

# 高分子系絶縁皮膜への低分子吸着と その電氣的性質 (I)

〔吸湿平衡と体積抵抗率の関係〕

小木曾敏三郎\*・太田善規\*\*

(昭和41年4月30日受理)

## 1. 緒 言

電気計測器、電子応用機器など精密測定に使用される装置類はいずれの製品を見ても、最近は高度に技術化され、材料個々の性質を考慮した、適性使用による洗練された使用法がとられている。その中で、絶縁関係はプラスチックで代表される高分子系化合物の使用が多く、多種多様な使用面とあいまち、使用分野においても、使用量においてもその比重はきわめて大である。しかし製品の高性能化は使用条件に制限を附される結果をまねき、経年変化や材質の劣化などを参酌すると、使用の際の周囲条件への応答性や、取り扱いに対する軽便さなど、それぞれの対策を必要としている。これらの中でも温度と湿度はさけられぬ因子であるが、それ以外にも使用中に発生する溶媒類、発熱や放電により分解発生する低分子化合物の異常拡散現象、温度履歴による使用材料の性能変化の電氣的性質に及ぼす影響など多くの事項がある。

一般的にみて湿度関係は低分子異常拡散の中に包含されるが、定温での使用状態においても、材料に内蔵される湿度履歴は、周囲の状況に応じ吸着、脱着の繰返しであり、その過程には時間因子を加味した hysteresis とともに、イオンによる伝導変化や、不純物の可溶化による劣化の促進など、他の成因ともなりかねない。特に製品の小形化に対応して形状を皮膜状にした使用形態では、体積要素に比して表面の面積要素が激増することになり、これらの要因を伴った現象的過程は一層重視する必要がある。

本稿はまず、高分子絶縁皮膜の湿度特性による電氣的性能変化を体積抵抗率を透して調べたものにつき報告するが、同じ低分子吸着でも吸湿は他の有機溶媒と異なり、脱溶媒作用、イオンの荷動の促進、可塑剤効果の疎害、不純物や可溶性分子の溶解、触媒作用の加味などとして働き、一般的には特性の低下や劣化として起り易い。本実験に使用した疎水性能を有する高分子では、可塑剤の添加量によつてこの点が顕著に現われている。

## 2. 異常拡散理論と問題点

通常、低分子溶媒の吸脱着は界面現象として扱われ、濃度変化が相内部まで滲透するかどうかによつて、吸収もしくは吸着、さらに残留量によつては収着などの名称で呼ば

\* 電気工学教室、教授

\*\*電気工学教室、助手

れている。拡散や透過現象は吸湿平衡理論として単分子層説<sup>1)</sup>、これらを含しBET理論<sup>2)</sup>として完成された多分子層説<sup>3)</sup>などにより扱うか、吸湿も溶解現象として高分子溶液論的に求める方法<sup>4)~7)</sup>などがある。電気的にはこのような現象により、電解質分の解離によるイオン数の増加や、吸着溶媒による表面の荷電的性質変化などと対応させ得るが、通常は吸湿の場合、平衡論による吸湿率<sup>8)9)</sup>、速度論による透湿率<sup>10)11)</sup>などにより関係つけるのが多い。透湿率による湿気拡散係数は有機蒸気の拡散係数としてふえんされ、一般性を有する。しかし基盤が高分子では存在状態の成因履歴に関係があり、濃度依存の点で問題がでてくる。すなわちこれの評価は拡散係数による(1)式が、物質保存則との組合せにより Fick の拡散方程式<sup>12)</sup>として(3)式で得られることから出発する。

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

$$D = \frac{\lambda}{h\rho_0} \quad (2)$$

$J$  : 着目する点において  $x$  軸に直角な単位面積を単位時間にすぎる溶質の量

$x$  : 拡散方向にとつた空間座標

$D$  : 拡散係数

$\frac{dc}{dx}$  :  $x$  点における濃度勾配

$\lambda$  : 溶媒伝導率

$h$  : 固有吸着容量

$\rho_0$  : 単位体積当りの基準乾燥重量

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left[ D(c) \frac{dc}{dx} \right] \quad (3)$$

