

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560366

研究課題名(和文)長期耐トリッキング性に優れたアゾ化合物添加複合ナノコンポジット絶縁材料の開発

研究課題名(英文)Development of nano-composite insulating material with Azo-compound for a long term treeing endurance

研究代表者

山野 芳昭(YAMANO, YOSHIAKI)

千葉大学・教育学部・教授

研究者番号：90134791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高電圧絶縁信頼性の極めて高い複合ナノコンポジットの実用化に向けて、アゾベンゼン化合物(4-ヒドロキシアゾベンゼン(hy_Ab))とAl₂O₃を添加した低密度ポリエチレン複合ナノコンポジットを作成し、それについて熱的耐久性試験を実施した。試験は15,000hまで行われた。重量、体積抵抗、UV吸光度の3項目について測定した。試験の結果、重量変化と体積抵抗変化を評価項目としたRTEは約20の向上が見られた。また、UV吸光度についての測定結果からhc_Abのブリードアウトは見られなかった。これらの結果により、複合ナノコンポジット絶縁物は長期熱的耐久性を有した絶縁材料であることが実証できた。

研究成果の概要(英文)：In this study, LDPE nano-composite mixed with Al₂O₃ and 4-hydroxyazobenzene was designed to practically obtain extreme high reliability for high voltage electrical insulation. The thermal endurance test up to 15,000h was carried out to prove the effectiveness in the practical use. The properties for the evaluation were changes in weight, volume resistance, UV absorbance ratio and tree inception voltage. The test results indicated that RTE (Relative Thermal Endurance) of properties of weight and volume resistivity were increased with about 20 comparing with the base material, and breeding out of hc_Ab from the material is scarcely detected during the test. All of these results suggested that the mixed nano-composite is useful for insulating material with the performance of high thermal endurance.

研究分野：電気絶縁材料

キーワード：ナノコンポジット 高分子絶縁材料 アゾベンゼン 電気トリッキング 絶縁信頼性

1. 研究開始当初の背景

最近では、電力機器のみならず医療機器などの電子機器においても高電圧電源が組み込まれている。高電圧の絶縁信頼性を確保するための技術は、電気・電子機器とそれらで構成するシステムの基盤を支えるものであり、安全性の観点からも必要不可欠である。絶縁信頼性向上を目的として、無機ナノ粒子を高分子材料に添加したナノコンポジットを電気電子絶縁へ適用するため研究が国内外で注目され(1)、現在までナノコンポジット絶縁材料の電気トリー(以下、トリー)に対する耐性(耐トリーイング性)についての検討を中心に数多くの研究が行われている。研究成果の例では、無機ナノ粒子を混入したナノコンポジット絶縁材料におけるトリー発生電圧(TIV)はベース材料と比べて平均的には1.5倍程度高く、またトリー成長速度(TDR)は1/10から1/100程度に抑制される。

2. 研究の目的

アゾベンゼン系化合物(Ab系化合物)をコートした無機ナノ粒子(Al_2O_3)を高分子絶縁材料(ベース材料)に添加して、通常のナノコンポジット絶縁材料よりも高電圧絶縁信頼性の極めて高い複合ナノコンポジットの開発を行っている。本研究の目標は、その実用化に向けて、今までの成果を基に機器の運転温度下で長期間安定的に耐トリーイング性を発揮する複合ナノコンポジット絶縁物を開発し、その設計指針を提示することにある。

3. 研究の方法

(1) 複合ナノコンポジット試験試料の作成方法 使用したナノ粒子は平均粒径が22.2nm~47.7nmの Al_2O_3 (Al)である。また、使用したアゾベンゼン系物質(Ab系物質)は表1に示す6種類のものである。これらは、アゾベンゼン単体(Ab)、Abにアミノ基(電子供与基)を付加したもの('am_Ab')、AbにOH基(電子供与基)を付加したもの('hy_Ab')およびその他方のベンゼン環にCOOH基が付加したもの('hc_Ab')、そしてAbにNO₂基(電子受容基)が付加したもの('ni_Ab')およびその他方にOH基が付加したもの('Mg')である。本実験では、Ab系物質とAlナノ粒子をトルエン中で混合し、超音波洗浄機にて1h間攪拌した溶液に、PEペレットを入れて加熱溶解させた。冷却後、トルエンを除去したものを試験材料として使用した。

