アセトフェノンがポリエチレンの空間電荷形成に与える影響

非会員 小林 啓一 (早稲田大学)

学生員 大原 尚 (早稲田大学)

正員 大木 義路 (早稲田大学)

正員 前野 恭 (郵政省通信総合研究所)

Effect of Acetophenone on Space Charge Formation in Polyethylene

Keiichi Kobayashi, Non-Member, Takashi Ohara, Student-Member, Yoshimichi Ohki, Member
(Waseda University), Takashi Maeno, Member (Communications Research Laboratory)

Cross-linked polyethylene (XLPE) cables are widely used for AC transmission. However, for DC transmission, they are still under feasibility study due to severe concern about space charge. In the bulk of XLPE insulated cables, there remain chemicals such as acetophenone. We have examined the influence of acetophenone on the space charge evolution in PE. The samples tested are additive-free LDPE and LLDPE sheets. Two types of specimens were examined. The first one is a two-layered specimen consisting of a non-treated sheet and an acetophenone-soaked sheet. The second one is a LDPE or LLDPE sheet, onto which a few drops of acetophenone were spilt so that the sample surface was coated with acetophenone. The important conclusions obtained are as follows: (1) Positive charges are easy to migrate from the acetophenone-existing region to the non-existing region in the case of LDPE, while negative charges are difficult. (2) Both positive and negative charges are rather immobile in LLDPE, and they tend to accumulate at the interface between the acetophenone-existing and non-existing regions. (3) The values of mobility and conductivity calculated from the space charge profile agree with the assumption that ionic carriers are responsible for the conduction in the acetophenone-existing region.

キーワード：ポリエチレン、電力ケーブル、アセトフェノン、二層絶縁体、空間電荷

1. はじめに

現在、交流送電用として広く用いられている架橋ポリエチレン(XLPE)ケーブルは、給油設備を必要としないことや災害時に海洋汚染の心配が少ないことなどから直流長距離送電への使用が期待されている。しかし直流電界下では交流電界下に比べ、絶縁体内部に空間電荷が蓄積しやすい。架橋ポリエチレンは、ポリエチレン(PE)の分子鎖に架橋を施すことにより高温における機械的特性を向上させたポリエチレンであり、バルク内には酸化防止剤や、架橋剤分解残査が含まれている。そしてこれらの酸化防止剤や、架橋剤分解残査がバルク内に空間電荷を発生させる要因であると考えられている。中でも架橋剤分解残査の一つであるアセトフェノンは導電率が高く、その存在によってバルクの導電率を増加させることが考えられる。そしてこれらが要因となり発生した空間電荷は、内部電界を歪ませ架橋ポリエチレンの電気絶縁性能に大きく影響を与えていると思われる。このような背景から、現在、ポリエチレンに対して、アセトフェノンが空間電荷形成に及ぼす影響などについて色々調べられている⁽¹⁻³⁾。

更に、実際のケーブルなどには異種絶縁体を層状に用いた部分やケーブル同士の接続部分などがあり、必ず界面が存在していて界面における空間電荷の挙動も問題視されている。そこで通常のポリエチレンとアセトフェノン中に浸漬したポリエチレンとの二層絶縁体における空間電荷を測定し、界面における空間電荷の形成原因について考察することにより、アセトフェノンがポリエチレンに与える影響について考察を試みた。

2. 試料および実験方法

試料は厚さ、およそ 100 及び 200 μm の低密度ポリエチレン (LDPE) シート (密度: 0.92 g/cm^3 , MFR: 1.0 $\text{g}/10\text{min}$) を使用した。また比較の対象として同じ厚さの直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)シート (密度: 0.92 g/cm^3 , MFR: 1.1 $\text{g}/10\text{min}$) も用いた。アセトフェノンの効果については、アセトフェノン中に浸漬した場合と、試料の片面に数滴垂らしてから放置した場合の両者について調べた。

