

機能性充填剤を用いた トリー劣化抑制に関する研究

平成 29 年度

三重大学 工学研究科 電気電子工学専攻

有機エレクトロニクス研究室

416M220

園田 直登

目次

| | |
|--------------------------------|----|
| 第1章 序論..... | 1 |
| 1.1 研究の背景 | 1 |
| 1.2 研究の目的 | 2 |
| 1.3 トリー劣化 | 2 |
| 1.4 エポキシ樹脂..... | 3 |
| 1.5 充填剤..... | 3 |
| 1.6 難燃剤..... | 4 |
| 1.6.1 無機系難燃剤 | 4 |
| 1.6.2 リン系有機難燃剤 | 5 |
| 1.7 沿面放電 | 7 |
| 1.8 金属水酸化物のトリー劣化抑制効果 | 7 |
| 第2章 耐電圧寿命の粒径依存性・充填量依存性の調査..... | 9 |
| 2.1 緒言 | 9 |
| 2.2 実験方法 | 9 |
| 2.2.1 耐電圧試験..... | 9 |
| 2.2.2 トリーの観察 | 24 |
| 2.3 実験結果 | 26 |
| 2.3.1 耐電圧試験..... | 26 |
| 2.3.2 トリーの観察結果..... | 31 |
| 2.3 考察 | 32 |
| 2.3.1 粒径依存性..... | 32 |
| 2.3.2 充填量依存性 | 33 |
| 2.4 結言 | 34 |
| 2.4.1 粒径依存性..... | 34 |
| 2.4.2 充填量依存性 | 34 |
| 第3章 反応温度が異なる2種類の吸熱性粒子の充填 | 36 |
| 3.1 緒言 | 36 |
| 3.2 実験方法 | 36 |
| 3.3 実験結果 | 36 |
| 3.4 考察 | 37 |
| 3.5 結言 | 39 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 第4章 リン系有機難燃剤の添加 | 40 |
| 4.1 緒言 | 40 |
| 4.2 実験方法 | 40 |
| 4.3 実験結果 | 41 |
| 4.4 考察 | 43 |
| 4.5 結言 | 44 |
| 第5章 総括 | 45 |
| 5.1 粒径依存性・充填量依存性 | 45 |
| 5.2 反応温度が異なる2種類の吸熱性粒子の充填 | 45 |
| 5.3 リン系有機難燃剤の添加 | 45 |
| 参考文献 | 47 |
| 謝辞 | 48 |

第1章 序論

1.1 研究の背景

絶縁材料は、電気・電子機器の動作原理に直接かかわることこそないが、電圧を維持し、機器がその機能を発揮するのを助けるという受動的役割を担うことが多い。絶縁材料としては、固体、液体および気体を用いられていて固体絶縁材料としては高分子が広く用いられている。機器を構成する他の材料、たとえば導体材料や磁性材料などに比べ、高分子絶縁材料は劣化しやすいため、使用する絶縁材料の良否と使用法の適否が機器の性能、寿命および信頼性を左右する。

近年では、電力系統が高電圧化し、機器が大容量化、小型化したことによって、設計電界強度は増大し、長期信頼性の向上が絶縁体に求められている。また、機器の使用環境も複雑化しており電気絶縁の材料・技術面においては難しい多くの課題がある。

これらの課題を解決するためには充填剤が頻繁に用いられる。充填剤は天然鉱石を粉砕したものを増量剤として用いられたことから始まり、プラスチックの弾性率や耐熱性の改善、さらには導電性や磁性などの機能付加を目的に用いられてきた。そして、近年ではナノ粒子を充填剤として用いた研究が行われている。充填剤の制御技術あるいは高性能化技術が進歩したことで、プラスチックは高性能化し、複合材料としての価値が付加された。このように、充填剤の活躍の場はますます広がりつつあり、そのためにも充填剤をよく知り上手く使いこなすことは重要である。

当研究室は高電圧下で用いられる絶縁体の主な絶縁破壊原因であるトリー劣化に着目し、絶縁体の寿命向上を目的とした研究を行ってきた⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。トリー劣化を完全に制圧することは困難なため、トリーの伸展を遅らせるという方針で研究を進めた結果、充填剤として金属水酸化物を用い、トリーの伸展を遅らせることに成功した。これは、金属水酸化物が脱水する際の吸熱反応による作用である。

この研究過程において、トリーに曝された金属水酸化物粒子を電子線回折分析すると、粒子表面でしか脱水反応が行なわれていないことが判明した。これは、充填された金属水酸化物粒子の表層部しかトリー劣化抑制に寄与していないことを意味しており、より小さい金属水酸化物粒子を用いても同様のトリー劣化抑制効果が得られることが推測された。

さらに、難燃効果の研究においては、充填剤の粒径が小さいほど活性度が上がり、効果が向上したという研究結果が報告されている⁽⁴⁾。トリー劣化抑制効果および難燃効果はいずれも充填剤の吸熱反応を利用している。そのため、難燃効果と同様にトリー劣化抑制においても充填剤の粒径を小さくすることで効果が向上するのではないかという仮説が浮上した。この仮説の真偽を確かめるべく、トリー劣化抑制に対する充填剤の粒径が及ぼす影響を調査した。

また、最適な充填量についての研究も不十分であった。トリー劣化抑制効果は吸熱反応により引き起こされるため、充填量を増加させて総吸熱量を増大させることで抑制効果の向上が期待できる。しかし樹脂/充填剤界面の接着性が悪いとそれが欠陥となって、トリー劣化抑制効果を打ち消す可能性を持つことも考慮しなければならない。この論文では充填量がトリー劣化抑制効果に及ぼす影響についても調査した。

有機物である絶縁体と無機物である金属水酸化物は接着性が悪く、界面に空隙が生じやすい。この空隙はトリーを誘発する。そのため難燃剤として金属水酸化物を用いる場合はカップリング処理を行って界面を補強することが多い。しかし充填剤が有機物であれば同じく有機物である絶縁体との接着性が高いと考え、有機難燃剤がトリー劣化抑制剤として効果をもたらすかを検証した。

1.2 研究の目的

この研究の目的は、①トリー劣化抑制充填剤の粒径・充填量がトリー劣化抑制効果にどのような影響を及ぼすかを検証すること②有機系難燃剤のトリー劣化抑制効果を検証することである。

1.3 トリー劣化

高電圧下で使用される絶縁体中では、ポイドや剥離などの欠陥部分に発生する高電界により局所的な放電が起こる。これにより絶縁体が分解され気化することにより樹枝状の放電回路が形成される。これを電気トリーといい、トリーによる劣化をトリー劣化と呼ぶ。電気トリーは通常は直径数 μm 以下の中空パイプであり、その中は分解ガスで充満している。電圧印加後のトリーの発達状況は発生までの潜伏期と、その後のトリー伸展期からなる。

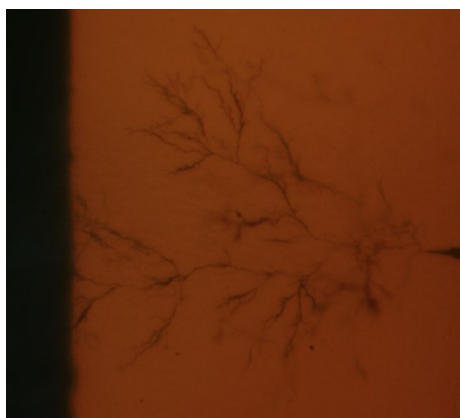


図 1.1 電気トリー

1.4 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂とは図 1.2 に示す環状のエポキシ基を分子鎖の両端にもつ樹脂である。プレポリマーと呼ばれるエポキシ化合物と硬化剤を反応させて、架橋構造を作り硬化させる。種々のプレポリマーや硬化剤を用いることにより、特性を広い範囲にわたって変化させることができる。また、金属などとの接着性、耐水性、耐薬品性に優れ、硬化の際の収縮が小さく寸法精度を保ちやすいといった特徴、さらには優れた電気絶縁性を有している。したがって、エポキシ樹脂注形品は、絶縁スペーサーやがいしなどとして大型電力機器絶縁に多用されるなど、熱硬化性樹脂の中では最も重要な絶縁材料となっている。エポキシ樹脂の特徴を表 1.1 に示す。

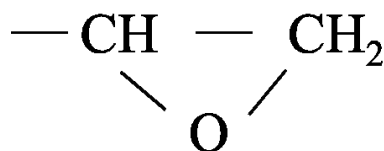


図 1.2 エポキシ基

表 1.1 エポキシ樹脂の特性

| 密度 [g/cm] | 引張強さ [kg/mm ²] | 比誘電率 (60Hz) (20°C) | 誘電正接 (60Hz) (20°C) | 絶縁破壊の強さ [kV/mm] (厚さ3mm程度) | 体積抵抗率 [Ω・cm] (20°C) | 許容温度 [°C] (連続) |
|--------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| 1.11~1.40 | 3~9 | 3.5~5.0 | 0.2~1 | 16~20 | 10 ⁵ ~10 ⁷ | 120 |

1.5 充填剤

ASTM には充填剤の定義として「強度や各種性質を改良するために、あるいはコスト低減のためにプラスチックに添加される比較的不活性な物質」と記されている。近年、充填剤の利用範囲は塗料や接着剤、紙、金属、セラミックにまで広がってはいるが、最も主要な利用用途は高分子の高機能化、高付加価値化である。充填剤の基本的な役割は主にコスト低減、物性改善、機能付与および加工性改善の4つに分類できる。本研究での充填剤の役割は物性改善である。充填剤は性質改善のために用いられるが、高分子材料との組み合わせによっては、酸性、塩基性の化学的性質および安定吸着剤のような物理的性質により、母体自体に悪影響を及ぼす場合や安定剤の効果を減少させる場合もあるため、充填剤の選択は慎重に行う必要がある。

1.6 難燃剤

難燃剤の分類の中で最も広く用いられているものはハロゲン系難燃剤である。しかしながら臭素系難燃剤は1980年代末以降の欧州を中心とした環境論争の中、業界ごとの自主規制への動きへとつながっている。

しかし一方では難燃剤により火災被害の減少効果をより積極的に評価する議論も確実に高まっている。欧州を中心とした環境論争に関連して、最近の欧州のTVは日本のTVと比較して燃焼しやすく見直しが必要であるとの議論もある⁽⁴⁾。

1.6.1 無機系難燃剤

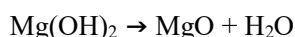
無機系難燃剤として量産されているものには水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アンチモン、グアニジン化合物等があるが、最も使用料が多いのは水酸化アルミニウムである。

金属水酸化物の難燃機構は、①吸熱脱水反応で発生するH₂Oによる燃焼温度の低下（気相）、②燃焼時のチャー形成による外部からの熱伝達抑制（固相）、大量充填による可燃物濃度の希釈効果（固相）等である。

水酸化アルミニウムにおいて充填量を一定とした場合、粒子径が小さい（正確には比表面積が大きい）程難燃効果が高くなる。これは、難燃効果が水酸化アルミニウムの分解速度に依存するため、粒子表面分解反応速度が比表面積に比例すると考えれば、容易に理解できる。水酸化アルミニウムには補強効果がないので、粒子径が小さい方が充填した形成物の機械的強度の低下も小さい。一方で粒子径が小さいと充填時粘度が高い、すなわち充填性が悪くなるという弊害もはらんでいる⁽⁴⁾。

○水酸化マグネシウム

水に難溶なヨウ化カドミウム型構造をもつ白色粉末である。天然には水滑石として産出し、酸化マグネシウムと水との反応、またはマグネシウム塩の水溶液にアルカリを加えると得られる。プラスチック、ゴム、接着剤等に充填され、難燃剤として用いられる。また、分解温度が高いため、難燃製品において比較的高い温度で成型加工される場合に使用される。熱に安定、無毒で環境に優しい物質である。350°Cで以下の脱水反応が生じ酸化マグネシウムへと変化する。



この際に吸熱が生じる。酸化マグネシウムの特徴を表1.2に示す。

表 1.2 水酸化マグネシウムの特徴

| 式量 | 密度 [g/cm] | 屈折率 | 融点 [°C] |
|-------|--------------|--------|------------|
| 58.32 | 2.36 | 1.5617 | 350 |

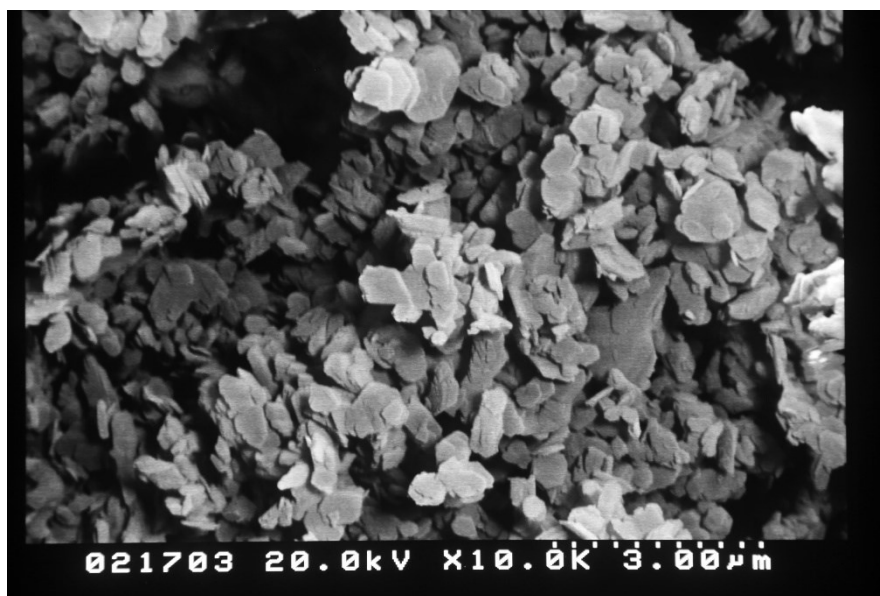


図 1.3 水酸化マグネシウム粒子の SEM 像

1.6.2 リン系有機難燃剤

リン系難燃剤は大きく分けて以下の三種類に分類される。

- ① 非ハロゲンリン酸エステル系化合物
- ② ハロゲン化リン酸エステル系化合物
- ③ リン酸塩系化合物、赤リン系

リン系難燃剤の難燃機構は単一ではない。1 種目は気相での難燃機構でありラジカルトラップ作用である。燃焼中に分解して PO、HPO などのラジカルを形成し、気相において活発な H ラジカルや OH ラジカルをトラップする (図 1.4)。

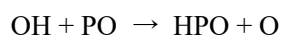
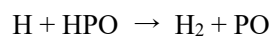
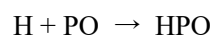


図 1.4 リン系難燃剤のラジカルトラップ反応

2 種目は固相での難燃機構である。具体的には、分解しリン酸またはポリリン酸を生成し、それらがさらに高粘性の溶融ガラス質を形成、もしくは樹脂の炭化を促進し緻密なチャーを形成、固層にて基質を物理的に熱と酸素から遮断する難燃機構である。

3 種目は Intumescence、すなわちかさ高い多孔質チャー形成のための促進剤であり、固相で機能し、最近では nanocomposite のように新しい技術と組み合わせて考えられている。この難燃機構は現在、リン酸エステルよりも、リン酸塩系化合物や赤リン系などで主に用いられている⁽⁴⁾。

ハロゲンはまだ規制の動きが強く、分解時に有毒ガスも発生するため、本論文では②に分類されるリン系難燃剤の使用は検討しなかった。また赤リンは、空気中の酸素と水分の影響で変質し、プラスチックの絶縁性を低下させるとの報告⁽⁵⁾もあるため③も使用せず①に分類されるリン系難燃剤の使用を検討した。

