ポリエチレンの電気伝導と空間電荷形成へ及ぼす微量不純物の影響

正員 横山綾子 正員 宮田裕之 正員 高橋 享
(株式会社フジクラ)

Effects of Minute Amount of Impurities on Conductivity and Space Charge Formation in Polyethylene

Ayako Yokoyama, Member, Hiroyuki Miyata, Member, Tohru Takahashi, Member
(Fujikura Ltd.)

Because of the excellent electrical insulation performance of low density polyethylene (LDPE), it can be expected that minute amount of ionic impurities in LDPE, which is difficult to detect by general analytical methods, has an influence on DC characteristics such as conductivity and space charge formation. As the above - mentioned, two kinds of LDPE samples (sample A, sample B), in which no difference was appreciated by a general analysis, were supplied, and were examined by the measurement of dielectric loss ($\tan \delta$), conductivity and space charge formation (by the pulsed electro acoustic method) over the temperature range of RT~90°C and the electrical stress range of 10~30kV/mm.

A greater conductivity in sample B was thought to be attributable to the minute amount of ionic impurities, which was confirmed by the $\tan \delta$ results measured under higher temperature and electrical stress. However, the hetero space charge formation in sample B (with greater ionic impurities) was smaller than that in sample A. Accordingly, it is considered that sample B exhibits a larger cancellation in space charge formation, because the space charge is formed by the total of inner ionic carriers (hetero charge) and injected carriers from the electrode (homo charge) and both carriers are affected by impurities.

キーワード：低密度ポリエチレン，イオン，空間電荷，電気伝導， $\tan \delta$

1. まえがき

電力ケーブルにおける空間電荷の形成の影響は直流において特に顕著で架橋ポリエチレン (XLPE) 及びそのベースとなる低密度ポリエチレン (LDPE) の空間電荷現象に関しては従来から多数の報告がある[1][2][3]。近年においてはかなり厚肉のケーブルを用いて空間電荷の測定を行うことが増えてきたが[4]，直流プラスチック絶縁ケーブルの実用化に向けより実的な要因に関して考察を加えて行くにはできるだけ厚肉のシート試料を用いて直接その空間電荷分布を測定することが最も有効である。筆者らはこれまでにこのような目的に最も有効なパルス静電応力 (PEA) 法を用いて XLPE, LDPE の空間電荷分布の計測を行うと共に，測定条件や材料種，添加剤等が空間電荷形成に与える影響を調査してきた[5]。さらに，水分量と蓄積電荷量の相関を調べ，外部吸水した水分の影響，及びクミルアルコールの分解により発生する水分が空間電荷特性に与える影響を検討した[6]。

ポリエチレン (PE) は元来，無極性の最も絶縁性能の優れたポリマーの一つであり，特に高圧法で製造される LDPE では，中低圧法 PE に含まれるような重合触媒残渣などの不純物も少ない。絶縁性の高いポリマーに含まれる微量不純物は低電界領域においては電気特性に与える影響は少ないと考えられるが，数十 kV/mm 以上の高電界領域における影響は未だよく判っていない。しかし，キャリア源或いはキャ

リアトラップ源として有効に作用するものであれば，通常には検知し得ないレベルの極微量不純物であっても電気伝導並びに空間電荷特性に顕著な影響を及ぼす場合があり得ることは十分に推定できる。

本報文では，直流特性に影響を与える要因として LDPE 中の極微量不純物の 10~30kV/mm 電界下での電気伝導及び空間電荷特性に与える影響について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試試料

密度 0.92g/cm³，メルトフローレート (MFR) 約 3g/10 分の同一製造ラインで生産した 2 種類の LDPE を供試試料とした。この 2 種類の LDPE は製造ロットのみが異なるものであるが，3 節で述べるように高電界下での誘電正接 ($\tan \delta$)，電気伝導率 (σ)，空間電荷の電気特性には定性的に表 1 に示すような差が認められたことから，便宜上，試料 A，試料 B として区別する。通常には試料 A の特性値が正常値として得られるが，試料 B はこれと異なる挙動を示す試料として偶々見出されたものである。試料 A と試料 B は同一製造ラインで生産した LDPE であり，添加剤等を一切含まないものであることから，通常の分析手法では一切違いは認められていない。例えばフーリエ変換赤外分析 (FTIR) による分子構造は同じであり，原子吸光による Na, K, Al, Fe, Zn, Cu の微量金属元素含有量は検出感度の ppm オーダー以下である。

