

高分子可塑化絶縁物の電氣的性質 (I)

〔製造プロセスよりの考察〕

小木曾敏三郎*・太田善規**

(昭和41年4月30日受理)

1. 緒言

これまで、高分子材料の蒸着、吹付、塗布、含浸、焼付などの方面への用途に促した基礎的研究として、溶液操作による高分子薄膜絶縁物の電氣的性質についていくつかの報告をしてきたが、^{1)~7)}最近、高分子材料の有機半導体、導電性高分子、耐熱、耐弧性高分子材料など、電気材料としての新分野開発の傾向とともに、単に溶液法による高分子材料加工ばかりでなく、更に一般的な加工法であるロール混練加工による同様な研究が必要であり、また、溶液操作、混練加工、両者間の製造プロセスの違いによる電氣的特性の比較研究をなすことも興味のもてることである。このことは、両者の比較研究、特性解析などによつて、そこに顕著な理論性が見出せるならば、従来、電氣的面においては、経験にたよらざるをえなかつた加工工程における諸問題を含めて、今後の高分子材料の電氣的、また、エレクトロニクス分野への急速にして広汎な応用への一助ともなるうと思われるからである。

本報はこのような目的のもとに行う一連の実験、観察の第1報として、現在各事業場で使用されている各種高分子可塑化絶縁物及び試作したロール混練高分子可塑化絶縁物の抵抗-温度特性、誘電特性について検討を加えた結果である。

2. 試料の調整と測定

第一表に本実験に使用し、現在一般事業場で使用されている高分子可塑化絶縁物の組成、外観についての一部を示した。ここで、ポリエチレン(高压法、中圧法)はロール混練加工法によらない試料であるが、外観など、他の絶縁物と類似している点の多いことから加えてある。

試作絶縁物はポリ塩化ビニル(レジン 規格ゼオン103E P, ストレートP1050, 以後PVCと略記)を主体とし、可塑剤にジ-2-エチルヘキシルフタレート(以後DOPと略記)、安定剤に鉛ステアレートを用いている。

一般にロール混練加工工程は、①配合物の計量、②ブレンディング、③混練加工、仕上の三工程に大別でき、ブレンディング操作には各種ブレンダー、ミキサーなどが活用されているが、本実験では配合量の関係上、予熱器に恒温槽を、予備混合のために磁器乳鉢を使用する簡便法をとつたが、この方法で充分有効な試料を得ることが出来た。第

* 電気工学教室、教授

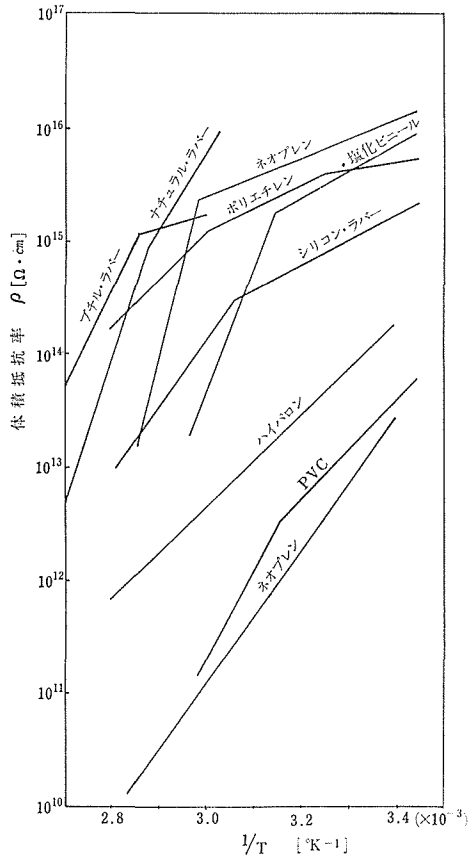
**電気工学教室、助手

第一表 一般事業場で使用されている高分子可塑化絶縁物の概要

名 称	用 途	厚 さ (mm)	組 成	外 観
P V C	一般シース用	1.172	straight polymer, n-DOP, tribase, dyphos, 他 3 種	灰白色, 不透明, 光沢
ナチュラル・ラバー	一般絶縁用	1.360	天然ゴム(スモークシート), タルク, 重質及び軽質炭酸カルシウム, 白艶華, 他 6 種	白茶色, 不透明
ブチル・ラバー	高圧ケーブル絶縁用	1.324	GR-I, ポリエチレン, ステアリン酸, 白艶華, 他 6 種	黒色, 不透明
ネオプレン	防蝕層ラッピング用	1.280	ネオプレン, クロロブレン, 他 7 種	灰白色, 不透明
ハイパロン	絶 縁 用	1.444	クロロズルフォーネーテッドポリエチレン 白艶華, 他 5 種	灰白色, 不透明
シリコン・ラバー	絶 縁 用	1.736	高圧・低圧珪素ゴム	灰白色, 不透明, 光沢
ポリエチレン	絶 縁 用	1.354	高圧法	白色, 半透明, 光沢
ポリエチレン	絶 縁 用	1.084	中圧法	白色, 半透明, 光沢

第二表 調整試料及び混練条件

配合剤及び配合比 (重量比)	PVC (ゼオン103EP, ストレートP1050)		100
	DOP (ジ-2-エチルヘキシルフタレート)		40, 50, 60各種
	安定剤 (鉛ステアレート)		1
ブレンディング条件	予 熱 温 度	80°C	
	予 熱 時 間	60分	
混練条件	ロールサイズ	200×325mm	
	ロール回転比	1 : 1.3	
	1バッチの練り量	52~64g	
	混練温度	140, 160°C (±5°C)	
	混練時間	30, 45, 60, 75分	
	ロール間隙	初期	1~2mm
後期		> 3mm	
終期		< 0.5mm	
仕上り試料の厚さ			0.3~0.5mm



第1図 一般高分子可塑化絶縁材料の
体積抵抗率-温度特性

のもあることが観察できる。この原因に各種配合剤並びに不純物などに関連しての二次転移点、あるいは吸湿による収着水などの影響が主体をなすものと考えられ、これまでに一・二の検討がなされているが、この点は高分子材料の電導機構の解明とも関連し、なお不明確な点多く、各種材料によりこの屈曲点の温度、湿度及び配合剤依存性の動行を検討している段階である。

次に誘電率-周波数特性を第2図に示す。これについては、全測定試料を、(a)測定周波数範囲において誘電率がほぼ一定、(b)多少の低下がみられる、(c)大きく変化する、の三種に区分することができる。シリコンラバー、ポリエチレンなどは(a)であり、ナチュラルラバー、プチルラバーは(b)の区分に入れることができ、PVC(シース用)、ハイパロン、ネオプレンは(c)である。特にネオプレンは著しい変化をみせているが、これは配合剤の影響が大きいものと思われる。また、ポリエチレン(中圧法)においては、他の試料

