UDC 621.315.616.96.015.5; [678.643'5'43+678.742.2]

論文

54-A 70

高分子絶縁材料の水トリー現象に関する 二、三の考察

正員 吉 満 哲 夫 (東 芝)

正員 中 北 倫 男 (東 芝)

1. ま え が き

近年、産業の発展に伴い、電動機などの機器電気絶縁は次第にかこくな使用環境下にさらされつつある。特に、水中モータなど水中もしくは湿気中で使用される機器絶縁を考えた場合、水分によっていかなる課電劣化現象が誘発されるかを十分にはあくしておく必要がある。

さて、水分存在下において特徴的なポリマーの絶縁劣化現象として、数年来、水トリー現象の研究が盛んである。水トリーについては、特に架橋ポリエチレンについて液体状の水が存在する条件下での各種短時間加速試験法が開発され、活発な議論が展開されてきている⁽¹⁾。この結果、水中で発生するポリエチレンの水トリーについては、発生・進展機構に関する統一の見解は得られていないものの、発生状況についてはほぼ明確にされつつある現状である。

一方、水トリーが液体状の水が周囲に存在しない単なる湿気状態でも発生し得るか否かは、特に高温気中で使用される電気機器もしくは湿気の高い土中に埋設される電力ケーブルを考えた場合、実用上大切な問題である。もし発生するのであれば、果たしてどの程度の相対湿度中まで発生するかなど、その特性を明確にしておく必要がある。またこの問題は、一方では水トリー発生・進展のメカニズムを考えるうえからも、水トリー発生に液体状の水が必要かどうかを示す点で興味深い。

以上の観点から、今回、まず湿気中の架橋ポリエチレンにおける水トリー現象についての検討を行なうことにした。

次に、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂など

の熱硬化性樹脂に水トリーが発生するか否かは、これらの樹脂が電気機器絶縁として広く利用されるだけに、その信頼性を確立するうえで重要な問題である。しかしながら、従来、シリコンゴムを除く熱硬化性樹脂の水トリーに関する文献は少なく、特にエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂に水トリーが発生するとの報告は、これまでのところ見あたらない。また、これらの樹脂は、試料作製の過程で分子構造を容易に変えられる点で、水トリーのメカニズムを考察するうえでも、架橋ポリエチレンでは得られ難い知見が得られる可能性がある。以上を背景に、今回、熱硬化性樹脂の中で、回転機絶縁として最も広く利用されているエポキシ樹脂を主体に実験を行ない検討を加えることにした。

本論文では、湿気中における架橋ポリエチレンの水トリーとエポキシ樹脂における水トリーの発生・進展特性の実験結果について述べるが、併せて得られた新しい知見ならびにフーリエ変換赤外分光光度計による解析などを基に、水トリーの発生・進展のメカニズムを推論する。

2. モデル試料と実験手法

以下、本論文では、便宜のために、架橋ポリエチレンの湿気中における実験およびエポキシ樹脂に関する実験をそれぞれ実験 A および実験 B と呼び、また、それぞれの実験に使用するため考案された試料をモデル試料 A およびモデル試料 B と称することにする。

〈2・1〉モデル試料 モデル試料 A は 0.1 mm 厚の低密度電子線架橋ポリエチレン 2 枚 (ゲル分率約 50%) を、直径 25 $\mu\text{m}\phi$ のアルミニウム線を中心に 150 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ 、3 時間の加熱融着処理条件で融着したもので、第 1 図 (a) に示す形状を有する⁽²⁾。モデル試料 B は、真空脱泡注型後、硬化させた試料厚 1.0 もしくは 0.5 mm のエポキシ樹脂で、第 1 図 (b) に示す形状を有し、その中心には直径 20 $\mu\text{m}\phi$ の銅線が埋め込まれている⁽³⁾。いずれも試料厚が薄いので、試料内

Some Considerations on Water Treeing Phenomena of Polymer Electrical Insulating Materials. By Tetsuo Yoshimitsu, Member (Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corporation) & Tsuneo Nakakita, Member (Research and Development Center, Toshiba Corporation).

吉満哲夫: 正員, 東京芝浦電気株式会社重電技術研究所
中北倫男: 正員, 東京芝浦電気株式会社総合研究所

第 1 表 実験に使用したエポキシ樹脂
Table 1. Epoxy resins used for experiments.