後述するトリー発生電圧の測定以外の評価項目の測定では、試験材料を加熱プレスにより厚さ50 μ mのフィルムに成形したものをを用いた。

なお、今回使用した試験材料において、Ab系物質の添加濃度は1wt%である。またAlの混入濃度は3wt%である。以下では、たとえば'hc_Ab'とAlを添加したLDPEを"PE/(hc_Ab+Al)"と、無添加LDPEは"PE"と略記する。

(2) PE複合ナノコンポジット作製に用いる

表1 試験を行ったアゾベンゼン系物質

名称 (略記号)	化学式	融点 (°C)
p-aminoazobenzene (am_Ab)	$NH_2C_6H_4N:NC_6H_5$	123-126
4-hydroxyazobenzene (hy_Ab)	$C_6H_5N:NC_6H_4OH$	150-152
4'-hydroxyazobenzene- 2-carboxylic acid (hc_Ab)	$C_{13}H_{10}N_2O_3$	204-208
Azobenzene (Ab)	$C_6H_5N:NC_6H_5$	66
4-Nitroazobenzene (ni_Ab)	$C_{12}H_9N_3O_2$	132-134
4-(4-Nitorophenylazo) resorcinol (Mg)	$C_{12}H_9N_3O_4$	195-200

Ab系物質の選択 表1に示す6種類のAb系物質を用いて、2-1に示す方法でPE複合ナノコンポジットを作製し、ブリードアウトの有無を観測した。試験に用いた試料は重さ3g、厚さ1mmの円盤状に成形したPE複合ナノコンポジットである。試料を60°Cおよび常温でデシケータ内に保存し、約24h毎にデシケータから取り出してアセトンで表面に析出したAb系物質を取り除いたのち重量を測定し、その値と初期重量との差からブリードアウト量の推定を行った。

表1の6種類のAb系物質は、一般的に入手可能なAb系物質の中で比較的構造の単純でおおかつ融点の比較的高いもの(Abを除く)を選択した。

(3) 熱的耐久性の評価方法 試験試料の熱的耐久性の評価方法は、IEC 60216-1⁽¹⁾およびIEC60216-5⁽²⁾に準拠して行われた。温度をそれぞれ95°C、92°Cそして87°Cに設定した3台のオープンに直径50mm、厚さ50 μ mの薄い円盤状フィルム状の試験試料をセットし、最大10,000時間までagingをおこない、その間に以下の評価項目についての変化を測定した。測定項目は、①重量変化、②体積抵抗、③誘電損率(tan δ)、④試験試料中に存在する'hc_Ab'の残存特性、および⑤トリー発生電圧の5項目である。

①重量変化；フィルム試料の重量の経時変化を初期値との比でデータを記録し、重量変化特性を求める。最終判定基準は重量比に換算して0.5%の減少とした。

②体積抵抗；試験試料表面に一对の平行平板電極(裏表にそれぞれ直径20mmと直径50mm)とガード電極を設置し、平行平板電極間にPower supplyからDC 900Vを印加した。電圧を印加して10分後に流れている電流値から、試験試料の体積抵抗を算出した。

最終判定基準は初期値に対して抵抗率が50%の減少とした。

③誘電損率(tan δ)；体積抵抗測定時と同様の電極を試験試料に設置して、Power supplyか

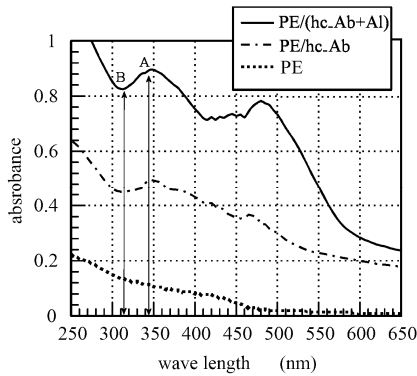


図1 試験試料フィルムのUV光吸収特性

らAC 3kVを印加し、そのときに流れる電流と電圧の位相差から $\tan \delta$ を求めた。印加電圧の周波数は50Hzと1Hzでそれぞれについて $\tan \delta$ の値を求めた。

