

高分子物質の溶媒和と電気的性質 (Ⅲ)

〔誘電特性の測定並びにその考察〕

小木曾 敏三郎*

(昭和34年11月24日受理)

1 緒 言

第1報⁽¹⁾には溶液法より形成される膜状絶縁物の調製と電気的性質に影響を与える溶媒和の関係につき述べ、特に溶媒和を律する影響因子や溶媒和量の測定方法、溶媒和量の温度や圧力に関する時間的な依存性⁽²⁾について詳述した。第2報には電気的な性質を知るための誘電特性の測定に際し影響する基礎的な考察⁽³⁾をすべきところ、他誌への投稿の都合上纖維素誘導体の誘電率について述べた。そこで相前後したが本報にて、測定上の基礎的考察並びにその特性の概要につき記す。

2 膜状絶縁物の誘電率を律する影響因子

(A) 電極による試料保持に関する影響

誘電率は定義として次式で与えられる。

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

ここに C は試料の静電容量、 C_0 は試料の幾何学的静電容量^{(4)~(6)}(近似的に空気を媒体とする。)である。測定に際し電極への試料の保持に種々の方法が提案されているが、要は電極と試料間に介在する直列間げきの影響を除かんとするものである。膜状絶縁物では、試料の厚さが薄い、屈曲し易い、厚さの偏差が試料の厚さに比較して大きい等の理由によつて直列間げきを除くのが困難である。第1図は同一製膜絶縁物より切り出した試片を使用して各種の測定法により誘電率を比較したもので、高分子物質として二次酢酸纖維素(Ac-2)を使用した時の例である。図より見て測定法を明示すれば各測定値は何れも意義を有するが、使用絶縁物の真値に近い値を得るため、これについて二、三考察して見る。

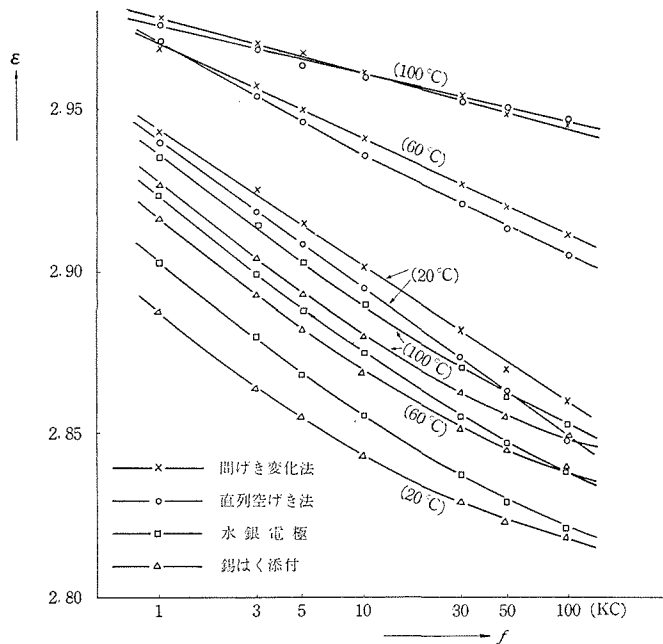
(i) 間げき変化法⁽⁷⁾

直列間げきを故意に挿入しその間隔を狭めてゆき、数回の測定により次式を使用して外挿による間げき零の点を求め、これより絶縁物自体の誘電率及び誘電正接を知らんとするものである。

$$d = d_2/\epsilon_2 + d_1/\epsilon_1 \quad (2)$$

ここに d は厚さ d_1 、誘電率 ϵ_1 なる誘電体と、厚さ d_2 、誘電率 ϵ_2 なる誘電体とが直列の時の等価静電容量を与える空気間げきの厚さ。又誘電正接は

* 電気工学教室、講師



第1図 直列空げきを見るための比較測定

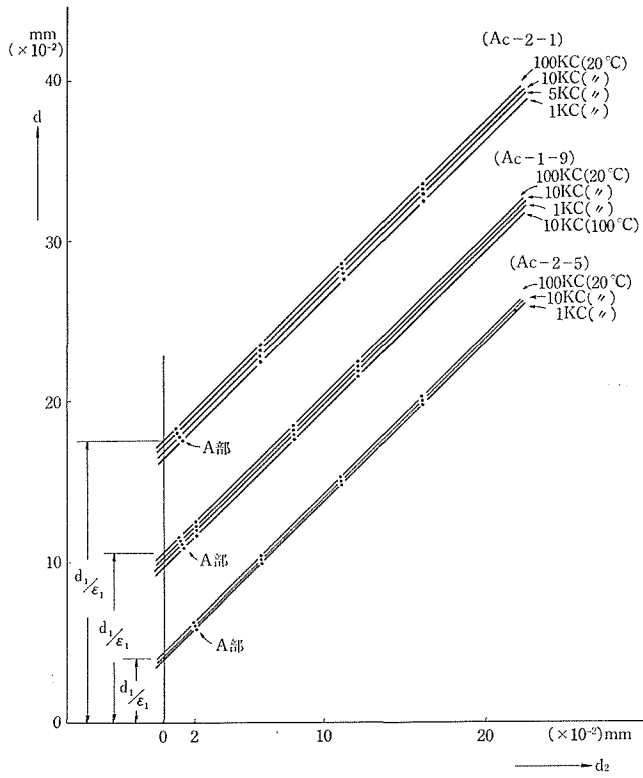
$$\tan\delta = \frac{C_2 \tan\delta_1 + C_1 \tan\delta_2}{C_1 + C_2} \quad (3)$$

d_2 , ϵ_2 なる誘電体が空気とすれば(2), (3)式は(4), (5)式で与えられる。

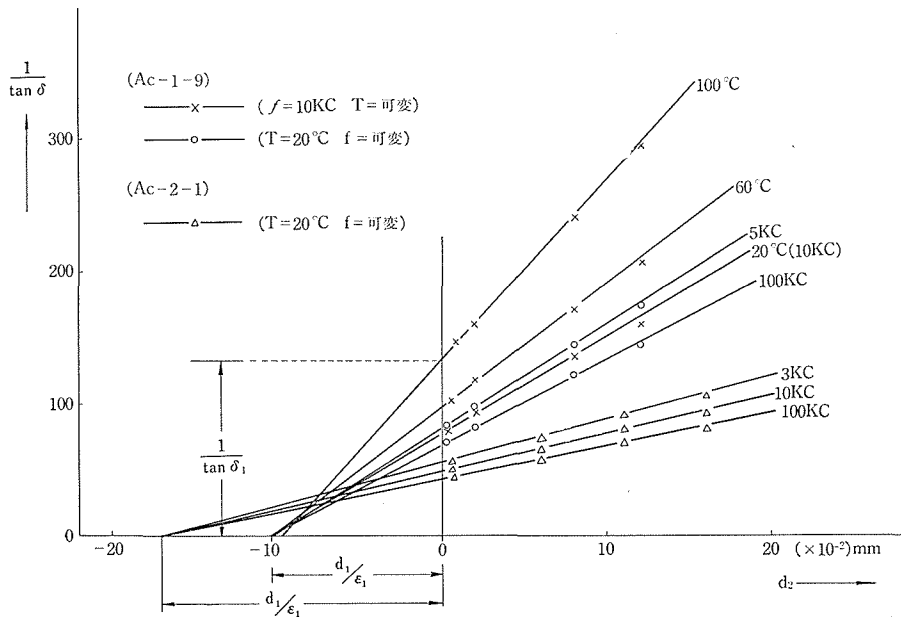
$$d = d_2 + d_1/\epsilon_1 \quad (4)$$

$$\frac{1}{\tan\delta} = \frac{1}{\tan\delta_1} \left(1 + \frac{\epsilon_1 d_2}{d_1} \right) \quad (5)$$