表1 供試試料
Table1. Specimens

		試料A	試料B	備考
密度(g/cm ³)		0.92		同一製造 ライン
MFR(g/10分)		3		
高電界下 電気特性	高温tan δ	小	大	3節参照
	σ	小	大	
	蓄積電荷量	大	小	

2.2 試料形状

各試料について、電界：10～30kV/mm、温度：室温～90℃で誘電正接特性、電気伝導特性、空間電荷特性（PEA法による）を測定したが、試料は熱プレス成型による図1に示す試料形状のものを用いた。

図1 試料形状
Fig.1 Sample shape

すなわち、試料厚さはできるだけケーブル絶縁体を模擬できるように電気伝導率では1mm、空間電荷では3mmの比較的厚い絶縁厚としたが、tan δ 特性については3.1節で示すように溶剤抽出により微量不純物を除去した場合の特性評価も行っており、抽出の容易な0.2mmの薄い試料とした。

電気伝導率測定試料では、tan δ 測定試料より試料厚さが厚く、印加電圧が高くなるため電極端部の放電を避ける目的で、端部を丸めて内面を金蒸着した0.2mm厚SUS板を熱プレス成型により埋め込み、絶縁体との密着を向上させた。この電極構造では万一、SUS板と絶縁体が剥離しても金蒸

着は絶縁体に転写されることを確認しており、放電を避けることができる。空間電荷測定試料では電極面に半導電フィルムを挟むことによりPEA測定時の音波の拡散を防いだ。

2.3 測定装置及び方法

tan δ 及び電気伝導率は、図1の(a)及び(b)の試料を図2に示す油浸平板電極内にセットし、電極内には脱気、脱水した精製シリコン油（動粘度：50cSt at 25℃）を満たし、測定を行った。tan δ は高圧シェーリングブリッジ(50Hz)により、電気伝導率は高圧電極に所定の直流負電圧を印加して測定電極側からの漏洩電流をピコアンメータにより測定して求めた。

図2 tan δ 及び電気伝導率測定電極
Fig.2 Electrode for tan δ and conductivity measurement

空間電荷測定はPEA法を用い、基本的な測定方法は前報[5][6]と同じであり、その原理も文献[7][8]に譲るが、図3に示すように温度特性を測定できるような工夫を施してある。すなわち、比較的厚い試料(3mm厚)を均一に加熱できるように、試料上部（上部電極側）においては加熱シリコンオイルを循環させており、試料下部からはリング状の電熱ヒータにより加熱できる構造となっている。この場合、圧電素子であるPVDFの温度上昇による感度の変化が懸念されるため、本実験では各温度毎に校正を行った。

図3 空間電荷測定方法
Fig.3 Method for space charge measurement

$\tan \delta$ 、電気伝導率、空間電荷の測定項目に対して印加電界は10kV/mm, 20kV/mm, 30kV/mmであり、温度は25°C, 50°C, 70°C, 90°Cの同一とした。電気伝導率は電圧印加後30分値を用い、空間電荷についても電圧印加30分後の印加中の空間電荷分布を評価した。

3. 結果と考察

3.1 $\tan \delta$ 特性

図4に試料A,Bに対する $\tan \delta$ の温度、電界依存性を示す。

図4 $\tan \delta$ の温度・電界依存性

Fig.4 Temperature and electrical field dependence of $\tan \delta$

試料Bでは試料Aに比べ高温、高電界側の $\tan \delta$ の増大の著しいことがわかる。LDPEの高温、高電界領域での $\tan \delta$ 増大については同様の報告があり、

$$\tan \delta = \tan \delta_0 + \tan \delta_c, \quad \tan \delta_c = \sigma_{AC} / \omega \epsilon_0 \epsilon$$

$\tan \delta_0$: 伝導成分以外の成分 $\tan \delta$,

$\tan \delta_c$: 伝導成分 $\tan \delta$, ω : 角周波数,

ϵ_0 : 真空の誘電率, ϵ : 比誘電率,

σ_{AC} : 交流電気伝導率

で示される電気伝導率の増大に基づくものであることが知られている[9][10]。この場合、電気伝導率の増大要因として温度及び電界特性の解析等からプールのフレンケル伝導の可能性が指摘されている。

