異種高分子融着界面における交流トリ－進展に関する一考察

学正員 荒井利文 (明治大)

正員 工藤勝利 (明治大)

A Consideration on AC Tree Growth at the Heat-Adhesive Interfaces of Different Polymers
Toshifumi Arai, Student Member and Katsutoshi Kudo, Member (Meiji University)

Composite insulation systems consist of different insulators and their systems are widely used in high voltage equipment and in power cables. These interfaces are the weak part of the composite and play a decisive role in the electrical treeing and dielectric breakdown processes of the composite. Therefore, it is important to study the effects of their interfaces on the electrical treeing of polymer/polymer composite insulators.

In this paper, we investigate the ac tree growth in the specimens having heat-adhesive interfaces between ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) sheets and the other different polymer films. The polymer/polymer interfaces in our study are arranged as being parallel to the line of electric force. It is found that the characteristics of ac tree propagation in the vicinity of the polymer/polymer interfaces are considerably different at the combinations of different polymers.

キーワード：電気トリ－、高分子－高分子界面、複合誘電体、高分子絶縁材料、バリア効果

1. まえがき

実際の電気機器や電力ケーブルの絶縁系は、単一の材料である場合はまれで、気体-固体、液体-固体あるいは固体-固体の組み合わせである複合絶縁系で構成されることが多い。複合絶縁系に関しては古くから研究がなされているが、現時点でも複合絶縁系の界面における絶縁特性やバリア効果等については不明な点が多い。気体-固体複合系及び液体-固体複合系に比較して、固体-固体複合系に関しては、界面における絶縁特性やバリア効果等についての系統的研究は少ない。特に、電気トリ－や部分放電の絶縁特性に及ぼす固体-固体複合絶縁系の界面の影響についての系統的研究はほとんど行われていないのが現状と思われる。しかしながら、今後の実用的な複合絶縁系のさらなる特性向上の点からも、また複合絶縁系の基礎的な研究の点からも、固体-固体複合絶縁系、とりわけ高分子-高分子複合絶縁系における界面と絶縁特性の関係を明らかにする必要がある。

最近、電気学会の中に設置された「固体絶縁材料の界面効果調査専門委員会」や「複合絶縁の界面現象調査専門委員会」においても、固体-固体複合絶縁系の界面と絶縁特性の関係について調査研究⁽¹⁾⁽²⁾がなされたが、以前として肉厚な複合絶縁系の界面におけるトリ－イング現象については不明な点が残っている。

固体-固体複合絶縁系の界面におけるトリ－イング現象に

関しては、過去においては、無機質充てん剤入りエポキシ樹脂やガラス繊維・エポキシ樹脂の界面における交流トリ－の進展特性について検討がなされ、充てん剤とエポキシ樹脂界面、あるいはガラス繊維とエポキシ樹脂界面に沿ってトリ－が進展することが報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。最近になり、ポリエステル樹脂中にモールドされた各種高分子のバリア材料を持つ電気力線直交形⁽⁵⁾（電界がバリア面に直交する電極配置）での複合絶縁系における交流トリ－進展特性について検討がなされており、その場合、ポリエステル樹脂とバリア材料との界面における機械的要因がトリ－進展特性に重要な役割を果たすことが指摘されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。さらに、CVケーブルの接続部界面における絶縁特性向上の目的から、この接続部界面を模擬した試料でのトリ－進展についても一部検討がなされている⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。しかしながら、現時点においても、高分子-高分子融着界面を有する複合絶縁体中における交流トリ－イング現象についての研究報告は極めて少ない⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

本研究では、エチレン酢酸ビニル共重合体シートと各種高分子フィルムとの異種高分子融着界面を有する試料を作成し、特に、実用上弱点になりやすい電極構成である電気力線平行形⁽⁵⁾（電界が挿入した高分子材料面にほぼ平行になるような電極配置）での交流トリ－進展特性について検討した結果を報告する。

(a) 針電極試料

(b) 箔電極試料

図1 試料形状

Fig.1. Configuration of specimens.