樹脂	組	成	重 量 比	硬 化 条 件	熱変形温度(°C)
A	エポコート 828 ^(a) /エポコート 871 ^(b) /HHPA ^(d) /TAF ⁽ⁱ⁾		33/ 67/46/1	2H/80°C+4H/125°C	45
B	" / " / " / "		0/100/36/1	" + "	9
C	" / " / " / "		100/ 0/82/1	2H/100°C+4H/150°C	124
D	" / " / " / "		80/ 20/77/1	" + "	106
E	" / " / " / "		60/ 40/63/1	" + "	76
F	" / " / " / "		40/ 60/54/1	" + "	54
G	" / " / " / "		20/ 80/45/1	" + "	30
H	" / " / " / "		56/ 44/57/1	" +3H/150°C	65
I	" /エポコート 872 ^(c) / " / "		23/ 77/35/0.25	" +4H/150°C	65
J	" / HHPA /PAPA ^(d) / "		100/ 29/48/0.75	" +3H/150°C	65
K	" / " / PEG ^(e) / "		100/ 80/25/1	" +4H/150°C	65
L	" / " / DBP ^(h) / "		100/ 80/25/1	" + "	65
M	" / NMA ^(g) / TAP / "		100/ 44/ 1/0	" + "	65

(a), (b), (c): シェル化学製ビスフェノール系エポキシ樹脂。特に (b), (c) はダイマー酸変性エポキシ樹脂。

(d): ヘキサヒドロ無水フタル酸 (e): ナジックメチルアンハイドライド (f): ポリアセレイックポリアンハイドライド

(g): ポリエチングリコール 400

(h): ジブチルフタレート

(i): 2・4・6 トリスジメチルアミノメチルフェノール

第 1 図 実験に使用したモデルの形状

Fig. 1. Figures of the models used for experiments.

の水トリーが容易に観察できる。

実験 B に使用したエポキシ樹脂は、実験の目的により異なるが、その組成、硬化条件を第 1 表に示す。また、大部分のエポキシ樹脂の中には、水トリーの発生を容易にさせるため、植物種子の毛を脱脂漂白した脱脂綿の単繊維(セルロース)が、樹脂総量に対し 0.25 重量 % 混入されている。セルロースは吸湿性を有する点で水トリーが発生しやすくなるが⁽²⁾、この組成は実用されている絶縁組織と多少異なるため、一方では実用上エポキシ樹脂の複合材として良く使用されているガラス繊維を混入したモデル試料も作製した。

第 1 図中、ステンレスポーラスメタルは低圧電極となるが、同時に周囲の水分を容易に透過させ樹脂表面まで到達させる目的を兼ねている。

〈2・2〉実験手法 実験 A, B として、それぞれモデル試料 A および B を各種の温度、湿度を有するふんい気中に置き、埋め込まれた導線とポーラスメ

タルの間に周波数 1.0 kHz の電圧を印加した。湿度は飽和塩溶液で調湿した。任意の時間にポーラスメタルを取り除き、第 1 図 A の方向から、試料 A においてはアルミニウム線の長さ L の部分、また試料 B においては試料内に混入された長さ L 、幅 W の部分に含まれるすべての異物について、その周囲の劣化状況を光学顕微鏡の透過光観察で調べた。顕微鏡の倍率が 100 倍において、約 $20\mu\text{m}$ の変化が生じたときを水トリーの発生とみなした。また、水トリーの計数法においては、その発生点が $20\mu\text{m}$ 以内に近接している場合は、個々の水トリーの判別が明確でない場合が多かったため一つの水トリーとして計数した。

3. 実験結果とその考察

〈3・1〉湿気中における架橋ポリエチレンの水トリー

(1) 水トリーの確認 実験 A によって、これまで液体状の水を使用した実験条件で再現されてきた各種の水トリーと全く同一の劣化形態が生じた。すなわち、加熱すれば消失し、煮沸することにより再び観察されることから、水トリーであると判定した⁽⁴⁾。第 2 図(a), (b)に相対湿度 96% 中で、モデル試料 A に発生した水トリーの乾燥前後の一例を示す。また、本試料では融着面に沿って劣化形態が進展しやすいことも懸念されたが、これらの水トリーは光学顕微鏡の焦点深度を変えることにより、アルミニウム線とポーラスメタル間の電界方向に進展していることが確認できた⁽⁵⁾。

(2) 湿度効果 湿気中でも水トリーが発生するとしたら、果たしてどの程度の低湿度領域まで発生するかが機器使用上重要な問題となる。50°C の場合における相対湿度 (RH) と、第 1 図 (a) の L の部分

第 2 図 湿気中の水トリー
Fig. 2. Water trees in the humid environment.

