ブレンドポリエチレンの高次構造とトリー発生

正員 山 北 隆 征 (関西大)

正員 有 安 富 雄 (関西大)

Relation between the Superstructure and the Tree Initiation
in Blended Polyethylene

Takayuki Yamakita, Member, Tomio Ariyasu, Member (Kansai University)

This paper describes the relationship between the superstructure of polymer, blending low density polyethylene (LDPE) and high density polyethylene (HDPE), and tree initiation. We have observed the superstructure (lamella and spherulite) of blended polyethylene using a transmission electron microscope and a polarizing microscope, and investigated relation between blending ratio of LDPE and HDPE and tree initiation voltage. As a result, when HDPE was blended from 5% to 40%, tree initiation voltage raised. In order to find the cause of this rise in voltage, we have continuously observed crystallization of blended polyethylene through a polarizing microscope. When temperature falls from melting point, first at 120°C HDPE spherulites were formed. Then, at 100°C the LDPE spherulites were produced in conjunction with HDPE spherulites. At this time, trans-crystal yielded between both spherulites, and bonded LDPE spherulites and HDPE spherulites. Trans-crystal strongly bonded at spherulite borders which were electrically weak and, raised the tree initiation voltage.

キーワード：ブレンド，高次構造，トリー，ラメラ，ポリエチレン

1. ま え が き

高分子は電気絶縁物として各種電気用品に使用されているが、使用範囲の拡大に伴ってその使用条件も厳しくなり、一層の高性能化が要求されるようになってきている。単一材料としての電気的性能はほぼ限界まで利用されており、これ以上の性能向上を図るには添加剤、充てん剤による特性改善や、他成分系との複合化、共重合化およびブレンドによる相乗効果を利用することが必要である。

以前から、高分子絶縁材料の改良には添加剤、充てん剤を混練したり、単一高分子を二種類以上ブレンドする方法などがとられてきたが、いずれも経験的手法の傾向が強い。これまで高分子絶縁材料のブレンドに関する研究としては、ポリエチレンにハロゲン化高分子をブレンドして、導電特性⁽¹⁾、誘電特性⁽¹⁾、部分放電特性⁽²⁾などとブレンド率との関係について調べたもの

があるが、ブレンド物の高次構造と電気的劣化（トリー劣化）との関係についての報告はほとんどない。現在、トリーイング劣化は、ミクロ的には絶縁材料内部でのマクスウェル応力⁽³⁾（機械的）による局部的なひずみや電荷の注入抽出⁽⁴⁾（電気的）が連続的に繰返されることにより、分子鎖の切断を生じ、これが拡大して放電可能な空間を形成し、トリー劣化へと進展するものと考えられている。このように高分子の高次構造とトリー劣化とは密接な関係にある。

最近、ホモポリマの高次構造とトリー劣化との関係についての研究が活発に行われるようになり、ポリオレフィン系材料の場合、トリー劣化は高次構造（ラメラ、球晶など）の影響を受け、特に球晶界面⁽⁵⁾やラメラ⁽⁶⁾間などにある非晶質部分が弱点になることが明らかになってきた。しかしトリー劣化のブレンドポリマ⁽⁷⁾での検討はほとんど行われていない。高分子の高次構造はブレンドにより大きく変化するといわれてい

ることから、ブレンドポリマの高次構造とトリ－劣化との関連性について検討することはトリ－現象の解明のために必要であると思われる。

著者らは、低密度ポリエチレン (LDPE) を基材として、高密度ポリエチレン (HDPE) を機械的にブレンドした試料を用いてトリ－発生電圧を測定した。同時に高次構造 (ラメラ、球晶など) の変化の様子を顕微鏡で観察し、これらとトリ－発生電圧との関連性について調べた。