○リン酸トリクレジル

塩化ホスホリル POCl_3 とクレゾールを塩化亜鉛の触媒化に縮合させる。無色無臭の液体。融点 -35°C 以下、沸点 $240\sim 260^\circ\text{C}$ (4Torr)、 d^{20} 1.165~1.168、 n_D^{25} 1.553。水に不溶、有機溶媒に可溶。ビニル系合成樹脂やセルロース系樹脂の可塑剤、耐炎剤、耐日光剤に用いるほか、防水・防火剤成分、ガスクロマトグラフィーの固定相としても用途がある⁽⁶⁾。

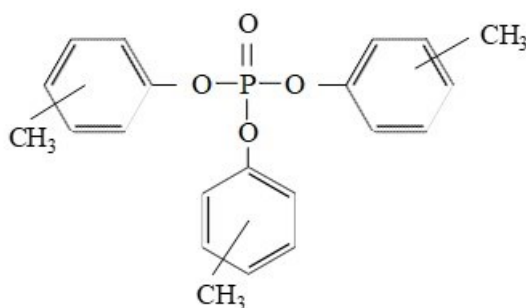


図 1.5 リン酸トリクレジルの構造式

○リン酸トリエチル

エタノールと三塩化リンをジエチルアニリンの存在下で反応させて合成する。無色、悪臭の強い液体、有毒。沸点 $48\sim 49^\circ\text{C}$ (11Torr)。ハロゲン化アルキルと反応してホスホン酸ジエチルエステルとなる。ホスホン酸の合成原料および還元剤として用いられる⁽⁶⁾。

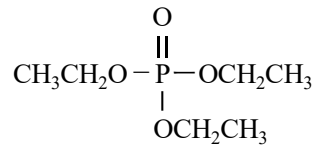


図 1.6 リン酸トリエチルの構造式

1.7 沿面放電

異なる絶縁体の境界面に沿って生じる放電現象である。気体中における固体表面、液体中における固体表面、および気体と液体との境界面による放電に分けられる。本研究では、気体中における固体表面での沿面放電の影響が重要となる。沿面放電は電極と 2 種の誘電体が接する三重点で起こることが多い。図 1.5 は三重点の例である。平板電極間に 2 種類の誘電体が図 1.5 のような境界面をもつとき、点 P や点 Q を三重点と呼ぶ。点 P のように、誘電率が小さい方の誘電体がつくる錯角 θ が 90° 以下になる場合、電界は理論上無限大になることが知られている。実際には、電界が大きくなると、誘電体の漏れ抵抗が小さくなり電界が弱まるので無限大にはならないが、絶縁体の絶縁破壊電圧よりもはるかに低圧であっても放電が生じてしまうことはいうまでもない。したがって、大気中で固体絶縁体に電圧を印加する本実験において、沿面放電の影響を受けた測定結果を除外することは、実験精度を保つうえで非常に重要なのである。

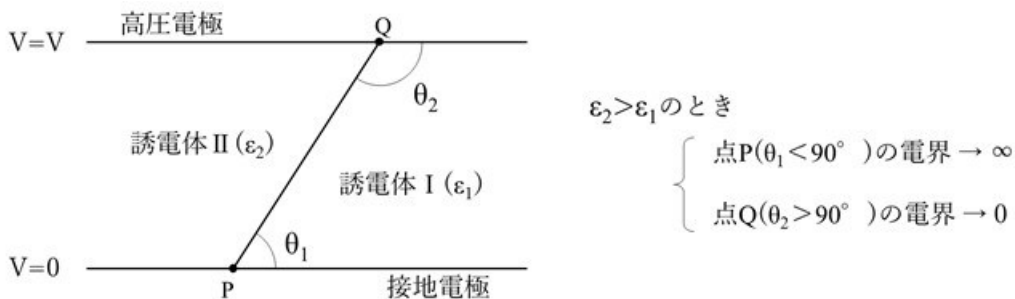


図 1.7 三重点

1.8 金属水酸化物のトリー劣化抑制効果

当研究室の先行研究では以下の実験結果が判明している⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

1. エポキシ単独試料はトリーの伸展が早く、水酸化マグネシウム充填試料は 0.2mm 程度伸展してから抑制された。エポキシ単独試料のトリーは細く枝分かれが少なく、比較的電界方向に直進していた。一方、水酸化マグネシウム充填試料は、エポキシ単独試料よりも大幅に枝分かれが多かった。

2. 水酸化マグネシウム 15 重量部試料の絶縁破壊時間は、エポキシ単独試料に比べ、印加電圧 15kV~22.5kV で 10 倍程度、30 重量部試料で 100 倍程度絶縁破壊までの時間が延びることが確認できた。これは前述の枝分かれの多いトリーの特徴による効果が反映している。形状の違う粒子 3 種類の水酸化マグネシウムを用いて実験したが、いずれの粒子も効果に大きな違いはみられなかった。水酸化マグネシウム粒子をカップリング剤処理した方が、さらに絶縁破壊までの時間は延びる傾向があった。これは、粒子と樹脂の界面の密着性が向上するためと考えられる。
3. トリー中にある水酸化マグネシウムは細かく分解され、脱水・吸熱反応のための初期から形態が変化していた。形態変化は粒子の全体でなく、トリーの接したごく表層 (0.2 μ m 以下) で生じていることが分かった。トリー近くの位置の電子線回折では、水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムの共晶の回折像が得られた。酸化マグネシウムの存在で、脱水・吸熱反応は粒子のごく薄い表面層で起きていることが確認できた。

以上の結果から、総合的に考えると、トリー細管内で生じる部分放電のエネルギーは金属水酸化物粒子の形態変化を伴う脱水・吸熱反応に消費され、その分エポキシ樹脂の劣化が抑えられトリーの伸展が遅くなると考えられる。トリーの伸展が抑えられている間に粒子の形状変化によりトリーの枝分かれが生じ、それに伴い部分放電エネルギーが分散されることやトリー先端での電界が弱くなり、更にトリーの伸展が遅くなり、エポキシ単独試料に比べて破壊までの時間が 100 倍以上も延びたものと考えられる。

また、水酸化マグネシウムの表面をシラン系カップリング剤で処理した方が効果は大きく、絶縁破壊までの時間がさらに延びる。

以上の様に、金属水酸化物である水酸化マグネシウムはトリー劣化抑制剤としての機能を持つことが確認できた。

第2章 耐電圧寿命の粒径依存性・充填量依存性の調査

2.1 緒言

当研究室で水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの高温になると大きな吸熱を伴った脱水あるいは脱炭酸反応を示す充填剤がトリー劣化を抑制することを見出し報告してきた⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。その中で、脱水反応が生じているのは充填剤表面から 0.2~0.3 μm のごく薄い層だけで、充填剤内部は分解反応が生じていないことを見いだした。その場合には大きな粒径の充填剤の内部はトリー抑制に寄与できず、充填剤の粒径はトリー抑制効果に大きな影響を及ぼすことが考えられる。

本報告では粒径の異なる水酸化マグネシウムを用いて、粒径がトリー劣化抑制に及ぼす影響について検討した結果を報告する。また、トリー劣化抑制効果は吸熱反応により引き起こされるため、充填量を増加させて総吸熱量を増大させることで抑制効果の向上が期待できる。しかし樹脂/充填剤界面の接着性が悪いとそれが欠陥となって、トリー劣化抑制効果を打ち消す可能性を持つことも考慮しなければならない。ここでは充填量がトリー劣化抑制効果に及ぼす影響について水酸化マグネシウムを用いて検討した結果も報告する。

2.2 実験方法

2.2.1 耐電圧試験

(ア) 概要

所定の電圧を試料に印加し、電極間が絶縁破壊するまでの時間を計測する。当研究ではトリー劣化抑制効果の評価を目的としてこの試験を行うため、トリーが電極間を絶縁破壊させるまでの時間を比較する必要がある。そこで、耐電圧寿命の平均値が約数十分から数十時間となるよう、試験電圧を 17.5kV もしくは 20kV に設定した。

本来、トリーは発生までに時間を要するが、試験の便宜を図るため、針電極に先鋭化したタングステンを用いてトリー発生までの時間を極端に短くし、トリー成長速度の長短を比較した。

薄葉試料に交流定電圧源を接続し、1kV/s で 17.5kV (もしくは 20kV) まで昇圧する。17.5kV (20kV) になってから試料の電極間が絶縁破壊されるまでの時間を測定し、それらの相乗平均値を耐電圧寿命とした。試料はそれぞれ 5~20 個ずつ作製し、耐電圧寿命の平均値を比較した。ただし、昇圧中に破壊した試料の測定データは省いた。

○粒径依存性

平均粒径 0.6 μm 、1.2 μm ならびに 8 μm の水酸化マグネシウムを充填剤として用いて試料を作製し、耐電圧寿命の相乗平均値を比較した。平均粒径 0.6 μm 、1.2 μm および 8 μm の水酸化マグネシウムはそれぞれ神島化学工業(株)製の「マグシーズ X-6F」、「マグシーズ X-6」および「マグシーズ かさ高」を用いた。また、これらの粒度分布を図 2.1、図 2.2 および図 2.3 に表す。

また平均粒径 2.6 μm 、3.7 μm ならびに 4.4 μm の炭酸カルシウム充填試料も同様に作製し、耐電圧寿命の平均値を比較した。平均粒径 2.6 μm 、3.7 μm および 4.4 μm の炭酸カルシウムは神島化学工業(株)製の「カルシーズ」、「BET 比表面積 30 m^2/g 」および「BET 比表面積 40 m^2/g 」を用いた。これらの粒度分布を図 2.4、図 2.5、および図 2.6 に示す。

○充填量依存性

平均粒径 0.6 μm および 8 μm の水酸化マグネシウムを充填した試料を 15phr 間隔で作製し、充填量の耐電圧寿命の相乗平均値を比較する。充填量過多になると樹脂の粘度が増加し、試料作製が困難になったため 0.6 μm および 8 μm の水酸化マグネシウムはそれぞれ充填量 75phr および 45phr の試料までしか作製することができなかった。粒径 0.6 μm および 8 μm の水酸化マグネシウムはそれぞれ神島化学で製造された「マグシーズ X-6F」および「マグシーズ かさ高」を用いた。