に観察された水トリー発生数との関係を示したのが第 3 図である。相対湿度は 46, 65, 75, 85, 96% とした。一定の試験条件の下では、水トリー発生数、伸び共に飽和する（これは水中と同じ結果である）が⁽⁵⁾、図はこの飽和時点での値を示している。いずれの電圧においても、相対湿度が減少していくにつれ発生数も次第に減少していき水トリーが発生し得る限界相対湿度が存在することを示している。この限界相対湿度は現在の実験条件の場合 65% 付近と推定されるが、これは我々が日常経験し得る相対湿度の気中でも、条件が整えば水トリー発生の可能性のあることを示している。

(3) 電圧効果 第 3 図において水トリー発生数は電圧に依存することがわかるが、相対湿度 95, 85, 75% の場合について、より明確にこの電圧依存性を表わしたのが第 4 図である。モデル試料における心線表面の最大電界 (E_{max}) は、心線の半径、電極間距離、印加電圧をそれぞれ $a(m)$, $r(m)$, $V(V)$ として次式

$$E_{max} = \frac{\pi}{2a} \cdot \frac{\cosh\left\{\sinh^{-1}\left(\tan\frac{a-r}{2a}\pi\right)\right\}}{\sinh^{-1}\left(\tan\frac{a-r}{2a}\pi\right)} \cdot V$$

(V/m).....(1)

で求まる⁽⁵⁾。(1)式によると、本実験条件 ($r=0.02$ mm, $a=0.1$ mm) において、 $V=0.1$ kV を印加した場合、 $E_{max}=2.8$ kV/mm 程度となる。図より発生数と電圧はほぼ比例関係にあり、一定の相対湿度中では水トリー発生が電界加速を受けることを示している。ただし、相対湿度 96% で直線を低電圧側に外そうすると、無課電でも水トリーが発生することになり、従っ

第 3 図 水トリー発生数と相対湿度
Fig. 3. Relative humidity effects on the number of water trees.

第 4 図 水トリー発生数と印加電圧
Fig. 4. Voltage effects on the number of water trees.

て低電圧側では直線関係が成立しないので、同図から各相対湿度中での水トリー発生電界下限をはくするのは不可能である。しかし、同調式コロナ測定器を使用し、周波数 50 Hz で放電を観測したが、今回行なっていたいずれの水トリー発生試験電圧でも、1 pC の感度で放電は検出されていない。また電気トリーが観察されない電界領域で、既に多数の水トリー発生が確認されている。これらのことから、第 4 図と照し合わせると、湿気中でも水中と同様に数 kV/mm の低い電界で水トリーが発生するものと思われる⁽⁵⁾。

(4) 温度効果 筆者らの経験によると、水中で発生する水トリーに対しては、温度上昇と共に極めて発生数が増加するなど、その発生進展に及ぼす温度効果が大きいとの結果を得てきた⁽⁶⁾。40, 50, 70, 80, 90°C における湿気中の水トリー発生数を第 5 図に示す。ただし、電圧 0.1 kV, 相対湿度 96% である。結果は、水中における場合とは逆に温度上昇と共にその発生数は減少した。また、いったん低温で発生していた水トリーの一部は、同一電圧を印加した状態でさえ、温度を上昇させることにより観察できなくなった。これらの理由は現在のところ明確ではないが、湿気中では水中と異なり、水トリー形成に必要な液体水が蒸気から生成される過程が必要なこと起因していると考ええる。すなわち、単なる水蒸気の液化過程を考えても、同一相対湿度では高温になるほど飽和蒸気圧が増すために、低温時に比べ液化するためには多量の水分が供給されねばならないこと、および〈4・1〉節で述べるように、電界による水トリー発生起点の生成が、高温では抑制されることの二つの理由によるものと考えている。

〈3・2〉 エポキシ樹脂の水トリー

(1) エポキシ樹脂における水トリーの観察 実

第 5 図 水トリー発生数と温度

Fig. 5. Temperature effects on the number of water trees.

