

ポリプロピレンにおける球晶分布状態と水トリーの関係

柳原昌輝・鈴木正勝*

Relation between state of spherulite distribution and a water tree in polypropylene

Masateru YANAGIWARA* and Masakatsu SUZUKI

(2005年11月30日受理)

The crystalline morphology of polypropylene is spherulites which are formed during cooling process from melted state. A water tree will be generated if the high voltage is impressed where the cable insulator for electric power is dipped in water. However, the influence that the spherulite gives to a water tree is few the report. In this paper, we discussed the influence which the distribution of spherulites gives to the progress of a water tree in the specimen of polypropylene. As the result, when the beginning cooling quickly temperature became 120 °C or less, the spherulite was generated in the sample. Generated a water tree has progressed toward the spherulite. And, it has been understood that the progress speed when parting from the spherulite is slower than the progress speed when it approaches the spherulite.

1. 緒言

結晶性高分子絶縁材料であるポリプロピレンやポリエチレンは、絶縁性能が高く、加工性、耐熱性に優れているので高電圧機器等の絶縁材料として広く用いられている。このポリプロピレンやポリエチレンは熔融状態から徐冷すると球晶と呼ばれる結晶が形成される。この球晶が、絶縁破壊現象であるトリーイング劣化現象に何らかの影響を与えるのではないかと検討されてきた。⁽¹⁾

一方、試料を水に浸透した状態、つまり海底ケーブルや地中配電線用ケーブルに交流高電圧を印加した場合、材料中のボイド等から水トリーが発生する事が知られているが、球晶が水トリーの発生・進展に与える影響については報告が少ない。⁽²⁾

本研究では電力ケーブル絶縁体をモデル化したポリプロピレン試料を恒温槽で熔融した後1分間に1[°C]の割合で徐冷してゆき、急冷開始温度を変えることによってさまざまな球晶状態の試料を作製した。そしてこの試料に、交流高電圧を印加して長時間破壊試験を行い、水トリーを発生させ、球晶の分布状態、結晶化度、そして水トリーの進展速度について検討した。⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾

2. 結晶性高分子絶縁材料について

結晶性高分子材料であるポリプロピレンは熔融状態から徐冷させると結晶化が進み球晶が発生する。この球晶は微小な異物等の核を中心に板状結晶が放射状に成長して球形になったものである。この板状結晶はラメラと呼ばれ、分子鎖が100[Å]程度の長さで板面に対して垂直方向に折りたたまれた構造をしており、ラメラとラメラの間は非晶質である。⁽⁴⁾ 図1に球晶、ラメラの構造の概念図を示す。

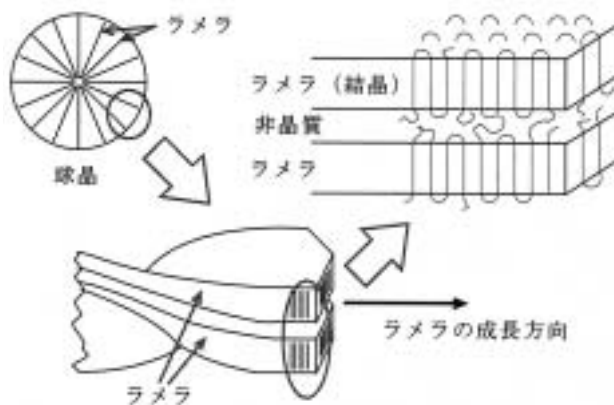


図1 球晶、ラメラの構造の概念図

* 秋田高専専攻科学生

3. 絶縁破壊試験用試料の作製

3.1 針電極の作製

トリーイング劣化を発生させる方法としては針電極を材料中に挿入し、絶縁破壊試験を行うニードル試験法が一般的である。本研究では、直径50[μm]の軟銅線を濃度3[%]のリン酸溶液中に入れ、軟銅線と炭素棒間に直流3[V]を印加し、軟銅線の先端曲率半径が1~2[μm]になるよう電界研磨したものを針電極とした。