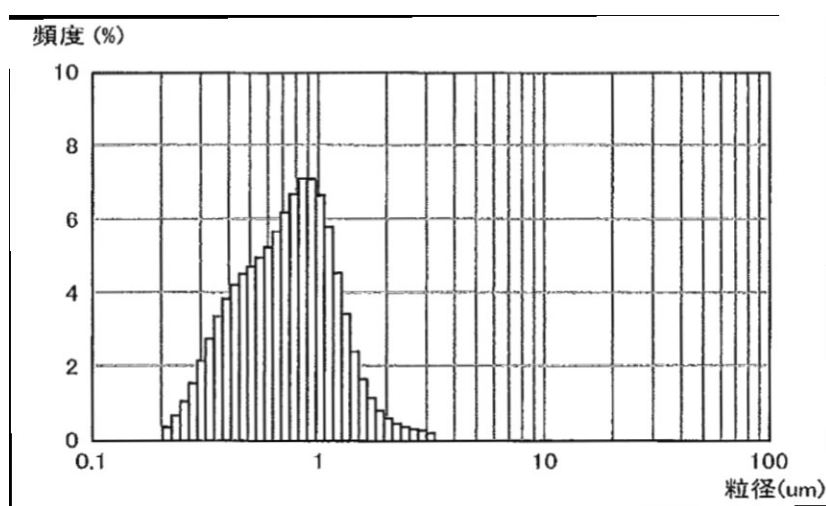


図 2.1 「マグシーズ X-6F」の粒度分布

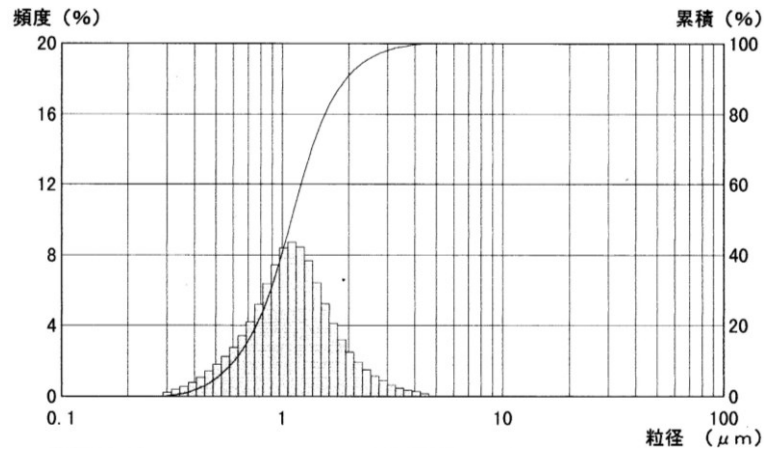


図 2.2 「マグサイズ X-6」の粒度分布

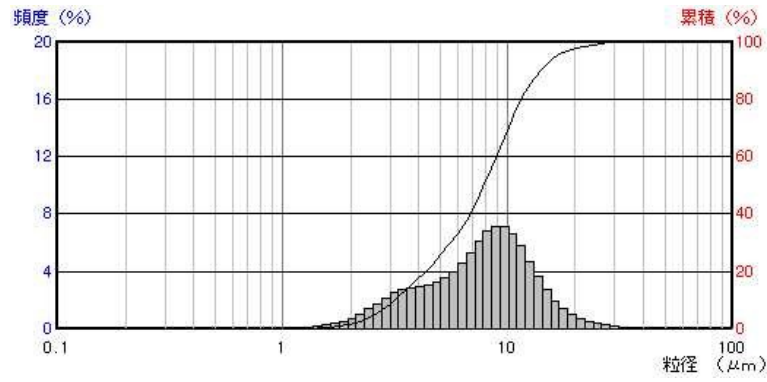


図 2.3 「マグサイズ かさ高」の粒度分布

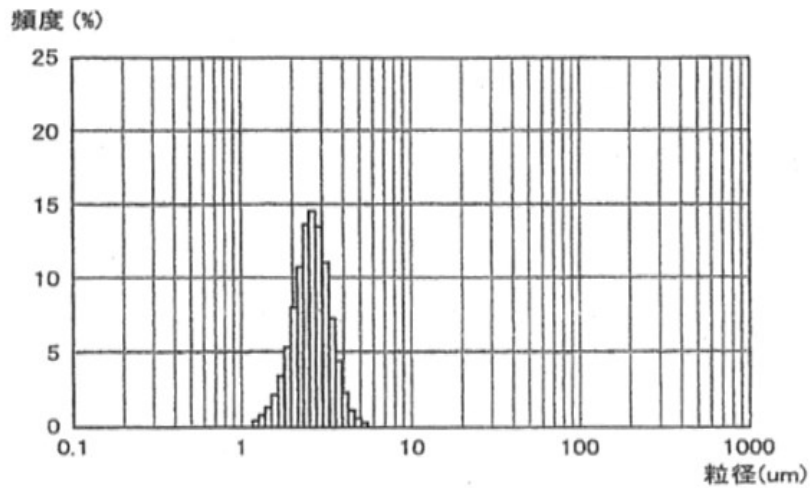


図 2.4 「カルサイズ」の粒度分布

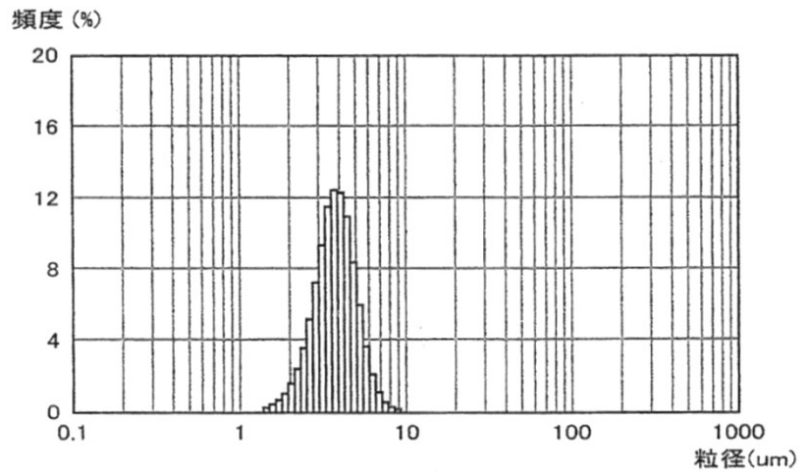


図 2.5 「BET 比表面積 30m²/g」の粒度分布

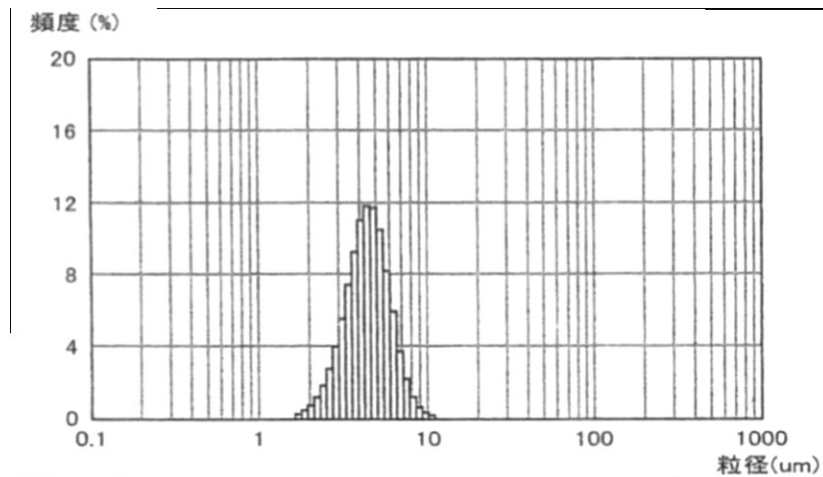


図 2.6 「BET 比表面積 40m²/g」の粒度分布

(イ) 試料作製

○材料

- ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (製造: ナガセケムテック(株)、商品名: EPOXY RESIN CY225)
- 変性脂環式酸無水物 (製造: ナガセケムテック(株)、商品名: HARDENER HY925)
- タングステン線 (製造: (株)ニコラ、直径: 30μm)
- 銅箔 (製造: (株)ニコラ、品番: UC-113243、厚さ: 30μm、形状: 図 2.7 参照)

- スライドガラス (製造: 松浪硝子工業(株)、品番: S1225、厚さ: 1.2~1.5、形状: 76×26mm)
- シリコンボンド (製造: コニシ(株)、商品名: バスボンド Q、品番: #04888)
- 銅線 (長さ: 約 5cm)
- はんだ (製造: 石川金属(株)、商品名: スーパーロジン GXB)

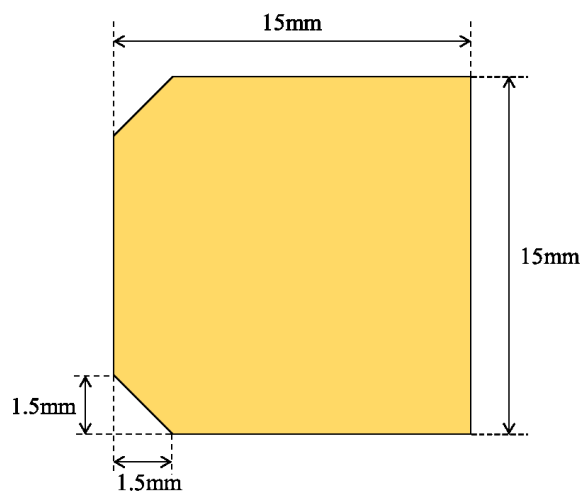
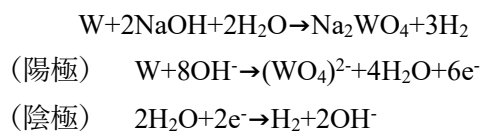


図 2.7 銅箔の形状

○タングステン針電極の作製

タングステン針電極は電解研磨にて作製した。タングステン線に図 2.8 の回路を用いて 4A の直流電流を流すと金リング部分の水酸化ナトリウムと以下の反応が生じる。



この反応により金リング部分にて 5~10 秒でタングステン線が切断されるが、その際、切断部が先鋭化され、曲率半径が約 0.1 μm となる (図 2.9)。これを銅線にはんだ付けし、針電極とした。

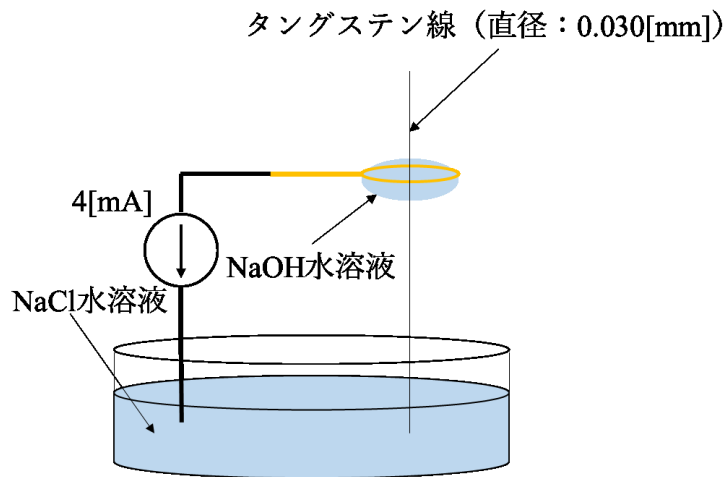


図 2.8 タングステン線の電解研磨

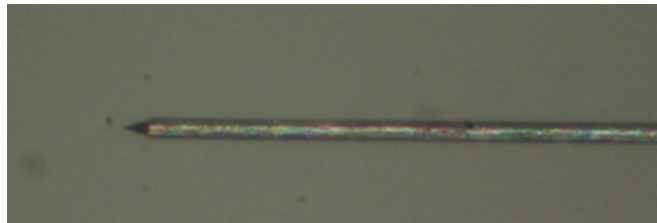


図 2.9 電解研磨によって先鋭化されたタングステン線

○薄葉試料の作製

図 2.10 のように試料を作製した。タングステン針電極の固定、銅箔の接着および試料側面にはシリコンボンドを用いた。タングステン針電極は光学顕微鏡を用いて銅平板電極から幅 1.0mm の位置に配置し、高さは目視で 0.5~1.0 mm になるように調節した。

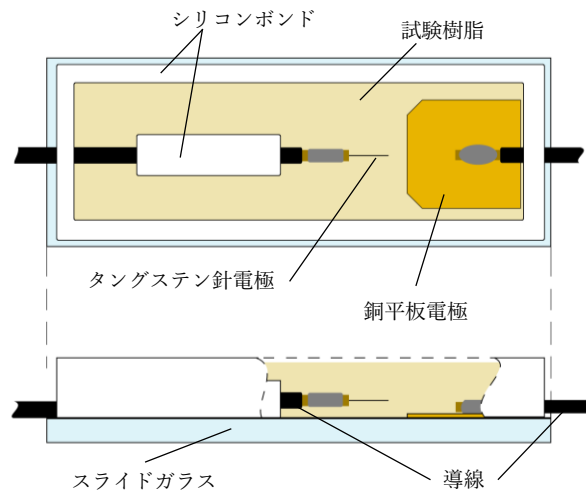


図 2.10 耐電圧試験用薄葉試料模式図

○エポキシ樹脂の作製

攪拌しながら 70°C に加熱したビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（主剤）に充填剤を少しずつ混合する。所定量を混合し終わったら 70°C に保ったまま 30 分攪拌する。つぎに、変性脂環式酸無水物（硬化剤）を主剤と硬化剤の質量比が 5 : 4 になるように混合し、70°C で 5 分攪拌する。これを 70°C ・約 30Pa の条件下で気泡が出なくなるまで真空脱泡した後、シリコンボンド枠内に流し込み、乾燥機にて 70°C で 2 時間予備硬化、140°C で 8 時間熱硬化させる。

○実験試料の SEM 観察

図 2.11～図 2.16 は粒径依存性の調査に用いた試料、図 2.17～図 2.22 は充填量依存性の調査に用いた試料の断面を SEM 観察したものである。水酸化マグネシウム粒子はエポキシ樹脂中でおおよそ平均粒径通りの大きさに均一に分散しており、充填量の増加に伴って樹脂中の粒子が増加していることが確認できた。炭酸カルシウムに関しては図 2.4～図 2.6 の粒度分布からわかるように粒径の差が小さく SEM では粒径の違いは見られなかった。

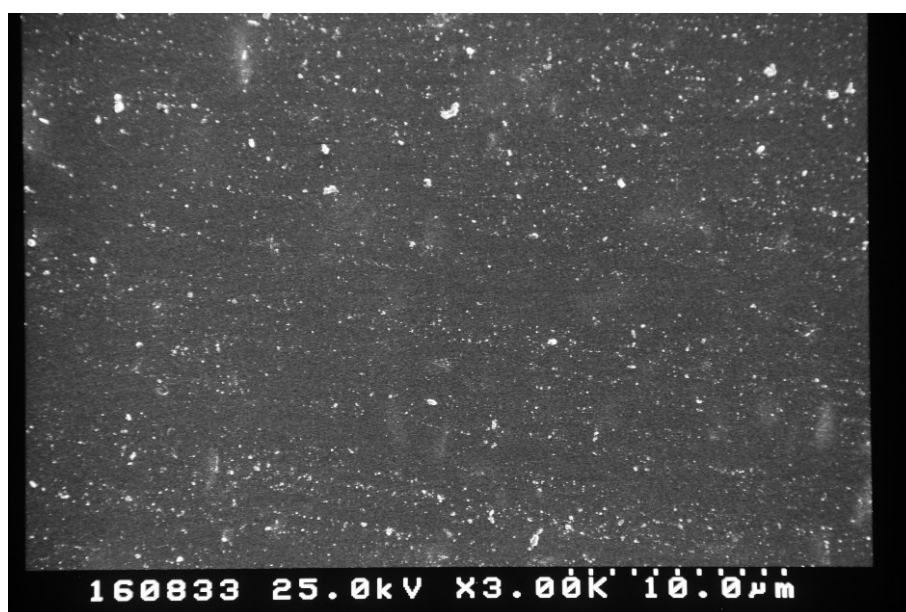


図 2.11 平均粒径 $\Phi 0.6\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{phr}$ 充填試料断面の SEM 像

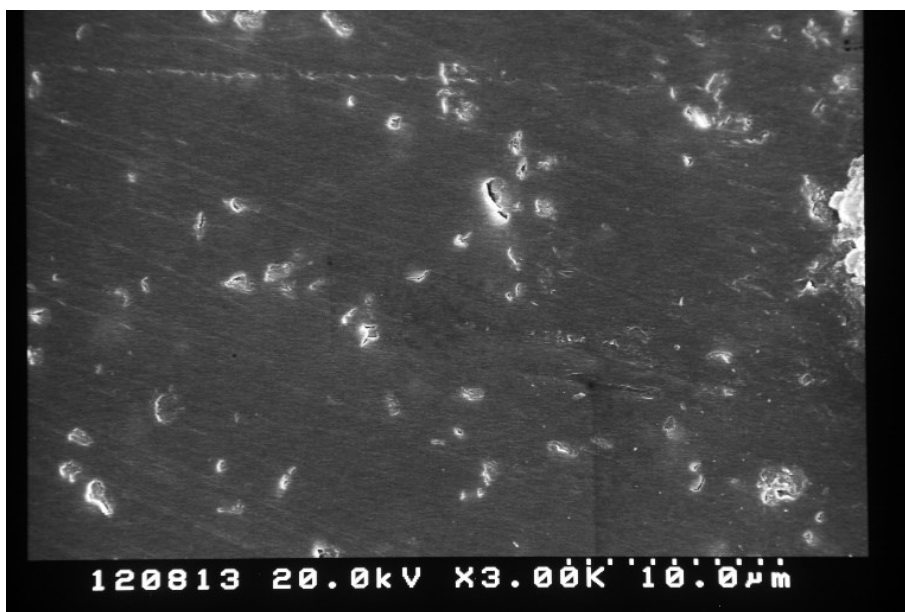


図 2.12 平均粒径 Φ 1.2 μ m の Mg(OH)₂ · 10phr 充填試料断面の SEM 像

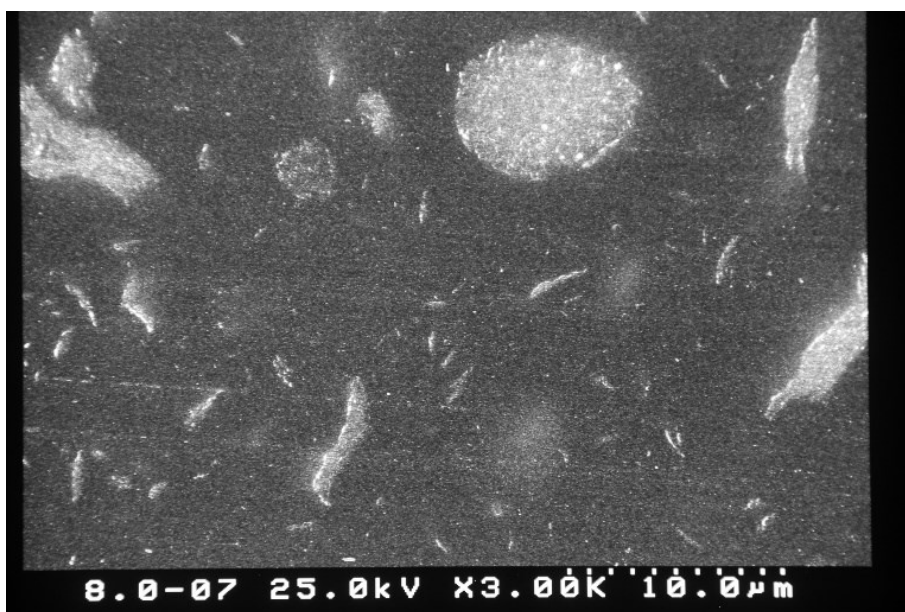


図 2.13 平均粒径 Φ 8 μ m の Mg(OH)₂ · 10phr 充填試料断面の SEM 像

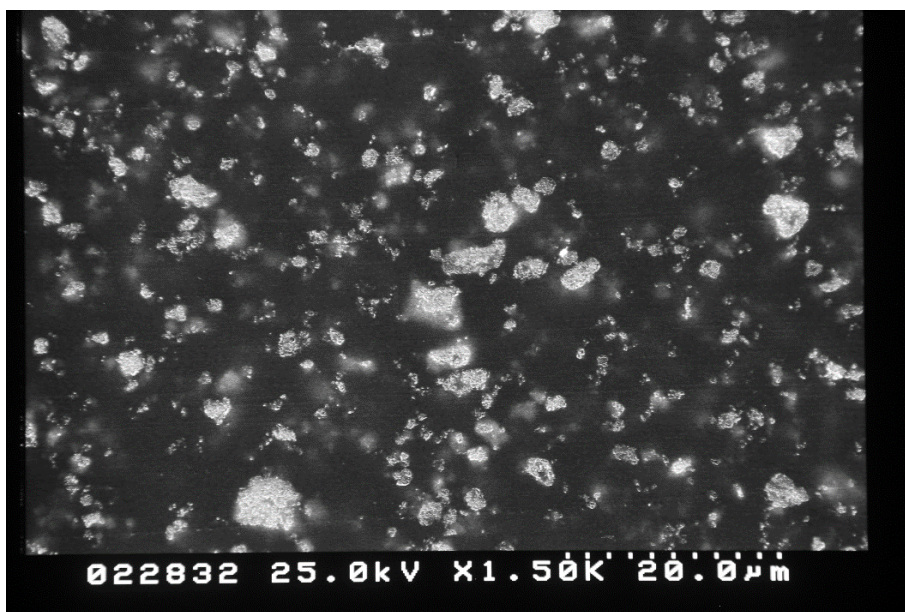


図 2.14 平均粒径 $\phi 2.6\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム充填試料断面の SEM 像

