

# 高分子物質の溶媒和と電気的性質 (Ⅳ)

〔湿度特性〕

小木曾敏三郎\*

(昭和35年10月10日受理)

## 1 緒 言

膜状絶縁物のごとき体積要素に比して面積要素の大きなものは、外圍の影響を受け易い。このうち特に湿気の吸脱着は重要な関係因子で、脱溶媒作用、イオンの荷動、可塑剤効果などにより性質の変化を伴ない、不純物その他可溶性のもの溶解や触媒作用を加味して、特性の低下や劣化として現われる。程度の差はあるが可塑化絶縁物でも同様の現象が見られる。本報は溶液法により調製した膜状絶縁物の吸湿過程と可塑化絶縁物の吸湿による導電性の変化に重点を置き考察をなす。

## 2 絶縁材料の吸湿とその影響

絶縁材料は吸着された微量の水分によって著しく電気的性質を変化し、一般には性能を低下するが、その原因として絶縁物中に混入している電解質分の解離によるイオン数の増加や吸着水分子の表面の荷電的性質などによるとされている。このような関係から学会にても綜説や資料にて、その重要性を強調し、用語の統一その他取り扱いに関し種種の制定を見ている。研究対象として絶縁性能などを保持するため、要求される吸湿関係での目安としては、平衡論に基礎を置く吸湿率と速度論により律せられる透湿率に大別される。この両者は相互に関係があり、吸湿による重量増加は吸湿率により評価され、時間の推移とともに湿圧を生ずる時は材料中に湿流を生じ、湿気伝導率に關係を有するようになる。この湿気伝導率は板状のものでは、本来、透湿率に等しいものであるから、湿気拡散係数が関係因子となる。湿気拡散係数は材料により一定とみなされ、このため材料的性質の目安とされていた。このことは水蒸気以外に当然他の低分子物質での蒸気についても成立することになり、溶液法による膜状絶縁物の成形過程に關係して、有機溶剤蒸気の蒸発の情況を知るための重要事項で、筆者もこれに関する実験をなし、その一部をなす応用に就いてはすでに発表してある<sup>(4)</sup>。しかし結論的には拡散係数を一定と見なすことはできないことを知ったが、これについては高分子溶液中の溶媒分子の拡散においても認められて居り、このため、Crank 達の研究結果を支持することになる。<sup>(5)(6)(7)-(10)</sup>

\* 電気工学教室，講師

すなわち高分子における拡散係数はその濃度により変り、材質により Fick 型と非 Fick 型の吸脱着を示すとともに、吸着過程と脱着過程にも差を有するものを生ずる。さらに吸脱着の方法として積分型と微分型の吸脱着が考えられ、後者により二段型吸着曲線が得られているが、筆者も繊維素誘導体では低湿度を除けば積分吸着でもこれが得られることを見ている。前報での第11図はこの間の関係を示すもので、これを基にした吸湿による電気的性質の変化に対する考察の一部は既に発表してある。

電気絶縁材料での吸湿の問題は従来より、現象的観点に立ち、材料の吸湿特性を大観する方法を主体としていたが、近時これに理論的な裏づけを行ない材料特性の向上を企図した系統的な研究も見られる。またその理論式としては現象的事実に基づき、理論的扱いをなし、吸湿に関する全ての型を説明することのできた B, E, T 理論や、構造論的に掘下げ、物性的にその本質を知るべく、分子間の相互作用を統計力学的に導いた Florry-Huggins の式が使用の対象となる。これらの式の適用は収着媒と収着質の関係を両者の間に界面を有するとき異相的にとるか、溶解の状態と見て同相的にとるかによって何れかが使われる。材料の吸湿による変化を電気的に評価するには、例えばアセチルセルロースのごとき親水性の膜状絶縁物では、その吸湿状況を知りその状態での電気的特性を実測すれば、水自体の電界中における挙動やその形状などを推知できる。筆者はこのような膜状絶縁物を電気的な等価構成により考察して、吸湿における水分子の誘電的性質について二、三の知見を得たが、本報ではこれを異相的立場にて考察してみる。また吸湿は一種の可塑剤の効果を示すが、可塑化絶縁物で可塑剤混入により活性化エネルギーの低下を示すほど、これが顕著に現われるかどうかとも見てみる。一方、絶縁物を構成する各要素の相互間の親和性の評価を、水分子の可塑剤の機能によって定量的に扱かえるか否かを見るのも、興味ある対象の一つである。