3.2 試料の作製

試料の構成図を図2に示す。絶縁破壊試験用試料として大きさ10[mm]×10[mm]、厚さ25[μm]のポリプロピレンフィルムを8枚重ね、その中心に電解研磨した針電極を挿入し、24[mm]×24[mm]のカバーガラス2枚で挟んだ。

この試料を5[kg]の鋼板でプレスしたまま恒温槽に入れ約200[$^{\circ}\text{C}$]まで昇温して、ポリプロピレンを充分溶解した。その後、1分間に1[$^{\circ}\text{C}$]の割合で徐冷して、球晶を発生させた。そして、恒温槽から取り出す温度を70~160[$^{\circ}\text{C}$]の間にし、取り出した試料を0[$^{\circ}\text{C}$]の水水に入れ急冷し、球晶の成長を止め、さまざまな球晶状態の試料を作製した。

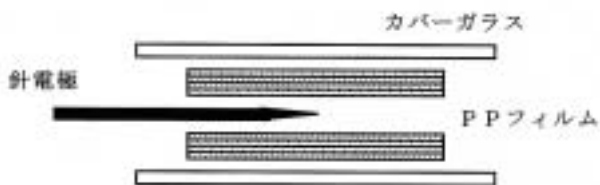


図2 試料の構成図

3.3 水電極および平板電極の作製

水トリーが発生する条件である水分を与えるわけであるが、ポリプロピレンが一度溶解し針電極と密着しているため、針電極先端にはほとんど隙間がなく、水が入らない。そのため球晶が破壊されないように、針電極の根元付近のみに熱を加え、少しだけ針電極を引き抜き、針電極先端に微小空隙を作製した。

銅線の引抜きによりできた空隙に水を挿入するため、試料と水を入れたビーカーを真空容器内に入れ、真空ポンプ（日立製作所製、CuteVac VR16）により真空容器の中を真空に近づけることにより、空隙中の空気を脱気し、代わりに圧力差により水を挿入した。このとき、表面張力により水が挿入されにく

いので、界面活性剤として少量のラウリル酸ナトリウムを水に添加した。

水電極を作製した後、水電極先端から1[mm]離れたカバーガラス上に銀ペイントを塗布し、絶縁破壊試験を行うための平板電極とした。水電極と平板電極の構成を図3に示す。

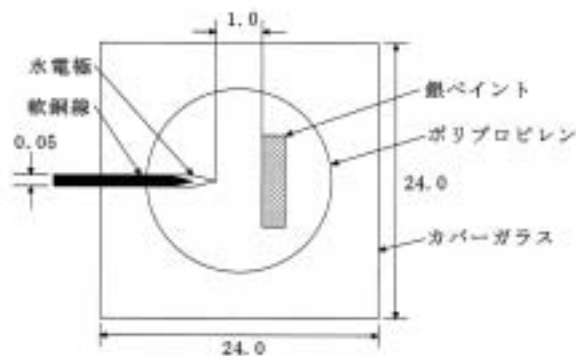


図3 水電極・平板電極の構成（単位：mm）

4. 絶縁破壊試験

沿面放電を防ぐため試料全体をシリコン油に浸漬した状態にし、針電極・平板電極間に交流高電圧を連続して印加し、長時間破壊試験を行った。印加電圧は、1秒間に500[V]の割合で連続昇圧した50[Hz]の交流高電圧5.5[kV]~7.5[kV]を印加した。