膜状絶縁物をこの方法により測定した時、上記の関係式が満足されている例を第2図、第3図として示す。しかしてこの方法では直列空げきの影響が除かれ、外挿により試料の厚さを決定出来る。そこで水銀電極にて測定した時の値と比較して見たが、試料の厚さの平均値をもつて幾何学的静電容量の C_0 を与える厚さとするとき第1図にて解る如く水銀電極の時の方が小さくでる。これは膜状絶縁物は前述のごとく厚さの偏差が大きく、そのため試料と水銀との密着性を疎害しているためか、屈曲性などの他の原因が影響するか、水銀をもつてしても充分空げきを除去出来ぬことに起因していると思われる。そこで試料の厚さの平均値と電気的な測定値より、直列空げきの影響を見たものが第2図中のA部である。この方法は試料の厚さが平均値として判明している時、間げき変化法で測定した時の試料の誘電率が正しいものとするとき、実測の容量値はこの誘電率を使用して計算したものより小さく出るので、その原因を直列に空げきが入っているため小にでたものとして、この時の空げきの厚さを求めたものである。図より試料が厚くなる



第2図 間げき変化法による誘電率の関係曲線

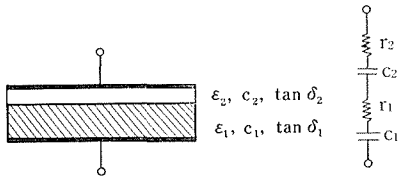


第3図 間げき変化法による誘電正接の関係曲線

程直列空げきの影響が少なくなることが見られる。尚、試料の厚さの測定には部分的な屈曲などの影響も考慮して 1/1000mm のダイヤルゲージとすき間ゲージを併用して測定した。

(ii) 直列空げき法

間げき変化法では試料の厚さが一様でなくても等価的な厚さを決定出来る利点はあるが、間げきを変化させねばならぬ不便さが伴ない、試料が親水性のものや溶媒和を有する時は吸湿の影響が大きく、取扱いの煩雑さと共に測定値の信頼性を減ずることになる。



第 4 図

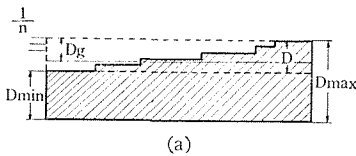
そこで同様の目的に固定された直列空げきの入った状態で測定し、等価的な直列空げきを差引くことにより試料の誘電率を求めようとするものである。即ち第 4 図にて容量並びに誘電正接の測定値を夫々 C , $\tan \delta$ とすれば次式を得る。

$$C_1 = \frac{CC_2}{C_2 - C} \quad (6)$$

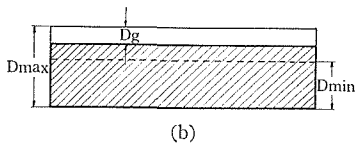
$$\tan \delta_1 = \left(1 + \frac{C_1}{C_2}\right) \tan \delta - C_1 \tan \delta_2 \quad (7)$$

直列空げき部分は $\tan \delta_2 \approx 0$ であるから

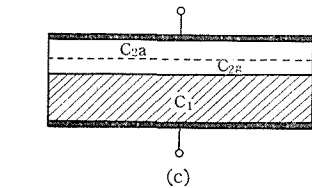
$$\tan \delta_1 \approx \left(1 + \frac{C_1}{C_2}\right) \tan \delta = \left(1 + \frac{C}{C_2 - C}\right) \tan \delta \quad (8)$$



(a)



(b)



第 5 図

しかし従来取扱われている如く、試料の厚さの平均値をもつて試料の厚さとし、電極間の容積分素として計算する方法では膜状絶縁物の場合は妥当でない。そこで試料の厚さの不均齊の点を考慮して次の如き取扱いをもつてした。即ち試料の面積を r 個の微小面積に分割し、厚さに関して第 5 図(a)の如く最大厚さと最小厚さの間を n 分割による近似をもつて表示する。しかしてその中の同一厚さを示す微小面積群を P_q, P_r, \dots, P_z とすれば(b)の如き空げきの等価的な平均の厚さ D_g は次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} D_{max} - D_{min} &= D \\ P_q + P_r + P_s + \dots + P_z &= r \\ D_g &= \frac{D \left[P_q \left(\frac{0}{n} \right) + P_r \left(\frac{1}{n} \right) + P_s \left(\frac{2}{n} \right) + \dots + P_z \left(\frac{n}{n} \right) \right]}{r} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

それ故電極間に直列に挿入される空げきは厚さの不齊による影響により第 5 図(c)より $C_2 = C_{2a} + C_{2g}$ となり(6), (7)式は

$$C_1 = \frac{CC_{2a}C_{2g}}{C_{2a}C_{2g} - CC_{2a} - CC_{2g}} \quad (10)$$

$$\tan \delta_1 \approx \frac{C_{2a}C_{2g} \tan \delta}{C_{2a}C_{2g} - C(C_{2a} + C_{2g})} \quad (11)$$

一定電極間に挿入された試料は、厚さの最大値を知れば電極間距離よりその値を差引くことにより C_{2a} が求められ、試料の厚さを各点にわたつて測定すれば(9)式により厚さの不均齊にもとづくための空げき部分となる C_{2g} が求められる。実際の取扱いは膜状絶縁物は有機物の使用が多いので微小面積に分割した測定点の選定には限度がある。これは有機物ではその性質上、ある限度以上の接触面積を持たぬと測定が出来ぬからである。分割面積を可及的に多くとる方が精度がよくなることは言を待たないが、これまでの実施例で見るとマイクロメータの有する接触面積程度に粗にしても一応目的を達せられる。

(iii) 水銀電極、錫はく電極による方法

空げき部分を導電性のグリースや水銀などにて埋め、この影響を除去しようとするものであるが、膜状試料では部分的な屈曲があり、脱溶媒試料で厚さが 0.1mm 以下では膜厚の薄いほど収縮がはなはだしく、見掛けの厚さが溶媒和試料よりも厚く出の場合を生ずる。その上水銀の場合は特に精製したものを使用しないと、使用後の試料の汚損が目立ち、あとの操作をなして再度の測定に役立つ上に不適當である。その上水銀の酸化物の影響によるものか、試料となじまぬためか測定値が期待したよりも低くなる。同様にあとの操作の点では錫はくを使用した時も、グリースにて添付する関係上不都合の点がある。このように見てくると第 1 図にて錫はくや水銀電極を使用した時と前記の他の電極を使用した時の値の差が理解出来る。そこで何れが真値に近いかの検討をするため、絶縁物の直線性⁽⁸⁾に重点を置き、これを基にして定めたがこれについては後述する。

(iv) その他の方法

後述の厚さの影響の所でも触れるが、膜厚が極めて薄い場合は皮膜を金属上に形成せしめて基材金属を一方の極とし、他方の電極に水銀使用、又は黒鉛粉末、アカウダック、その他の導電性塗料の塗布、或いは他の金属を真空蒸着するなどの方法が考えられる。これらの方法は膜状試料では取扱いの点で難があり適當でない。しかしこの中で、他の特性を調べるために電極として金属皿を用い、その上に皮膜を形成させて試料とし、更にその上に水銀電極を使用して特性を見てみたが、結果として興味深い点があるので後述する。

