

# 繊維質絶縁材料の耐湿性含浸剤について

小 木 曾 敏 三 郎 \*

(信州大学工学部電気工学教室)

## 1 緒 言

最近合成樹脂関係の新しい絶縁材料が相続いて工業化され、絶縁材料関係の面目を一新しつつあるが、繊維質絶縁材料としての紙、木材、繊維類も依然多く使用され、特にMP蓄電器の実用化により通信機器部品の小型化に対する繊維質材料の比重も大きいものと考えられる。

従来紙蓄電器の小型化に対して、 $\epsilon$ 、 $g$ を夫々誘電体の誘電率、許容電位傾度とすれば、誘電体の容積 $V$ は一定の静電容量に対して $V \propto 1/\epsilon \cdot g^2$ の関係にあるので、誘電体の誘電率を高めるか、絶縁耐力を高めるかによつて蓄電器の小型化を計る事が出来た訳である。この観点より紙蓄電器に於て、誘電率 $\epsilon$ を高める為に含浸剤として高誘電率のもの<sup>(1)(2)</sup>の探索がなされたが、高誘電率の物質中に不純物として微量の電解質が含まれる場合は解離恒数が大となつてイオン濃度を増し、導電率及び誘電体損は極めて大となり、又複合誘電体としての紙繊維と含浸剤との並列要素の寄与が少いことより、高誘電率含浸剤<sup>(3)(4)</sup>の効果が余り期待出来なかつた。その上、直列部分各層に於ける誘電体の電界強度は誘電率に逆比例するので、絶縁耐力の点より見れば各層の誘電率に開きのあるのは著しく不利をまねく点もあつた。それ故含浸剤としては紙繊維の誘電率に近いものが要求されるが、最近塩素関係の合成絶縁油の利用がめざましく、誘電率も従来のものより紙繊維に比較的近いので今後の利用面の拡大が期待される。次に繊維質絶縁材料の電氣的性質を向上させる上に湿度の影響が極めて重要であり、繊維自体の耐湿性が電氣的性質を左右するので、この点に就いての考慮が必要である。以上の点に留意して筆者は繊維質材料の防湿に重点を置き、従来の含浸剤の特性の向上を目指すとともに、新しい含浸剤の探究も意図して基礎的研究を実施している。

## 2 繊維の防湿

繊維質材料の吸湿は繊維素グリコース中の水酸基に起因するので、水酸基の束縛又は他の官能基との反応によつて耐湿性になし得る訳である。これまで原理的に次のような方法がとられている。(I)気体による前処理<sup>(8)</sup>、(II)含浸剤による含浸、(III)焼付被覆、(IV)沈積、(V)置換反応等……。

(I)は $H_2$ 等のガスによる繊維表面の処理によつて含有湿気や他の有害ガス分の除去を行うもので、(II)は従来使用されている絶縁紙、プレスボードのワニス処理やクロ-

\* 信州大学助手

ルナフタリン含浸剤等に当るが、含浸剤の効果は充分なる防湿を期す事が出来ず、吸湿速度を遅くする効果があるのみといいうる。(Ⅲ)の焼付被覆はシリコンの焼付又は乾燥剤添加による常温乾燥網状結合被覆であるが、シリコンは撥水性ではあつても完全防湿を期することは出来ない<sup>(11)</sup>と言われ、防水加工には重宝がられているが、基材にガラス繊維を使用する場合は論外として、繊維質基材に於てはなお幾多の検討を要する。同じ焼付被覆でも高級脂肪酸錯化合物は焼付温度が低くてすみ、且つこの場合は有機鎖状結合<sup>(12)(13)</sup>が含まれるので防湿の点では有利と思われる。(Ⅳ)の沈積はアルキールオルソチタネート等の使用による繊維表面への沈積で、以前よりアルミニウム金属石鹼等の繊維方面への利用は多々あるが、尙開発されるものと思う。最期に(Ⅴ)の置換反応は高級脂肪酸塩化物やピリジニウム塩等による疎水性基の導入<sup>(12)</sup>により、繊維に耐湿性を持たすものであるが、繊維の防水加工の応用の拡大とともに電氣的に良性質のものも探究されると考える。唯、現在の段階ではアクリルトリル樹脂の如き極性基を有する高誘電率の合成物より薄膜状の誘電体を得んと動きもある。

### 3 有機金属化合物

電気材料としての有機金属化合物の利用は比較的少く、絶縁油の酸化防止剤、安定剤、合成樹脂の可塑剤、離型剤、常温固化剤等に使用されているのみであるが、珪素樹脂の有用性はもとより、チタン樹脂の利用も近いと聞くので、今後この方面で新しい材料も出現すると思う。

前述の如く有機金属化合物は繊維の防水加工に種々利用されているので、これらの化合物の電氣的性質の一般的特性を知り繊維質材料の防湿に役立たせん為、主としてSi, Ti, Cr を含有する有機化合物について調べている。ここでは珪素で変成したひまし油の特性の一部を明らかにしたので以下これに就いて記す。