④試験試料中に存在する'hc_Ab'由来の吸光度の測定；試験試料中に添加したhc_Abが時間の経過とともに分解や酸化劣化あるいはブリードアウトにより、材料の耐トリーイング性の機能を失うことが予想される。そこで試験試料のUV吸収スペクトル(図1)を測定し、'hc_Ab'由来の吸光度のピーク高さの経時変化を、以下に述べる'吸光度比'という指標を用いて評価を行った。'吸光度比'とは、'hc_Ab'由来の吸光スペクトルの代表的なピーク(波長345nm)の光の吸光度のピーク値とそのピークの裾野(300nm)の吸光度の比の値(図1中のA/B)のことである。

⑤トリー発生電圧；トリー発生電圧はブロック状の試験試料片(5mm×25mm×15mm)にトリー発生用の針電極(先端曲率半径5μm)を挿入し、針電極と平板電極との間に交流高電圧を徐々に増加させて、トリーが発生する電圧を測定する。針電極は、先端の曲率半径5mm、先端角度30°、太さ1mmのものを使用した。トリー発生電圧測定時の電圧印加は、まず最初に8kVを印加し、その後500(V)/5(min)の割合でステップ状に印加電圧を上昇させ、トリー発生に起因した部分放電が観測されたときの印加電圧値をトリー発生電圧とした。

なお、熱的耐久性試験を行ったフィルム試料の種類は全部で4つである。すなわち、"PE"、"PE/Al"、"PE/hc_Ab"そして"PE/(hc_Ab+Al)"である。

4. 研究成果

(1) Ab系添加剤のブリードアウト性の評価

図2は、ブリードアウト試験用試料の時間の経過ともなう重量変化特性である。試験の結果、'Al'の有無が重量変化特性に及ぼす影響は極めて少ないことがわかったので、図には'Al'を添加していない試料の場合についてのみ示す。

図2aにおいて、"PE/hc_Ab"は試験開始から3000h経過後まで重量の変化がなく、ブリー

ードアウトはほとんど発生していない。"PE/am_Ab"および"PE/hy_Ab"は1000hまで重量が減少するが、それ以降の重量減少はほとんどみられない。それに対して図2bに示す"PE/ni_Ab"と"PE/Mg"は測定した時間の範囲では時間の経過にもなつて徐々に重量が減少している。図2bに示すように、ニトロ基の存在しない'Ab'を用いるとブリードアウトが観測されないので、図2bで観測されたブリードアウトはニトロ基の存在に起因するものと考えられる。一方、2つの図に示すように、"PE/hc_Ab"および"PE/Ab"は、重量変化がないので、試料材料からの添加剤のブリードアウトはないと判断できる。

(2) "PE/(hc_Ab+Al)"のトリー発生電圧(TIV)に関する初期特性

図3はTIVへ及ぼす'hc_Ab'と'Al'の添加濃度の影響について示したものである。複合添加試料("PE/(hc_Ab+Al)")の場合、無添加試料("PE")と比較して60%程度TIVが上昇している。'hc_Ab'の添加濃度を増加させると、TIVは上昇する傾向にあるが、5wt%を超えるとその傾向は飽和する。一方、'Al'の添加濃度を変化させても、TIVの上昇は顕著には観測されない。また図には特に示していないが、トリー潜伏時間(一定電圧を印加した状態において、電圧印加開始からトリーが発生するまでの時間)については、"PE/(hc_Ab+Al)"の方が"PE"よりも3桁程度長くなることを確認している。

(3) 重量変化 図4に試験試料の重量の変化について、その代表的な例として、"PE"と"PE/(hc_Ab+Al)"について示す。図は初期の重量に対しての重量の経時変化をパーセントで示したものである。たとえば92°Cにおける最終判定

