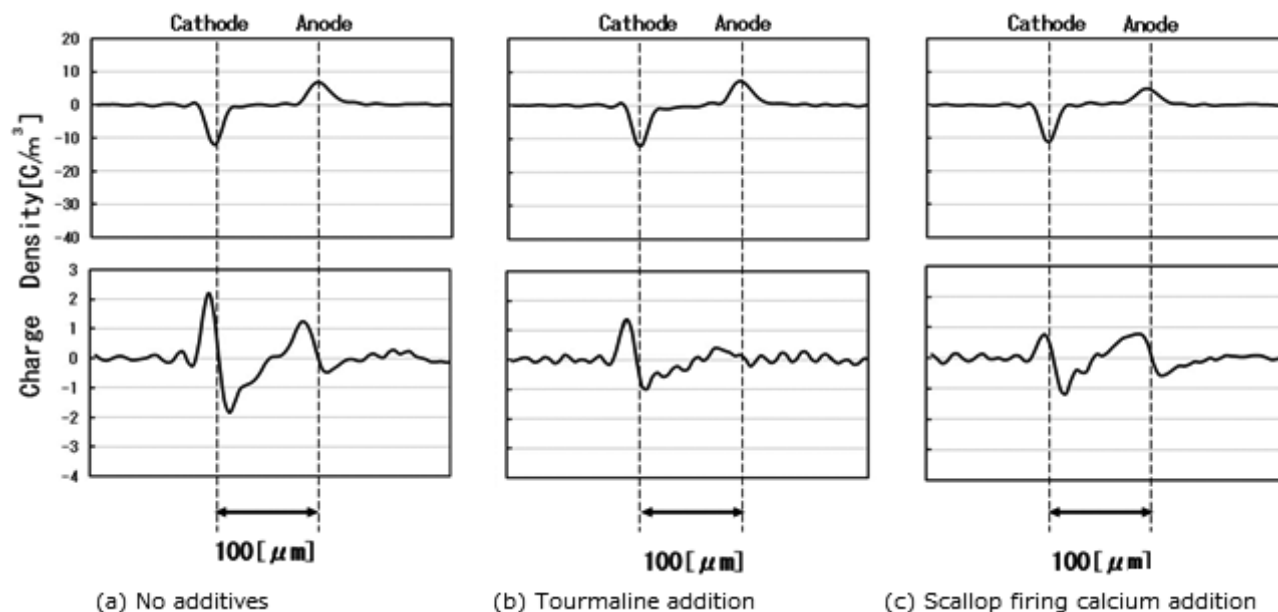


図2 無添加および各種無機粉体添加PEの空間電荷分布 (非加熱)
Fig.2 Spatial charge distribution of doped (SFC) and pure PE.