2. 供試料および実験方法

<2.1> 供試料 ベース材料としては、低密度ポリエチレンに酢酸ビニルを10wt%含有したエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)樹脂を使用した。このベース材料であるEVA樹脂と組合せる高分子フィルムの種類及びそれらの厚さを表1に示す。

図1に、トリーの実験に用いた試料形状を示す。試料の作成方法は次の通りである。二枚のEVAシートに針電極、あるいは箔電極と高分子フィルムを図1の寸法になるように重ねる。この場合、電極側面と高分子フィルム面の片面が直接接していることになる。次に、恒温層内に試料をセットし、真空中で110℃で45分間加熱し、EVAシートと高分子フィルムを熱融着する。針電極としては、直径150μm、針先端曲率半径約3μmのステンレス針を使用した。また、箔電極としては、幅2mm、針先端角が30°になるようにカットした厚さ10μmのスズ箔を使用した。いずれの試料もギャップ長を5mm一定とした。また、比較の意味で、高分子フィルムを挿入しないEVAどうしを熱融着した試料も合わせて作製した。

ここで、二種類の電極系を採用したのは以下の理由による。針電極試料は、一般にトリーイング試験で用いられる針-平板電極系であるが、今回作製した試料の構造上、針電極の先端はモールドされた高分子フィルム表面に直接接していないことになる。そのため、針電極試料では、トリーは最初EVAバルク中で発生し、その後トリーは進展し、

表1 高分子フィルムの種類と厚さ

Table 1. Polymer films used and their thickness.

高分子フィルム	厚さ(μm)
FEP (Fluorinated ethylene propylene)	25
PET (Polyethylene terephthalate)	25
PP (Polypropylene)	30
PE (Low-density polyethylene)	45

図2 引きはがし試験の概図

Fig.2. Outline of pull-off test.

界面である高分子フィルム表面上に達することになる。この点を改良するために、箔電極をモールドした試料も作製して両電極試料での違いについても検討を加えた⁽¹⁴⁾。

ここでは、便宜上、各試料を次のように呼称する。すなわち、FEP試料 (FEPフィルムモールド試料)、PET試料 (PETフィルムモールド試料)、PP試料 (PPフィルムモールド試料)、PE試料 (PEフィルムモールド試料) とする。また、高分子フィルムを挿入していないEVAどうしを熱融着した試料をEVA試料と記す。

<2.2> 実験方法 トリーの実験は、沿面放電を防ぐため、試料をシリコン油中に浸せきし、室温で50Hzの交流を所定の電圧で5分間1回のみ印加した。その後、シリコン油中より試料を取り出し顕微鏡を通して写真撮影し、トリーの進展の様子を観察するとともに、トリーの伸びを計測した。また、EVAとモールドされた高分子フィルムとの界面付近を進展するトリーを観察するために、マイクロトームを用いて電極中心軸方向に対して垂直方向に試料をスライスし、試料断面の観察も行った。

本実験では、一部試料にトリー進展に伴って融着界面において剥離現象が観察された。そこで、トリー進展特性と融着界面における剥離との関係を調べるために、EVA-高分子フィルム融着界面の接着力の測定も行った。

図2に、採用した引きはがし試験の概図を示す⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。この場合、被着体を引き離すのに必要な界面の単位面積当たりのエネルギー、すなわち接着エネルギー G は、以下の式で求めることができる⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

$$G = \frac{3}{8} P \theta \quad (1)$$

ここで、 P は引きはがすときの単位幅あたりの力 (N/m)、 θ は引きはがす角度 (rad)である。 P 、 θ の実測から接

図3 針電極における印加電圧とトリ－の伸びの関係

Fig.3. Relationship between applied voltage and tree length in specimens with needle electrode.

図4 箔電極における印加電圧とトリ－の伸びの関係

Fig.4. Relationship between applied voltage and tree length in specimens with foil electrode.