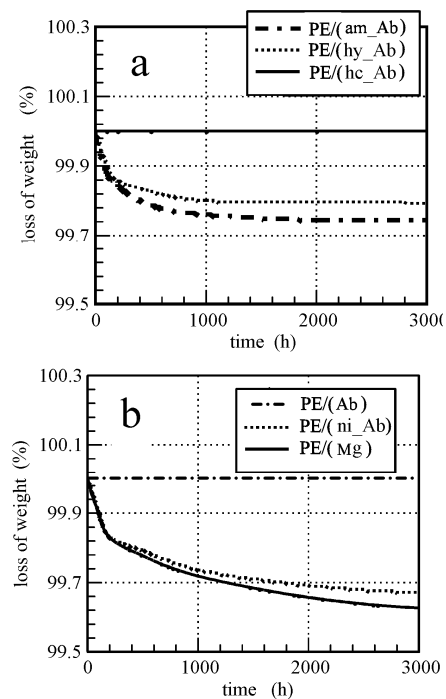


図2 Ab系物質添加試料の重量変化(データは60°Cにて保存した試料のもの)

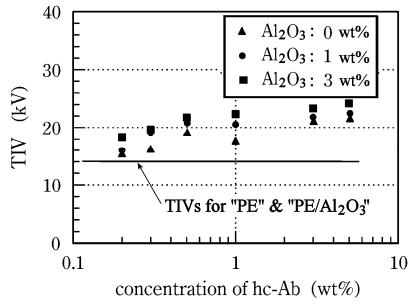


図3 'hc_Ab'の添加濃度と TIV (初期特性) との関係

基準に達する時間を無添加の”PE”と”PE/(hc_Ab+Al)”とで比較すると、それぞれが5011hと12205hであり、”PE/(hc_Ab+Al)”の方が2倍以上長い。図には複雑さを防ぐため示していないが、”PE/Al”の重量の経時的変化は”PE”とほぼ変わらない。また、”PE/hc_Ab”の重量変化は、”PE”や”PE/Al”より遙かに少ない。

図を見るとわかるとおり、試験開始から2500hあたりまでは重量がいったん増加する傾向にある。これは、高い温度により酸化劣化が促進され、LDPEの'H'の分子鎖が切れて'O'と置き換わったため、重量が増加したものと考えられる。

(4) 試験試料の体積抵抗の変化 図5に試験試料の体積抵抗の変化について、その代表的な例として”PE”と”PE/(hc_Ab+Al)”について示す。90°Cで試験を行っている試料が最終判定基準に達する時間で、”PE”と”PE/(hc_Ab+Al)”とを比較すると、それぞれ5092hと8495hとなる。すなわち、”PE/(hc_Ab+Al)”は”PE”と比較して、体積抵抗についても最終到達時間を大幅に長期化していることを示している。

体積抵抗についても、試験開始から2500hあたりまで増加する傾向を示している。これは、重量変化と同様に、高温による酸化劣化のため、LDPEの'H'の分子鎖が切れ、酸素と結合することによりキャリアトラップが生成されるためと考えられる。

(5) $\tan \delta$ の変化 図6は試験試料の $\tan \delta$ の変化について、その代表的な例として印加電圧の周波数が1Hzの場合と50Hzの場合について、”PE”と”PE/(hc_Ab+Al)”の経時変化を示す。90°Cで試験を行っている試料が1Hzの印加電圧周波数において最終判定基準に達する時間を、”PE”と”PE/(hc_Ab+Al)”とで比較すると、それぞれ3250hと7052hとなる。すなわち1Hzにおける $\tan \delta$ については、”PE/(hc_Ab+Al)”は、無添加”PE”のものと比較して最終到達時間が大幅に長期化している。

一方、周波数が50Hzの場合は、図6に示すように、時間が10000h経過しても、最終判定基準まで到達していない。これは、印加電圧の周波数が50Hzでは、劣化によって生じたイオン性キャリアの移動度が低いため試