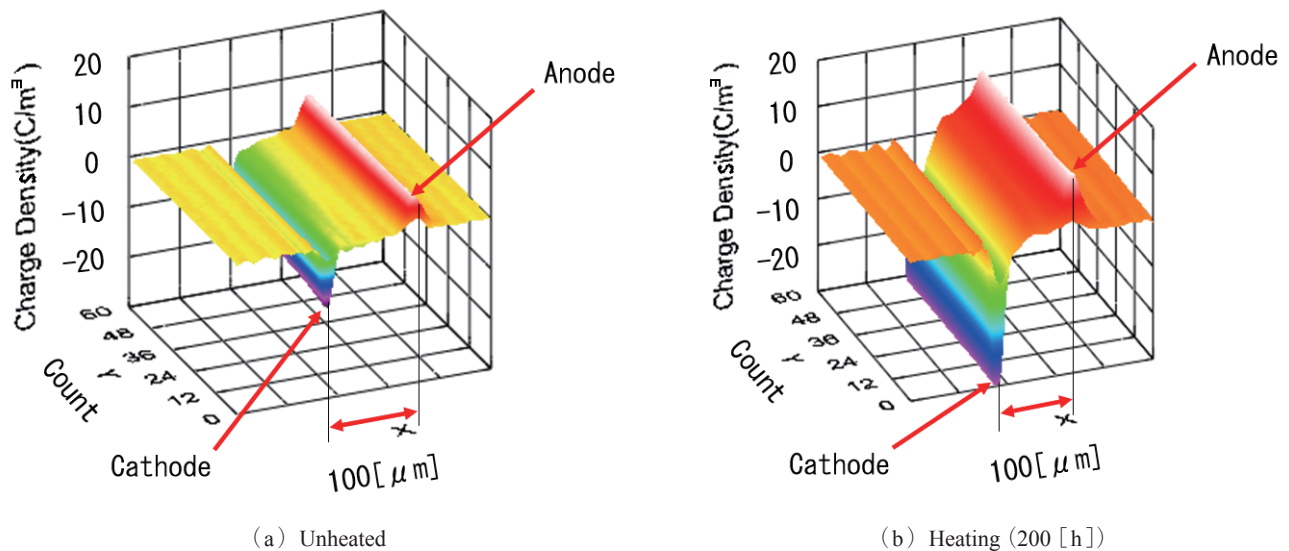


図3 無添加 PE の空間電荷分布
Fig.3 Spatial charge distribution of PE without additive.

図3は、試料に電圧2[kV]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、Y軸は、印加中の時間軸を示している。また、正負の電荷密度が縦軸方向にあり、上部が正、下部が負電荷を示している。図(a)は無添加の非加熱である。X軸が100[μm]の試料の厚さ方向である。Y軸方向は10分間の印加中で均一な空間電荷が確認される。縦軸は電界強度を示し、Anode, Cathodeのピークが示されている。図(b)は、200[h]加熱処理した場合である。(a)と同様にAnode, Cathodeのピークが示されている。非加熱に比べてAnode, Cathodeの値がそれぞれ大きくなっている。図(b)は、さらにAnode, Cathodeのピークが増加し、X軸の厚さ100[μm]の試料内部において正電荷が確認される。

以前、筆者らは絶縁材料の電力用ケーブルの改質のために無機粉体の添加による研究結果を報告している。多くの無機粉体添加のPEの部分放電劣化などの電気的特性の改善において炭酸リチウムの添加の効果があることを調べている。これらの改質にはPEの分子鎖が影響しており、分子鎖構造でトランス鎖より安定なゴーシュ鎖になることを確認している。なお、炭酸リチウム添加によりトランス鎖からゴーシュ鎖による分子鎖の変化を調べている^{13,14)}。また、トルマリン添加による空間電荷の変化についても報告している。無機粉体をPEに添加することにより、トランス鎖からゴーシュ鎖への分子鎖の変化による大きなマルタの十字が減少することを報告している¹⁵⁾。特に、炭酸リチウム添加による電気的特性の改質効果が大きいことを示している。また、酸化防止剤添加PEの空間電荷測定によるPEの改質を考察して

いる¹⁶⁾。これらの結果から、無機粉体添加によるPEの分子鎖の変化のために空間電荷の電圧印加時の減少になったものと考えられる。赤外吸収スペクトルのカルボニル基の減少による酸化抑制効果は分子鎖の変化などによるものと推測される。

図4は、SFC添加PEの非加熱、100、200[h]加熱処理の電荷分布を示している。図より、非加熱、100、200[h]加熱処理の増加により、印加中のAnode, Cathodeのピーク値が上昇している。特にCathodeのピークは、非加熱よりも100[h]加熱で約3倍の大きさになっており、さらに200[h]加熱ではピークが増加している。短絡においても試料内部に正負のピークが増加している。このことより、PEは加熱酸化により、Anode, Cathodeのピーク値が増大する傾向を示す。図5は無添加、トルマリン、SFC添加PEの100[h]加熱処理の電荷分布を示している。図より、印加中において無添加PEよりも無機粉体を添加したPEはCathodeのピーク値が減少している。さらに、短絡の場合においても正負の電荷が無機粉体添加により減少している。

図6は200[h]加熱処理の場合の電荷分布を示す。図より無添加では100[h]加熱よりも印加時のピーク値が増加している。また、無機粉体添加により100[h]加熱と同様に無添加よりもCathodeのピーク値が減少している。さらに、短絡の場合は、100[h]加熱よりも試料内部のピーク値が増加している。図7は、加熱処理時間におけるAnodeのピーク値の変化を示す。加熱処理時間の増加により、それぞれの電界強度が増加している。非加熱で無添加よりも無機粉体添加によりピーク値が減少