また、シリコン油に浸漬した試料を実体顕微鏡に設置し、電圧を印加すると同時に、実体顕微鏡に取り付けたデジタルカメラを用いて動画を撮影し、パソコンに送り記録させた。

5. 実験結果

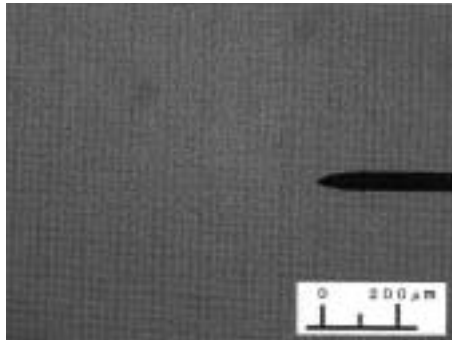
5.1 試料中の球晶について

5.1.1 球晶の分布状態について

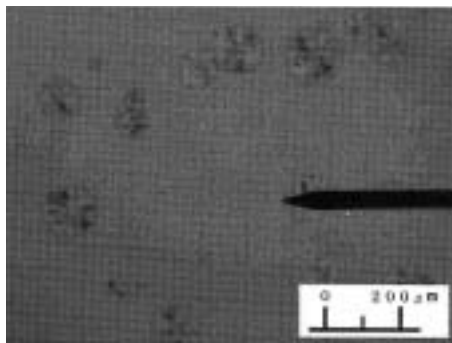
急冷開始温度が120[$^{\circ}\text{C}$]以上の試料中に球晶は存在せず、120~115[$^{\circ}\text{C}$]の間では球晶はまばらに存在し、115[$^{\circ}\text{C}$]以下では球晶は飽和して存在していた。これより急冷開始温度が120[$^{\circ}\text{C}$]以上の試料を

- (a) 球晶分布状態なし
- 120~115[$^{\circ}\text{C}$]の間の試料を
- (b) 球晶分布状態まばら
- 115[$^{\circ}\text{C}$]以下の試料を
- (c) 球晶分布状態飽和

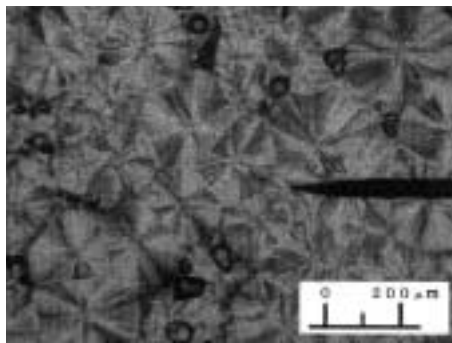
という3種類の球晶分布状態に分けることができる。偏光顕微鏡による各球晶分布状態の様子を図4に示す。



(a) 球晶分布状態なし（急冷開始温度140℃）



(b) 球晶分布状態まばら（急冷開始温度118℃）



(c) 球晶分布状態飽和（急冷開始温度90℃）

図4 各球晶分布状態

5.1.2 急冷開始温度と球晶の大きさについて

急冷開始温度と球晶の直径の関係を図5に示す。急冷開始温度が119[℃]では球晶の直径は71[μm]、115[℃]では153[μm]、70[℃]では200[μm]と急冷開始温度が低くなるに従い、球晶は成長し大きくなることが分かった。急冷開始温度が120~115[℃]の間では、急冷開始温度が1[℃]下がるにつれて球晶の直径は約20[μm]の割合で増大した。急冷開始温度が115[℃]以下では、急冷開始温度が1[℃]下がるにつれて球晶の直径は約10[μm]の割合で増大した。115[℃]以下では球晶が飽和して存在しているため、球晶の成長が抑えられたためだと考えられる。

5.1.3 急冷開始温度と結晶化度について

急冷開始温度と結晶化度の関係を図6に示す。急冷開始温度120[℃]以上の球晶分布状態なしの試料は結晶化度が20~30[%]と低く、115[℃]以下の球晶分布状態飽和の試料は80~90[%]と高かった。また、急冷開始温度を120~115[℃]とした場合の球晶分布状態がまばらの試料は結晶化度が40~80[%]とばらつきが大きかった。

