



Title	エポキシ／コアシェルナノ粒子コンポジット材料の絶縁特性
Author(s)	大澤, あずさ; 鴫崎, 晋也
Citation	電気材料技術雑誌. 2018, 27(1), p. 9-13
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76108
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

エポキシ／コアシェルナノ粒子コンポジット材料の絶縁特性

大澤 あずさ、鴫崎 晋也

¹ 三菱電機株式会社先端技術総合研究所 〒661-8661 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1

INSULATION PROPERTIES OF EPOXY / CORE-SHELL NANO-FILLER COMPOSITES

Azusa OSAWA and Shinya TOKIZAKI

¹ Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corp., 8-1-1, Tsukaguchi-honmachi, Amagasaki, Hyogo, 661-8661, Japan

The electrical insulation properties of newly-developed composite materials comprising epoxy resin and nano-filler with different size and surface modification were investigated. The breakdown strength of surface-modified nano fillers composite was higher than that of nano fillers without surface modification. The surface modification mainly affected the dispersion of nano fillers, and it resulted in the improvement of insulation property.

キーワード：有機－無機ハイブリッド材料、電気絶縁、コアシェルナノ粒子

1. はじめに

近年、高電圧下で使用される回転機等の電気機器では、小型化・高出力化のニーズが高まっている。これに伴い、電気機器の絶縁性能を担う絶縁材料の高耐電圧化や高耐熱化が必須となっている。絶縁材料には、機械強度、耐熱性、絶縁性能及びコストの観点からエポキシ樹脂が多用されている。しかし、エポキシ樹脂単体での性能向上には限界があることから、ブレイクスルー技術としてナノオーダーの無機粒子とのコンポジット化技術が注目されている。

ナノコンポジット化技術により、機械強度⁽¹⁾、耐熱性⁽²⁾、電気特性⁽³⁾⁻⁽⁵⁾の向上などが報告され、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂へのナノコンポジット化技術の適用が精力的に進められている。特に近年では、産学界の各機関でナノコンポジット化技術による絶縁破壊電界強度（Breakdown electric

field strength, BDE）の向上についての検討が多くなされ⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、BDE の向上には無機ナノ粒子の分散性向上や樹脂との界面接着性の改善が鍵を握ることが明らかになっている。このため、種々の表面処理剤による無機ナノ粒子の表面改質が試みられている^{(9),(10)}が、完全に粒子表面を改質することは困難であった。そこで、本研究ではポリマーシェル構造に着目し、エポキシ樹脂にコアシェルナノ酸化セリウム（CeO₂）粒子を配合したナノコンポジット材料を作製し、BDE への影響を調べた。また、BDE と粒子濃度、粒径の関係を調査した。

2. 実験

2.1. エポキシ樹脂－コアシェルナノ CeO₂ コンポジット材料の作製

ポリ（ビニルピロリドン）（PVP）のシェル層を有する CeO₂ 粒子（図 1）を親水性樹脂であるグリ

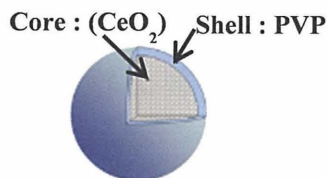


図1. コアシェルナノ粒子の構造.

Fig.1 Structure of core-Shell CeO₂ nano filler.

セロールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス, EX-313）と疎水性樹脂であるビスフェノール A 型エポキシ（ダウケミカル, DER322）に分散した樹脂組成物（北興化学㈱製, CeO₂ 粒子径 20、40、70nm）約 20g に酸無水物（日立化成製, HN-2000）約 16g を添加し、薄膜旋回高速ミキサー（フィルミックス）により 1 分間攪拌した後、全量の約 1.9wt% 相当量の 1-ベンジル-2-メチル-イミダゾール（四国化成, 1B2MZ）を添加し、真空脱気した。これを 1mm 厚の型に注型し、120℃で 2 時間、180℃で 4 時間加熱し、ナノコンポジット材料の板状硬化物を作製した（EX-313/CeO₂、DER332/CeO₂ と表記。粒子濃度は約 1.5vol%）。さらに、添加する樹脂量を調節し粒子濃度が 5、12vol%の硬化物を作製した。同様の手順で PVP シェル層を除去した CeO₂ 粒子（粒径 70nm）を分散した硬化物を作製し、比較対象に用いた（シェル無しと表記）。