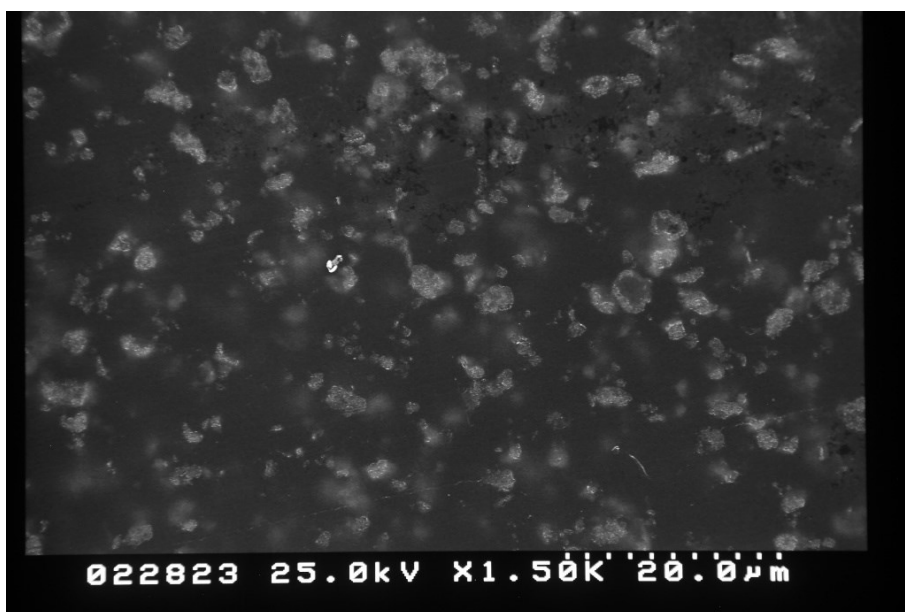


図 2.15 平均粒径 $\phi 3.7\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム充填試料断面の SEM 像

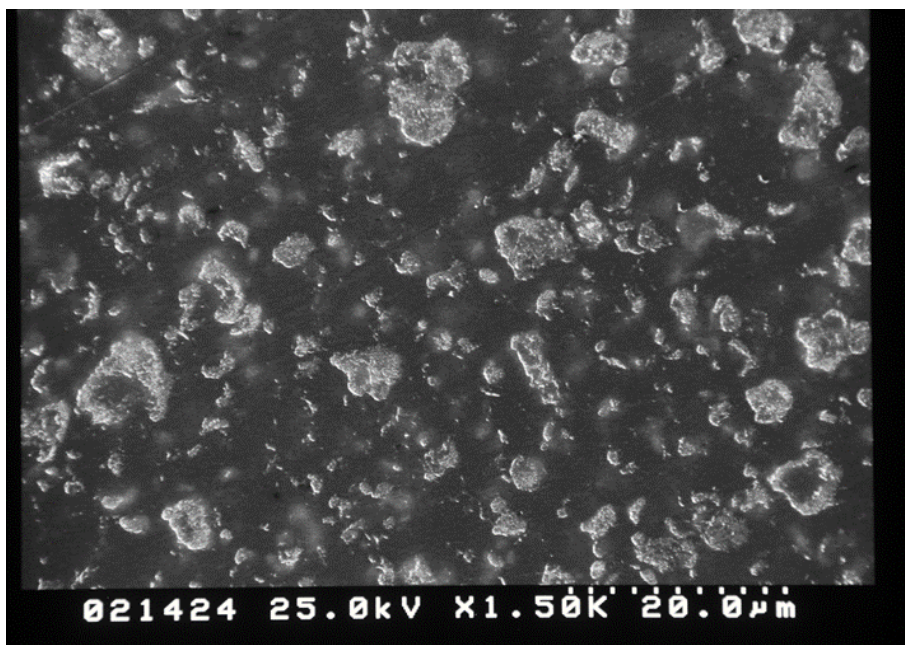


図 2.16 平均粒径 $\phi 4.4\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム充填試料断面の SEM 像

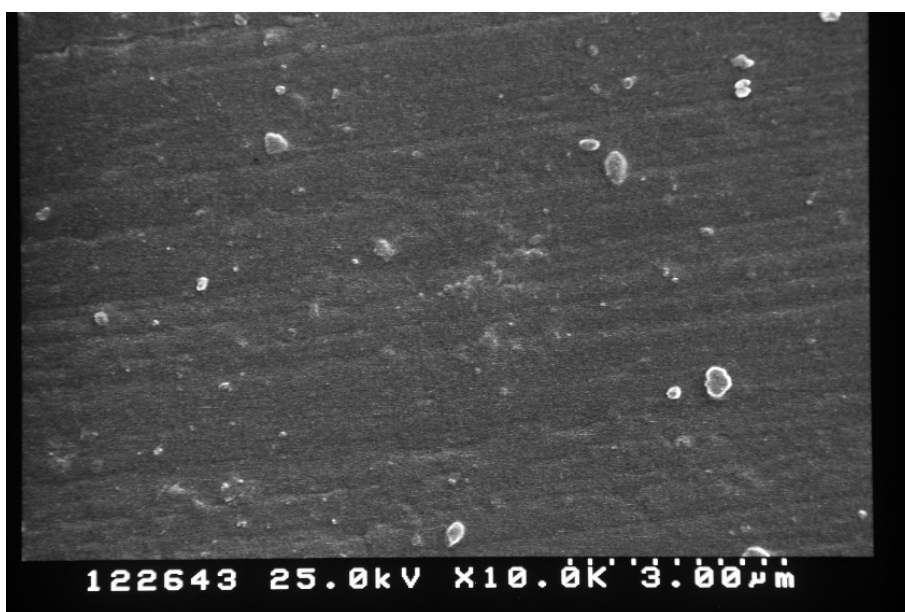


図 2.17 無充填試料断面の SEM 像

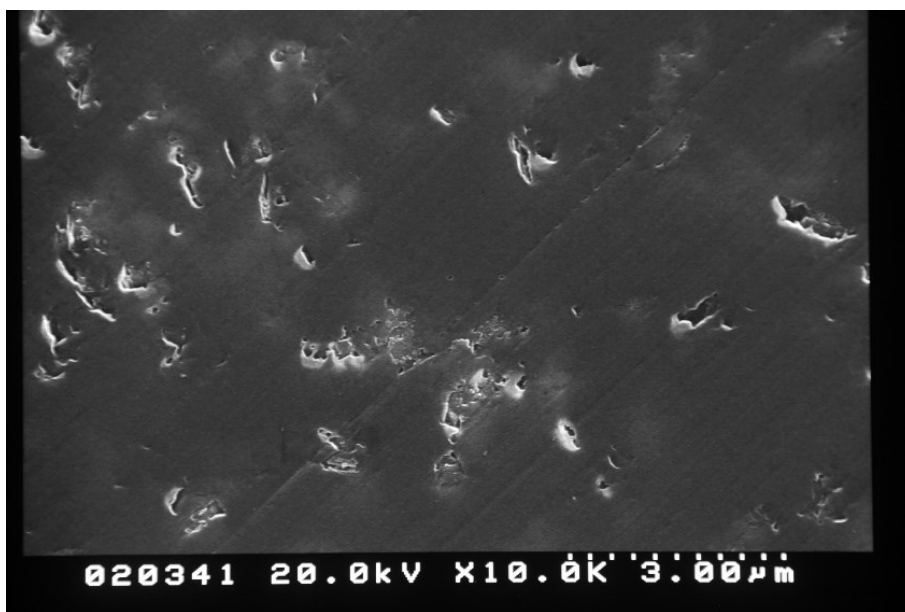


図 2.18 平均粒径 $\Phi 0.6\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 15\text{phr}$ 充填試料断面の SEM 像

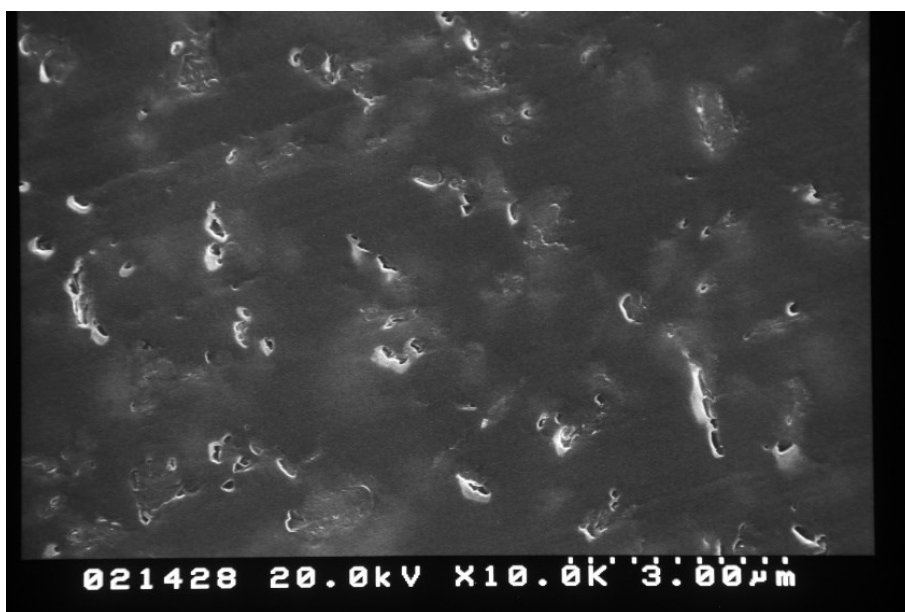


図 2.19 平均粒径 $\Phi 0.6\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{phr}$ 充填試料断面の SEM 像

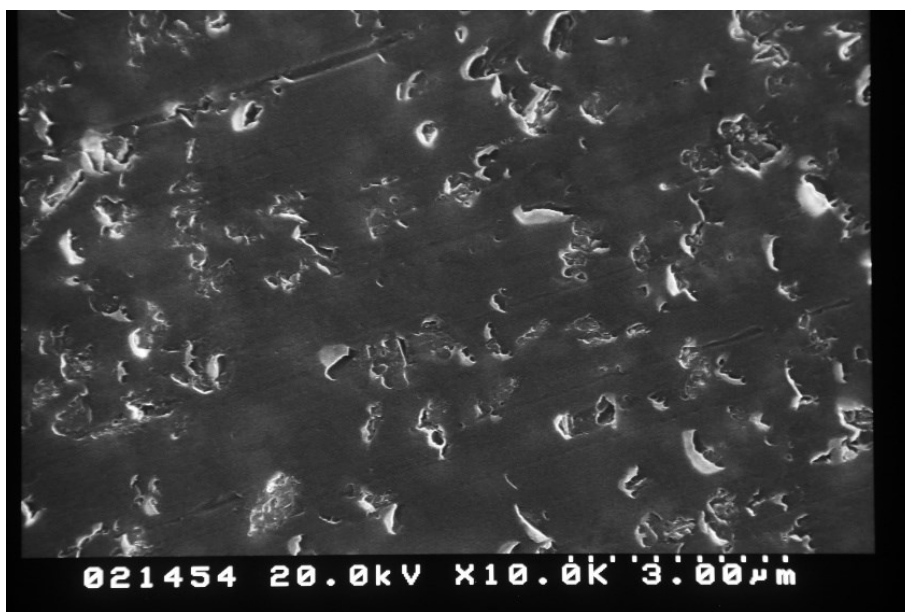


図 2.20 平均粒径 $\Phi 0.6\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 45\text{phr}$ 充填試料断面の SEM 像

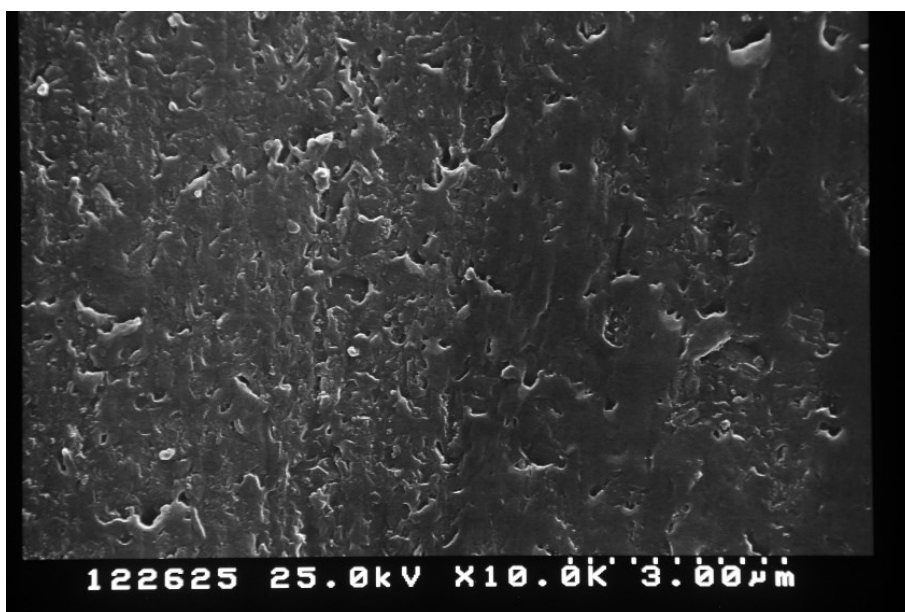


図 2.21 平均粒径 $\Phi 0.6\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 60\text{phr}$ 充填試料断面の SEM 像

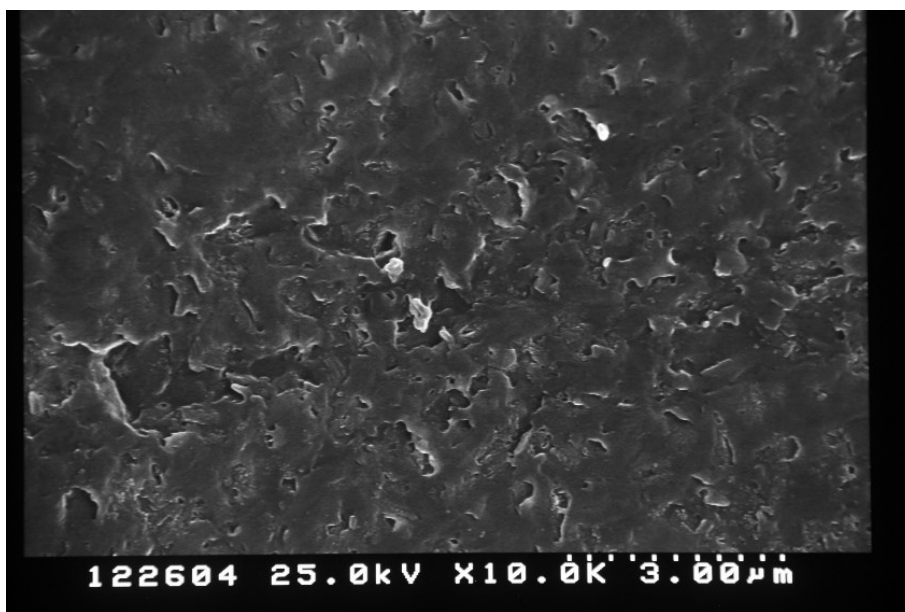


図 2.22 平均粒径 $\Phi 0.6\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 75\text{phr}$ 充填試料断面の SEM 像

