ポリプロピレン系新規絶縁材料の電力ケーブルへの適用(2)

正員 宮下 芳次* 正員 出村 剛* 非会員 植田朝喜与*
 非会員 染矢 啓* 非会員 川東 正記* 非会員 村上 剛*
 非会員 松田 好司** 正員 椋橋 清** 正員 吉野 勝美***

The Application of Novel Polypropylene to the Insulation of Electric Power Cable (2)

Yoshitsugu Miyashita*, Member, Tsuyoshi Demura*, Member, Asakiyo Ueda*, Non-member
 Akira Someya*, Non-member, Masaki Kawahigashi*, Non-member, Tsuyoshi Murakami*, Non-member
 Yoshiji Matsuda**, Non-member, Kiyoshi Kurahashi**, Member, Katsumi Yoshino***, Member

The authors had investigated the basic properties of newly developed stereoregular syndiotactic polypropylene (s-PP) which had been synthesized with homogeneous metallocene catalyst, in the previous paper. As the result of this, it was revealed that s-PP had superior thermal and electrical properties to cross-linked polyethylene (XLPE) which was adopted as conventional insulating material for high voltage power cable.

In this paper, we estimated the possibility to apply s-PP to the actual power cable from the viewpoint of long-term thermal durability and processability. Consequently, it was found that the thermal stability of s-PP could be significantly improved by adding both hindered phenol and sulfur antioxidants, and wide molecular weight distribution of s-PP contributed to good processability during extrusion.

On the basis of these results, 600V and 22kV class cables with insulation of s-PP were manufactured. Successfully manufactured cables proposed that s-PP could be available to electric power cable. Lightning Impulse and AC breakdown strength of both cables at the temperature range of RT to 120°C will be discussed.

キーワード：電力ケーブル，シンジオタクチックポリプロピレン，長期熱安定性，押出加工性，雷インパルス破壊強度，AC 破壊強度

Keywords : electric power cable, syndiotactic polypropylene, long-term thermal durability, processability, lightning impulse breakdown strength, AC breakdown strength

1. まえがき

架橋ポリエチレン(XLPE)ケーブルは現在，送電分野における主力ケーブルとして広範に使用されている。しかし今後要求されるケーブルのコンパクト化，大容量化といった問題に加え，ケーブル絶縁材料のリサイクル性向上を考慮した場合，現行 XLPE での対応では，解決すべき課題が多い。そのため，XLPE にかわる新規絶縁材料が望まれている。一方，近年，開発されたメタロセン触媒によって分子構

造を立体的に制御した高分子材料を合成することが可能になり，既存のチーグラ系触媒では困難であった新規構造高分子材料の開発が活発化している⁽¹⁾。

この動きは特に 3 級炭素を有する炭化水素ポリマーにおいて顕著であり，シンジオタクチックポリプロピレン(s-PP)もそのひとつとして開発された⁽²⁾⁽³⁾。s-PP は従来利用されてきたアイソタクチックポリプロピレン(i-PP)とは立体構造が全く異なる新しいポリマーであり⁽⁴⁾，筆者らはすでに前報⁽⁵⁾において，s-PP が従来いわれてきた i-PP の弱点を克服した新しい材料であること及び電気絶縁材料として優れた特性を有することを明らかにした。

しかし，s-PP を電力ケーブル絶縁体として適用するためには現行の XLPE と同等以上の長期信頼性を確保することが不可欠である。要求される長期信頼性には，電気特性と耐熱安定性があるが，まず，耐熱安定性について検討する必要がある。

高分子材料の劣化は，熱，光等と酸素の作用によりラジ

* 三菱電線工業(株)
〒664-0027 伊丹市池尻 4-3
Mitsubishi Cable Industries, Ltd.