2.2. ナノ CeO₂ 粒子の分散性評価

板状硬化物を手割破断し、断面を加速電圧 5kV、エミッション電流 7μA で SEM 観察し、粒子の CeO₂ 粒子の形状と分散性を調べた。

2.3. 電気特性評価

20mm 角の板状硬化物の上下に針一平板電極を設置し、沿面放電による絶縁破壊を防ぐために針電極周辺を樹脂でモールドした試験片を作製した（図 2）。AC60Hz、500V/sec の昇圧速度で電圧を印加し、絶縁破壊に至った電圧（BDV/kV）を測定した。得られた BDV 値より、絶縁破壊電界強度（BDE/kV・mm⁻¹）を求めた。

3. 結果と考察

3.1. コアシェル構造の分散性への影響

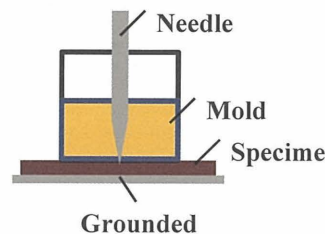


図2. 針一平板電極を用いた絶縁破壊試験.

Fig.2 Insulation breakdown test method by the needle-plate electrode.

コアシェル構造の液中分散性に対する影響を調べるため、攪拌直後と常温で 10 日間経過後の EX-313/CeO₂ の様子を調べた（図 3；70nm, 1.5vol%）。また、図 4(a)、(b)に攪拌直後のシェル無し及びコアシェル EX-313/CeO₂ (70nm, 1.5vol%) を用いて作製した硬化物断面の SEM 画像を示す。

シェル無し EX-313/CeO₂ では、攪拌直後には粒子が分散しているが、10 日後には粒子が沈殿していた（図 3）。一方、コアシェル EX-313/CeO₂ では、攪拌後時間が経過しても粒子の沈殿は見られず、樹脂中に分散していた。

図 4 の断面 SEM 写真より、コアシェル EX-313/CeO₂ では CeO₂ 粒子は均一に単分散していることがわかった。このことから、コアシェル EX-313/CeO₂ では、攪拌直後にナノ粒子が均一に分散され、その分散性が 10 日経過後にも維持されることが示された。また、ナノコンポジット材料では、硬化時の加熱により樹脂粘度が一度低下するためナノ粒子の流動性が高くなり、凝集と沈降が生じる場合があるが、コアシェル EX-313/CeO₂ では硬化加熱中もナノ粒子の分散性が維持されて

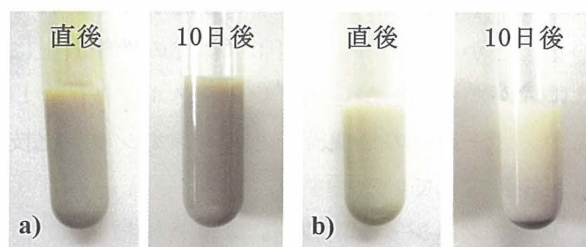


図3 攪拌直後と 10 日経過後における a)コアシェル及び b)シェル無しコンポジット材料の粒子分散性.

Fig.3 Disperation of Core-Shell and Non-Shell CeO₂ composites a) immediately after stirring and b) 10 days after stirring.

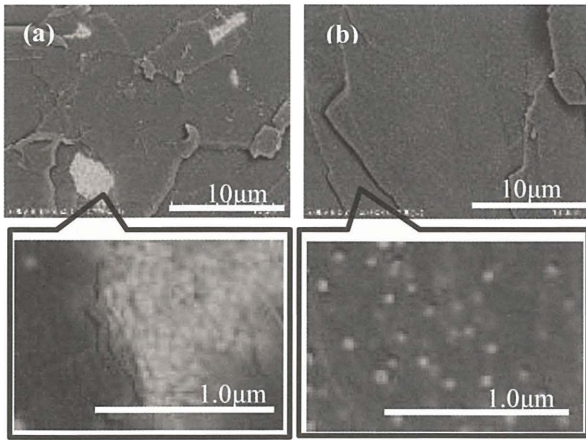


図4 70nm粒子を用いた (a) シェル無し及び (b) コアシェルコンポジット材料の断面 SEM 写真
Fig.4 SEM images of EX-313/CeO₂ composites with (a) Non-Shell CeO₂ and (b) Core-Shell CeO₂.

The size of CeO₂ particles were 70nm.