(3) 式の濃度依存から、つぎの点を問題とすることができる。

i) 高分子固体中の低分子の拡散係数は異常に大きい濃度依存を示すため、吸着機構に時間因子などの考慮が必要である。

ii) 積分吸脱着、微分吸脱着などの測定による収着曲線結果から、 $D$  を  $c$  の関数として定める方法が確立されている<sup>13)~16)</sup>ことから、これの利用が考えられる。

iii) 皮膜形成過程の溶媒脱着速度が構造設定に関連を有する。<sup>17)18)</sup>

上記の点に関連して、拡散分子の吸脱着を試料の膜厚を考慮した時間依存によりまとめた例が多く、<sup>19)~21)</sup> これらのことから、つぎのような事項も明らかになっている。

i) 拡散係数の濃度依存は拡散分子のモル分子容が大きくなると指数関数的に減少する。

ii) 高分子と拡散分子の相互作用が大なるほど、濃度稀薄時の拡散係数は小となる。

iii) 上記にも関係するが、試料内の蒸気濃度 (初圧力) 大なるほど時間依存の立上り傾斜は小である。

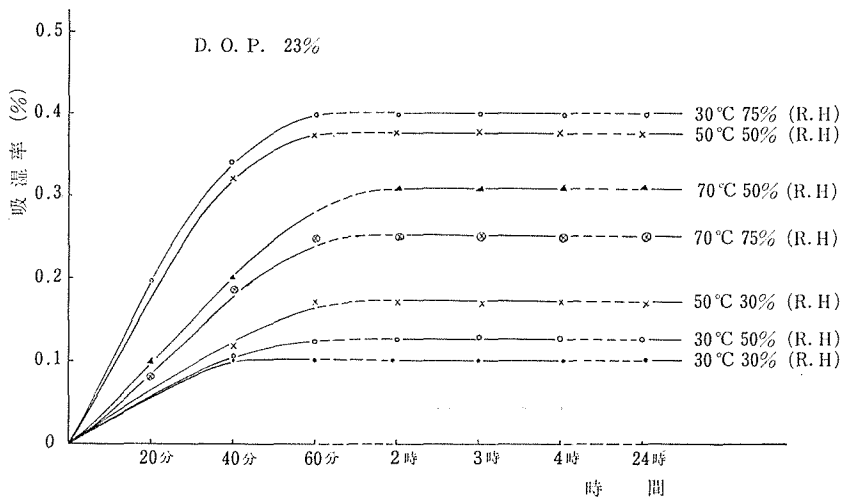
iv) 高分子がゴム状態すなわち soft polymer では、Fick 型に従って低分子の吸脱着が行なわれる。