二表に混練操作条件及び調整試料についての詳細を示す。

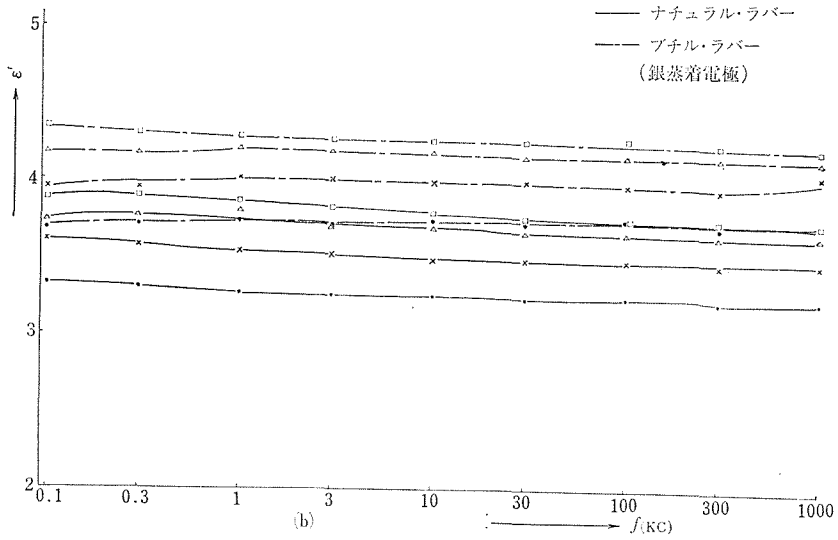
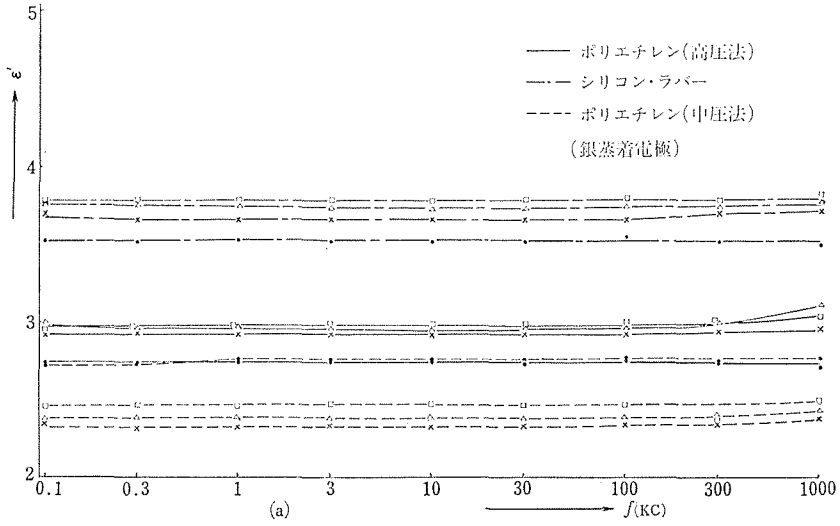
以上の操作によつて得られた各試料に金属蒸着電極をほどこし、検流計を用いた直偏法回路及び変成器ブリッジ回路を使用した広帯域誘電体損測定装置によつて特性を測定した。測定にあつては特に測定試料雰囲気湿度が問題となるが、本実験では乾燥剤、デシケータを用いて試料部分を調節することにより測定中試料雰囲気湿度は一定とみなし、またPVCの場合は疎水性高分子材料であることから湿度の特性への影響は少ないものとみなし深く追求していないが、これに關しては、⁸⁾⁹⁾ 湿度的影響の面で既報により種々検討してある結果によるものである。

3. 測定結果及び考察

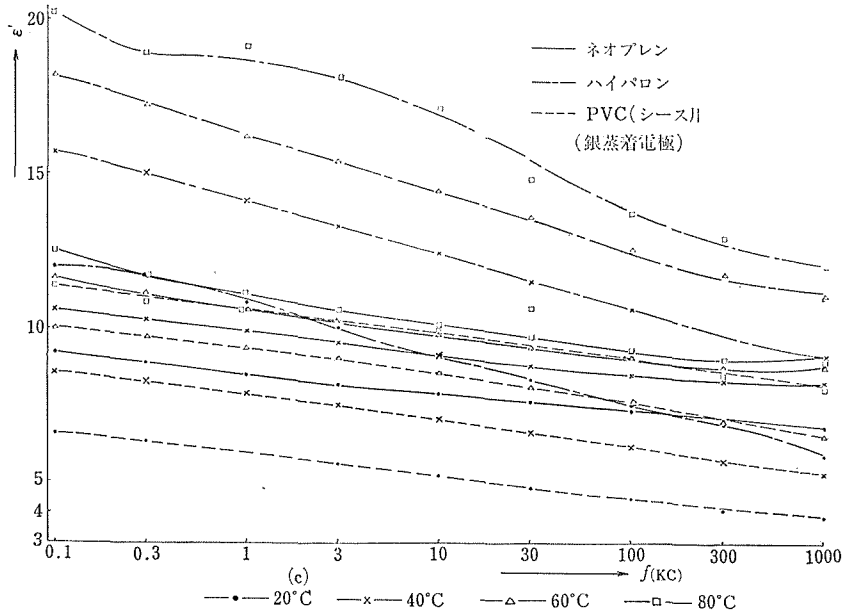
3.1 一般高分子可塑化絶縁物試料について

一般高分子可塑化絶縁材料の体積抵抗率の温度依存性についての結果を第1図に示す。ネオプレン、ハイパロンなど一・二の例をのぞき、40~80°Cの範囲でその導電性が大きく変化する試料が多く、中にポリエチレンなど二屈曲性をもつも

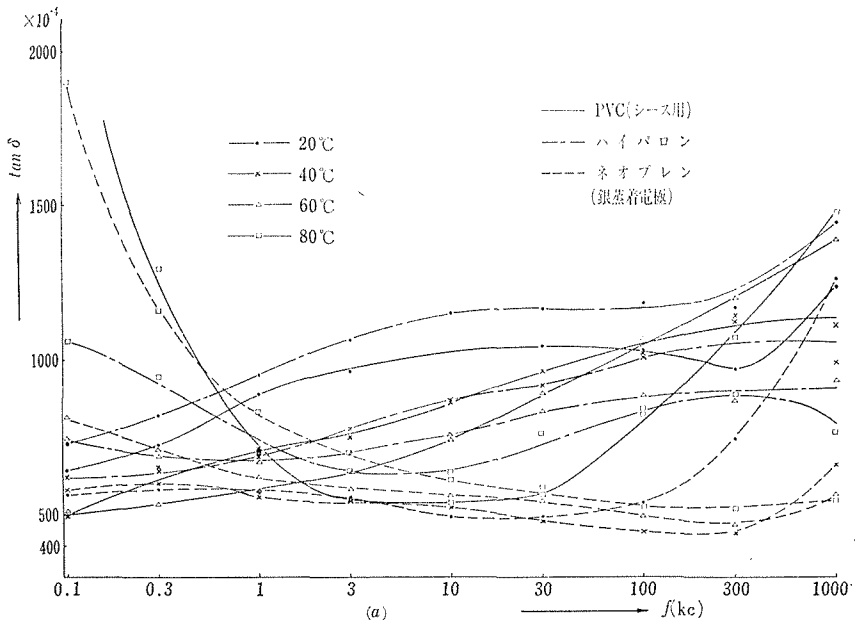
(a)



