高分子物質の溶媒和と電気的性質（II）

—纖維素誘導体の誘電率—

小木曾　敏三郎*

信州大学工学部　電気工学教室

（昭和33年10月20日受理）

1　緒　　言

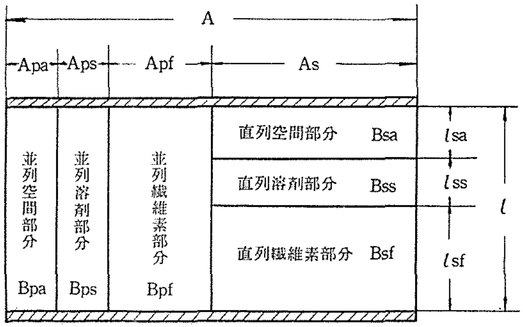
前報[1]に於て，溶媒和及び脱溶媒に於ける電気的特性を次報に述べると明記したが都合上，次回にゆずり本報では原料高分子物質の真の誘電率を求めるため製膜された皮膜状絶縁物の誘電率を直並列よりなる等価構成より考察し，脱溶媒試料及びこれを誘電率既知の含浸油にて真空含浸したものとの誘電特性の差より知るべく種々企図した結果，一応目的を達成することが出来たのでその間の過程について記させていただく。

2　皮膜状絶縁物の誘電特性式

高分子物質として纖維素誘導体を使用し溶剤に溶解したものを展開して溶剤の蒸発によりゲル化后，皮膜状になつたものは誘電的に見て種々の興味ある特性が見られる。即ち溶媒和された場合の誘電特性と脱溶媒された試料との特性の差や，脱溶媒試料を溶剤の雰囲気中に曝すことによつて再度溶媒和試料となすことの出来る変換溶媒和試料の特性，又は吸湿による特性変化や膨潤と厚さの関係等が特に興味深い。溶媒和された溶剤や吸湿による吸湿量等は重量法により鋭敏な感度をもつて知ることが出来るが，誘電特性としてはこの鋭敏さに追随することが出来ず特性変化を検出するには限界がある。又，入り込む溶剤や吸湿量は誘電的には当然束縛された状態を示し単独の特性とは異なつている。それ故，これらの機構を知る為には現象的な差異を基にして機構的な考察も必要と考える。先ず電気的な等価構成としてはミクロ的な物質の集合ではあるが電気的な直並列の等価構成として考えることである。それ故皮膜状絶縁物を第1図の如き等価構成として考えたが，この場合問題となるのは絶縁物自体が線型か非線型かとの点である。Gross[2]の式を基にした高橋氏の式[3]により，これが線型であることを示すことが出来るのでこの点に関してはこのような等価構成をもつてしてもよいのではないかと考える。図に於てAを面積，lを厚さ，Bを容積分素を示すとし suf-fix の最初は直列（Series）並列（Parallel）の別を後のものは空間部分(Air) 纖維素部分(Fiver) 溶剤(Solvent)の別を示すものとすれば

---

*　信州大学講師



第1図 皮膜状絶縁物の等価構成

$$\left.\begin{array}{lll} A_s=(B_{sf}+B_{ss}+B_{sa})A & & A_{pf}=B_{pf}A \\ A_{ps}=B_{ps}A & A_{pa}=B_{pa}A & l_{sa}=\dfrac{B_{sa}}{B_{sf}+B_{sa}+B_{ss}} \\ l_{sf}=\dfrac{B_{sf}}{B_{sf}+B_{sa}+B_{ss}}l & & l_{ss}=\dfrac{B_{ss}}{B_{sf}+B_{sa}+B_{ss}} \end{array}\right\} \quad (1)$$