### 3 実験の方法ならびに結果とその考察

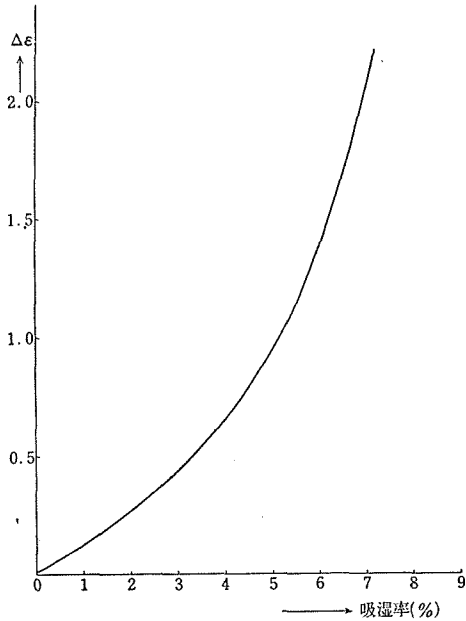
膜状絶縁物での使用原料、試料の調製、測定に際しての取り扱いに関しては既発表による。第1図は吸湿率とそれによる誘電率の増加を見たもので、これに対する異相的立場に立つ Sillars の理論は次式となる：

$$\epsilon_{12}' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_1' N}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1) \quad \epsilon_{12}'' = \frac{\epsilon_1' N \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_1' N \omega \tau}{\epsilon_{\infty} + \epsilon_1' N + \epsilon_{\infty} \omega^2 \tau^2} \quad (3) \quad \tau = \frac{\epsilon_1' (n - 1) + \epsilon_2'}{4\pi \sigma_2} \quad (4)$$

$$N = \frac{n^2 \epsilon_1'}{\epsilon_1' (n - 1) + \epsilon_2'} \quad (5) \quad \epsilon_{\infty} = \epsilon_1' \left[ 1 + B \frac{n (\epsilon_2' - \epsilon_1')}{\epsilon_1' (n - 1) + \epsilon_2'} \right] \quad (6)$$

上式中、 $\epsilon_1'$ 、 $\epsilon_2'$ 、 $\epsilon_{12}'$  は絶縁物、凝縮水、吸湿絶縁物の誘電率の実数分、 $\epsilon_{12}''$  は吸湿絶縁物の虚数分を示し、 $B$  は凝縮水の体積分率、 $n$  は凝縮水の形状常数である。この式では凝縮水の形状を回転楕円体として導出し、電界方向の軸長を  $a$ 、これと直角方向



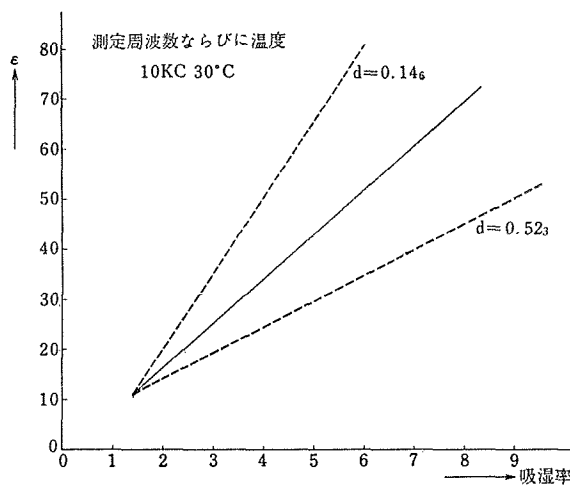
第1図 吸湿と誘電率増加分との関係

<sup>(26)</sup>された値が得られている。筆者も前述の等価構成による扱いにて第2図のごとき鎖線内に入る結果を得て、試料の厚さにより異った束縛状態を示すことを見たが、 $\epsilon'_2$  が同図

