

合成樹脂絶縁物の性質におよぼす水の影響

研究部化学研究第二課 佐 倉 武 久

Effect of Water on Properties of Synthetic Resin

By Takehisa Sakura

(Chemical Research, 2nd Sect., Research Dep't.)

Synopsis

Effects of the water on the properties of synthetic resins are considerable compared with effects of the heat, though relatively few quantitative experiments about these effects have been reported, except some experiments about the synthetic textile. There are manifold states of the water in the solid of resins, but in any case electrical properties, mechanical properties of the resin deteriorate according to the quantity of absorbed water. Degree of these deterioration should be cared to use the resin successfully for electrical apparatus. Some interesting results are reported about the effects of water, including an interesting experiment in which the cause of dimensional instability of phenolic resin was attributed to the absorbed water of molding powder.

I. ま え が き

電気機器類に広く適用されてきている合成高分子物質、すなわちいわゆる合成樹脂類、合成繊維類、ゴム、ワニス塗料あるいは紙類の諸性質が湿気、あるいは水分によって種々の影響を受けることについては、すでによく知られているとおりである。すなわち紙類が湿潤時には強度が弱いか合成樹脂類あるいはワニスなどが吸湿時には絶縁抵抗が低くなるとかいうことは常識的なことであって、それぞれ程度こそ異なれ性質の低下することには変わりがない。

しかしさらに詳しく調べた場合、水分が影響を持つ性質は単に常識的にいわれているように電気的性質に限らないのであって、物理的な諸性質、あるいは機械的な諸性質にもその影響が大きく現われる。この点はまさに驚くべきものがあって、従来特に水分に注目しないで行なわれた実験を、水分を充分考慮して行なったところ、水の影響が存外に大きいことをみいだした例が多くなりつつあり、大いに注意しなければならない。高分子物質ではないが、かつて水分がほとんど認められない乾燥状態では燃料に着火できないという英国の報文を驚きをもって読んだことがあるが、現在たとえば放射線による反応を実験するに際して水の存在を無視し得ないと同様な意味で大切なことがらである。おそらくこのことは化学反応にも水あるいは水の存在によるラジカルの存在が大きな影響を有することを意味しているのであろう。

ここではそのところまでの問題ではないが合成樹脂の諸性質を水分量あるいは吸湿量をパラメータにした場

合、どのように変化するかについて主として当社の研究部で実験した結果の一部を報告することとする。

II. 高分子固態と水に関する知見

高分子固態中に水の存在する状態は固態の構造的性質によって左右される。まず大きく分類すると、巨視的に液体状での水となんら変わらない状態のいわゆる自由な水と、固態の分子構造となんらかの関係を有する固定された状態にあり液体の水と異なる水あるいは水というより分子状で考えるべき水との二つがある。前者は合成樹脂でいえば構造のすきまに存在するいわば毛管水である。これに対し後者は固体に吸着された水あるいは固態の構造の一部となっていて、これを失うことにより、物質の状態が変わるような結合水など各種のものがあ、合成樹脂についていえば、一般にその固態状での吸湿による水は主として吸着水に属し、紙など繊維素類を構成要素とするものでは結合水の状態にある水がある。一般の固態についていえば、さらに多くの状態の水があるが、合成樹脂ではあまり関係がないのでそれ以上は述べない。

これらの合成樹脂の水についての研究は従来相对湿度温度などとの関係における吸湿量、拡散係数あるいは透湿率などについて厳密な実験および考察が行なわれ、特にそれらの性質におよぼす合成樹脂構成高分子の極性基の状態、分子配向、あるいは結晶化度の効果について議論されてきている。これらの研究の結果、まず水の吸着については、相对湿度 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.35$ の間において吸湿等温線は多分子層吸着理論による BET の次式がよく成立することが明らかにされている。