(B) 膜厚の影響

溶媒和、脱溶媒、吸湿試料に見られるように、加熱、減圧などの物理的の取扱いによつて生ずる重量変化により試料の厚さも変化する。重量変化と膨潤による厚さの変化の関係を調べるのに、重量の増加に対し厚さと増量との間に比例関係が成立つとすれば次式を得る。

$$G = A \cdot S \cdot l$$

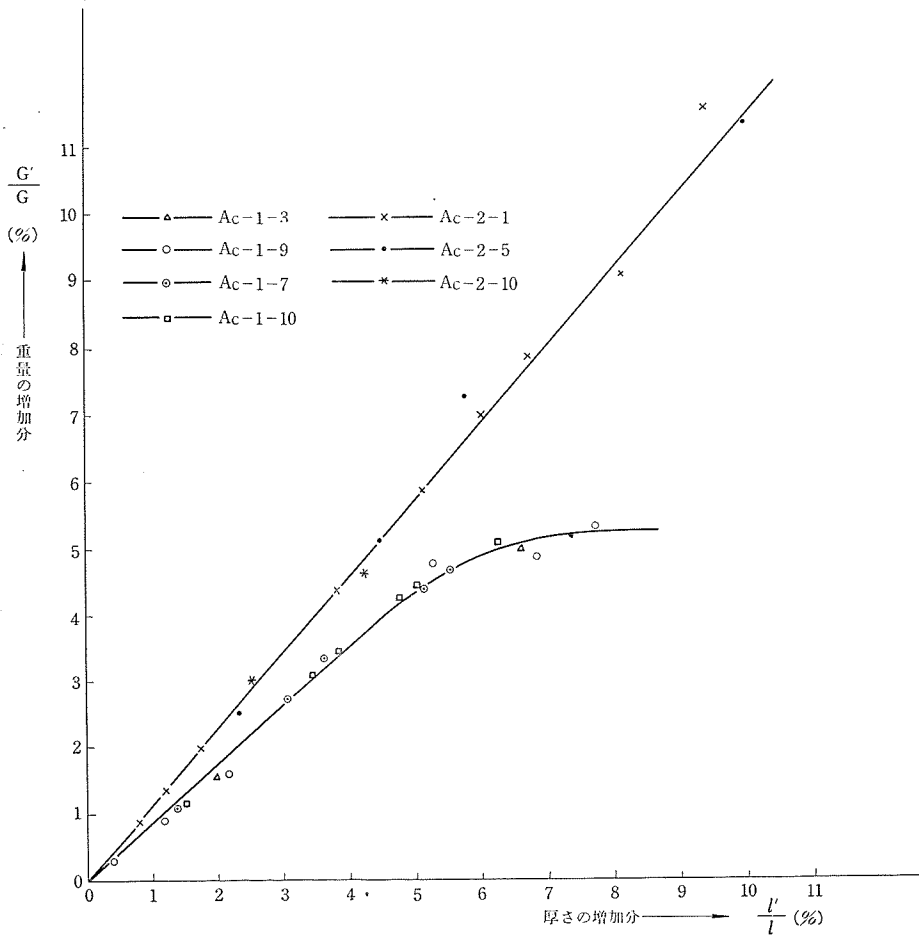
$$G + \Delta G = (A + \Delta A) (S + \Delta S) (l + \Delta l)$$

$$\therefore \frac{G+\Delta G}{G} = \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) \left(1 + \frac{\Delta S}{S}\right) \left(1 + \frac{\Delta A}{A}\right) \quad (12)$$

ここに G は重量, A は面積, S は見掛けの比重, l は厚さで ΔG , ΔA , ΔS , Δl は夫々その増加分及び変化分を示す。上式で重量の増加分が少なく, 比重並びに面積の変化率が小なる範囲内では $1 \gg \Delta S/S$ $1 \gg \Delta A/A$ となり

$$\frac{G+\Delta G}{G} \approx \frac{l+\Delta l}{l} \quad (13)$$

膜状絶縁物では面積方向の増加分はわずかであるから重量の増加分に対しては上式が適用される。第6図はこの関係の実測値であるが, 同じ酢酸繊維素でも脱脂綿を原料とした Ac-1 では比例部分が狭く, 早く飽和するようになる。しかし Ac-2 はよく上式が満足されている。これより何れかの状態における厚さの測定をなしておけば, 重量変化に対応する厚さが判り, その際の幾何学的静電容量を求めることが出来る。



第6図 膨潤と厚さの関係

3 膜状絶縁物の直線性

誘電体に週期的に変化する電場 E が作用すると、その電気変位 D の位相は E より遅れることにより誘電体は複素誘電率で表わされる。

$$\dot{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (14)$$

その際印加電圧を次式とした時、流れる全電流 I は伝導電流 I_r と変位電流 I_d との和として示すことが出来る。

$$V(t) = Ve^{j\omega t} \quad (15)$$

$$I = I_r + I_d = GV(t) + j\omega\epsilon' C_0 V(t) + \omega\epsilon'' C_0 V(t) \quad (16)$$

$$I_r = GV(t) \quad I_d = \dot{\epsilon} C_0 \frac{dV(t)}{dt} = j\omega\epsilon' C_0 V(t) + \omega\epsilon'' C_0 V(t) \quad (17)$$

ここに C_0 は誘電体がない時の幾何学的容量で G はコンダクタンスを示す。一方、誘電異常を示す誘電体に $t=0$ で急激に電圧 V を印加するとその吸収電流は Curie の法則に従い次式で表わされる。

$$I_a(t) = C_\infty V\phi(t) \quad (18)$$

式中の $\phi(t)$ は余効関数と呼ばれ誘電体の性質だけで定まり、その大きさや形によらず且つ印加電圧の大小にも関係しない。又 C_∞ はその容量である。次に Hopkinson は実験的に次の関係を見出し (18) 式を次の如くふえんした。即ち $t=0$ で電圧を与え、次に $t=t_1$ で V_1 の電圧を与えた時、後に続く吸収電流は

$$I_a(t) = C_\infty \{V \cdot \phi(t) + V_1 \cdot \phi(t-t_1)\} \quad (19)$$

これより吸収電流は各電圧変化を単独に加えた時に生ずる吸収電流の和に等しい。これが Hopkinson の重畳の理である。印加電圧が (15) 式の如く連続的に変化し且つ複素表示をとるときは、全電流は次式の伝導電流 I_r 、充電電流 I_c を更に加えることより (20) 式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} I_c &= C_\infty \frac{dV(t)}{dt} = j\omega C_\infty V(t) \\ I_r &= GV(t) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} I &= I_r + I_c + I_a \\ &= GV(t) + j\omega C_\infty V(t) + j\omega C_\infty V(t) \int_0^\infty \phi(t) e^{-j\omega t} dt \end{aligned} \quad (21)$$

(16) 式と (21) 式は同一現象を異なつた表示をもつて示しただけであるから両式を等しく置くことにより次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_\infty \left[1 + \int_0^\infty \phi(t) \cos \omega t dt \right] \\ \epsilon'' &= \epsilon_\infty \int_0^\infty \phi(t) \sin \omega t dt \\ \therefore \dot{\epsilon} &= \epsilon_\infty \left[1 + \int_0^\infty \phi(t) e^{-j\omega t} dt \right] \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

