

# 絶縁用塩化ビニル混和物のクレ－ に関する研究

中戸川 武\* 人見 男胤\*\* 吉川 充雄\*\*\* 川和田 七郎\*\*\*\*

## Clays as Polyvinyl Insulating Compound Fillers

By Takeshi Nakatogawa D.S.E. and Otane Hitomi  
Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.  
Michio Kikkawa and Shichirō Kawawada  
Hitachi Wire Works, Hitachi, Ltd.

### Abstract

The writers have been engaged in the study for some time of the adaptability of several kinds of clay produced here in Japan as a filler to improve the resistivity of polyvinyl insulating compounds. In this paper the behaviours of these clays hydrogen chloride and the effect of heat treatment on them are discussed.

The concentrations of H-ion and Cl-ion in the filtrates of mixtures of clays and hydrochloric acid are measured by the potentiometric titration. The neutralizing effects of crude clays differ widely, but little change is induced in the concentrations of Cl-ion of the solution by the addition of any clays. By heat treatment, the reactivity of clays in hydrochloric acid is widely changed and there is a temperature at which the reactivity of the alumina component of clays reaches the maximum. The same tendency holds with the case of dry HCl gas absorption of clays. The apparent electrical resistivity of clays approaches the maximum value by the heat treatment at that temperature. The polyvinyl compounds and the polyvinyl insulated wires are compared by using different clays as fillers. When treated under the most favourable conditions, some of the Japanese clays could show as good properties as the best American clays.

### 〔I〕 緒 言

塩化ビニル混和物の固有抵抗は配合剤或は配合によつて著しく影響される<sup>(1)</sup>。その導電性の原因に就いては種々の因子があげられるけれども、先づ混和物中に含有されている遊離イオン特に樹脂の分解によつて生成した遊離の塩化水素が最も大きな役割を演ずるものと見做されている<sup>(2)(3)</sup>。従つて一般に固有抵抗を向上させるにはこの遊離イオンを捕捉固定するような物質を配合すること

が効果的であつて、或る種の安定剤及び処理クレ－がこの目的に利用されている。クレ－は塩化ビニル樹脂に配合した場合その量が多くなると物理的性質を低下するので多量に使用することは好ましくないが、適当に選択処理されたクレ－では樹脂量の5~20%程度の少量を用いると他の性質を殆ど害さないで著しく絶縁抵抗を向上できる<sup>(4)</sup>。従来この種のクレ－として Pigment 33 (米国品) 等が主として使用されてきたがこれらはすべて輸入に依存しておるので当然国産化を考慮すべきであろう。

日立製作所に於てはその重要性から数年来これらの研究を行つているのでこゝにその一部主としてクレ－と塩化水素との反応を検討した結果を報告する。

\* 日立製作所日立研究所 工博

\*\* 日立製作所日立研究所

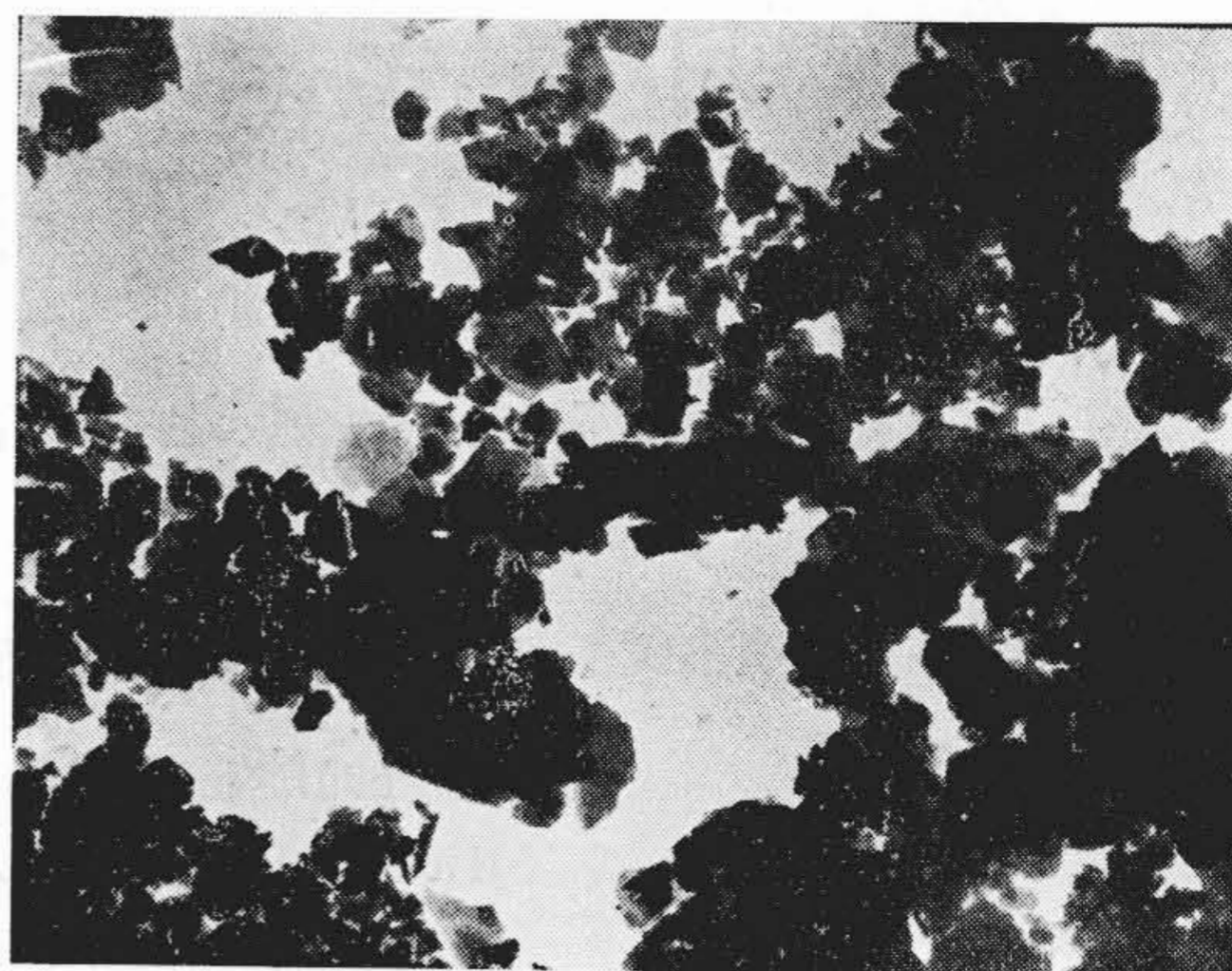
\*\*\* \*\*\*\* 日立製作所日立電線工場

〔II〕 クレーの性状

周知のように所謂クレーには幾多の種類があり、鉱物学的には例えば Hauser<sup>(5)</sup>によれば第1表のように分類されている。実際に粘土、カオリン、酸性白土等と称する天然のクレーは上のいずれかの鉱物が主成分であるか又は互に混合したものであつて、粒子の形や大きさもそれぞれ著しく異つている<sup>(6)</sup>。更にクレーを吸着剤や触媒として使用する場合には酸処理等によつて所謂活性化する人工操作も行われている<sup>(7)</sup>。このような結晶構造、粒子の大きさ並びに形状或はその処理法が充填剤としての機能に色々の影響を与え得るであろうことは当然考えられることである。