の軸長を  $b$  としたとき、 $n$  は軸比  $a/b$  の関数となっているが、 $a/b \rightarrow 0$  (電極面と平行の板状に近い) では  $n = 1$ ,  $a/b = 1$  (球状) では  $n = 3$ ,  $a/b \rightarrow \infty$  (電極に垂直な針状) では  $n \rightarrow \infty$  となる。いま次の値を使用して  $n$  を求めてみる。 $\epsilon'_1 = 2.6 \sim 2.8$   $\sigma_2 = 8.55 \times 10^8$   $e.s.u$  (空气中蒸溜水の比導電度)。ここで問題となるのは凝縮水または収着水の誘電率で、水の誘電率を 80 としてそのまま使用するには疑念があり、(7)式のごとく Akerlof の実験式<sup>(22)</sup>などによって温度 ( $t$ ) による依存は、一応は示されている。

$$\log \epsilon = 1.9461 - 0.00205 t \quad (7)$$

しかし物質に吸着された状態での結合水、束縛水、水和水などと呼ばれるものは、当然自由水の値とは異なり、マイクロ波での測定では 5.5<sup>(23)</sup>~5.8<sup>(24)(25)</sup> 程度を示しており、この他にも相当束縛

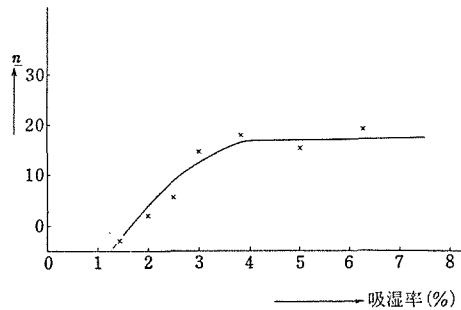


第2図 収着水の誘電率と吸着量との関係

中の実線のごとき中間の値にて束縛状態を変えるものとして求めてみる。またこの時の吸湿分の容積分素の算出は、繊維素自体の比重と占積率が問題となるが、前者を1.4とし、後者は平均的な値として0.9を採用する。(1)式および(6)式での検討によると水の誘電率を大( $\epsilon_2' > 30$ )にとると(1)式の第2項の寄与は極めて小になる。それ故、次の関係により算出可能である。

$$\epsilon_{12}' \simeq \epsilon_{\infty} \quad \Delta\epsilon = \frac{\epsilon_1' B n (\epsilon_2' - \epsilon_1')}{\epsilon_1' (n - 1) + \epsilon_2'}$$

$$n = \frac{\Delta\epsilon (\epsilon_2' - \epsilon_1')}{B \epsilon_1' (\epsilon_2' - \epsilon_1') - \Delta\epsilon \epsilon_1'} \quad (8)$$



第3図 吸湿率と形状常数の関係

次に可塑化絶縁物ではポリ塩化ビニールの使用により第1表の配合組成にて可塑化し、厚さ0.5~1mmのシート状としたものについて、定温で相対湿度を変え、絶縁抵

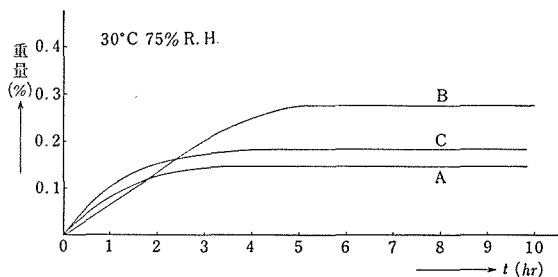
第1表 使用原料の成分比

組成 記号	M	N	O	P	Q	R	S	U	色相	製作条件
A	100	50		1	5				透明	mixing 150~160°C
B	100	50		1	5		10		半透明	
C	100	50		1	5			5	黒	
A <sub>1</sub>	100		50	1					半透明	30分
B <sub>1</sub>	100		50	1			10		〃	
C <sub>1</sub>	100		50	1				5	黒	pressing
A <sub>2</sub>	100	50				1			不透明	150~160°C 徐冷後取出し
B <sub>2</sub>	100	50				1	10		〃	
C <sub>2</sub>	100	50				1		5	黒	