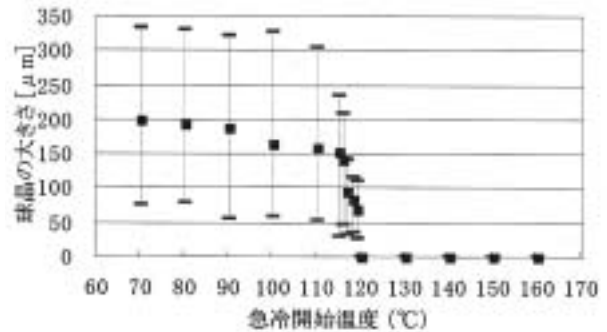


図5 急冷開始温度と球晶の大きさの関係

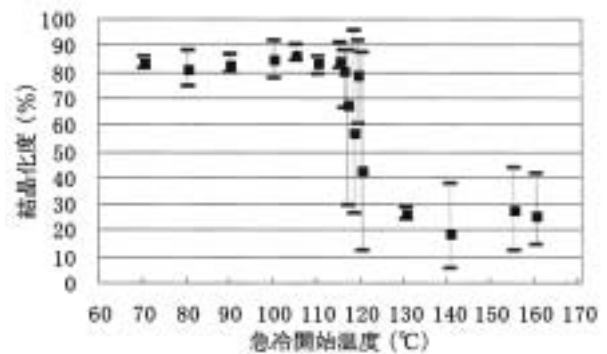


図6 急冷開始温度と結晶化度の関係

5.2 水トリー長と進展速度について

5.2.1 球晶分布状態まばらの場合

球晶分布状態まばらの試料に、交流高電圧6.0[kV]、7.0[kV]、7.5[kV]を印加したときの印加時間と水トリー長との関係をそれぞれ図7、図8、図9に示す。

水印加電圧6.0[kV]の場合、電圧印加後23秒で水トリーが発生し、その後水電極先端から距離286[μm]の位置にある直径179[μm]の球晶に向かって一気に水トリーが進展した。電圧印加後22秒から26秒の間の平均進展速度は71.8[μm/s]であった。しかし、球晶に衝突した水トリーはその後進展が抑えられ50秒まで約24秒の間停滞し、50秒を過ぎたあたりで再び徐々に進展した。電圧印加後50秒から70秒の間の平均進展速度は4.4[μm/s]であった。

印加電圧7.0[kV]の場合、電圧印加後7.9秒で水トリーが発生し、その後水電極先端から321[μm]の位置にある直径約130[μm]の球晶に向かって一気に水トリーが進展した。電圧印加後7.8秒から8.3秒の間の平均進展速度は772[$\mu\text{m}/\text{s}$]であった。しかし、球晶に衝突した水トリーはその後進展が抑えられ11秒まで約3秒の間停滞し、11秒を過ぎたあたりで再び徐々に進展した。電圧印加後11秒から16秒の間の平均進展速度は77.2[$\mu\text{m}/\text{s}$]であった。

交流高電圧7.5[kV]を印加したときの水トリー進展の様子を図9に示す。印加電圧7.5[kV]の場合、電圧印加後14.2秒で水トリー長64[μm]の水トリーが発生した。その後、水電極先端から245[μm]の位置にある直径約146[μm]の球晶に向かって一気に水トリーが進展し、電圧印加後14.7秒で、水トリー長405[μm]になった。電圧印加後14.1秒から14.7秒の間の平均進展速度は675[$\mu\text{m}/\text{s}$]であった。しかし、球晶に衝突した水トリーはその後進展が抑えられ、15.7秒まで約1秒の間は147[$\mu\text{m}/\text{s}$]という速度で進展し、15.7秒を過ぎたあたりで再び進展した。この間、水電極から上方向に進展した水トリーが成長した。電圧印加後15.7秒から16秒の間の平均進展速度は330[$\mu\text{m}/\text{s}$]であった。