一方、図5は $\tan \delta$ 測定用に熱プレス成型した0.2mm厚フィルムをエタノール中で6時間ソックスレー抽出し、抽出溶剤を60°C×3時間の乾燥により除去した後測定した $\tan \delta$ を最も高電界である30kV/mmの場合について示したものである。抽出の有無により、室温付近の $\tan \delta$ 変化は殆どなく、また、試料Aにおいても抽出による変化は小さいが、試料Bでは、高温 $\tan \delta$ は試料Aと同レベルまで低減している。このことから、試料Bの高温 $\tan \delta$ の低減は抽出により除去された不純物に帰因すると考えられる。2.1節で述べたように、供試LDPEは添加剤等を一切含まない公称"pure"なポリエチレンであり、少なくともppmオーダー以上の微量不純物金属元素は含まれていない。また抽出溶剤についても無極性の炭化水素系ポリマーであるLDPEに対して極性溶剤であ

るエタノールを用いており、低分子量のPEの抽出等によるマクロな重量変化や、LDPEの構造変化はなく、微量不純物のみが除去されていることになる。図5のエタノール抽出による高温高電界側の $\tan \delta$ 低減がイオン性微量不純物が除去された効果と仮定すると、イオン性不純物は極性物質であり、有機高分子中でエタノール抽出され、かつイオン解離を起こし得る最も考え易いものは、例えば有機酸金属塩のようなものである。さらに、高分子の微細構造変化を伴わない微量不純物の除去のみによるドナーサイトの変化によって、例えば、電子的なプールのフレンケル電流に与える影響は小さいと考えられ、従って試料Bでは極微量イオン性不純物そのものに起因した高温、高電界の $\tan \delta$ 増と推察される。試料Bにおけるイオン伝導機構としては高電界イオン伝導或いは、電子的なプールのフレンケル伝導と温度、電界特性が見掛け上、同一の形式となるイオン解離のプールのフレンケル伝導[11]が挙げられる。

尚、PEを溶剤抽出することにより電気伝導率及び空間電荷量が大幅に低減することが知られているが[12][13]、この場合、炭化水素系の抽出溶剤を用いており、低分子量PEと微量不純物が共に除かれた効果と推定できる。

図5 エタノール抽出による $\tan \delta$ の変化

Fig.5 $\tan \delta$ change by ethanol extraction

3.2 電気伝導特性

各試料の電気伝導率-温度特性を図6に示す。

図6 各試料の電気伝導率-温度特性

Fig.6 Temperature dependence of conductivity

試料Bの方が電気伝導率が大きく試料Aと約1桁異なる。また、

$$\sigma = \sigma_0 e^{-u/kT} \quad (U: \text{活性化エネルギー})$$

で表示されるとすると試料Bでは $1/T$ に対して $\log \sigma$ がほぼ直線であるが試料Aでは低温域と高温域で活性化エネルギーが変化していると考えられる。

図7に各温度における電流(i)—電圧(V)特性を両対数表示の場合で示す。高分子の代表的な高電界電気伝導機構である空間電荷制限伝導($\log i - \log V$ plot), ショットキー又はプールのフレンケル伝導($\log i - V^{1/2}$ plot), 高電界イオン伝導($\log i - V$ plot)のいずれのプロットに対しても直線性を与える場合、与えない場合が認められたが、電圧が3点のプロットであり、この結果からは電気伝導機構は明確にできない。

図7 各温度における電流—電圧特性

Fig.7 Relationship between leakage current and applied voltage at each temperature

しかし、3.1で示した $\tan \delta$ 特性の結果と併せて考慮すると、少なくとも σ の大きい試料Bの方については温度依存性も大きいことからイオン伝導の寄与がかなり含まれていると考えられる。次の簡単な試算からも、ppm以下の極微量不純物であってもイオンキャリアとして有効に作用すれば $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ S/cm}$ レベルの電気伝導率に影響を及ぼすことは充分考えられる。

