



Title	高融点架橋ポリエチレンの検討
Author(s)	中川, 信一; 中西, 豊; 山崎, 孝則 他
Citation	電気材料技術雑誌. 1993, 2, p. 57-62
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81548
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

高融点架橋ポリエチレンの検討

中 川 信 一、中 西 豊、山 崎 孝 則*、渡 辺 清*、亀 井 衛 一**

関西電力株式会社 総合技術研究所

兵庫県尼崎市若王寺 3-11-20

*日立電線株式会社 パワーシステム研究所

茨城県日立市 5-1-1

**宇部興産株式会社 枚方研究所

大阪府枚方市中宮北町 3-10

Investigation of Cross Linked Polyethylene with High Melting Point and Its Application to CV Cable Insulation

Shinichi NAKAGAWA, Yutaka NAKANISHI

Technical Research Center, The Kansai Electric Power Company, Inc.

11-20 Nakoji, 3-chome Amagasaki, Hyogo-ken, 661

Takanori YAMAZAKI, Kiyoshi WATANABE

Power System Laboratory, Hitachi Cable, Ltd.

5-1-1 Hitaka-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 319-14

Eiichi KAMEI

Hirakata Laboratory, Ube Industries, Ltd.

3-10 Nakamiya Kita-machi, Hirakata, Osaka, 573

Crosslinked polyethylene (XLPE) has excellent dielectric and thermomechanical properties and cables insulated with XLPE has recently been applied to 500KV AC cables in Japan. Maximum temperature of CV Cable in service is limited to 90°C.

We have investigated the crosslinked polyethylene with high melting point to raise this temperature to 105°C.

Impulse strength of various kinds of XLPE, which differed in melting point, material density and polymerization method, were evaluated.

As a result, it is found that impulse breakdown strength of PE's increased with their crystallinities and moduli. And we found that specified XLPE's having high melting point showed sufficiently high impulse breakdown strength at 105°C compared to that of conventional XLPE at 90°C.

キーワード：CV ケーブル、架橋ポリエチレン、電気の性質、熱の性質、絶縁破壊、許容温度

1. まえがき

架橋ポリエチレン（以下XLPEと称す）を絶縁体としたCVケーブルは、1960年に3～6kVの配電用として製造が開始されて以来33年が経ち、今や500kV級ケーブルとしても実用化されるに至っている¹⁾。この間、使用電圧の上昇に伴い、電気的な要求性能も飛躍的に高くなり、材料、製造法などの面から種々の検討がなされてきた。さらに、CVケーブルの新しい課題として、絶縁厚低減や大容量化の要求が高まっている。

この大容量化の要求に対応するためには、CVケーブルの連続許容温度を上げることが有効であり、現行の90°Cから105°Cにアップすることを目標に検討を開始した。

連続許容温度は、絶縁体であるXLPEの融点に依存し、融点以上では機械、電気特性が急激に低下することから決められている。したがって、融点の高いXLPEを用いれば、連続許容温度を高くできる可能性がある。

本論文では、融点の高い種々のPEおよびXLPEについてインパルス絶縁破壊特性を評価し、XLPEの融解挙動を決める高次構造（ラメラ厚、結晶化度）との関係について考察する。また、従来、相関性が報告されている弾性率との関係について言及する。

2. 実験方法

2-1 試料および作製方法

表1に検討に用いたXLPEを示す。ベースとなるPEとして融点の他に製造法、密度、MIの異なるものを選定し、有機過酸化物を用いてゲル分率が約80%になるように架橋した。

No.1は現用の低密度PEをベースとしたものである。No.2は現用品と同じ高圧ラジカル重合法で製造したPE、No.3～7はイオン重合法で製造したPEをベースとするものである。

No.2～No.7のXLPEの融点は、現用のNo.1のXLPEよりも9°C以上高く、イオン重合PEをベースとするNo.3以外は120°Cを越えている。

これらの試料を130°Cのミキシングロールを用いて混練した後、180°Cで15分間、圧力が981Paのホットプレスでプレス成形し、シート状試料を得た。

表1 供試XLPE

Fig.1 XLPE Samples and their physical properties

XLPE		ベースPEの物性と製造法			
No.	融点 (°C) ^{a)}	密度 (g/cm ³)	MI (g/10min)	融点 (°C) ^{a)}	製造法
1	105	0.920	1.0	111	高圧ラジカル重合
2	114	0.933	1.0	119	
3	118	0.920	0.9	123	イオン重合
4	122	0.920	0.9	127	
5	120	0.934	4.0	125	
6	123	0.937	2.5	128	
7	127	0.946	1.0	135	

a) DSC ピーク温度(昇温速度10°C/min)