v) 同じく hard polymer においては二次転移点以下は非Fick型で、適当な条件によつては両者の変換も可能となる。

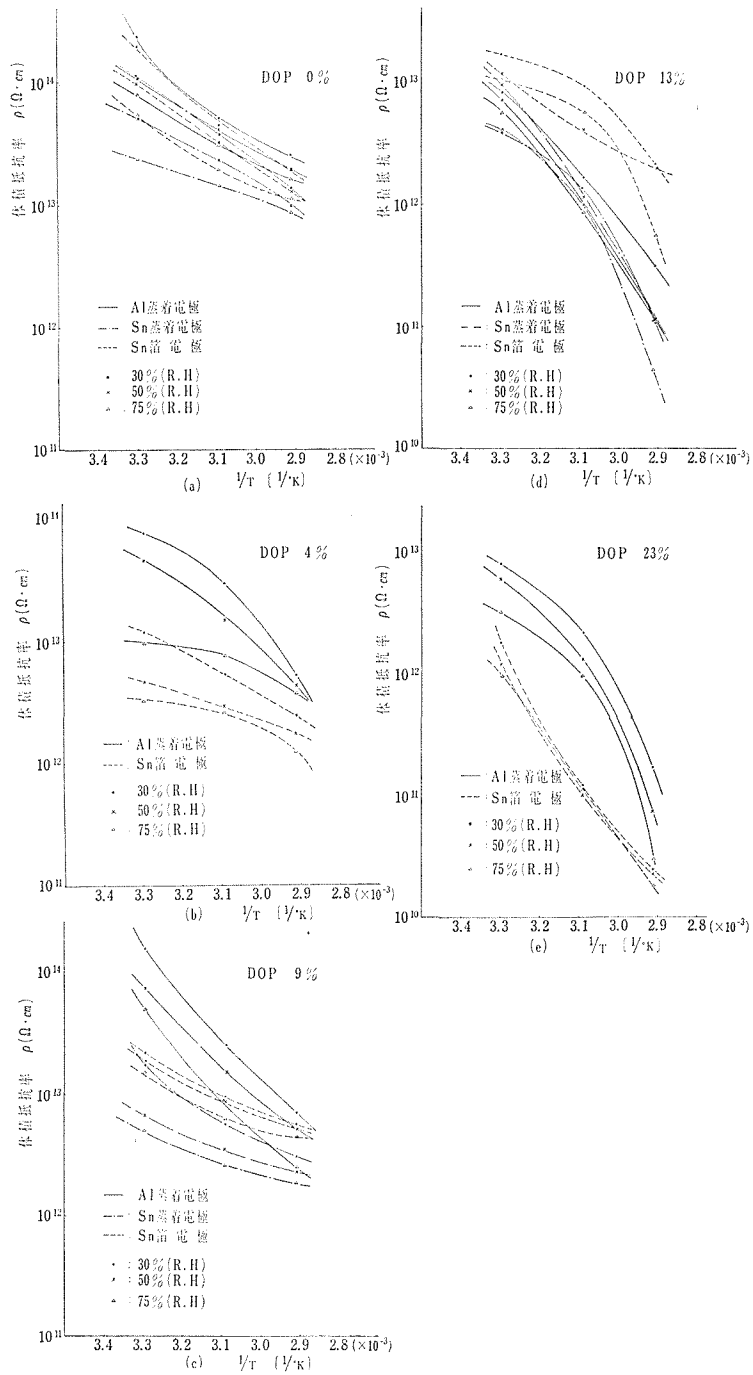
高分子の性質と拡散低分子の形状や大きさの間にも密接な関係があり、<sup>22)~24)</sup>疎水性高分子の場合、この点の影響が大きい<sup>25)</sup>が、化学的性質には依存せず、拡散分子が球状を示すものは活量係数による比較として、他の溶剤に比しきわめて小さい。また親水性高分子では膜厚の影響が大きく二段吸着<sup>26)</sup>を示す現象なども知られ、第二段階では拡散蒸気の性質よりも高分子自身の性質に関与してくることが明らかになっている。これ以外に拡散係数の温度依存性より、拡散の活性化エネルギーや転移点の温度推定なども調べられている<sup>20)</sup>。また皮膜形状の高分子で、高分子の種類を代えての吸湿による諸性質を調べた報告<sup>27)28)</sup>もみられるが、本報では高温吸湿を主体にした平衡吸湿での電気的性質に重点をおき調べた結果で、今後は微積分吸脱着などの過程についても、誘電的性質などの電気特性の関係を求め、さらに他の溶媒の使用例について究明すべく企図している。

