

内62-24

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

エチレン-芳香族モノマー
共重合体の絶縁破壊特性に
関する研究

申請者

池田雅昭

MASAAKI IKEDA

電気工学専攻 高電圧物性研究

昭和62年12月

絶縁材料は、電気機器の安全性、信頼性を支える重要な使命を持つ。特に、超高压送電線における絶縁破壊事故は、都市機能停止をもたらすため、絶縁材料はきびしい条件に耐えうるものでなくてはならない。架橋ポリエチレンを絶縁材料としたCVケーブルは、電気的特性、耐熱性に優れ、またOF（油浸）ケーブルに比べ付帯設備の簡素化がはかれることから、600Vから275kVまでの広い電圧範囲で使用されている。更に現在、電力需要の増大から500kVケーブルの実用化が推進されている。しかし、既存材料で500kVケーブルを実現すると絶縁厚がかなり厚くなり、ケーブル輸送長の減少、接続部の増加等の諸問題が生じる。このため、より優秀な絶縁材料の研究、開発が望まれている。

ベンゼン環は、その共鳴構造から電子のエネルギーを吸収する特性を持つ。この特性により、ベンゼンに1年間浸漬したポリエチレンの直流ランプ電圧による破壊電界の上昇および電圧安定剤として電気トリートの抑制等が報告されている。このベンゼン環の効果により絶縁破壊特性を向上させることを目的として、芳香族モノマーをエチレンにランダムに共重合した新絶縁材料が開発された。本論文は、エチレン-芳香族モノマー・ランダム共重合体の絶縁破壊特性に関する基礎的研究の成果を述べたものである。

本論文は、全7章からなる。

第1章は、緒論である。本研究の目的、背景について述べ、また従来の研究を概説している。

第2章では、エチレン-スチレン共重合体の絶縁破壊特性について述べている。本研究の第1段階として、芳香族モノマー中でもっとも単純な構造であり、なおかつ汎用性が高いことからスチレンを選び、エチレンに共重合させた。この共重合体について基本的破壊特性の調査を行なった結果、0.22wt%といった低いスチレン含有率で破壊電界は、低密度ポリエチレンより約25%上昇することが判明し、本研究の基本的考え方が正しいことが確認された。さらに次のことがわかった。破壊電界は、スチレン含有率に大きく依存する。破壊電界は、0.22wt%まではスチレン含有率とともに上昇するが、スチレン含有率が更に増すと低下し、3.10wt%以上では、低密度ポリエチレンより低い値となる。この特性は、20~110℃の温度領域で見られる。また、スチレン含有による構造、物性値の変化から、ベンゼン環は、結晶化を阻害し絶縁破壊の際の弱点とされている非結晶部の増加をもたらすこともわかった。以上のことから、ベンゼン環は破壊のトリガーとなる加速電子のエネルギーを吸収し破壊電界を上昇させる正の要因と結晶化阻害による結晶化度低下の負の要因を持ち、破壊電界は、この2つの要因の兼ね合いによって決定されると思われる。

第3章では、エチレン-スチレン共重合体の高次構造が絶縁破壊特性におよぼす影響について述べている。ポリエチレン-ポリスチレンのブレンドおよびエチレン-スチレン・グラフト共重合体の高次構造と破壊電界を調べ、第2章で示し

た結果と比較し、検討を加えた。ランダム共重合体では、1つのスチレン分子の両端はほとんどの場合エチレン分子であり、スチレンが2分子以上連なることが少ない。このように、スチレンは極めて一様に分散している。これに対しブレンド、グラフト共重合体では、ポリスチレンが粒子状態で分布している。また、ブレンド、グラフト共重合体においては、ランダム共重合体でみられた低スチレン含有率での破壊電界の上昇ピークは存在せず、破壊電界はスチレン含有率が増すにつれ単調に増加し、ポリスチレンの破壊値に近づいていく。これらから、ブレンド、グラフト共重合体では、スチレンがポリスチレンのかたちで存在しているため、ベンゼン環の吸収効果は有効に作用しなかったものと思われる。また、ポリスチレン部分より破壊強度の劣るポリエチレン部分で破壊が律せられるため、破壊電界は、ポリエチレン部分の総量および細分化の状態に依存しているものと考えられる。このことは、ベンゼン環の吸収効果により破壊電界の上昇を得るためには、スチレンが一様に分散されたかたちで導入される必要があることを示している。