験 B (モデル試料厚 1.0 mm) によって、従来エポキシ樹脂で報告されてきている電気トリーもしくはコロナ劣化などの電圧劣化とは、その形状、性質が異なる劣化現象が観察された。温度 50°C、相対湿度 79% 中で樹脂 A に発生したこれら劣化形態の例を第 6 図(a)に示す。樹脂中に混入されたセルローズ周囲に樹枝状劣化形態が発生している。これらは乾燥処理により(b)図のように消失してしまうことから、いわゆる水トリーであることを確認できる。(a)図のセルローズは平均電界 4.0 kV/mm (印加電圧 2.0 kV) の電界中に存在しており、約 63 時間後に観察された状態を示すものであるが、その後 1,200 時間まで課電したが、発生数、伸び共に増えず、同図は既に水トリーの成長が飽和に達している状態である。この状態で平均電界を 4.5 kV/mm (印加電圧 3.0 kV) に上昇させると水トリー発生数が増え、電界加速性が確認された。また周囲の相対湿度を 85% に上げると発生数、伸び共に大きくなり、個々の水トリーも、より鮮明に周囲のエポキシ樹脂と区別できるようになった。この場合、120°C で 40 時間にわたる乾燥処理を施しても、水トリーのほとんどは消失したものの完全には消失せず、その根元にわずかではあるが周囲と異なる色別変化が認められる水トリーがあった⁽³⁾。樹脂 A に発生するこれらの水トリーは、図に示されるように樹枝状形態を有するものが多く、ポリエチレンの水トリーが一般に扇状に進展するものに比べ特徴的であった。

樹脂 B は、エピコート 871 のみで構成され樹脂 A に比べ可とう性が付与されたものである。本樹脂において、相対湿度 100%、平均電界 2 kV/mm (印加電圧 1.0 kV) の実験条件で約 1,025 時間後に得られた水トリーの例を第 7 図に示す。可とう性を付与されたエポキシ樹脂の水トリーは、温度もしくは印加電圧を変えても図のように扇状形態を有するものが増え、

(a) 相対湿度 79%, 50°C, 4 kV/mm で 63 時間印加後 (b) (a)図を 50°C, 3 時間乾燥後

第 6 図 エポキシ樹脂 A の水トリー

Fig. 6. Water trees in epoxy resin A.

第 7 図 エポキシ樹脂 B の水トリー

Fig. 7. Water trees in epoxy resin B.

相対湿度 100%, 50°C で 1 kV, 203 時間印加後

第 8 図 エポキシ樹脂 B のガラス繊維からの水トリー

Fig. 8. Water trees from the glass fiber in epoxy resin B.

その形状はポリエチレンの水トリーに近くなった⁽⁷⁾。

エポキシ樹脂の複合素材として汎用されているガラス繊維を混入した試料でも水トリーが発生した。第 8 図に樹脂 B 中に混入されたガラス繊維から発生している水トリーの一例を示す。

(2) 発生・進展の可とう性依存性 エポキシ樹脂は一般にその使用目的により可とう性を変え、またガラス転移点も容易に変えることができる。水トリーの発生・進展に及ぼす樹脂の可とう性の影響を調べるため、エピコート 828 にエピコート 871 を混合することで第 1 表 B~G の可とう性が異なる樹脂を作製した。樹脂の可とう性表示には、実用的に ASTM-D-648-56 の手法で測定される熱変形温度 (以後 HDT と記す) を利用すると便利であるが、それぞれの樹脂は第 1 表に示す HDT 値を有している。ただし、樹脂 B

の値は、樹脂 C~G の HDT 値から外そうした値である。また、熱膨張試験器および示差熱量計で測定した各々の樹脂のガラス転移点は、上記 HDT 値より 5~10°C 低い範囲にあった。

実験 B (モデル試料厚 0.5 mm) において、平均電界 4 kV/mm (印加電圧 1.0 kV)、温度 50°C の条件下で 79%、93% の各相対湿度および水中で各樹脂に観察された水トリー発生数を HDT との関連において第 9 図に示した。HDT の増加に伴って水トリー発生数は減少していくことがわかり、可とう性が増すとより低い相対湿度中でも発生するようになる。今回の試験では HDT 値 124°C を有する樹脂 C には、水トリーの発生は見られなかった。しかしながら、第 9 図から平均電界 4 kV/mm という低い電界下で、HDT 値 106°C を有する比較的硬いエポキシ樹脂 D にさえ、水中では水トリーが発生し得ることがわかった。DSC 測定による樹脂 F のガラス転移点は約 97°C であり、実験条件が 50°C であることを考えると主鎖が凍結しているガラス転移点以下の温度領域でもプラスチックに水トリー発生が起こることを示しており、水トリーのメカニズムを考えるうえで興味深い。つまり、筆者らは今回の試験結果については、その発生・進展が単に分子流動に基づく樹脂の塑性変形のみでは説明され難いと考え⁽⁸⁾、可とう性エポキシ樹脂が一般に加水分解を起こしやすいとの報告と同様に⁽⁹⁾、いまの場合もダイマー酸ベースのエピコート 871 の含有量の多い HDT の低い樹脂ほど水分存在下で化学分解が起こりやすくなり、多数の水トリー発生が観察されたものと推察した。この理論的根拠については〈4・2〉節で触れるが、更にここで次の実験結果を得た。