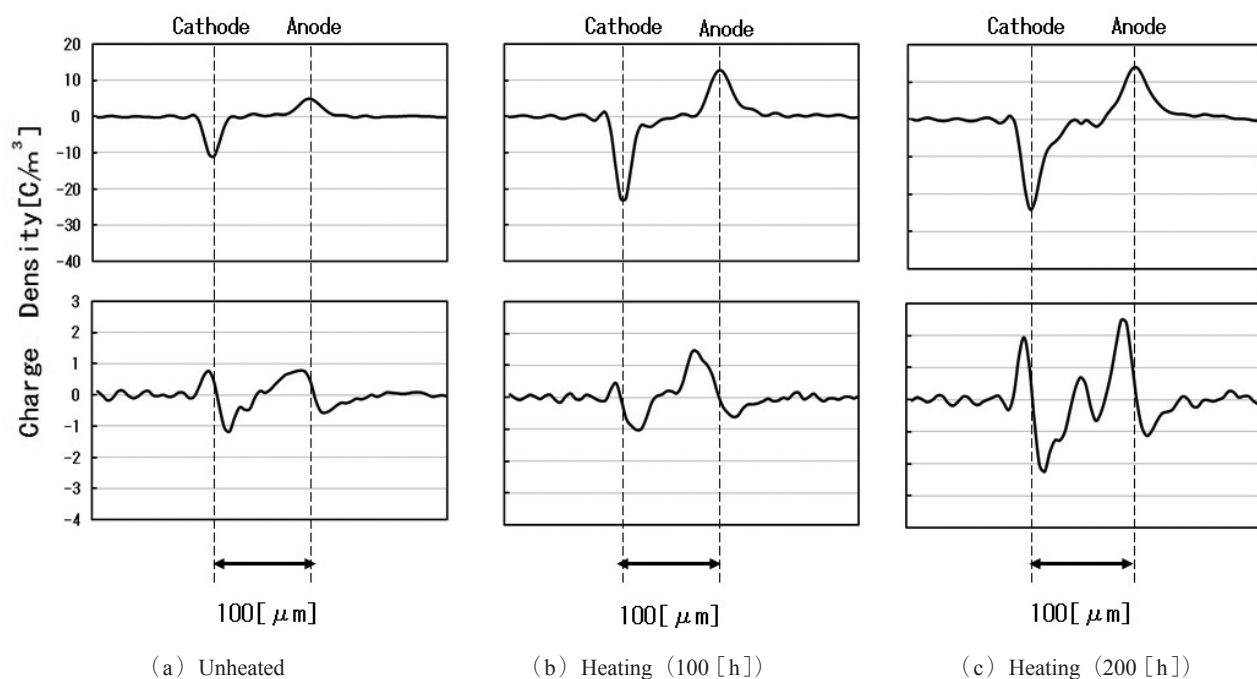


図4 SFC 添加 PE の空間電荷分布
Fig.4 Spatial charge distribution of PE with SFC added.