第4章では、エチレン-芳香族モノマー共重合体の絶縁破壊特性について述べている。第2章の結果を踏まえ、ベンゼン環による結晶化阻害を低減する目的で、アリルベンゼン、4-フェニル-1-ブテンを、また架橋性向上を目的としてアリルスチレン、4-ステリル-1-ブテンをモノマーとして選んだ。これらを実験にランダム共重合させ、絶縁破壊特性を調べた結果、4種類の共重合体について適量のモノマー含有率を選ぶことにより、低密度ポリエチレンより高い破壊電界が得られた。特に、エチレン-4-ステリル-1-ブテン共重合体は、エチレン-スチレン共重合体を含めた5種類の中で最高の破壊電界を示した。これは、ベンゼン環に結合させたブテニル基による非結晶域での密度上昇とベンゼン環の吸収効果が相乗的に作用したためと推察される。エチレン-アリルベンゼン、エチレン-4-フェニル-1-ブテン共重合については、若干の結晶化阻害の低減が見られた。しかし、スチレン含有率0.22wt%のエチレン-スチレン共重合体と同程度のインパルス破壊電界を得るのに必要なモノマー含有率は、ベンゼン環が主鎖から離れるにしたがい増加する。このことは、ベンゼン環が主鎖から離れるにしたがい分子鎖に沿って加速する電子をベンゼン環が捕えにくくなることを示す。結晶化阻害が低減されたことによる破壊電界の上昇が明確には測定されず、逆に必要なモノマー含有率が増えたことからベンゼン環は主鎖に直接結合させた方が良く考えられる。さらに、電力用絶縁材料として重要な化学架橋特性についてはエチレン-アリルスチレン、エチレン-4-ステリル-1-ブテン共重合体では、ベンゼン環に結合させたアリル基、ブテニル基が架橋点として作用するため、ポリエチレンより優秀な架橋特性を示す。

第5章では、化学架橋を施した低密度ポリエチレンおよびエチレン-スチレン共重合体の絶縁破壊特性について述べている。低密度ポリエチレンは、CVケー

ブルに用いられる際、耐クリープ性、耐熱変形性向上のため化学架橋が施される。このため、エチレン-スチレン共重合体についても架橋状態での破壊特性を調べる必要がある。しかし、厚さ数十 μm 程度の薄いフィルムに化学架橋は困難であるため、薄いフィルムを用いての破壊特性の基礎的調査はあまり行なわれていない。本研究において、厚さ80 μm の架橋フィルムを製作する技術を開発し、架橋が低密度ポリエチレンおよびエチレン-スチレン共重合体の破壊電界におよぼす影響を調べた。その結果、両試料において、20～100 $^{\circ}\text{C}$ の温度領域では破壊電界はゲル分率に依存せず、架橋は破壊電界に影響を与えないことがわかった。融点以上の温度領域では、ゲル分率の増加に伴い、破壊電界は増加する。同温度領域での各試料のヤング率はゲル分率の増加に伴い上昇する。また、各試料が機械的に押しつぶされるのに必要な圧力 P をマクスウェル応力と等しいとおいて算出した破壊電界は、実測値とほぼ一致することがわかった。これらのことから、この温度領域では電気-機械的破壊過程が支配的であり、架橋により破壊電界は改善されることがわかった。20～120 $^{\circ}\text{C}$ の温度領域において架橋共重合体は、架橋低密度ポリエチレンより高い破壊電界を示し、架橋を施しても良好な破壊特性を失わないことが判明した。

第6章では、エチレン-スチレン共重合体の電力ケーブル絶縁体への応用の可能性について述べている。前述したように、本共重合体は未架橋、架橋を問わずフィルム状態において優秀な絶縁破壊特性を有することがわかった。そこで、本共重合体を肉厚の電力ケーブル絶縁体として実用化するための基礎的調査として、体積抵抗率等の電気的特性の測定を行ない、更に3.3kV級のモデルケーブルを製作して破壊実験を行なった。その結果、本共重合体の体積抵抗率、比誘電率および誘電正接は電力ケーブルとして使用するにさしつかえない値であった。また、スチレン含有率0.42wt%の共重合体は、常温、90 $^{\circ}\text{C}$ において従来の架橋ポリエチレンより約16%高いインパルス破壊電界を有することがわかった。以上のことより、本共重合体は電力ケーブル絶縁体として架橋ポリエチレンに替りうる可能性が判明した。

第7章は、結論である。本研究で得られた知見をまとめ、更に本研究の今後の展開について述べている。