着エネルギー G を計算することができる。

接着力を測定するための試料の融着条件としては、トリ－用試料の条件と同一とし、基材であるEVAと各種高分子フィルムとを110℃で45分間熱融着したものを使用した。

3. 実験結果および検討

＜3.1＞ 印加電圧とトリ－の伸びの関係 図3、図4に、それぞれ針電極試料、箔電極試料における各高分子フィルムを用いた場合の印加電圧とトリ－の伸びの関係を示す。両電極試料を比較すると、トリ－発生電圧は若干異なるものの、トリ－の伸びについてはほぼ同じ傾向である

図5 剥離の写真観察(針電極試料、FEP試料、14kV)

Fig.5 Photograph observation of cavity (needle electrode, FEP specimen, 14kV).

ことが分かる。すなわち、FEP試料、PET試料、PP試料の各試料において、ある電圧以上になると、PE試料、EVA試料に比べてトリ－が急激に進展する。また、これらの急激なトリ－進展のあった試料では、針電極試料、箔電極試料とも、顕微鏡下で界面付近において干涉縞を確認することができる。

図5に、FEP試料で針電極先端付近に発生した干涉縞の写真観察の一例を示す。この干涉縞は、ベース材料であるEVAと高分子フィルムの間に生じた剥離によるものと考えられる。この剥離の発生のメカニズムとしては、界面に到達したトリ－先端部の高電界によるマクスウェル応力などに起因することも考えられる⁽³⁾⁽⁶⁾。しかしながら、今回の剥離の発生は、トリ－発生時には観察されずにトリ－進展時のみに観察されることから、主にトリ－進展に伴って発生する分解生成ガスの圧力による機械的な要因に起因することが考えられる。この剥離のしやすさは、FEP試料、PET試料、PP試料の順である。すなわち、剥離の発生する電圧は、FEP試料、PET試料、PP試料の順に高くなる傾向にある。この原因は、各高分子フィルムとEVAシートとの間の接着力(融着力)によるものと考えられる。Aucklandらも、各種高分子フィルム(バリア材料)をポリエステル樹脂中にモールドし、電気力線直交形での交流トリ－進展特性について検討を加え、その場合、トリ－進展時に界面での剥離(クラック)の発生を確認しており、界面の接着力がトリ－進展に重要な役割を果たすことを指摘している⁽⁶⁾⁽⁷⁾。この接着力とトリ－進展の関係については、＜3.4＞節においても検討を加える。

ところで、剥離の発生によってトリ－が急激に進展するメカニズムについては、次のように考えられる。すなわち、EVAと高分子フィルム間の界面に剥離が発生し、その剥離空間である薄いエア層のキャビティーが分解生成ガスのガスだめとして作用し、トリ－管内部の分解生成ガス圧力が上昇しにくくなり、EVAどうしを融着しただけの試料であるEVA試料に比べて、トリ－が伸びやすくなると思われる。なお、今回の実験では、剥離が発生しないPE試料に関して

図6 針電極を有する各試料の代表的なトリー形状(印加電圧14kV)

Fig.6. Typical tree shapes of the specimens with needle electrode at 14kV.

も、EVA試料と同様、比較的緩慢なトリー進展特性を示すことも分かった。

両電極試料を比較すると、トリーの発生電圧に関しては、針電極試料では6kV、箔電極試料では8kVとなっており、両試料では若干異なる特性を示しているものの、トリー進展特性に関しては、類似の特性であることが明らかとなった。

<3.2> 印加電圧によるトリー形状の変化 ここでは、印加電圧によるトリー形状の様子の観察を行った。印加電圧によるトリー形状の様子は、印加電圧10kV付近まで高分子フィルムの種類によらずほぼ同様であり、トリー状、ブッシュ状へと変化する。印加電圧が12kV以上になると、EVA中にモールドされた高分子フィルムの種類により、トリー進展特性と同様にトリー形状にも違いがみられる。

図6、図7に、針電極、箔電極の両試料における14kVを印加したときの代表的なトリー形状をそれぞれ示す。同一高分子フィルムを有し、異なる電極試料についてのトリー形状を比較すると、電極形状が異なってもトリー形状はそれほど大きな違いがないことが分かる。また、高電圧領域における各試料のトリー形状を比較すると、進展が緩慢で形状がマリモ状になるものと、進展が急速で形状がブッシュ状あるいはトリー状になるものとに分類することができる。前者としてはPE試料とEVA試料が、後者としてはFEP試料、PET試料、PP試料がそれぞれ属する。この点については、<3.5>節でもふれる。

一般に、トリーの形状とトリー管内部の分解生成ガス圧力は関連性があるとされており、高密度のトリーは、分解生成ガス圧力が高いことが知られている⁽¹⁷⁾。また、トリー管内部の分解生成ガス圧力が高いほど、トリーが伸びにく

図7 箔電極を有する各試料の代表的なトリー形状(印加電圧14kV)

Fig.7. Typical tree shapes of the specimens with foil electrode at 14kV.