2-2 インパルス絶縁破壊強さ

試料(0.2mm厚)と電極との間隙での部分放電を防止するため、エポキシ樹脂を充填したMckeown電極(図2)を用いて行った。

エポキシとして高温硬化型エポキシを用い、気泡を排除するために充分真空脱気をして試験温度で硬化させた。

試験は、試料をセットしたMckeown電極を閉絡防止のためにシリコン油中に入れ、インパルスを破壊予想電圧の70%から3回印加、5kVステップ昇圧して行なった。試験温度は常温、90°C、105°Cである。

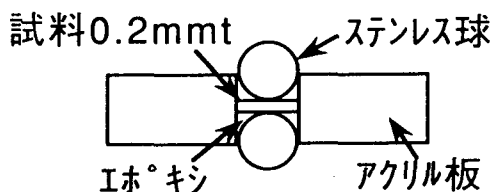


図1 Mckeown電極

Fig.1 Mckeown type electrode

2-3 高次構造の解析

(a) ラメラ厚

透過型電子顕微鏡TEM(Transmission Electron Microscope)によりラメラの観察およびラメラ厚の測定を行った。

試料を結晶化温度より4°C高い温度で4時間アニールした後、四酸化ルテニウムで染色し、これをウルトラミクロームを用いて数

μ mの厚さに切断して観察した。

さらに、TEM 写真からランダムにラメラの厚さを100枚測定し、ラメラ厚の分布および平均を求めた。

(b) 結晶化度

示差走査熱量測定装置 DSC (Differential Scanning Calorimeter, PERKIN ELMER 社 DSC-7) を使用して測定した。

測定は、JIS K7121に基づいて試料約 5 mg を用い、2 回昇温で行った。1 回目は 50°C から $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 160°C まで昇温し、この温度で 10 分保持し、その後 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 50°C に冷却した。2 回目は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 170°C まで昇温した。

結晶化度は、2 回目に昇温させた時に得られる吸熱ピークから求めた。すなわち、得られた吸熱ピークの面積を求め、(1) 式に示すように PE の結晶融解熱 (276.4 J/g) との比から結晶化度を計算した。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \frac{\text{ピーク面積 (J/g)}}{\text{結晶融解熱}} \times 100 \cdots (1)$$

2-4 弾性率

厚さ 1 mm の試料を用い、粘弾性スペクトロメータ (Rheometrics 社 RMS-800) にて行った。

周波数は 1 Hz として、貯蔵弾性率 (G') の温度変化を測定した。

3. 実験結果と考察

3-1 インパルス絶縁破壊強さ²⁾³⁾

図 2 はインパルス絶縁破壊強さ (Imp. BDS) の温度特性を示したものである。架橋と非架橋の場合を比較して示した。

いずれも高温になるほど破壊強さは低下する傾向がある。XLPE と PE を比較すると、常温、 90°C では XLPE の方が低い値を示しているが、 105°C では逆転しているものもある。すなわち、No. 5 ~ 7 は XLPE の方が低い値を示しているが、No. 1 ~ 4 は XLPE の方が高くなっている。

また、常温、 90°C では、PE、XLPE の種類による差はあまり見られないが、 105°C で大きな差が出ている。イオン重合で製造した密度の高い PE が高い値を示しており、なかでも No. 6 は現用の XLPE (No. 1) の 90°C の値よりも高い値を示している。

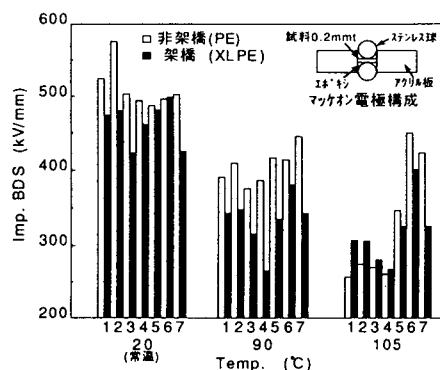


図 2 インパルス絶縁破壊強さの温度特性

Fig.2 Temperature dependence of impulse breakdown strength of PE and XLPE

3-2 インパルス絶縁破壊強さと融点の関係

融点とインパルス絶縁破壊強さの関係を図 3 に示す。常温、 90°C 、 105°C での測定結果をまとめて示した。いずれの温度でも明確な傾向は見られなかったが、融点 123°C の XLPE (No. 6) が特に高い値を示している。

