

ナノ分散による高機能絶縁材料

Functional Insulating Materials Using Nanoparticle Dispersion Technique

尾崎 多文

■ OZAKI Tamon

今井 隆浩

■ IMAI Takahiro

清水 敏夫

■ SHIMIZU Toshio

有機材料の性能を飛躍的に向上する手法として、ナノ領域での有機-無機複合化が注目されている。これまで、これらのポリマー系ナノコンポジットは熱可塑性樹脂を中心に検討されている。このナノコンポジット技術を熱硬化性樹脂に適用すれば、その応用範囲は更に広がると考えられる。例えば、熱硬化性樹脂はその優れた電気的、機械的及び熱的な性質から、発電機、モータ、スイッチギヤなどの電力機器で用いられている。このため、高性能な熱硬化性樹脂系ナノコンポジットの開発による電力機器の革新が期待されている。

東芝は、電力機器で使用される熱硬化性樹脂に層状シリケートを添加したナノコンポジットで、電気絶縁特性、機械的特性、耐熱特性などが大幅に向上し、優れた材料性能を示すことを確認した。

Nano-scale hybridization of organic and inorganic materials has attracted special interest as a technique for greatly improving the properties of organic materials. Most conventional research on these polymer-nanocomposites has focused on thermoplastics. Application of these materials will be enhanced by applying this technology to thermosetting resins. For example, thermosetting resins are used in heavy apparatuses such as generators, motors, and switchgears because of their excellent electrical, mechanical, and thermal properties. Innovative apparatuses are expected with the development of high-performance thermosetting nanocomposites.

Toshiba has verified the improvement of material properties for electric power apparatus by the hybridization of thermosetting resins and layered silicate.

1 まえがき

ポリマー系ナノコンポジットは、熱可塑性樹脂を中心に近年急速な進歩を遂げている。耐熱性、機械的強度、ガスバリア性、耐部分放電特性などの向上が報告されており、実用化レベルの検討もなされている⁽¹⁾。

一方、発電機、モータ、スイッチギヤなど高電圧下で使用する電気機器には、電気絶縁性、機械的特性、長期信頼性に優れた熱硬化性樹脂が多用されている。今後、次世代機器の更なる小型・高性能化を図るうえで、ナノコンポジット化による熱硬化性樹脂の性能向上が期待されている⁽²⁾。

東芝では、代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂と、低圧モータなどで用いられるエナメル線の皮膜絶縁物に、有機化層状シリケートを分散してナノコンポジットを調製した。以下に、電気機器への適用を目的として評価した結果について述べる。

2 エポキシ樹脂のナノコンポジット化

エポキシ樹脂は、代表的な熱硬化性樹脂の一つとして、各種高電圧電気機器の絶縁・構造材料として広く用いられている。ここでは、エポキシ樹脂にナノ粒径の層状シリケート

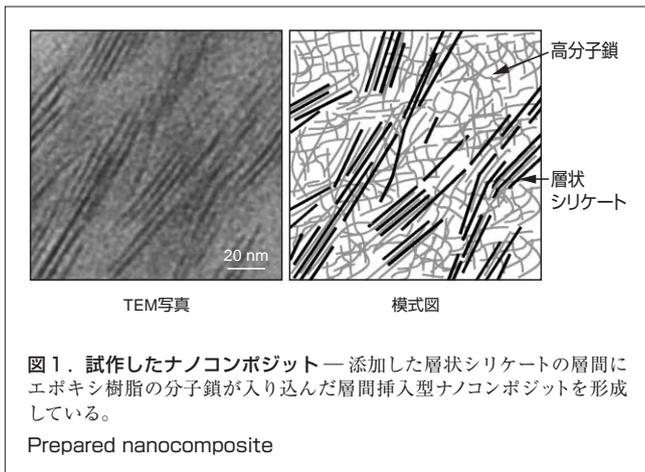
を均一に分散・複合した、エポキシ樹脂系ナノコンポジットについて述べる。

2.1 エポキシ樹脂系ナノコンポジットの調製

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に層状シリケートを混合・分散した後、酸無水物硬化剤と硬化促進剤を加え、所定の形状の試験片金型に注型し、減圧脱泡後に加熱硬化させた。層状シリケートは、樹脂への分散性を向上するため、アルキルアンモニウムで有機化したものを使用した。