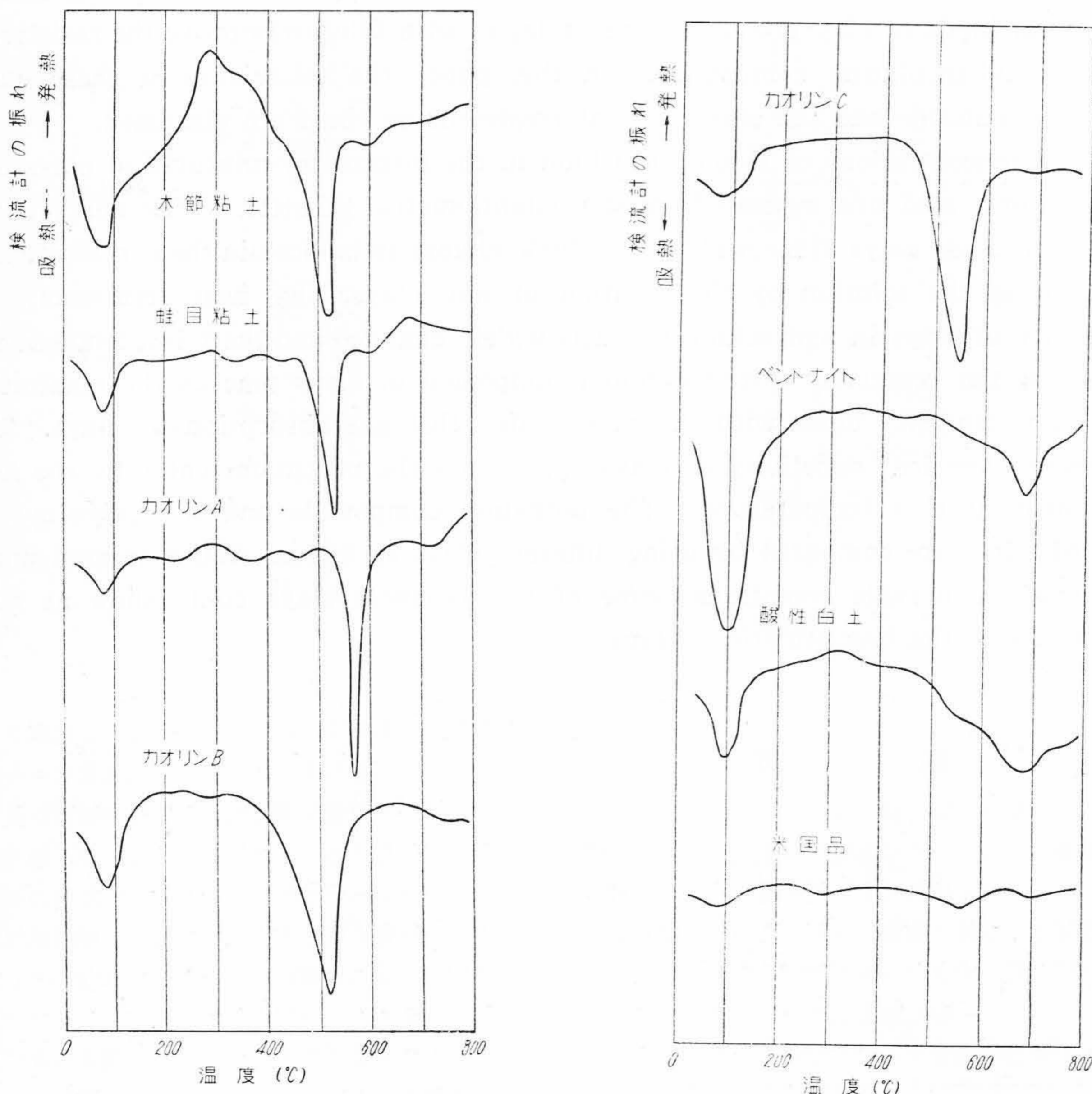
クレーを研究する手段としては

- (1) 化学分析 (4) 熱分析
- (2) 顕微鏡 (5) 粒度分布
- (3) X線 (6) 吸着能



第1図 米国製クレーの電子顕微鏡写真  
×5,700

Fig.1. Electron Microscopic Graph of a Sample Clay of U.S.A. ×5,700



第2図 各種クレーの示差熱分析結果  
Fig.2. Differential Thermal Analysis Data of Various Clays

第1表 粘土鉱物の分類

Table 1. Classification of Clay Minerals

族	鉱物	化学組成
カオリン	カオリナイト	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$
	ドイツカイト	
	ナクライト	
	ハロイサイト	$Al_4(Si_4O_6)(OH)_{16}$
	ハイドロハロイサイト	
モンモリロナイト	パイロフィライト	$Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$
	タルク	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$
	モンモリロナイト	$Al_4[Mg](Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O$
	ノントロナイト	$Fe_4^{+++}[Mg](Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O$
	バイデライト	$Al_4[Mg](Si_8[Al]O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O$
	サポナイト	$Mg_6(Si_8[Mg]O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O$
	マイカ	イライト
マイカ	マスコバイト	$K_2 Al_4(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$

(註) [ ] は置換原子

第2表 米国品の分光分析結果

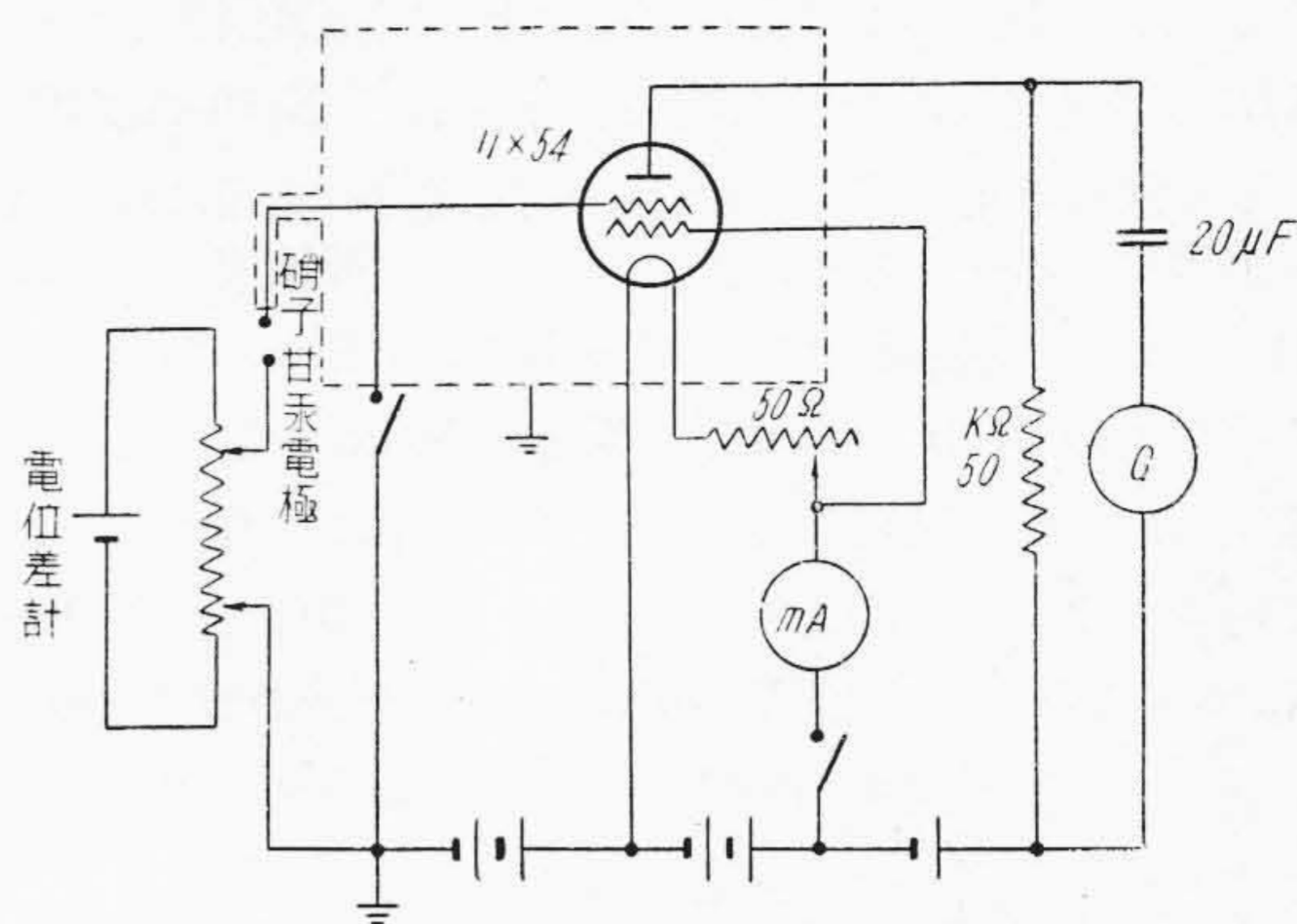
Table 2. Spectrometric Analysis Data of a U.S.A. Sample

Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Mn
主成分	主成分	少量	微量	微量	微量	極微量	極微量

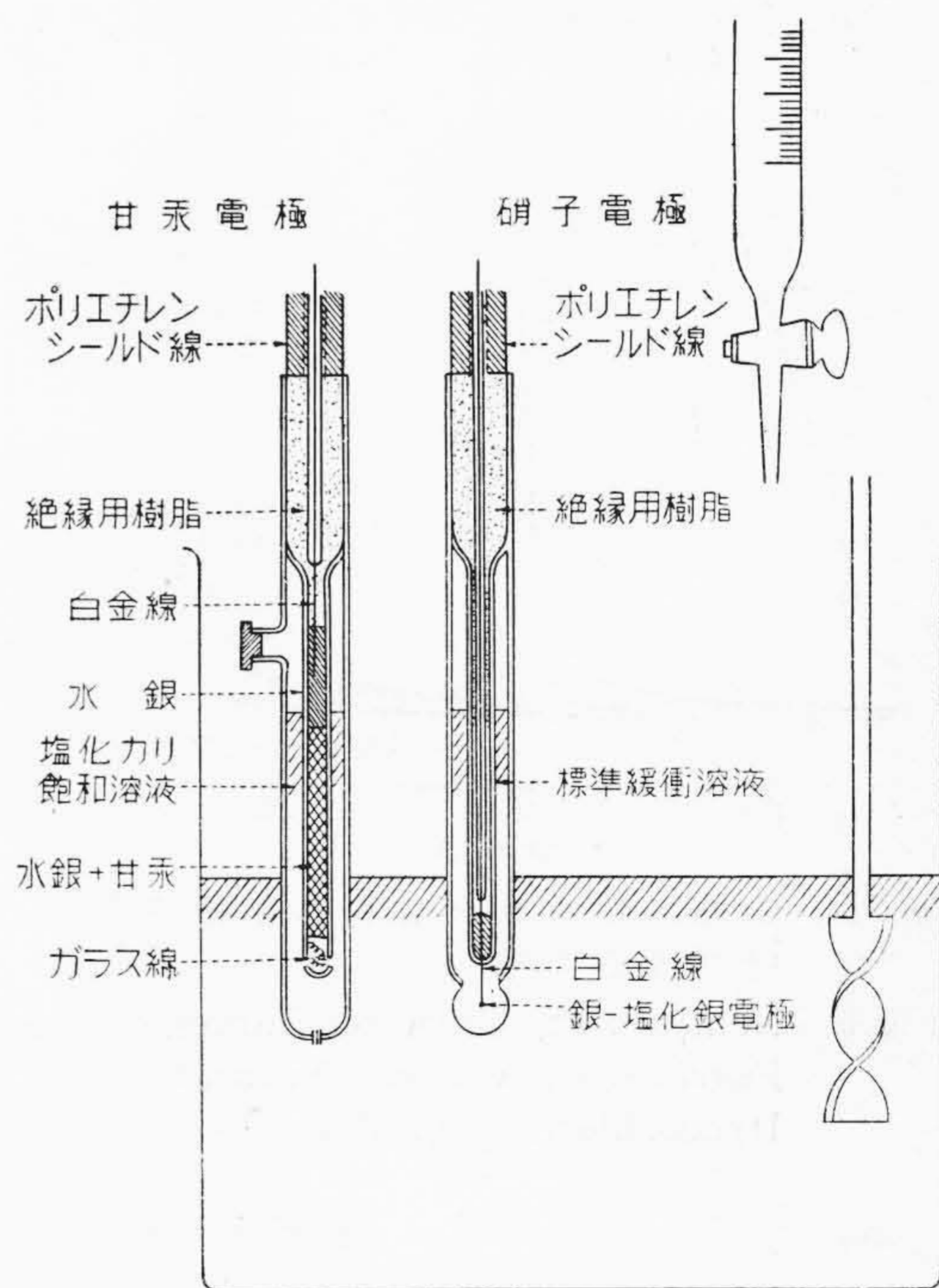
等種々あげられるが、これらの方法によつて検討したとしても塩化ビニル樹脂用の目的にはその結果が混和物の絶縁抵抗に結びつかなければならない。しかし従来この関係は余り検討されておらず簡単に推定することも困難である。たゞそれぞれの手段は一応既に実用されているクレーの性状をしらべるには役立つ。例えば第1図は米国品の電子顕微鏡写真であつて比較的大きな六角板状結晶が主成分をなしている。第2表はその分光分析結果であつて珪酸アルミニウム以外に特別の成分は見当らない。第2図は示差熱分析によつて数種の代表的クレーを米国品と比較した結果であつて、そのいずれもが米国品と一致しないことが示されている。