### 3. 実験方法ならびに結果とその考察

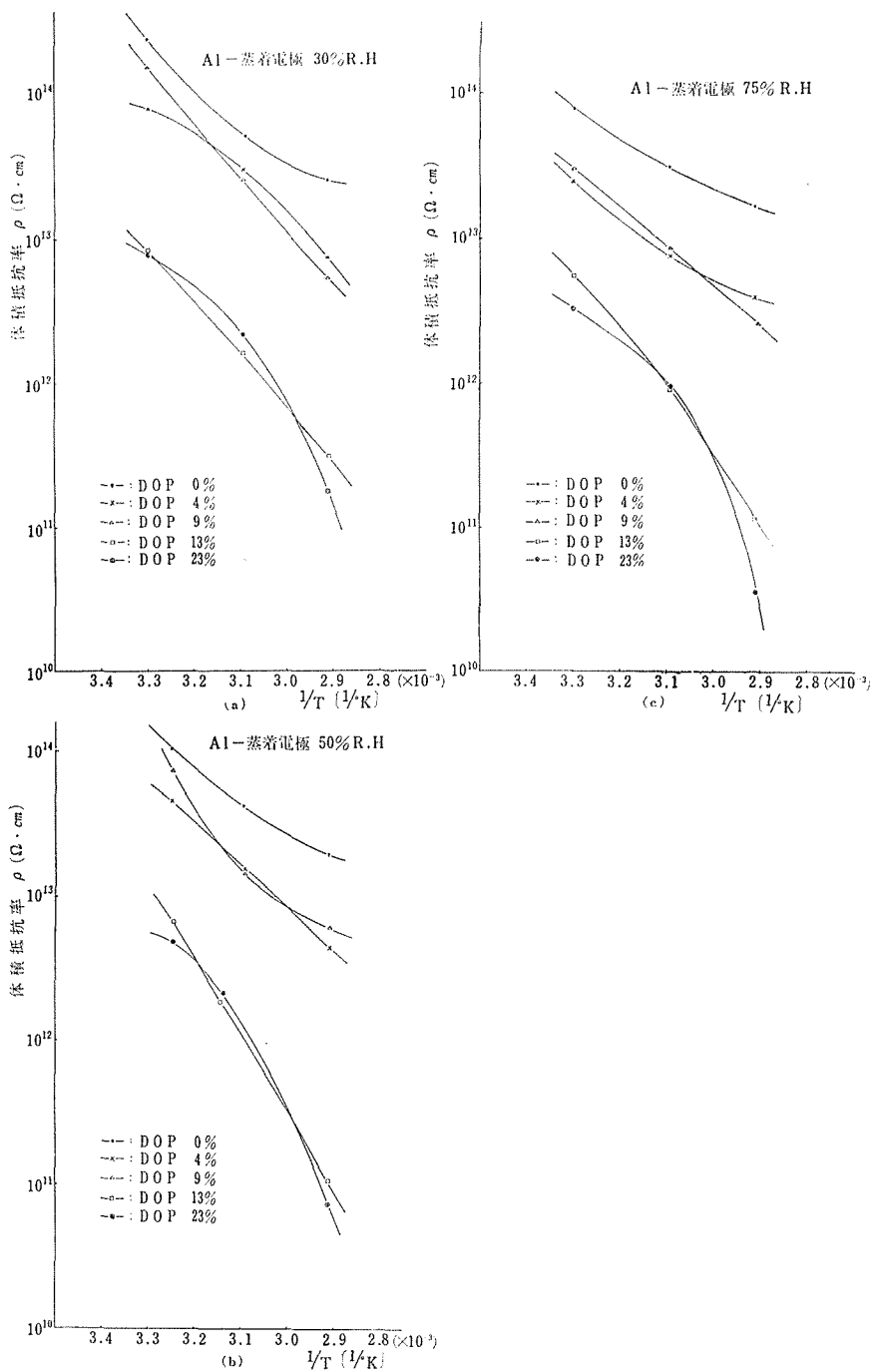
高分子薄膜の製法は既報<sup>29)30)</sup>により、また電極形成も既発表の方法<sup>31)32)</sup>をもつて行つた。使用原料はPVC粉末、ゼオン103EP、可塑剤はDOPである。通常薄膜の吸湿は親水性材料の場合には二段吸着が顕著に見られるため、表面吸着後、内部へ拡散して平衡するまでに長時間を要するが、<sup>33)34)</sup>疎水性材料ではこの点の影響が少なく、一般には2時間ぐらいで充分である。しかし吸湿と電気的特性の測定を併用した本実験では第1図に示すごとく、吸着が電極面を透過するか、側面より滲透するかして、時間経過が遅延する傾向があることより、この点を考慮して4時間の吸湿平衡の上、直偏法により体積抵抗率の測定をなした。