空間電荷分布測定においては、試料を電極間にはさみパルス静電応力(PEA)法⁽⁴⁾を用い室温下で測定した。音波は直径 8 mm のジュラルミン製上部電極側にて検出し、下部電極

は 25 mm×20 mm 厚さ 10mm のアルミニウム製とした。直流ステップ電圧印加直後の過渡的な変化を測定するために、繰返し周期の極めて速いパルスジェネレータを用いた。これは、これまでの水銀リレーに代わって半導体リレーを用いたもので、これにより最高で繰返し周期 40kHz のパルスが発生でき、25 μ s 間での測定が可能である。なお、パルス電圧幅は約 5 ns、電圧値は約 700 V とした。またコンピューターで制御することによりさまざまな繰返し周期での測定が可能で、検出信号をロングメモリーのデジタルオシロスコープ(LeCroy LC334AM)により 1G サンプル/秒で測定した場合、500 ポイントの波形を 1480 サンプル、一度に測定を行うことが可能となっている。

また、厚さ 100 μ m のシート試料に直流電圧 3 kV を印加したときに流れる電流を室温下で微小電流計 (アドバンテスト TR-8652) を用いて 2 時間にわたり測定した。この場合、アセトフェノン浸漬後に直径 20 mm の形状にいわゆる銀ペーストをコーティングして電極として用いた。

図1 アセトフェノン中への浸漬時間とカルボニル基の吸収強度との関係

Fig.1. Relation between soaking time in acetophenone and absorption by carbonyl groups. (a) LDPE, (b) LLDPE.

3. 実験結果と考察

最初にアセトフェノンに浸漬させた厚さ 100 μ m のシートについて、フーリエ赤外吸収分光によりアセトフェノンに含まれるカルボニル基による 1639 cm^{-1} 付近のピークの吸収強度が浸漬時間に対してどのように変化するかを調べた。結果を図 1 に示す。LDPE、LLDPE とともに 2 時間の浸漬で吸収量が飽和している。よって、アセトフェノンに 2 時間以上浸漬させたものはアセトフェノンが完全に浸透しているものと考えられる。

上の結果を受け、厚さ 100 μ m のシートをアセトフェノン中に 3 時間浸漬した。このシートと浸漬されていない同一のシートを重ねたものに、+5 kV の直流電圧を浸漬シート側を陰極および陽極として印加した。電圧印加直後より空間電荷の計測を 2 秒間隔で行った。結果を図 2 に示す。再現性を確認するために、浸漬および未浸漬試料の位置を逆にして、同様の実験を行った。結果を図 3 に示す。両シート

図2 アセトフェノン浸漬及び未浸漬 LDPE 試料よりなる 2 層試料における電圧印加直後の空間電荷分布の変化 (a)浸漬試料が陰極側(b)浸漬試料が陽極側

Fig.2. Time-resolved measurement results of space charge distribution in a two-layered specimen consisting of acetophenone-soaked LDPE and nonsoaked LDPE right after application of DC voltage. (a) soaked LDPE on the cathode side, (b) soaked LDPE on the anode side.

の界面に、図 2(a), 3(a)では負電荷、図 2(b), 3(b)では正電荷が蓄積されているかの如き信号ピークが表れていること、それらが時間とともに増大していることが分かる。

両シート界面の信号ピークの原因について考察する。アセトフェノンは比誘電率 17.4[25℃]と LDPE や LLDPE に比べ誘電率が高く^{(5),(6)}、また導電率も 2.1×10^{-5} (S/m)[16.5℃]⁽⁶⁾と高い。このことから次の可能性が考えられる。

まず、浸漬試料も依然として良好な絶縁体（すなわち、導電率=0）であるが、誘電率が高くなっている場合を仮定する。

電気力線が境界面に直交している二層誘電体であるので、両シート内で誘電束密度は等しくなる。したがって、境界面に真電荷はない。しかし、分極電荷が現れる可能性が考えられる。分極電荷に電界が作用したときの力を含み、一般に誘電率の異なる媒質に電界がかかったときに作用する力は、マックスウェル応力と呼ばれる。