2.2 層状シリケートの分散状態

エポキシ樹脂系ナノコンポジットの断面を、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を図 1 に示す。図中で細い線状に見えるものが層状シリケートであり、厚さ方向から観察したものである。有機化層状シリケートは、長さ及び幅が各々 100 nm 程度、厚さが数 nm の、大きなアスペクト比を持つ平板状物質であり、アルキルアンモニウムイオンを介して無機質のシリケート層が積層した構造を持つ、極めて微細な粉末である。これは、凝集しやすいが、エポキシ樹脂中でせん断力を加えながら混合することで、シリケート層間を広げたり、剥離 (はくり) させることができる。図 1 の観察結果では、ナノ分散する前と比較して、シリケートの層間距離が 1 nm 程度広がっており、層間にエポキシ樹脂分子鎖が入り込んだ層間挿入型ナノコンポジットであることが確認された。

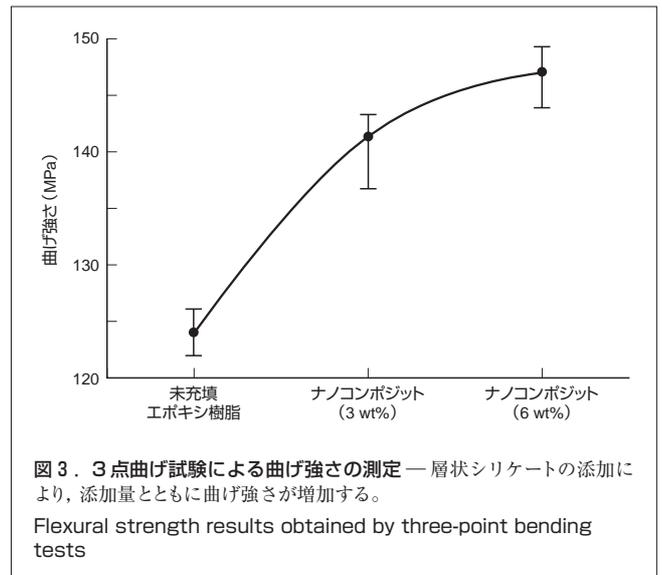
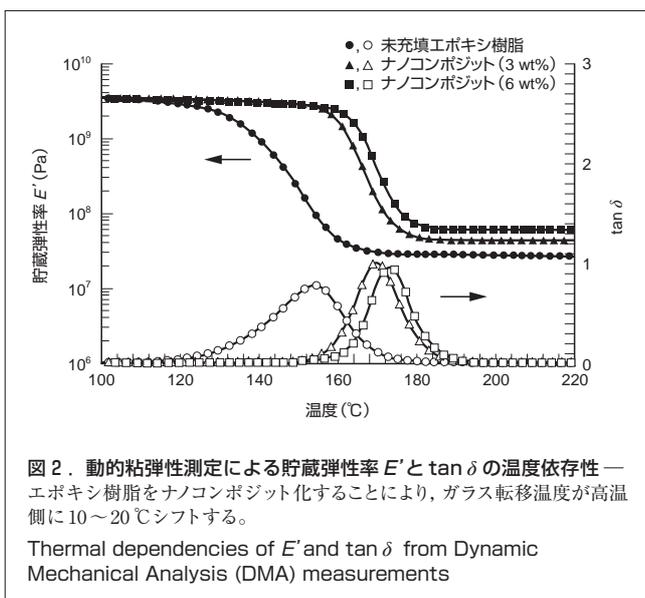


2.3 熱的・機械的特性

エポキシ樹脂系ナノコンポジットの動的粘弾性を図2に示す。エポキシ樹脂の貯蔵弾性率 (E') は、ガラス状態からゴム状態に転移するガラス転移温度付近で激減する。この転移する領域が、数%の層状シリケートを添加することで高温側にシフトする傾向が認められた。また、ガラス転移温度に対応する $\tan \delta$ ピークも $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 高温側にシフトしており、耐熱性の向上が確認された。これは、分散したシリケートによって、網目構造を形成しているエポキシ樹脂の分子鎖が拘束され、ガラス転移温度付近での分子鎖の緩和運動が抑制されたためと考えられる。

三点曲げ試験での曲げ強さの比較を図3に示す。層状シリケートの添加により、添加量とともに曲げ強さが増加する傾向を示した。これは、シリケートの分子レベルでの補強効果によるものと思われる。