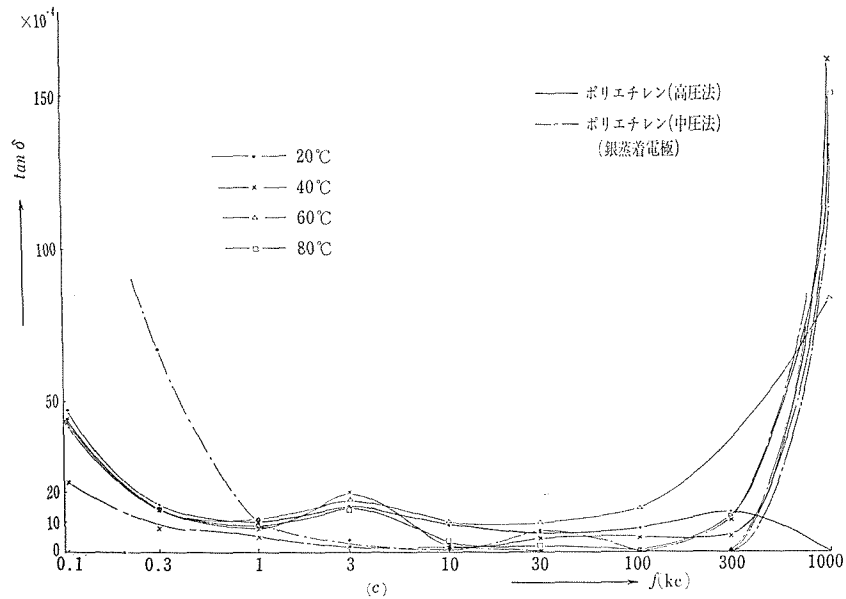
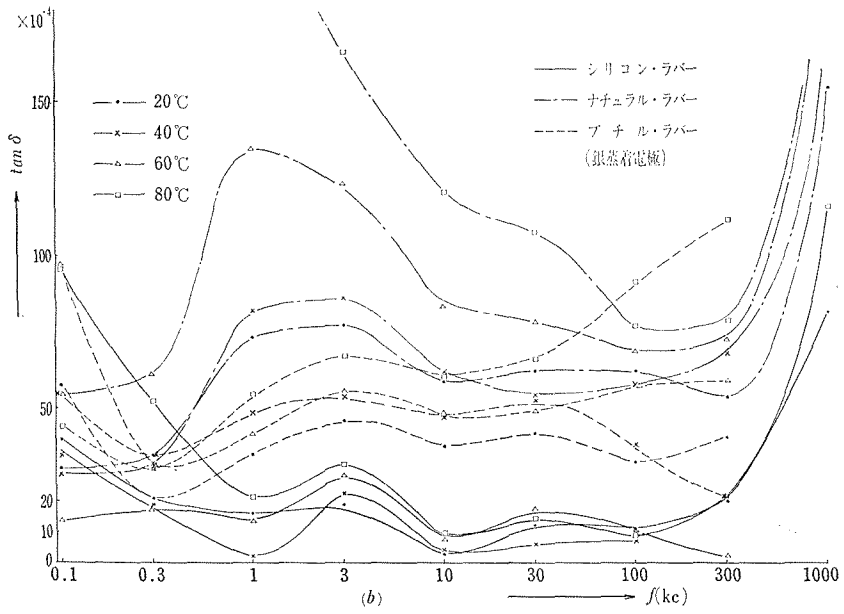
第2図 一般高分子可塑性絶縁物の誘電率—周波数特性