なお、以後のデータで No. 6 の位置を明確にしている。

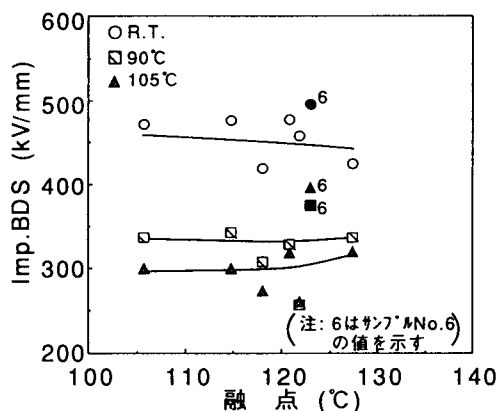


図 3 融点とインパルス絶縁破壊強さの関係

Fig.3 Relationship between melting point and impulse breakdown strength

3-3 インパルス絶縁破壊強さと XLPE の高次構造の関係

(1) ラメラ厚との関係

平均ラメラ厚とインパルス絶縁破壊強さの関係を図 4 に示す。いずれの温度においても、相関がほとんど見られなかった。

No.6のXLPEは平均ラメラ厚が11nmであるが、90℃、105℃において他のXLPEに比べ非常に高い値を示している。

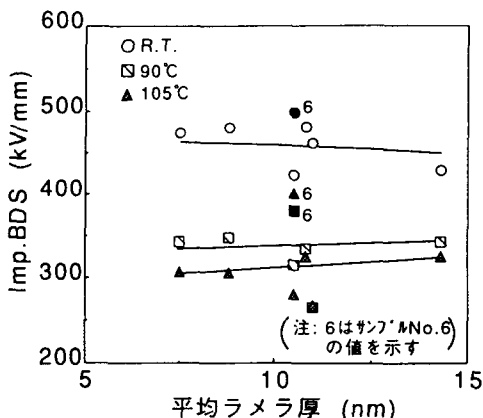


図4 平均ラメラ厚とインパルス絶縁破壊強さの関係

Fig.4 Relationship between average thickness of lamella and impulse breakdown strength

(2) 結晶化度との関係

図5は測定温度での結晶化度との関係を示したものである。常温ではばらついているが、高温では結晶化度が大きいほどインパルス絶縁破壊強さは高い値を示している。すなわち、高温において結晶が多く残っているXLPEほど高い値を示す。

また、結晶化度が等しくても高温ほどインパルス絶縁破壊強さが低くなっている。これは結晶量が等しくても結晶と非晶との界面や

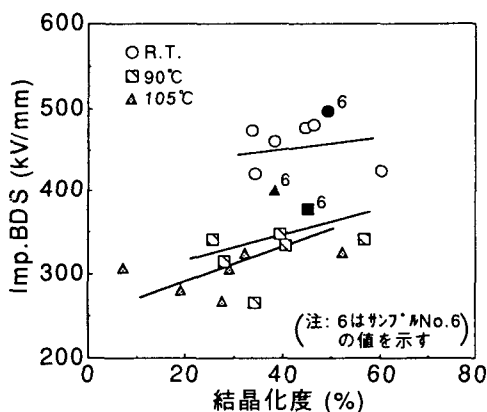


図5 結晶化度とインパルス絶縁破壊強さの関係

Fig.5 Relationship between crystallinity and impulse breakdown strength

非晶部の状態が温度により変化するために差がでるのではないかと考えている。しかし、これを解明するには、さらに検討が必要である。

3-4 インパルス絶縁破壊強さと貯蔵弾性率との関係

図6にそれぞれのXLPEの貯蔵弾性率(G')の温度変化を示した。いずれのXLPEも融点付近まで、貯蔵弾性率はなだらかに低下するが、融点付近で大きく低下する。しかし、架橋しているため、融点以上ではほとんど変化がなくなり、一定の値(10^6 Pa以上)を保持していることが分かる。また、いずれのXLPEも105℃の貯蔵

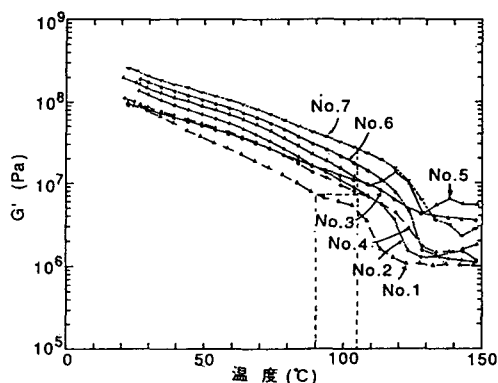


図6 XLPEの貯蔵弾性率の温度特性

Fig.6 Temperature dependence of storage elastic modulus

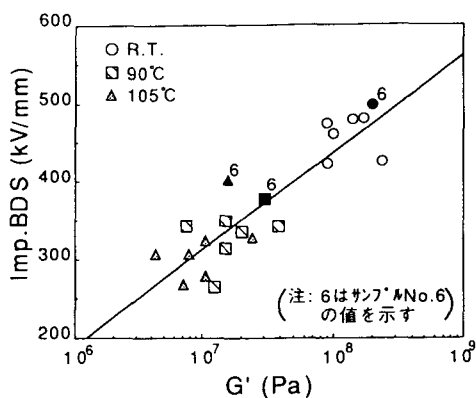


図7 貯蔵弾性率とインパルス絶縁破壊強さの関係

Fig.7 Correlation of storage elastic modulus and impulse breakdown strength

弾性率は、現用 XLPE (No.1) の90°Cの貯蔵弾性率より大きく、特に、No.6 とNo.7 の XLPE の105°Cでの貯蔵弾性率は大きい。

図7は貯蔵弾性率とインパルス絶縁破壊強さとの関係である。ここで示した弾性率は、測定温度での値である。貯蔵弾性率が高いものほどインパルス絶縁破壊強さは大きくなる傾向があり、常温、90°C、105°Cの値がほぼ一つの直線上に乗ることが分かった。