誘電体の複素誘電率とその幾何学的静電容量の積を$\dot{C}$で表わし各構成部分の容量を$\dot{C}_{sf}$の如く表示することにより

$$\left.\begin{array}{l} \dot{C}_{sf}=\dot{\varepsilon}_f\left(\dfrac{A_s}{A}C_o\Big/\dfrac{l_{sf}}{l}\right)=(\varepsilon_f-j\varepsilon_f{}')\left[\dfrac{(B_{sf}+B_{ss}+B_{sa})^2}{B_{sf}}C_o\right] \\ \dot{C}_{ss}=\dot{\varepsilon}_s\left(\dfrac{A_s}{A}C_o\Big/\dfrac{l_{ss}}{l}\right)=(\varepsilon_s-j\varepsilon_s{}')\left[\dfrac{(B_{sf}+B_{ss}+B_{sa})^2}{B_{ss}}C_o\right] \\ \dot{C}_{sa}=\dot{\varepsilon}_a\left(\dfrac{A_s}{A}C_o\Big/\dfrac{l_{sa}}{l}\right)=(\varepsilon_a-j\varepsilon_a{}')\left[\dfrac{(B_{sf}+B_{ss}+B_{sa})^2}{B_{sa}}C_o\right] \\ \dot{C}_{pf}=\dot{\varepsilon}_f\left(\dfrac{A_{pf}}{A}C_o\right)=(\varepsilon_f-j\varepsilon_f{}')B_{pf}C_o \\ \dot{C}_{ps}=\dot{\varepsilon}_s\left(\dfrac{A_{ps}}{A}C_o\right)=(\varepsilon_s-j\varepsilon_s{}')B_{ps}C_o \\ \dot{C}_{pa}=\dot{\varepsilon}_a\left(\dfrac{A_{pa}}{A}C_o\right)=(\varepsilon_a-j\varepsilon_a{}')B_{pa}C_o \end{array}\right\} \quad (2)$$

上式中 C_o は単位体積当りの静電容量を示し，Kを定数として $C_o=KA/l$ の関係がある次に誘電体の綜合複素誘電率を $\dot{\varepsilon}$ とすれば

$$\dot{\varepsilon}=\varepsilon-j\varepsilon' \quad (3)$$

全体の合成容量は

$$\dot{C}=\dot{\varepsilon}C_o=\dot{C}_{pf}+\dot{C}_{ps}+\dot{C}_{pa}+\frac{\dot{C}_{sf}\dot{C}_{ss}\dot{C}_{sa}}{\dot{C}_{sf}\dot{C}_{ss}+\dot{C}_{ss}\dot{C}_{sa}+\dot{C}_{sf}\dot{C}_{sa}} \quad (4)$$

(4)へ(1)(2)を代入し(3)と比較整理して

$$\varepsilon=\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_s B_{ps}+\varepsilon_a B_{pa}+\frac{\dfrac{\varepsilon_f\varepsilon_s\varepsilon_a(B_{sf}+B_{ss}+B_{sa})^2}{(\varepsilon_s\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f B_{ss}+\varepsilon_f\varepsilon_s B_{sa})}+\dfrac{\{\varepsilon_f'^2\varepsilon_s\varepsilon_a(\varepsilon_s B_{sa}+\varepsilon_a B_{ss})+\varepsilon_s'^2(\varepsilon_f^2 B_{sa}+\varepsilon_f\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_f'^2 B_{sa})\}(B_{sf}+B_{ss}+B_{sa})^2}{(\varepsilon_s\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f B_{ss}+\varepsilon_f\varepsilon_s B_{sa})^2}}{1+\dfrac{(\varepsilon_f\varepsilon_s' B_{sa}+\varepsilon_f'\varepsilon_s B_{sa}+\varepsilon_s'\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f' B_{ss})^2}{(\varepsilon_s\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f B_{ss}+\varepsilon_f\varepsilon_s B_{sa})^2}+\dfrac{\varepsilon_f'\varepsilon_s' B_{sa}(\varepsilon_f'\varepsilon_s' B_{sa}-2\varepsilon_f\varepsilon_a B_{ss}-2\varepsilon_s\varepsilon_a B_{sf}-2\varepsilon_f\varepsilon_s B_{sa})}{(\varepsilon_s\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f B_{ss}+\varepsilon_f\varepsilon_s B_{sa})^2}} \tag{5}$$

$$\varepsilon'=\varepsilon_f' B_{pf}+\varepsilon_s' B_{ps}+\varepsilon_a' B_{pa}+\frac{\varepsilon_a^2\{\varepsilon_f' B_{sf}(\varepsilon_s^2+\varepsilon_s'^2)+\varepsilon_s' B_{ss}(\varepsilon_f^2+\varepsilon_f'^2)\}(B_{sf}+B_{ks}+B_{sa})^2}{(\varepsilon_s\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f B_{ss}+\varepsilon_f\varepsilon_s B_{sa})^2+(\varepsilon_f\varepsilon_s' B_{sa}+\varepsilon_f'\varepsilon_s B_{sa}+\varepsilon_s'\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f' B_{ss})^2+\varepsilon_f'\varepsilon_s' B_{sa}(\varepsilon_f'\varepsilon_s' B_{sa}-2\varepsilon_f\varepsilon_a B_{ss}-2\varepsilon_s\varepsilon_a B_{sf}-2\varepsilon_f\varepsilon_s B_{sa})} \tag{6}$$