これより球晶分布まばらの試料の場合、球晶に向かって水トリーは進展し、球晶に衝突すると進展は抑えられ、球晶を離れるときの進展速度は球晶に近づくときの速度よりも遅いことが分かった。また、球晶に衝突した際の進展を抑制する時間は、印加電圧が高いほど短いことが分かった。

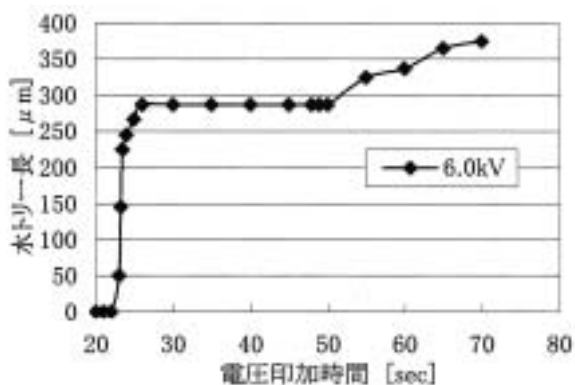


図7 球晶分布状態まばらの水トリー長 (印加電圧：6.0kV)

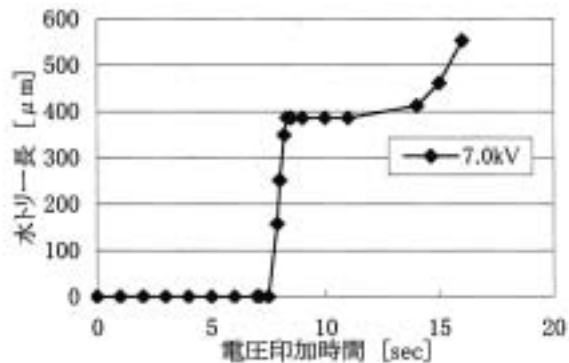


図8 球晶分布状態まばらの水トリー長 (印加電圧：7.0kV)

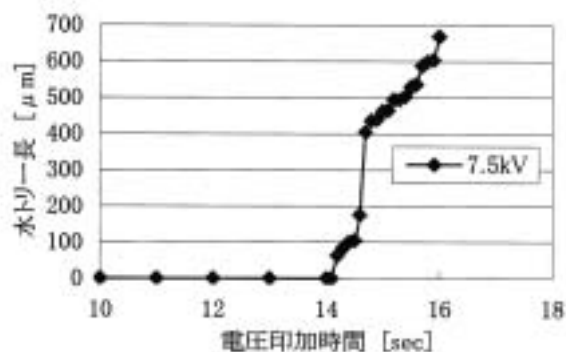


図9 球晶分布状態まばらの水トリー長 (印加電圧：7.5kV)

5.2.2 球晶分布状態飽和の場合

図10に球晶分布状態飽和の試料に交流高電圧5.5[kV]を印加したときの印加時間と水トリー長との関係を、図11に交流高電圧6.0[kV]、7.5[kV]を印加したときの印加時間と水トリー長との関係を示す。

印加電圧5.5[kV]の場合、電圧印加後192秒で水トリーが発生し、その後、ほぼ線形的に水トリーが進展した。この時の水トリーの平均進展速度は29.6[$\mu\text{m}/\text{s}$]だった。

印加電圧6.0[kV]の場合、電圧印加後16秒で水トリーが発生し、その後、ほぼ線形的に水トリーが進展した。この時の水トリーの平均進展速度は180[$\mu\text{m}/\text{s}$]だった。

印加電圧7.5[kV]の場合、電圧印加後15秒で水トリーが発生し、その後、ほぼ線形的に水トリーが進展した。この時の水トリーの平均進展速度は213[$\mu\text{m}/\text{s}$]だった。

これより球晶分布状態飽和の試料の場合、水トリーが球晶界面やボイドなど電氣的強度が弱い部分を直線的に進展し、ある程度水トリーの進展方向が決まってくるため線形的に水トリー長が伸びるものと考え