本論文はこの検討結果をまとめたものである。

2. 試料

材料は LDPE (日本ユニカー製, NUC-9025, M. I. 3.2, 融点 115°C) と HDPE (昭和電工製, S 6002 FD, M. I. 2.5, 融点 135°C) の二種類を用いた。ブレンド試料は LDPE を基材として、HDPE を重量比 5~60% の範囲で混合し、熱ローラにて混練した。これらのブレンド試料を熱プレス機を用いて、厚さ 60 μm のフィルムを作成した。トリ－実験用の針電極は、針電極先端でのひずみを少なくすることと、ポリエチレンとの密着性を高めるため、直径 40 μm の銅線を電解研磨法により針先端角度 30 度、先端曲率半径 2 μm に研磨して作成した。この針電極を厚さ 60 μm の 2 枚のブレンドフィルムの間に挟み込み、熱プレス機にて 150°C、200 kg/cm^2 の条件でプレスし、0.3°C/min の割合で室温まで徐冷して、厚さ 100 μm のトリ－実験用試料を作成した。針先端近傍での試料のひずみが倍率 200 倍の偏光顕微鏡で確認されないものを使用した。高次構造観察用の試料は同一条件で作成した厚さ 50 μm 、150 μm のフィルムを使用した。

3. 実験方法

トリ－発生電圧を測定するために、図 1 に示す試料を偏光顕微鏡にセット (大気中) し、昇圧速度 200 V/s の交流電圧 (60 Hz) を印加した。CCD カラー TV カメラを偏光顕微鏡に取付け、トリ－発生前後の様子を録画し、実験終了後、画像解析してトリ－発生電圧を

図 1 実験用試料

Fig. 1. Experimental sample.

求めた。なお、トリ－発生電圧は倍率約 700 倍にしたモニタ画面上でトリ－が確認できた時点の電圧とした。試料は各測定点ごとに 30 個使用した。

結晶化温度の測定は DSC (示差走査熱量計) を用いて、試料を熔融状態 (150°C) から 3°C/min の割合で室温まで降温して行った。試料の結晶化の様子は偏光顕微鏡に小形ヒータをセットし、温度制御しながら各試料の結晶形成状態を連続的に観察し、同時に写真撮影を行った。球晶内ラメラの写真は透過形電子顕微鏡 (TEM) で撮影した。

4. 実験結果と検討

〈4・1〉 トリ－発生電圧とブレンド率の関係

図 2 はトリ－発生電圧と LDPE に対する HDPE のブレンド率 (重量%) との関係を表したもので、黒のプロットは試料 30 個の平均値、上下の幅は標準偏差を示している。ホモ LDPE、ホモ HDPE のトリ－発生電圧はそれぞれ 5 kV、5.8 kV で HDPE のほうが少し高い。LDPE に HDPE を 5% ブレンドすると、6 kV とホモ LDPE より 1 kV も上昇し、20~40% の間では 6.7 kV にもなる。40% 以上になると HDPE の影響が強くなり、HDPE の割合が増すにつれて低下する。このように LDPE に HDPE を適量ブレンドすると、トリ－発生電圧は大きく上昇する。これまでもブレンドにより、トリ－発生電圧⁽⁸⁾や絶縁破壊電圧⁽⁹⁾が上昇するという報告があるが、なぜ上昇するのか、その原因は明らかにされていない。ブレンドすると高次構造は変化する⁽¹⁰⁾といわれており、またトリ－発生も高次構造の影響を受けやすい⁽⁵⁾⁽⁶⁾ことから、ブレンドによる高次構造の変化がトリ－発生電圧を上昇させるものと考えられる。本論文では、ブレンド

図 2 ブレンド PE のトリ－発生電圧

Fig. 2. Relation between tree initiation voltage and blend rate of HDPE.

図 3 各試料の球晶と球晶内ラメラの形状
Fig. 3. Photographs of spherulites and lamellae.