いることがわかった。これらは、疎水性樹脂 DER332 でも同様であった。

一方、シェル無し EX-313/CeO₂ では、CeO₂ 粒子は数 μm～10μm の凝集体となっている。これは、シェルによる物理的な粒子同士の接触抑制効果がないためと考えられる。図 3 よりシェル無し EX-313/CeO₂ は 10 日後に粒子の沈降が確認されたが、これは、攪拌直後の時点でナノ粒子が凝集体となっており、沈降しやすかったためと考えられる。

以上の結果より、コアシェルナノコンポジット材料では、PVP シェル層により物理的に粒子同士の接触が抑制され、凝集が抑制されたと推測する。

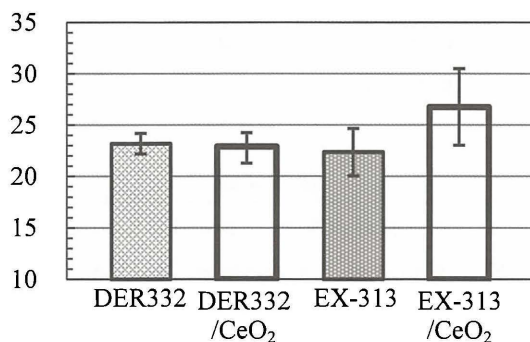


図5 DER332 及び EX-313 のニートレジン及びナノコンポジット材料の BDE.

Fig.5 BDE of neat resin and nano composites of DER332 and EX-313.

3.2. コアシェルナノ粒子と BDE の関係

3.2.1. 樹脂種の影響

樹脂種（親水/疎水性）が BDE に及ぼす影響を調査するため、EX-313/CeO₂ と DER332/CeO₂ の BDE を比較した（図 5）。

フィラー無し（ニートレジン）の DER332 と EX-313 の BDE は同程度であった。一方、DER332/CeO₂ の BDE がニートレジンとほぼ同等（約 23kV/mm）であるのに対し、EX-313/CeO₂ の BDE (26.7kV/mm) はニートレジン (22.4kV/mm) より約 20%高く、CeO₂ 粒子による BDE 向上効果が大きかった。EX-313/CeO₂ では、コアシェルナノ CeO₂ 粒子の親水性シェル（PVP）と EX-313 の親水性基（OH 基）の間に形成される水素結合により樹脂-CeO₂ 粒子界面の接着性が向上し、絶縁破壊の進展が抑制されたと推測する。

3.2.2. 粒子濃度と粒径の影響

粒子濃度と BDE の関係を図 6、これらの SEM 写真を図 7 に示す。粒子濃度が高くなるほど粒子間距離が狭くなり、密集した状態になっているが、粒子濃度によらず BDE はほぼ同程度であり、明確な相間は見られなかった。

最後に、粒径と BDE の関係を調べた。ここでは、1.5vol%の粒子濃度で、粒径を 20、40、70nm とした EX-313/CeO₂ で比較した。

図 8 に、粒径と BDE の関係を示す。粒径が小さいほど BDE が高くなる傾向が示された。また、図 9 にこれらの SEM 写真を示した。いずれも粒子は分散していることがわかる。

20nm の粒径では 28.4kV/mm となり、ニートレジンと比較して約 30%向上した。粒子濃度同様に、SEM 画像から考察した。小粒径（20nm）では、粒子間が適度に離れているため、絶縁破壊パスの多岐、進展抑制効果が得られたと考えられる。一方、粒径が大きくなると、小粒径の場合より単位体積あたりの粒子が少なくなるため、効果的に絶縁劣化パスが分岐せず、樹脂領域で優先的に絶縁破壊パスが進展し、BDE の向上効果が得られなかったと推測する。

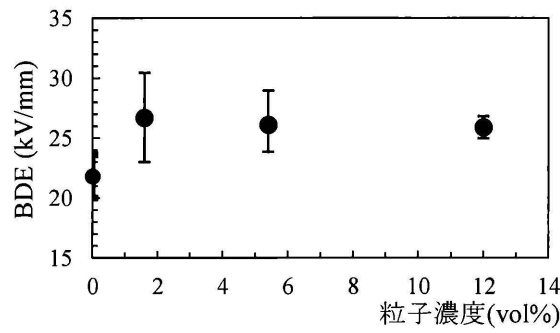


図6 粒子濃度 1.5、5、12vol%のコアシェル
コンポジット材料の BDE

Fig.6 BDE of EX-313/Core-Shell CeO₂ composites
with 1.5, 5, 12 vol% of nano-fillers.

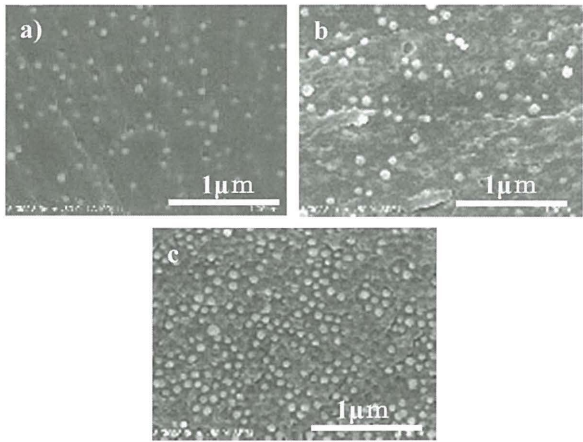


図7 粒子濃度(a)1.5、(b)5、(c)12 vol%のコアシェル
コンポジット材料の断面 SEM 写真

Fig.7 SEM images of EX-313/Core-Shell CeO₂
composites with (a)1.5, (b)5, (c)12vol% of
nano-fillers.

