

高分子物質の溶媒和と電気的性質 (I)

〔基礎的考察〕

小木曾 敏三郎*

信州大学工学部 電気工学教室

(昭和32年9月17日受理)

1 緒 言

絶縁材料は使用目的により多種多様で、形態も固、液、気の三態、何れをも使用しているが、ここで採りあげるのは終局的には固体であるが、その過程として液体の場合を扱うことになる。即ち、塗料、ワニス、含浸剤の如く、塗布、吹付、含浸、接着等に於ける、溶剤使用による操作を経たものは何れも包含されるのである。

高分子物質を絶縁材料に使用する場合は綿布、紙類の如く僅かな加工を経て使用するものもあるが、一般的には monomer 又は polymer を使用し、これに可塑剤、安定剤、充填剤、離型剤、軟化剤、着色剤等と共に混練し、適当に加工した後、使用目的に応じた形状に仕上げ、加熱、加圧等の操作を経て電気的性質以外にも機械的、化学的性質をも所要の目的に応じさせている。然し溶剤に溶解すれば使用法としては簡単である。本報告は後者に於ける諸性質の究明で、電気的性質に重点を置く為これ以外の性質は特別に必要と認め^(1~3)た外は考慮外に置く事とする。又、本報は中間報告の意味にてこれまで発表^(1~3)したものを補足整理したもので、その目的とする所は溶媒和による電気的性質の差異と、後述の如く空気中の湿気は脱溶媒作用を有するので溶媒和された試料に対する湿気の影響を知る事により、防湿対策を得んとするの^(1~3)も目的の一つである。

2 高分子物質の溶媒和に就いて

ポリスチロール、ポリビニールクロライド、ポリメタクリル酸等の高分子物質を溶剤に溶かして皮膜状試料とした場合、減圧乾燥、加熱乾燥等の物理的手段をもつては取り去る事の出来ない残留溶剤が堅固に結合している。これが溶媒和で、この現象を溶媒和現象と呼んでいる。皮膜状試料を扱った研究者は程度の差はあれどこの現象に気づいて、この方面の先覚者である Carothers⁽⁴⁾、Katz⁽⁵⁾等の論文にもこれらの事が散見している。筆者も繊維素誘導体への珪素の導入実験中⁽⁶⁾この点の研究の必要性を感じたので^(7~8)関心を有していた所、谷口氏等が化学的見地より系統立つた論文^(7~8)を発表しているの

* 信州大学助手

を知り、それらを参考にして追試すると同時に電気材料的面よりの実験を進めて来たのである。

3 溶媒和量の測定

溶媒和量の測定に使用する高分子物質としては繊維素誘導体、ポリメタアクリル酸メチル、ポリ塩化ビニール、ポリスチロール等を使用した。使用原料たるこれらの高分子物質を入手する場合、単体として市販品を求めることは困難な場合が多く、一般には安定剤、充填剤、可塑剤等が混入されている。例えば塩化ビニールにしても加熱により発生する塩酸ガスを押えて不安定性を除く為に二塩基性ステアリン酸鉛やテトラフェニール錫等の有機金属化合物を混入せしめている。そこで溶媒和量の測定に当つては、出来るだけ単体に近いものの溶媒和量を知ると共に、前記物質の充填による溶媒和量の差異も知る必要がある。更にこれらの電気的特性を見る場合には微量の電解質が特性に大きく影響するので、乳化によるか接触によるか等の重合法にも関係を有する。即ち重合に際し、アルカリ性緩衝剤⁽⁹⁾を入れたり触媒や界面活性剤⁽¹⁰⁾等の助けを借りるからである。この他高分子物質の取扱いに関して、結晶化度や二次転移点、その他の事も附随して考える必要があるが、本報告に於てはそこまでは言及しない。