PE の結晶化の過程を連続的に観察して、高次構造とトリー発生との関連性について検討し、トリー発生電圧の上昇する原因の解明を試みた。

〈4・2〉 球晶形状と球晶内ラメラの観察 トリー発生電圧の高くなるブレンド率 10～60% の範囲では高次構造の形状は写真では差がないので、本論文では代表例としてブレンド率 20% での写真を示す。

図 3 に各試料の球晶形状と球晶内ラメラの写真を示す。(a) 図は LDPE の球晶で直径 5～8 μm 程度のもが多く、球晶界面には非晶質や空けきのあるのが確認できる。(b) 図の白い線状のものがラメラで、厚さは 10 nm、長さは 100～500 nm 程度のもが多い。ラメラの間隔は広く、無秩序に分散しており、非晶質の多い粗な球晶であることがわかる。(c) 図は HDPE の球晶で、直径は 10 μm 程度で大きさはほぼ整っており、消光リンクが見られるが、これは多数のラメラが外周方向へ同じ周期でねじれて成長していることを示している。球晶は互いに押合って強く接触しているため、変形している。(d) 図は HDPE のラメラで厚さは 15～20 nm と LDPE のラメラよりも厚く、長さも 1～5 μm あり、長く束状になって連なっており、結晶質の多い密な球晶となっていることがわかる。

(e) 図はブレンド PE (ブレンド率 20%) の球晶であるが、LDPE や HDPE のように形状のはっきりした球晶とはならず、小さな球晶が互いに複雑に入り組んでおり、界面は確認できない。(f) 図の太く長いラメラが HDPE のラメラで、その周辺にある細く短いものが LDPE のラメラである。ブレンドすると HDPE のラメラは束状に集まっていたものがほぐれて網目状に広がり、そのすき間に LDPE のラメラが分散する構造をとることがわかる。このラメラの分散

図 4 ブレンド PE のラメラの状態の模式図
Fig. 4. Schematic representation of lamellae.

状態を模式図にしたものが図 4 である。

〈4・3〉 結晶化温度の測定と高次構造の観察 図 5 は HDPE、LDPE およびブレンド PE (ブレンド率 20%) の結晶化温度を DSC (示差走査熱量計) で測定した結果である。ホモ HDPE は 123°C、ホモ LDPE は 101°C を中心として結晶化することがわかる。ブレンド PE の場合、HDPE と LDPE の結晶化温度はそれぞれ 120°C と 100°C に明確に分かれている。一般に結晶性ポリマどしが溶融状態で相溶性を示す場合は、結晶化するとき共融現象⁽¹⁰⁾を示すといわれている。このように両者の結晶化温度が分離しているということは、機械的なブレンドでは分子間の結合はせず混合の状態で分散しているということを示している。DSC の測定結果のみではブレンドポリマがどのような状態で結晶化するのか詳しくわからないので偏光顕微鏡に小形のヒータをセットし、ブレンド PE を 150°C の溶融状態から徐冷して、結晶化時の様子を観察した。

図 6 はブレンド PE (ブレンド率 20%) の結晶化時の写真である (この写真はクラスタを強調するために、照明光を試料表面に対して斜方向から照射して試料表面の状態を撮影したものである。光を垂直方向から照射した場合にはこのように明りようには見えな

図 5 DSC による結晶化温度の測定
Fig. 5. DSC curves of various PE.

図 6 ブレンド PE の結晶化時の様子
Fig. 6. Photographs of crystal of blend PE.

い)。

(a)図は 150°Cでの状態で、試料は溶融しているため結晶は形成されていない。(b)図は HDPE の結晶化温度 (120°C) での状態である。一般にブレンドポリマは分子的に結合できない場合は海島構造⁽¹¹⁾をとり、混合割合の多いほうが海、少ないほうが数十ミクロンの大きさの島となるといわれている。この場合、120°Cで直径 30~50 μm の島状の結晶が発生した。こ

れは HDPE を中心とした微小な結晶群である。この島の内部には図 3 (e)に示したように HDPE のラメラと溶融している LDPE とが入り混じった未完成の小さな球晶が多数凝集して、いわゆるクラスタを形成している (以後、この球晶群を HDPE クラスタと名付ける)。この温度 (120°C) では LDPE は未だ溶融状態で、結晶化しておらず、HDPE クラスタの周りに分布している。図 6 (c)は LDPE の結晶化温度 (100°C) での状態である。LDPE の球晶は HDPE クラスタを取囲むようにして形成されるが、結晶化完了後は双方の結晶が重なり合っているため、両者の判別は難しい。

