

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656218

研究課題名(和文)超広帯域誘電・吸収分光による高分子の物性評価と絶縁劣化診断

研究課題名(英文)Dielectric Properties and Insulation Diagnosis of Polymers by Ultra-wideband Dielectric and Absorption Spectroscopy

研究代表者

大木 義路 (Ohki, Yoshimichi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70103611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：24年度は、GHz帯での高分子絶縁フィルムの誘電特性評価に注力し、7つの高分子のシート状の試料について、複素誘電率スペクトルを測定した。この成果は電気学会論文誌に投稿した。25年度は、電力ケーブルの絶縁材料である架橋ポリエチレン(XLPE)が酸化劣化を受けたときに生じるテラヘルツ吸収ピークの挙動を実験的に明らかにするとともに、量子化学計算を行い、吸収ピークは、結晶格子の共鳴振動が酸化による構造変化に伴って光学的に活性になることが原因で生じることを明らかにした。成果は英文誌に投稿した。この他、ポリエチレンやEPゴムについて、THzイメージングによる絶縁劣化診断の可能性について精力的に研究した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research is the understanding of dielectric properties of polymer films through measurements of permittivity and absorption spectra in an ultrawide-band frequency range.

In FY 2012, permittivity spectra were obtained for seven kinds of polymers by the free-space method at GHz frequencies for the purpose of getting useful information on the future ultrafast wideband communication system. The essentials of this research were submitted as a refereed paper. In FY 2013, absorption spectra induced in cross-linked polyethylene by gamma-ray assisted oxidation were analyzed experimentally and numerically using quantum chemical calculations. As a result, it can be clarified that the absorption is due to resonance vibrations induced by the phenomenon that optically inactive lattice vibrations become active through oxidation-induced structural changes. In addition, possibilities of detecting the degradation of ethylene-propylene rubber by THz imaging were also examined.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：誘電体 高分子 広帯域分光 テラヘルツ時間領域分光 複素誘電率 絶縁劣化 状態監視

1. 研究開始当初の背景

(1)コストが低く、加工しやすいという利点がある有機高分子材料は、電気絶縁材料として広く用いられている。特に、電気・電子機器の使用環境がますます苛酷化している近年においては、耐熱性などに優れたエンジニアリングプラスチックの重要性が増している。しかしながら、産業上重要な絶縁性高分子フィルム複素誘電率スペクトルを広い周波数帯域に亘って統一的に測定し、特性を比較している報告は極めて少ない。

(2)代表的な高分子電気絶縁材料として低密度ポリエチレン(LDPE)がある。LDPEは、架橋させることにより耐久性や耐熱性が向上する。従って、架橋したポリエチレンの架橋度を測定することは、絶縁材料としての重要なパラメータの確認に繋がる。しかし、従来のゲル分率測定は、長時間を要する上に完全に破壊的な測定である。

(3)高分子の諸特性を向上させる為に添加剤を加えることがある。添加剤の定量は蛍光X線分析や赤外分光等が一般的に用いられるが、蛍光X線分析では材料を損傷し、表面のみの分析に留まる。赤外分光では厚い試料を透過測定できない。

2. 研究の目的

(1)本項目のために、7種類の高分子絶縁フィルムについて10MHz~4.0THzにおける超広帯域周波数での複素誘電率スペクトルを測定し、スペクトルに影響を与える因子について検討を加えた。

(2)本項目については、LDPEと架橋ポリエチレン(XLPE)の吸収スペクトルを検討し、より簡便で非破壊なゲル分率の測定方法の開発に努めた。

(3)本項目については、非破壊的に試料を透過する測定として、テラヘルツ分光が挙げられる。エチレンプロピレンジエン共重合体(EPDM)に添加したタルクの量を、テラヘルツ分光により定量できるか検討した。

3. 研究の方法

(1)本項目のために、LDPE、アタクチックポリスチレン(APS)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリメチルペンテン(PMP)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリイミド(PI)の7つの高分子について、4つの測定装置を用い、10MHz~4.0THzについて複素比誘電率(比誘電率 ϵ_r' 、比誘電損失 ϵ_r'')を測定した。

まず、別のインピーダンスアナライザにより、室温から20刻みで200まで、10MHz~1.0MHzにおける静電容量と誘電正接(\tan)を測定し、 ϵ_r' と ϵ_r'' を算出した。