(3) 発生数の分子構造依存性 同一 HDT 値 (65°C) で、分子構造が異なる樹脂 6 種 (第 1 表の H

第 9 図 HDT と水トリー発生数

Fig. 9. HDT effects on the number of water trees.

第 2 表 樹脂 H~M の水トリー発生数と水中煮沸重量減少率

Table 2. Number of water trees and weight loss percentages in boiled water for epoxy resin H~M.

樹 脂	H	I	J	K	L	M
発生数 (個)	9	6	68	25	5	1
重量減少率 (%)	2.7	1.4	6.9	5.8	0.6	0

~M) について水トリー発生状況を調べた。厚さ 0.5 mm のモデル試料 B を用い相対湿度 100%、50°C で 1 kV を印加した場合の水トリー生成が飽和した時点での発生数を第 2 表に示した。柔らかさがほぼ等しいエポキシ樹脂であるので、もし水トリー発生・進展が単に物理的疎性変形を主に説明され得るのなら、その発生数はさほど変わらないことが想定される。結果は表に見るように、分子構造の違いにより発生数が極端に異なった。これら発生数の差をすべて統一的に樹脂の分子構造の差で説明することは、現在の段階では不可能であるが、水トリーの発生のしやすさが同表に示したように、これらの樹脂を水中で 300 時間煮沸した場合の加水分解による重量減少率の傾向と類似することから、この場合も特に分子構造の中に水が存在する場で分解しやすい基を多量に有する場合発生しやすくなるものと考えられた。例えば、特に樹脂 J に発生しやすいのは、エステル結合を有する PAPA を多量に使用したためと推定される。

4. 水トリー発生・進展機構についての考察

これまでも架橋ポリエチレンの水トリーの発生・進展機構に対し、幾つかの説が提唱されてきているが⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾、ここでは湿気中でも水トリーが形成されることに關して、特にその発生起点の生成について一つの見方を示し、また水トリーの形成過程において、樹脂の化学分解が寄与する場合についてのメカニズムの可能性を考察する。

〈4・1〉 湿気中での水トリーの発生 水トリーは、ある起点から樹枝状もしくは扇状に進展する。いったん水中で無課電状態で吸湿させたポリエチレンに気中で電圧を印加すると水トリーが発生してくることが知られている⁽¹⁴⁾。これは、水中においては水トリーの発生起点となりやすいボイドや吸湿性異物内には、単なる濃度こう配によっても水トリー発生に十分な水を有する高水分濃度領域が形成されていくことを示している。一方、湿気中で無課電状態で吸湿させたモデル試料 A, B を、気中で課電しても水トリーは発生してこない。また、相対湿度 65% 程度の比較的低い湿

気中でも電圧印加により水トリーが発生してくることを考えると、湿気中では水トリー発生に十分な無課電状態よりも高い水分濃度を有する起点が電界の効果により形成されると考えられる。筆者らは、この一つの可能性として、以下に述べるように湿気下においては電界力による毛管凝縮が起こり、高水分濃度領域が形成されるものと考えている。

高分子絶縁材料中に毛細管とみなされる(あるいは、毛細管を有する)ポイドが存在したとする。今回、エポキシ樹脂中に混入したセルロース内部もしくは異物と樹脂の界面などには、これらポイドはできやすいと考えられる。ふんい気が湿気中であれば、普通の状態ではこれらポイドの壁面はぬれないが、電圧を印加した瞬間、ポイド壁面に生ずる分極電荷のため、双極子能率の大きい水分子が無課電状態より多数吸着し、壁面がぬれることを想定する。いったんぬれを生じた毛細管は凹(下にとつ)のメニスカスを形成し、蒸気圧が低下していき、ポイド内に過飽和状態が出現し蒸気が液化する可能性が生ずる。