$$m/m_0 = CP/P_0 / (1 - P/P_0) \{1 + (C-1) P/P_0\} \dots (1)$$

ただし、この式で m は相対湿度 P/P_0 における吸着量

m_0 は吸着第一層に対する吸着量

$P_1 P_0$ は水蒸気圧

$C = e(\epsilon_1 - \epsilon_l) / RT$

ϵ_1 は吸着第一層の吸着熱

ϵ_l は液化熱

しかし相対湿度が 0.35 以上になると吸着とともに膨潤のような現象が現われてくるためにそれによる弾性変形あるいは高分子と水との別な作用因子を考慮しなければならなくなる。次に透湿係数については高分子構造と水とについて相互作用があまり大きくない場合は次式で示すような Fick の法則が成立する。

$$dc/dt = d(Ddc/dx)/dx \dots (2)$$

ただしこの式で C は水の高分子中での濃度

t は時間

D は拡散係数

x は濃度こう配を有する方向の軸上の距離

しかし水分子と高分子構造との相互作用が大きい場合などではこれからの偏倚が起こり、また拡散係数 D 自体が一定温度で高分子-水系によってのみ決まる恒数ではなく、水の濃度 C にも依存することが明らかになってきている。

さらに水分透過に関しては透過係数 P 、拡散係数 D 、溶解度 S と関係として

$$P \doteq DS \dots (3)$$

の関係式があり、これについて高分子の構造、組成などとの関連性が研究されている。

これらの研究は吸湿現象の基礎を明らかにしている意味においてかなり高度に確立された理論体系として重要なもので、合成樹脂を電気絶縁用使用する際にもこれら考え方の適用による応用が成功しており、たとえば合成樹脂フィルムによる防湿包装には透湿に関する理論がみごとな役割りを果している。

一方これらとは別に高分子の諸性質におよぼす水の影響についてのいくつかの研究が発表されている。ことに繊維方面で各種の処理が施された繊維素あるいは合成繊維類の性質、微細構造におよぼす水の影響あるいは繊維類の機械的性質と水との関連などについては、実用的な必要からも多くの報文を見ることができ⁽²⁾。ところが合成樹脂類についてはその性質におよぼす水の影響について比較的实验例が少ないのは、測定上種々問題があることにより、精度をよくすることが困難であったことと、

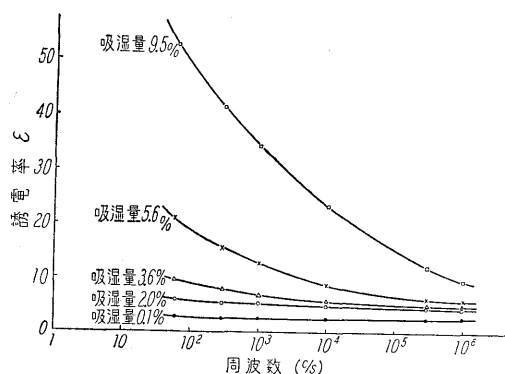
他方この影響が比較的気づかれていなかったことによると考えられる。

III. 電気的性質と水

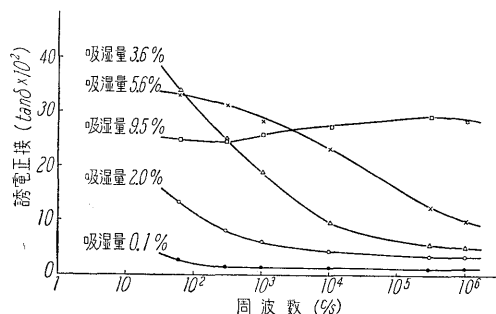
合成樹脂類の電気的性質が吸湿することによって低下することは、合成樹脂を扱っている人であれば、日常経験されることである。ただこの場合、吸湿状態といっても多くの場合試料または実物を単にある時間吸湿または浸水した状態であって合成樹脂中に均一に水分が存在していない場合が多く、したがって吸湿量と電気的性質との関連性が明らかでない例が多い。これは一つには水の状態ことに試料の表面の水の状態が不安定であって測定中に変化しやすいとか、またこれを避けるために測定ふんい気を吸湿状態の合成樹脂と平衡状態にある相対湿度の条件にすると、測定が不安定になるとか、あるいは吸湿平衡を得るのに非常に時間がかかり、あるいは吸湿量を正確に出すのが困難であるなどの理由によると思われる。