実験は先ず試料を二大別し、他物質の混入の少ないと推知されるものと、これに可塑剤その他を混入したものの溶媒和量を知る事にする。その方法は次の如くである。乾燥試料約 1g を正確に秤量し、これを一定量の溶剤に溶解し、その溶液 10cc をガラス蒸発皿中に注入し、乾燥空気中で蒸発させる。生成したフィルムを適当な温度の恒温乾燥器中で加熱乾燥させたものが溶媒和試料で、脱溶媒試料としては二、三の方法が考えられる。即ち、第一として前記溶液 10cc を水中又はベンゾール中に注入してこれを蒸発乾固したのもをもつてする。第二に次の如き計算式によつて溶液の濃縮等の変化なきものと仮定した理論量をもつてする。

$$\text{脱溶媒試料重量 (理論量)} = \frac{\text{試料の重量}}{(\text{溶剤のcc}) + \frac{\text{試料の重量}}{\text{試料の比重}}} \times (\text{使用溶液のcc})$$

第三は溶媒和試料フィルムを水中に長時間浸漬後、取出して乾燥したものをもつてする。これ以外に筆者の経験した所では、乾燥前の湿潤している溶媒和試料を高湿度の容器中に一晩放置しても脱溶媒試料が得られる。この場合は使用溶剤が極性の弱いもの及び無極性溶剤の場合に一層効果がある。又、次の場合は後述の如く親水性の溶剤の場合に有効である。即ち溶剤が水分を含有している時は、この含有水分が脱溶媒的作用をなすのである。

以上の方法を個々の場合に当てはめる時は、試料と使用溶剤によつて選択せねばならぬが理論量との比較によれば大差はないようである。尚、脱溶媒試料とは言つても使用溶剤が水分子によつて駆逐されたもので両者の差をもつて表わしたものである。次に実

測に入るに際し一言つけ加える。即ち筆者の意図するところは、現在各事業場にて絶縁材料として実際に使用されている状態に於ける高分子物質の溶媒和の電気的性質の究明に主眼を置き、蒸発速度の制御や経済的問題、溶解能の促進その他の為、単独溶剤の使用はまれで大部分が混合溶剤を使用しているの、溶媒和の面を通して電気的に見た混合溶剤の組成の検討にも興味を有している。この為には手軽に溶媒和量を知る為の実験が必要である。そこで温度及び減圧の影響を単体としての二次醋酸纖維素を試料にして約0.1mm厚の皮膜状試料にて調べて見た。第1表は常圧にて温度のみを可変にした場合恒量に達するまでの所要時間*で、常圧にての加熱では時間が永引く不利がある。

第1表 常圧, 温度可変

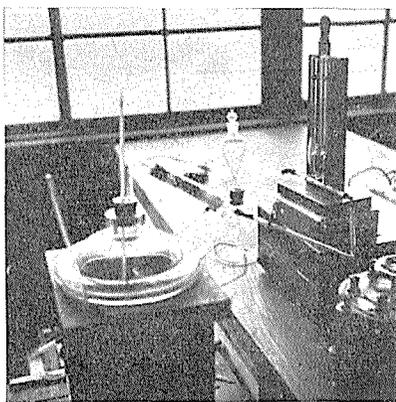
乾燥温度 (°C)	60	80	100	120	140
所要時間 (hr)	70	40	25	20	15 [†]

† 一部分解による減量あり、且つ溶媒和量も減少する。

第2表は減圧150mmHg** 一定とした場合で、高温程多少時間を短縮出来るが、5時間かければ充分である。

第2表 減圧150 mmHg 一定, 温度可変

乾燥温度 (°C)	60	80	100	120	140
所要時間 (hr)	5	5	5	5	5



第1図 減圧乾燥の状況

第3表は温度を60°C一定として圧力を可変にした場合で、この範囲では圧力差による影響***は顕著ではない。結論として温度60°C、減圧にて5時間の加熱で充分である事が解る。参考までに減圧乾燥の実施の状況を第1図に示す。