〔III〕 クレーと塩酸との反応

著者等はクレーを塩酸に浸漬し上澄液を電圧滴定するとクレーの種類並びに処理法により滴定曲線が著しく異なることを認めた。その方法はクレー 10g に N/10-HCl 100 cc を加え、攪拌後室温で約 16 hr 静置し濾液 25 cc を採り、N/10-NaOH で HCl を定量するのであるが、この場合ガラス電極を使用して電圧滴定曲線を求めた。起電力の測定には市販の pH 計を使用してもよいが、



第3図 真空管電位差計の回路  
Fig. 3. Circuit of Valve-potentiometer



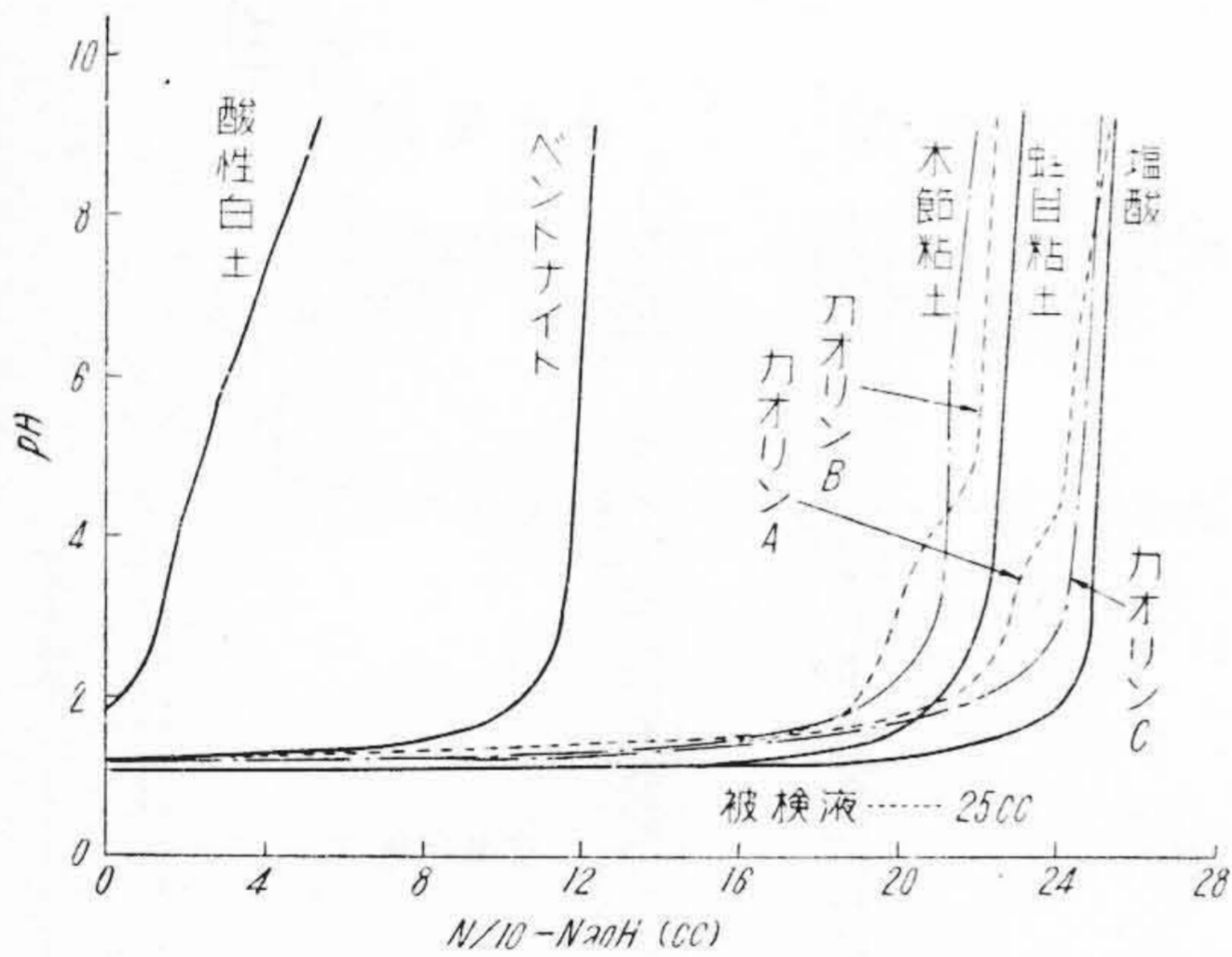
第4図 滴定装置  
Fig. 4. Apparatus of Titration

本研究では岡田、西氏<sup>(8)</sup>による弾動振れ真空管電位差計法に拠り、電極としては自製の Mac Innes 組成の硝子電極及び甘汞電極を使用した。第3図は測定回路、第4図は滴定装置である。上の組成のガラス電極は起電力と pH の関係が約 pH 9 までは直線的であるけれども、それ以上は偏倚するので滴定曲線は約 pH 10 までにとどめた。上の測定では液の水素イオン濃度の変化は追跡できるけれども、塩酸へクレーを添加した前後の水素イオン濃度と塩素イオン濃度の変化が必ずしも一致するとは思われないので、同種の液に就いて別に塩素イオン濃度

の測定も行った。この場合は電極として金属銀及び  $N-KNO_3$  を伸介とした甘汞電極を使用して  $N/10-AgNO_3$  で上と同様の電圧滴定を行ったが起電力の測定は単に電位差計のみに拠り増幅は行わなかつた。被検液としては前のクレー-塩酸混合物の濾液 10 cc をとり、あらかじめ中和量の  $N/10-NaOH$  と蒸留水 50 cc を加えてから滴定に供した。又別に最初からクレー中に含有されている塩素イオン量を測定するためクレー 10 g に  $N/10-NaNO_3$  100 cc を加え約 16hr 静置した後の濾液 10 cc に就いても上と同様の実験を行った。硝酸ソーダの添加はクレーを凝固させて濾過を容易にするためである。