電気力線が境界面に直交している本実験の配置においては、マックスウェル応力は

$$f_M = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) D^2 \dots (1)$$

(f_M : ϵ_1 から ϵ_2 へ向かう向きに単位面積あたりに働く

マックスウェル応力)で表される⁽⁷⁾。直流電圧とパルス電圧が重畳されているときには、マックスウェル応力は両者の和の 2 乗に依存し複雑になる。これに対して、パルス電界のみが印加された場合には、電界の向きに関係なく、マックスウェル応力は常に誘電率の大きな媒質から小さな媒質へ向かう方向を向く。すなわち、マックスウェル応力は図 2(a), 3(b)の配置では、常に左から右へ向かい、図 2(b), 3(a)の配置では右から左へ向かうことになる。この見地より、図 2(a), (b)と同じ条件で直流電圧を印加せずに検出用パルスのみを印加して空間電荷分布の測定を行ったところ、何も信号が現れなかった。そこでもし、マックスウェル応力が働くとすれば、それはどれくらいの大きさと考えられるのかを検討した。図 2, 3 の配置において、無浸漬試料の誘電率を ϵ 、浸漬試料の誘電率を $\alpha\epsilon$ 、パルス電圧による平均電界を e_p 、誘電密度を D とおく。2 層の厚さが同一であるときには、

$$e_p = \frac{D}{2\epsilon} \left(\frac{1+\alpha}{\alpha} \right) \dots (2)$$

となる。これと(1)式より

$$f_M = \frac{(\alpha-1)\alpha}{(1+\alpha)^2} 2\epsilon e_p^2 \dots (3)$$

が得られる。実験においては、200 μm の電極間隔に 700 V のパルス電圧を印加しているの、無浸漬試料の比誘電率を 2.3 とすれば、

$$f_M = 5.0 \times 10^2 \times \frac{(\alpha-1)\alpha}{(1+\alpha)^2} [\text{N/m}^2] \dots (4)$$

となる。一方、図 2(a)より界面の電荷密度を

$1.3 \times 10^{-4} [\text{C/m}^2]$ と見つめ、その電荷に e_p が作用したとすると、働く力は、

$$f_C = 4.6 \times 10^2 [\text{N/m}^2] \dots (5)$$

となる。すなわち浸漬試料の誘電率がある程度大きくなったならば、両者はほぼ同じぐらいのオーダーとなることが分かる。それにもかかわらず検出されないということは、浸漬試料の誘電率はそれほど上昇しておらず、従って界面に分極電荷はほとんど生じていないと考えることができる。

図 2 に典型的に示されているように、界面に生じたピークは、数 10 秒を経ても増大している。誘電関数の応答時間

図3 図2と左右の関係を逆転させた場合の空間電荷分布の変化(a)浸漬試料が陰極側(b)浸漬試料が陽極側

Fig. 3. Time-resolved measurement results of space charge distribution in the layered specimen obtained by changing the mutual direction between the DC field and charge-detecting pulse field. (a) soaked LDPE on the cathode side, (b) soaked LDPE on the anode side.

が数10秒という長時間に及ぶことはあり得ないとは言えないもののあまり起こらないということを併せて考えても、このピークは分極電荷により生じたものではなさそうである。

このことを確かめるためにシェーリングブリッジにより誘電率を測定した結果、LDPEの比誘電率は無浸漬試料の2.26が2時間浸漬後には2.35に変化し、LLDPEについては2.62が2.74に変化したのみであった。結局、浸漬試料の誘電率はほとんど上昇しておらず、界面における分極電荷は無視できることがわかった。