られる。また、印加電圧が高いほど進展速度は速いことが分かった。

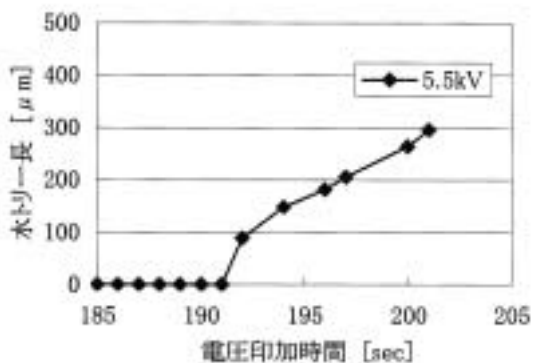


図10 球晶分布状態飽和の水トリー長 (印加電圧：5.5kV)

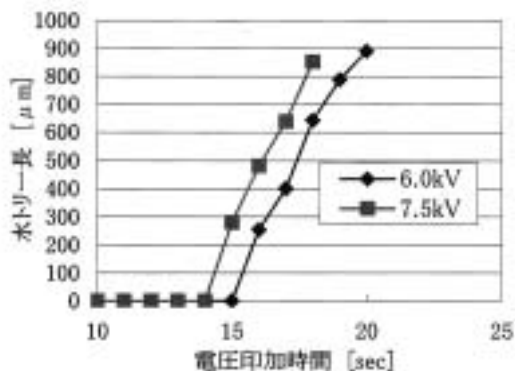


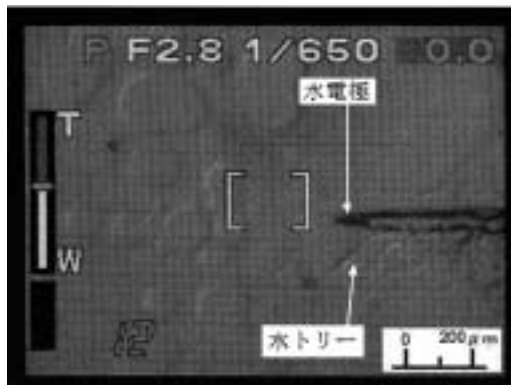
図11 球晶分布状態飽和の水トリー長 (印加電圧：6.0, 7.5kV)

5.3 球晶と水トリー進展の関係

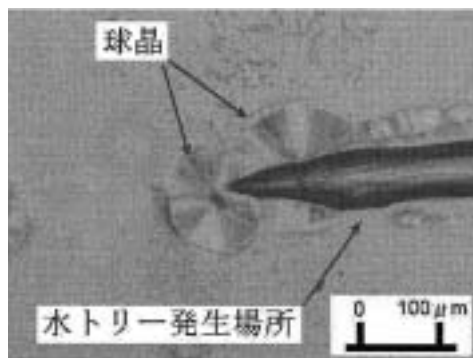
図12(a) は球晶分布状態まばらの試料に7.0[kV]の交流高電圧を印加したときの水トリー発生直後の画像である。この試料の電圧印加前の水電極先端の拡大図を図12(b) に示す。

水電極先端が球晶内にある場合は、水トリーは球晶内では発生しにくく、球晶外の試料の非晶質の部分から発生することがわかる。

水トリーが球晶に衝突したときの進展例を図13(a)(b)に示す。球晶が水トリーに及ぼす影響を調べたところ、水トリーの進展方向に球晶がある場合、水トリーは球晶を避けて進展した。これは球晶部の密度が高く機械的に強いため水トリーは球晶の中に入り込まず避けるように進展していくものと考えられる。