M: PVC樹脂ゼオン101EP, N: D.O.P, O: n-D.O.P, P: Pb-Stea

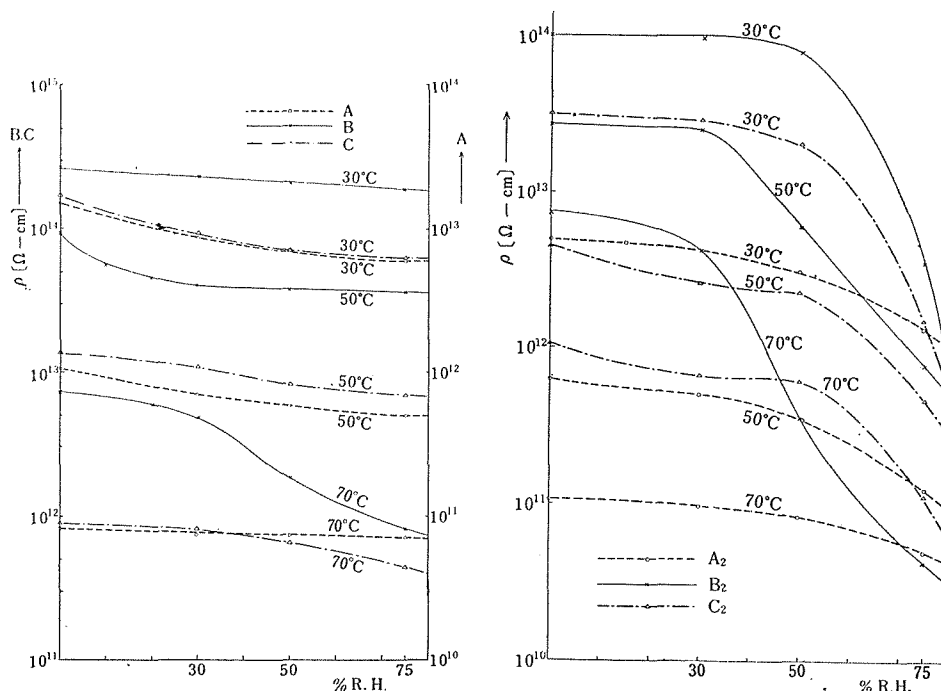
Q: 鉛白, R: トリベース, S: クレー#33, U: 黒トナー

抗により導電的性状を見た。試料の組成は同一種類でも可塑剤量を変化し、その間の関係を見ることが望ましいが、製品としての使用状態に近い性状を見るため、一応この組成によった。測定は高感度検流計による直偏法<sup>(27)</sup>を主体とし、これに直流増巾器を使用した電圧電流計法<sup>(27)(28)</sup>を併用した。印加電圧は100~1000Vによる一分値を採用した。温度の時間依存の情況は第4図に見られるように試料により、また相対的湿度により異なるの



第4図 吸湿量の時間的变化

で、最初各試料にて飽和吸湿の時間を知り、恒温恒湿にてそれを上まわる時間を経た上電気的測定に対処した。飽和吸湿についての傾向はA, C系列は大差なくB系列のみ



第5図 絶縁抵抗—湿度特性 (その1)

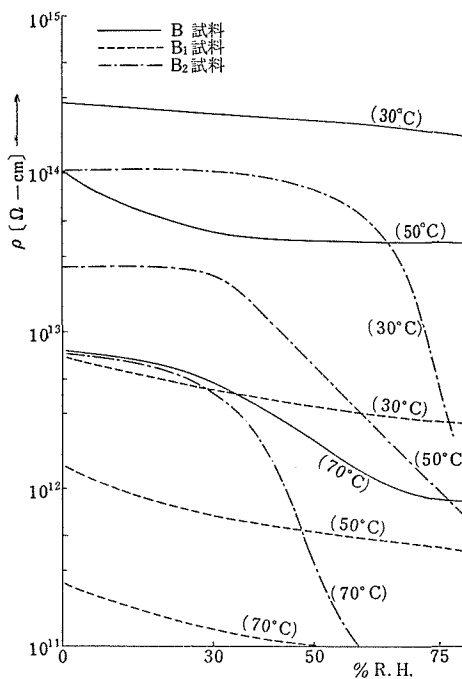
第6図 絶縁抵抗—湿度特性 (その2)