しかし合成樹脂類の吸湿状態を考える上に大切な誘電的性質に関する基礎実験がないわけではなく、たとえば河合氏⁽⁴⁾らはフェノール樹脂などの吸着水の誘電分散が $10^2 \sim 10^4$ Mc/s の範囲にあることを実験の結果認め、これらの分散には緩和時間の分布を伴うことを見だし、その結果として合成樹脂中の水分がよく分散されていることを結論している。また中島氏⁽⁵⁾らはポリメチルメタクリレートについて周波数 $10^{-1} \sim 10^6$ % の範囲における誘電率、誘電正接の温度特性を測定し、一部に 1.1% 吸湿試料のそれを加えているが、その結果、同温度における乾燥試料の特性と比較すると、異常分散の大きさが大きくなっただけで分散域の移動が認められないことから、この意味として側鎖極性基に水が吸着されて双極子能率の値が大きくなったと同意義であると考えられている。このような現象についてはポリエチレンテレフタレートについて Reddish⁽⁶⁾ も認めていることである。

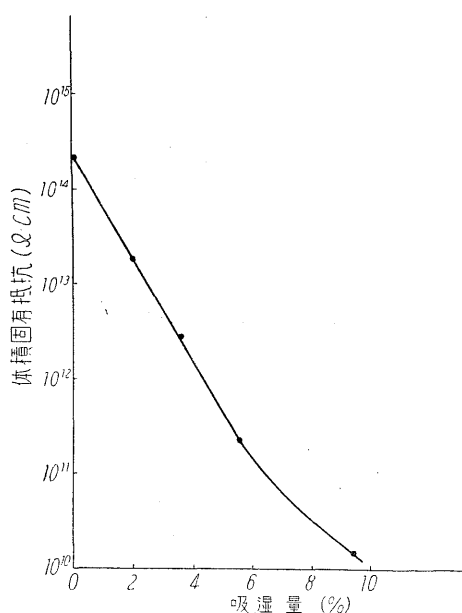
当社研究部では木粉充填材系フェノール樹脂について成型材料の状態に吸湿していた場合そのまま成型し、水分が保持された際の誘電的特性について測定し、水分量によってそれがどう変化するかを調べる実験を行なった。すなわち成型材料を各種相対湿度で調湿し、水分含有量を種々変化させ、それを使用して成型した試料について誘電率、誘電正接を 60 c/s から 10^6 c/s の間において測定し、あわせて直流電圧による体積抵抗率および JIS 法による破壊電圧の湿度特性をとってみた。その結果の一部を第1図ないし第4図に示す。図中には成型材料の



第1図 吸湿量による誘電率の周波数特性の変化
Fig. 1. Variation of frequency dependency of dielectric constant by absorbed water about phenolic resin

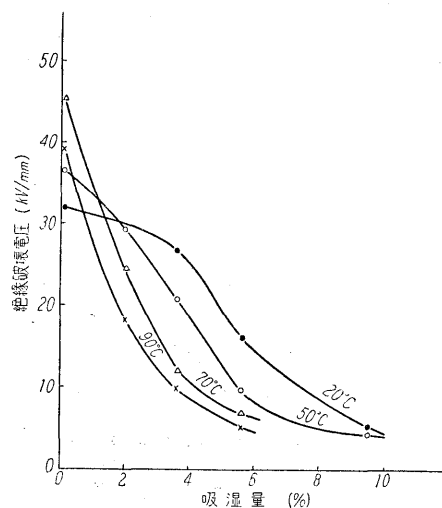


第2図 吸湿量による誘電正接の周波数特性の変化
Fig. 2. Variation of frequency dependency of dielectric loss by absorbed water about phenolic resin



第3図 体積固有抵抗と吸湿量との関係
Fig. 3. Relation between resistivity and absorbed water content about phenolic resin