○使用機器

以下に実験に使用した機器を示す。

- 攪拌機

エポキシ樹脂の攪拌に使用した。



図 2.23 攪拌機（製造：AS ONE、型番：SM-102）

- マントルヒーター

攪拌の際、試料の温度を 70°C に保つために用いた。



図 2.24 マントルヒーター（製造：AS ONE、型番：HB-300T）

- 真空脱泡系

エポキシ樹脂中のボイド除去の目的で使用した。



図 2.25 真空脱泡系（上〔製造：ULVAC、型番：GP-S1〕
左下〔製造：EDWARDS、型番：A654-01-904〕
右下〔製造：ETTAS、品番：AVO-310NB〕）

- 乾燥機
エポキシ樹脂を硬化させるために用いた。



図 2.26 乾燥機（製造：YAMATO、型番：DS400）

- 交流電圧源
耐電圧試験での電圧印加に使用した。



図 2.27 交流電圧源（製造：京南電機、型番：YPA-00520）

- 走査型電子顕微鏡
試料断面の観察に用いた。



図 2.30 走査型電子顕微鏡（製造：日立 型番：S-4000）

2.2.2 トリーの観察

(ア) 概要

トリー伸展の様子を観察し、充填剤の粒径により差異が現れるのかを調査した。トリーの観察を容易にするため、耐電圧試験で用いたものよりも薄い薄葉試料で実験を行った。また、沿面放電を防止するため試験電圧を 15kV に設定した。

薄葉試料に 15kV の交流電圧を印加し、伸展したトリーを光学顕微鏡で観察した。試料裏側から光を照射し、上面から観察した。

(イ) 試料作製方法

○材料

耐電圧試験の薄葉試料作製に用いた材料（2.2.1(イ)参照）に加え、縫い針（製造：クロバー(株)、品番：18-002）、絶縁テープ（製造：日東電工）を使用した。



図 2.29 光学顕微鏡（製造：SONIC、型番：DSC04F-560011）

2.3 実験結果

2.3.1 耐電圧試験

(ア) 耐電圧試験

○粒径依存性

試験電圧 17.5kV、20kV で水酸化マグネシウム充填試料の耐電圧試験を行った結果をそれぞれ図 2.31、図 2.32 に示す。いずれの試験電圧の結果も粒径が小さいほど耐電圧寿命が長くなり、平均粒径 0.6 μm の水酸化マグネシウム充填試料の耐電圧寿命が最長となったが、試験電圧 17.5kV における粒径 0.6 μm の水酸化マグネシウム充填試料と粒径 1.2 μm の水酸化マグネシウム充填試料における耐電圧寿命の差はばらつきの範囲にあるといえる。

粒径 8 μm のものと比較すると粒径 0.6 μm の水酸化マグネシウム充填試料の耐電圧寿命は、試験電圧 17.5kV では約 15 倍、20kV では約 10 倍に向上した。

試験電圧 17.5kV で炭酸カルシウム充填試料の耐電圧試験を行った結果が図 2.33 である。平均粒径 3.7 μm 、4.4 μm の炭酸カルシウム充填試料の耐電圧寿命はほとんど同じ値となったが、これらと比較すると粒径 2.6 μm の炭酸カルシウム充填試料の耐電圧寿命はわずかに向上した。

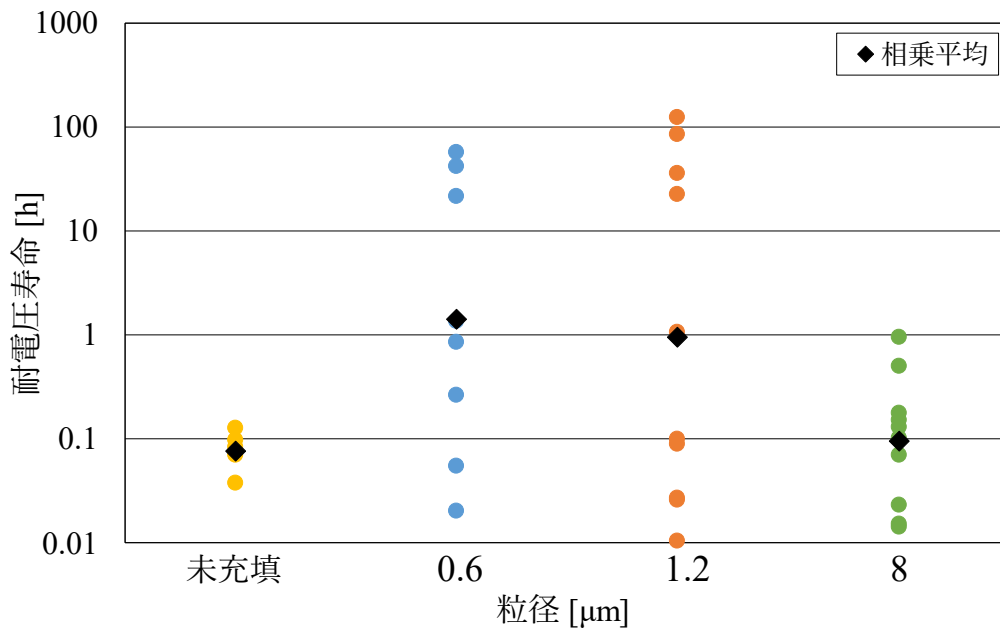


図 2.31 試験電圧 17.5kV における $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{phr}$ 充填試料の耐電圧試験結果

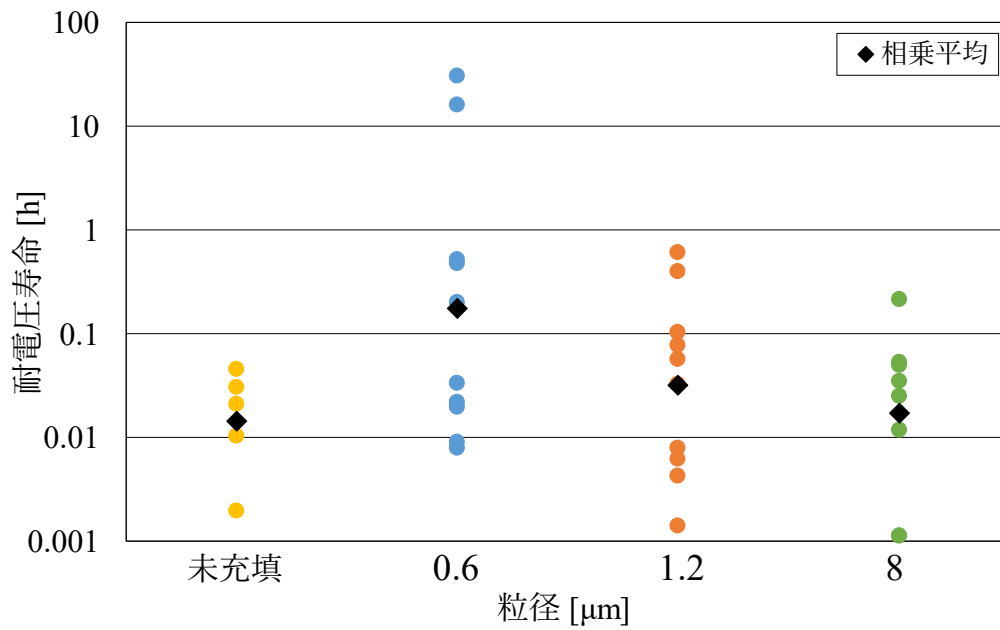


図 2.32 試験電圧 20kV における $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{phr}$ 充填試料の耐電圧試験結果

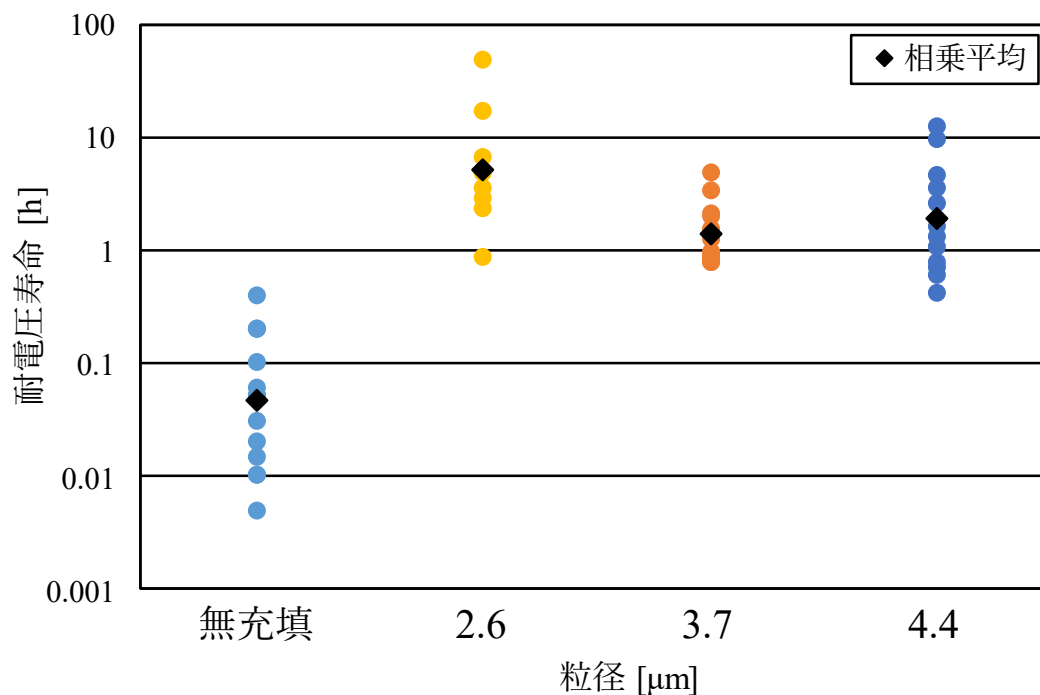


図 2.33 試験電圧 17.5kV における CaCO₃ · 15phr 充填試料の耐電圧試験結果

○充填量依存性

水酸化マグネシウム充填試料の 17.5kV 及び 20kV における耐電圧寿命をそれぞれ図 2.34、図 2.35 に示す。平均粒径 0.6μm の水酸化マグネシウム充填試料においては、いずれの試験電圧の場合も 15phr 以上充填しても耐電圧寿命の大きな向上はみられないことが分かる。また 75phr 充填試料では寿命が短くなる傾向が見て取れる。

粒径 8μm の水酸化マグネシウム充填試料において、試験電圧 17.5kV の場合は 15phr 以上充填しても耐電圧寿命の大きな向上は見られなかったが、20kV の場合は 30phr までは充填量の増加に伴い耐電圧寿命が向上した。

図 2.36、図 2.37 は平均粒径 0.6μm の水酸化マグネシウム充填試料と 1 週間程度絶縁油に浸した試料との耐電圧試験結果の比較である。図 2.36、図 2.37 の試験電圧はそれぞれ 17.5kV、20kV である。いずれの試験電圧でも 75phr では油浸漬していないものと比較して油浸漬した試料の耐電圧寿命が 10 倍程度延びた。