(5)に於て誘電体の損失率の極めて小なる場合には

$$\varepsilon\simeq\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_s B_{ps}+\varepsilon_a B_{pa}+\frac{\varepsilon_f\varepsilon_s\varepsilon_a(B_{sf}+B_{ss}+B_{sa})^2}{\varepsilon_s\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f B_{ss}+\varepsilon_f\varepsilon_s B_{sa}} \tag{7}$$

又上式に於て脱溶媒試料では

$B_{ps}+B_{pa}\equiv B'_{pa}$　　$B_{ss}+B_{sa}\equiv B'_{sa}$　　$\varepsilon_s\equiv\varepsilon_a$　より

$$\varepsilon=\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_a B'_{pa}+\frac{\varepsilon_f\varepsilon_a(B_{sf}+B'_{sa})^2}{\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_f B'_{sa}} \tag{8}$$

3　繊維素誘導体の誘電率

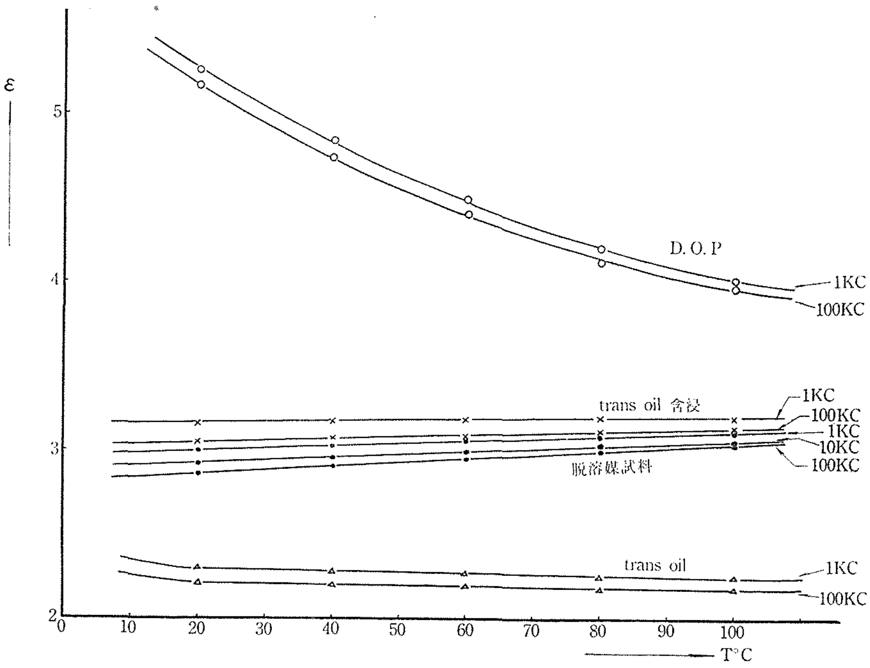
絶縁紙の如く繊維素やリグニン等により構成されるものの真の誘電率を求めることは困難で，等価構成より間接的に求められているが，[(4)～(9)] 実験者により異なり巾広い値を示している。本実験にて取扱つている皮膜状の試料では無色透明な美麗な外観を有するが，ゲル化の過程を経て二次的な結合因子による立体的な組枠となり，原料維素の配列の差や，附随して生ずる占積率の差等の為に見掛けの誘電率の差となつて表われる。その為溶媒和試料に於ける残留溶媒の挙動を知る為には原料繊維素誘導体の誘電率を知る必要があるので，これらの影響因子を考慮に入れ下記の如く脱溶媒試料に於ける誘電率の温度特性と，これに誘電率既知の含浸油を真空含浸した場合の特性より求めた。使用含浸剤・脱溶媒試料・含浸試料の温度特性の一例を第2図として示す。図の輻輳をさける為 D. O. P の含浸試料の特性は図より除いた。尚，脱溶媒試料としてはA_c―1―，A_c―2―にて示す如く二種類の二次醋酸繊維素より製膜したものをもつてした。