いことも知られている。今回採用した試料で、トリー形状がマリモ状にはならず密度の低いトリー状トリーになるのは、前述したように、界面に発生した剥離により分解生成ガス圧力が上昇しにくくなっていることが原因であると思われる。FEP試料、PET試料、PP試料におけるトリーの急激な進展についても、印加電圧に対するトリー形状の変化の様子から、トリー管内部の分解生成ガス圧力がそれほど上昇していないために起こる現象であると推察される。

以上の考察から、熱融着高分子複合系の界面で発生した剥離は、トリーの急激な進展に強い影響を及ぼしていることが示唆された。

<3.3> トリー進展に対するバリア効果 一般に、バリア効果とは、バリア材料によって絶縁特性が向上することをいう⁽⁵⁾。ここでのバリア効果とは、トリーの進展がEVA中に挿入された高分子フィルム(界面)によって、高分子フィルムの貫通方向の進展が阻止される効果を意味するものとして使っている。従って、一般的な意味での対向電極方向へのトリーの伸びを阻止する効果という意味ではない。

図8に、EVAどうしを熱融着した試料及びPE、FEP高分子フィルムモールド試料におけるトリー進展のバリア効果の様子の一例を示す。これらの図は、各試料をトリーの伸び方向に対して垂直にスライスし、観察したものである。これらの写真では、箔電極は高分子フィルム(界面)の右側に位置している。高分子フィルムを挿入していないEVA試料では、融着界面でのバリア効果がほとんどないことが分かる。PE試料では、トリーの一部がPEフィルムを貫通していることが確認でき、トリー進展に対してPEフィルムが弱いバリア効果を示していることが分かる。PET試料では、高分

図8 箔電極を有する各試料の代表的なトリ－断面

Fig.8. Cross sections of typical trees of the specimens with foil electrode.

子フィルムを境とし電極を配置していない側のバルク中にトリ－痕を確認できないことから、トリ－がフィルムを貫通できず、PETフィルムが強いバリア効果を示していることが分かる。FEP試料、PP試料についても、PET試料と同様の結果であった。

一般に、バリア効果を考える場合、ベース材料中にモールドされた試料の絶縁破壊の強さや厚さ効果等も重要な要因と考えられる。今回のトリ－進展に及ぼすモールドされた高分子フィルムのバリア効果をみてみると、トリ－進展中に剥離が発生したFEP試料、PET試料、PP試料において、顕著なバリア効果を示した。このことは、剥離によって生じた薄いエア層が高分子フィルムの貫通方向への進展を阻止する役割を果たしていると思われる。固体中を進展してきたトリ－がエア層に達すると、トリ－先端部（放電先端部）の曲率半径が見かけ上増大し、トリ－先端部で電界緩和が起こると考えられる。この点については、無機質充填剤入りエポキシ樹脂中のトリ－に関して、福士らによっても指摘されている⁽³⁾。今回の結果からすると、EVA樹脂と高分子フィルム間に形成される薄いエア層が、トリ－進展

のバリア効果に影響を及ぼしていることが推察される。

＜3.4＞ 界面の接着力とトリ－進展特性 融着界面におけるトリ－進展特性で特徴的なことは、融着する高分子フィルムの違いによって、トリ－進展に大きな違いがみられたことである。急激なトリ－の進展は、FEP試料、PET試料、PP試料の順で起こりやすい。また、急激なトリ－の進展を示した試料では、前述したようにEVAシートと高分子フィルムの間に剥離が生じる。一方、PE試料とEVA試料の場合には、剥離の発生や急激なトリ－進展が見られなかった。このように、トリ－の進展は、界面における接着力と密接な関係があると思われる。