同様に、層状シリケートの添加により破壊靱性 (じんせい) についても増加する傾向が見られ、ナノコンポジット化によ

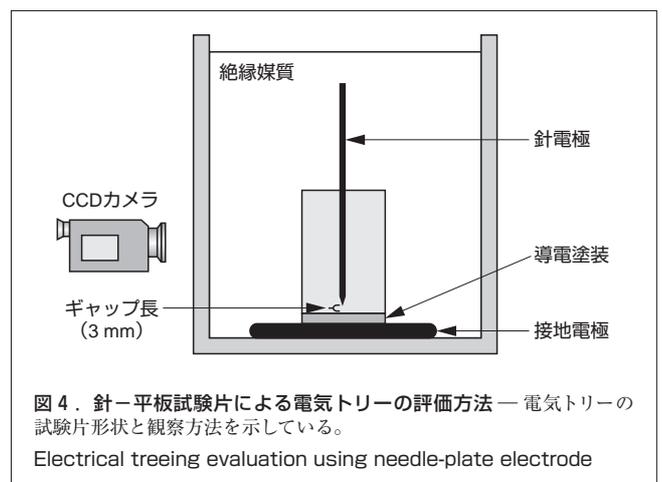


て、エポキシ樹脂の機械的特性が向上することがわかった。

2.4 電気トリーの評価

樹脂中に針電極 (先端角度 30° 、曲率半径 $5 \mu\text{m}$ 、直径 1 mm) を埋め込んだブロック状試験片を作製し、試験片の底部に銀ペーストを塗り、針-平板電極構成で電気トリー^(注1)の評価を行った。ここで、針電極先端からの電極間距離は 3 mm である。電極間に $15 \text{ kV} - 1 \text{ kHz}$ の交流高電圧を一定時間印加し、試料側面に配置した CCD (電荷結合素子) カメラにより電気トリーの発生・進展状況を観察した。電気トリー評価方法の概要を図4に示す。

未充填 (じゅうてん) のエポキシ樹脂と、層状シリケートの添加によりナノコンポジット化したエポキシ樹脂 (シリケート添加量: $5 \text{ wt}\%$) の各々について、課電開始から 18 分後に観測した電気トリーの進展状況を図5に示す。図5から、エポ



(注1) 高電圧下の金属突起や欠陥を起点として樹枝状の破壊路が進展する現象で、最終的には全路破壊に至る。

キシ樹脂単体の電気トリーでは、数回の大きな分岐が見られるものの、全体的には印加電界の方向に直線的に進展している。一方、ナノコンポジット化したエポキシ樹脂では、起点である針電極の先端部から非常に細かい分岐を繰り返しながら進展していることがわかる。同一条件で比較した場合、エポキシ樹脂系ナノコンポジットの電気トリー発生電界は、エポキシ樹脂単独の場合に比べて50%程度高い値を示した。また、80℃で10kVの交流高電圧を印加した場合

のエポキシ樹脂系ナノコンポジットの絶縁破壊時間は、エポキシ樹脂単体の場合の6倍程度に向上した。これから、エポキシ樹脂をナノコンポジット化することにより、電気トリーは発生しにくく、また、発生した電気トリーは進展しにくくなる傾向が認められる。これは、**図6**の概念図に示すように、樹脂中に微細に分散したシリケート粒子が、印加電界方向に進展しようとする電気トリーを逐次阻害するため、電気トリーの発生自体が抑制されるとともに、細かい分岐を繰り返すことにより進展速度が遅くなり、絶縁破壊に至るまでの時間を長くさせたものと考えている。

3 エナメル線絶縁皮膜のナノコンポジット化

低圧モータでは、省エネルギーや保守の容易性などの利点から、インバータによる可変速駆動が急速に普及している。これに伴い、電力素子のスイッチングと配線ケーブルのインピーダンスに起因した過大なサージ電圧(インバータサージ)によって、モータが損傷するケースが発生している⁽³⁾。インバータサージによるモータの損傷は、絶縁物の部分放電劣化が主体となることから、耐部分放電性の高いエナメル線が求められている。

ここでは、ポリマー系ナノコンポジットの応用検討の一つとして、エナメル皮膜絶縁材料をナノコンポジット化することで、耐部分放電性能を向上したエナメル線について述べる。

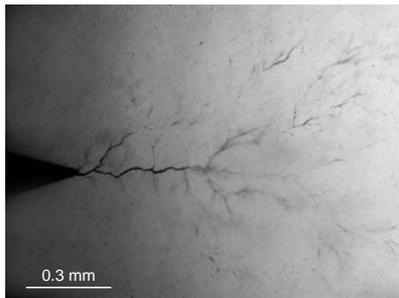
3.1 エナメル線の調製

層状シリケートをポリエステルイミド樹脂に分散し、銅導体の外周に塗布し焼き付けた。更に、その外側に保護皮膜としてポリアミドイミド樹脂を塗布し、エナメル線を作製した。耐部分放電エナメル線の絶縁皮膜構成を**図7**に示す。