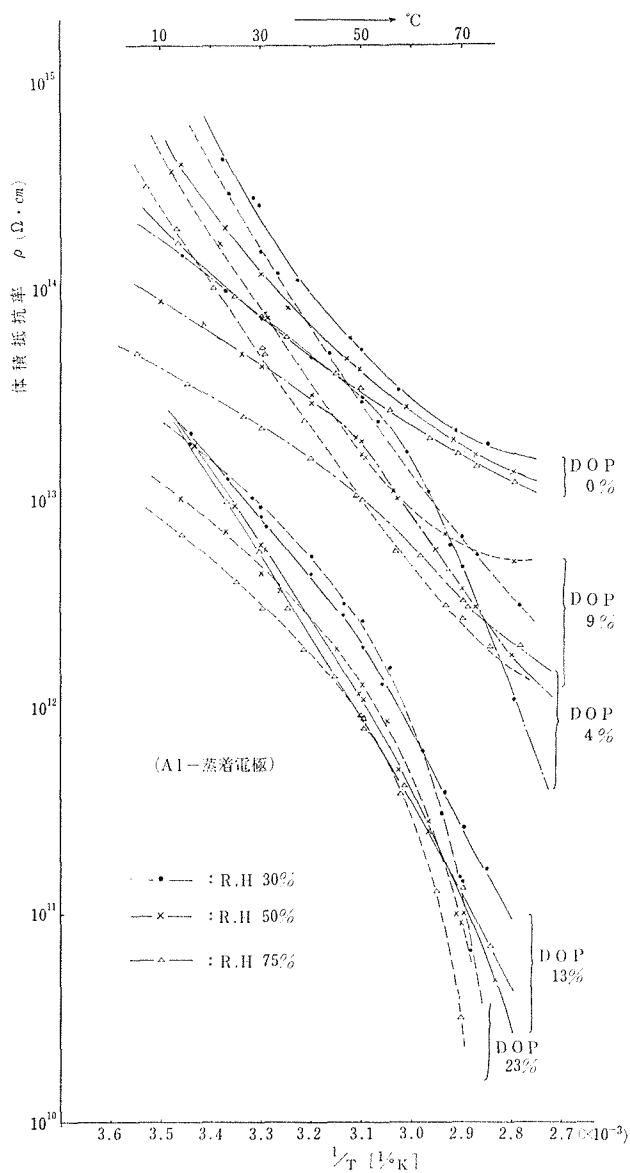
第1図 吸湿特性



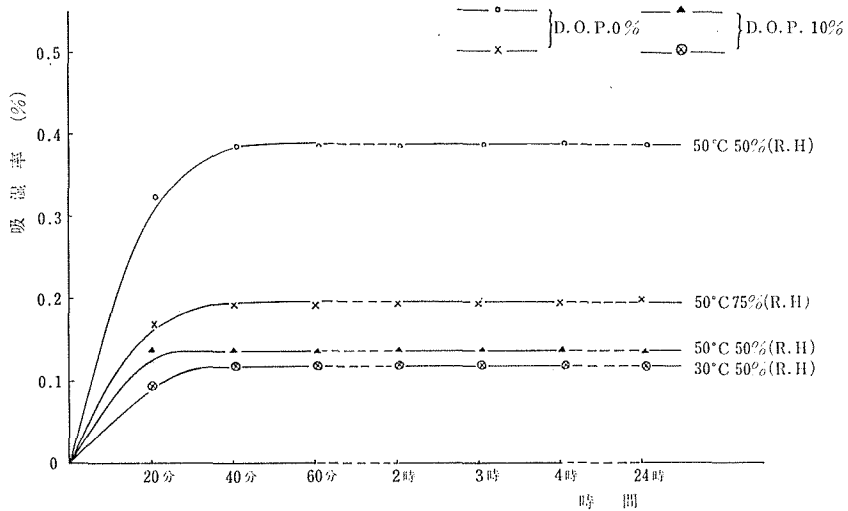
第2図 電極による影響



第3図 可塑剤による影響



第4図 吸湿平衡における体積抵抗率—温度特性



第5図 溶媒和試料の吸湿特性

第2図(a)(b)(c)(d)(e)は電極を異にしたときの影響を見たもので、通観してAl蒸着電極による抵抗率が、他の電極を使用した時よりも高く、蒸着の確実かつ容易な点、外力に対して剝離その他による安定性など、多くの点で勝れている。