i)　含浸剤が全空間部分を充している場合

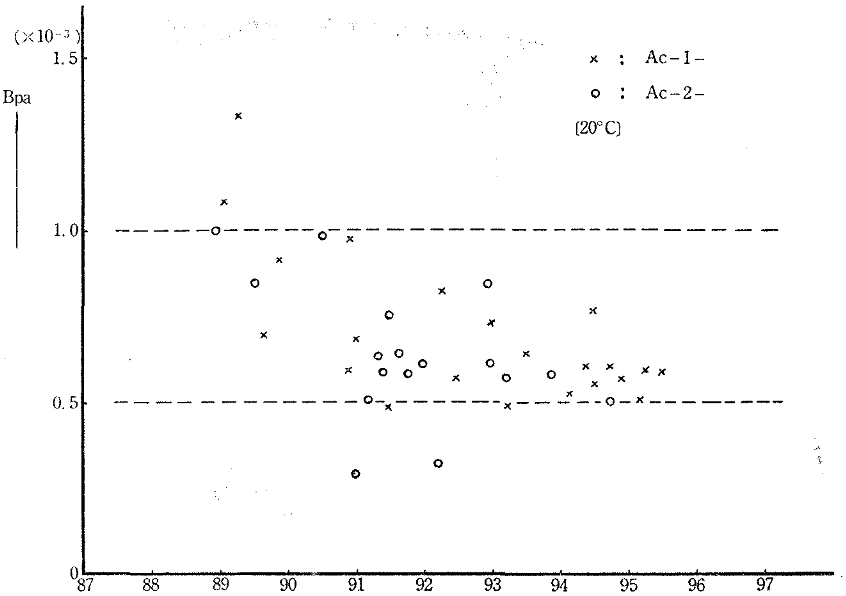
脱溶媒試料の誘電率を ε_{oa} これに含浸油を含浸せしめた時の誘電率を ε_{oi} とし空気及び含浸油のそれを ε_a，ε_i とすれば(8)より

$$\varepsilon_{oa}=\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_a B'_{pa}+\frac{\varepsilon_f\varepsilon_a(B_{sf}+B'_{sa})^2}{\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_f B'_{sa}} \tag{9}$$

$$\varepsilon_{oi}=\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_i B'_{pa}+\frac{\varepsilon_f\varepsilon_i(B_{sf}+B'_{sa})^2}{\varepsilon_i B_{sf}+\varepsilon_f B'_{sa}} \tag{10}$$