つぎに、浸漬試料の導電率が高くなっている可能性を考える。一般に(σ/ϵ)(σ :導電率、 ϵ :誘電率)の不連続な境界面には、電荷が蓄積される⁽⁸⁾。図2,3のような2層誘電体の場合は導電率が(正しくは σ/ϵ)が大きな媒質が触れている電極の極性と同一極性の電荷が現れる^(8,9)。アセトフェノンを浸漬したシートにおいては未浸漬シートよりも導電率が高くなっていると仮定したとき、図2,3の結果は全て合理的に理解される。したがって、観測された電荷は、アセト

フェノンにより上昇した導電率の影響により界面に現れた真電荷であると考えられる。

上述の真電荷の起源が、イオンであるのか、電子または正孔なのかといった疑問については、上で述べた電磁気学は答えてくれない。また、浸漬シートに元々様に等量の正負電荷があったとして、例えば図2(a)に見える界面の負電荷の原因が、正電荷が陰極方向へ動いたことが原因なのか、負電荷が界面方向へ動いたことが原因なのかは直接的にはわからない。しかしながら、図2(b), 3(b)によれば浸漬シートが陽極側にあるときに界面に現れた正電荷は未浸漬シートへ注入されていく。一方、図2(a), 3(a)によれば、浸漬シートが陰極側にあるときに現れた負電荷は殆ど注入されては行かないようである。

上述の電荷の動きをより明瞭に見ることを目的として、アセトフェノンを表面に数滴塗布した後、しばらく経過した試料に、+5 kVの直流電圧を印加した時の空間電荷分布の過渡的な変化を調べた。図4(a), (b)はそれぞれ、厚さ200 μm の試料の陰極及び陽極側表面にアセトフェノンを数滴滴下後15分間放置したのちの空間電荷分布の変化を示している。図4(b)より塗布面である陽極から正の電荷が注入されている様子を確認することができるが、図4(a)より、塗布面が陰極の場合は顕著な注入の様子を確認することはできない。

図2(b), 3(b), 4(b)に示される電荷の挙動は、負電荷が陽極側へ動いていることが原因となっているとは考えにくく、やはりアセトフェノン浸漬試料(あるいは塗布面)より正電荷が未浸漬試料へ進んでいくようである。電荷分布の動きから電荷の見かけの移動度を見積ると図3(b)の場合は、約 $2.0 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、図4(b)の場合は、約 $2.4 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ となり、電子性の電荷であればトラップなどにつかまりながらゆっくり動いているような移動度の値であり、イオン性の電荷としては、ほぼ妥当な値である。

さらに、電荷の挙動を考察することを目的として伝導電流の測定を試みた。図5は100 μm のLDPEシートを試料と

図4 アセトフェノンを滴下後15分経過 LDPE 試料に電圧印加した直後の空間電荷分布の変化(a)陰極側滴下(b)陽極側滴下

Fig.4. Time-resolved measurement results of space charge distribution right after application of DC voltage in LDPE to which a drop of acetophenone had been dropped 15 min before. (a) coated side on the cathode, (b) coated side on the anode.

図5 LDPE100 μm シートに3kV印加時の伝導電流のアセトフェノン浸漬時間による変化

Fig.5. Relation between the soaking time in acetophenone and DC conduction current in LDPE (100 μm , 3 kV).