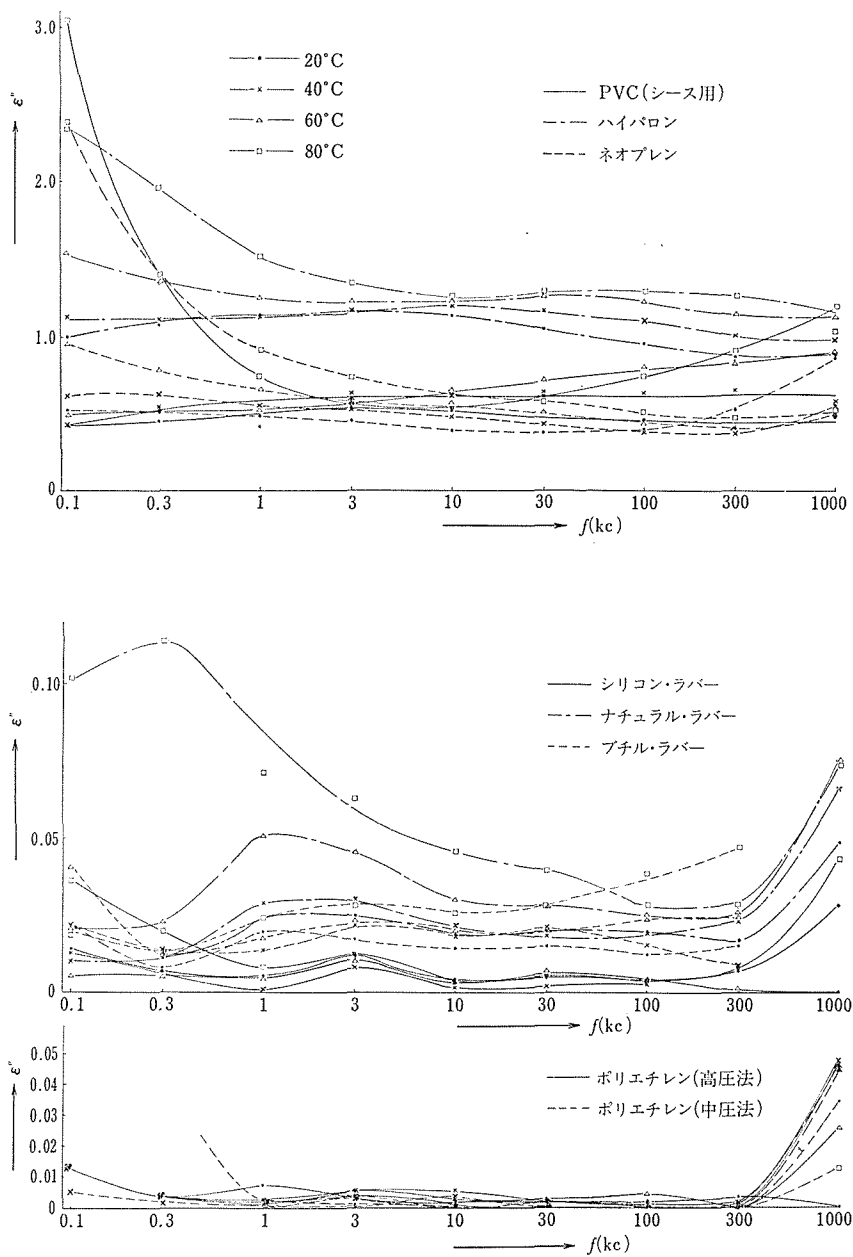
第2図 一般高分子可塑化絶縁物の誘電率一周波数特性



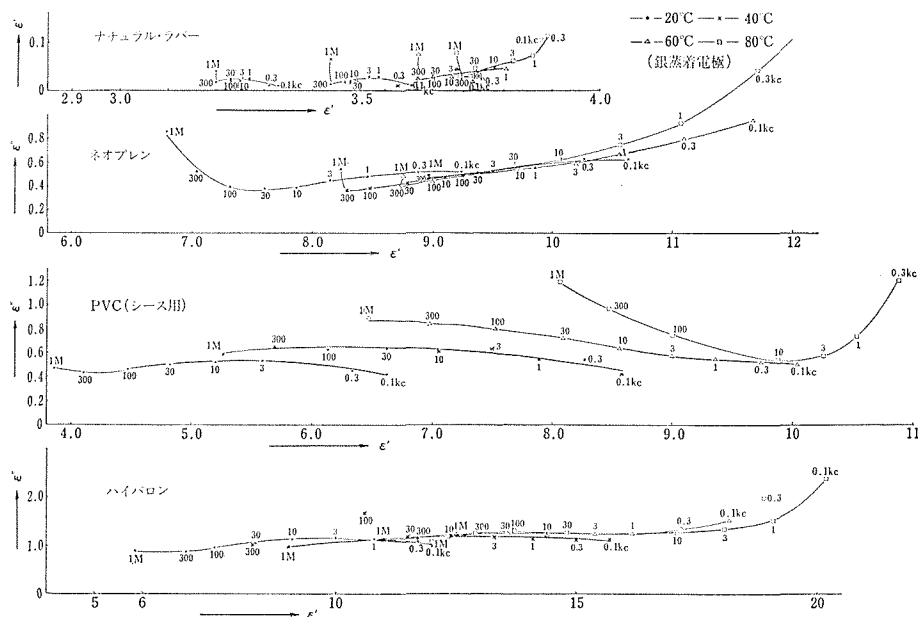
第3図 一般高分子可塑化絶縁物の誘電正接一周波数特性



第3図 一般高分子可塑性絶縁物の誘電正接一周波数は特性



第4図 一般高分子可塑化絶縁物の誘電損率一周波数特性



第5図 一般高分子可塑化絶縁物の誘電特性の例

で測定温度が上昇するに従って誘電率が全体的に大となつてゐるのに反し、温度上昇にともない誘電率小となる傾向がみられるが、蒸着電極金属を錫にした場合この傾向がまったく逆となるなど、金属蒸着量、付着状況などの点からの検討の余地多く、吟味中である。

第3図、第4図にそれぞれ同試料の誘電正接一周波数特性、誘電損率一周波数特性を第5図に誘電率—誘電損率特性の一・二を例示した。

3.2 試作試料について

前項においては一般高分子可塑化絶縁物についての総括的な検討を行つたが、本項ではそのうちPVC一種について、その配合条件、製造プロセスよりの検討を行つた。

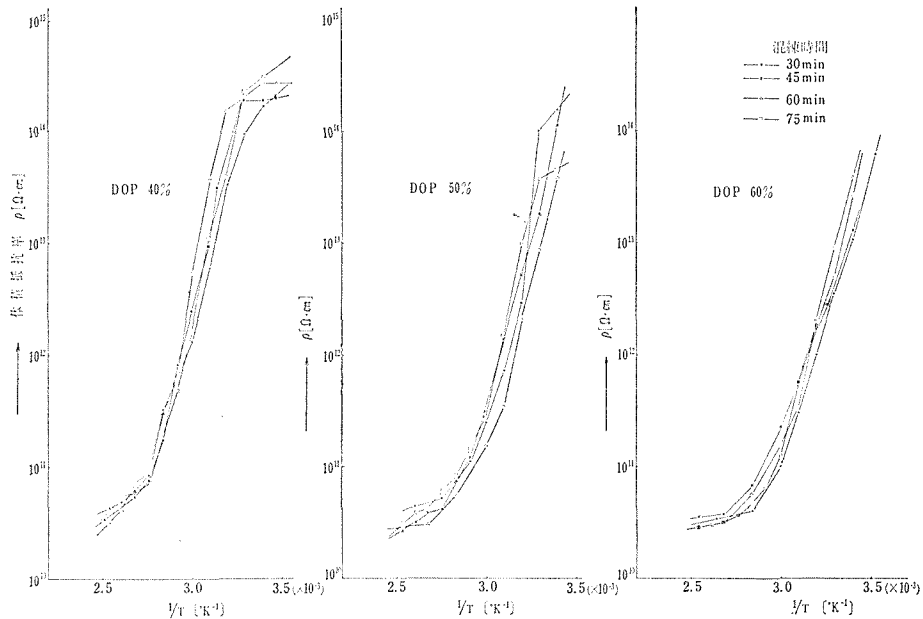
3.2.1 混練時間及び混練温度の影響

通常PVCは素練りにより重合度の低下を起すとされている。この現象は当然、原料レジン¹¹⁾の重合度の大小に関係するが、高分子の主鎖が機械的な剪断力により切断されるのが主因として知られている。またその際、主鎖の切断以外に同時現象として、分岐、架橋も起り、時にはゲル化まで進捗することもある¹¹⁾¹²⁾。ここで分岐は現在使用されている多くの高分子材料に一般的に存在するものであるが、その物性論的な解析もデータも不足の感があり不明確な点が多く残されている現象である。分岐に較べ、架橋現象は、その物性への影響が大きく、架橋の増加に従い耐熱性、耐油性、耐水性、耐衝撃性、耐摩

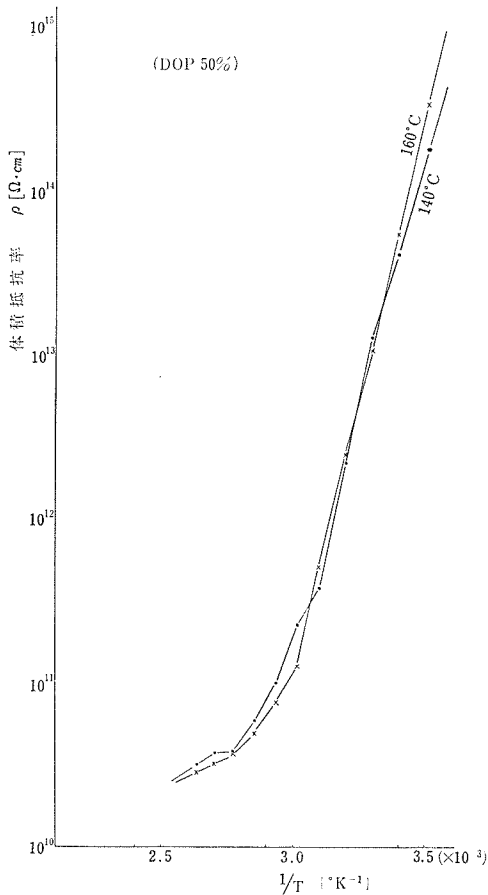
耗性を増加し、弾性を減少する。また架橋はその程度によりその性能を大幅に変化せしめ、典型的なゴム状弾性を示すが、更に増加するとゴム状弾性は失われ、次いで熱軟化性、可塑性、膨潤溶解性が低下し、組織は緻密となり、密度を増し、耐衝撃性、耐摩耗性などの機械的抵抗性を表わすごとく影響を及ぼす。PVCを素練りしていくと重合度が上昇する例があるが、¹³⁾これはこの架橋又は分岐反応によるものである。

高分子の主鎖はC—C結合により構成されている。この結合エネルギーは約 80 kcal/moleであるからそれを切断するためには相当大きな剪断力を分子の鎖の一点に集中させねばならない。もし、分子の長さが比較的短かければ、分子間の凝集力はC—C結合の力よりもはるかに小さいから分子はすべり、C—C結合は切れない。即ち、C—C結合を切断するためには、分子はある程度以上の大きさを必要とするのである。重合度の小さい材料を素練りしても重合度に何らの変化も見られないのはこのためである。