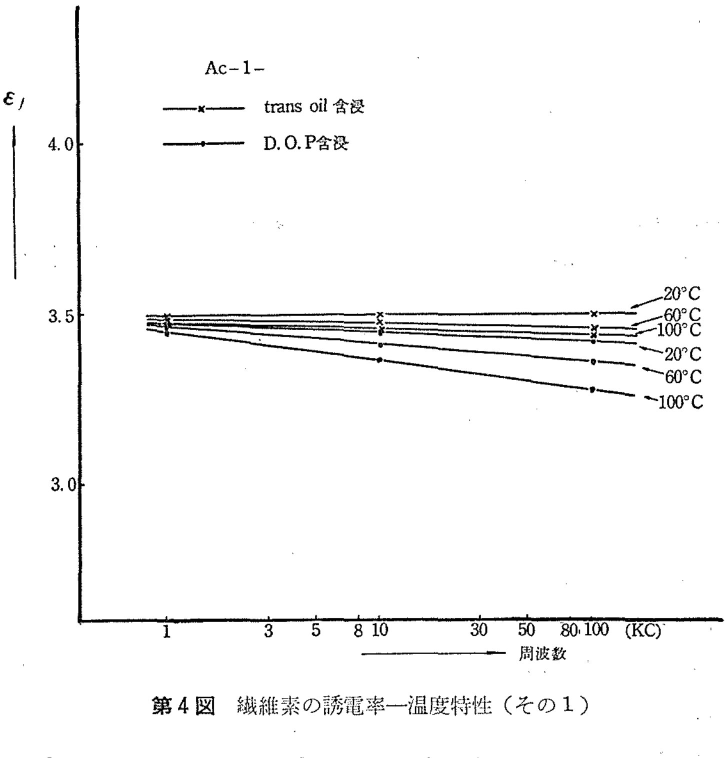
第2図 含浸剤，含浸及び未含浸試料の誘電率—温度特性



第3図 絶縁抵抗より求めた並列空間部分と占積率の関係

$$B_{pf}+B_{sf}+B'_{sa}+B'_{pa}=1 \tag{11}$$

上式に於て B_{pf} 及び B_{sf} の比率及び B'_{pa} と B'_{sa} の比率が不明であるからこれを明らかにする為先ず B'_{pa} の関係として坂本，吉田両氏の方法[10]により劣化絶縁油を含浸せしめ，直偏法1000V印加による絶縁抵抗の測定より B'_{pa} を知らんと試みた。第3図にこの結果を示す。この結果より並列空間部分が極めて小なることよりこれを無視して占積率の測定より求められた空間部分は全て直列部分のみなりとし，含浸したものにはボイド分がないものと見做した。次に B_{pf}，B_{sf} の比が不明であるから(9)(10)(11)より両者を消去し(12)式を得た後，この式の根として ε_f を求めた。第4図はこの結果であるが，脱溶媒試料の誘電率の温度係数が正であるのにこの結果では負として表われ含浸剤の影響が大である。



第4図　繊維素の誘電率—温度特性（その1）

$$\begin{aligned}&[(\varepsilon_i-\varepsilon_a)\{(1-B'_{pa})^2+B'_{pa}B'_{sa}\}-(\varepsilon_{oi}-\varepsilon_{oa})B_{sa}]\varepsilon_f^2\\&-[2(\varepsilon_i\varepsilon_{oi}-\varepsilon_a\varepsilon_{oa})(1-B_{pa})+B_{pa}(\varepsilon_i^2-\varepsilon_a^2)(B'_{pa}+B'_{sa}-1)]\varepsilon_f\\&+[\varepsilon_{oi}\varepsilon_{oa}(\varepsilon_i-\varepsilon_a)-\varepsilon_i\varepsilon_a(B'_{pa}+B'_{sa})\{(\varepsilon_{oi}-\varepsilon_{oa})-B'_{pa}(\varepsilon_i-\varepsilon_a)\\&-B'_{pa}(\varepsilon_i^2\varepsilon_{oa}-\varepsilon^2{}_a\varepsilon_{oi})]=0\end{aligned} \tag{12}$$

$$B_{sf}=\frac{B_{sa}\varepsilon_f\{\varepsilon_f(1-B_{pa}-B_{sa})+\varepsilon_a(B_{sa}+B_{sa})-\varepsilon_{oa}\}}{B_{sa}\varepsilon_f^2+\varepsilon_a\varepsilon_f(B_{pa}-B_{sa}-1)+\varepsilon_a(\varepsilon_{oa}-\varepsilon_aB_{pa})} \tag{13}$$

$$B_{pa}=1-B_{sf}-B_{pa}'-B'_{sa} \tag{14}$$

ii) 含浸剤の一部が並列分を充し，その残りが直列分としてある場合

前節では並列分を無視しボイド分なきものとして計算したが，脱溶媒試料を真空含浸した後重量増加より見ると，占積率より調べた空間部分に対し含浸剤の占める部分は $^1/_{10}$〜$^1/_{40}$ に過ぎぬことが解るので，含浸剤は並列空間部分を全て充し残りが直列空間部分を充しているものとして(7)(8)より

$$\varepsilon_{oa}=\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_a B'_{pa}+\frac{\varepsilon_f\varepsilon_a(B_{sf}+B'_{sa})^2}{\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_f B'_{sa}} \tag{15}$$

$$\varepsilon_{oi}=\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_i B'_{pa}+\frac{\varepsilon_f\varepsilon_i\varepsilon_a(B_{sf}+B_{ss}+B_{sa})^2}{\varepsilon_i\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f B_{ss}+\varepsilon_f\varepsilon_i B_{sa}} \tag{16}$$

$$\left.\begin{array}{l} B_{pf}+B_{sf}+B'_{pa}+B'_{sa}=1 \\ B_{ps}+B_{pa}=B'_{pa} \qquad B_{ss}+B_{sa}=B'_{sa} \end{array}\right\} \tag{17}$$