このときの蒸気圧降下は次の Thomson 氏の式で示される⁽¹⁵⁾。

$$\ln(P_2/P_1) = 2\gamma M/STr_2 \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 P_1 : 毛細管内の液表面の受けている蒸気圧、 P_2 : 自由表面の受けている通常の蒸気圧、 M : 水の分子量(≈ 18)、 S : 水の比重(≈ 1)、 r_2 : 毛細管半径

また γ は水の表面張力であり、温度の関数となり、エートヴェッシュの法則が成立するが、Ramsay 氏の修正した式を用いると⁽¹⁶⁾

$$\gamma(M/\rho)^{2/3} = k(T_c - T - \tau) \dots \dots \dots (3)$$

で表わされる。ただし、 $\tau = 6.0 \text{ deg}$ 、 ρ : 密度($= 1 \text{ g/cm}^3$)、 T_c : 水の臨界温度($= 647 \text{ K}$)である。水は 20°C で $\gamma \approx 73 \text{ dyn/cm}$ を有するので、 k は 1.43 程度である。(3)式を(2)式に代入すると(4)式を得る。

$$P_2 = P_1 \exp \left(4.330 \times 10^{-7} \times \frac{133.4 - 0.208T}{Tr_2} \right) \dots \dots \dots (4)$$

(4)式に従い、各温度に対し半径 r_2 の毛細管があると仮定した場合の飽和蒸気圧降下を第 10 図に示した。縦軸に示した値が外部の相対湿度以下になると毛細管は過飽和状態になる。従って、ポイド内圧力が外部の蒸気圧に等しくなるメニスカスを形成するまで、ポイド壁面のぬれを核として蒸気は凝結する。例えば、同図から 50°C の場合を例にとると、相対湿度 80, 70% のそれぞれに対し、 10^{-5} , 10^{-6} cm 程度の半径を

第 10 図 毛細管内の蒸気圧降下

Fig. 10. Decrease of water vapour pressure in capillary.

有する毛細管内に電圧印加による液滴が生じるということになる。材料中に水滴が形成されると、水中と全く同じメカニズムで水トリーが生成していくことが考えられる。

以上、湿気中でも水トリーが形成されることに関して、電圧印加による発生起点の生成を考察した。この場合、電圧印加による分極電荷のために壁面がぬれることが最も重要であり、実際にぬれるかどうかについては更に検討の余地が残るが、課電された固体の表面は水分子に対する吸着自由エネルギーが変化し、水分子吸着量が増加するとの二、三の事実を考慮すると、その可能性は十分にあると思われる⁽¹⁷⁾。また、このように考えることで、水中では温度上昇により水トリー発生数が増えるのに対し、湿気中では逆に減少する理由の一つを見いだせる。つまり第 10 図によると、一定条件においては温度が高いほど蒸気圧降下が起り難くなり、水トリー発生の起点となる高水分濃度領域が形成され難いため、水トリー発生が抑制されると考えられる。

(4.2) 水トリーのメカニズムと化学分解

(1) 電界に誘起される化学分解の可能性 水トリーのメカニズムを考えるうえで、特に樹脂の化学分解を考慮すると、今回のエポキシ樹脂に関する実験結果を理解しやすいことを〈3.2〉節で述べたが、電界印加の下でポリマーが化学分解を起こし、水トリー形成に寄与する過程として、定性的ではあるが第 11 図のような理論的背景を想定できる。

誘電体に電界を印加すると、体積 (v) あたりの自由エネルギーは(5)式によって変化する。ただし、 ϵ_0 , ϵ_s , E , $F(E)$ は、それぞれ真空の誘電率、体積 v の比誘電率、電界強度、電界 E のときの自由エネルギーである。ここで、化学平衡状態を考えると、その平

第 11 図 水トリ形成のメカニズム

Fig. 11. Postulated mechanism of water tree formation.

平衡定数 (K) と自由エネルギー (F) は (6) 式の関係を持つ。ただし, R , η はそれぞれガス定数, 反応の進行度パラメータである。(5), (6) 式より, $K(0)$ と $K(E)$ [$K(E)$ は電界 E のときの平衡定数] との間には (7) 式が成立する。等式 (7) が意味するところのものは, 体積 v あたりの化学平衡状態は電界が存在するかしないかで変化し, 電界印加により誘電率が增加する方向に移動する傾向を有するということである。この化学平衡状態の移動により, 樹脂に化学分解反応が発生もしくは促進される可能性が生ずる。例えば, エステル結合を有する樹脂 J の高水分濃度領域では, 以下の分解反応が起こることが予想される。