表2に、引きはがし試験より得られた界面の組合わせによる接着エネルギーの値を示す。ただし、表中の凝集破壊とは、今回の実験では高分子フィルムが界面で剥離しなかったことを意味する。測定結果から、各試料における界面の接着力の大小の関係は、次のようになる。

FEP試料＜PP試料＜PET試料＜PE試料＝EVA試料

一方、前述したように、トリ－が急激に進展する印加電圧の大きさについては、以下ようになった。

FEP試料＜PET試料＜PP試料＜PE試料＝EVA試料

以上の結果から、界面における接着エネルギーの値と剥離発生電圧の値の傾向を比較すると、界面の接着力とトリ－の進展特性には、PP試料とPET試料に関して一部異なる傾向にあるものの、全体的にみると両者に相関のあることが推察される。

＜3.5＞ トリ－進展モデル 高分子-高分子融着界面を有する複合絶縁系における電気力線平行形での交流トリ－に関しての検討結果から、進展の形態は大まかに2つのタイプに分類することができる。図9は、これらのタイプを模式的に表したものである。タイプ1には、FEP試料、PET試料、PP試料のように接着力の弱い界面を有する試料が属しており、界面に剥離の発生を伴ってトリ－が進展するタイプである。このタイプでは、トリ－は高分子フィルムを貫通せず対向電極側に進展しやすい。一方、タイプ2には、接着力の強い界面を有するPE試料、EVA試料が属し、剥離を伴わないでトリ－が進展するタイプである。このタイプでは、トリ－は高分子フィルム又は融着界面を容易に貫通し、対向平板電極側への進展は緩慢となる。

4. まとめ

今回、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)樹脂と各種高分子フィルムとの異種高分子融着界面を有する試料を作成

表2 界面の接着エネルギー

Table 2. Adhesive energies at the interfaces.

界面の組み合わせ	EVA/EVA	PE/EVA	PP/EVA	PET/EVA	FEP/EVA
接着エネルギーG(J/m ²)	凝集破壊	凝集破壊	24	43	4.1

タイプ1 (FEP試料, PET試料, PP試料)

タイプ2 (PE試料, EVA試料)

図9 融着界面付近におけるトリー進展のモデル図

Fig.9. Tree growth model in the vicinity of the adhesive interfaces.

し、電極構成が電気力線平行形での交流トリー進展特性について、主に融着界面付近でのトリー進展に着目し、検討を加えた。その結果、以下の事項が明らかとなった。

- (1) EVA樹脂中にモールドされる高分子フィルムの違いにより、トリー進展特性が大きく異なる。FEP、PET、PPフィルムをモールドした試料では、トリーは進展しやすい。一方、EVAどうしの熱融着界面を有する試料、PEフィルムをモールドした試料では、進展しにくい。
- (2) FEP、PET、PPをモールドした試料では、トリー進展に伴って、EVA樹脂とフィルムの間の界面で剥離が発生し、この剥離がトリー進展に影響を及ぼす。すなわち、界面での剥離発生によってトリー進展が容易になり、トリー形状もトリー状、ブッシュ状になりやすい。一方、EVA樹脂どうしの熱融着界面を有する試料、PEフィルムをモールドした試料では、トリー進展に伴って剥離は発生せず、トリー形状も密なマリモ状になりやすい。
- (3) 針電極を用いた試料と箔電極を用いた試料を比較すると、トリー発生電圧に若干の差はあるものの、トリー進展特性に関しては大差はない。
- (4) トリー進展に及ぼす高分子フィルムのバリア効果については、剥離が発生したFEP、PET、PPフィルムをモールドした試料において顕著である。剥離によって

発生した界面での薄いエア層が、トリー先端部の電界を緩和し、フィルムの貫通する方向へのトリー進展を妨げている可能性がある。

- (5) EVA樹脂と高分子フィルムの間の融着力（接着力）とトリー進展特性に関連性が見いだせる。すなわち、トリー進展特性に及ぼす複合絶縁系の融着界面の機械的な要因の重要性が指摘される。