また、No.6 の PE をベースとした XLPE の105°Cの値は特に高くなっている。

以上の結果から、インパルス絶縁破壊強さとXLPEの物性、高次構造との関係は図8のようになると推察している。

結晶部の結晶化度との相関が見られ、非晶部も含めた物性を示す貯蔵弾性率との相関が特に

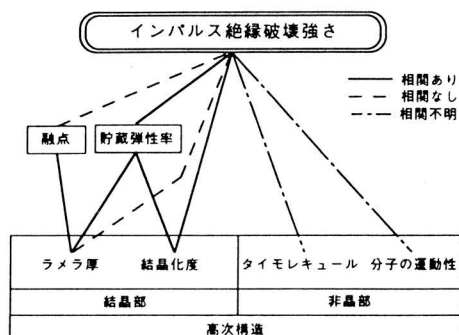


図8 インパルス絶縁破壊強さと物性および高次構造の関係

Fig.8 The relationship between impulse breakdown strength and morphology

大きい。

ここで、図4に示した平均ラメラ厚との相関は明確でなかったが、これは架橋されることにより非晶部が強化されるためと考えられる。すなわち、架橋した場合には、非晶部の構造も重要であるとする。

また、特にNo.6のPEをベースとしたXLPEが高いインパルス絶縁破壊強さを示しているが、これも非晶部に起因すると思われ、(1)タイモレキュールの数や構造により非晶部の強度に差がある、(2)非晶部あるいは、結晶界面での分子の運動性の違いにより、電気エネルギーを消散あるいは緩和する程度に差がある、ためではない

かと推察している。

4. まとめ

高融点 XLPE のインパルス絶縁破壊強さを評価し、XLPE の高次構造及び熱的性質、機械特性との対応を調べ、次の結果を得た。

- (1) 検討した限りでは、XLPE の平均ラメラ厚とはほとんど相関がなく、高温で結晶量が多く、弾性率が高い XLPE ほど高い傾向がある。
- (2) 105°Cの高温で高い値を示すイオン重合 PE をベースとした XLPE を見出した。
 今後は交流絶縁破壊強さ、加工性を評価し、ケーブル化を進める予定である。

参考文献

- 1) K.Ogawa, et al.: "The world's first use of 500kV XLPE insulated aluminum sheathes power cable at Shimogo and Imaichi power station", IEEE Trans. Power Delivery, 5 26(1990)
- 2) 中川ら：平成4年電気学会全国大会 327('92)
- 3) 中川ら：平成5年電気学会全国大会 307('93)

(1993年6月4日受理)



中川 信一

昭和25年6月生。46年3月北九州工業専門学校卒業。同年4月、関西電力株式会社入社。地中線設計業務に従事。平成3年7月より電力ケーブルの研究に従事。電気学会会員。



中西 豊

昭和22年3月23日生。44年3月大阪府立大学工学部電気工学科卒業。同年4月、関西電力(株)入社。現在、総合技術研究所に所属し、送電関係の研究に従事。



山崎 孝則

昭和36年7月20日生。60年3月早稲田大学理工学部応用科学化卒業。同年4月、日立電線株式会社入社、現在に至る。主に電気絶縁材料の研究開発に従事。電気学会、高分子学会各会員。



渡辺 清

昭和28年12月25日生。52年3月東京工業大学有機材料工学科卒業。54年3月同大学大学院理工学研究科繊維工学専攻修士課程終了。同年4月、日立電線株式会社入社、現在に至る。主に電気絶縁材料の研究開発に従事。電気学会、高分子学会各会員。



亀井 衛一

昭和19年2月1日生。41年3月金沢大学工学部工業化学科卒業。同年4月、同大学工学部工業化学科教務員。42年4月同大学工学部工業化学科助手。48年3月京都大学工学部高分子化学教室博士課程単位修得後退学。同年4月、宇部興産株式会社入社。56～57年米国ペンシルバニア大学博士研究員。現在、宇部興産株式会社、高分子物性研究部長、工学博士。主に高分子溶融物性、無機フィラー充填系高分子材料、ポリマーアロイに関する研究に従事。平成2年日本レオロジー学会功労賞受賞。高分子学会、日本レオロジー学会各会員。