* 試料によつてはこれより以前に恒量に達するものもあるが、確實性を持つ為には、この程度の時間を見る必要がある。

** 筆者の実験室での使用マンノメーターはこれ以下の減圧が使用し易いので一応この値をもつてした。

*** 圧力差を広い範囲に可変として調べる必要があるが、これについては何れ機会を見て行いたい。常圧での場合と比較して急激に変化する所が予想されると御指摘いただいた森本工学部長に感謝致します。

第3表 温度60°C 一定 圧力可変

乾燥圧力 (mmHg)	300	150	60
所要時間 (hr)	5	5	5

以上により単体に近いと思われる試料に就いて前記の論文⁽¹¹⁾を参照して溶媒和量を求めた結果を第4表として示す。使用した試料及び乾燥条件に違いがあるが、これまでの実測では溶媒和量は2~7重量%の範囲に入っている。

第4表

試料	溶剤	溶媒和量(重量%)	乾燥条件
硝酸纖維素	アセトン	5.82	60°C100mmHg 6hr
ポリ塩化ビニール	アセトン	2.84	"
ポリスチロール	ベンゾール	6.30	"
ポリメタアクリル酸メチル	アセトン	5.14	"
ポリ醋酸ビニール	アセトン	3.64	"
第1次醋酸纖維素	クロロホルム	4.21	"
第2次 "	アセトン	3.26	"

第5表は第2次醋酸纖維素を使用し、含水溶剤によつて脱溶媒がどのように変るかについて見たもので、アセトンの場合は3%位の含有水分*で充分脱溶媒されることが解る。尚、高分子物質に他のものを混入せしめた場合及び混合溶剤を使用した場合の溶媒和量については稿を改めて述べる。

第5表

アセトン中の含有水分量(%)	溶媒和量(%)
0.5	2.04
1	1.62
2	1.33
3	0.07

4 溶媒和量に及ぼす影響因子との関係

これまで溶媒和量測定の方法及び溶媒和の程度について概観したのであるが、次にはこれらの溶媒和量は何によつて起因するか、又この量に影響を及ぼす因子との関係はどのようなものかという事が問題になる。前者に関しては溶媒及び溶質相互間の異種分子による化学的吸引⁽¹²⁾⁽¹³⁾及び電子親和力が考えられ、当然分子の極性が問題になる。固体

* 含有水分が多くなると溶質によつては白濁を生ずる場合があり、特に混合溶剤の場合には他の影響もあるので、使用する含有水分量には限界があると思われる。

の吸湿も一種の溶解現象との立場もとられている⁽¹⁴⁾ので、この方よりの考察も可能と考
える。又、ゲル化の過程を通る事より、粹組された固相間に液相の介在する二相理論⁽¹⁵⁾
も考えられるが、現象論的には「電位の存在に起因⁽¹⁶⁾」するとしてもおり、物性論的には二
次結合に包含される誘起効果、配向効果、分散効果に因を求め、特に無極性⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾の場合は分
散効果の寄与が大なりとしている。又その他の原因として水素結合⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾によつても説明
されている。後者即ち影響因子に関しては前記論文⁽¹⁹⁾にも詳細に報じられて居り、筆者も
種々の実験により同様の結論を得ることが出来たので第6表としてまとめた結果を記す。

第 6 表

影響の有無	影響因子	影響の程度
溶媒和量に影響 をおよぼすもの	a. 試料の重合度	重合度の異なる試料より製した皮膜ほど順次溶媒和量 多し
	b. 溶剤の種類	溶解力の大きい溶剤より作ったものほど溶媒和量多し
	c. 醋酸価	醋酸価50~58%の範囲では醋酸価の異なるほど溶媒和 量多し
溶媒和量に影響 を与えないもの	d. 乾燥温度	限界温度以下(醋酸繊維素で120°C)ではほとんど溶 媒和量に影響せず
	e. 乾燥圧力	限界温度以下(約100°C)では影響なし(60°C以下で は全然影響せず)
	f. 皮膜の厚さ	溶媒和量に影響なし、但し乾燥速度に影響をおよぼす。
	g. 溶液の濃度	それより作った皮膜の溶媒和量に影響せず
その他の関係事 項	h. 空気中の湿度	空気中に放置して置くと脱溶媒作用をする。
	i. 強伸度の関係	未処理皮膜、乾燥皮膜、脱溶媒皮膜の順に強度増大、 伸度は減少(溶剤が可塑性の役をなすと考へ得)
	j. 膨潤度	溶媒和により増大せず見掛上は減少。