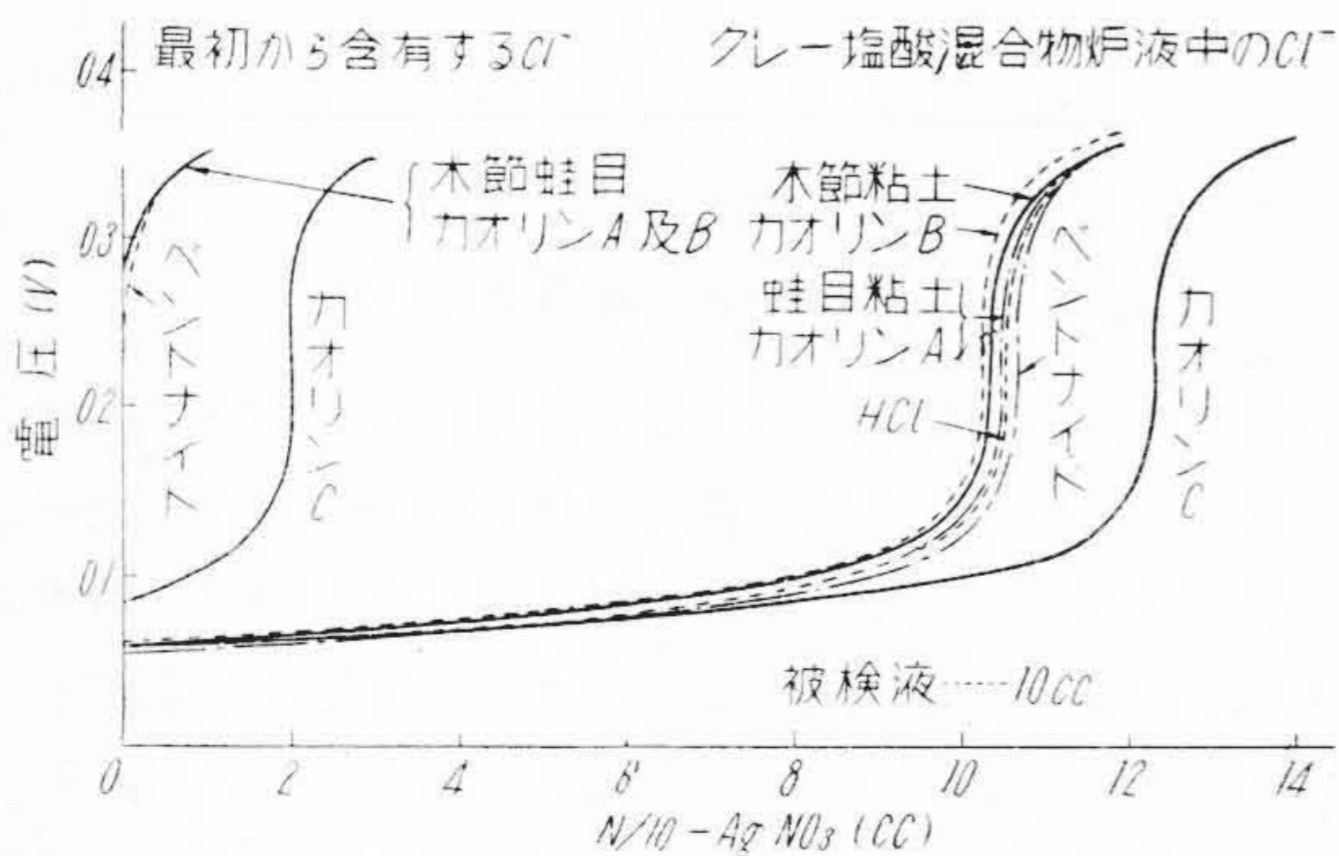
(1) 生 ク レ ー

まず生クレーに就いての測定結果を第 5 図及び第 6 図に示した。実験に供した多種類のクレー中代表的なものとして蛙目粘土、木節粘土、カオリン A (カオリナイト



第 5 図 各種天然クレー塩酸混合物濾液の中和滴定曲線

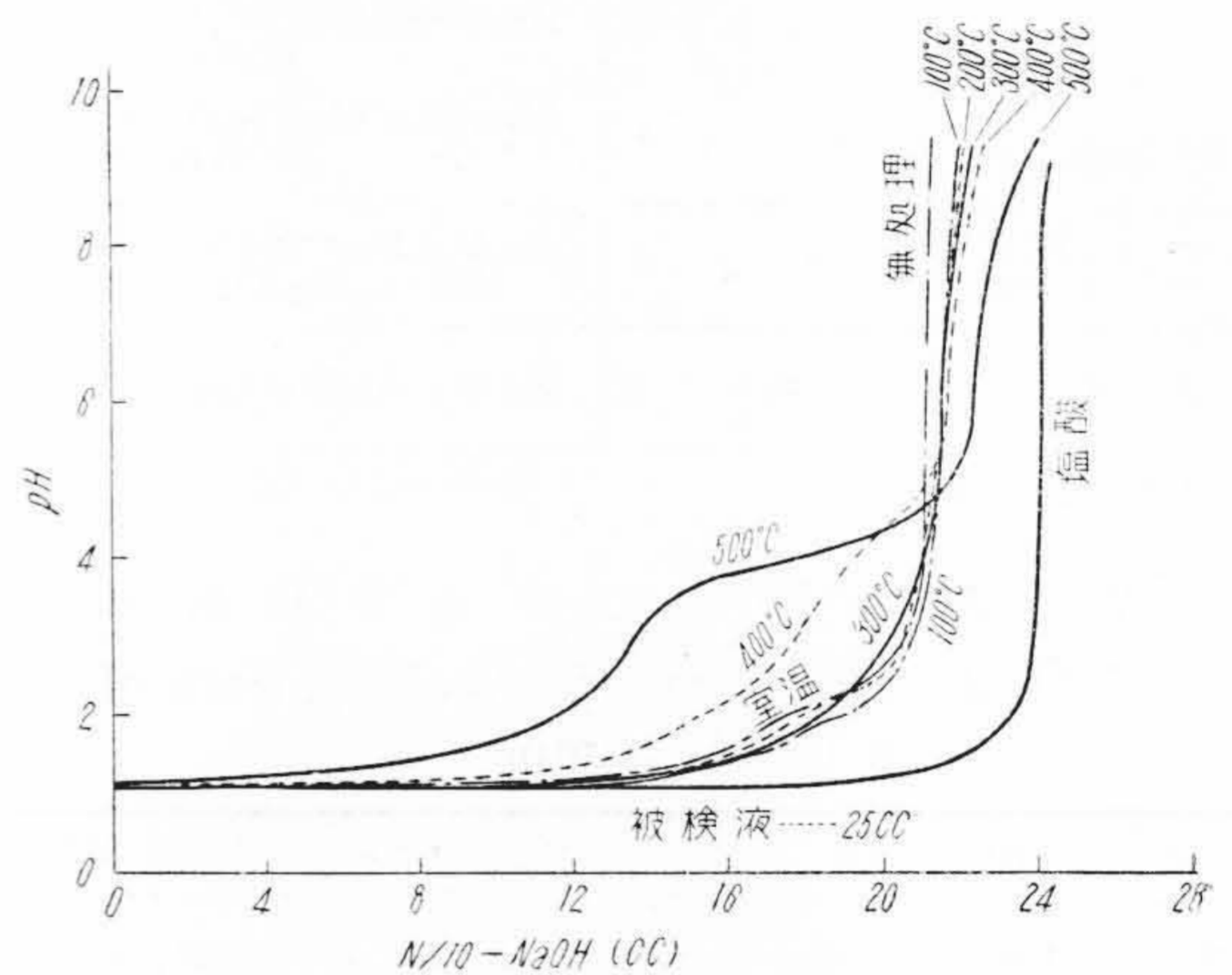
Fig. 5. Neutralizing Titration Curves of the Filtrates of Various Natural Clays-Hydrochloric Acid Mixtures



第 6 図 各種天然クレー塩酸混合物濾液中の塩素イオンの電圧滴定曲線

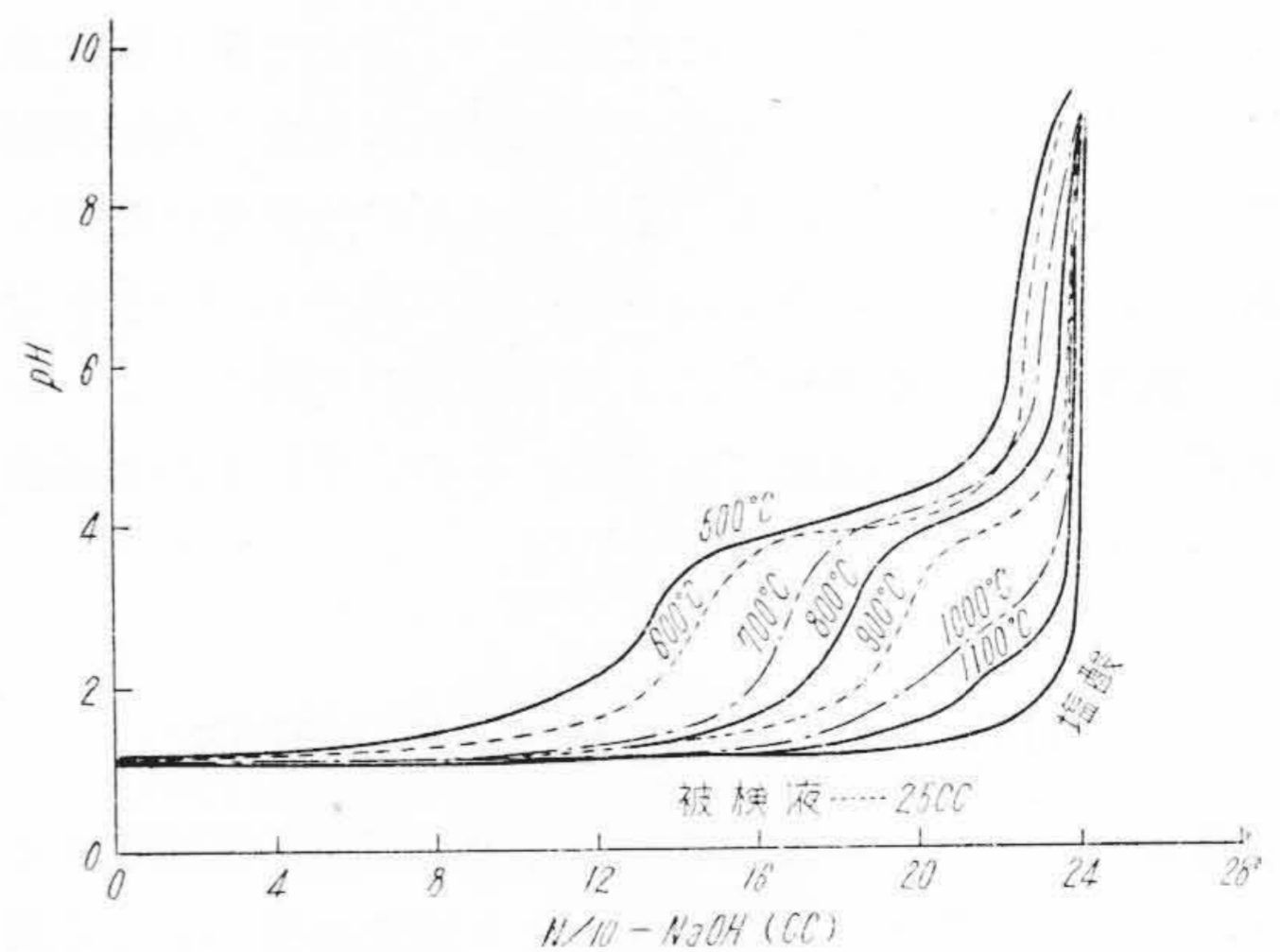
Fig. 6. Potentiometric Titrations Curve of Cl- ion of the Filtrates of Various Natural Clays-Hydrochloric Acid Mixtures