〈4・4〉 HDPE クラスタ表面の微細構造の観察

図 6 で使用した試料は厚さが 150 μm もあり、球晶やクラスタが何層も重なっており、球晶やクラスタの表面の微細構造の観察はできない。そこで試料の厚さを 50 μm と薄くして球晶の重なりを少なくし、HDPE のクラスタと LDPE 球晶との接触界面の微細構造を観察した。図 7 に界面の微細構造の写真を、図 8 にその模式図を示す。HDPE クラスタは HDPE を主成分としているが、少量の LDPE の混合した直径 1 μm 程度の未完全な球晶が凝集したものであり、クラスタの表面は球晶の核となりやすい凹凸(突起)が多い。HDPE のクラスタが形成される温度 (120°C) では、クラスタと接している LDPE は溶融している。温度が下って LDPE の結晶化温度 (100°C) になるとクラスタ表面の無数の突起が核となって LDPE のラメラが発生し始める。無数の LDPE のラメラがクラスタの表面から同時に発生、成長するため、ラメラは広がって伸びることができず、クラスタ表面に対して垂直方向にのみ成長し、柱状の結晶を形成する。このようにラメラが一方方向にのみ成長する柱状の結晶構造をトランスクリスタル⁽¹²⁾という。HDPE クラスタは HDPE を主成分としており、LDPE 球晶とは接着性はあまり良好でない。しかし、両者の間にクラスタ表面を核として発生したトランスクリスタルが介在することにより、互いに強く結合するものと考えられる。

図 9 は、ブレンド率が 20~40% の範囲で特に観察される現象であるが、HDPE クラスタ間が線状に連なった結晶で連結される状態を示したものである。(a)図に 120°Cで HDPE が結晶化して、一辺 50 μm 程度の島状のクラスタが形成された状態を示す。少し温度が下って 117°Cになるとクラスタ (A) と (B) を結ぶ結晶の連なり (ここでは連結手と名付ける) が形成される。117°Cでは LDPE は溶融した状態であり、この連結手はクラスタの外に分散している HDPE の粒

図 7 クラスタ界面の微細構造
Fig. 7. Fine structure of cluster surface.

図 8 微細構造形成の模式図
Fig. 8. Schematic representation of fine structure.

図 9 クラスタを結ぶ連結手の形成
Fig. 9. Photographs of HDPE cluster.

子が結晶化したものであろう。このようにクラスタの外に散在する HDPE の微粒子が多い場合にはクラスタ間を結ぶ連結手が形成される。更に温度が下って LDPE が結晶化する温度 (100°C) になると、LDPE の球晶が HDPE のクラスタや連結手を取囲むようにして発生し、全体を埋めるため、両者の判別はできなくなる。しかし、このように最適なブレンド率の場合にはクラスタ間を連結する網目構造 (連結手) が形成されていることがわかる。これを模式図にしたものが図 10 である。

図 10 連結手形成の模式図
Fig. 10. Schematic representation of HDPE cluster.

観察を中心とした実験結果からブレンド PE の高次構造はホモ LDPE と比べて、大きく変化することがわかった。ブレンドすると LDPE と HDPE のラメラが互いに影響し合うため、球晶は大きく成長できず形がくずれる。しかし球晶が小さくなることによって電氣的⁽⁹⁾、機械的弱点である球晶界面が少なくなり、材料全体としてはかなり均質化される。ブレンド PE の結晶化の様子を連続的に観察することによって明らかになった高次構造の全体像を模式図にしてまとめると図 11 のような構造が考えられる。結晶化後、表面から観察すると LDPE と HDPE の球晶が重なり合っているためこのようには見えないが、図よりわかるように、形成される高次構造 (ラメラ、球晶、トランスクリスタル、クラスタ、連結手など) が互いに有機的に組合さって、PE の弱点である球晶界面を補強あるいは少なくし、全体が均質化されるように作用していることがわかる。材料全体がこの図のように網目状の構造がミクロに、マクロに形成されれば材料の均質化が進むことになる。ブレンドによって材料の均質化が行われると、不均質な材料の弱点部分で生じやすい応力集中によるクラックの発生が抑制される⁽¹³⁾ことになる。この高次構造の変化はミクロなクラックの形成がきっかけで発生しやすいトリーとは大いに関係がある。トリー発生電圧がブレンドによって上昇するという実験結果は、ブレンドすると PE の均質化が進んでクラックの発生が減少するという事実とよく対応する。

これらのことから、ブレンドによるトリー発生電圧の上昇は高次構造の変化による材料内部の均質化が大きな要因となることがわかった。本研究は高次構造の変化する様子を観察し、その結果をまとめたものであるが、今後、高次構造の力学的性質とトリー発生との

図 11 プレンドによる高次構造の変化の模式図

Fig. 11. Schematic representation of superstructure in blend PE.