異なり飽和までに前者よりも長時間を要する。配合組成より見るとクレーの影響と思われる。第5図第6図は絶縁抵抗の湿度依存を見たもので、使用した可塑剤により絶縁抵抗がこのような差を有する。この中、特にB系列での変動が目立つので第7図として比較してみたが、高温高湿では極めて特性の低下をまねくのが解る。第8図～第11図は湿度をパラメーターとした時の絶縁抵抗の温度特性で、第11図中のD試料はB試料をキシロールの飽和蒸気中に一定温度で懸垂放置し、吸着によって幾分膨潤したものを減圧乾燥によって脱着し、残留溶剤による溶媒和試料の湿度的影響を見たものである。またEはC試料にて、溶剤としてベンゾールを用い同様の扱いをなしたものである。その目的は疎水性溶剤が入り込んだとき、湿気に対してどのような挙動を示すかを見るためである。

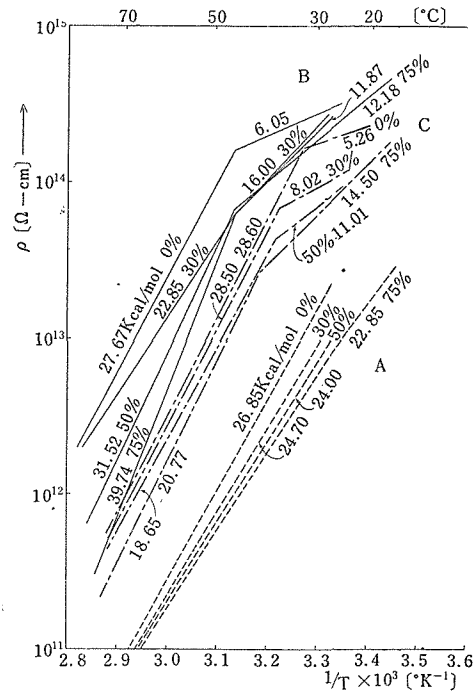
実験結果より全体を通覧して見ると次の点に気づくので、この線に沿って考察を進める。

- (1) クレーやカーボンブラックの添加は絶縁抵抗を向上させている。
- (2) 3通りの導電傾向が見られる。
- (3) 系列別ではA, C系列は比較的变化が少なく、B系列では不規則な変化を見る。

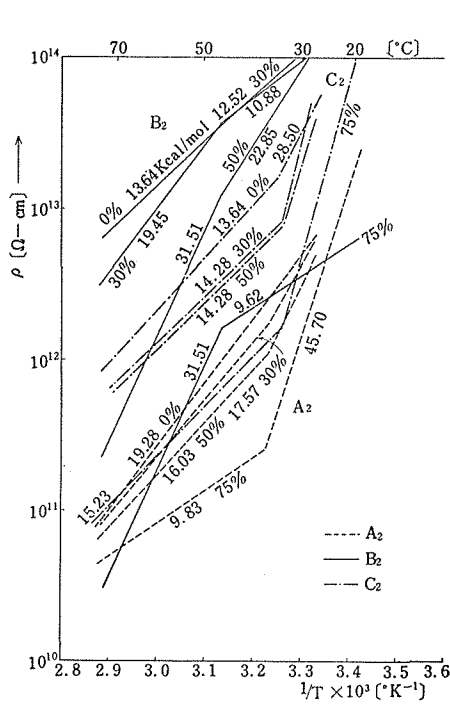
先ず(1)の絶縁性の向上はクレーには吸着機能があり、このため樹脂中の可動イオンの減少により絶縁抵抗を向上しているものと考えられ、他の実験例もこれを認めてい