#### i) 珪素変成ひまし油の製法並びにその性質

ひまし油に二硫化珪素を作用させて製するが、使用に当り粗製二硫化珪素<sup>(15)</sup>を使用するので、ひまし油にキシロール、ベンゾール等の稀釈剤を加えて粘度の低下を計り反応を容易にする。

第1表 変成条件並びに生成量

試料番号	原液配合量	粗製 SiS <sub>2</sub>	反応条件	残部抽出溶剤	溶剤除去条件	回収溶剤量	変成ひまし油量
I	ひまし油 150cc	25g	80 ± 3°C	キシロール 50cc	70°C 3mm Hg	キシロール 160cc	142 cc
	キシロール 150cc		3 hr heat				
II	同上	同上	100 ± 3°C 10 hr heat	同上	同上	キシロール 154cc	134 cc

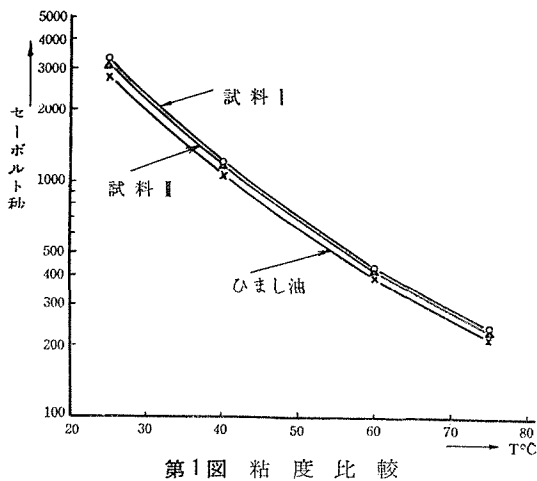
第1表は溶剤としてキシロールを使用し、反応条件を変えた二種の試料の一例である。反応に当つては塩化カルシウム管を使用して湿気の流入を防ぎ、反応後は減圧にて

キシロールを除去した。尙、試料Ⅱの反応終期に固状油脂の生成が目立つが網状結合を有するものと推定される。上記操作により得られた珪素変成ひまし油と原料ひまし油との特徴を比較したものが第2表である。

第2表 原料並びに変成油の特徴

特徴	原料並試料名	使用ひまし油	試料Ⅰ	試料Ⅱ
酸価		2.12	4.66(1.10)*	5.69(1.32)*
鹼化価		184.62	184.10	184.03
アセチル価		146.71	138.44	126.23
沃素価 (Hanus法)		84.62	87.46	87.76
屈折率 $n_D^{16}$ (Abbe)		1.4782	1.4814	1.4813
比重 $d_{16}^{16}$		0.9653	0.9656	0.9655
色		淡黄色	黄色	黄色
珪素含有量 (重量%)			0.31	0.43

\* ( ) 内は100°C 20分 1%酸性白上処理した場合の値を示す。



第1図 粘度比較

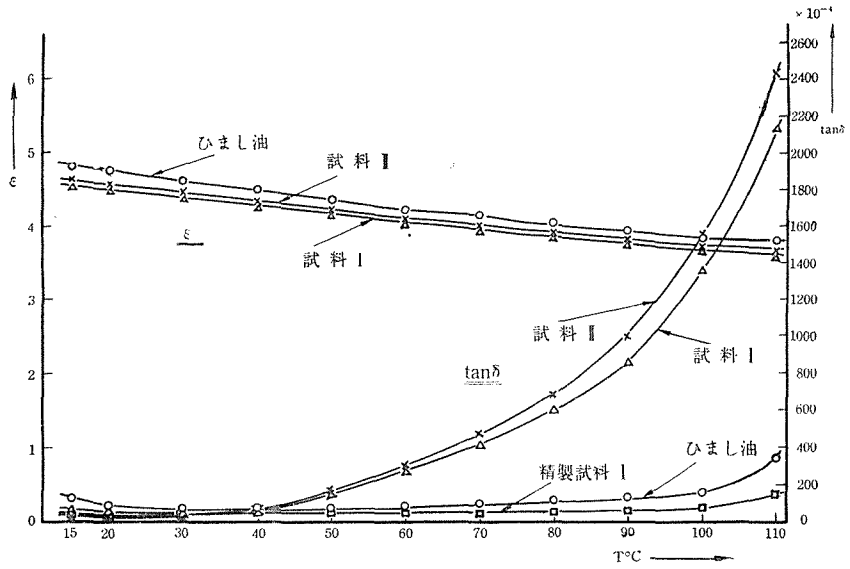
又第1図にセーボルト粘度計による粘度比較をセーボルト秒の対数をもつて示している。これによれば粘度は試料Ⅰ、試料Ⅱひまし油の順に低くなっている。