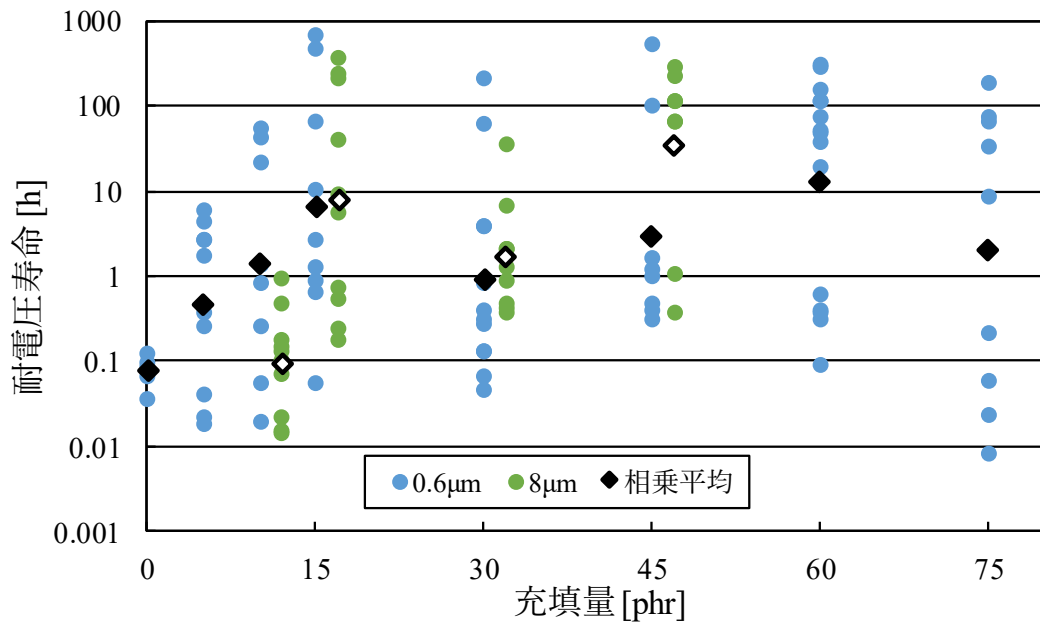


図 2.34 試験電圧 17.5kV における Mg(OH)₂ 充填試料の耐電圧試験結果

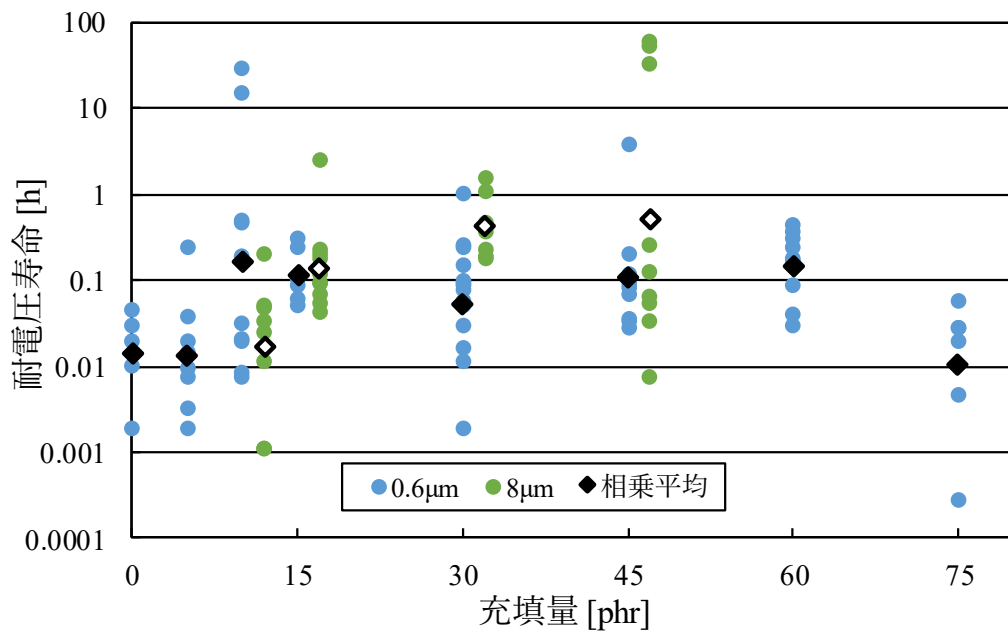


図 2.35 試験電圧 20kV における Mg(OH)₂ 充填試料の耐電圧試験結果

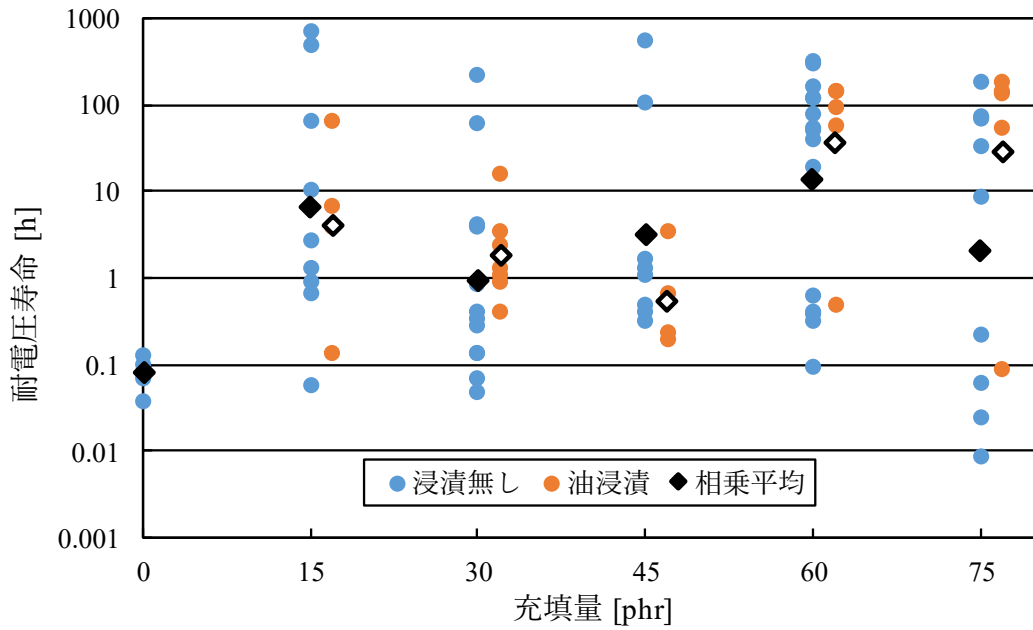


図 2.36 試験電圧 17.5kV における
平均粒径 0.6 μ m の Mg(OH)₂ 充填試料の油浸漬試料との比較

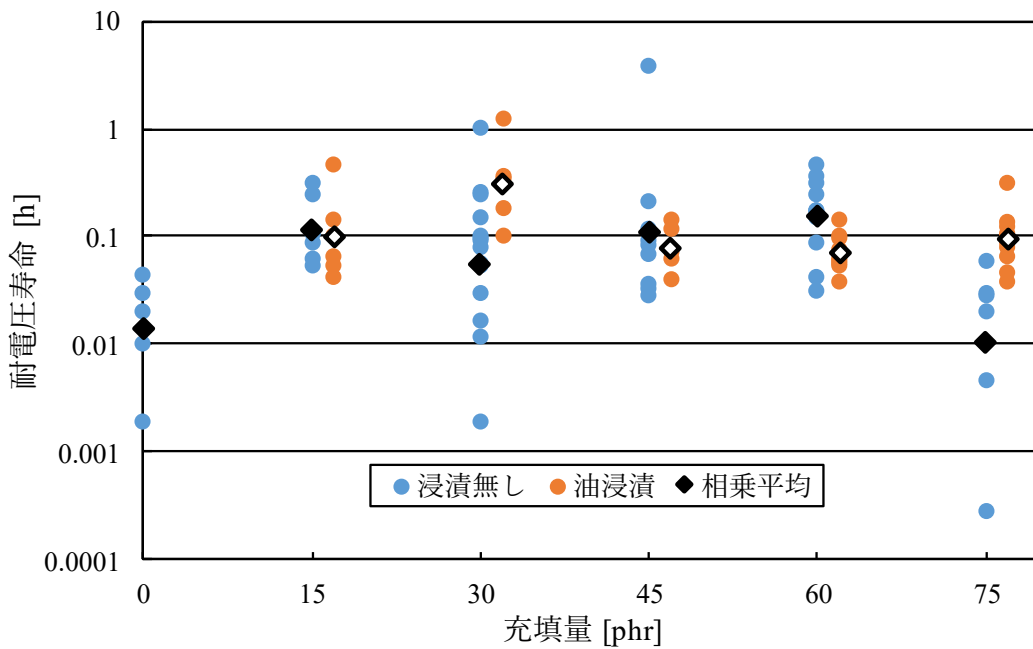


図 2.37 試験電圧 20kV における
平均粒径 0.6 μ m の Mg(OH)₂ 充填試料の油浸漬試料との比較

2.3.2 トリーの観察結果

粒径 $8\mu\text{m}$ と $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウムを 10phr 充填試料に 15kV の交流電圧をそれぞれ 100 分、80 分印加し、光学顕微鏡を用いてトリーを観察した結果を図 2.38、図 2.39 に示す。粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料では 1 本の太いトリーが長く伸びていることが見て取れる。それに対し、粒径 $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料では、数本のトリーが確認でき、粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料と比較するとトリーの分岐が多いことが分かる。

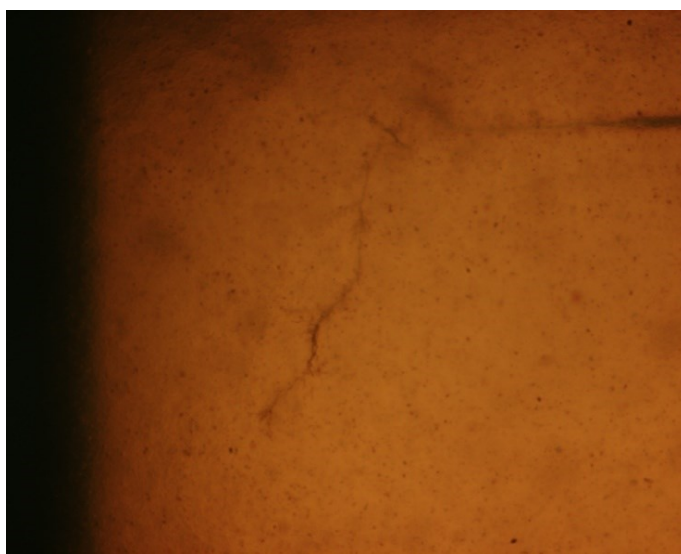


図 2.38 粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料でのトリー

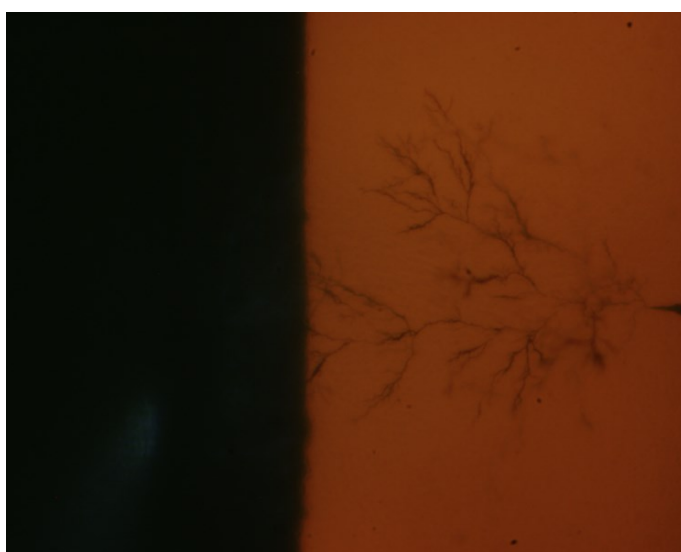


図 2.39 粒径 $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料でのトリー

2.3 考察

2.3.1 粒径依存性

水酸化マグネシウムの耐電圧試験において、粒径 $0.6\mu\text{m}$ 耐電圧寿命が延びた理由として第一に考えられるのは、充填剤の粒子数と粒子間距離の影響である。仮に水酸化マグネシウム粒子が真球であるとして概算すると、質量が同じとき、粒径 $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウムの粒子数は粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウムの粒子数の約 2370 倍となる。また、充填剤粒子が絶縁体中に均一に分布しているなら粒径 $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料での粒子間距離は粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料での粒子間距離の 0.075 倍となる。実際の水酸化マグネシウム粒子は六方晶であるが、それでも粒径が小さいほど粒子数が多くなり粒子間距離が短くなることは容易に想像できる。充填剤の粒子数が多く、粒子間距離が短くなれば、トリーがより多くの充填剤粒子と接触し、より効率よく吸熱反応が起こると考えられる。

次に考察すべきは、充填剤粒子内部の未反応部分の影響である。トリー抑制効果をもたらす吸熱反応は、金属水酸化物粒子の表層 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲でしか起こらないことが先行研究により判明している。つまり、充填剤の粒径が大きいとそのすべてがトリー劣化抑制に寄与するわけではない。逆を返せば、粒径が $0.6\mu\text{m}$ ほどあればトリー劣化抑制効果を十分に発揮することができるということになる。したがって、粒子間距離が縮まり、トリーと接触する水酸化マグネシウム粒子が増えた上、その粒子 1 つ 1 つがトリー劣化抑制効果をもたらすのに十分な吸熱反応を行ったため、充填剤の粒径が小さいほど耐電圧寿命が延びたと考えられる。

試験電圧 17.5kV における炭酸カルシウム充填試料の耐電圧寿命をみると、粒径が小さいほど耐電圧寿命が延びてはいるが、大きな向上はみられない。粒度分布や試料断面の SEM 像からもわかるように樹脂中での粒径に差がないことが原因だとも考えられるが、平均粒径をサブミクロンサイズまで小さくするとトリー劣化抑制効果がより向上するのかもしれない。

ここで、トリーの分岐がもたらす影響についても考えたい。光学顕微鏡でのトリーの観察によって、充填した水酸化マグネシウムの粒径が小さい方がトリーの分岐が増加する傾向があることが見て取れた。これは充填剤の粒径が小さいと粒子間距離が短くなることに起因すると考えられる。伸展する先々で充填剤によりトリーの進行が妨害されるため、あらゆる部分でトリーが新しく発生し、トリーの分岐が増加すると考えられる。トリーの分岐が増加することで、トリー一本一本の先端の電界強度が小さくなったことも耐電圧寿命が延長した原因であると考えられる。

まとめると、充填剤の粒径が小さいと粒子間距離が縮まり、トリーがより多くの粒子と接触するので効率よく吸熱反応が起こる。さらに、トリーの進行が妨げられ、トリーの分岐が増えたことでの電界の緩和が拍車をかけ、耐電圧寿命が伸びたと考えられる。

水酸化マグネシウムのトリー劣化抑制効果は粒子が小さいほど大きくなることが確認できた。しかし、粒子の表層 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ が劣化抑制効果に寄与するならば、粒径が $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウムは粒子のほとんどが吸熱反応を起こし、変質していることになる。粒径が $0.6\mu\text{m}$ よりも小さい水酸化マグネシウムを充填した場合にどのような結果となるかを検証したいところであるが、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ 以下の水酸化マグネシウムは工業的に作製が難しいため検証することができない。対して炭酸カルシウムはであればナノオーダーの粒子を作製することが可能であるため更なる研究を期待したい。

2.3.2 充填量依存性

平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料において、いずれの試験電圧の場合も 15pHr (約 7.1vol%) 以上充填しても耐電圧寿命の大きな向上はみられないことが分かった。これは充填量が 15pHr のときには既にどの方向へトリーが進展しても充填剤と遭遇する状態になっていたために、それ以上充填量を増加させてもトリー劣化抑制効果が向上しなかったものと考えられる。

図 2.36、図 2.37 の 75pHr の結果を見ると、油浸漬した試料では油浸漬していないものと比較して耐電圧寿命が大きく向上していることが分かる。絶縁油がエポキシ中を浸透していくかはいささか疑問ではあるが、水酸化マグネシウムの充填量が多く、エポキシ/水酸化マグネシウム界面が連なっている場合は、そこを沿って絶縁油が内部にまで十分浸透し、エポキシ/水酸化マグネシウム界面を補強したと考えられる。絶縁油に浸して界面を補強した試料は補強していないもの比較して耐電圧寿命が向上していることから、充填量が多すぎる場合には界面が経路となることでトリーの伸展を促進し、水酸化マグネシウムのトリー劣化抑制効果を打ち消したと考えられる。

平均粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料の場合は、いずれの試験電圧でも粒径 $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料と比較して耐電圧寿命が頭落ちになるまでの充填量が多いことが分かる。粒子が大きいためトリーがどこに成長しても充填剤とぶつかる状況が形成されるまでの充填量が多く必要だからだと考えられる。また粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料中で発生した電気トリーの SEM 像 (図 2.40) を見ると充填剤をトリーが掘進していることが分かる。電気トリーは通常、粒子界面を伸展するが、大きな粒子がトリー進路前方にある場合には粒子中を掘進するしかない状況に陥る。電気トリーが粒子中を進展している間は常に吸熱が行われるためトリーの伸展が大きく抑制されると考えられる。

充填量が 15phr 前後では $0.6\mu\text{m}$ 、45phr 前後では $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料の耐電圧寿命が大きくなっている。このことから粒径が大きくても充填量を増加させることでトリー劣化抑制効果を十分に発揮させることができると考えられる。

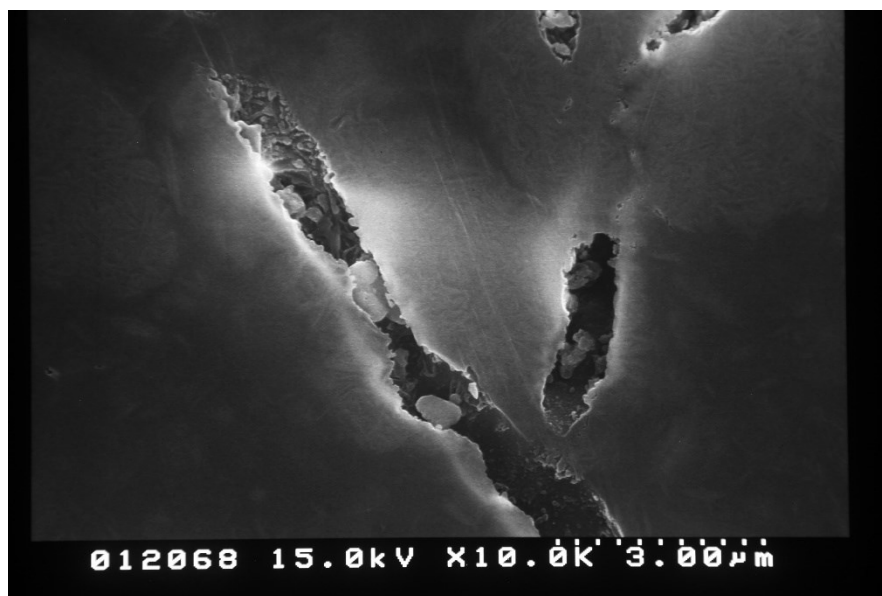


図 2.40 平均粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料中で発生した電気トリー

2.4 結言

2.4.1 粒径依存性

平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料を作製し、耐電圧寿命を比較した結果、粒径が小さい充填剤を用いた試料ほど長い寿命を示した。大きな粒径の充填剤ほどトリー劣化抑制に寄与しない部分を多く含むために、寿命が延びず、小さな粒径の充填剤ほど効率的にトリー進展を押しえたものと考えられる。また充填剤の粒径が小さいほうがトリーの分岐が増加する傾向が見られた。粒径が小さいほど分岐が多くなるのはトリーが進展する際に水酸化マグネシウムに遭遇する確率が多くなってトリーの進展が妨げられ、枝分かれが増える結果をもたらしたと考えられる。