(試算例)

$$\sigma = en\mu E$$

e : キャリアの電荷量, n =キャリア濃度,

μ : キャリア移動度, E =電界

分子量30程度の1価金属イオン ($e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) を仮定し、このイオン濃度をppmオーダー以下の数十ppb (仮に $50 \text{ ppb} = 50 \times 10^{-9} \text{ g/PE1g} \approx \text{cm}^3$) とすると $n=1.0 \times 10^{15} \text{ 個/cm}^3$ 。 $E=10 \text{ kV/mm} = 10^5 \text{ V/cm}$ とすると $\sigma=1.6 \times 10^1 \mu$ となる。 μ 値の選び方は任意性が大きい $\mu=10^{-15} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の極めて小さい値を採用しても σ は 10^{-14} S/cm オーダーを与える。実際にはイオン解離係数 ($\ll 1$) も任意性の大きい値として考慮する必要があるが、 μ 値を極めて小さく採っていることを併せて考えると、上記レベルの極微量不純物でも σ に影響を及ぼし得る。尚、キャリアイオンの内容については不明であるが、3.1節で述べたように有機酸金属塩のようなものを仮定すると、イオン半径が小さく、移動度の大きい正の金属イオンが電気伝導に対し支配的と考えられる。3.3節で示すように、陽極側に大きい負のヘテロ空間電荷分布となるのは、陽イオン (金属イオン) の移動の後に取り残された陰イオンであり、金属イオンは陰極側で金属元素に戻るため負が大きく、正が小さいヘテロ空間電荷分布になる可能性も推定される。

3.3 空間電荷特性と電気伝導特性の対比

図8, 9に各条件下における空間電荷測定結果を示す。

試料A, 試料Bともに陽極側に顕著なヘテロ空間電荷分布であり試料Aの方が大きいヘテロ電荷を形成している。また試料Aは高温ほどヘテロ空間電荷は大きくなり、電界依存性も大きい。一方試料Bにおいては温度特性、電界依存性は小さかった。

前述のように試料Bの $\tan \delta$ 及び σ の増大は極微量のイオン性不純物に帰因すると推定された。イオン性不純物は空間電荷特性に対してはヘテロ空間電荷を増大させる作用を予想させるが図8及び図9の結果はこの予想に反した結果となっている。これは数十kV/mmの高電界領域では空間電荷はイオン性のヘテロ空間電荷と電極から注入されたホモ空間電荷が中和されて現れたためと考えられる。すなわち、不純物はイオン性空間電荷源となると同時に電極からの注入キャリアのトラップ源としても働き、試料Bにおいてはこの中和作用が大きいと推定される。同様の現象がアセトフェノンを含浸させたLDPEでも報告されている[14]。また、試料Aについては前述の中和作用が小さく、比較的大きいヘテロ空間電荷分布を示しており、従って、試料Aにおける $\tan \delta$ 及び σ 特性についてもイオン伝導の寄与がかなり大きいと考えられる。LDPEの高温、高電界側の $\tan \delta$ 及び σ の増大は電子的プールのフレンケル伝導で解釈される場合が多いが[9][10]、イオン解離のプールのフレンケル伝導でも温度電界依存性は同様に解釈できると思われる。

図8 各温度における試料Aの空間電荷特性
Fig.8 Space charge distribution in sample A at each temperature

図9 各温度における試料Bの空間電荷特性
Fig.9 Space charge distribution in sample B at each temperature

以上の推察は直流漏洩電流測定時の充放電電流の時間特性にも現れている。例として図10に30kV/mm, RT, 90℃における充電電流及び接地後の放電電流の時間特性パターンを示す。

図10 充電・放電電流-時間特性

Fig.10 Characteristics of charge-discharge current

充電電流特性は時間とともに単調に減少する通常の吸収電流→定常電流のパターンのほかに、一部の温度、ストレスにおいては課電初期において電流値が上昇し、その後減

少していく場合も見られた。これは、電極からの電荷注入により電流が暫増し、注入キャリアトラップと印加電界による定常電界が形成された後定常電流となったため、空間電荷の影響が現れたと考えられる。

一方、放電電流は試料Aでは時間と共に零に暫近する通常のパターンであるが試料Bでは零を超える異常放電電流の特性が現れており、試料Bでは測定した全ての温度、電界でこの現象が認められた。これは図11に示すように絶縁体中にヘテロ空間電荷の蓄積がある場合、接地後の蓄積電荷の移動により、放電電流が逆向きになるためであると考えられる。すなわち試料Bでは元来のイオン性のヘテロ空間電荷の蓄積がかなり大きい、電極からの注入キャリアも大きいため中和されてヘテロ空間電荷の蓄積が少なく現れていると推察される。このようなヘテロ空間電荷による異常放電電流については、他にも例が知られている。