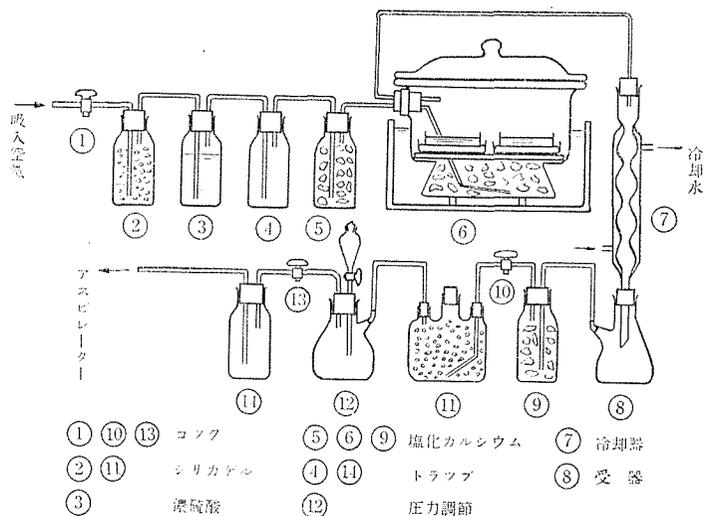
5 皮膜状試料の調製

電気的特性の測定に際しては、均質、平行平面の板状試料が必要であるが、これを皮
膜状のものに求める時は多くの場合困難を感じ、試料の調製には慎重を期さねばなら
ない。特に溶媒和量と関連しての電気的特性の測定には試料の良否が、測定値の信頼度を
左右する事になるので注意を要する。以下皮膜状試料の製作上留意すべき点、及び筆者
の試みている方法に就いて述べる。高分子皮膜のつくり方に関しては種々の方法⁽²⁰⁾⁽²¹⁾
があるので、それらを参照してもよいが、注意すべき点を列挙すれば次の三つに要約される。

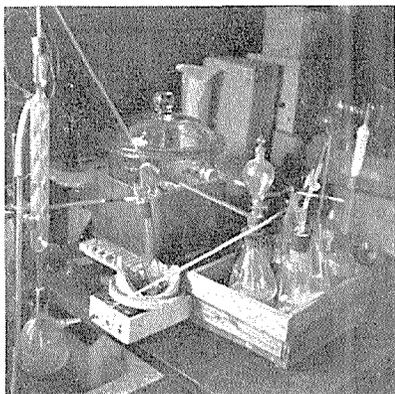
- (1) 清澄液使用による発泡並びに塵埃除去
- (2) 溶媒蒸発速度と溶質分子の凝集速度を平衡させて、チリ面皺や亀の子皺をつくら
ぬ事
- (3) 溶剤の蒸発潜熱に起因する、吸湿結果の白濁をつくらぬ事

以上を満足しているものとして第2図により筆者の方法を説明する。充分精製した溶
媒及び溶質を使用して調製した溶液をデシケーター中にて吸引濾過したものを展開し、

第2図 皮膜試料調製装置



必要に応じ濾液を幾分加温して脱泡操作を行い、コック①を閉じたままコック⑩を開き、適度の減圧にしてコック⑩を閉じて放置し、適当時間に再度コック⑩を開いて減圧にして溶媒を蒸発させ、これを繰り返す事によつて溶液のゲル化を待つのである。若し蒸発速度を上げたい場合は、コック①をも開いた上、減圧吸引による乾燥空気の吸入にて極めて短時間にも皮膜の製作が可能である。冷却器は使用溶剤が少ないので溶剤の回収が目的でなく蒸発容積を大にする効果を与える為に使用しているものである。コック⑬はシリカゲルへの不必要な吸湿を防ぐ為に吸引しない場合等必要に応じて使用する。又、コック⑩を閉じて吸引する場合はシリカゲルに吸着した溶媒を除き再生させることが出来る。