これより ε_f は下式の根として求められる。

$$\begin{aligned}
&[B'_{sa}(\varepsilon_a B_{si}+\varepsilon_i B_{sa})\{B'_{pa}(\varepsilon_a-\varepsilon_i)+\varepsilon_a B'_{sa}+\varepsilon_{oi}-\varepsilon_{oa}\} \\
&\qquad +\varepsilon_a B_{si}(1-B'_{pa}-B'_{sa})(1-B'_{pa}+B'_{sa})(\varepsilon_a-\varepsilon_i)-\varepsilon_a\varepsilon_i B'^3_{sa}]\varepsilon_f^2 \\
&+((\varepsilon_a\varepsilon_i B'_{sa}\{(1-B'_{pa}+B'_{sa})(\varepsilon_{oa}-\varepsilon_a B'_{pa})+(1-B'_{pa}-B'_{sa})(\varepsilon_{oi}-\varepsilon_i B'_{pa})\} \\
&+\varepsilon_a(\varepsilon_a B_{si}+\varepsilon_i B_{sa})[(1-B'_{pa})\{B'_{pa}(\varepsilon_a+\varepsilon_i)-(\varepsilon_{oa}+\varepsilon_{oi})\} \\
&\qquad +B'_{sa}\{B'_{pa}(\varepsilon_i-\varepsilon_a)+(\varepsilon_{oa}-\varepsilon_{oi})\}]))\varepsilon_f \\
&+[\varepsilon_a\varepsilon_i B'_{sa}(\varepsilon_{oi}-\varepsilon_i B'_{pa})\{\varepsilon_a(B'_{pa}+B'_{sa})-\varepsilon_{oa}\} \\
&\qquad -\varepsilon_a(\varepsilon_{oa}-\varepsilon_a B'_{pa})\{(\varepsilon_a B_{si}+\varepsilon_i B_{sa})(\varepsilon_i B'_{pa}-\varepsilon_{oi})+\varepsilon_a\varepsilon_i B'^2_{pa}\}]=0
\end{aligned} \tag{18}$$

この方法により計算したものは温度係数は幾分改善される結果を得るが未だ充分でない。

iii) 含浸剤が直並列とも空間部分の一部を充している場合

並列空間部分に占める含浸剤の量は絶縁抵抗測定より出した量とし残部が直列空間部分にあるものとし，残りの空間部分は直並列とも同様の率を有すると仮定すれば

$$\varepsilon_{oa}=\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_a B'_{pa}+\frac{\varepsilon_a\varepsilon_f(B_{sf}+B'_{sa})^2}{\varepsilon_a B_{sf}+\varepsilon_f B'_{sa}} \tag{19}$$

$$\varepsilon_{oi}=\varepsilon_f B_{pf}+\varepsilon_i B_{pi}+\varepsilon_a B_{pa}+\frac{\varepsilon_a\varepsilon_f\varepsilon_i(B_{sf}+B'_{sa})^2}{\varepsilon_a\varepsilon_i B_{sf}+\varepsilon_a\varepsilon_f B_{si}+\varepsilon_f\varepsilon_i B_{sa}} \tag{20}$$

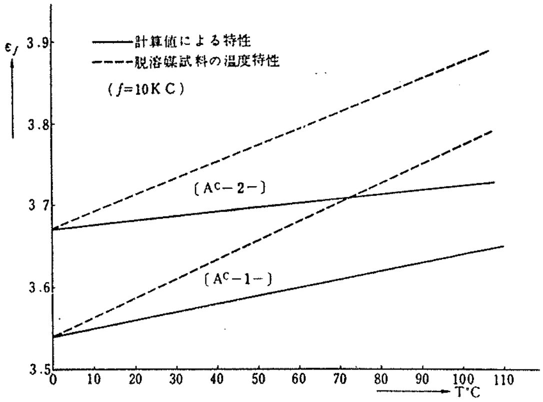
$$\left.\begin{array}{l} B_{pf}+B_{sf}+B'_{sa}+B'_{pa}=1 \\ B'_{sa}=B_{si}+B_{sa} \qquad B'_{pa}=B_{pi}+B_{pa} \end{array}\right\} \tag{21}$$