第3図(a)(b)(c)は体積抵抗率の温度特性における可塑剤による影響を見たもので、可塑剤の多いほど、また相対湿度の大なるほど温度上昇による抵抗率の低下が著しい。第4図は以上の実験例を参考に、Al蒸着電極を使用して測定した結果をまとめたもので、可塑剤含量10%以下と、13%以上では、吸湿による体積抵抗率の温度特性の間に顕著な差が見られるのが解かる。しかも溶液法より製膜したPVC薄膜では9%の可塑剤含量のものが、PVCのみで可塑剤を含まぬものに比べ、高温高湿で多少、抵抗の低下を示すのみで、低温では殆んど遜色なきことより、可撓性その他の性状を併せ考えると、この程度の可塑剤含有のPVC薄膜が最適と思われる。ただ、ここに溶液よりの製膜による試料の薄膜取り扱いで留意せねばならぬことは、溶媒和された残留溶剤が低分子吸着にどのような影響を及ぼすかを考えねばならぬことで、通常は疎水性材料では可塑剤なしの試料が、可塑剤混入試料よりも吸湿率が大きくなる傾向が見られるが、溶媒和された状態ではこれが逆に現われるなどの現象が見られ、この点の注意が必要である。第5図はこれについての例示である。

つぎに前述の高温高湿における調湿<sup>35)</sup>に関しては、これまでの調湿例を見ても適当なものがなく、本実験に使用した調湿例<sup>35)</sup>をもつて他のものとの比較検討する段階にたく、今後の問題として検討する予定である。

## 4 結 言

高分子物質中への低分子の拡散による吸着現象は、電気機器の使用、トラッキング、絶縁破壊、発熱などにより発生する分解物、放電によるガス類などきわめて頻度の多い現象で、これが電氣的性質に影響を及ぼして、高圧部分の絶縁破壊や接点や導電部分に思わぬ抵抗性を生じたり、滲透性により layer short の要因となるのではないかなど、各種のことが類推される。

これ以外に電氣的に有益な面として、長鎖アルキルベンゼンなどはガス吸収性が高く、このため高温、高電界で熱的、電氣的いづれに対しても抵抗性が大きくなり、実用面にて超高压 OF ケーブル用<sup>36)</sup>として使用されるなど、今後開発を待つ分野も多い。本論文はこれら応用面への利用を目指し、基礎的研究により現象の究明を、実験を主体にしてなさんとするもので、一応結果を列記すれば次の如くである。

(1) 吸湿も低分子吸着現象に含まれることより、吸湿による高分子薄膜の電氣的性質を、体積抵抗率の変化により調べたが、特に高温高湿においてはどのような状態が見られるかに関心を置き究明してみた。

(2) 疎水性の PVC 薄膜では可塑剤含量 DOP 9% のものが、他の諸性質とも併せて考え、湿度的な面でも優れていることが判明した。

(3) 可塑剤含量 13% 以上では、吸湿による電氣的差異は体積抵抗率に関する限り見出せず、含量 10% 以下との間に明瞭な一線を劃すのがみられる。

(4) PVC 自体のみで可塑剤を加えぬときの吸湿には、溶媒和の影響を考慮して取り扱いに留意が必要である。

以上が結論的事項であるが、これ以外に同じく吸湿平衡においても誘電特性その他の電氣的性質や、他の吸着媒を使用したときの諸性質、応用開発面への検討など今後の課題として取り上げる分野は多い。

終りに、実験に協力していただいた卒研究生 伴在慶一郎君（現在日本電装 KK 勤務）、長門敏彦君（現在沖電線 KK 勤務）の労を多とし深謝の意を表す。

## 文 献

- 1) I. Langmuir : J. A. C. S., 40 1361 (1918)
- 2) S. Brunauer, P. H. Emmett, & E. Teller : J. A. C. S., 60 309 (1938)
- 3) 川崎 : 電気試験所彙報 第18巻 第3号 P. 46 (昭28)  
同 上 第18巻 第6号 P. 55 (昭28)  
同 上 第18巻 第12号 P. 48 (昭28)
- 4) M. L. Huggins : J. Chem. Phys. 9 440 (1941)
- 5) P. J. Flory : J. Chem. Phys., 9 660 (1941)
- 6) M. L. Huggins : J. Chem. Phys., 46 151 (1942)
- 7) M. L. Huggins : J. Polymer. Sci., 16 209 (1955)
- 8) 河合 : 日立評論 別冊第13号 P. 85 (昭31)