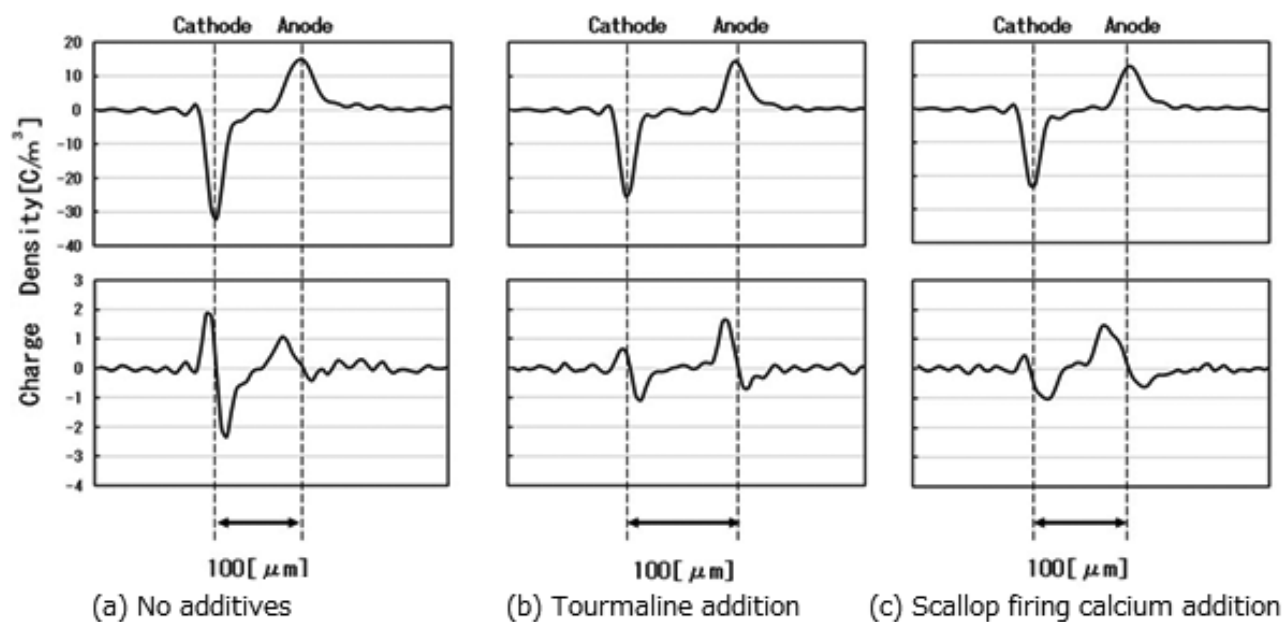


図5 無添加および各種無機粉体添加 PE の空間電荷分布 (100 [h])
Fig.5 Spatial charge distribution of pure and doped (various inorganic powders added) PE (heat treatment for 100 [h]).

している。図より、非加熱の $8 \text{ [C/m}^3\text{]}$ が 200 [h] 加熱処理により $13 \text{ [C/m}^3\text{]}$ に増加している。また、100, 200 [h] 加熱処理のそれぞれにおいても電界強度は減少している。図8は Cathode の加熱処理によるピーク値の変化である。図より加熱時間の増加でピーク値は大きくなる。非加熱が $-11 \text{ [C/m}^3\text{]}$ であり 200 [h] 加熱では約3倍の大きなピーク値を示している。いずれの場合も無添加よりも無機粉体添加では、電界強度が減少し、

SFC 添加では 200 [h] 加熱処理の場合において 31 [%] の減少である。図9は、無添加 PE フィルムの赤外吸収スペクトルである。図Aは非加熱のフィルムで $4000 \sim 600 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ までの吸収スペクトルを示している。 $1720 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ に小さなピークが確認される。試料のフィルムは、ペレットより加熱ローラで作製されているためにカルボニル基の吸収が確認される。図Bは、 $100 \text{ [}^\circ\text{C}]$, 100 [h] 加熱した場合の吸収スペクトルであり、 $1720 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ の

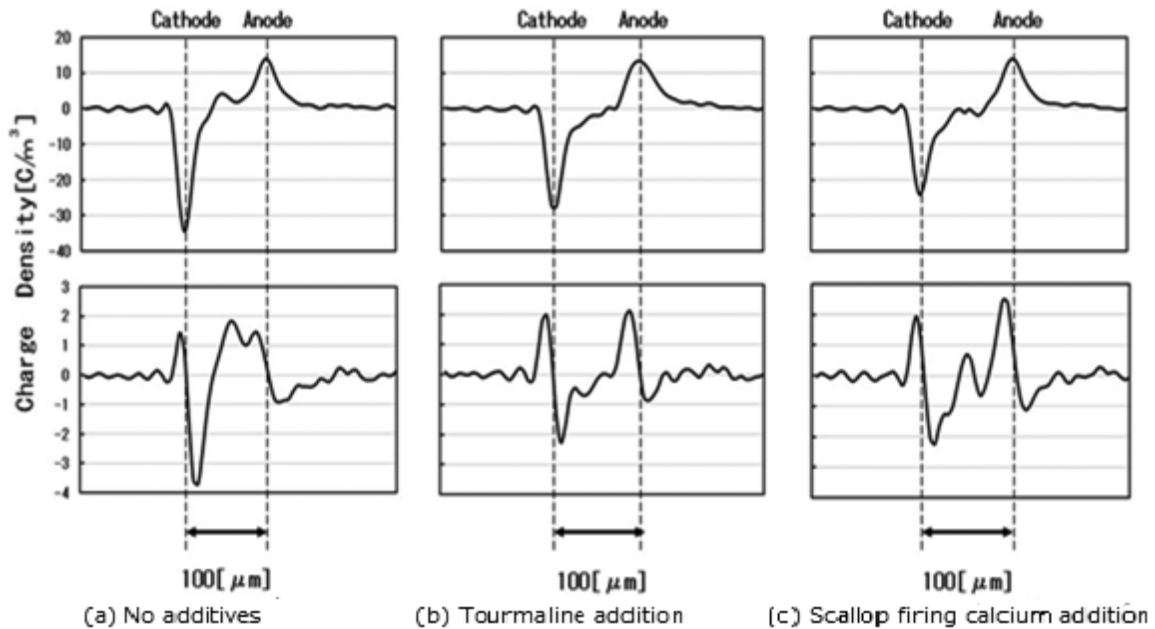


図6 無添加および各種無機粉体添加 PE の空間電荷分布 (200 [h])
 Fig.6 Spatial charge distribution of pure and doped (various inorganic powders added) PE (heat treatment for 200 [h]).