(19)(20)(21)より同様の方法により

$$\begin{aligned}
&[B'_{sa}(\varepsilon_a B_{si}+\varepsilon_i B_{sa})\{B_{pa}(\varepsilon_a-\varepsilon_i)+\varepsilon_a B'_{sa}+\varepsilon_{oi}-\varepsilon_{oa}\} \\
&\qquad +\varepsilon_a B_{si}(1-B'_{pa}-B'_{sa})(1-B'_{pa}+B'_{sa})(\varepsilon_a-\varepsilon_i)-\varepsilon_a\varepsilon_i B'^{3}_{sa}]\varepsilon_f^2 \\
&+[\varepsilon_a(\varepsilon_{oi}-\varepsilon_i B_{pa}-\varepsilon_a B_{pi})\{\varepsilon_i B'_{sa}(1-B'_{pa}-B'_{sa})-(1-B'_{pa}+B'_{sa})(\varepsilon_a B_{si}+\varepsilon_i B_{sa})\} \\
&+\varepsilon_a(\varepsilon_{oa}-\varepsilon_a B'_{pa})\{\varepsilon_i B'_{sa}(1-B'_{pa}+B'_{sa})-(1-B'_{pa}-B'_{sa})(\varepsilon_a B_{si}+\varepsilon_i B_{sa})\}]\varepsilon_f \\
&+[\varepsilon_a(\varepsilon_{oi}-\varepsilon_i B_{pa}-\varepsilon_a B_{pi})\{\varepsilon_a\varepsilon_i B'^{2}_{sa}+B_{si}(\varepsilon_{oa}-\varepsilon_a B'_{pa})(\varepsilon_a-\varepsilon_i)\} \\
&\qquad -\varepsilon_a^2\varepsilon_i B'^{2}_{sa}(\varepsilon_{oa}-\varepsilon_a B'_{pa})]=0
\end{aligned} \tag{22}$$

$$B_{sf}=\frac{\varepsilon_f B'_{sa}\{(1-B'_{pa}-B'_{sa})\varepsilon_f+\varepsilon_a(B'_{pa}+B'_{sa})-\varepsilon_{oa}\}}{B'_{sa}\varepsilon_f{}^2+\varepsilon_a\varepsilon_f(B'_{pa}-B'_{sa}-1)+\varepsilon_a(\varepsilon_{oa}-\varepsilon_a B'_{pa})} \tag{23}$$

$$B_{pf}=1-B_{sf}-B'_{pa}-B'_{sa} \tag{24}$$



第5図　繊維素の誘電率—温度特性（その2）

第5図は(22)式を使用して求めた繊維素誘導体の誘電率の温度特性の平均値であるが温度係数の適当なものを有する含浸剤が得られない関係上，使用した脱溶媒試料の温度係数の平均値よりも低く出る。又，含浸した含浸剤の量は少なく溶剤の如く繊維素のミセル間に浸透して行くこともないと思われるが，この方法により求めた誘電率の温度係数の影響の比較的少ない0°Cをこの値をもつて起点とし，温度係数を脱溶媒試料のものを使用すれば第1図の如き等価構成をもつてしても繊維素自体の真の誘電率を近似的に表示出来ると考える。尚，このε_fの値を基にして温度並びに同波数特性を表示する式を得たが他の機会に発表させていただく予定である。

4　結　　言

高分子物質として繊維素誘導体を使用し，これの真の誘電率を知ることによつて初めて溶媒和や吸湿による特性を知る一助となすことが出来るので，これら皮膜状絶縁物を電気的な直並列の等価構成とし，脱溶媒試料とこれに含浸剤を真空含浸した時の特性より種々考察した。この結果皮膜状絶縁物では含浸により全空間部分を充すことが出来ず，その一部を充しているのみであることが解つたので，これによる等価構成より繊維素誘導体の誘電率を求めた。然し温度係数に関しては未だ充分なる期待をあげえなかつたが，適当な含浸剤を得ることにより解決出来るものと考える。

参 考 文 献

(1) 小木曾：信州大学工学部紀要　第7号（1957）
(2) Gross : phys. Rev 59　748（1941）
(3) 高橋：電試研究報告　第539号　p.79
(4) 宮崎：電学誌　63　15（1943）
(5) 杉浦：電気日本　35　161（1948）
(6) Büchner: Wiss, veröff, Siemens, 18　204（1939）
(7) 高橋：電試彙：13　224（1949）
(8) 坂本：電学誌　75　504（1955）
(9) 工藤：通研月報　Vol.8　No.10　457（1955）
(10) 前掲(9)

Summary

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

Toshisaburo OGISO

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

By dissolving high Polymer substance in the solvent, an insulating film has been produced. Its dielectric properties in dry and wet in moisture has been measured, and then the remarkable difference between the film which has the solvation and the film which has non-solvation has been recognized. Therefore, the dielectric characteristic formula has been obtained, managing the specimen as composite dielectrics. Having compared by several methods the dielectric characteristic of the specimen which has non-solvation with that of the same specimen impregnated with insulating oil, the characteristic of the dielectric constant of the cellulose derivative which varies with the change of frequency or of temperature has been cleard up.