ときの吸湿量を示してあるが、このフェノール樹脂の縮合反応による水分は約0.4%でこれを加えると試料の水分量と考えてよい。(ただし普通の使用条件では吸湿量は約2~4%ぐらいまででそれ以上になることはあまりないと考えてよいが、参考のためにそれ以上の場合もあわせて測定してある)。これらの結果をみるとまず第一にいえることは吸湿量の増加による特性の低下であるが、これは当然予想されるとおりである。次に誘電正接の周波数特性をみると吸湿量3.6%以下では分散領域が10%以下にあるのが、それより多くなると新たに現われ吸湿量が多い場合10⁴~10⁵%付近にゆるやかな分散が認められる。これは吸湿量3.60%以上で著しく、すなわちこの付近を境に吸湿している水の状態が異なってくることを示されていると考えられる。フェノール樹脂中の樹脂分木粉などを別個に考え、それぞれの高湿度中の飽和吸湿量から考えると、吸湿量10%前後ではすでに低湿の場合とかなり異なった吸着状態にあり、たとえばシリカゲルの吸湿では誘電分散領域は10⁴%付近にあるから、これに近い現象を呈しているものと考えられる。次に体積抵抗率は第3図に示すように、吸湿量5%くらいまでは吸湿量に比例して低下を示している。この点の詳細な考察は別の機会に譲るが、特に実用的に注目すべきことは普通木粉充填フェノール樹脂成型品では体積抵抗率が室温で10¹²Ωcmくらいと考えられているがこれはかなり吸湿の多い状態であって乾燥したものでは10¹⁴Ωcm程度であることである。さらに第4図に示す絶縁破壊電圧についてもさらに検討中である。温度が上がるほど吸湿量によって特性の低下が割合に著しいことは実用上注意しておく必要があると考える。



第4図 絶縁破壊電圧と吸湿量との関係
Fig. 4. Relation between breakdown voltage and absorbed water content about phenolic resin

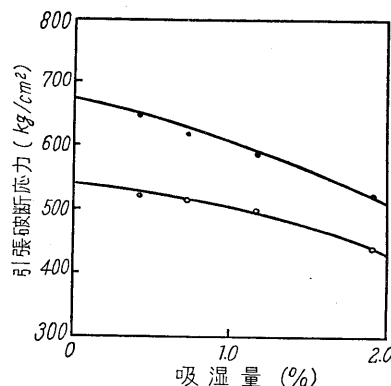
このような吸湿による合成樹脂の電気的特性の低下については特に吸湿量との関係で、あまりまとまった報告はみられないが、当然のことながら一般的にいえば吸湿性の少ないものほど水による特性に影響が小さいことは事実である。ただそれらの場合でも表面は酸化分解などの化学的变化あるいは他物質の汚染などによる吸湿の増加があるため、表面に関係する性質は吸湿によってかなり影響を受ける。

IV. 機械的性質と水

合成樹脂は一般に耐水性であると称される。これはごく大ざっぱな意味では事実であって、水によって分解などが起こり侵されるようなことはない。疎水性の分子構造を有するポリスチレンなどについては確かに水の作用を受けがたく、機械的性質にほとんど変化は認められない。しかし一般に合成樹脂といった場合はだいぶ事情が異なる。すなわち合成樹脂固態中に吸湿が行なわれた場合、内部構造的には水の存在が外部からの力による変形に際し、分子相互間の移動を容易にするように作用するため、非破壊的な測定結果にしても破壊的な測定結果についてみてもだいぶ性質が変化し、ちょうど加熱した場合と似た影響が認められる。

このようなことがらに対しては電気的性質と同様、測定上の諸種の困難さから定量的な研究例が少なく、ナイロン系の樹脂について動的弾性率、粘性係数などについて吸湿の効果を調べた実験などは貴重な実験例である。

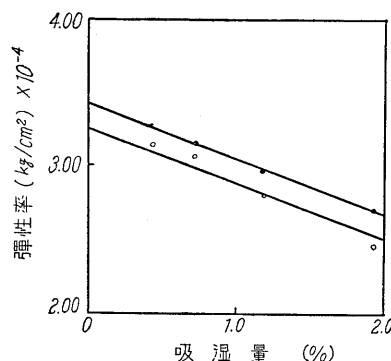
そこで、ここでは筆者らが行なったポリメチルメタクリレートいわゆるアクリル樹脂成型品について吸湿による静的機械的性質の変化の例として引張破断強度、弾性率および緩和弾性率におよぼす水分の影響を調べた実験例をあげて説明してみよう⁽⁷⁾。この実験ではポリメチルメタクリレートの射出成型品を使用する際の必要上からそれをモデル化して射出した板状試料を使用し、射出成型の際の熔融流動によって生ずる異方性すなわち分子配向効果をあわせ検討したものである。実験結果の中引張破断応力と吸湿量との関係を第5図に、弾性率と吸湿量との関係を第6図に示す。このポリメチルメタクリレートの場合浸水による吸湿量は1.92%であってこの程度が室温での最大吸湿量であることが知られている。まず引張破断応力と吸湿量との関係を第5図についてみると吸湿によつて明らかに引張破断応力の低下が認められ、ここでは射出成型時の熔融流動方向に平行方向での引張の力によって破断する強度は1.92%の吸湿によって、約20%の低下が認められる。これに対し第6図で見ると