第3図 皮膜状試料の製作状況

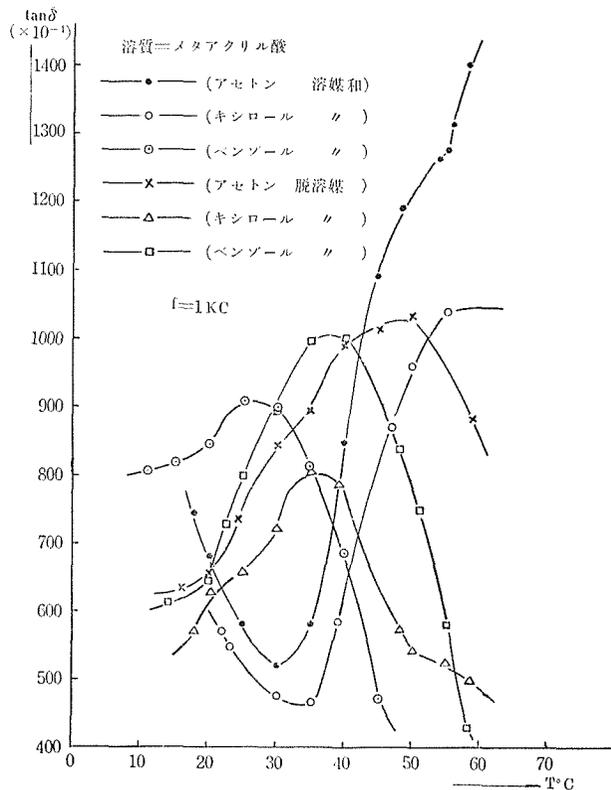
使用溶剤の精製⁽²²⁾⁽²³⁾と乾燥剤の選択も注意すべき点が多いが次のような文献類⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾が参考になる。特にシリカゲルの如き可逆性を有する乾燥剤に於ては、吸着した水蒸気や溶剤等を時によつて放出するので、無水アルコールや精製アセトンを使用する時は単独使用はやめ、他のものによるか少なくとも他のものと併用すべきである。尚、皮膜の調製は第2図中、⑥のデシケーター中に於て水銀上に浮かせたシャーレに展開して行かうが、浮かせたシャーレの底が水銀面と平行のものが望ましいので、筆者は予備的に三、四回皮膜を作り、出来た皮膜の厚さを

マイクロメーターにて測り 0.1mm 厚以上のものにて偏差 1/100mm 以下のものを作り得るシャーレを選び使用している。この装置は又、濾過瓶と漏斗をこの中へ入れれば吸引濾過にも使用出来るので便利である。第3図に使用装置の実際的狀況を示す。