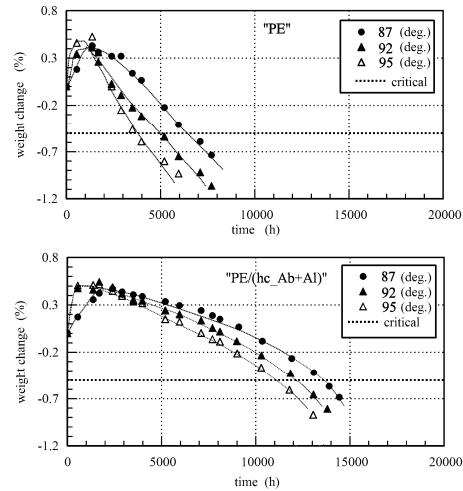


図4 試験試料の重量の経時変化

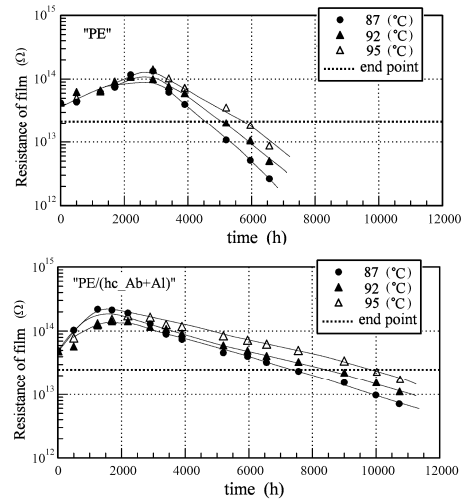


図5 試験試料の体積抵抗の経時変化

験試料の中で電界に追従した動きができないことに原因があるものと考えられる。すなわち50Hzにおける $\tan \delta$ は熱的耐久性の評価には適していないことになる。

(6) 試料中の'hc_Ab'由来の吸光度の変化 図7は試験フィルムの吸光度比の経時変化について示したものである。試験フィルムは”PE/(hc_Ab+Al)”である。図に示すように試験を行った全ての温度において、吸光度比の経時変化は顕著ではない。このことは、”PE/(hc_Ab+Al)”中の'hc_Ab'は試験開始後12000h経過しても試験試料中に残留しており、'hc_Ab'の吸収スペクトル波長に相当するエネルギーを吸収する機能を持ち続けていることを示している。

(7) トリー発生電圧の経時変化 図8に試験試料のトリー発生電圧の変化について、その代表的な例として”PE”と”PE/(hc_Ab+Al)”について示す。90°Cで試験を行っている試料が最終判定基準に達する時間で、”PE”と”PE/(hc_Ab+Al)”とを比較すると、それぞれ3708hと7029hとなる。すなわ

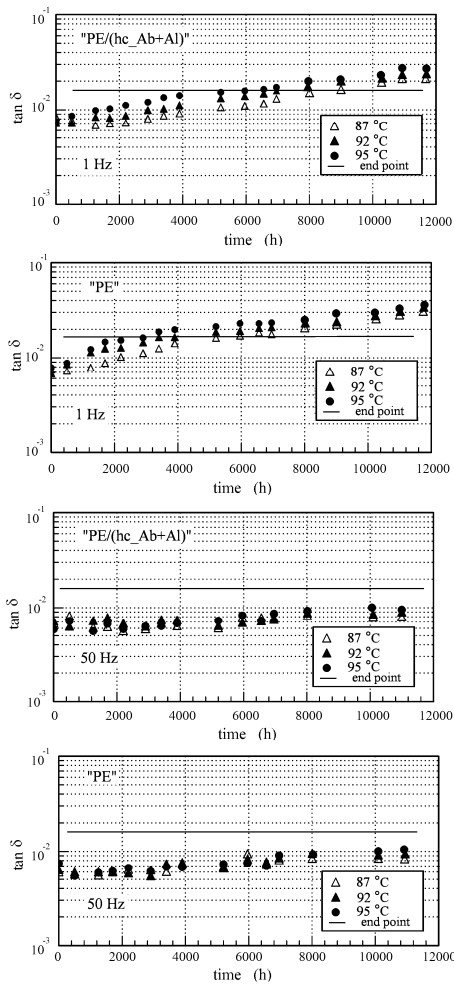


図6 試験試料の $\tan \delta$ の経時変化

ち、”PE/(hc_Ab+Al)”は無添加のものと比較して、トリ－発生電圧についても最終到達時間が大幅に長くなっている。

図には複雑さを防ぐため示していないが、”PE/Al”のトリ－発生電圧のagingによる低下は”PE”とほぼ同様の傾向を示す。また”PE/hc_Ab”のトリ－発生電圧の経時的な低下は、”PE”や”PE/Al”より遙かに少ない。