第5図 ポリメチルメタクリレートの引張破断応力と吸湿量

- 流動方向に平行方向の引張応力による破断
- 流動方向に直角方向の引張応力による破断

Fig. 5. Relation between tensile strength and absorbed water content



第6図 ポリメチルメタクリレートの弾性率と吸湿量

- 試料長さ、流動方向に平行 (配向方向に平行に引張応力がかかる)
- 試料長さ、流動方向に直角 (配向方向に直角に引張応力がかかる)

Fig. 6. Relation between elastic modulus and absorbed water content

弾性率についても同様な低下が認められる。ただ双方の結果ともに分子配向効果が現われており、特に破断に対してはその効果が大きいのがめだっている。この異方性は別として比較的水による影響が少ないとされているポリメチルメタクリレートでもこの程度の吸湿量による機械的強度の変動があることは注目すべきことであるが、この理由としては吸湿に際し水分子の極性基への二次的な結合が起こり、これが分子間の二次的な結合あるいは分子相互作用を弱め分子間のすべりが起こりやすくなることによると考えられる。これは第5図に示すとおり破断応力は吸湿量との関係があまりきれいでないのに第6図に見られるように弾性率は吸湿量との関係が直線的であることはそれぞれの場合の応力による樹脂試料の変形の度合いの差からであって水の作用機構が上記のよう

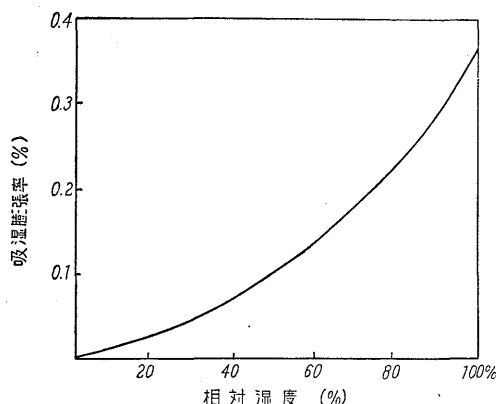
あるとして肯定されるところである。

V. 形体的性質と水

合成樹脂を使用するに際して電気的、機械的性質の他に形体的な性質が大切である。ことに機構部品として適用される際にはむしろこの方に重点をおいて考えることが必要となってくる。すなわち形体的な性質というのは一般的には形体安定性であって合成樹脂についてはことに膨張係数が小さいこと、各種条件によって形体が変わらぬこと、またまがりそりなどの変形が起らぬことなどである。この点では一般にいわれる熱可塑性の樹脂より硬化性の樹脂の方が安定していると考えてよい。すなわち硬化性の樹脂の方が膨張係数が小さく、形体が加熱などによっても変化しがたいといえる。ところがこの点でも吸湿が大きな効果を有していることが判明してきた。

まず電気用に使用されるポリメチルメタクリレートであるが、これは前に述べたように耐水性であると称されているにもかかわらず、吸湿することによって寸法変化が比較的大きく起こってくる。この例としてはポリメチルメタクリレート板の吸湿量と膨張との関係を第7図に示す。⁽⁷⁾この膨張は分子ギャップに水が滲透することによって起こることが密度と吸湿量との関係の実験の結果によって推定されるところである。設計上この点を考慮に入れ支持の仕方を考えないと、まがり、あるいは破断を起こす。このような吸湿による膨張の例は比較的に多く射出成型品などのように異方性があることは別として一般醋酸セルローズなどをはじめとする極性基を有する各種合成樹脂類について認められるところである。