2.4.2 充填量依存性

水酸化マグネシウムを 5~75phr 充填した試料を用いて耐電圧寿命を測定した結果、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料の場合は 17.5kV 及び 20kV いずれの試験電圧の場合も 15phr 以上充填しても耐電圧寿命の大きな向上はみられなかった。これは充填量が 15phr のときには既にどの方向へトリーが進展しても充填剤と遭遇する状態になっていたた

めに、それ以上充填量を増加させてもトリー劣化抑制効果が向上しなかったものと考えられる。充填量が75部では寿命が短くなる傾向が見られる。これは充填量が多すぎる場合には界面が経路となることでトリーの伸展を促進し、水酸化マグネシウムのトリー劣化抑制効果を打ち消したと考えられる。

平均粒径が $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料の場合は粒径 $0.6\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム充填試料と比較して耐電圧寿命が頭落ちになるまでの充填量が多いことが分かった。粒径が大きいとトリーがどの方向に進んでも充填剤と衝突するまでの充填量が多く必要であるからだと考えられる。また充填粒子の粒径によって最適な充填量が異なる可能性が示唆された。

第3章 反応温度が異なる2種類の吸熱性粒子の充填

3.1 緒言

先行研究では1種類の吸熱性粒子の充填量や試験電圧を変えて検証を行ってきた。ここでは2種類の充填剤を充填して、その配合比によって効率よくトリー劣化抑制効果を引き出すことはできないかを検証した。その先駆けとして反応温度が異なる2種類の充填剤、水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムを様々な配合比でエポキシに充填し、トリー劣化抑制効果の是非を評価した。トリー先端での部分放電が小さい段階では反応温度が低い水酸化マグネシウムが、トリーが成長して放電が激しくなった段階では反応温度が高い炭酸カルシウムが分担して抑制効果を発揮して耐電圧寿命が向上することを期待した。もしくは反応温度が違う充填剤を混合して使用することで印加電圧の高低にかかわらずトリー劣化抑制効果を発揮できる複合体が作製できれば使用範囲を広げることができると考えこの検証に至った。

3.2 実験方法

トリー劣化抑制効果の優劣は耐電圧試験で評価した。2.2.2(イ)の方法で試料を作製した。炭酸カルシウムは神島化学工業(株)の「カルシーズ」、水酸化マグネシウムは同社の「マグシーズ X-6F」を用いた。

3.3 実験結果

試験電圧 17.5kV と 20kV における $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ 充填試料の耐電圧試験結果をそれぞれ図 3.1、図 3.2 に示す。試験電圧 17.5kV においては CaCO_3 を 10phr・ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を 20phr 充填した試料の耐電圧寿命が最大となり、相乗平均値は他の試料の約 3 倍となったが、結果のばらつきを考慮すると誤差の範囲といえる。試験電圧 20kV においても各充填量で大きく寿命が向上した配合比はなかった。

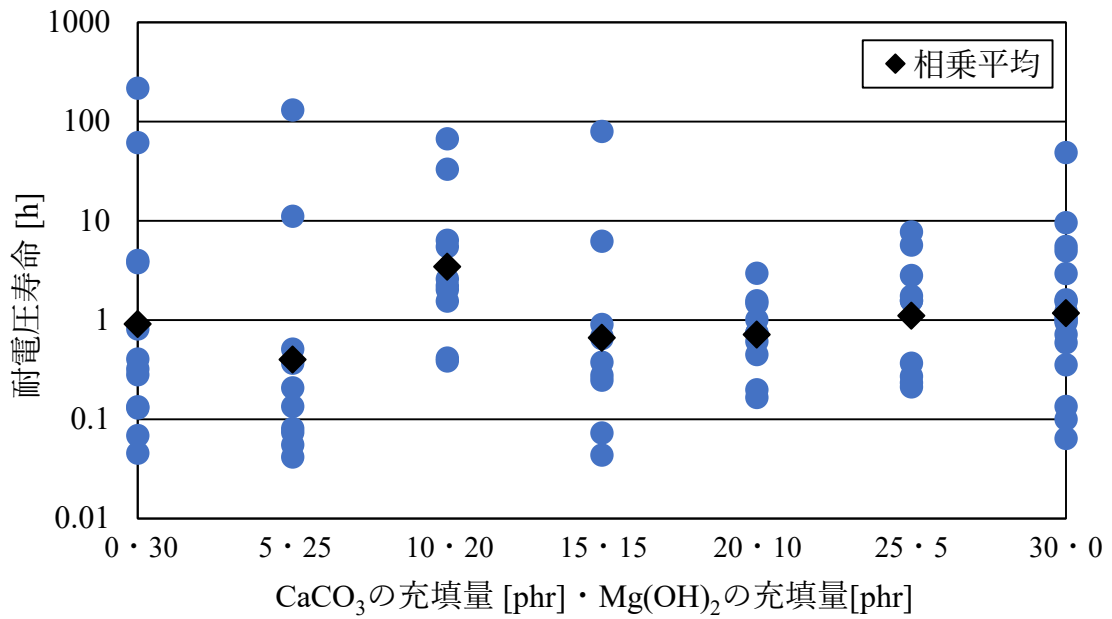


図 3.1 試験電圧 17.5kV における CaCO₃・Mg(OH)₂ 充填試料の耐電圧試験結果

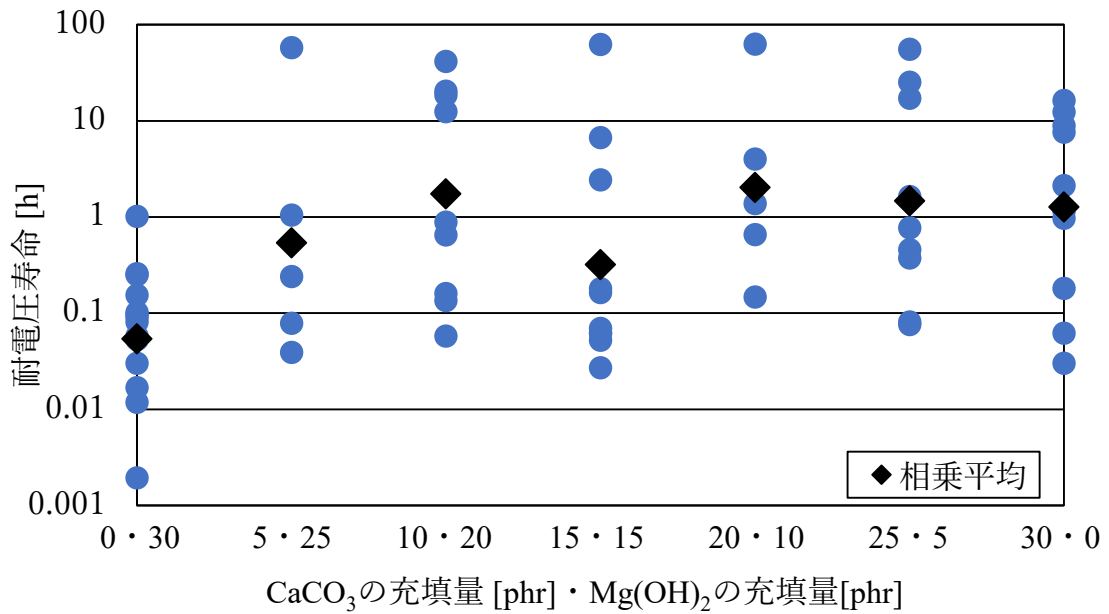


図 3.2 試験電圧 20kV における CaCO₃・Mg(OH)₂ 充填試料の耐電圧試験結果

3.4 考察

反応温度が違う 2 種類の吸熱物質を混合して充填しても、個々の効能を超える複合体を作製することはできなかった。トリー劣化抑制効果は充填剤の反応温度には依存しないの

かもしれない。図 3.3 は水酸化アルミニウム・水酸化マグネシウム・炭酸マグネシウム・炭酸カルシウムの耐電圧試験の先行研究を反応温度（表 3.1）の小さい順に左から並べて整理したものである。劣化抑制効果が反応温度に依存するならば寿命の相乗平均値は右上がりもしくは右下がりになるはずであるが、相乗平均値はほぼ誤差の範囲にある。他の要因の影響が大きく、結果に現れないのかもしれないが、劣化抑制効果は充填剤の反応温度にはほとんど依存していないことが分かる。もしかすると劣化抑制効果は反応温度よりも吸熱量に依存するのかもしれない。水酸化アルミニウム・水酸化マグネシウム・炭酸マグネシウム・炭酸カルシウムは単位質量当たりの吸熱量がほぼ同じであるため、検証はできないが吸熱量が違う充填剤を比較した検証も実施したい。

表 3.1 吸熱性物質の反応温度

| | 吸熱ピーク温度[°C] |
|---------------------|-------------|
| Al(OH) ₃ | 281 |
| Mg(OH) ₂ | 386 |
| MgCO ₃ | 581 |
| CaCO ₃ | 723 |

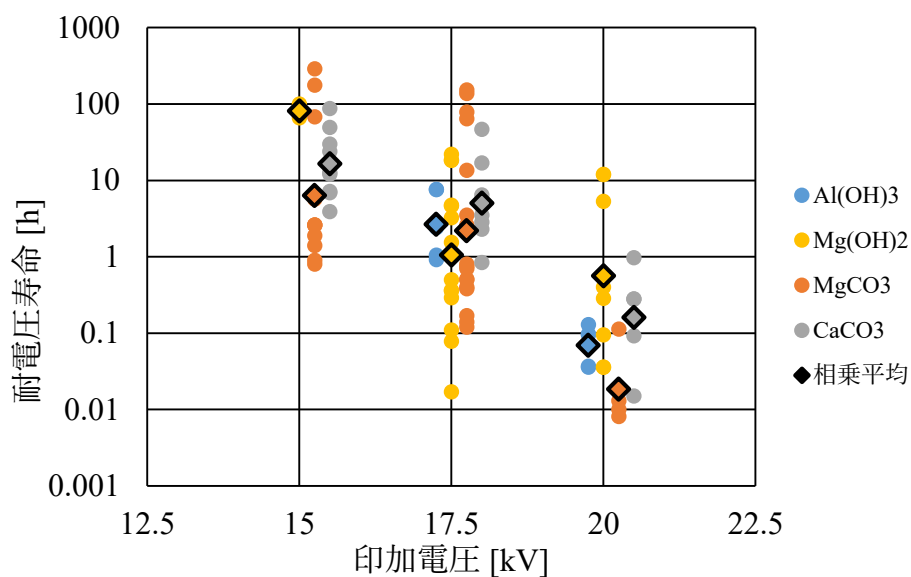


図 3.3 耐電圧寿命の反応温度依存性

3.5 結言

エポキシ樹脂に水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムを様々な比率で 30phr 充填し耐電圧試験を行ったが、個々の性能を超えることはなかった。トリー劣化抑制効果に対する充填剤の反応温度の影響は小さいことが原因として考えられる。

第4章 リン系有機難燃剤の添加

4.1 緒言

水酸化マグネシウムなどの吸熱性粒子の充填によってトリー劣化は抑制されるが、それらは無機物であり、有機物であるエポキシ樹脂との接着性が芳しくない。そのため粒子/エポキシ樹脂界面には空隙が生じる。この空隙は部分放電を誘発し、電気トリーの経路となる可能性がある。そこで水酸化マグネシウム同様に難燃剤として用いられ、有機物であるリン酸トリクレジルとリン酸トリエチルをエポキシに添加することでトリー劣化を抑制することができないか検証した。

金属水酸化物・金属炭酸塩は自身が分解されるときに周りの熱を吸収することで難燃効果を発揮する。そしてその吸熱作用にトリー劣化を抑制する効果を見出したわけであるが、リン系有機難燃剤はそれらと異なり、酸素遮断効果とラジカル捕捉効果が難燃効果をもたらす。母材燃焼中にリン系難燃剤が母材表面に緻密な酸化膜を形成し、酸素を遮断する作用に加え、燃焼によって発生するフリーラジカルを捕捉することで母材の分解を防ぐのであるが我々は後者の作用に着目した。高電圧が印加された高分子中において部分放電により分解された母材からはフリーラジカルが発生し、これが母材の分解を促進する。リン系有機難燃剤のラジカル捕捉効果によってフリーラジカルによる母材への攻撃を抑制することができればトリー劣化が抑制されるのではないかと期待してこの検証を行った。

4.2 実験方法

耐電圧試験でトリー劣化抑制効果の有無を評価した。2.2.1(イ)の方法で試料を作製した。リン酸トリクレジル・リン酸トリエチルは東京化成(株)製のものをを用いた。図 4.1 は作製したリン酸トリクレジル添加試料の断面図を SEM で観察したものである。

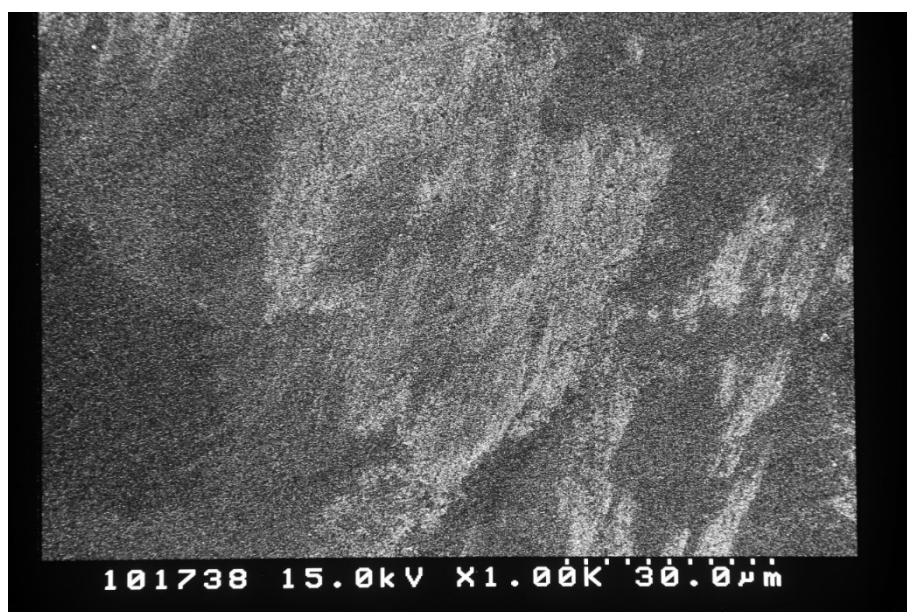


図 4.1 リン酸トリクレジル 15phr 添加試料断面の SEM 像

4.3 実験結果

図4.2～図4.4はリン酸トリクレジル添加試料の耐電圧試験結果である。試験電圧が17.5kVの場合はいずれの添加量でも耐電圧寿命の向上がみられるが、試験電圧が20kVになると耐電圧寿命の相乗平均値は無添加のものとほとんど同じとなった。試験電圧15kVでは耐電圧寿命が低下した。