して、アセトフェノンに浸漬していない場合、アセトフェノンに2時間浸漬させた場合、4時間浸漬させた場合に、室温で3kV印加したときの伝導電流である。浸漬時間の増加と共に伝導電流が増えているのを見ることが出来る。30秒および6000秒経過時点での値を用いたときの導電率の概算値は表1の第2, 4列のようになった。オーダー的には、やはりどちらかと言えば、イオン性の電荷として妥当と思える値である。また、この導電率と、図3(b)と図4(b)について求めた移動度の平均値である $2.2 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ を用いて、電荷密度を算出し、表1の第3, 5列に示す。アセトフェノンに浸漬した時間が長くなると電荷密度が増えている。ただし、これは移動度を一定として計算したから導かれた見かけの結論であって、真に電荷密度が増加しているか、移動度が増加しているかは不明である。この前提のもとで、アセトフェノンが存在していると、表1に示す程度の密度の正電荷が $10^9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ オーダーのゆっくりとした移動度で未浸漬部へ移動していくと考えられる。この結論は既報⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾の結論とも矛盾していない。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)について図2, 4, 5に対応する実験を行なった結果を図6~8に示す。各図に示された電荷の挙動は、対応するLDPEの結果と、おおむね一致しているものの、LDPEと異なる挙動としては、図6(a)と6(b)、及び図7(a)と7(b)を比較すればわかるように正電荷と負電荷でほぼ同一の電荷挙動が見られていること、電荷が未浸漬試料の内部へなかなか入らず界面付近に高密度にたまる、という特徴が見られる。図7から算出した負電荷および正電荷の見かけの移動度は、それぞれ約 $1.4 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、約 $0.6 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ となる。LLDPEにおける正電荷の移動度は、LDPEでの値に比べて、約1/4程度である。また、図8に示される電流値より算出される導電率、および、この導電率と正電荷の移動度より算出される電荷密度を表2に示す。両者ともLDPEと比べて1桁以上小さい値となっている。

融点がLDPEより高いLLDPEにおいては、架橋剤としてDCPは用いられない。したがって、アセトフェノンの効果をLLDPEについて調べることは工業的には意味を持たない。しかしながら、LDPEとLLDPEにおいて上述の電荷移動の

差異があるという事実は、LDPEへのアセトフェノンの効果を考えるうえで重要であると考えられる。

図6 アセトフェノン浸漬及び未浸漬 LLDPE 試料よりなる2層試料における電圧印加直後の空間電荷分布の変化 (a)浸漬試料が陰極側(b)浸漬試料が陽極側

Fig.6. Time-resolved measurement results of space charge distribution in a two-layered specimen consisting of acetophenone-soaked LLDPE and nonsoaked LLDPE right after application of DC voltage. (a) soaked LLDPE on the cathode side, (b) soaked LLDPE on the anode side.

表1 導電率および電荷密度の概算値 (LDPE)

Table 1. Estimated values of conductivity σ and charge density ρ in LDPE.

	σ [S/m] (30 s)	ρ [C/m³] (30 s)	σ [S/m] (6000 s)	ρ [C/m³] (6000 s)
nonsoaked	約 1.5×10^{-14}	約 7.0×10^{-2}	約 2.5×10^{-15}	約 1.1×10^{-2}
soaked for 2 hrs	約 6.7×10^{-14}	約 3.1×10^{-1}	約 1.2×10^{-14}	約 5.5×10^{-2}
soaked for 4 hrs	約 1.1×10^{-13}	約 5.0×10^{-1}	約 2.6×10^{-14}	約 1.2×10^{-1}

表2 導電率および電荷密度の概算値 (LLDPE)

Table 2. Estimated values of conductivity σ and charge density ρ in LLDPE.

	σ [S/m] (30 s)	ρ [C/m³] (30 s)	σ [S/m] (6000 s)	ρ [C/m³] (6000 s)
nonsoaked	約 5.3×10^{-16}	約 8.8×10^{-3}	約 5.7×10^{-17}	約 9.4×10^{-4}
soaked for 2 hrs	約 5.8×10^{-15}	約 9.7×10^{-2}	約 8.2×10^{-16}	約 1.4×10^{-2}
soaked for 4 hrs	約 2.8×10^{-14}	約 4.7×10^{-1}	約 4.1×10^{-15}	約 6.9×10^{-2}

(a)

(b)

図7 アセトフェノンを滴下後15分経過 LLDPE 試料に電圧印加した直後の空間電荷分布の変化(a)陰極側滴下(b)陽極側滴下

Fig. 7. Time-resolved measurement results of space charge distribution right after application of DC voltage in LLDPE to which a drop of acetophenone had been dropped 15 min before. (a) coated side on the cathode, (b) coated side on the anode.