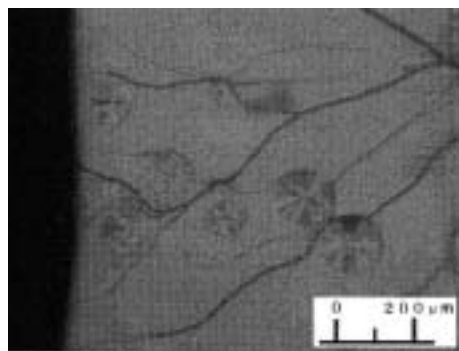


(a) 水トリー発生直後

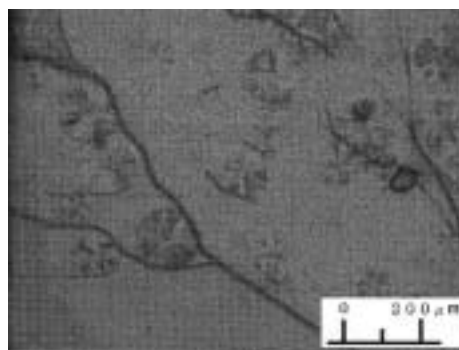


(b) 拡大図

図12 水電極先端画像



(a)



(b)

図13 水トリーが球晶を避ける様子

6. 結言

電力ケーブル絶縁体をモデル化したポリプロピレン試料にさまざまな球晶を作製し、長時間破壊試験を行い、水トリーを発生させ、球晶の分布状態、結晶化度、そして水トリーの進展速度について調べた。その結果を要約する。

(1) 急冷開始温度が120[°C]以下になると試料中に球晶が発生し、120～115[°C]の間では球晶はまばらに存在し、急冷開始温度が1[°C]下がるにつれて球晶の直径は約20[μm]の割合で増大することが分かった。急冷開始温度が115[°C]以下では球晶は飽和状態で存在し、急冷開始温度が1[°C]下がるにつれて球晶の直径は約10[μm]の割合で増大することが分かった。

(2) 試料の結晶化度は、球晶分布状態なしが最も低く20～30[%]で、球晶分布状態飽和が最も高く80～90[%]で、球晶分布状態まばらでは、ばらつきが大きく40～80[%]であることが分かった。

(3) 球晶分布状態まばらの試料に発生した水トリーは球晶に向かって進展し、球晶に衝突すると進展は抑えられた。また、球晶を離れるときの進展速度は球晶に近づくときの進展速度よりも遅いことが分かった。球晶分布状態飽和の場合の水トリーは球晶の界面を進展し、進展速度はほぼ一定のまま、線形的に水トリー長が伸びることが分かった。また、球晶

分布状態まばらと飽和の場合の進展速度を比較すると、水トリー発生直後はまばらの試料の方が速いが、球晶に衝突すると飽和の試料より遅くなることが分かった。

(4) 水電極の先端が球晶内にある場合は、水トリーは球晶内では発生しにくく、球晶外の試料の非晶質の部分から発生した。また、水トリーの進展方向に球晶が存在する場合、電気トリーと同様に球晶を避けて進展することが分かった。

7. 参考文献

- (1) 絶縁材料トリーイング専門委員会, 「有機絶縁材料のトリーイングについて—樹枝状放電劣化の調査と研究—」, 電気学会技術報告, 第100号, p.1-3, (1971)
- (2) 柳原昌輝, 吉村昇, 能登史敏, 「球晶中の水トリーについて」電気学会 放電・誘電・絶縁材料合同研究会, ED-93-75, DEI-93-92, pp.37, (1993)
- (3) 錦田晃一, 岩本令吉, 「赤外法による材料分析」講談社, p.201-214, (1998)
- (4) 鈴木雅史, 金神雅樹, 澤五郎, 「高分子の高次構造と性質—高分子の高次構造と性質—」, 電気学会全国大会, 2-S10-2-1, p.835, (2000)
- (5) 鈴木正勝, 柳原昌輝, 「ポリプロピレン球晶と水トリー進展の関係」, 電気関係学会東北支部連合大会講演論文集, 1B4, pp.36, (2005)