但し $C_{\infty}/C_0 = \epsilon_{\infty}$ である。

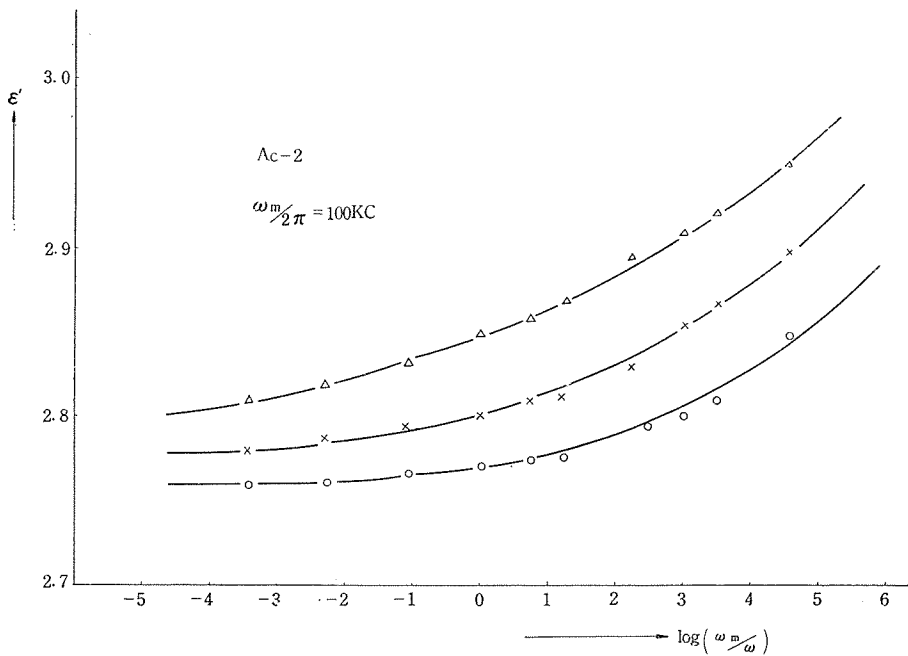
上式中の余効関数は Fourier の二重積分表示で変換することにより次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \phi(t) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \{\epsilon' - \epsilon_{\infty}\} \cos \omega t \, d\omega \\ \phi(t) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon'' \sin \omega t \, d\omega \\ \phi(t) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \{\dot{\epsilon} - \epsilon_{\infty}\} e^{i\omega t} \, d\omega \end{aligned} \right\} (23)$$

この式は同一関数より右辺が導かれることになるので ϵ' と ϵ'' の間に関係があることが予想され Gross⁽¹²⁾ により次式の関係が得られた。但し両者とも周波数の関数となるのでこのことを附加する。

$$\left. \begin{aligned} \epsilon''(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \{\epsilon(\mu) - \epsilon_{\infty}\} \frac{\omega}{\omega^2 - \mu^2} \, d\mu \\ \epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon''(\mu) \frac{\mu}{\mu^2 - \omega^2} \, d\mu \end{aligned} \right\} (24)$$

この式は Hopkinson⁽¹³⁾ の重畳の理が成立つための必要条件であり、且つこれが十分条件であることも高橋氏によつて証明され、さらに同氏により誘電特性の実測値の検討を容易に適用し得る近似式が下式の如く導かれた。



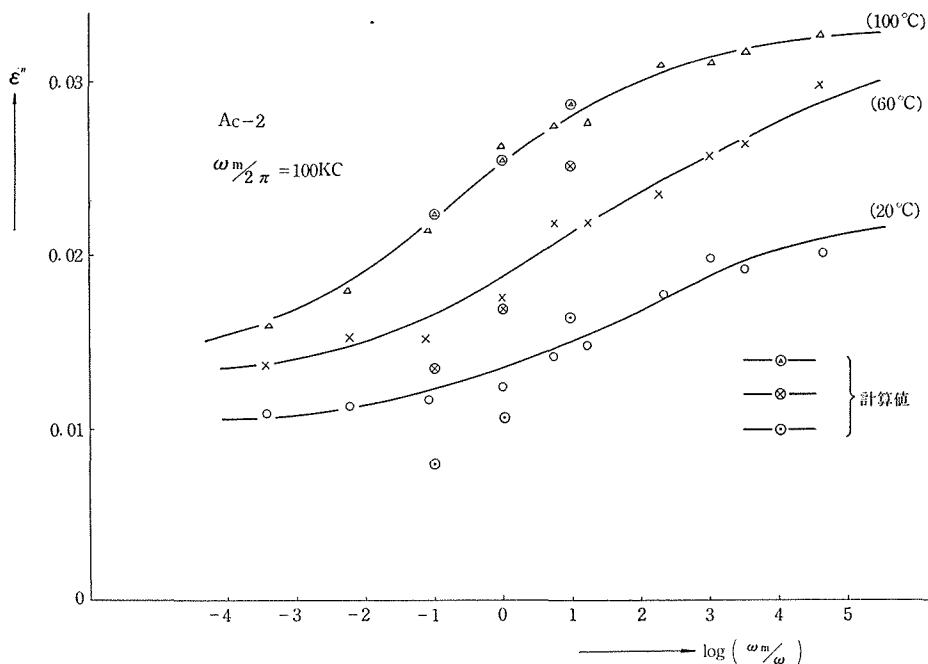
第7図 直線性を見るための誘電率の周波数特性

$$\varepsilon''(y) = \sum_{n=1}^9 A_n \{ \varepsilon'(y+0.5n) - \varepsilon'(y-0.5n) \} \quad (25)$$

$$A_1=0.499 \quad A_2=0.124 \quad A_3=0.073 \quad A_4=0.043 \quad A_5=0.025$$

$$A_6=0.016 \quad A_7=0.010 \quad A_8=0.006 \quad A_9=0.009$$

一般の電気絶縁物では大部分が周波数に関する直線性を示し、非直線のもの極めて少ないので、膜状絶縁物でも直線性が満足されることが期待できる。そこで(25)式を使用して前記の種々の測定法による周波数特性の実測値よりこの直線性を検討した結果、直列空げき法が最もよい一致を示した。それ故、以後の測定はこの方法の使用によることを結論し誘電特性の測定をなしている。第7図、第8図は(25)式を使用して計算したものと測定値とを比較した一例で、他の測定法に比してよい一致を示している。また他の実施例では珪素を含む繊維素誘導体の特性の報告において同様の取扱いをなしている。尚、(23)式の余効函数に関しては種々の関数形が与えられ、この関数形を知ることによりその誘電定数を推知することが可能であるが、膜状絶縁物に関しては次の機会に報告する。