系), カオリン B (ハロイサイト系), カオリン C (ハロイサイト系), ベントナイト, 酸性白土に就いての結果が図示してある。第 5 図の中和滴定曲線から明らかなようにクレーの塩酸に対する中和能はその種類によつて著しく異り, 特にモンモリロナイト系クレーの作用は顕著である。一方塩素イオン濃度は第 6 図に示したように各クレーとも殆ど変化しないのは明らかに各クレーの塩基置換能の差異に基くものと考えられる。しかしながらクレーが塩基置換によつて水素イオンを吸着しても置換された陽イオンを遊離させるから置換能の大小が特に絶縁抵抗に影響すると考えることはできない。



第 7 図 熱処理蛙目粘土塩酸混合物濾液の中和滴定曲線 (室温~500°C)

Fig. 7. Neutralizing Titration Curves of the Filtrates of Heat-Treated GAIROME Clay-Hydrochloric Acid Mixtures (Room-Temp.~500°C)



第 8 図 熱処理蛙目粘土塩酸混合物濾液の中和滴定曲線 (500~1,100°C)

Fig. 8. Neutralizing Titration Curves of the Filtrates of Heat-Treated GAIROME Clay-Hydrochloric Acid Mixtures (500~1,100°C)

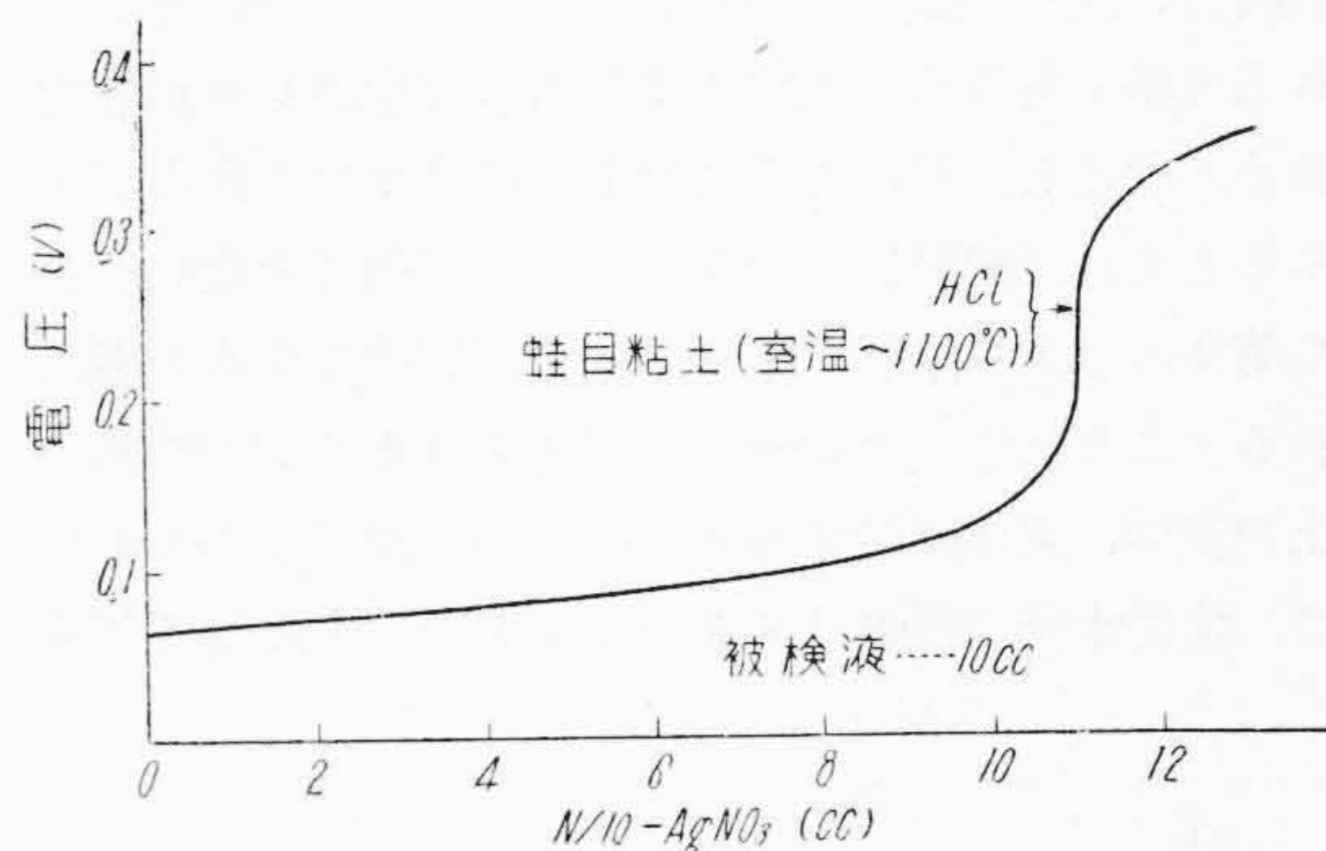
(2) 処理クレー

生クレーを熱処理した場合の塩酸に対する挙動を蛙目粘土を例として第7図～第9図に示した。クレーを 100～1,100°C の範囲で 100°C 毎に各温度で 1 hr 宛保持し、冷却後これらの熱処理クレーに就いて前と同様の塩酸処理並びに電圧滴定を行った。第7図及び第8図は中和滴定曲線であつて第9図に示した塩素イオン濃度滴定曲線が殆ど変化しないのに比較し、これらでは熱処理に伴う2つの変化が認められる。第1はクレーの塩酸に対する中和作用が処理温度 400°C 附近から減少して行くことで、これは結晶構造の変化に伴う塩基置換能の喪失を示すものと思われる。第2は処理温度 400°C 附近から滴定曲線に段階を生じてくることで、段の幅が処理温度 500°C で最大となり、以下温度の上昇と共に再び狭くなり 1,100°C 位になると殆ど消失して塩酸に対する作用が全く失われることが示されている。この傾向は若干の違いはあつてもどの種のクレーでも同様である。

滴定曲線がこの段階を画くとき同時に少量の沈澱を生じ始める。これはおそらくクレー中の塩酸可溶成分の析出と見なされるので数種の塩化物の塩酸溶液に就いて中和滴定曲線を求めて見た。第10図はその結果であつて塩化アルミニウムの場合 pH 4 附近で段階を生じクレーの曲線と一致している。なおクレーの曲線には pH 2 附近にも僅かな段階があるが、これは塩化鉄の曲線と一致する。従つて塩酸に対するクレーの塩基置換能による中和作用は熱処理によつて失われるけれども、クレー成分中のアルミナによる塩酸との反応量は著しく増大することがわかる。