図8 LLDPE100μm シートに 3kV 印加時の伝導電流のアセトフェノン浸漬時間による変化

Fig. 8. Relation between the soaking time in acetophenone and DC conduction current in LLDPE (100 μm, 3 kV).

4. 結論

アセトフェノンがポリエチレンの空間電荷形成に与える影響を実験的に研究し、次のことがわかった。

(1)アセトフェノンが存在していると、LDPE へ主として正電荷の注入が生じ、注入された正電荷は $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のゆっくりした移動度で移動していく。(2)LLDPE に対しては、正負電荷の挙動の差は小さく、両者とも界面付近に高密度に蓄積される。

なお、本研究は一部早稲田大学理工学総合研究センタープロジェクト研究「電力研究」の支援を受けた。また、空間電荷分布の計測についてアドバイスを受けた武蔵工大田中康寛先生に謝意を表します。

(平成 11 年 5 月 10 日受付, 平成 11 年 9 月 3 日再受付)

文 献

- 1) 穂積、武田、鈴木、岡本: 「直流高電界下におけるポリエチレン中の空間電荷挙動」、電学論 A、117、355-363 (1997)
- 2) 光本、田中、福岡、長尾、小崎: 「LDPE フィルムの絶縁破壊と空間電荷形成に及ぼすアセトフェノンの影響」、電気学会 誘電絶縁材料研究会資料 DEI-97-108、65-70 (1997)
- 3) T. Doi, Y. Tanaka, and T. Takada: "Measurement of Space Charge Distribution in Acetophenone Coated Low-density Polyethylene", CEIDP, 32-35 (1997)
- 4) 前野、福永: 「ポリプロピレンラミネート紙の過渡的な電荷蓄積」電学論 A、117、722-726 (1997)
- 5) 家田、新田: 「電気絶縁材料の化学」(培風館)、104 (1983)
- 6) 浅原、戸倉、大河原、熊野谿、妹尾編: 「溶剤ハンドブック」(講談社サイエンティフィック)、539 (19xx)
- 7) 大木: 「電磁気学演習」(産業図書)、206 (1982)
- 8) 大木: 「電磁気学演習」(産業図書)、78 (1982)
- 9) 李、川井、海老沼、藤原、相原、大木: 「水トリー劣化した架橋ポリエチレンにおける空間電荷の挙動」、電学論 A、116、818-824 (1996)

小林 啓一

(非会員) 1977 年 3 月 10 日生まれ。99 年早稲田大学理工学部電気電子情報工学科卒業。同年 4 月早稲田大学大学院理工学研究科修士課程入学、現在に至る。

大原 尚

(学生員) 1973 年 5 月 23 日生まれ。97 年早稲田大学理工学部電気電子情報工学科卒業。99 年 3 月早稲田大学大学院理工学研究科電気工学専攻修士課程修了。現在、東京電力(株)勤務。

大木 義路

(正員) 1950 年 12 月 21 日生まれ。78 年早稲田大学大学院博士課程修了。76 年 4 月同大学理工学部助手、以降、講師、助教授を経て、現在、同教授。工学博士。有機および無機誘電体材料の物性の研究に従事。平成元年および 9 年度電気学会論文賞、平成 7 年矢崎学術賞受賞。

前野 恭

(正員) 1957 年 8 月 28 日生まれ。1989 年 3 月武蔵工業大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程修了。現在、郵政省通信総合研究所地球環境計測部光計測研究室勤務。工学博士。主として誘電体中の空間電荷分布、電界分布の計測及びレーザー応用研究に従事。1990 年電気学会論文賞受賞、1996 年電気学会進歩賞受賞。1997 年静電気学会進歩賞受賞。