** 関西電力(株)
〒661-0974 尼崎市若王子 3 丁目 11-20
The Kansai Electric Power Company, Inc.
11-20, Nakoji 3-Chome, Amagasaki 661-0974

*** 大阪大学
〒565-0871 吹田市山田丘 2-1
Osaka University
2-1, Yamada-Oka, Suita 565-0871

カル反応が連鎖的に進行する自動酸化反応であり、劣化を防止するためには劣化の初期段階でラジカル反応を停止することが重要である。

そのための手段としては①ラジカル発生の抑制、②ラジカルの捕捉、③ハイドロパーオキシサイドのイオン分解といった自動酸化の各過程での連鎖反応を停止する酸化防止剤を組み合わせ使用すれば効果的である。

特にラジカル捕捉剤(例えばフェノール系酸化防止剤)とハイドロパーオキシサイド分解剤(例えばイオウ系酸化防止剤)との組み合わせは一般的に相乗効果を有し、ポリプロピレンに対して有効な酸化防止能を発揮するとされる⁽⁶⁾。

一方、ケーブル絶縁体という使用形態を考えると使用される酸化防止剤は、絶縁材料との相溶性に優れ、運転時の高温下で揮発しないことが要求される。そのため、比較的高分子量のものが望ましく、これらの条件に合致する酸化防止剤としては、比較的高分子量の高いヒンダードフェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤が挙げられる。

本報では、s-PP の電力ケーブル絶縁体への適用の可能性について調査すべく、電力ケーブル絶縁体として要求される耐熱特性の改良について検討を行った。さらに、製造上不可欠な押出加工性についての検討を加え、製造条件を確立した上で、実際に s-PP を絶縁体に使用したケーブルを製作し、その電気特性を評価した。

2. 試料

s-PP の熱的性質、機械的性質、電気的性質等に関する前報での研究の結果、s-PP がケーブル絶縁材料として利用可能であると判断し、それらの諸特性のペンダット分率依存性から融点は若干低目であるが、ペンダット分率 0.83 の s-PP をベースに具体的ケーブル試作の検討に入った。なお、ペンダット分率とは 5 つのプロピレンユニットのメチル基が空間的に交互のシンジオタクチック構造をとる確率であり、この値が大きいほど規則性が高い⁽⁵⁾。

s-PP (融点=133℃、シンジオタクチックペンタッド分率=0.83、MFR=3.7) に、所定の酸化防止剤を均一に混合した後、加熱加圧成形により作製した 1mm 厚シートを試料とした。各試料の詳細を以下に示す。また比較には、標準的な XLPE を用いた。

XLPE : ヒンダードフェノール系(注 1)0.2phr
s-PP(A) : 酸化防止剤未配合
s-PP(B) : ヒンダードフェノール系(注 1)0.2phr
s-PP(C) : ヒンダードフェノール系(注 2)0.1phr
+イオウ系(注 3)0.3phr

(注 1)4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol)

(注 2)3,9-bis[1,1-di-methyl-2-{ β -(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenol)propionyloxy}ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane

(注 3)Pentaerythritol-tetrakis-(β -lauryl-thio-propionate)

なお、s-PP(C)の酸化防止剤合計量は、s-PP(B)の酸化防止剤量と等モルとした。

3. 実験方法

〈3・1〉 耐熱安定性の実験 試料をアルミ箔で作製したプレート上に静置し、170℃のギアオープン中で加熱、劣化させた後、JIS K 6251 に記載される 4 号ダンベルに打ち抜いて引張試験(引張速度:200mm/min)を実施した。

一般的にポリオレフィンにおいては伸びが 50%前後に低下すると曲げ表面クラックが発生するが、今回は裕度を見て、伸びが 100%まで低下した時点をもって材料の寿命とした。

〈3・2〉 アレニウス耐熱寿命の実験 次に、ケーブル運転温度における耐熱寿命を試算するために 155, 170, 185, 200℃の各温度で促進劣化試験を行い、アレニウス則による解析⁽⁷⁾を実施した。

なお、試料は前項で調査したフェノール系酸化防止剤 0.1phr+イオウ系酸化防止剤 0.3phr を併用した s-PP(C)と XLPE を用い、各温度での寿命点は前項と同様、伸びが 100%となる時間とした。