次に、インピーダンスアナライザにより、

1.0kHz~30MHzにおいて測定を行った。測定原理は1.0MHz以下での測定と同様であるが、アルミ箔を貼らずに試料を直接電極で挟んだ。

33GHz~110GHzについては、フリースペース法を用いて、各周波数の電磁波を試料に入射し、透過波をベクトルネットワークアナライザにより解析し、 ϵ_r' と ϵ_r'' を求めた。ここで、Q(33~50GHz)、V(50~75GHz)、W(75~110GHz)の各バンドに対応する導波管を用い、試料表面における回折の影響を小さくする測定された透過波の振幅と位相を用いて伝送線路モデルを仮定し、 ϵ_r' と ϵ_r'' を導出した。

1.5THz~4.0THzでは、THz時間領域分光法を用いた。THz光を試料に照射し、透過後のパルス波形をフーリエ変換して得た振幅・位相と、試料設置前のそれらの情報から、周波数ごとの ϵ_r' と ϵ_r'' を得た。

(2)本項目については、シート状で厚さ約1mmの非架橋のLDPEと、LDPEに対しビニルシランによりゲル分率約50、63、74%まで架橋させたXLPEを試料とし、THz-TDSにより0.7~3.0THzの範囲でTDS測定を行い、吸光度を求めた。また、フーリエ変換分光光度計により3.0~21.0THzにおいて吸収スペクトルを測定した。

(3)本項目については、試料はEPDMシート、粒径約5 μ mのタルクを25、50、75あるいは100部添加したEPDMシートである。ここで「部」とはEPDMの重量を100とした場合のタルク重量を表す。シート厚は1.1mmで、直径10mmの領域をTHz-TDS測定した。

4. 研究成果

(1)

実験結果

図1に全測定周波数域における室温での各試料の ϵ_r' と ϵ_r'' の周波数依存性を示す。図1(a)(c)が10MHz~30MHzの結果、図1(b)(d)が33GHz~4.0THzの結果である。

図1(a)に示される、 ϵ_r' が周波数に殆ど依存しないか、周波数の増大につれて徐々に減少する30MHzまでの特性と比較して、33GHz~110GHzおよび1.5THz~4.0THz帯の特性を示した図1(b)においては、周波数の増大につれて ϵ_r' が比較的大きく減少する試料がある。THz帯に注目すれば、特に、PEN、PETにおいては、2THz付近で ϵ_r' の減少が大きい。

一方、 ϵ_r'' は、30MHz以下の周波数では全試料で0.08以下であるが、33GHz以上の周波数では、SPSを除き、それ以外の全試料がいずれかの周波数で0.10以上の値を示している。上述したように、10MHz~1.0MHzについては室温から200 $^{\circ}$ Cまで ϵ_r' と ϵ_r'' を測定した。LDPEと比較する形で、融点が248 $^{\circ}$ Cと247 $^{\circ}$ Cと極めて近いPETとSPSについて詳細に検討することとするが、図2には3つの高分子に加え、PENとPIの ϵ_r' と ϵ_r'' の温度依存性も示す。いくつか

の試料の ϵ_r'' については縦軸についても対数目盛とした。

考察

最初に、図1に示す10MHz～1MHzの間での ϵ_r' および ϵ_r'' の温度特性について考察する。おおむね1Hz以下の超低周波域を除くと、多くの試料で ϵ_r' は温度上昇に伴って低下していく。図2に示される ϵ_r' と ϵ_r'' の周波数依存性から考えて、10MHz～30MHzの周波数域での ϵ_r' と ϵ_r'' に双極子分極は寄与していない。さらに、上限周波数を33GHzまで広げても双極子は ϵ_r' に有意には貢献していない。そのように考えられる理由は、もし、測定を行っていない30MHz～33GHzに大きな双極子配向があれば、 ϵ_r' は33GHzで減少している筈である。しかし図1(a)と(b)の比較では、そのようには見えない。よって、後述する、おおむね1Hz以下で顕著になる空間電荷分極を除けば、図2のスペクトルに寄与している分極は、電子分極と原子分極のみである。この電子分極と原子分極の分極率は、その機構から温度に依存しない。よって、たとえば、LDPEのように約1Hz～300kHzの間で、 ϵ_r' が温度上昇につれて減少する理由は試料の熱膨張である。ゆえに、この温度依存性を解析することにより熱膨張率を求めることができる。

つぎに、図2に測定値を示したLDPE、SPS、PETについて比較する。LDPEでは融点(=105°C)とほぼ等しい100°C以上で、PETでは140°C以上で、約1Hz以下の低周波域において ϵ_r' と ϵ_r'' の大きな立ち上りが見え始めるが、SPSではそのような立ち上りは199°Cを除いて見られない。