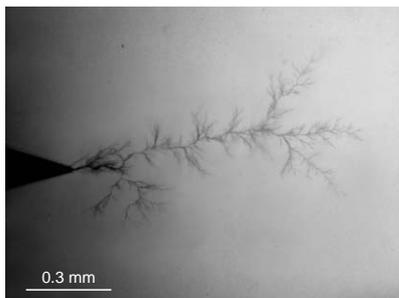
3.2 層状シリケートの分散状態

絶縁皮膜中の層状シリケートの分散状態を確認するため、作製したエナメル線の断面を研磨した後にプラズマエッチング処理を施し、樹脂成分のみを分解除去して電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による観察を行った。ここで、ポリエステルイミド樹脂はエッチング処理に対する耐性が高く樹脂成分の除去が難しいため、樹脂成分の除去が比較的容易なポリビニルホルマール樹脂をナノコンポジット化して作成したエナメル線により検討を行った。

エナメル皮膜中に層状シリケートを数wt%分散した場合の分散状態を、**図8**に示す。図8から、数wt%の添加量で層状シリケート(図中の白い部分)がエナメル皮膜の全域にわたって緻密(ちみつ)に分散していることがわかる。また、扁平(へんぺい)な層状シリケート粒子が導体の軸方向(図中では縦方向)に配向する傾向を示している。これは、エナメル線製造時に、塗膜厚さを均一にするために実施するダイス引き抜き工程で生じるせん断力により、粒子の長辺方向が



未充填エポキシ樹脂



ナノコンポジット(5 wt%)

図5 電気トリーの進展状況(15 kV - 1 kHz, 18分印加後) — ナノコンポジット化したエポキシ樹脂では、非常に細かい分岐を繰り返しながら進展している。

Propagation of electrical treeings (15 kV-1 kHz, 18 min)

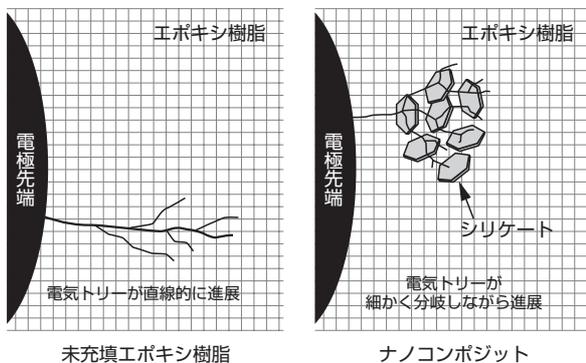
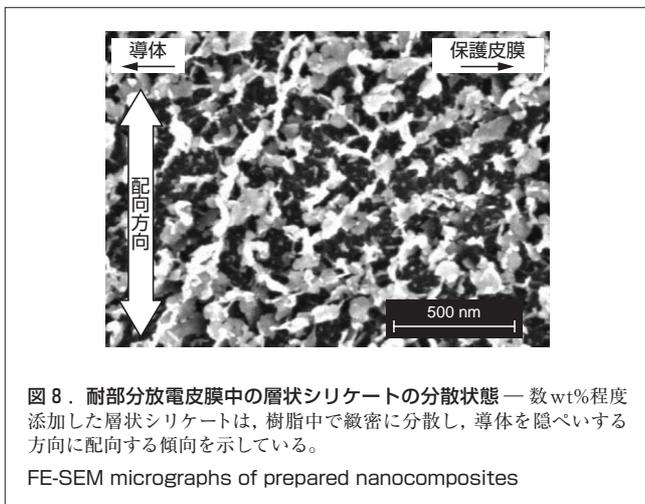
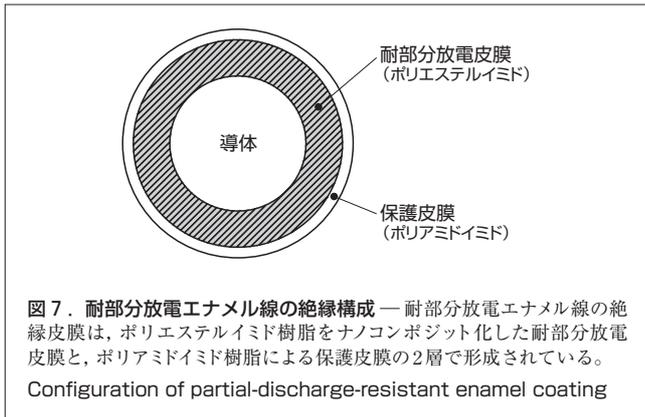