最後に、本研究を遂行するにあたり協力して頂いた同研究室の丸山 悟氏（現在、古河電気工業㈱）、相良 俊介氏（現在、ミヨタ㈱）、ならびに、試料を提供して頂いた日本ポリケム㈱ 石岡 貢氏に感謝致します。

（平成10年8月31日受付）

文 献

- (1) 「固体絶縁材料の界面効果」，電気学会技術報告，第488号（平6）
- (2) 「複合絶縁の界面現象とその評価」，電気学会技術報告，第694号（平10）
- (3) 福士敬滋・磯貝時男・石川栄一：「無機質粉充てんエポキシ樹脂のV-t特性とトリー現象」，電学論A，97，465-471（昭52-9）
- (4) 門谷建蔵・福士慶滋：「ガラス繊維・エポキシ樹脂界面現象とトリーイング破壊」，電気学会絶縁材料研究会資料，EIM-84-4（昭59）
- (5) 「放電バリア効果-バリアによる放電進展の阻止・抑制効果-」，電気学会技術報告，(II部)第270号（昭63）
- (6) D.W.Aucland, S.M.F.Kabir, B.R.Varlow: "Effect of Barriers on the Growth of Trees in Solid Insulation", IEE Proc.-A, **139**, 14-20 (1992-1)
- (7) D.W.Aucland, A.Rashid, B.R.Varlow: "Effect of Barriers on the Growth in Solid Insulation", IEE Proc.-Sci. Meas. Technol., **142**, 283-287 (1995-7)
- (8) 勝田銀造・吉久正明・宮下芳次・加藤寛・霜村珠三：「CVケーブル用モールド形接続部の界面について」，電気学会誘電・絶縁材料研究会，DEI-92-13（平4）
- (9) N.Yoshimura, Y.Changmin, E. Hirade, H.Miyata, T.Niwa: "Interface Effects on Tree Growth of Cross-linked Polyethylene", IEEE J A, **115**, 880-885 (1995)
- (10) 高橋芳久・佐久間進・野田一・松本鉄男：「EMJ接着界面の耐電圧特性」，平成3年電気学会全国大会 1493
- (11) 相良俊介・丸山悟・原明弘・伊藤英彦・工藤勝利：「異種高分子接着界面における交流電気トリーの進展特性」，平成5年電気学会全国大会 323
- (12) S.Maruyama, S.Kobayashi, S.Sagara and K.Kudo: "Propagation Characteristics of Electrical Tree in the Polymer/Polymer Interfaces", Proc. Joint Conf.:1993 International Workshop on Electrical Insulation 25th Symposium on Electrical Insulating Materials, 265-268 (1993)

- (13) 荒井利文・松葉瀬広隆・小林正三・丸山悟・工藤勝利:
「EVA中の電気トリ－進展に及ぼす異種高分子接着界面
の影響」, 電気学会絶誘電・縁材料研究会資料, DEI-
94-32 (平6)
- (14) 池田忠禧・高橋憲司:「電氣的負性ガス含浸ポリエチ
レンの絶縁特性」電学論A, 92, 10~18 (昭47-3)
- (15) 杉井新治・若林一民・福沢敬司・水町浩:「接着大百
科」, 朝倉書店 (平5)
- (16) A.N.Gent and S.Kaang: "Pull-Off Forces for Adhesive
Tapes", J. Appl. Poly. Sci., 32, 4689~4700 (1986)
- (17) 「有機絶縁材料のトリ－イングについて-樹枝状放電劣
化の調査と研究-」, 電気学会技術報告, 第100号 (昭
46)

荒井 利文 (学生員)1969年6月25日生。94年3月明治
大学大学院工学研究科電気工学専攻博士
前期課程修了。同年4月同大学大学院博士
後期課程進学、現在に至る。

工藤 勝利 (正員)1943年9月21日生。72年明治大学大
学院工学研究科電気工学専攻博士課程修
了。現在同大学理工学部教授。工学博
士。主として誘電体・絶縁体に関する研
究に従事。応用物理学会、高分子学会、
静電気学会、電気設備学会、IEEE会員。