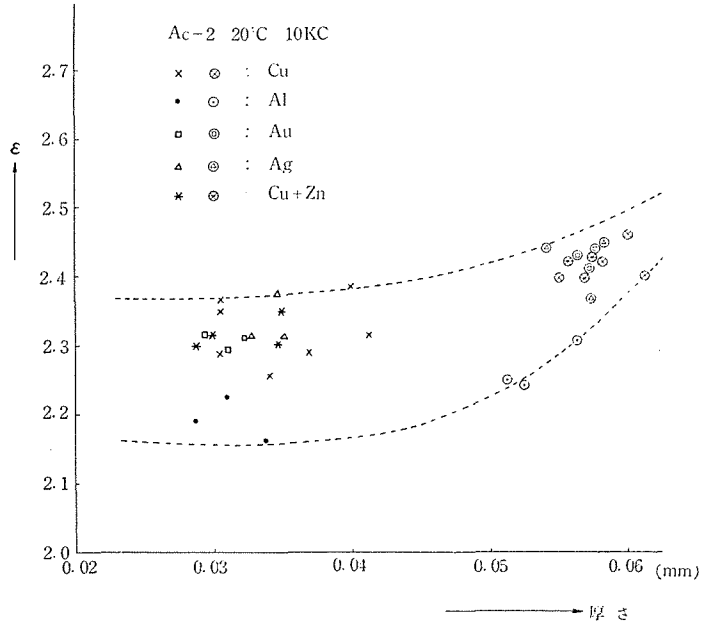
第8図 誘電損率の実測値と計算値の比較

4 高分子絶縁材料の誘電特性

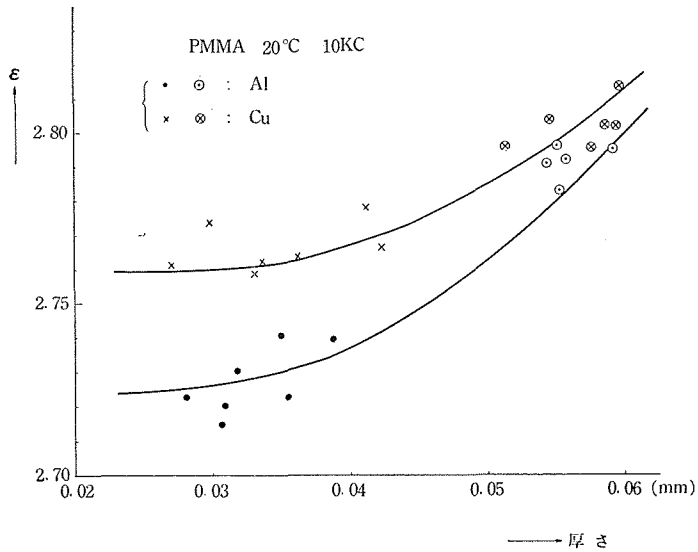
本節で言う高分子絶縁材料とは鎖状構造を持ち、溶液法により絶縁物を形成されるものか、可塑剤添加により可塑化操作を加えて絶縁物となるものを主体として考え、その他の網状構造や液状のものは一応除外している。その上溶液法により形成されるものでも膜厚の差により取扱いを替えねばならぬ関係から0.08mm以下の厚さを有するものは皮膜状又は薄膜状試料と呼び、それ以上のものを膜状と呼称することにする。

(A) 皮膜状絶縁物の特性

膜状絶縁物の膜厚が0.05mm程度でも吸湿後、減圧乾燥などの操作をなすと厚さが見掛上厚くなり収縮の影響が顕著である。塗布形状や吹付けなどにより形成される絶縁物は膜厚が極めて薄くなるが基材に金属を使用したものは脱湿操作の際試料と金属のはく(剝)脱に注意して、金属に試料を密着させて置くことができれば取扱いの点は比較的容易である。しかしこのような金属と絶縁物の密着は同一基材金属を使用しても差異があり、皮膜が吸湿した場合ははく脱を促進し、乾燥に際してははく離による直列空げきを介在させることになる。同一試料に対し異種の基材金属を使用した時も当然この差異が期待される。そこでこの間の関係を調べる目的で種々の金属を使用してみたが、電気的特性より見ても興味ある点が見られる。即ち、一方の電極として水銀を使用し他方の電極は基材金属をもつてこれに当てる。この基材金属は直径8cm厚さ1cmの円板で、その内部を高さ0.5cmの縁取りをした金属皿とし、これに一定濃度の溶液を注入製膜した後、形成した皮膜状試料により誘電特性を測定したものである。基材金属は銅、アルミ、真鍮を使用し、他の金属の場合は真鍮板上に所要金属を鍍金せしめ使用に供した。皮膜形成面の前処理はエメリー#1000にて研磨後、アルコールにて清浄にしたものを使用した。第9図は同一試料を使用した時の誘電率を求めたものである。試料としては、Ac-2を使用し0.05mm前後の厚さの厚いものは一回皮膜を形成させた上に、更に溶液を注入し再度皮膜を形成させたものである。厚さの測定は測定後皮膜をはく離して測定した。図より見て誘電率が期待よりも低いので直列空げきの影響かと充分注意を払ったが、測定後の皮膜のはく離の時の状況から見て否定せねばならず、水銀との接触界面の点も考えられるが、直列空げきを考慮して、皮膜の形成された面に更に溶液を注入して膜厚を厚くした時の特性との間に差を有するのでその影響のみとも考えられない。結局、推論にすぎぬが、これは基材金属の表面電位の影響によるものではないかと考える。即ち異種金属の接触や、同種金属でも濃度差を有する時や、単一金属でも酸化を受けている時は何れも表面電位が観測されているが、この場合もこの電位の影響により膜厚の薄い所では試料中の極性基はこの電位により干渉を受け、その方に束縛されるため、電界を加えてもこれに追随せず誘電率が低目に出るものと思われる。次に皮膜形成面に再度溶液注入により膜厚を厚くしたものは表面電位による束縛のない部分が多くなり、極性基の廻転が自由になるため誘電率が上昇したことになる。以上の推論を幾分でも裏付けるものとして表面電位に関する筆者の実験値を見ると⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾隣青銅に金鍍金した基準電位との比較値にすぎぬが、銅とアルミニウムの酸化物は他の金属よりも大きな値を有し、



第9図 皮膜状酢酸纖維素の誘電率

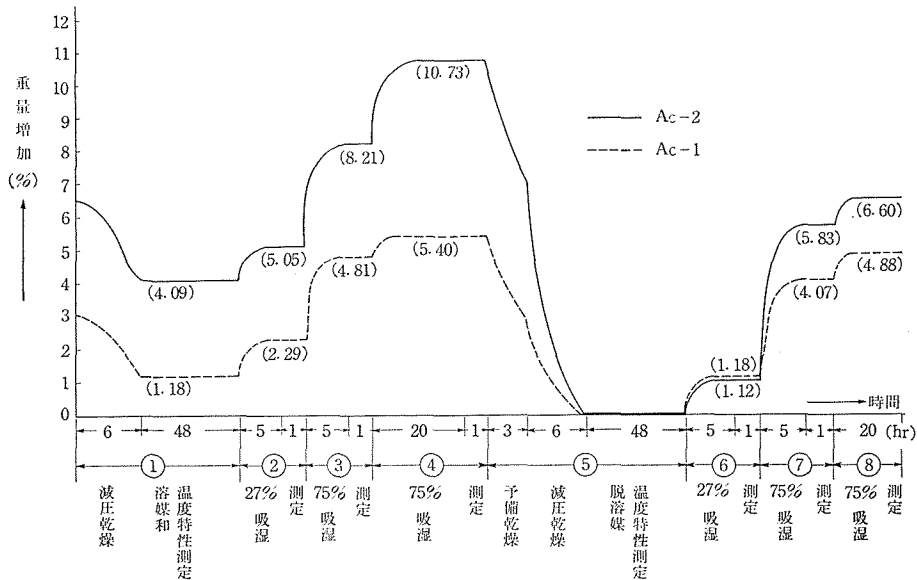


第10図 皮膜状メタアクリル酸樹脂の誘電率

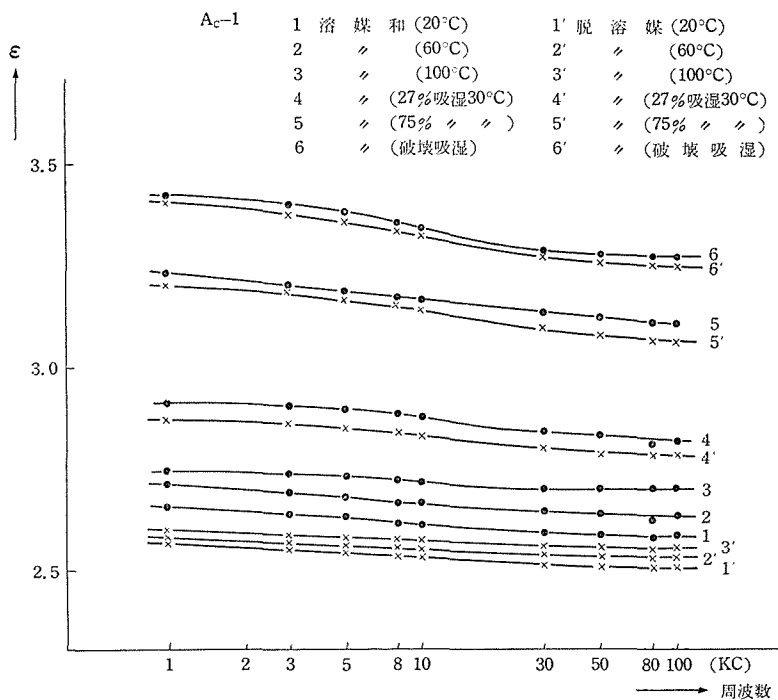
この点第9図の説明と矛盾することがない。また同論文中には銅とアルミニウムの酸化による電位の時間的变化も測定してあるが、皮膜状絶縁物では溶剤の脱着に時間がかかり電位の変化と対応させることが出来ぬので、表面電位は全て酸化後の電位によるものと考えられる。ただ試料が酢酸繊維素である関係から、占積率並びに繊維素自体の電気的に見た直並列による配列度を異にする点も考えねばならぬので、三菱レーヨン製のメタパレット(PMMA)を使用してみた。第10図にこれを示す。この試料によつても同一傾向を見ることができるので、表面電位により極性基が束縛されることは一応妥当性を持つものとする。尚、はく離後の試料のよいものが得られればこの点が一層明らかになるので実験を継続中である。