[15][16]

図11 空間電荷の蓄積と充放電電流の向き

Fig.11 Relationship between space charge accumulation and charge-discharge current

4. まとめ

LDPEは元来、絶縁性の極めて優れたポリマーであり製造工程に帰因する不純物も少ないため、通常には検知し得ないような極微量イオン性不純物によっても高電界下ではその電気伝導特性や空間電荷特性に敏感に影響するような場合が考えられる。同一製造ラインで製造ロットの異なる2種のLDPEである試料A、試料Bで、このような例が見出され、それぞれについて電界10kV/mm～30kV/mm、温度RT～90℃の範囲での $\tan \delta$ 、電気伝導率及び空間電荷特性を調査し以下の結論を得た。

- (1) 試料A、Bの高温高電界下での電気伝導要因に基づく $\tan \delta$ の比較、並びにエタノール抽出後のその変化から、少なくとも試料Bについては、極微量のイオン性不純物に帰因するイオン伝導による $\tan \delta$ 増加が推定された。
- (2) 電気伝導率は試料Bが試料Aより約1桁大きく、(1)で述べた結果から、試料Bではイオン性不純物によるイオ

ン伝導が支配的となり、このイオン性不純物はヘテロ空間電荷を増大させると予想されたが、実際には試料Aの方が大きいヘテロ空間電荷の蓄積が認められた。

(3) 試料Bのヘテロ空間電荷の小さい理由として、不純物はイオン性ヘテロ空間電荷源であると同時に電極からの注入キャリアであるホモ空間電荷のトラップ源としても働き両者が中和する現象と推定された。従って本来のヘテロイオンキャリアは試料Bの方が大きく、このことは試料Bにのみ認められる異常放電電流からも推察された。

(4) LDPEの高温高電界下での電気伝導機構は電子的プールフレンケル伝導で解釈される場合が多いが、(1)~(3)の結果より、例えば電界、温度特性が同じ形式となるイオン解離のプールフレンケル伝導のようなイオン伝導の寄与も考慮に入れる必要がある。

(平成9年1月20日受付、平成9年4月14日再受付)

宮田裕之 (正員)

1981年神戸大学工業化学科卒業。89年(株)フジクラ入社。現在、基盤材料研究所化学材料開発部主任研究員。主として高電圧ケーブル絶縁材料の研究開発に従事。

高橋 享 (正員)

1974年北海道大学大学院理学研究科修士課程修了。同年4月(株)フジクラ入社。現在、基盤材料研究所化学材料開発部主管研究員。工学博士。主として高電圧ケーブル絶縁材料の研究開発に従事。

参考文献

- [1] 電気学会技術報告(2部)第194号 p69 ('86)
- [2] 電気学会技術報告(2部)第304号 p16 ('89)
- [3] 電気学会技術報告(2部)第237号 p7 ('87)
- [4] 穂積 岡本: 誘電・絶縁材料研究会資料 DEI-92-59
- [5] 横山他: 誘電・絶縁材料研究会資料 DEI-94-14
- [6] 横山他: 誘電・絶縁材料研究会資料 DEI-95-95
- [7] T.Takada, et al.: IEEE Trans, Electr. Insul., vol EI18, No.6 ('83)
- [8] 福永他: 電学論A, 110, 647('90)
- [9] 所他: 電学論A, 111, 111('91)
- [10] R.Von Oishausen, et al, :
IEE PROC, vol128, ptA NO.3, APRIL 1981
- [11] 電気学会編 誘電体現象論 p255
- [12] Kwang S.Suh, et al, :
'94 第26回電気絶縁材料シンポジウム p2-16
- [13] 田中他: 誘電・絶縁材料研究会資料 DEI-92-2
- [14] 長尾他: 誘電・絶縁材料研究会資料 DEI-95-97
- [15] 朝井他: 平成7年電気学会全国大会 284
- [16] 大木他: 電学論A, 116, 357('96)

横山綾子 (正員)

1993年東海大学工学部工業化学科卒業。同年4月(株)フジクラ入社。現在、基盤材料研究所化学材料開発部勤務。主として高電圧ケーブル絶縁材料の研究開発に従事。