〈3・3〉 押出加工性の実験 材料特性的に、要求性能を満足するものであっても、実際にケーブル材料として適用するためには、成形加工性に問題がないことが必要となる。

たとえば、s-PP に代表されるメタロセン触媒重合ポリマーは、分子量分布がシャープであるため、一般に押出加工性に劣ると言われている⁽⁸⁾。

そこで、ここでは各種 s-PP 材料について実際に小型の押出機を用いてチューブ状試料を押出成形し、ケーブル絶縁体用材料としての適性を評価した。

試料は、分子量分布(重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比: M_w/M_n) および MFR (Melt Flow Rate) の異なる各種 s-PP とし、ラボプラストミル小型押出機(東洋精機製作所製)を用いてチューブ状に押出成形を実施した。押出外観は目視によって評価し、外観不良(メルトフラクチャー)が生じはじめる樹脂圧を調査した。

押出条件を以下に示す。

[L/D] : 20

[シリンダー径] : 20mm ϕ

[メータリングゾーン溝深さ] : 1.5mm

[ニップル]: 内径 1.5mm×外径 2.5mm×ランド長 4.0mm

[ダイ]: 内径 3.2mm×ランド長 3.0mm

[押出口面積] : 12.5mm²

[押出機設定温度] : 160~230℃

メルトフラクチャー現象は、高分子材料の高速成形時に見られる現象であり、流速の上昇に伴って増加するせん断応力が、熔融樹脂の弾性限界を越える際に生じるさざ波状の外観不良である。ここでは、せん断速度と関連する樹脂

圧で評価を行なった。

〈3・4〉 電氣的性能実験方法 試作ケーブルの電氣的性能評価試験として、雷インパルス破壊試験、AC 破壊試験、誘電正接測定を実施した。

雷インパルス破壊試験は、600V 級および 22kV 級試作ケーブルについて、JEC-0202-1994 規定の負極性標準波 $1.2 \times 50 \mu \text{sec}$ を予想破壊電圧の 70% 値を初期値として、600V 級については 5kV/3 回、22kV 級については 20kV/3 回印加のステップ昇圧方式で課電した。

AC 破壊試験、誘電正接測定は、JEC-0202-1998 規定の商用周波電圧を用い、22kV 級試作ケーブルについて実施した。AC 破壊試験は予想破壊電圧の 70% 値 $\times 1$ 時間を初期値として 20kV/10 分印加のステップ昇圧で課電した。誘電正接は 22kV ケーブルの対地電圧である 12.7kV で測定した。

4. 材料試験の結果と考察

〈4・1〉 耐熱安定性についての結果と考察 結果を図 1 に示す。XLPE と同じ酸化防止剤を使用した s-PP(B) では寿命改善効果はほとんど見られなかったが、フェノール系/イオウ系酸化防止剤を併用した s-PP(C) では、耐熱寿命が顕著に改善し、XLPE を大きく上回ることが判明した。以上より、s-PP の耐熱寿命は適当な酸化防止剤を選択することにより、XLPE と同等以上まで改善できることが判る。

〈4・2〉 耐熱寿命についての結果と考察 s-PP(C) 及び XLPE の各温度における伸び率の経時変化を図 2, 3 に示す。この結果より、伸び率=100% となる時間(寿命点)を求め、試験温度の逆数に対してアレニウスプロットし、図 4 に示す結果を得た。s-PP(C) は今回調査を実施した温度範囲において、常に XLPE を上回っていることが判る。

〈4・3〉 押出加工性に関する結果と考察 結果を表 1 に示す。また、押出チューブの外観例を図 5 に示す。

表 1 の結果より、メルトフラクチャーの発生には、分子量分布が影響し、分子量分布の拡大に伴いメルトフラクチャーが生じにくくなることが判る。これは、分子量分布の拡大によって、熔融弾性力が増加するためと考えられる。

図 1 170°C 耐熱寿命
Fig. 1. Thermal life at 170°C.

図 2 s-PP の耐熱寿命曲線
Fig. 2. Thermal endurance curve of s-PP.

図 3 XLPE の耐熱寿命曲線
Fig. 3. Thermal endurance curve of XLPE.

図 4 アレニウスプロット
Fig. 4. Arrhenius plot.