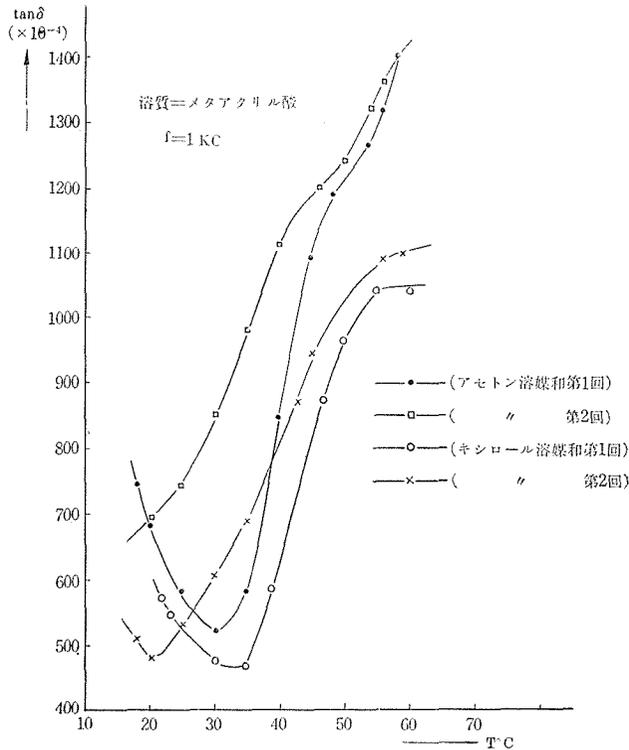
6 電気的特性の測定

電気的性質を知る為には導電機構か誘電的性質を知るのが有利と考えられ、前者は絶縁抵抗の測定によつて知る事が出来、後者は誘電率及び誘電正接の測定によればよい。絶縁抵抗に於ては可動イオンによるか吸収電流の影響を知るに都合が良いが、溶媒和の場合にこれが吸湿の場合程顕著に表われるとは予想されないので、初めに誘電的性質での測定による事にした。この場合温度特性を見る事は、比較的狭い範囲で大きな変化が見れるが、温度の調整に時間がかかり過ぎる不利がある。第4図はメタアクリル酸メチ

第4図 $\tan\delta$ -T特性



ルを使用した溶媒和及び脱溶媒試料についての誘電正接の値であるが、金属皿を一方の極とし他方を水銀電極とした為、同一取扱いによつても溶剤の差による特性の差は出て、も定性的にしか説明出来ない点が妥当でなく、再現性の点でも第5図に示す如く差が出

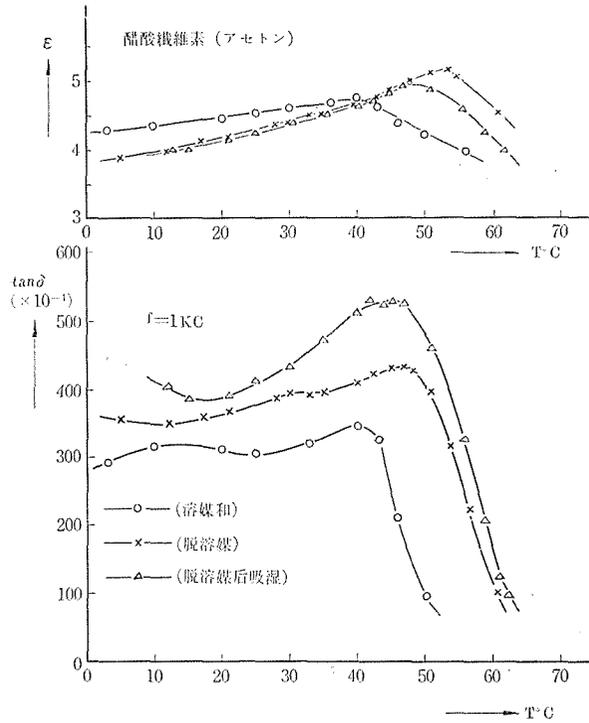
第5図 $\tan\delta$ -T特性

る為温度特性による比較ではより精度が問題となる事が解つた。唯、今までは試料も溶剤も親水性でない為、脱溶媒の時及びその他に於ても、他の因子が入る懸念もあるので、醋酸纖維素をアセトンに溶解して製した試料に就いても調べて見た。又、これらの測定によく使用されている錫箔電極⁽²⁷⁾についても他の電極との場合の比較も為したが、定量的な取扱いが不便である為、この方法もこの場合の使用法としては有利と思われない。第6図は錫箔電極を使用して二次醋酸纖維素のアセトン溶液より製した皮膜の特性の一例で、30%R.H.中での吸湿させた結果との比較も示している。