(B) 膜状絶縁物の特性

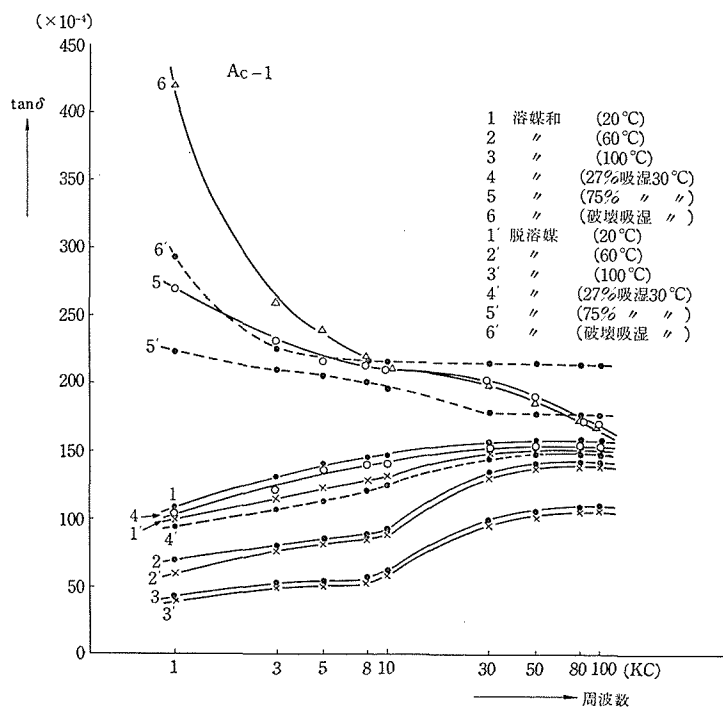
Ac-1, Ac-2のような親水性の試料では、溶媒和試料を吸湿させて減圧乾燥させたもの、即ち脱溶媒試料を基準重量として他の状態での重量と比較することより、重量変化の状態を知ることができる。第11図はこれを示したもので、製膜直後の試料を湿気に曝すと減圧乾燥後の溶媒和量を異にするので、この状況も併記してある。それとともに誘電特性は第12図、第13図のようになり、特に溶媒和試料では溶剤の種類によるが高湿度での吸湿により可動イオンを増大させているのが見られる。筆者は75% R. H. 中の長時間吸湿により可動イオンの影響が見られるので、これを破壊吸湿と仮称したが、誘電特性測定中可動イオンの急増をまねくある限界湿度が判明すれば、この点をこのような



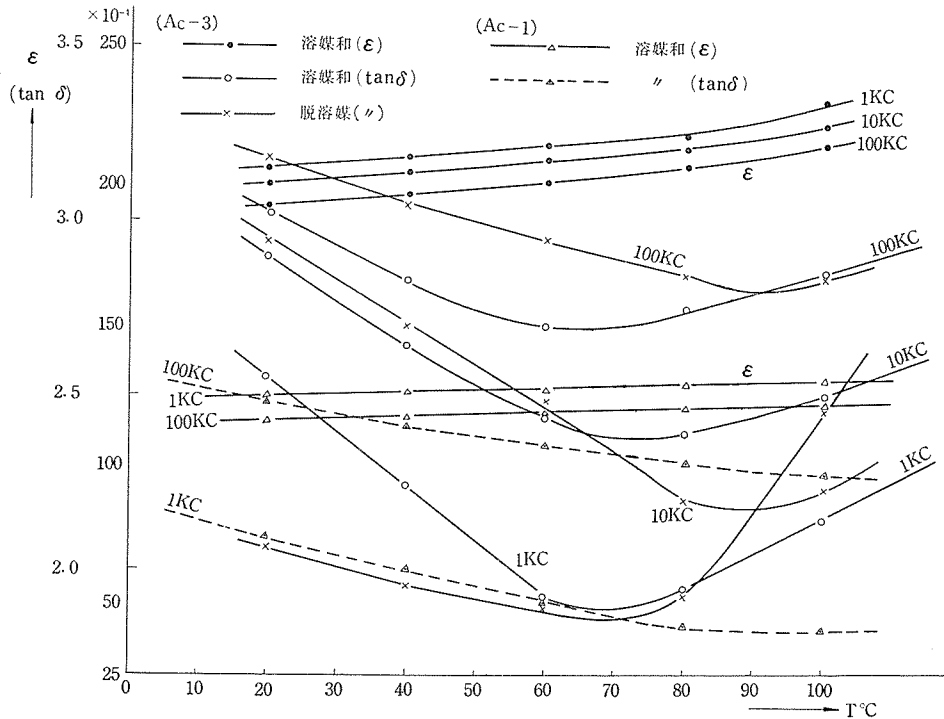
第11図 吸湿脱湿等による重量変化



第12図 誘電率の周波数特性



第13図 誘電正接の周波数特性



第14図 可塑剤入り試料の誘電特性

呼称をもつてしてもよいのではないかと考える。次に第14図は同じく酢酸繊維素であるが押出成形用のチップ状の原料 (Ac-3) を使用した時の湿度特性で、この原料には可塑剤が入っている。可塑剤が入った場合は吸湿させたものを充分脱湿させたにかかわらず、可動イオンのあることが解り、高温低周波にて特性の上昇を見る。即ち残留水分が可塑剤中の可動イオンを助長する如き効果を与えている。尚、同図中にAc-1の特性も比較のため示してある。