つまり, エステル結合と水分とが共存する場に電界が印加されることにより加水分解反応が起こり, 双極子能率がより大きなカルボキシル基および水酸基が生ずることを意味している。交番電界では特にポリマーおよび水分子が分極作用のため時間的位置変化を起こし, 分解反応の確率が増え, 水トリ形成が促進される可能性があるが, (7) 式によると基本的には直流電界下でも水トリは発生する。また反応は, 必ずしも加水分解反応である必要はなく, 反応後の誘電率が反応前の誘電率よりも大きければ良く, 例えば条件が整えば酸化反応が起こり得ても良い。このように, 分解が生じた領域は更に水分を吸収し, 分解を重ねつつ水トリ形成に寄与していくことが考えられる。

第 11 図に従って, 実際に化学分解が起こり得るか否かについては今後定量的検討が必要であるが, 水トリが樹脂の化学分解に密接な関連性を持つことについては, 以下述べる二つの事実からも推察できる。

(2) フーリエ変換赤外分光光度計による分析

これまでにポリエチレンの水トリにつき, 各所で赤外吸収の試験結果が報告されている。これは, 水トリ部の樹脂が化学変化を起こしているかどうかの重要な手がかりとなるが, それぞれ相反する結果が報告され⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾, 統一の見解は得られていない。水トリの赤外吸収試験の場合, 最大の難点は局所劣化形態である水トリ部をいかに赤外吸収試験片として採集するかであり, 筆者らも赤外吸収顕微鏡も含めた一般の回折格子形赤外分光光度計によるデータでは, 信頼性に乏しく判定に極めてとまどうことを経験している。

最近, コンピュータを付帯し, ng オーダの微量試料でも分析が可能で, $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 程度の高分解能, $\sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$ 程度の波長精度を有するなどの利点を持つフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) が世に出まわるようになり⁽²⁰⁾⁽²¹⁾, 今回, 本試験装置により分析を試みた。用いた装置は Digilab 社製 FTS-20 B 形であり, $\times 68$ beam condenser を用いた。NSS (積算回数) = 2,000 回, 分解能 (RES) = 8 cm^{-1} , GAN (利得) = 4 の条件下で, 実験 A で得られた水トリ一部 (試験条件は第 2 図と同じ) と水トリが発生していない部分から約 0.2 mm 四方の切片をマイクロームにより採取し, 両者の差スペクトルとして第 12 図を得た。ただし, 吸収波数 $500 \sim 2,000 \text{ cm}^{-1}$ の領域が示されている。

第 12 図によると, 水トリ部は健全部に比べ, 化学的变化を受けているのが明りょうである。水トリ部に生成または増加した化学種および消滅または減少した化学種をまとめると第 3 表のようになる⁽²²⁾。ただし, 表中 [ ] の吸収波数は, ここには示さなかったが, 個々のスペクトルの比較から行なった。水トリ一部では, ポリエチレンの分解により最終的に $-\text{CH}_2-$

第 12 図 FT-IR による差スペクトル

Fig. 12. Differential spectrum with FT-IR.

第 3 表 水トリ-形成で増加, 減少していく化学種

Table 3. Increased or decreased chemical species due to water tree formation.

	吸光波数(cm^{-1})	振 動 形	化 学 種
増	[3,610] 1,090	OH 伸縮 C-O 伸縮	$\text{C}-\text{OH}$
	1,720	C=O 伸縮	>C=O
	1,450 1,378	CH_2 逆対称変角 CH_2 対称変角	$-\text{CH}_2$
	1,308 1,261	非晶領域の CH_2	結晶化度の低下
	970	C-H 面外変角	トランス $\text{RCH}=\text{CHR}'$
加	[3,020] 910	C-H 伸縮 C-H 面外変角	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$
	1,470 730	CH_2 変角 CH_2 骨角	$-\text{CH}_2-$

実験条件は第 8 図と同じ, 150 時間後

第 13 図 不飽和ポリエステル樹脂の水トリ-

Fig. 13. Water trees in unsaturated polyester resin.