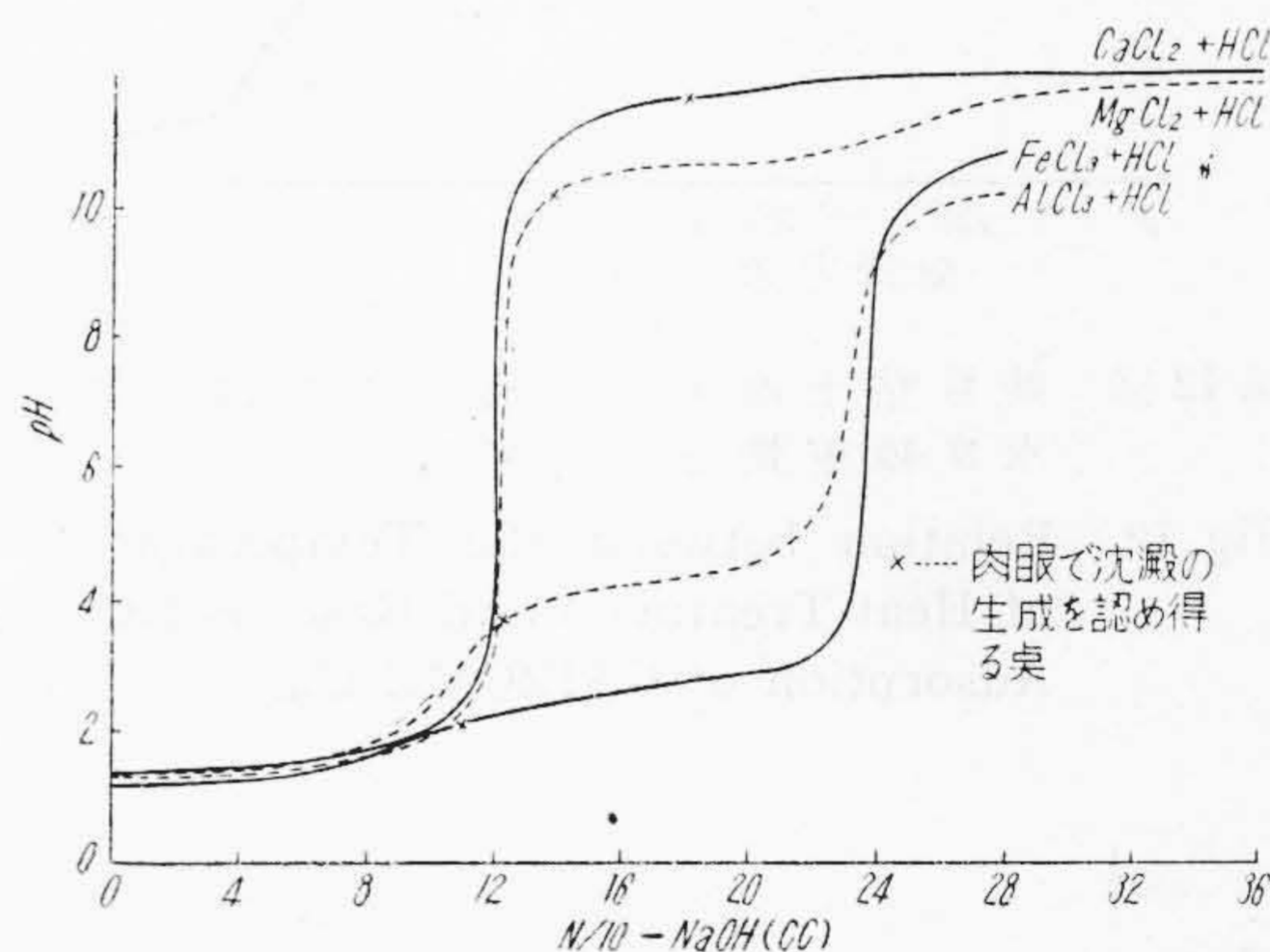
(3) クレーによるガス状塩化水素の吸収

上の実験ではクレーの塩酸に対する挙動からその処理条件を検討した。しかし塩化ビニル混和物の電気伝導は主として遊離の塩化水素によるものと考えられているので、クレーがイオンを固定する能力が問題になる。そこでクレーの熱処理とそのガス状塩化水素吸着能の関係をしらべてみた。その方法は第11図に示したようにクレー 10 g をU字管に詰め十分乾燥した後、一定量(食塩 2 g + 濃硫酸 25 cc)の乾燥塩化水素を通過させ、クレーに吸着された塩化水素の量を測定するのであるが、吸着量が少く重量法や逆滴定の直接法では簡単に正確な値が得られなかつたので、塩化水素吸着後のクレー 2.5 g を採り、蒸留水 22.5 cc を加えたまゝのものに就いて中和滴定(pH 7 を終点とする)及び前と同様の操作によつて塩素イオン量の測定を行い吸着塩化水素量を求めた。第12図(次頁参照)は蛙目粘土の結果であつて生クレーが最も吸着量が大きく、処理温度を上げるに従つて吸着量は低下するけれども 500°C 附近に於て再び増大して極大吸

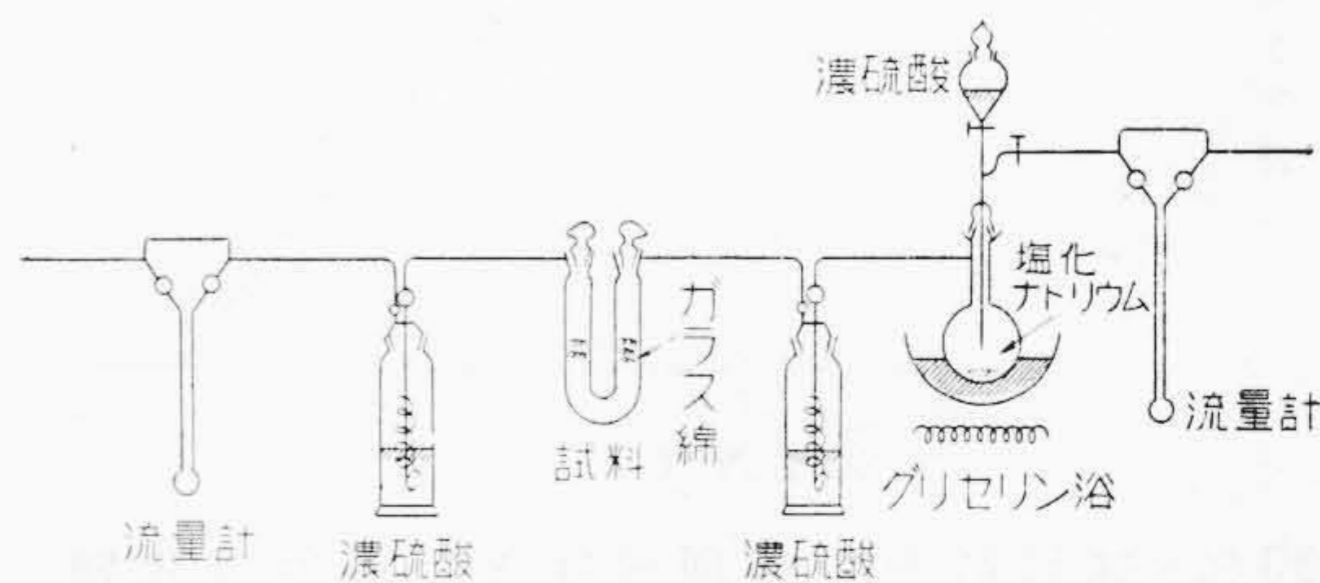


第9図 熱処理蛙目粘土塩酸混合物濾液中の塩素イオンの電圧滴定曲線

Fig. 9. Potentiometric Titration Curves of Cl- ion in the Filtrates of Heat-Treated GAIROME Clay-Hydrochloric Acid Mixtures



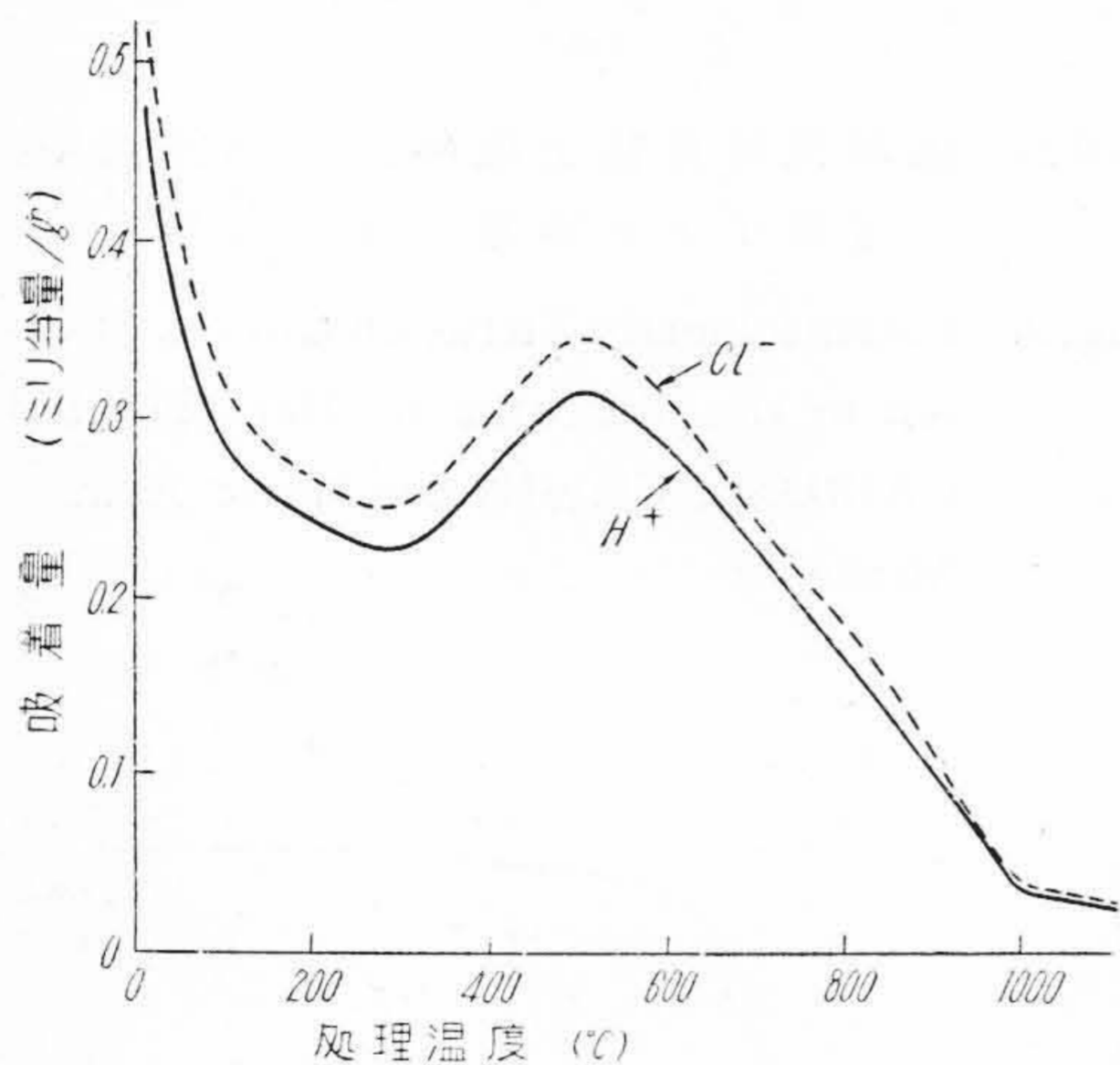
第10図 各種金属塩化物溶液の中和滴定曲線  
Fig. 10. Neutralizing Titration Curves of Various Chloride Solutions