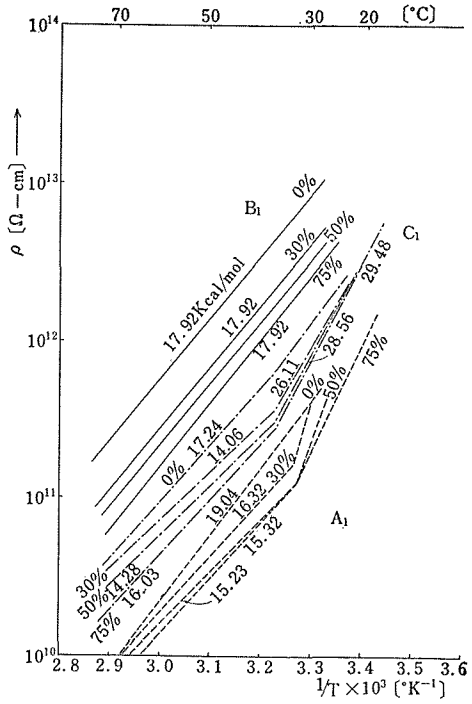
第7図 絶縁抵抗—湿度特性 (その3)



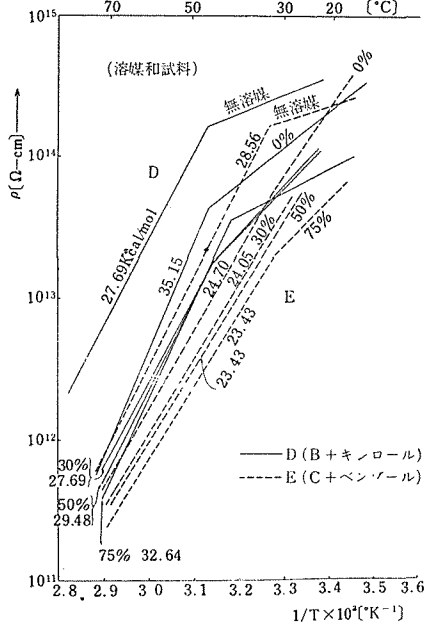
第8図 絶縁抵抗—温度特性 (その1)



第9図 絶縁抵抗—温度特性 (その2)



第10図 絶縁抵抗—温度特性 (その3)



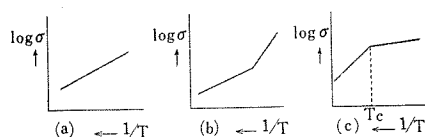
第11図 絶縁抵抗—温度特性 (その4)

(20) る。しかしクレーのイオン吸着量は限度があり、吸湿による可動イオン量の増加とともに急速に絶縁性を低下させている。またカーボンブラックでは、ゴム中に充填剤として適量これを入れると、その強度を飛躍的に向上させることができる。その理由はカーボンブラックはゴムと静電的な異符号に帯電するため、両者の静電引力によるものとされているが、この場合もこれが適用され、可動イオンのあるものはこの帯電部分に束縛されて導電にあずかぬことが絶縁性能向上の原因と考えられる。(2)の導電傾向の件では絶縁抵抗の高い場合は横軸に対し凹となり抵抗が低いものでは凸となって、その中間に直線状のものが入るようである。

しかし第 10 図の B<sub>2</sub> 試料の 75% R, H, の吸湿に見られるように導電率が増加しても特性が逆転しない例もあり, 尚検討すべき点もある. ただ, このような 3 通りの導電傾向の見られることは, 理論的には固体量子論における帯域理論にて説明される. すなわち, 電気伝導度を  $\sigma$  として結晶体として考えれば, (i) 不純物準位に対してエネルギー帯間の熱励起が十分に行なわれぬ程度の温度領域では

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2KT}} \quad (9)$$

$\sigma_0$  は準原子準位の数に依存し且つ弱い温度依存性をもつ. このときは特性は第 12 図



第12図 導電率の温度特性

の(a)に相当し, これに属するものとして A, B<sub>1</sub> 資料などはこの傾向を持つ. (ii) 同じくエネルギー帯間の熱励起が行われ得る温度領域では

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2KT}} + \sigma'_0 e^{-\frac{\Delta E'}{2KT}} \quad (10)$$