#### ii) 電気的性質及び考察

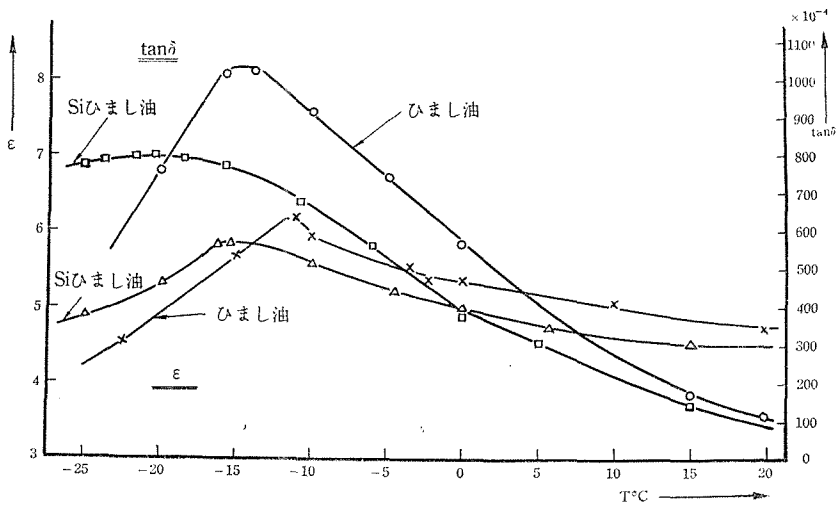
第2図、第3図は並列抵抗ブリッジによる誘電率、誘電正接の温度特性にて、測定周波数は $10^3$  Hzである。測定に当たつての試料は何れもデシケーター中にて長時間放置、充分乾燥したものを使用した。尙、試料電極はガード附の液体電極を使用し

た。第2表中、珪素の結合状況をアセチル価、珪素含有量、沃素価の増加等より考察すると、珪素は水酸基間の橋絡のみとは考えられず、一部二重結合を生ずる如くも考えられるが、本実験のみにては結論され難い。

電気的性質として誘電率、誘電体損失は、Debyeの双極子論より定性的に説明されるが、第3図に於ける変成油の異状分散が原料ひまし油に較べて低温側にずれ、種々の



第2図 誘電率，誘電正接の温度特性（高温側）



第3図 誘電率，誘電正接の温度特性（低温側）

緩和時間を持つ混合物の如き挙動を示すので、詳細は周波数特性測定の上で考察する予定である。唯、この変成油を薄膜状に塗布した場合、乾燥性が幾分速いように観察されたが、重金属による促進か、他の機構による固化かは興味が持たれる。

#### 4 結 言

繊維質を基材とする通信機器部品材料の中、蓄電器の小型化に対する考察を基として、耐湿性向上の一手段として繊維の防湿に有機金属化合物を使用せんとし、その基礎的研究の一端として珪素変成ひまし油を製成してその特性の一部を明らかにした。尙、これ以外のTi, Cr等を含む有機化合物の耐湿性含浸剤としての可否についても今後明らかにして行きたいと考えている。

日頃御指導をいただいている本学、工学部長、石橋勇一博士に深謝する。又、研究に当り文部省科学助成補助金の御援助を得たことを附記し、併せて感謝する。

#### 参 考 文 献

- 1) 白松・安藤：電気試験所記念論文集 133 (1948)
- 2) 白松：電学誌 69 334 (昭23—12)
- 3) 高橋：電気試験所研究報告 第539号 115
- 4) 坂本・吉田：電学誌 75 504 (昭30—5)
- 5) 宮崎・八木谷・横井：電学論 4 26 (昭18—1)
- 6) 大橋：東芝 レビュー 10 55 (昭30—1)
- 7) 山岡：富士時報 28 305 (昭30—4)
- 8) 斉藤・松下・横田：昭和30年電気三学会連大 153
- 9) 内藤・島・佐藤：電学誌 74 26 (昭29—1)
- 10) 白井・原：三菱電機 29 464 (昭30—8)
- 11) 高分子：2 44 (昭28—7)
- 12) 近藤・村瀬：高分子 2 12 (昭28—6)
- 13) 小田：化学 7 136 (昭27—2)
- 14) Robert, J. Speer and D. R. Carmody: Ind. Eng. Chem. 42 251 (1950)
- 15) 小木曾：信州大学紀要 2 127 (昭27—7)
- 16) 電気学会技術報告 第3号

### Summary

## On the Humidity-proof Compound of the Fibrous Insulating Material

Toshisaburo OGISO

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

The author aimed at the utilization of the organic compound including Si, Ti, Cr, etc., as the humidity-proof compound of the fibrous insulating material, so synthesized the converted castor oil containing silicon by reacted the silicon di-sulphide and the castor oil. This paper is described as follows, that is, the test of viscosity, acid value, saponification value, iodine value and refractive index, etc., which was compared the converted oil with the original castor oil in chemistry and physics, also the temperature characteristics of the dielectric constant and dielectric loss in  $10^3 \sim$  was measured.

In conclusion, it has been thought that the converted castor oil is a group which has a various relaxation time according to the measurement of dielectric loss.