表 1 分子量分布と MFR のメルトフラクチャーへの影響

Table 1. Influence of molecular weight distribution and MFR on melt fracture.

M_w/M_n	2.2	3.5	4.1	4.2	4.5	4.8	4.9	4.7	4.8	4.9
MFR	3.7	2.7	3.9	4.8	3.5	3.9	3.4	4.9	5.4	5.2
$P(\text{kg/cm}^2)$	50	50	80	80	100	100	100	100	100	100

P: Extruding pressure at which melt fracture occurred

図 5 押出外観例

Fig. 5. Appearance of extruded tube of s-PP.

一方、分子量の逆数をほぼ反映する MFR についても、外観に影響するものと予想したが、今回実験に供した試料の範囲では、明確な傾向を得ることができなかった。

s-PP では、通常の XLPE に必要な架橋工程が不要なため、高速成形することが可能である。成形速度に応じた分子量分布の s-PP を採用することでケーブル製造に十分な押出加工性を確保することができる。

5. ケーブル特性

〈5・1〉 600V 級ケーブル s-PP のケーブル加工性と絶縁体としての性能を評価すべく、撚線導体上に絶縁体のみを押出被覆した 600V 級ケーブルの試作、評価を行なった。

試作条件を以下に示す。絶縁材料としてはケーブル製造に十分な量を確保するため、融点の若干低いセミコマーシャルグレードを使用し、前報⁽⁵⁾で検討したように低温脆性改良のために VLDPE をブレンドした。

ケーブルサイズ：600V 1c×60mm²

絶縁材料：s-PP/VLDPE ブレンド体

(s-PP；融点=126℃， M_w/M_n =3.7，MFR=4.6)

線速：2m/min

シリンダー設定温度：135～180℃

ダイ設定温度：200℃

雷インパルス破壊試験の結果を図 6 に示す。常温から 120℃の全ての温度範囲において、s-PP ケーブルは XLPE ケーブルを上回る雷インパルス破壊強度を示し、120℃でも 90℃における XLPE ケーブルの破壊値とほぼ同等の値を示すことが判った。しかし、s-PP ケーブルの温度係数は、XLPE ケーブルに比してやや大きくなる傾向を有する。

〈5・2〉 22kV 級ケーブル 前項にて、s-PP は実際のケ

図 6 インパルス破壊強度 (600V 級ケーブル)

Fig. 6. Impulse breakdown strength of 600V class s-PP cable.

ーブル絶縁体としても XLPE に比較して優れた特性を示すことが判った。

しかし、低圧ケーブルと高圧ケーブルでは構造が異なることから、ここではさらに高電圧仕様でのケーブル特性を評価すべく、22kV 級ケーブルの試作を実施した。

試作条件を以下に示す。また、試作ケーブルの仕様詳細を図 7、試作ケーブルの外観を図 8 に示した。

ケーブルサイズ：22kV 1c×100mm²

絶縁材料：600V 級試作ケーブルに同じ

半導電材料：導電性熱可塑性エラストマー
(融点=153℃)

線速：3m/min

シリンダー設定温度：150～220℃

ダイ設定温度：200℃

Cable class	22kV
Conductor size	100sq
Cable diameter	37.0mm
Insulation material	s-PP:VLDPE=85:15
Semiconductor material	TPE(with carbon black)

図 7 22kV 級 s-PP ケーブル概要

Fig. 7. Structure of 22kV class s-PP cable.

図 8 22kV 級 s-PP ケーブルの外観

Fig. 8. Appearance of 22kV class s-PP cable.

この試作ケーブルについて室温および高温(90℃, 110℃)での誘電正接($\tan \delta$)と電気絶縁破壊特性を測定した。室温及び 90℃については比較対象として現用 XLPE ケーブルについても評価した。

誘電正接の測定結果を表 2 に示す。RT~110℃の温度範囲で 0.1%以下の良好な特性を有することが判る。

雷インパルス破壊強度及び AC 破壊強度の測定結果を図 9 および図 10 に示す。雷インパルス破壊強度については常温、高温ともに現用 XLPE ケーブルを上回る値を示し、22 k V 級ケーブルにおいても材料そのものの優れた特性を発揮できることが判った。

一方、AC 破壊強度は現用 XLPE ケーブルの値には、やや

表 2 22kV 級試作ケーブルの誘電正接

Table 2. $\tan \delta$ of 22 kV class s-PP cable.