関係についての定量的な検討が必要である。

5. ま と め

LDPE と HDPE のブレンド物の高次構造とトリー発生との関連性について検討した。その結果、次のことが明らかになった。

(1) ブレンド率 20~40% の場合、トリー発生電圧はホモ LDPE に比べて約 36% 上昇する。

(2) ブレンドすると LDPE が海、HDPE が島 (クラスタ) となる海島構造をとる。島 (クラスタ) の表面から発生したトランスクリスタルが LDPE (球晶) と HDPE クラスタとを強く結び付けて、材料全体を均質化する。

(3) ブレンドにより、球晶が微細化して PE の内部構造の均質化が進みトリー発生電圧の上昇に寄与する。

日ごろ実験上の御配慮をいただいている関西大学村上光昭助教授、研究に対して適切な御指示をいただいた東京農工大学小林繁雄教授、TEM での写真を撮っていただいた古河電工 (株) 千葉研究所の各位、材料を提供いただいた日本ユニカー (株) の各位に心より感謝の意を表します。

(平成 2 年 4 月 26 日受付, 同 2 年 10 月 17 日再受付)

文 献

- (1) 沢・飯田・阿部・中村・家田:「塩素化ポリエチレン-ポリエチレンブレンドの電気伝導」, 電学論 A, 102, 595 (昭 57)
- (2) 大園・伊藤・堺:「ポリエチレンの耐部分放電性における塩素化ポリエチレンの効果」, 同上 A, 106, 77 (昭 61)
- (3) 山田:「ポリエチレン中のトリーイングについて」, 住友電気, No. 101 (昭 44)
- (4) 田中:「電圧注入による空間電荷の形成とトリーの関係」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-78-52 (昭 53)
- (5) 山北・有安:「ポリプロピレンの高次構造とトリーイング劣化」, 電学論 A, 110, 817 (平成 2-11)
- (6) 徳積・岡本・石田・深川:「ポリエチレンの高次構造と電気トリーの発生現象」, 電学論 A, 108, 535 (昭 63-12)
- (7) 山北・村上:「ブレンド高分子の高次構造と絶縁破壊」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-88-34 (昭 63)
- (8) 新田:「ブレンドによる PE および XLPE の耐トリーイング性の向上」, 電中研報告, No. 277022 (昭 52)
- (9) 加藤・宮下:「ポリマーブレンドによる PE の耐電圧特性の改善について」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-88-24 (昭 63)
- (10) 秋山・井上・西:「ポリマーブレンド (昭 56) シーエムシー
- (11) 高分子学会編:「ポリマーアロイ」, 東京化学同人
- (12) 日本化学会編:「複合材料」, 化学総説, No. 8
- (13) 横堀・成沢:「高分子材料強度学 (昭 57) オーム社

山 北 隆 征 (正員)

昭和 17 年 5 月 30 日生。43 年 3 月関西大学大学院電気工学専攻修士課程修了。44 年 4 月同大学工学部電気工学科勤務。主として、高分子材料のモルホロジーと電気特性との関係についての研究に従事。応物学会、高分子学会、マテリアルライフ学会会員。

有 安 富 雄 (正員)

大正 15 年 6 月 2 日生。昭和 28 年 3 月大阪大学物理学科大学院修了。28 年 4 月同大学助手, 36 年 10 月同助教授, 40 年 4 月関西大学工学部電気工学科教授, 現在に至る。工学博士。主として、プラズマ工学の研究に従事。平成元年高温学会論文賞受賞。日本物理学会、応物学会、高温学会、IEEE 会員。