第11図 塩化水素吸着実験装置  
Fig. 11. Experimental Apparatus of Gaseous HCl Adsorption

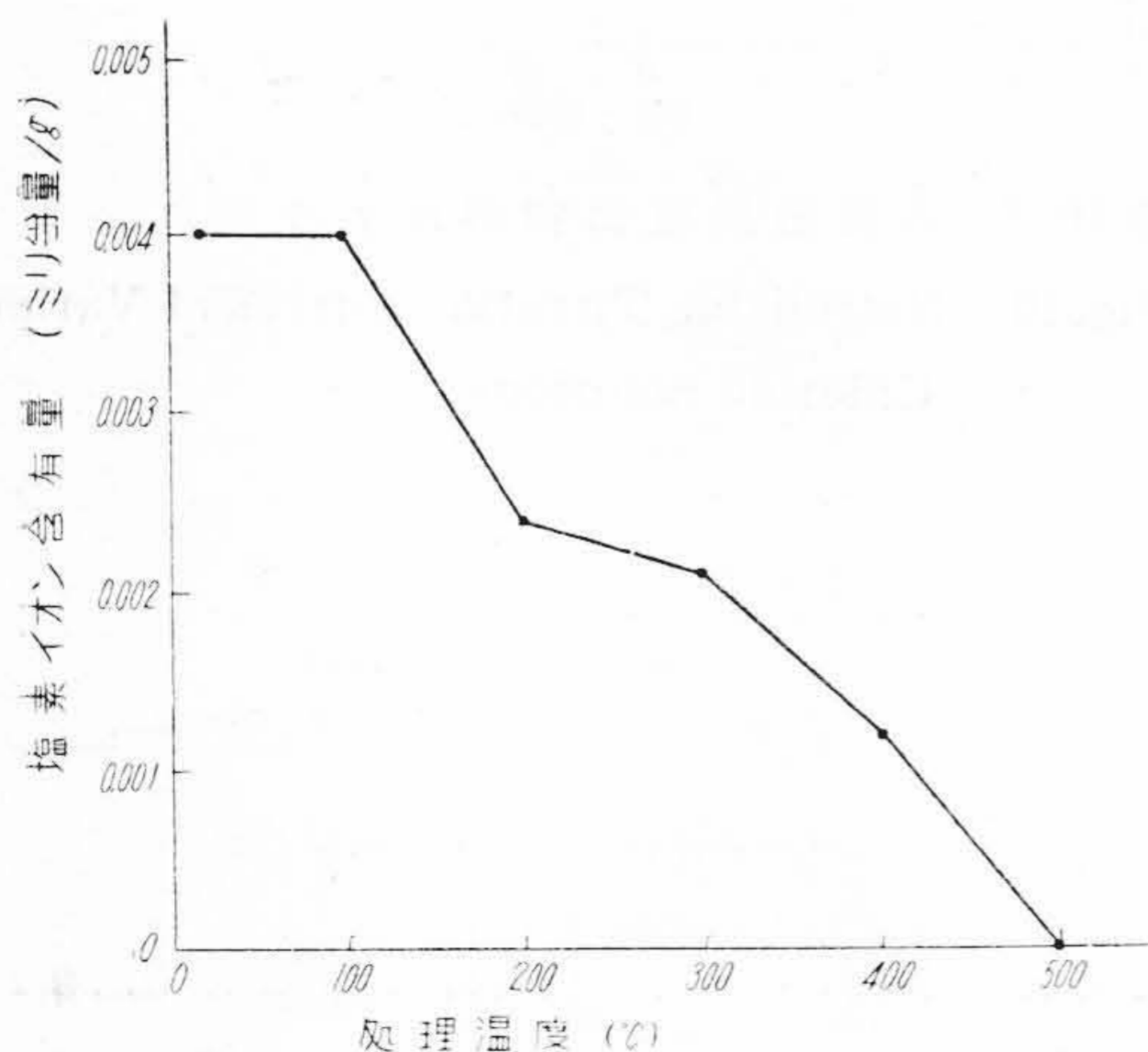
着量を示し以下次第に低下して行く。この傾向は前の溶液の場合と全く一致している。

以上の結果をみると塩化水素吸着能は生クレーが最大であるが前述と同様にこの場合も単にイオンの出入が主であるとすれば絶縁抵抗の向上は余り期待できない。むしろ第2の極大点附近の処理クレーが有効であると考えられる。この状態のクレーは所謂メタカオリン<sup>(9)</sup>であつて上の液体、気体に関する実験結果が一致することからして、塩化水素の吸着はメタカオリン中の主としてアル



第12図 蛙目粘土の処理温度とガス状塩化水素吸着量との関係

Fig. 12. Relation between the Temperature of Heat-Treatment and Gaseous HCl Adsorption of GAIROME Clay



第13図 蛙目粘土の処理温度と可溶性塩化物量の関係

Fig. 13. Relation between the Temperature of Heat-Treatment and the Soluble Chlorides Content of the GAIROME Clay

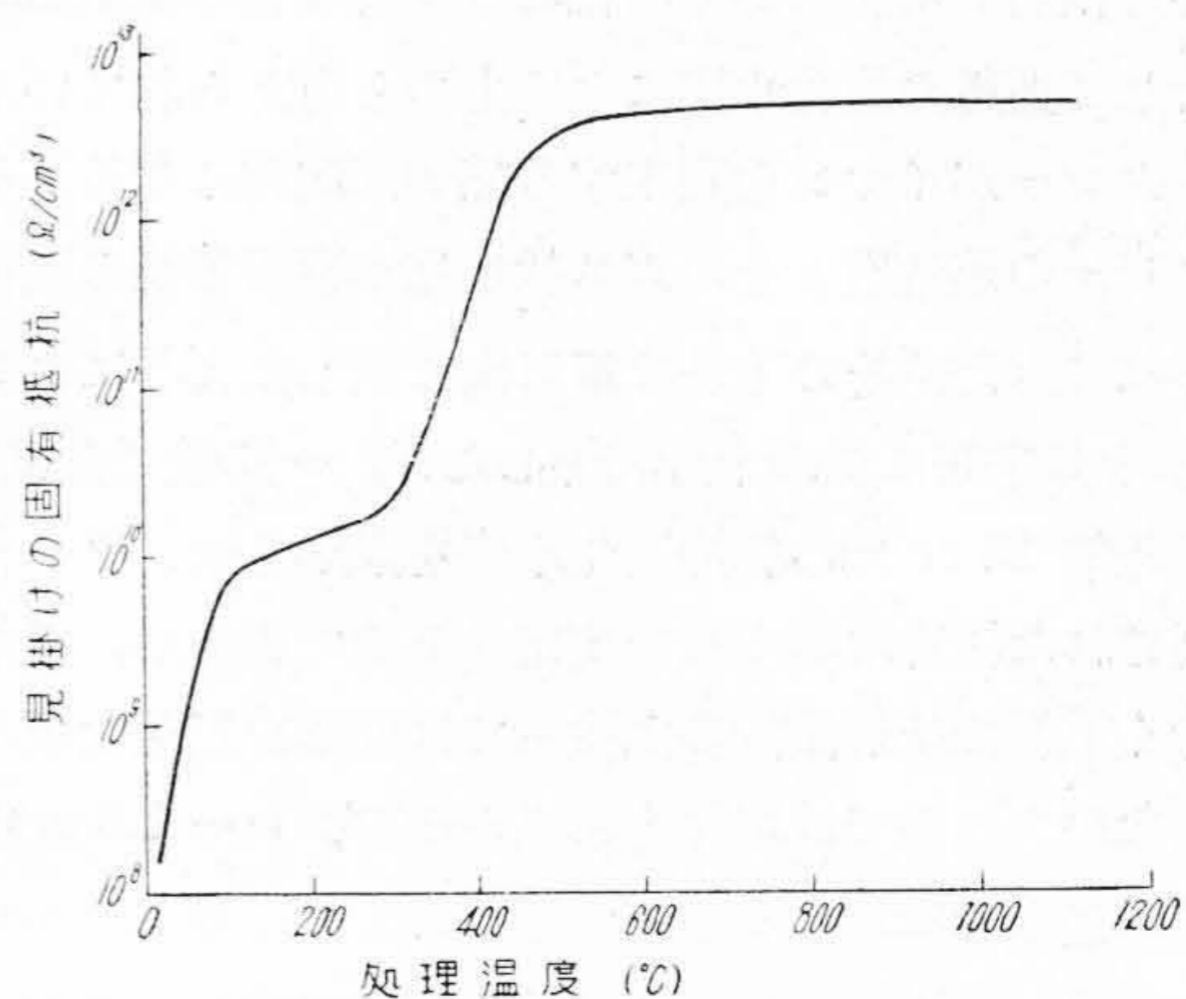
ミナ成分の作用に基くものと見做される。

#### (4) 熱処理による可溶性塩の変化

第6図及び第9図に見られるように各場合とも塩素イオン量には殆ど変化が認められない。しかしこれを更に精密に測定するとクレー中の可溶性塩化物の量が熱処理温度上昇とともに低下することがわかる。第13図は熱処理した蛙目粘土に就いて前と同様の操作により、たゞ硝酸銀溶液を N/50 として滴定した結果であつて上述の事実が示されている。このように遊離したイオンが減少することはクレー自体の絶縁抵抗にも影響を与えるものと思われる。