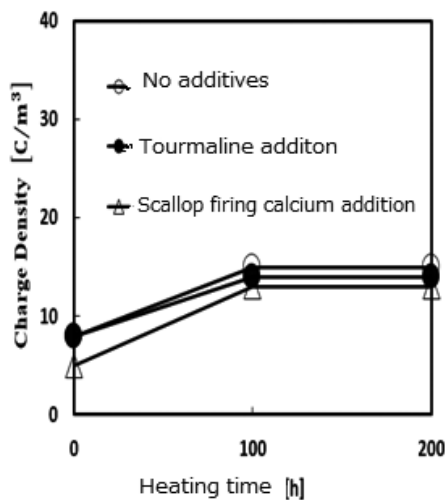


図7 加熱処理による Anode ピーク値の変化
 Fig.7 Changes in anode peak upon heat treatment.

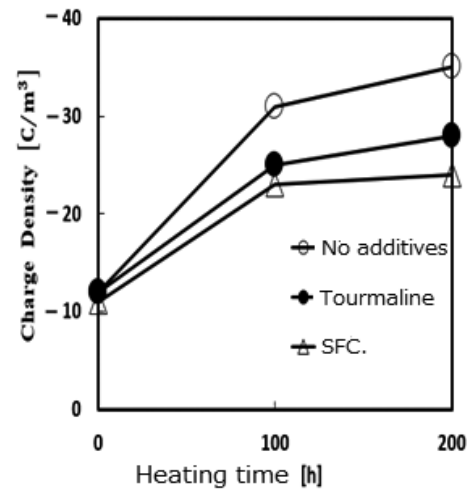


図8 加熱処理による Cathode ピーク値の変化
 Fig.8 Changes in cathode peak upon heat treatment.

吸収ピークが大きくなっている。この吸収は、フィルムが酸化劣化していることがわかる。図10は、100 [°C], 200 [h] までの加熱処理による IR 吸光度変化である。図より無添加、トルマリンおよび SFC 添加による加熱処理時間に対するそれぞれの吸光度を示す。

図の無添加の吸光度は、加熱時間の増加により吸光度が増加している。一方、トルマリン、SFC 添加は吸光度の増加が少なく、200 [h] 加熱処理において SFC 添加では無添加よりも 26 [%] の減少を示している。このことは無機粉体添加により酸化抑制効果があり、PE が改質したものと推測される。

5. まとめ

無機粉体添加 PE の空間電荷および赤外吸収スペクトルの測定により得られた結果をまとめると以下のようなになる。

- 1) PE に無機粉体添加により IR の吸光度が減少して耐酸化性を示している。
- 2) PE にトルマリンおよび SFC 添加により空間電荷の印加中の Cathode ピーク値が減少する。
- 3) PE に SFC を添加し、200 [h] 加熱処理した場合には電圧印加時の Cathode ピーク値が無添加よりも 31 [%] 減少する。