- 9) 電気学会技術報告 第18号 P.25 (昭32)
- 10) 同 上 第18号 P.18 (昭32)
- 11) 河合 : 日立中研十周年記念論文集 P. 5 (昭27)
- 12) P. Fick : Ann der Physik (2) 94 59 (1855)
- 13) J. Crank & G. S. Park : Trans. Fara.Sac., 45 240 (1949)
- 14) J. Crank & M. E. Henry : ibid 45 636 (1949)
- 15) R. J. Kokes, F. A. Long & J. L. Hoard : J. Chem. Phys., 20 1711 (1952)
- 16) J. Crank : Trans. Farad. Soci., 53 1145 (1957)
- 17) 小木曾 : 信州大学工学部紀要 第7号 P.129 (昭32)
- 18) 小木曾 : 同 上 第15号 P. 1 (昭38)
- 19) J. Crank : J. Polymer Sci., 11 151 (1953)
- 20) S. Prager & F. A. Long : J.A.C.S., 73 4072 (1951)
- 21) 藤田 : 高分子 4 72 (昭30)
- 22) F. A. Long & I. Watt : J. Polymer Sci., 21 554 (1956)
- 23) R. J. Kokes & F. A. Long : J.A.C.S., 75 6142 (1953)
- 24) F. A. Long & R. J. Kokes : J.A.C.S., 75 2232 (1953)
- 25) E. Bagley & F. A. Long : J.A.C.S., 77 2172 (1954)
- 26) 川崎, 関田 : 電気試験所彙報 第21巻 第11号 P.805 (昭32)
- 27) A. Morris Thomas : J. Appl.Chem., 1 141 (1951)
- 28) P. Doty : J. Chem. Phys., 14 244 (1946)
- 29) 小木曾 : 信州大学工学部紀要 第7巻 P.129 (昭32)
- 30) 小木曾 : 電気学会雑誌 第79巻 854号 P.1437 (昭34)
- 31) 小木曾 : 電気学会雑誌 第82巻 885号 P.945 (昭36)
- 32) 小木曾 : 信州大学工学部紀要 第15号 P. 1 (昭38)
- 33) 小木曾 : 電気学会雑誌 第80巻 859号 P.495 (昭35)
- 34) 小木曾 : 信州大学工学部紀要 第9号 P.35 (昭35)
- 35) Jean Timmermans : The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions-Volum4 p.561 Interscience publisher LTD., London.(1960)
- 36) 鳥居, 他3名 : 藤倉電線技報 第31号 P.23 (昭40)

### Summary

Low Molecular Absorption to The Insulating Film of Polymer  
System and its Electrical Properties (I)  
(Relation between the equilibrium sorption  
of moisture and volume resistivity)

Toshisaburo OGISO    Yoshinori OHTA

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

Experimental results of the electrical properties obtained in the course of comprehensive investigation of the water-vapour permeability, diffusion and sorption of organic film-forming materials are summarized. Materials are polyvinyl chloride as specimen. The problem on diffusion was largely concerned with measurements of a diffusion coefficients in system for which it was reasonable to suppose that this coefficient was constant. In the present, this problem is approached by evaluating approximate numerical solutions of the diffusion equation for a number of diffusion coefficients varying in different ways with the concentration of diffusing substance. For instance, the knowledge of the film orientation is needed because the rate of diffusion of vapour into polymer substance is strongly dependent on the amount of orientation of the film and the diffusion process itself causes a change in the orientation. The experimental results obtained are as follows:

(1) The relation between the equilibrium sorption of moisture and the volume resistivity concerning the change of electrical properties due to the moisture sorption of insulating PVC film have been investigated.

(2) As the result of this experiment, it should be concluded that the insulated PVC film containing 9% plasticizer is superior.