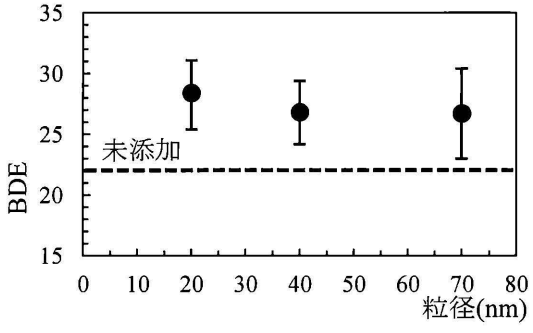


図8 粒径 20、40、70nm のコアシェル
コンポジット材料の BDE

Fig.8 BDE of EX-313/Core-Shell CeO₂ composites
with 20, 40, 70nm of nano-fillers.

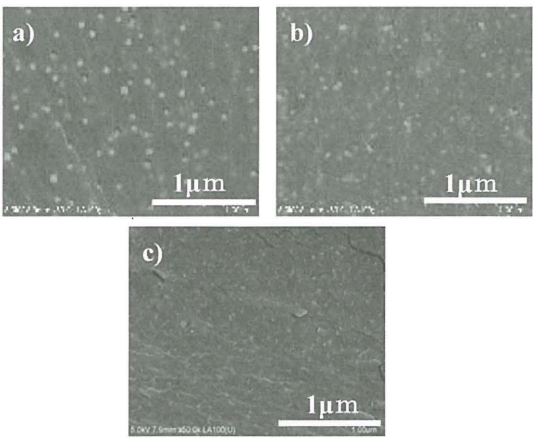


図9 粒径(a)70、(b)40、(c)20 nm のコアシェル
コンポジット材料の断面 SEM 写真

Fig.9 SEM images of EX-313/Core-Shell CeO₂
composites with (a)70, (b)40, (c)20 nm of
nano-fillers.

4. まとめ

無機ナノ粒子と樹脂界面の接着性向上の観点から表面修飾方法としてコアシェルナノ粒子に着目し、樹脂種の親水/疎水性、粒子濃度、粒径が BDE に及ぼす影響を調べた。本研究により得られた知見を以下にまとめる。

- (1) コアシェルナノ粒子のコンポジット材料は、シェル層の効果によりナノ粒子を均一分散・分散安定化できることを確認した。
- (2) EX-313/CeO₂ では、DER332/CeO₂ よりナノコンポジット化による BDE 向上効果が大きかった。これは、CeO₂ 粒子のシェルと樹脂の親水性基間に形成される水素結合により粒子-樹脂界面の接着性が向上したためと推測する。

- (3) CeO₂ 粒子の濃度、粒径と BDE の関係を調べた結果、粒径が小さいほど BDE が向上する傾向が示された。これらのナノコンポジット材料では、CeO₂ 粒子により絶縁破壊パスが多岐し、進展が抑制され、BDE が向上したと推測する。

参考文献

- (1) D. Wamnd et.al., Chem.Mater., 14, (2002) 3837.
- (2) Y.K.. Kim et.al., Chem.Mater.,14, (2002) 4940.
- (3) M.Kozako et.al., IEEE Ann.Rep. Conf. on CEIDP, (2003) 75.
- (4) M. Kozako et.al., National Convention Record IEE Japan, 2 (2003) 106.
- (5) C. Zig et.al., IEEE Ann.Rep. Conf. on CEIDP,

(2003) 546.

(6) N. Fuse et al., Annual Report CEIDP, (2005) 148.
(7) 小迫 et.al., 電気学会研究会資料, No.DEI-07-61, (2007) 37.
(8) 電気学会技術報告第 1051 号(2006)
(9) X. Huang et al., IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 17(2), (2010) 635.
(10) X. Huang et al., Proc. IEE ICPADM, H-7, (2009) 757.

(2018 年 6 月 22 日 受理)

著者略歴

大澤 あずさ
2013 年 三菱電機株式会社入社。先端技術総合研究所レジ
ン材料グループにて絶縁材料開発に従事。高分子学会会
員。第 310 回電気材料技術懇談会 発表奨励賞受賞。

鷗崎 晋也
1998 年 三菱電機（株）先端技術総合研究所 入社。同所マ
テリアル技術部機能性材料グループ所属にてデバイスシ
ミュレーション技術、分子シミュレーション技術の技術開
発に従事。