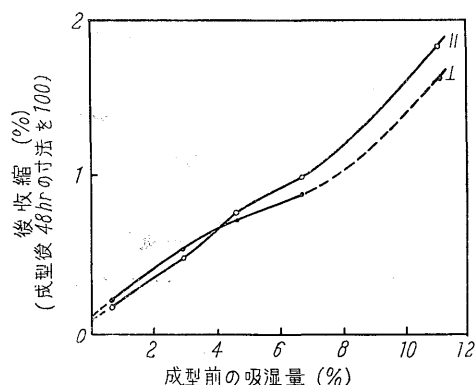
一方硬化性樹脂たるフェノール樹脂成型品の形体安定性が成型材料の時の吸湿に大に関係することが実験の



第7図 ポリメチルメタクリレートの湿吸膨張 (25°C)

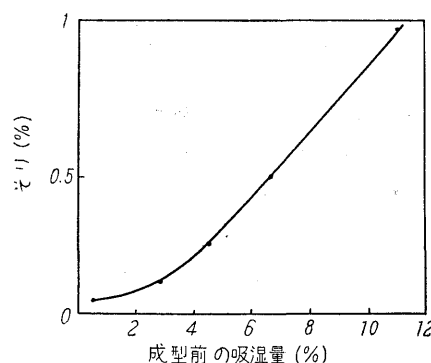
Fig. 7. Expansion of polymethylmethacrylate by absorption of water

結果明らかになった。⁽⁹⁾その例として、フェノール樹脂の成型材料の時の吸湿量とそれが成型品になった場合の加熱条件にさらされた時の収縮およびそりとの関係を第8図、第9図に示す。この実験は 120°C の加熱条件になる電気絶縁用成型品のモデルといってよいが、この結果によってみると、成型材料の吸湿が、不十分な硬化反応のような場合を除いて少なくともフェノール樹脂成型品にとっては後変形の主なるものであることが推定されるが、実際成型材料を充分乾燥を行なった場合は成型品が後で加熱されても、あるいは吸湿浸水の条件でも収縮膨張が少なく、形体安定性がよいことが明らかになった。この点については実験の結果、成型材料の時の水分が加熱条件にあって揮発することによって変形にいたることが証明されているが、もし単にそれだけのことであるならば意味が少ないが、興味あることには加熱条件にさらされる場合だけでなく、成型品になったものが浸水など



第8図 フェノール樹脂の成型前の吸湿量と成型後収縮
II 加圧方向に平行方向の寸法
I 加圧方向に直角方向の寸法

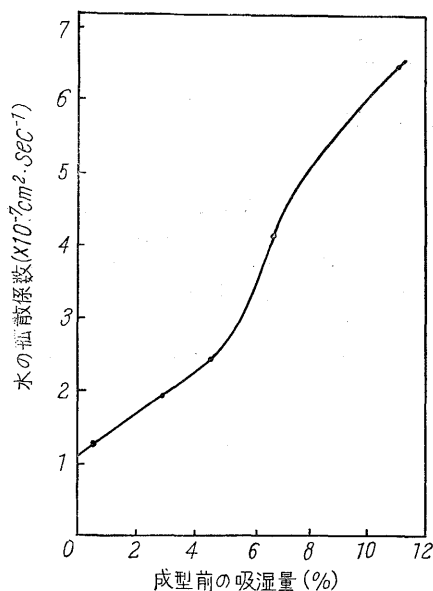
Fig. 8. Relation between after shrinkage and absorbed water content of phenolic molding powder



第9図 フェノール樹脂成型材料の吸湿量と成型品の加熱処理後のそりとの関係

Fig. 9. Relation between after warpage and absorbed water content of phenolic molding powder

によって後で吸湿して膨張する場合にも成型材料の吸湿が大きく影響し、吸湿の少ない材料では浸水による膨張が少なく吸湿の多い材料を使用すると膨張が大きいことである。これは一見奇異な感がするが、この理由を検討した結果、成型材料の時の吸湿の多少が成型された樹脂の水分拡散係数に大きく影響し、吸湿の少ない成型材料では樹脂構造が緻密であるのに対し、吸湿の多いものでは粗雑なあるいはギャップの多い構造になっていることを認めた。この測定例を第 10 図に示す。この結果から