Temperature(°C)	RT	60	90	110
$\tan \delta$ (%)	0.022	0.009	0.008	0.009

*:measured at 12.7kV

図 9 雷インパルス破壊特性 (22kV s-PP cable)

Fig. 9. Impulse breakdown strength.

図 10 AC 破壊特性 (22kV s-PP cable)

Fig. 10. AC breakdown strength.

及ばなかった。雷インパルス破壊強度に比して AC 破壊強度が向上しない理由については誘電体損失の問題およびボイド放電が考えられる⁽⁹⁾が、誘電体損失については表 2 の結果より問題は認められず、ボイドの存在が影響したものと考えられる。絶縁体のボイド形成については、製造条件の他、絶縁体と相溶性の低い異物混入による界面での微小空隙形成が影響しているものと推定される。現行 XLPE ケーブルでは、現在に至るまでの高電圧化の中で、樹脂製造工程・ケーブル製造工程での異物除去フィルターの強化、完全密閉系での材料輸送等の対策が実施されてきた。s-PP についても今後、XLPE と同様の対策を講じたり製造条件を最適化したりすることにより、AC 破壊強度の向上が可能と推定される。

6. まとめ

s-PP の電力ケーブル絶縁体への適用の可能性について検

討した結果、以下の知見が得られた。

(1) s-PP に適当な酸化防止剤を配合することによって、XLPE と同等以上の長期熱安定性を付与することができる。

(2) s-PP の分子量分布を調節することにより充分な押出加工性を得ることができる。

(3) 600V 及び 22kV 級試作ケーブルの検討結果より、s-PP を絶縁体とする電力ケーブルの製造は可能である。

(4) これら試作ケーブルは現行 XLPE ケーブルと同等以上の初期絶縁性能を示す。

以上より、s-PP は次世代のケーブル絶縁材料として期待できる材料であると言える。

今後は本材料が長期的に実用に耐え得ることを明らかにするために、試作ケーブルの長期課通電試験を実施するとともに、長期使用下での変形率等についても評価の必要があると考えている。

また、従来 XLPE ケーブルで問題とされてきた諸問題に対して s-PP という新材料が、どのような影響を与えるかについても検討していく必要がある。特に水トリ現象については従来の i-PP では PE に比較して発生・伸張しにくいとのデータもあるが⁽¹⁰⁾、立体構造の違いによる影響を早急に確認する必要がある。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、試料提供をはじめ多大な技術的協力をいただいた三井化学株式会社の関係各位に深く感謝いたします。

(平成 14 年 5 月 23 日受付、平成 15 年 2 月 25 日再受付)

文 献

- (1) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, and R. Woldt : "Living polymers on polymerization with extremely productive Ziegler catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol.19, pp.390-392 (1980)
- (2) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, and J. D. Ferrara : "Syndiospecific Propylene Polymerizations with group 4 metallocenes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.110, pp.6255-6256 (1988)
- (3) 杉本隆一 : 「シンジオタクチックポリプロピレンの開発」, 化学と工業, Vol.46, No.7, pp.71-73 (1993)
- (4) 吉野勝美・加藤 寛 : 「新しい高分子絶縁材料ポリプロピレンとその応用」, 電気学誌, Vol.116, No.11, pp.745-748 (1996)
- (5) K. Yoshino, T. Demura, M. Kawahigashi, Y. Miyashita, K. Kurahashi, and Y. Matsuda : "The Application of Novel polypropylene to the Insulation of Electric Power Cable", *TIEE Japan*, Vol.122-A, No.9, pp.872-879 (2002-9) (in Japanese)
吉野勝美・出村 剛・川東正記・宮下芳次・椋橋 清・松田好司 : 「ポリプロピレン系新規絶縁材料の電力ケーブルへの適用(1)」, 電学論 A, **122**, 9, pp.872-879 (2002-9)
- (6) 例えば、大澤善次郎 : 高分子の劣化と安定化, 武蔵野クリエイト (1992)
- (7) 電気協同研究, Vol.40, No.1 (1984)
- (8) 杉本昌隆・小山清人 : 「メタロセンポリマーの成形加工性」, 工業材料, Vol.47, No.12, pp.49-51 (1999)
- (9) 勝田銀造・戸谷 敦・片貝昭史・金岡 譲・関井康雄 : 「CV ケーブルの絶縁特性に及ぼす弱点の影響(その 1)」, 平成 2 年電気学会全国大会, 1394 (1990)
- (10) V. Raharimalala, Y. Poggi, and J. C. Filippini : "Influence of Polymer Morphology on Water Treeing", *IEEE Trans. DEI*, Vol.1, No.5, pp.1094-1103 (1994)