(C) 可塑化絶縁物の特性

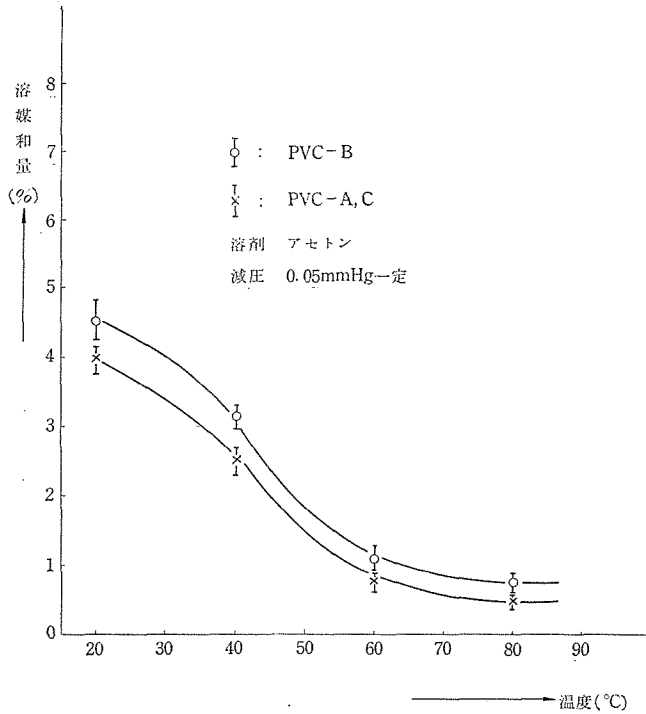
電線会社の製品中、心線を可塑化ポリ塩化ビニール (PVC) で絶縁し、その上に綿被覆をほどこし、更にその上を高分子皮膜状絶縁物でコーティングしたのものがある。このものの製造工程ではコーティングに際し溶剤はPVC絶縁層まで浸潤しPVC層を膨潤させる。この時のPVC層や綿被覆の層は溶媒和の状態にあり、単なる減圧加熱操作のみでは残留溶剤を保有することになる。空中の湿気は溶剤を駆逐し置換作用をなして自身が入り込む性質を存するので長時間の吸湿により一応残留溶剤を除くことが出来る。しかし前述の可塑剤を含む酢酸繊維素 (Ac-3) の特性に見られるように、可塑剤の導電性を助長して絶縁耐力を低下させる。これ以外にワニス処理をした絶縁物が加熱乾燥が不充分であつたり、使用中の絶縁物がボイド放電や長時間の電圧印加による加熱や劣化及び分解生成物などにより、溶剤やガスの発生を伴う所では、共に絶縁物はこれらのガスや溶

剤を吸着し溶媒和された絶縁物となる。そこでこれら溶媒和された絶縁物の特性を調べることは特性の低下を見るだけでなく、耐溶剤性による材料の適応性や劣化対策にも寄与することになる。実際の使用状態での経年変化ではこの上に更に吸湿の問題が加わるので、その間の関係も見必要がある。しかし湿度特性については次回にまわし、いちじるしく影響を受ける可塑化絶縁物の誘電特性が、溶媒和によりどのような挙動を示すかを本稿にて見ることにする。

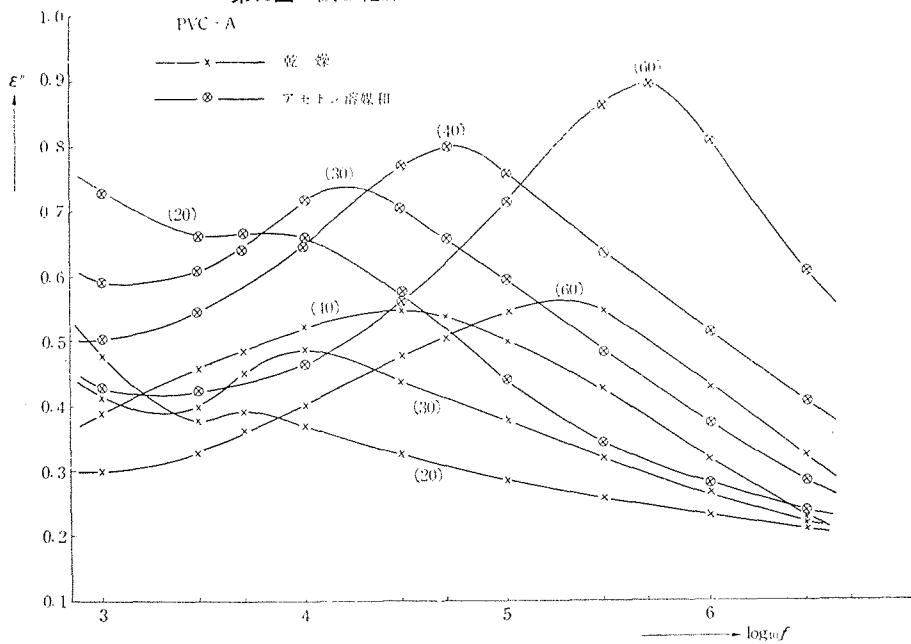
試料は第1表の組成と性状を存し、備考に併記の製造条件を持つ可塑化ポリ塩化ビニール (PVC—A の如く表示する) で、原料樹脂はゼオン101EPを使用し、可塑化により厚さ1mmの成型品としたものである。試料の前処理は塩化カルシウムを乾燥剤としたデンケータ中に長時間放置したものを、使用前に80°Cにて減圧乾燥をほどこしたものを乾燥試料とし、シリコングリースによる錫はく電極を使用して測定に供した。主電極の直径は5cmで周波数100KCまでは並列抵抗ブリッジを用いそれ以上では抵抗置換法によつた。並列抵抗ブリッジではガード電極の使用が可能であるが、未使用の抵抗置換法での補正は100KCに於ける両者の値の比較により行つた。次に溶媒和試料の調製は乾燥試料を20°Cにて溶剤の飽和雰囲気中に10時間懸垂放置し各温度並びに減圧度にて恒量になるまで乾燥し、乾燥試料に対する増量分を溶媒和量と見なした。第15図はこの例示で、全般的に見て溶媒和の量はA、C試料は大差なく、B試料のみこれより大きな値を示すが、三者の成分比より見てクレーの影響と思われる。何れも同傾向であるので第16図にPVC—Aの誘電率の周波数特性の例を示す、但しこの時の溶媒和試料を得るための条件は80°Cでの減圧乾燥によつたものである。図の如き誘電率の周波数特性が与えられると、その最大値に対応する周波数と1/Tとの関係が各試料について求められる。これが第17図で、下記の如き関係より材料に対する物性的知見が得られるので以下これにつき記す。

第1表 使用原料

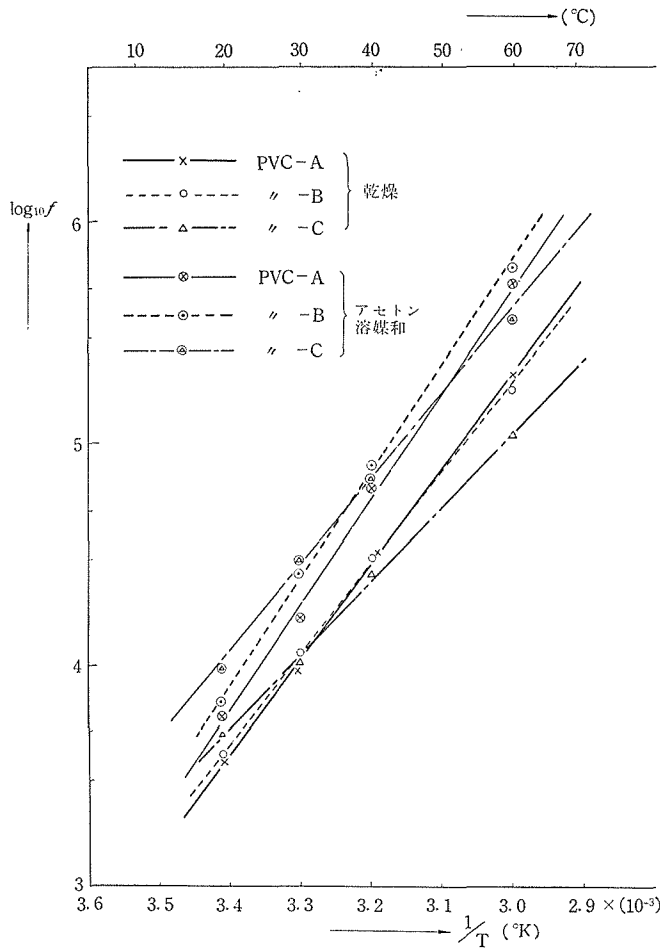
名 称	性状並びに成分比				備 考		
	組成	試料記号	A	B		C	
可塑化塩化 ビニール (PVC)	PVC樹脂		100	100	100	A, Bは白色, Cは黒色, 厚さ1mmシート ミキシング, プレッシング いずれも150°C10分	
	可塑剤 DOP		50	50	50		
	安定剤	ステアリン酸鉛		1	1		1
		鉛白		5	5		5
	その他	クレー		0	10		0
黒トーナ			0	0	5		