ミリ波帯である33GHz～110GHzにおいては、測定周波数に応じて頻繁に共振器を変更する必要がある共振器法では、いくつかの高分子の測定例が報告されているのに対し、Q、V、W帯などひとつの周波数帯内では周波数を連続的に可変して測定可能なフリースペース法での報告は数少なく、比較的高周波側に当たる100GHz～300GHzで、いくつかの高分子材料の ϵ_r' と ϵ_r'' が報告されているのみである。従って、本研究において、ミリ波帯のうち33GHz～110GHzについて、フリースペース法測定システムの精度を評価しながら、7つの高分子絶縁材料について測定を行った。図1(b)に示すPMPのミリ波帯右端110GHzでの ϵ_r' の測定値は2.12であり、100GHz～300GHzでおおよそ2.1という報告と一致している。また、LDPEに関しても、ミリ波帯右端110GHzとTHz帯全領域で概ね $\epsilon_r' = 2.3$ と測定された。この値は、フリースペース法による100～300GHzでの約2.3、共振器法による85GHzでの2.25という既報の値と一致している。以上のことから、今回のフリースペース法による測定も ϵ_r' に関しては十分な信頼性があると考えられる。なお、筆者らの知る限りにおいて、ミリ波帯において多くの有機高分子フィルムの複素誘電率スペクトルを同一の測定法によ

り測定したデータの報告例はない。この意味において、本報告のデータは今後の有用なデータベースとなると考えている。さらに、超広帯域に亘る複素誘電率スペクトルは、実用的にも絶縁体物性の見地からも興味がある。

一方、 ϵ_r'' については、どの周波数帯域においてもデータの信頼性は必ずしも高くない可能性が残る。元々フリースペース法では、低損失材料の誘電損率測定には限界があることが知られている。 ϵ_r'' が低いことが望まれる絶縁材料にとっては、低い ϵ_r'' を信頼度高く測定することが今後の課題である。

最後に1.5THz以上の周波数帯について考察をする。PENにおいては、2.0～2.5THz付近で ϵ_r'' の減少が見られ、これらの試料に加えて、PET、PIでは ϵ_r'' の値が大きくピークも観測される。これに対して、LDPE、APS、SPS、PMPの ϵ_r' はほぼ一定値を示し、 ϵ_r'' の値は小さい。この差は、LDPE、APS、SPS、PMPは無極性、PEN、PET、PIは有極性高分子と分類されることに起因すると考えられる。高分子の誘電分散の原因は、一般におおむね100GHz以下の周波数では誘電緩和とされ、中赤外吸収分光の対象となる、おおむね10THz以上の高周波数帯では共鳴振動によると考えられている。中間の、例えば0.1THz～10THzといった周波数には緩和と振動が共存するとされている。

(2)本項目に関する実験データとして、0.7～3.0THzにおける吸光度スペクトルを図3に示す。全試料において2.2THz付近に観測される、メチレン基の並進格子振動によるピークの高さから、図3中に破線で示すような0.7THzと3.0THzにおける吸光度を結ぶ直線を差し引いた高さを Absorbanceとして、ゲル分率の関数として図4に示す。2.2THzにおける吸収はゲル分率に殆ど依存せず、ここから架橋度を推定することは難しい。

図5に3.0～21THzでの各試料の吸収スペクトルを示す。全試料において16.5THzにピークが観測される。この吸収は、ポリエチレンの非晶質領域に起因する。さらにシラン架橋されたXLPEで13.2THzにピークが現れる。この13.2THzにおける吸収は、シラン架橋XLPEに存在するSi-O結合に起因する。比較のために使用した有機過酸化物により架橋したXLPEシートには、13.2THzに吸収は出現しないことから、13.2THzの吸収がシランによる架橋のために現れていることは明らかである。

Si-O結合により生じるピーク高さとは非晶質領域の振動により生じるピーク高さを見積もり、ゲル分率の関数として図4に示す。ポリエチレンの非晶質領域に起因する16.5THzの吸収は、ゲル分率の増大につれてわずかではあるが減少する。一方、13.2THzのSi-O結合に起因する吸収は、ゲル分率の増大につれて上昇する。したがって、13.2THzの吸収によりシラン架橋XLPEの架橋度が推定できると思われる。

(3)本項に関する実験データとして、図6に、0.5～4.0THzについてEPDMシートの吸収係数を示す。タルク添加シートは、周波数にはほぼ比例する全体的な吸収増加に加え、3.05THzに添加量増加につれて大きくなるピークを持つ。タルクの粉末のスペクトルとの比較から、3.05THzの吸収はタルクに起因する。タルク添加シートについて、図6の挿入図に示すように、2.7THzと3.3THz付近での吸収係数を結ぶ直線を差し引いて求めた3.05THzピークの高さのタルク添加量依存性を図7に示す。はタルク添加量にほぼ比例している。を直線近似した傾きより、タルク添加シートについて、3.05THzでの吸収はタルク1部当り0.055cm⁻¹と見積もられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