宮 下 芳 次

(正員) 1958 年 10 月 10 日生まれ。1982 年京都工芸繊維大学工学部工業化学科卒業。同年、大日本電線(株)(現・三菱電線工業(株))入社。主として電力ケーブル用絶縁材料および導電材料の研究開発に従事。日本化学会会員。

出 村 剛

(正員) 1969 年 7 月 22 日生まれ。1993 年京都大学工学部工業化学科卒業。同年、三菱電線工業(株)入社。主として電力ケーブル用絶縁材料の開発に従事。

植 田 朝喜与

(非会員) 1949 年 12 月 6 日生まれ。1975 年 3 月神戸大学大学院工学研究科修士課程修了。同年大日本電線(株)(現・三菱電線工業(株))入社。主として電力ケーブルおよび付属品の技術開発に従事。

染 矢 啓

(非会員) 1966 年 9 月 5 日生まれ。1992 年 3 月立命館大学大学院理工学研究科修了。同年 4 月三菱電線工業(株)入社。主として高圧電力ケーブル用絶縁体に関する研究をへて、機器部品用ゴム材料の開発に従事。日本化学会会員。

川 東 正 記

(非会員) 1962 年 8 月 15 日生まれ。1988 年京都工芸繊維大学大学院繊維学研究科卒業。同年三菱電線工業(株)入社。1999 年 12 月まで高圧ケーブル絶縁体の材料開発に従事。現在は各種シール材料の開発に従事。

村 上 剛

(非会員) 1970 年 1 月 18 日生まれ。1994 年 3 月信州大学工学系研究科物質工学専攻修了。同年三菱電線工業株式会社入社。主として、モルホロジー制御による次世代絶縁材料の開発を経て、低損失同軸など新規ケーブルの開発に従事。現在、熊谷製作所生産技術課に所属。

松 田 好 司

(非会員) 1973 年 10 月 23 日生まれ。1996 年 3 月京都大学工学部電子工学科卒業。同年関西電力(株)入社。現在、同社総合技術研究所に勤務。主として電力ケーブル用絶縁材料に関する研究に従事。

棕 橋 清

(正員) 1948 年 12 月 25 日生まれ。1972 年 3 月同志社大学工学部電気工学科卒業。同年 4 月関西電力(株)入社。主として地中送電線の研究開発・建設に従事。1998 年同社総合技術研究所主席研究員。現在大阪南支店 グループ総合営業グループ マネジャー。

吉 野 勝 美

(正員) 1941 年 12 月 10 日生まれ。1964 年 3 月大阪大学工学部電気工学科卒業。1969 年 3 月大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程終了。大阪大学助手、講師、助教授を経て、1988 年大阪大学工学部電子工学科教授、現在に至る。工学博士。主に導電性高分子、光機能性高分子、強誘電性液晶等の有機電子材料に関する研究に従事。1984 年応用物理学賞、1990 年大阪科学賞、1997 年電気学会著作賞、1998 年電気学会業績賞等受賞。日本物理学会、応用物理学会、日本液晶学会、高分子学会会員。元電気学会副会長、元日本液晶学会会長。