トリ－発生電圧については、たとえば重量変化や体積抵抗の変化に見られるようなaging初期における上昇現象は観測されなかった。これは、初期のLDPEの酸化はトリ－発生電圧を上昇させる方向には作用しないことを示唆している。

(8) アレニウスプロットによる熱的耐久性の算出結果とその結果の検討 本研究で取り扱った複合ナノコンポジットについて、4つの評価項目(重量変化、体積抵抗、 $\tan \delta$ およびトリ－発生電圧)の経時変化について、それぞれ図4、図5、図6および図8に示したとおり、4つの評価項目について”PE/(hc_Ab+Al)”の熱的耐久性は”PE”よりもかなり高くなることは明白である。これらの測定結果を用いて、RTEの算出をIEC60216-5に準拠して行った。図9は重量変化についての温度と最終到達時間をアレニウスプロット上

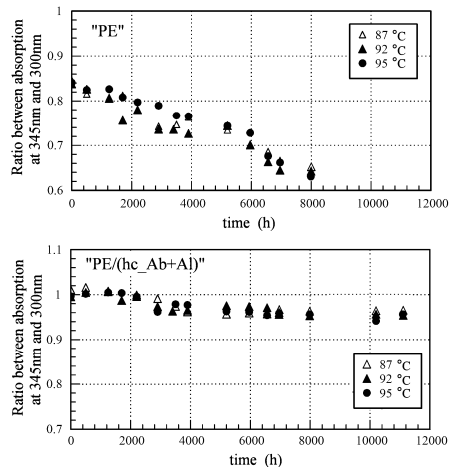


図7 試験試料の吸光度比の経時変化

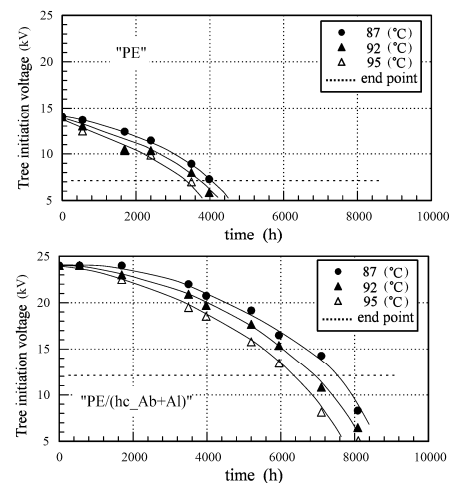


図8 試験試料のトリ－発生電圧の経時変化

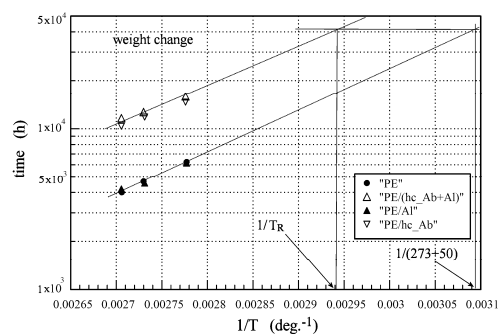


図9 重量変化における最終到達時間と温度との関係を示すアレニウスプロット
 $1/(273+50)$: 50°Cの絶対温度の逆数
 $1/TR$: ”PE/(hc_Ab+Al)”の RTE を示す絶対温度の逆数

に示したグラフである。この図を用いて、RTEの算出方法を説明する。

LDPE の RTE は一般的に、引張強度や重量変化などの評価項目に関しての RTE を’50’として取り扱われている。図9において、’ $1/(273+50)$ ’が示すポイントがそれに相当す

る。そのポイントにおける参照試料 ("PE") の想定寿命を外挿で求め、その値が"PE/(hc_Ab+Al)"の外挿直線と交わるポイント ('1/Tr') を求める。'1/Tr' の値から、"PE/(hc_Ab+Al)"の RTE を求めることになる。特性項目が重量変化の場合の RTE は 67.0 となる。