第15図 減圧乾燥による温度と溶媒和量の関係



第16図 温度をパラメータとした誘電損率の周波数特性



第17図 $f_{max}-1/T$ 特性

一般に誘電損率の温度依存性は活性化エネルギーで与えられ、このエネルギーの大きいことは過程の原因となる極性基が周囲からの束縛が強いため動きにくいことを示している。しかしてこれはまた活性化エントロピーにより規則性の尺度として見る事が出来、Kauzmann⁽²¹⁾は次式を使用して種々の材料の性質を調べている。

$$\Delta S = 2.303R \left\{ \log_{10} 2\pi f_{max} - \log_{10} \frac{KT}{h} + \frac{1}{T} \frac{d \log G}{d(1/T)} \right\} - R \dots\dots\dots (26)$$

ここにRはガス恒数、Kはボルツマン定数、hはプランク定数、Gは速度定数で $\frac{d \log G}{d(1/T)}$ は(17)図では曲線の勾配を示す。

活性化エネルギーに関しては Arrhenius の反応速度論を出発点として、これに緩和時間⁽²²⁾を関係づけることにより、絶縁抵抗の温度依存性を初め、高圧下の化学反応、拡散

係数の湿度依存性などが同様の考えの下に速度過程の理論として取扱かわれ、誘電体では Eyring の絶対速度論の適用により次式として与えられる。

$$\Delta H = 2.303R \frac{d \log G}{d(1/T)} - RT \dots \dots \dots (27)$$

(27)式を使用して第17図について見ると活性化エネルギーは乾燥試料にて 15kcal/mol 程度となり、溶媒和試料では 21kcal/mol 程度でかえつて増大している。 f_{max} の高周波側への移行は内部粘性の低下を意味しているが、 ΔH の増大は極性基群の束縛の強化を意味し相反する結果となる。この点の究明はこれだけの結果のみから断定を下すことは危険であるが一応推論すると可塑剤と溶剤との関係を追求する必要性に集約される。そこで絶縁抵抗の温度依存性とも合せ考え、組成上の系統的な結果を見た上で結論すべく実験を継続している。

5 結 言

高分子材料の利用が全ての分野でめざましい発展を遂げているが、電気材料関係においても今後ますます利用分野の拡大が期待されるすう勢にある。しかして多種多様な使用目的に対応してその利用法も多様性を有し、塗布、含浸、吹付などにより絶縁層を形成する所謂、溶液法によるものもその一分野で、広範な応用範囲を有する。このような溶剤使用によるものは皮膜形成面が外圍の影響を受け易く、測定に際し多くの影響因子を伴うため、再現性を有するようになるためには先ず特性を律する影響因子を見窮めねばならない。次に同一原料を使用しても取扱い差に起因して特性を異にするので、これに対する配慮が要求される。例えば射出成型をしたものと溶液法により所要形態をとつたものとは製造履歴を全く異にし、特性の差による物性変化に起因する使用時の性質を知悉する必要がある。またこれらの特性の違いは物性的取扱いによる物質構造的な手がかりにもなり、基礎的な知見を得ることにより応用分野への飛躍に寄与するよすがとなるものと信ずる。この観点に立ち、筆者は誘電特性の面を通して絶縁材料の特性を知るべく努めてきたが、本実験もその一部を構成するもので、次の如く要約出来る。

(1) 膜状絶縁物の誘電的性質を律する直列空げきの影響を見るため種々の測定法による比較実験並びにその結果について考察し、同時に重量変化による厚さの変化分について調べた。

(2) その結果、絶縁物の周波数に対する直線性の検討より直列空げき法を使用するのが妥当であると結論した。

(3) 膜厚が特に薄い皮膜状絶縁物では誘電率の低下を見るので、基材金属の表面電位の影響によるものではないかと考えた。

(4) 酢酸纖維素を使用した膜状絶縁物により、誘電特性の温度並びに周波数依存性を調べ、吸湿による重量変化に対応する誘電的性質の変化を見た。

(5) 可塑化絶縁材料としての PVC の、溶剤吸着による誘電特性を調べ、速度過程の

理論による活性化エネルギーにより考察した。

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。又実験に際し、御便宜をいただいた本学石橋勇一教授に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) 小木曾：信州大学工学部紀要 第7号 P.129 (昭32)
- (2) 小木曾： “ ” 第8号 P.35 (昭34)
- (3) 小木曾：電気学会雑誌 79 854号 P.1437 (昭34)
- (4) 電気学会技術報告 第3号
- (5) A. S. T. M Part 6. D-115, D-150.
- (6) Fuoss : J. Amer. Chem. Soc., 59 1704 (1937)
- (7) 阪本・宇野：電気学会雑誌 59 611号 P.297 (昭14)
- (8) 高橋：電気学会雑誌 73 777号 P.579
- (9) 岡：応用物理 16 9号 P.156 (昭22)
- (10) Schweidler : Annalen der physik 24 P.717 (1907)
- (11) Hartshorn and Rushton : J. I. E. E. 83 P.315 (1938)
- (12) B. Gross : Physical Review 59 P.748 (1941)
- (13) 高橋：電気試験所彙報 16 3号 P.210 (昭27)
- (14) 小木曾：昭和33年電気4学会東海支部連大 55
- (15) 前掲 (3)
- (16) 岡：応用物理 16 10号 P.205 (昭22)
- (17) 高橋：電気試験所研究報告 第539号 P.62 (昭28)
- (18) 古賀・加賀美：応用物理 17 7号 P.197 (昭23)
- (19) 屋代：名古屋工業大学々報50年創立記念号 P.1 (昭30)
- (20) 小木曾：信州大学工学部紀要 第7号 P.141 (昭32)
- (21) Kauzmann : Rev. Mod. Phys., 14 12 (1942)
- (22) Stearn and Eyring : Chem Rev 29 504 (1941)
- (23) 川崎・関田：電気試験所彙報 21 11号 P.811 (昭32)
- (24) Glasstone, Laidler and Eyring : “The Theory of Rate Processes” (1941)
- (25) 岡：高分子物質 P.253 (昭26)

Summary

The Solvation of High Polymer Substance and Its Electrical Properties (Ⅲ)

Toshisaburo OGISO

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

When a high polymer substance was dissolved in solvent first, and then the solvent was evaporated, there was produced an insulating film. The dielectric properties of the film were likely to be influenced by the solvation that was a residual solvent. Besides, the same phenomenon caused by the solvent which plasticized polyvinyl chloride resin absorbs was observed, when the resin was put in an atmosphere of solvent.

Then di-acetyl cellulose and polyvinyl chloride as specimen were used in order to look into the electrical properties which were influenced by the solvation. The main contents of this paper are as follows:

(1) Several comparative methods have been employed to know the influence of the gap which comes into electric plates for measuring in series together with the specimen. The series gap method has been adopted, for it was found out to be the fittest as the results of studying linearity concerning frequency.

(2) The characteristics of the dielectric constant of a film of cellulose derivative which varies with the change of frequency or of temperature has been cleared up.

(3) The frequency characteristics of dielectric loss factor of plasticized polyvinyl chloride in dry and solvated state were measured. As the results of this experiment, it has been discussed by using the activation energy on the theory of the rate process.