の鎖が切断され, $-\text{COH}$, $=\text{CO}$, $-\text{CH}_3$, $\text{RCH}=\text{CHR}'$, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の基が増え, これにより付随的にポリエチレンの結晶化度も低下していることが推定できる。また, ポリエチレンにある種の酸化防止剤を添加すると水トリ-をある程度抑止できるという報告は⁽²³⁾, 以上のような樹脂の化学分解防止に関連あると思われる興味深い。

(3) 不飽和ポリエステル樹脂の水トリ- 水トリ-発生機構として〈4・2〉節 (1)項の立場に立てば, 分子構造中に多量のエステル結合を持つポリマーでは, エポキシ樹脂に限らず水トリ-が発生しやすくなることが予想される。その骨格構造にエステル結合を有する不飽和ポリエステル樹脂 TVB 2151 S (東芝ケミカル社製) について, 実験 B (モデル試料厚 0.5 mm) を用い水トリ-確認試験を行なった。樹脂の HDT 値は, 樹脂 H~M と同じ 65°C である。

繊維周囲に発生した水トリ-の状況を第 13 図に示した。図に見るように, 水トリ-はセルローズ全長にわたってその周囲のいたるところに個々の水トリ-の判別が不可能になるほど多数発生し, 水トリ-と化学分解の関連性を示唆する結果が, この場合も得られ

た。

5. む す び

湿気中において観察された架橋ポリエチレンの水トリ-とエポキシ樹脂に観察された水トリ-の特性につき, 得られた知見とその考察を述べた。また, 湿気中における水の供給について考察し, 更に高分子絶縁材料における水トリ-の形成が樹脂の化学分解に密接な関連を持つと思われる場合があること, およびそのメカニズムの可能性を論じた。水中に限らず湿気中においても, また高電圧機器絶縁として汎用されているエポキシ樹脂においても, 水トリ-が発生する可能性があることを一応留意しておく必要がある。

本研究を遂行するにあたり, 種々貴重な御意見を賜りました名古屋大学電気工学科教授 家田博士に感謝申し上げます。また, 特に FT-IR の分析において御協力いただきました東レリサーチセンター株式会社物性研究室 石谷博士に感謝申し上げます。また, 御討議いただきました電気学会耐電界性常置専門委員会の方々および当絶縁化学技術グループ 見城部長, 三井研究主査に感謝申し上げます。

(昭和 53 年 11 月 25 日受付, 同 54 年 7 月 17 日再受付)

文 献

- (1) 例えば, 速水: 第 7 回絶縁材料シンポジウム, IV-2, 151 (昭 49-9)
- (2) 吉満・中北: 絶縁材料研資 IM-73-46, 2 (昭 48-11)
- (3) 吉満・中北: 同上, EIM-77-25, 1 (昭 52-7)
- (4) 電気学会: 電気学会技術報告 (I 部) 第 111 号, 2 (昭 49-8)
- (5) 吉満・中北: 電学論 A, 96, 31 (昭 51-1)
- (6) 吉満・中北: 第 7 回絶縁材料シンポジウム IV-3, 115 (昭 49-9)
- (7) 福田, 他: 電気学会絶縁材料耐電界性常置専門委員会資料 NO. ES-16-100 (昭 49-3)
- (8) 松葉, 他: 電学論 A, 95, 401 (昭 50-10)
- (9) T. Bolger & S. Morano: Proceedings of the 20th Electrical/Electronics Insulation Conference, 11, 14, 266 (1975-11-14)
- (10) N. Yoshimura & F. Noto: IEEE Trans. Elect. Insulation, EI-12, 411 (1977-12)
- (11) 新田: 電学論 A, 94, 17 (昭 49-4)
- (12) 田中: 電力中研技術第 1 研究所報告 No. 72059 (昭 47-12)
- (13) 宮下・井上: 電学誌 90, 153 (昭 45-7)
- (14) 関井・池田: 第 7 回絶縁材料シンポジウム IV-7, 171 (昭 49-9)
- (15) 桜井・玉井: 応用界面化学 p. 186 (昭 42)
- (16) 玉虫, 他: 理化学辞典 p. 146 (昭 50)
- (17) 高分子学会: 高分子と水分 p. 133 (昭 47-9)
- (18) 例えば, J. Pye, et al.: J. Phys. D (Appl. Phys.), 8, L 16 (1975)
- (19) 例えば, 一色, 他: 絶縁材料研資 EIM-78-25, 1 (昭 53-3-28)
- (20) J.K. Koenig: Applied Spectroscopy 29, 293 (1975)
- (21) 田中: 化学の領域 31, 510 (昭 52)
- (22) 堀口: 赤外吸光図説総覧 p. 357 (昭 52-4)
- (23) 相原, 他: 絶縁材料研資 EIM-78-19, 1 (昭 53-3-28)