本実験で使用したPVCは重合度 \bar{P} (ストレート) 1050の値であり、素練り時間30~75分(DOP, 40, 50, 60%)の範囲では体積抵抗率の顕著なる変化が表われていないことは第6図から明らかである。また第7図に素練り時間と同様、外的影響の一つと考えられる混練温度についての測定結果を示したが、この結果から140~160°C程度の混練温度のちがいによる体積抵抗率への著しい影響はないことが解る。換言すれば、150°



第6図 試作混練可塑性PVC絶縁物の体積抵抗率—温度特性



第7図 混練温度のちがいによる試作混練可塑性
PVC絶縁物の体積抵抗率—温度特性

あり、また40, 50%の場合は、30~40°Cの領域において屈曲点の存在が明白であり、60%以上に至つて屈曲点がなくなつている。ロール混練ではDOP含有量0~30%の試料が粉末配合物がまともらず作製条件を見出すのに困難を要したので、溶液法試料によらざるを得ず、第11図はアセトン—二硫化炭素混合系溶液によつて調整した試料³⁷⁾についての測定結果であるが、やはりDOP20%以内では屈曲点が存在し、30%に至つてなくなつていることなど前試料に類似した現象が見られ、更に、溶液法の試料に比し、混練法の試料の方がその体積抵抗率が增大していることを知る。以上、前項の結果では、本実験の場合においての各条件のもとでは混練試料相互間には、その分岐、架橋反

C程度の素練りの場合、混練温度の高低は、単にPVCのゲル化までの時間の長短を決定するのみに作用すると思われる。

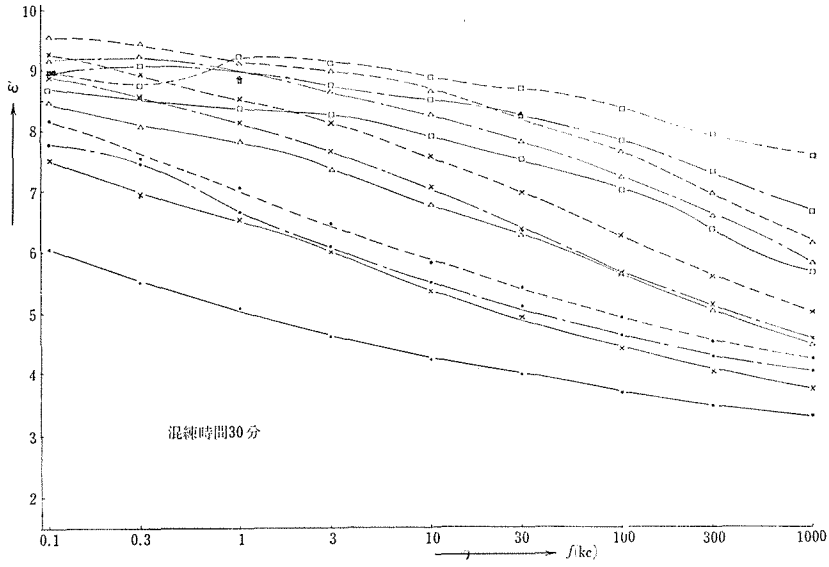
ここで問題となる点は、先にあげた分岐、架橋などの反応の結果が、電氣的性質に実際上どのように影響を及ぼすかである。本実験においても実際には相当量のこれら諸反応が、材料内では十分に起つていながらもなお電氣的には影響として表われていないということも予想できるわけである。また、素練りの時間及び混練温度は一義的にPVCの重合度或は体積抵抗率に影響するものではなく両者が相互に複雑に影響しあうものとも考えられ、本実験結果にて解析するのは不十分と思われる。

第8図、第9図、第10図に同様の試料の誘電率、誘電正接、誘電損率—周波数特性を示した。

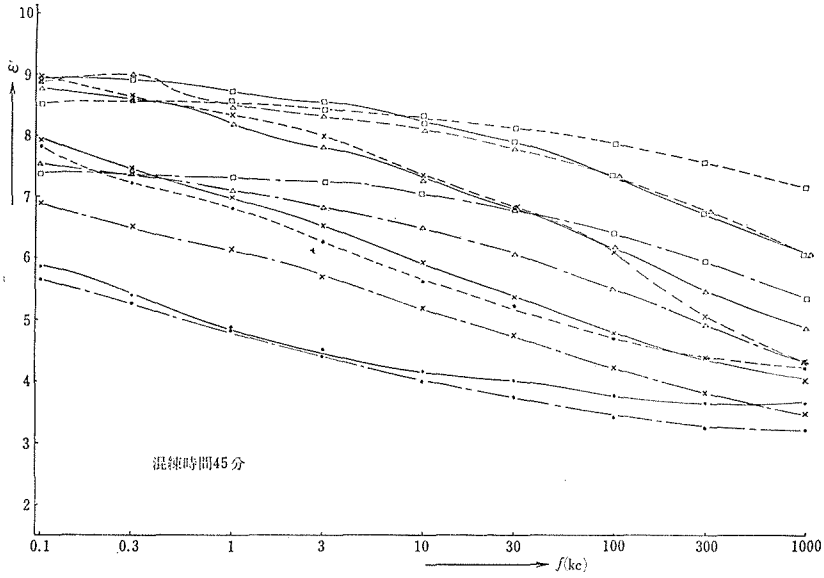
3.2.2 DOP配合量及び製造プロセスの違いの影響

先にあげた第6図体積抵抗率—温度特性の各図より、DOP配合量の増加とともにその体積抵抗率は全体的に減少の傾向に

(a)

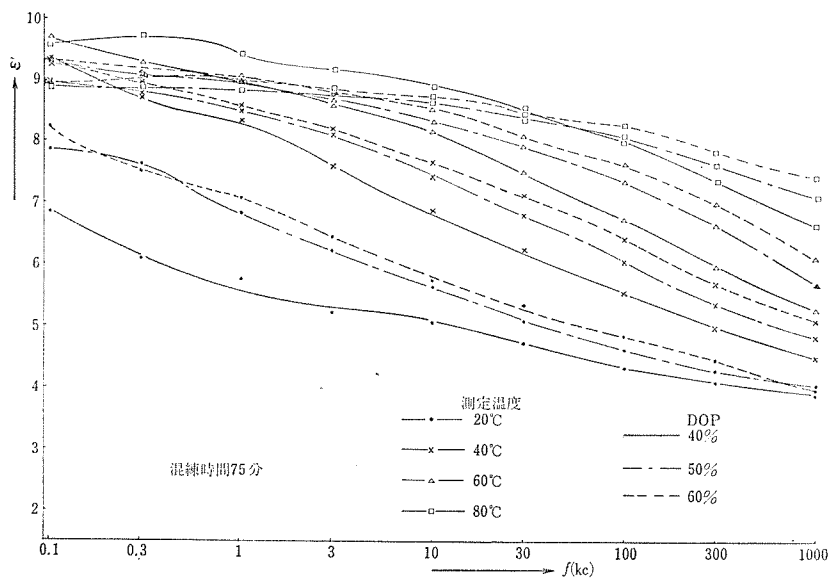


(b)