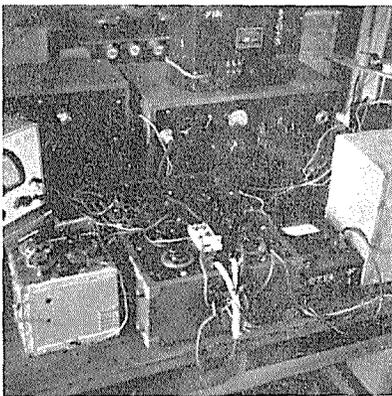
次に周波数特性による時は本実験室では1KC~100KCは並列抵抗ブリッジ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾によるとし、それ以上の周波数では抵抗置換法を使用することになるが、100KCまでの測定では^{*}精度が高いので主としてこれにより比較していくことにした。本測定器の信頼の置ける検出限界は容量として0.08pF、 $\tan\delta$ として 1×10^{-4} であるので精度としては充

* 精度を調べる為の試料並びに電試研究報告の御配慮をいただきました電気試験所高橋茂博士に御礼申し上げます。

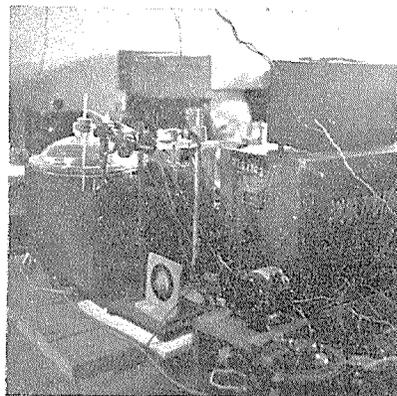
第6図 E, tanδ-T特性



第7図 並列抵抗ブリッジ



第8図 試料の恒温調湿状況



分であると思う。第7図は本測定器の外観で、増巾器の利得は100KCにて110dbである。又、本実験では温度の高低のみでなく吸湿状態の測定も必要なので、調湿上第8図の如くオイルバス中に両口デシケターを使用して加熱による攪拌以外に外部よの送風による調湿も可能にしてある。結局、誘電的測定としては並列抵抗ブリッジの使用範囲に主

眼を置き、温度特性も加味した上、Qメーター用の電極を使用した比較値で目的を達成出来る見透しがついた。この場合絶対値が必要な時は、ガードリング未使用の補正は次式⁽³⁰⁾によつて得られるが、試料の厚さが薄いので補正しなくも、誤差としての影響は少い。

$$E = E_0 \left(1 + 1.137 \frac{d}{r} \right)$$

E_0 : 真の誘電率 d : 試料の厚さ (cm) r : 電極の半径 (cm)

次に皮膜状試料に於て最も困難を感じるのは厚さの決定で、これまでも種々方法⁽³¹⁾⁽³²⁾がとられているが、一応巨視的にマイクロメータにて測りその平均をもつて厚さと見做すと、0.1mm厚以下の脱溶媒の乾燥試料では、溶媒和や30%R.H中にての吸湿試料よりも平均厚が大きく出る傾向にある。これは脱溶媒の乾燥試料は屈曲性が大になる為で、0.1mm厚以上ではこのような傾向はない為、試料としては0.15mm厚以上のものを使用している。又、脱湿、吸着等重量変化の都度厚さを調べることは煩雑であるばかりでなく、試料をいためる事になるので重量変化と厚さの変化の関係を調べて見た。先ず試料の面積方向の変化が極めて小さいと見做して、脱溶媒乾燥試料を基準にとれば、溶媒和及び吸湿による試料の膨潤による重量の増加は厚さの函数となるので、巨視的にどの程度の変化をもたらすかを調べたが、今までの所では重量の増加率と厚さの増加率とは一次函数的に比例するようである。然し、溶媒和の場合と吸湿の場合では膨潤の状態も異なるであろうし、吸湿の場合も時間の函数となつて、短時間の中は表面吸着が主になり、長時間後は内面吸着に移行することになり、その上溶媒和と試料の吸湿に於て脱溶媒的に溶剤の置換も起るので、もう少し実験を進めた上結論したく考えている。尚、この考察の結果と、周波数特性での検討結果は次報に発表させていただく。