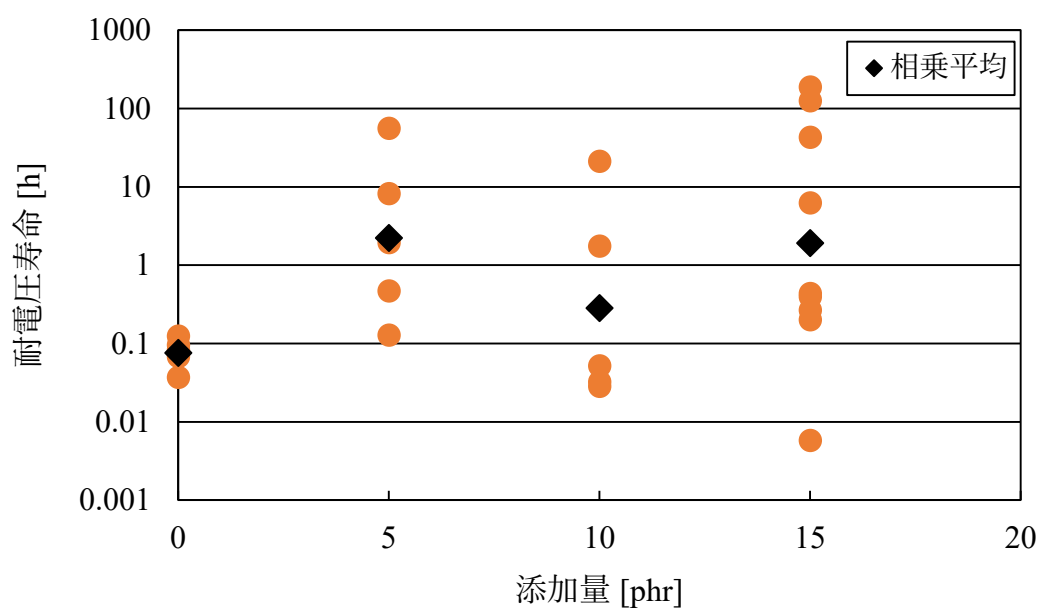


図 4.2 試験電圧 17.5kV におけるリン酸トリクレジル添加試料の耐電圧試験結果

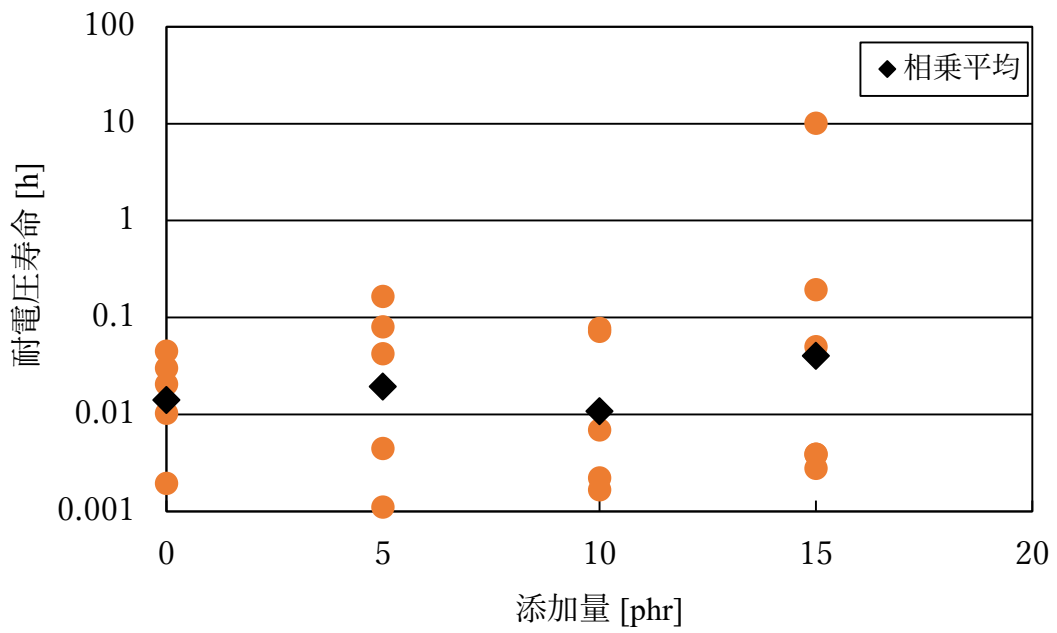


図 4.3 試験電圧 20kV におけるリン酸トリクレジル添加試料の耐電圧試験結果

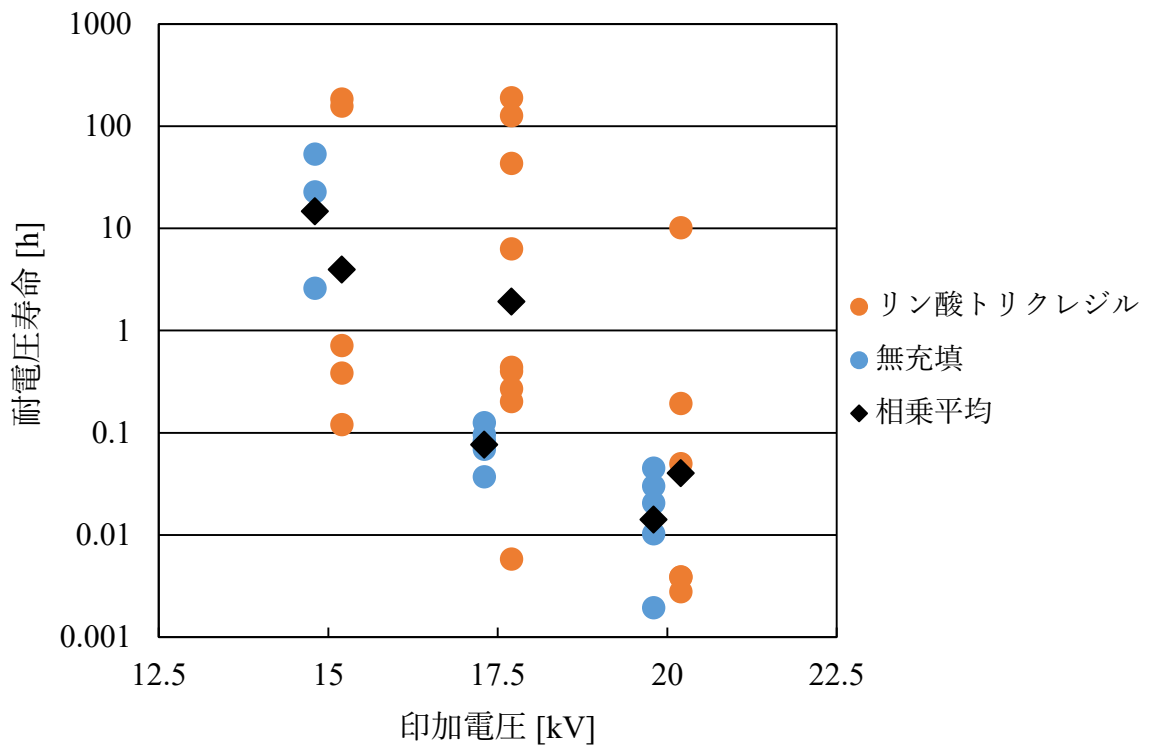


図 4.4 リン酸トリクレジル 15phr 添加試料の耐電圧試験結果

リン酸トリエチル添加試料の耐電圧試験結果を図 4.5 に示す。リン酸トリエチル添加試料は無添加のものと比較して耐電圧寿命が短くなった。

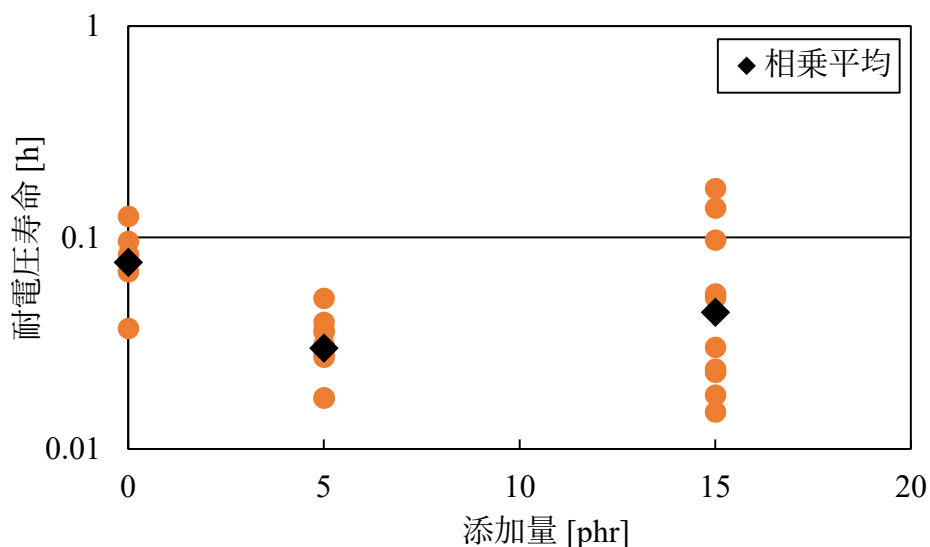


図 4.5 リン酸トリエチル添加試料の耐電圧試験結果

4.4 考察

印加電圧が 17.5kV に限ってはリン酸トリクレジル添加試料が無添加のものに対して明らかに寿命が向上しており、わずか 5phr の添加で抑制効果を発揮することが分かる。しかし印加電圧が 20kV になるとその効果はほとんどないと言っていい。部分放電が発生しエポキシ母材が分解されるときにフリーラジカルをリン系有機難燃剤が捕捉することによるトリー劣化抑制効果を期待しているわけであるが、印加電圧が 20kV となり部分放電が激しくなるとフリーラジカルの発生量が急増し、リン系有機難燃剤が捕捉しきれないのではないかと考えた。ならばより低い試験電圧では大きな抑制効果があるのではないかと 15kV での試験も実施したが無添加のものよりも悪い結果となった。

水酸化マグネシウム充填試料 (図 2.18~図 2.22) では粒子界面にボイドがみられたが、リン酸トリクレジル添加試料 (図 4.1) はボイドがみられないことがわかる。この論文での耐電圧寿命の検証はトリー成長速度のみを比較しており、トリー発生までの時間は考慮していない。そのためボイドが多い分、金属水酸化物および金属炭酸塩充填試料ではトリーの成長は大幅に抑制できてもトリーが発生するまでの時間は短くなってしまいう可能性がある。しかしリン酸トリクレジル添加試料には添加によるボイドはほとんど見られないためトリー発生までの時間は短縮せずにトリー成長を抑制することができるのかもしれない。また樹脂作製工程において、リン酸トリクレジルを添加しても樹脂粘度が増加することはないため、加工がしやすくモールド時に気泡が発生しにくいといった利点もある。

リン酸トリエチル添加試料は 5phr、15phr いずれの添加量の場合も耐電圧寿命が短くなり、トリー劣化抑制効果がないといえる。リン酸トリエチルは分子量が小さいため、樹脂硬化中

に揮発した可能性もある。

4.5 結言

エポキシ樹脂にリン酸トリクレジルを添加し、耐電圧試験でトリー抑制効果を検証した。試験電圧が 17.5kV の場合はわずかにトリー劣化抑制効果がみられたが、20kV の場合はほとんど劣化抑制効果が見られなかった。しかし、ポイドが発生しにくい・加工がしやすいなどの利点もあり、更なる研究によって発展が期待できる。

第 5 章 総括

本研究から得られた主な知見を以下に示す。

5.1 粒径依存性・充填量依存性

(1)水酸化マグネシウムを 15phr 以上充填してもトリー劣化抑制効果の大きな向上は見られない。これは 15phr 充填時には電気トリーがどの方向に進展しても充填剤と遭遇するような状態がすでに形成されていたためだと考えられる。また充填量の増加に伴い総吸熱量は増加するものの充填剤/エポキシ母材界面の連なった空隙がトリー経路となることで劣化抑制効果が相殺されてしまうことも一因だと考えられる。

(2)水酸化マグネシウム 10phr 充填試料と比較した場合、粒径が小さいほどトリー劣化抑制効果が高いことが判明した。粒径が小さいほど粒子内部の未反応部分の割合が減少すること・粒子間距離が短くなり電気トリーと粒子が遭遇しやすくなることが原因であると考えられる。

(3)充填粒子径の大きさによって最適な充填量が異なる可能性がある。水酸化マグネシウム 10phr 充填試料と比較した場合は平均粒径が小さい方が、45phr 充填試料と比較した場合は平均粒径が大きい方が耐電圧寿命は向上した。粒径が大きいと電気トリーがどの方向に延びても充填剤と遭遇する状態が形成されるまでに必要な充填量が多いことが原因と考えられる。充填剤界面と分散性のバランスにより、粒径が大きい充填剤でも多量充填することでトリー劣化抑制効果を十分に発揮させることができる。

5.2 反応温度が異なる 2 種類の吸熱性粒子の充填

(1) 反応温度が異なる 2 種類の吸熱性粒子はどのような配合比で充填しても各粒子が持つトリー劣化抑制効果以上の効能は期待できない。トリー劣化抑制効果は反応温度には依存しないからだと考えられる。

5.3 リン系有機難燃剤の添加

(1) リン酸トリクレジル添加試料を作製して耐電圧寿命を測定した結果、試験電圧 17.5kV、添加量 15phr の条件ではわずかに寿命が向上した。

(2) リン酸トリエチル添加試料を作製して耐電圧寿命を測定したが、寿命の向上は見られなかった。

(3) リン系有機難燃剤は母材に対して比重が小さいため母材樹脂の熱硬化処理中に揮発した可能性がある。樹脂作製方法を変更しリン系有機難燃剤を樹脂中で上手く分散させることができればより高いトリー劣化抑制効果が得られる可能性がある。

参考文献

- (1) 太田, 飯田: 電学論 A, Vol.134, No.5, pp327-333, 2014.
- (2) 太田, 飯田: 電学論 A, Vol.135, No.1, pp.47-54, 2015.
- (3) 太田, 飯田: 電学論 A, Vol.135, No.8, pp488-495, 2015
- (4) 西原一. (2007). 難燃性高分子の高性能化. 株式会社シーエムシー出版
- (5) 片岡孝浩. 「プラスチックの難燃化手法と 難燃剤によるトラブル事例について」
<<http://www.nite.go.jp/data/000088111.pdf>> 2018年2月27日アクセス
- (6) 志田正二. (1981). 化学辞典. 森北出版株式会社
- (7) 磯部昭二. (1981). 電気機器絶縁の実際. 開発社.
- (8) 河村達雄. (2003). 電気学会大学講座 高電圧工学 [3版改訂]. 株式会社オーム社.
- (9) 犬竹正明, 安藤晃. (2006). 電気・電子工学基礎シリーズ 5 高電圧工学. 株式会社朝倉書店.
- (10) 新田義孝. (1983). 電気絶縁体の化学. 株式会社培風館.
- (11) 相馬薫, 永田員也, 野村学. (2003). 初歩から学ぶフィルター活用技術. 株式会社工業調査会.
- (12) 大久保仁. (2011). 高電界現象論 ー基礎と応用ー. 株式会社オーム社.
- (13) 沢木宜彦, 吉田明, 水谷照吉, 綱島滋. (2015). 電気・電子材料 (新装版) . (赤崎勇, 編) 株式会社朝倉書店.

謝辞

この論文の作成に関することはさることながら、学生生活、就職に関することまでご配慮いただき、終始適切なご指導、ご鞭撻を賜りました、三重大学教授工学博士 飯田和生先生に心より厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたって数々の有益なご教示および激励をいただいた三重大学准教授工学博士 佐藤英樹先生、同准教授工学博士 青木裕介先生に深く感謝いたします。

また、実験機器の使用方法のご教授および研究環境の整備にご尽力いただきました元同大学技術職員 堀田克則先生に深謝いたします。そして、研究ノウハウから研究指針、文章構成、細部の文章表現に至る様々な助言を賜りました元同大学研究員 太田司先生に深く感謝いたします。

さらに、研究に用いた充填剤を提供していただきました神島化学工業株式会社の諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、共に研究を遂行し、研究方針・研究結果に対する新たな視点を与えてくれた三重大学工学研究科電気電子工学専攻谷川裕生氏、ならびに、苦楽を共にした三重大学工学部電気電子工学科有機エレクトロニクス研究室の皆様に感謝の意を表し、今後のますますのご活躍とご多幸をお祈りして、謝辞とさせていただきます。