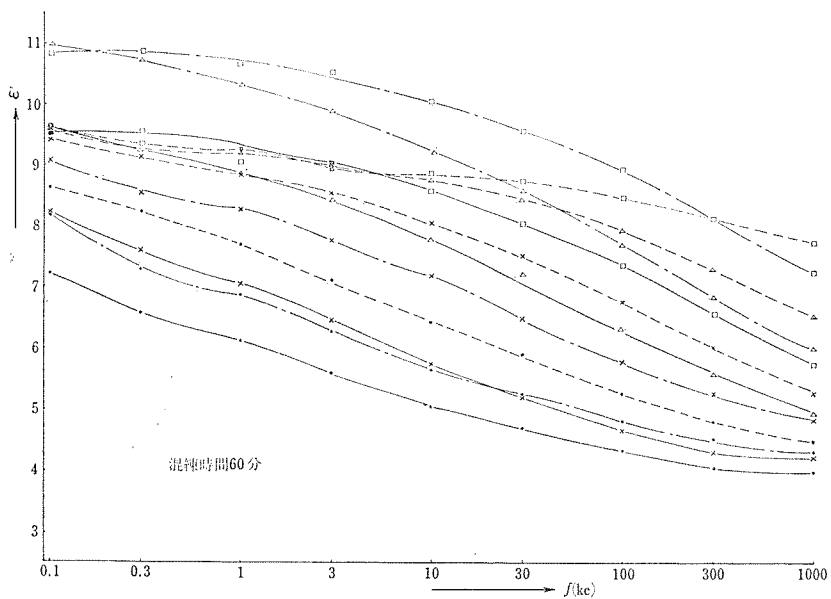


第8図 試作混練可塑化PVC絶縁物の誘電率一周波数特性

(c)

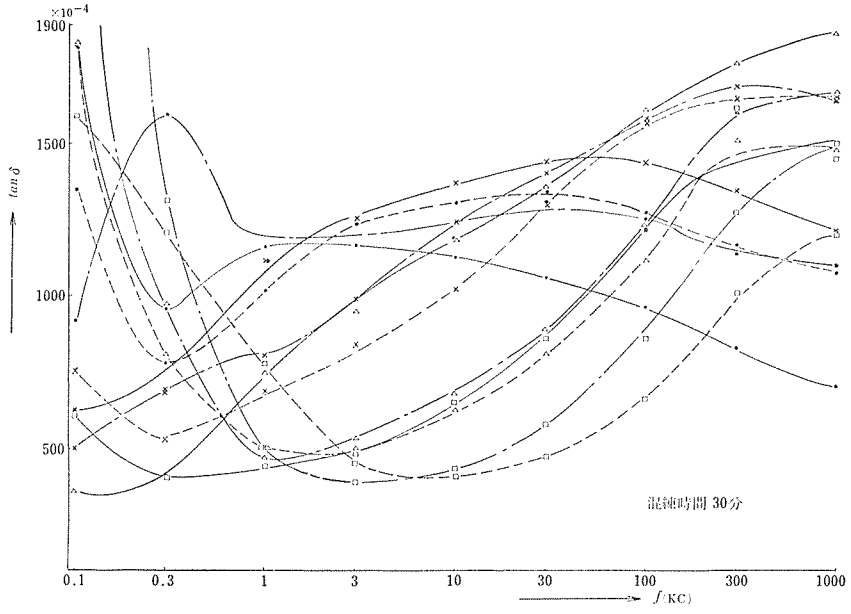


(d)

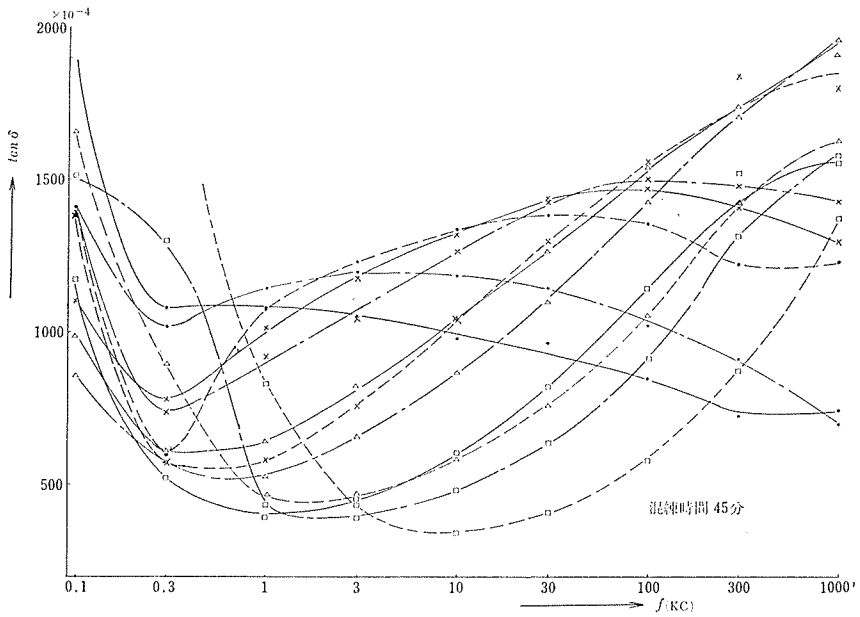


第8図 試作混練可塑化PVC絶縁物の誘電率一周波数特性

(a)

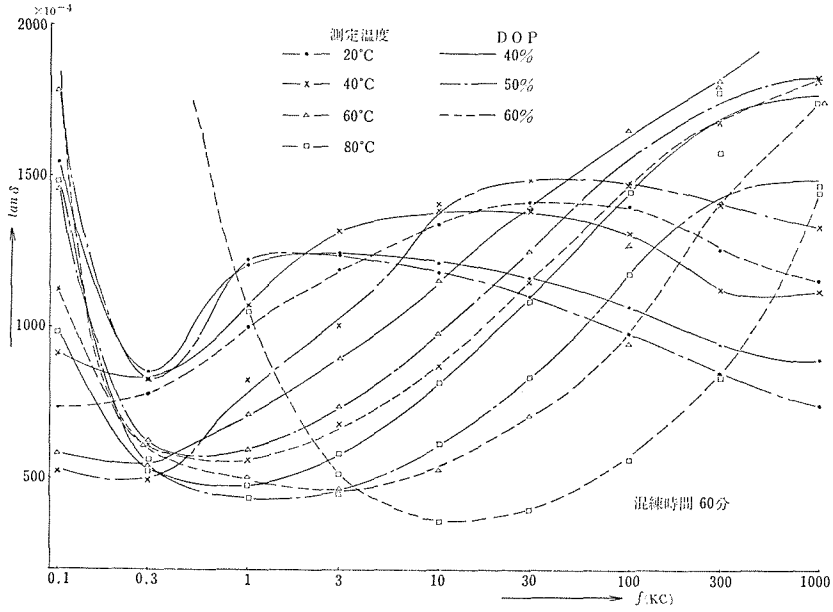


(b)