7 結 言

これまでの点を要約すれば次の如くである。

- (1) 皮膜状の溶媒和試料を得るには、製膜後 60°C 以上にての減圧乾燥にて最少限 5 時間を要する。
- (2) 単一溶剤による溶媒和の量は溶剤の精製状況、溶質の前処理にもよるが 2~7 重量%の範囲に入る。
- (3) 溶媒和を律する影響因子との関係について略述した。
- (4) 製膜用の装置により得られた平滑な試料による誘電的性質を測定し、並列抵抗ブリッジによる周波数並びに温度特性より溶媒和の影響が解析出来る。以上である。

終りに御懇篤な御教示と有益な示唆を与えていただきました、名大工学部 篠原卯吉教授に厚く御礼申し上げます。又、日頃御鞭撻並びに実験上種々御便宜を与えていただいている本学 石橋勇一教授に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 小木曾：昭和31年電気三学会連大論文集 150
- (2) " : " 東海支部連大論文集 48
- (3) " : 昭和32年電気四学会連大論文集 241
- (4) Carothers : J. Amer. Chem. Soc., 54, 1559 (1932)
- (5) Katz : Trans. Far. Soc., 29, 279. (1933)
- (6) 小木曾：電気工学論文集第3巻第4号(昭26)
- (7) 桜田, 谷口, 細野：工化, 46, 924 (昭18)
- (8) 谷口, 細野：工化 46, 1102 (昭18)
- (9) 若野：高分子 vol. 6, No. 59, P. 22 (1957)
- (10) 中島：" vol. 3, No. 12, P. 35 (1954)
- (11) 前掲 (7)
- (12) 金丸：高分子材料 P. 17, 横書店(昭31)
- (13) F. London : Z. Physik, 63 245 (1930)
- (14) J. W. Rowen, R. Simha : J. Phys. Colloid Chem., 53, 921 (1949)
- (15) J. J. Hhrmans : Flow Properties of Disperse Systems P. 64. (1953)
- (16) 金丸：工化 39 P. 354 (昭11)
- (17) 仁田：高分子 vol. 5, No. 57, P. 53 (1956)
- (18) 関, 千原, 鈴木：岩波講座, 現代化学, VI (1956)
- (19) 前掲 (7)
- (20) 青木：高分子 vol. 3, No. 2, P. 49 (1954)
- (21) 大庭：化学 第10巻第2号 P. 50, (昭30)
- (22) 桑田：溶剤 丸善発行(昭17)
- (23) 石渡：実験有機化学 P. 4. 広川書店(昭25)
- (24) 小川, 田中：通研月報 第9巻第1号 P. 11 (1956)
- (25) 電気通信学会刊：通信機器の防湿処理 P. 40 (昭29)
- (26) 河出書房：化学実験第2部基本操作編I P. 227 (昭19)
- (27) 電気学会技術報告 第3号及び第7号
- (28) 高橋：電気試験所研究報告 第539号 P. 20
- (29) 中島, 須藤：電試彙報 第16巻第6号 P. 1 (昭28)
- (30) 高橋, 中島, 須藤：電試彙報 第14巻第2号 P. 77 (昭26)
- (31) 阪本, 宇野：電学誌 第59巻第6号(昭14)
- (32) A. S. T. M. Part 6, D 115-55, D150-54T.

Summary

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

Toshisaburo OGISO

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

The author has recently successfully got the cellulose derivative containing silicon. Having been interested in the solvation of high polymer substance, the author has planned this experiment.

The contents of this paper are as follows;

- (1) The author has simply researched into seeking the condition of solvation in the film made by using mono-solvent and disperse phase.
- (2) The solvation of high polymer substance contains to the extent of 2-7% by weight, and the relation to the influential factors, for instance, polymerization degree, various solvents, drying temperature, drying pressure, thickness of film and density of solution, etc., has been examined.
- (3) The preparation and apparatus of film have been described in order to measure electrical properties.
- (4) It has been concluded that it is possible to analyze electrical properties, which is measured by the parallel resistance bridge by using a specimen containing solvation.