第 10 図 フェノール樹脂成型材料の吸湿量と成型品の水の拡散係数 (120°C)

Fig. 10. Relation between diffusion coefficient of water through phenolic molded article and absorbed water content of its molding powder

フェノール樹脂成型材料の吸湿の多い少ないが成型品の乾燥あるいは湿潤いずれの条件でもその形体安定性に直接関係あることが明らかになった。

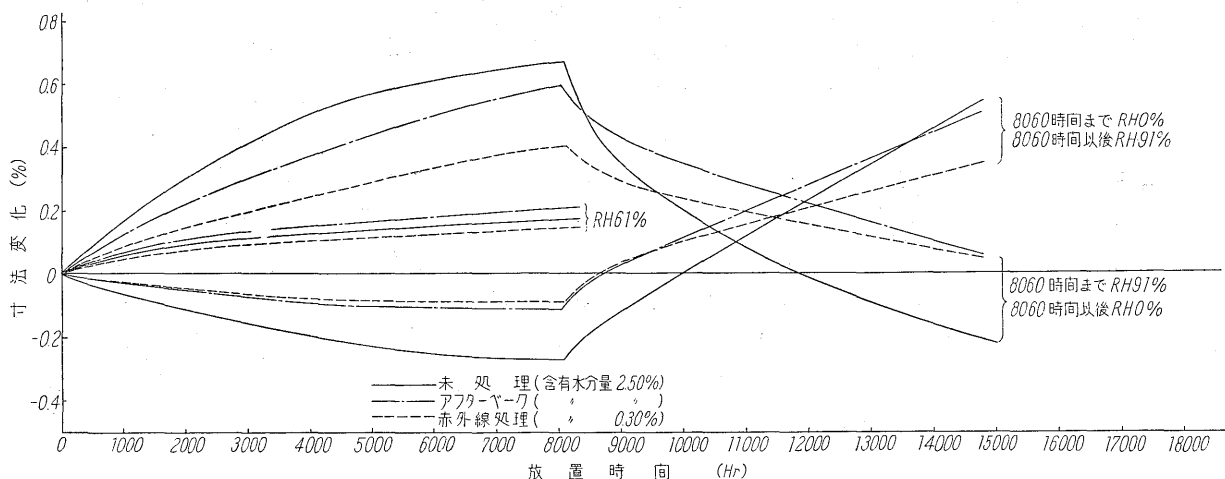
この点で乾燥した材料と吸湿した材料とが長期にわたり低湿または高湿下にあった場合寸法的にはどのような挙動の差があるかを直接的に調べた実験例を第 11 図に示す。

VI. む す び

以上ごく簡単に電気絶縁用の合成樹脂の吸湿に関連する特性変化について述べた。ここに説明したことがら以外に種々実用的に注目すべき吸湿に関連した特性が少なくない。たとえば化学的劣化の問題、疲労の問題などである。またこれらの影響の仕方、その機構なども明らかにしなければならないことがらであるが、これについては別の機会にゆずりたい。なおこれら水に関連する諸特性の変化に関しては研究部の興石、川田両氏の熱心な研究によるところが多いことを付記し謝意を表する。

参考文献

- (1) 総説的にはたとえば 矢野：工化 59 773 (1956)
- (2) たとえば G.W. Becker : Kolloid Z. Mai. 1 (1957)
- (3) たとえば H.M. Quackenbos : Trans. ASME. Jan. 41 (1952)
- (4) 河合、佐藤、原田：電学誌 74 120 (1954)
- (5) 中島、斎藤、石川：電気試験所彙報 21 802 (1957)
- (6) W. Reddish : Trans. Faraday Soc. 46 459 (1950)
- (7) 三菱レーヨン：技術ニュース (第 5) (1954)
- (8) 佐倉：工化 64 939 (1961)
- (9) 佐倉：工化 63 446 (1960)



第 11 図 長時間の調湿処理による寸法変化

Fig. 11. Variation of length of phenol resin by humidity conditioning for long time



＊本誌に記載されている会社名および製品名は，それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。