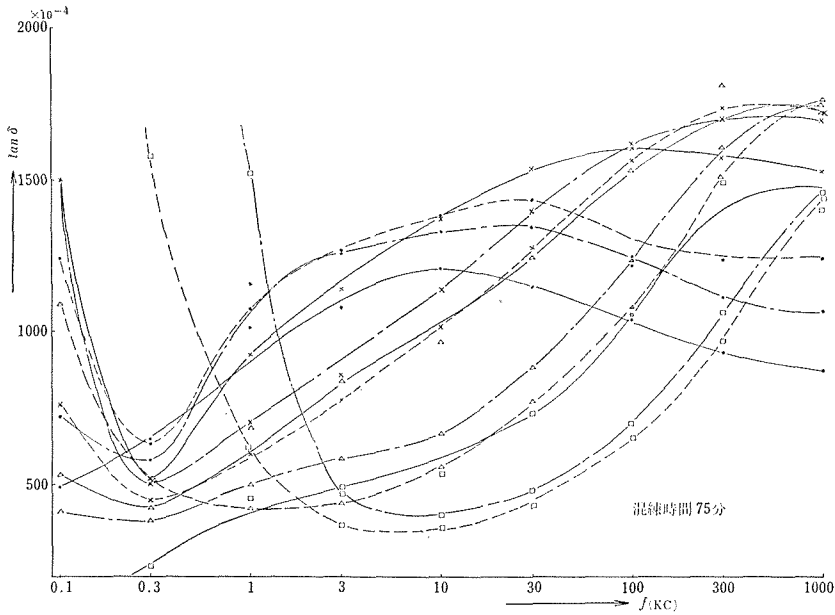


第9図 試作混練可塑化PVC絶縁物の誘電正接一周波数特性

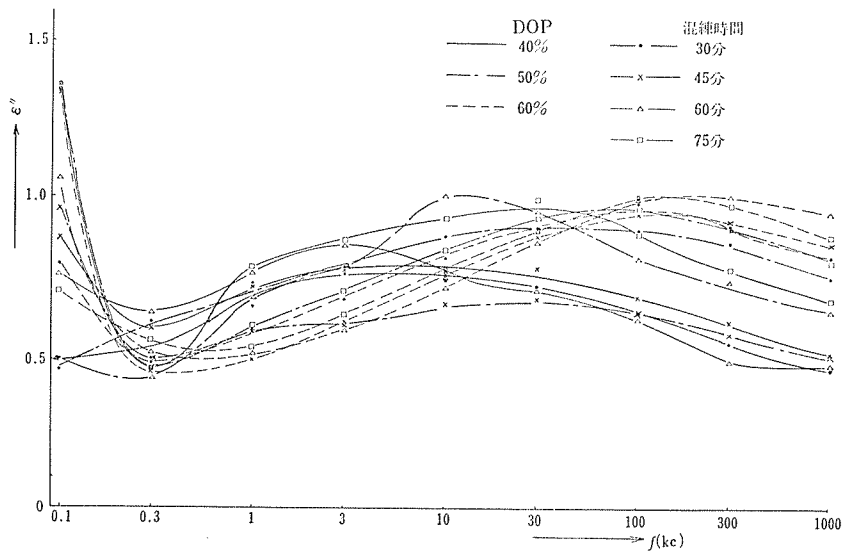
(c)



(d)



第9図 試作混練可塑化PVC絶縁物の誘電正接一周数特性

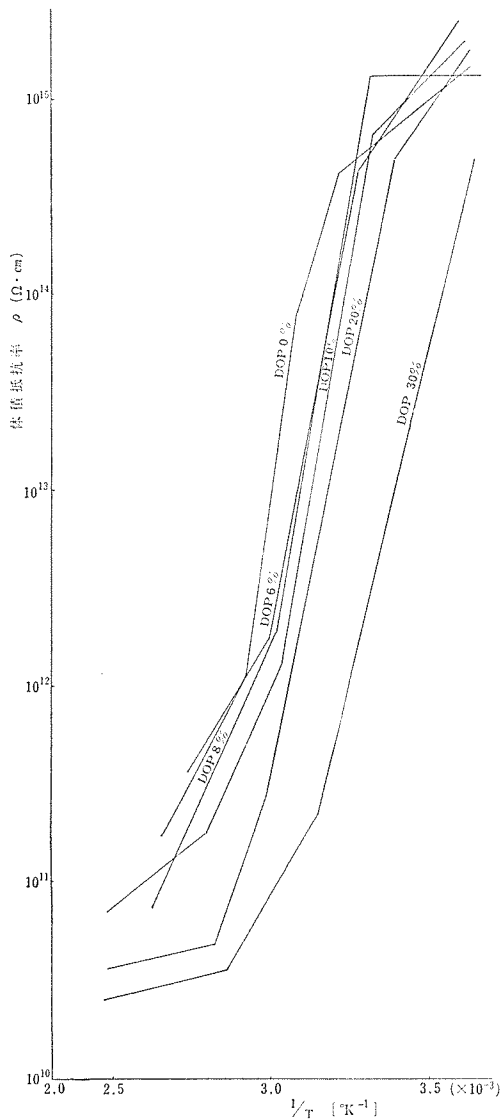


第10図 試作混練可塑性PVC絶縁物の誘電損率—周波数特性の例

応の変化が充分予想されるにもかかわらず体積抵抗率への影響としては現われていなかったのに反して、ここではその趣を全く異にしているわけである。また、別の観点から第6図、第11図を比較検討すると、混練試料60%のものと、溶液試料30%のものが、全測定温度領域に渡つてほぼ同じ値を示しており、混練試料40%、50%は溶液試料の10%、20%よりもDOPを多く含んでいながら混練試料60%より高い値を示しつつ、溶液試料10%、20%に匹敵する特性を示し、更に、溶液試料0~20%にある屈曲点が30%に至つて消失しているにかかわらず、混練試料でDOP含有量が40~50%と多くなっている場合に再び現われていることが解る。これらの結果によつて、混練加工により高分子内に導電性要素を拘束する要因が生ずる。との予想が充分につくわけである、これが分子の分岐、架橋などの反応によるものか否かは本実験結果のみからでは明白ではないが、とにかく拘束要素が生じ、それは溶液操作によつて生ずる同様の要素とほとんど類似した効果を高分子材料に与えるものであろう。

以上のほか混練加工の過程において加えられる安定剤もまた上記要因として検討の必要性大であるが、溶液操作で溶媒に適当に溶解する安定剤を見出すにいたらず両者を対比して検討できなかつた。ただ二・三の例により安定剤は抵抗値を増加させる作用よりもむしろ、離型剤或は特性自体の安定化としての効果の方がより大きいものと思われる。また屈曲点についても、高分子物質の二次転移点などと関連づけての検討も興味あることであるが、現在はデータ集めの段階として今後の課題としここでの追求はさける。

第12図、第13図、第14図に試作試料の誘電損率—誘電率特性を示す。図より試作試料



第11図 溶液法可塑化PVC絶縁物の体積抵抗率—温度特性 (溶剤, アセトン—二硫化炭素混合系)