論文

1. 大木義路, わが国電力産業および関連分野におけるテラヘルツ波利用材料評価技術の現状, 化学工業, 64(11), pp. 27[835]-34[842], 2013.11 (解説)(査読なし)
2. 大木義路, 放電学会年次大会 特別講演 テラヘルツ分光とイメージングの放電・絶縁分野への応用, 放電学会誌 放電研究, 56(1), pp. 7-16, 2013.3 (査読なし)
3. Marina Komatsu, Ryo Sato, Maya Mizuno, Kaori Fukunaga, and Yoshimichi Ohki, Feasibility Study on Terahertz Imaging of Corrosion on a Cable Metal Shield, Japanese Journal of Applied Physics, 51(12), pp. 122405(1-5), 2012.11, DOI:10.1143/JJAP.51.122405 (査読あり)

〔学会発表〕(計43件)

1. 長谷川侑香, 滝花純也, 大木義路, 誘電率の温度依存性による高分子フィルムの熱膨張率の算出, 平成26年電気学会全国大会, 2-070, 松山, 2014.3.20
2. Peng Yang, Yoshimichi Ohki, Dielectric Behavior of a Liquid Crystal Polymer, 平成26年電気学会全国大会, 2-071, 松山, 2014.3.20
3. 冨手直人, 増崎裕季, 北村文乃, 平井直志, 大木義路, ポリジシクロペンタジエン樹脂の優れた耐ガンマ線性, 平成26年電気学会全国大会, 2-006, 松山, 2014.3.18
4. 北村文乃, 冨手直人, 楊鵬, 平井直志, 大木義路, PETとPENの優れた耐ガンマ線性, 平成26年電気学会全国大会, 2-005, 松山, 2014.3.18
5. 滝花純也, 小松麻理奈, 大木義路, 水野麻弥, 福永香, 松山, テラヘルツ吸収測定によるポリエチレン架橋度推定の試み, 平成26年電気学会全国大会, 2-036, 2014.3.18
6. 井筒智之, 小松麻理奈, 大木義路, 水野

麻弥, 福永香, 中村孔亮, 千綿直文, テラヘルツ吸収測定によるエチレンプロピレンジエン共重合体中のタルクの定量, 平成26年電気学会全国大会, 2-037, 松山, 2014.3.18

7. 小松麻理奈, 井筒智之, 大木義路, 水野麻弥, 福永香, 中村孔亮, 千綿直文, 水酸化マグネシウム添加エチレンプロピレンジエン共重合体のテラヘルツ誘電吸収スペクトル, 平成26年電気学会全国大会, 2-035, 松山, 2014.3.18

8. Masashi Hosobuchi, Marina Komatsu, Xiaojun Xie, Yonghong Cheng, Yukio Furukawa, Yoshimichi Ohki, Maya Mizuno, and Kaori Fukunaga, Measurements of THz Absorption Peaks in Photo-degraded Polyethylene and Their Assignment by Quantum Chemical Calculations, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Annual Report, pp. 1046-1049, Shenzhen, China, 2013.10.23

9. Peng Yang and Yoshimichi Ohki, Experimental Study on the Dielectric Behavior of a Liquid Crystal Polymer, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2013 Annual Report, pp. 575-578, Shenzhen, China, 2013.10.22

10. M. Komatsu, M. Hosobuchi, Y. Ohki, M. Mizuno, K. Fukunaga, X. Xie, Y. Cheng, Experimental and Numerical Analyses on Terahertz Spectra of Oxidized Cross-linked Polyethylene, 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Bologna, Italy, 2013.7.3

11. Y. Ohki, M. Adachi, M. Komatsu, M. Mizuno, K. Fukunaga, Detection of Polymer Degradation and Metal Corrosion by Terahertz Imaging Using a Quantum Cascade Laser and a THz Camera, 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Bologna, Italy, 2013.7.3

6. 研究組織

(1)研究代表者

大木 義路 (OHKI, Yoshimichi)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 70103611

(2)研究分担者

平井 直志 (HIRAI, Naoshi)
早稲田大学・理工学術院・講師
研究者番号: 30329122

(3)連携研究者

福永 香 (FUKUNAGA, Kaori)
独立行政法人情報通信研究機構・電磁波計測
研究センター・研究マネージャー
研究者番号: 20358956

水野 麻弥 (MIZUNO, Maya)
独立行政法人情報通信研究機構・電磁波計測
研究センター・研究員

研究者番号：90360643