第二項はエネルギー帯間の熱励起により生じた伝導原子よりの寄与で, 従って  $\sigma'_0$  は準原子準位の多少により変化しない. この型のは第 12 図中の (b) 図の傾向を有し, 第 8 図の中の B, C 試料などの傾向と一致する. (iii) (9) 式にて  $T = 0$  において全ての準原子準位は電子によって充されているとしているが, このような準位の発生機構によっては準原子準位の一部が電子によって充されていることも考えられ次式を得る.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2KT}} \quad T > Tc \text{ or } T < Tc \quad (11)$$

$$\frac{2(N - Ne)^2}{V(2Ne - N)} = \left( \frac{2\pi m K Tc}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta E}{KTc}} \quad (12)$$

ここに  $N (> Ne) =$  準原子準位数  $Ne =$  電子数

$V =$  結晶の体積  $m =$  電子の質量

上式では第 12 図中の (c) 図となり (b) 図との傾向の相違を説明できる. しかして  $\sigma_0$  によって準原子準位の数的大小が推定でき, また傾きから準位の位置  $\Delta E$  が求め得る. さらに屈折点の位置及びその性質からは電流機構に立入った考察が進めうる. ただこれらの式は 1 種類の準原子準位を仮定しているが, 2 種以上の準原子準位の存在では屈折点の数は増加するし, 結晶内位相変化を伴うとき屈折又は不連続変化の出現を見る.



このように定性的には3通りの型の導電が説明できるが、ここで注意を要することは電気伝導にはイオン電流と、電子電流の両者が混合して測定される場合が多いことである。しかも PVC 樹脂ではイオン電流が主体をなすとされている。イオン電導では固体の場合(13)式の適用を見て、抵抗の減少はイオンの活性化エネルギーの減少として現われる。

$$\sigma = \frac{Nq^2D_0}{KT} e^{-\frac{\Delta E}{KT}}, \quad (13)$$

ここに  $N$  = 固体の結晶格子点の数  $q$  = 電荷  $D_0$  = 格子振動数, 格子間距離, 欠陥数で定まる数,  $K$  = Boltzmann Const  $\Delta E$  = イオンの活性化エネルギー。

この点より考えると実験結果にはなお問題となる点がある。結局、可塑化絶縁物の導電機構、特に屈曲点に関しては適切な説明が困難で、イオン電流の場合を定量的に判定できる理論式の適否に問題が多い。しかしイオン数変化に重点を置くか、イオンの運動速度の変化に主眼を置くかによって、今後の課題として適用可能かも知れぬ。次に(3)の系統別での考察では(14)式により活性化エネルギーを調べ図中の各直線に表示したが、A資料のみ吸湿による系統的低下が見られ、湿気可塑剤の効果を示す。

$$E_c = -2.303R \cdot 10^{-3} \frac{d \log \sigma}{d(1/T)} \text{ Kcal/mol}, \quad (14)$$

ただし  $R$ : ガス恒数。

しかし他の試料では類推的判定は困難で、ただ溶媒和における試料Eに同様の傾向が見られるのは興味深い。通常粘性の点では屈折点は可塑剤混入によって低温への移行が見られるが、これらの導電性の点では顕著な変化がなく、試料Cの場合のみ比較的明瞭な結果となる。しかし温度的には粘性変化と逆の関係になり、この点カーボンブラックの影響か他の現象によるものか判定困難である。

#### 4 結 言

親水性の醋酸繊維素を使用し、溶液よりの成形操作による膜状絶縁物の吸湿による誘電特性の変化を調べ、溶質、溶媒の関係を異相的立場にとる Sillars の理論により考察した。これによると束縛水の仮定はあるが、形状常数は3%以上の吸湿率のところでは殆んど一定の値(約20)が得られ、この範囲での適用が可能であることを知った。可塑化絶縁物では3通りの導電傾向が見られ、結晶体に関する導電を量子力学的帯域理論で説明したものは一応関連性を見るが、イオン性導電が主体といわれる PVC 樹脂にこれを適用するにはなお検討を要する。このため活性化エネルギーにより考察をなした。その結果、試料によっては吸湿を一種の溶媒和現象と見ることも可能であるが、充填剤の影響が大きく相関性を持ち得ないことが解った。また吸湿量が少ないうらみはあるが、吸湿を可塑剤効果と同等に見て、二次転移点の移行を知らんとする試みは、導電的には顕著な結果が得られぬことが解った。以上である。