域ではほとんど影響のないことを知ったが、更に広領域における観察が必要であり、原料レジン重合度の異なるものによる検討も必要である。

(2) 現在の段階では体積抵抗率への影響は大きくは表われていないが、配合条件、製造プロセスの違いの誘電特性への影響、機構的成因との関係などは検討する必要がある。

(3) 測定電極についても、同条件における比較検討 (相対的検討) のための測定を要

は、ほぼ Cole—cole 則に従っていることを知る。

4 結 言

本報では一般事業場で使用されている高分子可塑化絶縁物と試作可塑化絶縁物について電気的一検討を加えたが、一応の結論を要約すると、

(1) 一般事業場で使用されている可塑化絶縁物は誘電率一周波数特性から三種ほどに大別できる。

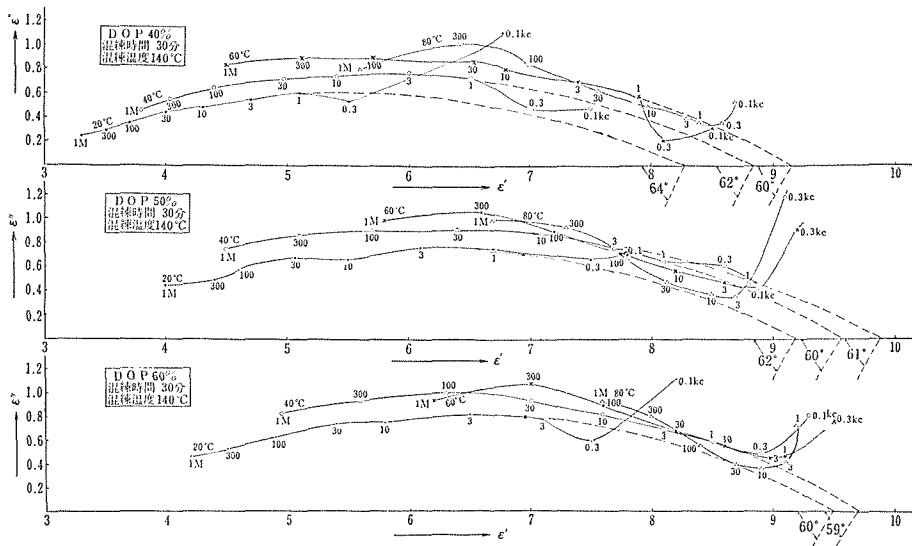
(2) 混練試料の場合、可塑剤 (DOP) 量 40~60%、混練温度 140~150°C、混練時間 30~75 分の範囲においては、混練温度時間の差による体積抵抗率への影響はほとんどみられない。

(3) 混練試料で可塑剤 (DOP) 量 40~60% においては溶液試料と比較した場合、著しい体積抵抗率の増加がみられる。

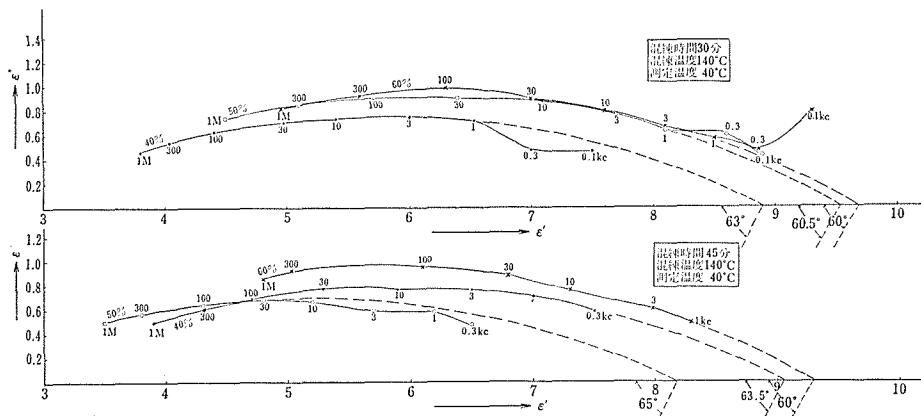
(4) 混練試料で可塑剤 (DOP) 量 40、50% の場合と、溶液試料で可塑剤 (DOP) 量 10、20% の場合とでは、その電導機構において多分に類似性が見出せる。

また、今後の問題点、課題を列挙するならば、

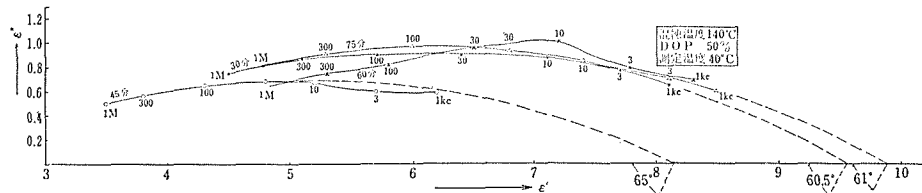
(1) 混練温度、時間の狭い領域



第12図 試作混練可塑性PVC絶縁物の誘電特性 (其のI)



第13図 試作混練可塑性PVC絶縁物の誘電特性 (其のII)



第14図 試作混練可塑性PVC絶縁物の誘電特性 (其のIII)

する面も考えられ、ある程度正確な考察を得ることが可能であるが、異種試料、異種金属蒸着などの相互的な比較検討を行う場合、電極材料自体及び電極と試料との境界面における接着性や、付着状況などの分野での検討事項もある。

以上、未解決部分も多々あるが、一応の観察結果と所感を列挙し今後の礎石とする。

最後に、実験に際し、データ蒐集、処理等に協力いただいた卒研究生 清水英和君（現在ピクターKK勤務）、松沢宏明君（現在中部電力KK勤務）、若月信彦君（現在中京電機KK勤務）に深謝の意を表します。

文 献

- 1) 小木曾：電気学会雑誌 80巻 859号 P.495 (昭35)
- 2) 小木曾：電気学会雑誌 82巻 885号 P.945 (昭37)
- 3) 小木曾：信州大学工学部紀要 第7号 P.129 (昭32)
- 4) 小木曾：同 上 第8号 P.35 (昭34)
- 5) 小木曾：同 上 第9号 P.35 (昭35)
- 6) 小木曾：同 上 第10号 P.155 (昭35)
- 7) 小木曾：同 上 第15号 P.71 (昭38)
- 8) 小木曾，小松：昭和35年電気四学会連合大会 533
- 9) 小木曾：昭和39年電気四学会連合大会 539
- 10) 例えば 小木曾：昭和35年11月電気四学会東海支部連合会 27
- 11) 古沢，小出，後藤：高分子化学 10, 263, 459 (1953)
- 12) 大津，石本，井本：工化 59, 938 (1956)
- 13) 大岩：ポリ塩化ビニル討論会講演要旨集 P.1 (昭37)

Summary

Electrical Properties of The Plasticized High Polymer Insulators. (I)

Toshisaburo OGISO Yoshinori OHTA

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

As the difference of a manufacturing process in regard to electrical conduction was supposed to be an important problem, electrical properties of a plasticizing high polymer insulator was measured. At the outset, plasticized high polymer insulators generally were studied in order to find out the fundamental characteristics.

The most significant result of these experiments are able to be classified into three groups on the dielectric constant. That is, one of these characteristics is constant in frequency range from 100c/s to 1000kc/s, one of them fluctuates considerably and the other has a medial variation.

Next, plasticized high polymer insulator has been produced to find out the influence of the kneading condition in regard to the electrical characteristics. The polyvinyl chloride resin (PVC) and di-2-ethylhexyl phthalate (DOP) were used as specimen. In such a way, the experimental results obtained are as follows:

(1) Specific resistance was not influenced by the kneading condition in range of plasticizer (DOP) from 40% to 60%, kneading time from 30 to 75 minutes and kneading temperature from 140 to 150°C.

(2) Specific resistance of specimen which was manufactured by kneading process increased considerably more than that of specimens which were produced by solvent process.

(3) When PVC obtained by mixing about 10% or 20% plasticizer was compared with plasticized PVC containing about 40% or 50% plasticizer, it was made clear that the former almost resembles the latter in regard to the electrical conducting mechanism.