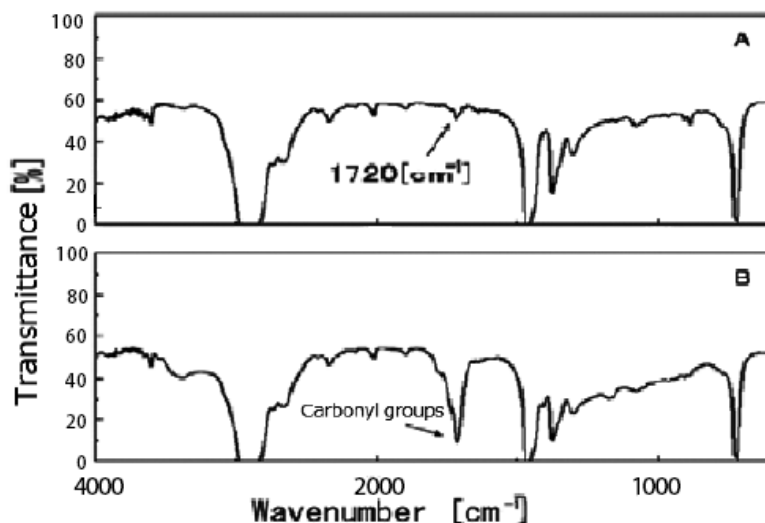


図9 加熱処理による無添加 PE の IR 吸光度 A: 非加熱 B:100 時間加熱
Fig.9 IR absorbance of PE. A: no heat treatment. B: 100 hours of heat treatment.

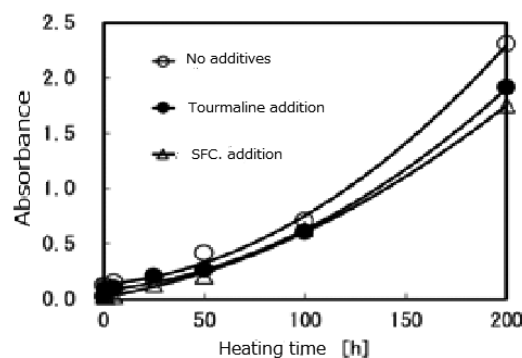


図10 加熱処理による各種 PE の IR 吸光度
Fig.10 IR absorbance of various PE samples with different heat treatment durations.

- 4) 200 [h] 加熱処理による SFC 添加 PE の IR 吸光度が 26 [%] 減少することがわかる。これらの結果から無機粉体添加 PE は耐酸化性に改質されと考えられる。

最後に、本研究を行うにあたり、ご協力いただいた繆嘉琪、山本 優也、畑山 駿氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) 関井康雄：電気材料，p.51，丸善(株) (2001)
- 2) 伊藤行雄：ポリエチレン樹脂 (高压法) p.5, (1971)
- 3) 静電気学会，静電気ハンドブック，p.444，オーム社 (1981)
- 4) 鈴木保雄，関井康雄：空間電荷は何の役に立つのか S.9-1 電気学会 (1999)
- 5) 福永 香，前野 恭：帯電防止樹脂内と表面における電荷観測. 静電気学会誌，**19** (1995) 383
- 6) 和田守美穂，福間眞澄，長尾雅行，福井 裕，前野 恭：金属-高分子複合材料の空間電荷分布測定に関する考察.

電気学会論文誌，A，**123** (2003) 1065

- 7) 原田 洋，林 宣也，田中康寛，前野 恭，水野健彦，高橋 亨：架橋ポリエチレンに添加した導電性無機フィラーが空間電荷蓄積特性に与える効果. 電気学会論文誌，A，**131** (2011) 804
- 8) 三宅弘晃，伊藤祐樹，田中康寛，高田達雄，花井正弘：ガラス材料の空間電荷蓄積特性. 電気学会論文誌，A，**123** (2003) 62
- 9) 福間眞澄，和田守美穂，光本真一，長尾雅行，小崎 正光，河野唯通，福永 香，前野 恭：高温領域での LDPE フィルムの絶縁破壊と空間電荷分布の過渡的变化. 電気学会論文誌，A，**122** (2002) 328
- 10) Kwang S. Suh, Jae Y. Kim, Hong S. Noh, Chang R. Lee: Interfacial Charge in Polyethylene/Ethylene Vinylacetate Laminates. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul (1996) 758
- 11) Takashi Maeno, Kaori Fukunaga: High-resolution PEA Charge Distribution Measurement System. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **6** (1996) 754
- 12) 星村義一：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. 静電気学会誌，**27** (2003) 39
- 13) 星村義一，山本 滋：炭酸リチウム添加によるポリエチレンのトリリー抑制効果. 電気学会論文誌，**113-A** (1993) 218
- 14) 星村義一：ポリエチレン樹脂の炭酸リチウム添加処理による高温トリリー発生の抑制. 高分子論文集，**51** (1994) 783
- 15) 星村義一，山本 滋：炭酸リチウム添加による電気絶縁高分子の部分放電抑制効果. 高分子論文集，**48** (1991) 25
- 16) 星村義一，小林 峻，木下 清：酸化防止剤添加ポリエチレン樹脂の空間電荷分布測定. 静電気学会誌，**31** (2007) 20