上記の方法で、測定を行った4つの評価項目について、すなわち重量変化、体積抵抗、 $\tan \delta$ 、そしてトリー発生電圧について、各試

表2 各評価項目での各種試料の RTE

試験試料の種類	RTE			
	重量変化	体積抵抗	$\tan \delta$	TIV
"PE"	50	50	50	50
"PE/Al"	50	50	52	51
"PE/hc_Ab"	67	64	65	70
"PE/(hc_Ab+Al)"	67	67	70	70

料の RTE を求めた結果を表2に示す。表に示すように、測定を行った全ての評価項目において、"PE/(hc_Ab+Al)"の RTE は"PE"よりも17 から 20 程度高い値を示している。一方、"PE/Al"と"PE/hc_Ab"については、それぞれ"PE"と"PE/(hc_Ab+Al)"とほぼ同じ値を示している。このことは、ナノパウダーのAlには PE の熱的耐久性を大幅には高める効果はなく、hc_Abの添加が熱的耐久性を高める効果を持っていることを示している。

またAlとhc_Abとの複合添加試料では、トリー潜伏時間が大きく伸びることを我々は実験結果によって示している。それぞれの添加剤単体の添加では、大幅なトリー潜伏時間の増加は観測されない。このようなことから、複合添加は耐トリーイング性と熱的耐久性が極めて高い絶縁材料であることが本研究によって実証された。材料の設計指針を提示することができた。

(9) 研究成果のまとめ 我々が開発した"アゾ化合物添加複合ナノコンポジット絶縁材料"は、従来のベースポリマーと比べて耐トリーイング性(トリー発生電圧およびトリー潜伏時間)が著しく向上する。今回の研究では、この複合ナノコンポジットの熱的耐久性を長期化させるため、比較的高温に耐えうるアゾ化合物を選定し、それを用いて"アゾ化合物添加複合ナノコンポジット絶縁材料"を作製した。作製した材料について、耐トリーイング性に関する初期特性の優位性を確認するとともに、長期間の熱的耐久性試験を IEC60216 シリーズに準拠した試験法に基づいて行った。その結果、測定を行った5項目の評価項目のうち、4項目(重量変化、体積抵抗、 $\tan \delta$ およびトリー発生電圧)については相対熱的耐久指数(RTE)がベースポリマーである LDPE と比べて約 20 上昇することを示した。残りの1項目は、「hc_Abの残留性」であるが、これについては試験時間 3000h 経過後 15000h に至るまで、ほぼ一定値を保ったままであることを示すデータを本研究で得ることができた。

すなわち本研究では、長期間安定的に耐トリーイング性を発揮する複合ナノコンポジット絶縁物を、我々が構築した設計指針に基づいて実際に作製し、その熱的耐久性が大幅に向上した評価結果を示すことができた。

参考文献

- (1) IEC 60216-1 ed. 6.0 (2013) "Electrical insulating materials -Thermal endurance properties - Part 1: Ageing procedures and evaluation of test results."
- (2) IEC 60216-5 ed.3.0 (2008) "Electrical insulating materials -Thermal endurance properties - Part 5: Determination of relative thermal endurance index (RTE) of an insulating material"

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計3件)

- ① 山野芳昭 "アゾベンゼン化合物添加 LDPE-Al₂O₃ ナノコンポジットの熱的耐久性" 静電気学会全国大会 2014, 2014 年 9 月 4 日, 広島国際大学, 広島
- ② Y.Yamano "Nano-Composite Polymeric Insulating Material of Mixed Addition for Control of Treeing Deterioration" International Symposium of Electrical and Electronics Insulating Materials 2014 (ISEIM2014), 2 June 2014, Niigata, Japan.
- ③ 山野芳昭 "トリーイング劣化抑制のための複合添加ナノコンポジット高分子絶縁物" 静電気学会全国大会 2013, 2013 年 9 月 10 日, 千葉大学, 千葉

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ 準備中

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山野 芳昭 (YAMANO Yoshiaki)
千葉大学・教育学部・教授
研究者番号: 90134791

(2) 研究分担者

飯塚 正明 (Iizuka Masaaki)
千葉大学・教育学部・教授
研究者番号: 40396669