図6 ナノコンポジットにおける電気トリーの分岐 — ナノスケールで微細に分散したシリケート層により、電気トリーの進展が妨げられ、細かい分岐を繰り返すと考えられる。

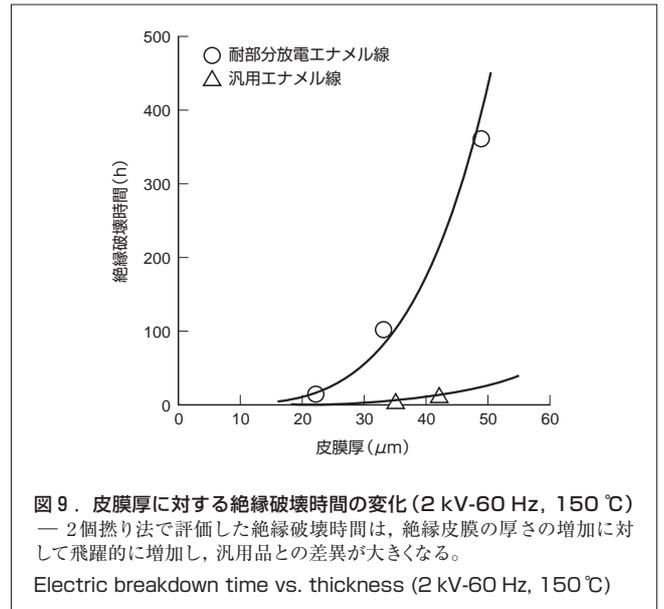
Branching of electrical treeing in nanocomposite



導体と平行な方向に整列されるためであると考えている。

3.3 耐部分放電特性

直径0.4 mm 及び0.8 mm の銅導体に、図7に示す耐放電皮膜の厚さを変えて塗布・焼付けた数種類のエナメル線を用いて耐部分放電特性を評価した。評価は2個撚(よ)り法で作製した試料を用いて行い、150℃の温度下で2kVの交流電圧(60 Hz)を印加し、絶縁破壊するまでの時間を測定した。比較のため、層状シリケートを添加していない汎用のエナメル線も試験に供した。試験結果を図9に示す。ナノコンポジット化したエナメル線は、厚さが増加するにつれ絶縁破壊寿命が飛躍的に増加し、汎用品との差異が大きくなることがわかった。これは、2.4節で述べた電気トリーの進展抑制効果と同様に、部分放電侵食による絶縁皮膜樹脂の劣化進展を層状シリケートが抑制したためと考えられる。特に、添加したナノサイズの粒子が持つ大きな比表面積と扁平な粒子形状によって、図8に示したように、層状シリケートが皮膜の内層を隠ぺいする方向に緻密に分散するため、数wt%程度の少ない添加量で大きな耐部分放電特性の向上効果を示したものと考えている。



4 あとがき

ポリマー系ナノコンポジットの電力機器への応用を目的として、熱硬化性樹脂のナノコンポジット化を検討した。その結果、エポキシ樹脂やエナメル塗料樹脂などの熱硬化性樹脂で、電気絶縁特性、機械的特性、耐熱特性などの向上を確認した。現在、耐部分放電性の高いエナメル線の製品化を進めており、巻線導体への適用により電力機器の耐放電性向上に貢献する。

文献

- (1) Kojima, Y., et al. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid, J. Polym. Sci., PartA, 31, 1993, p.1755 - 1758.
- (2) Kornmann, X., et al. Synthesis of amine-cured, epoxy-layered silicate nanocomposite, J. Appl. Polym. Sci., 86, 2002, p.2643 - 2652.
- (3) 木村 健,ほか. インバータサージの絶縁システムへの影響. 電気学会技術報告, 第739号, 1999, p.3 - 5.



尾崎 多文 OZAKI Tamon, D. Eng.

電力・社会システム社 電力・社会システム技術開発センター 化学・絶縁材料開発部主務, 工博。電力機器用絶縁材料の研究・開発に従事。電気学会, IEEE 会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center



今井 隆浩 IMAI Takahiro

電力・社会システム社 電力・社会システム技術開発センター 化学・絶縁材料開発部。高電圧機器用絶縁材料の研究・開発に従事。電気学会会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center



清水 敏夫 SHIMIZU Toshio

電力・社会システム社 電力・社会システム技術開発センター 化学・絶縁材料開発部主幹。電力機器用絶縁材料の研究・開発に従事。電気学会, 日本材料学会, 高分子学会会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center