終りに種々御指導をいただいている名大工学部篠原卯吉教授に感謝いたします。また御便宜を仰いだ本学石橋勇一教授，実験上助力をいただいた小松辰作（現日立製作所）宮下登両氏，上記の方々の御厚志に御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- (1) 宮部：電気学会雑誌 75 第804号 1052 (昭30)
- (2) 電気学会技術報告 第1号 P.11
- (3) 同 上 第18号 P.18, P25
- (4) 小木曾：電気学会雑誌 80 第859号 495 (昭35)
- (5) A. T. Hutcheon, R. J. Kokes. J.H. Hoard. F.A. Long : J. Chem. physics., 20 1232 (1952)
- (6) M. J. Hoyes, G. S. Park : Trans. Faraday. Soc., 52 949 (1956)
- (7) J. Crank, G. S. Park : 同 上 45 240(1949), 47 1072(1951)
- (8) J. Crank, M.G. Henry : 同 上 45 636 (1949)
- (9) R. J. Kokes, F. A. Long : J. Ameri. Chem. Soc., 75 6142 (1953)
- (10) S. Prager, F. A. Long : 同 上 73 4072 (1951)
- (11) F. A. Long, R. J. Kokes : 同 上 75 2232 (1953)
- (12) E. Bagley, F. A. Long : 同 上 77 2172 (1954)
- (13) 小木曾：信州大学工学部紀要 第9号 (昭35)
- (14) 小木曾：電気学会雑誌 79 第854号 1437 (昭34)
- (15) 河合：日立中研創立10周年記念論文集 P.5 (昭27)
- (16) 河合：日立評論別冊 13号 (絶縁材料特集号) P.85 (昭31)
- (17) 川崎，関田：電気試験所彙報 21 11号 (昭32)
- (18) P. J. Flory : J. Chem. Phys., 9 440 (1941), 10 51 (1942)
- (19) M. L. Huggins : J. Phys., Chem 46 151 (1942), J. Polym. Sci., 16 209 (1955)
- (20) 小木曾：信州大学工学部紀要 第7号 (昭32)
- (21) Sillars : Journal. Inst. Elect. Engineer., 80 378 (1937)
- (22) 岡：誘電体論 P.162 (昭29)
- (23) J. J. Windle, T. M. Shaw : J. Chem. Physics., 22 1752 (1952)
- (24) Collie, Hasted, Ritson : Proc. Phys. Soc., (London) 60 145 (1948)
- (25) J. A. Saxton : Proc. Roy. Soc., (London) A213 473 (1952)
- (26) 河合，香田：電気学会論文集 5 131 (昭19)
- (27) 電気学会技術報告 第7号 P.8
- (28) 小木曾：信州大学工学部紀要 第8号 P.45 (昭34)
- (29) 高橋，松崎，日比野，大野：電気学会雑誌 74 41 (昭29)
- (30) 電気学会放電専門委員会編：放電ハンドブック P.257
- (31) 同 上 *ibid* N. F. Mott, R. W. Gurney : Electronic Processes in Ionic Crystals (1950)

### Summary

#### The Solvation of High Polymer Substance and its Electrical Properties (IV)

Toshisaburo OGISO

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

An insulating film formed with di-acetyl cellulose and plasticized polyvinylchloride resin were used as specimen in order to see the electrical properties which were influenced by the absorption of water. As a result of this experiment, it should be concluded that the insulating film is due to the Sillars' theory, which presumes the composite materials to be heterogeous. By this means the shape factor was measured. As for the plasticized polyvinylchloride resin, three situations of the electrical conductivity which varies with temperature were recognized, and accordingly the author investigated them by the band theory of the quantum statistic mechanics. Also, he discussed them by using the activation energy concerning the rate process theory, and recognized that the glassy transition point, which is probably to be the case, does not move to the high temperature side by the absorption of water.