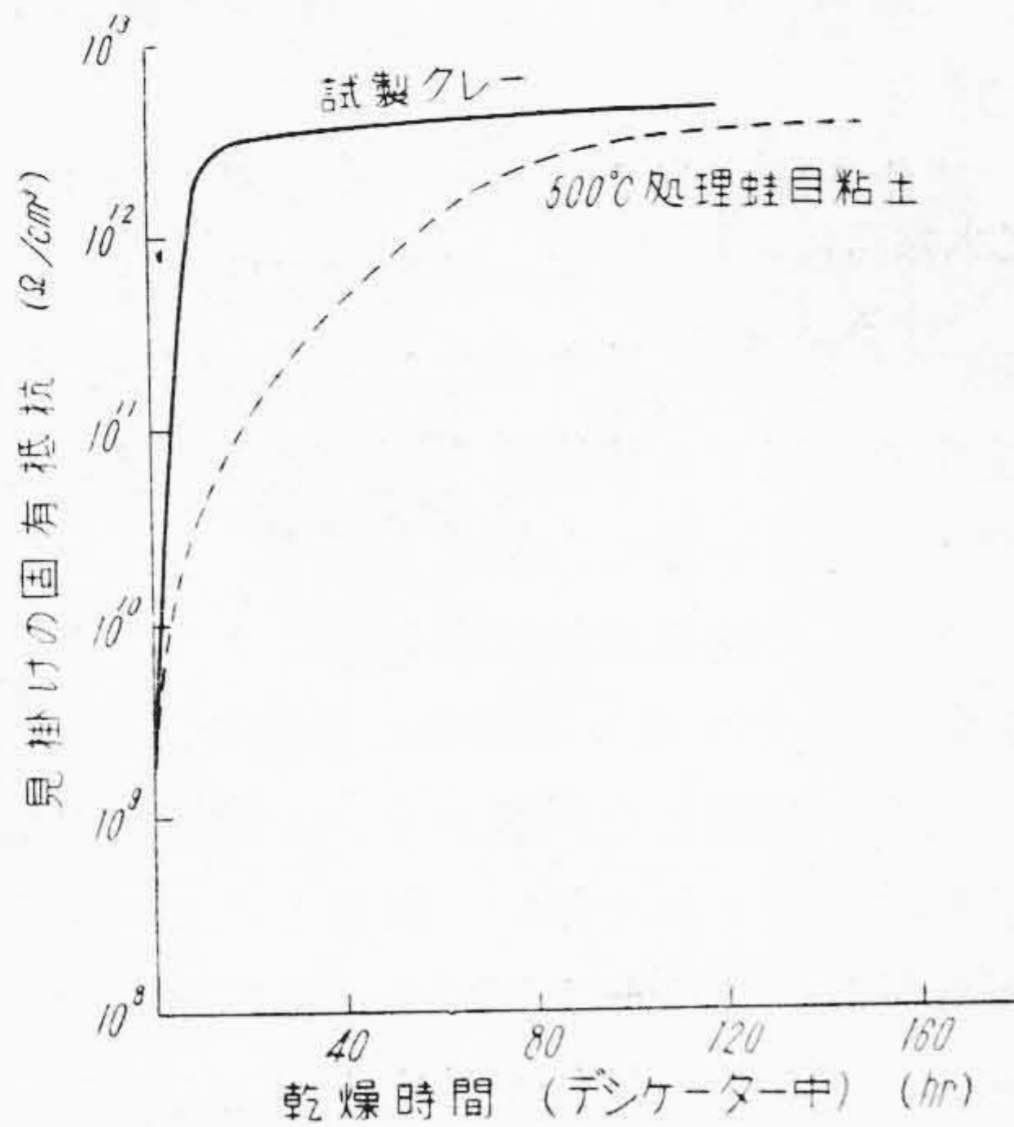
### [IV] クレーの絶縁抵抗

クレーを熱処理した場合の絶縁抵抗の変化を第14図に示した。試料は前と同様蛙目粘土である。絶縁抵抗は内径 25 mm のパラフィン漬フェノール樹脂筒内にクレー 1.5 g を詰め、ピストン電極で挟み 1.6 kg 荷重を加え全体をデシケータ中に入れて直偏法によつて測定した。印加電圧は D.C. 500 V である。図には試料が十分乾燥して一定値に達した後の値をとつてある。無処理の生クレーの絶縁抵抗は極めて低い処理温度上昇とともに急速に向上し約 500 °C 以上ではほぼ一定値に達する。このように熱処理によりクレーの絶縁抵抗は著しく良くなるが、たゞ実際の使用条件に於ける吸湿の程度が絶縁抵抗に著しく影響する。これはクレーの品種、結晶粒子の大きさ、処理条件等によつて左右される。例えば大気中に放置したクレーをデシケータ中に入れて乾燥しながら絶縁抵抗の時間的変化を調べて行つた結果は第15図のようであつて、500 °C 熱処理した蛙目粘土と試製した充填用クレーを比較してある。第16図は蛙目粘土と試製品用原

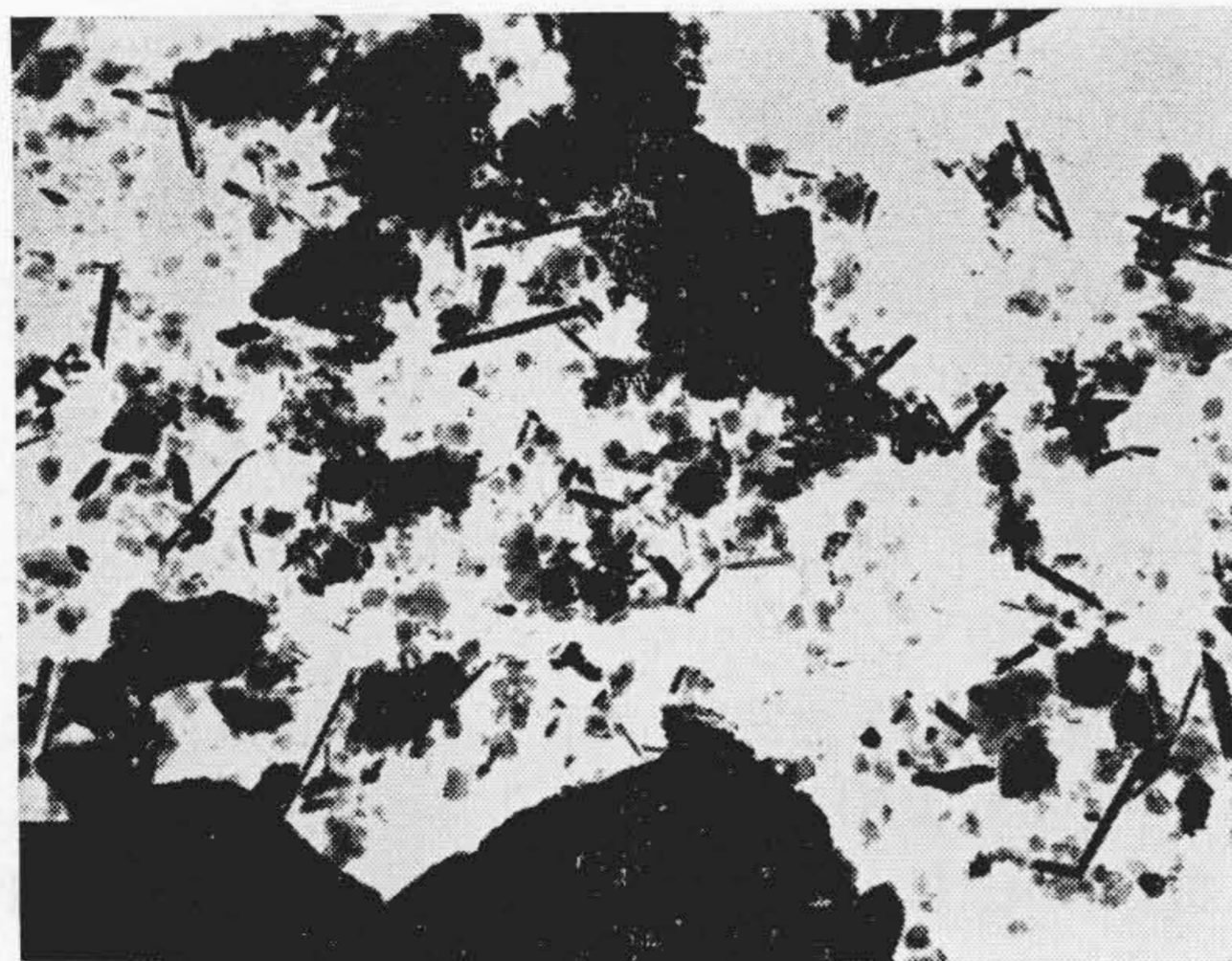


第14図 蛙目粘土の処理温度と見掛けの固有抵抗との関係

Fig. 14. Relation between the Temperature of Heat-Treatment and the Apparent Resistivity of the GAIROME Clay



第15図 クレーの乾燥時間と固有抵抗の関係  
Fig. 15. Relation between Drying Time and Resistivity of Clays



(a) 蛙目粘土



(b) 試製品用原土

第16図 蛙目粘土と試製品用原土の電子顕微鏡写真 ×5,000  
Fig. 16. Electron Microscopic Graph of GAIROME Clay and Crude Clay Used for Trial Manufacture ×5,000

土の電子顕微鏡写真で結晶の形態並びに大きさの差異が示されている。

### 〔V〕 試製クレーを用いた塩化ビニル混和物

塩化ビニル混和物の絶縁抵抗向上剤として使用するクレーの必要条件は

- (1) 混和物の絶縁抵抗を向上させることは勿論であるが
- (2) 更に熱安定性や強度等に対しても有害であつてはならない。
- (3) 又混和物をできるだけ着色しないものが望まれる。

熱安定性の点に就いては著者等の経験ではクレーが特にこれを改善するという結果は得ていない。逆にクレーの種類によつて熱安定性をかなり悪くするものが多いことを認めている。これは充填剤の組成、不純物、粘度等幾多の要素が影響するようであつて目下研究中である。第3の着色度の点からクレーの品種が著しく制限を受けてくる。可及的純白でなければならない。蛙目粘土は比較的白い部類に属し、処理条件に依つては絶縁抵抗をかなり増大させるが混和物の色はなお米国品に及ばない。しかもこのクレーの大きな欠点は熱安定性を悪くすることである。

試製品は白色度の高いカオリンを原料とし、これを最適条件で処理したものであつて、第3表は第4表に示した配合条件に依つて米国製 Pigment 33 と比較した結果である。

第3表 塩化ビニル混和物の性質  
Table 3. Properties of P.V.C. Used Trial Manufactured Clay

試料	混和物色	固有抵抗* (Ω-cm)	熱安定性†
Pigment 33	乳黄色	1.8×10 <sup>13</sup>	—
試製クレー	白色	3.7×10 <sup>13</sup>	Pigment 33 と同じ
生クレー	白色	3.1×10 <sup>11</sup>	Pigment 33 に稍劣る

(註) \* 50°C に於いて測定

† 190°C の熱プレスにより 30 min 加熱加圧後の変色

第4表 配合表

Table 4. Formulation

配合剤	配合比
ビニル樹脂	100
デ・オクチル・フタレート	50
三塩基性硫酸鉛	5
クレー	10

第5表 試作ビニル電線の絶縁抵抗 (M $\Omega$ /km)  
Table 5. Insulating Resistance of Polyvinyl Insulated Wire Using Trial Manufactured Clay

品名	温度(°C)	20	30	40	50	60
試製クレール使用品		720	110	15	2.7	0.52
Pigment 33 使用品	500~1,000	—	—	—	—	—

第6表 試作ビニル電線の引張り試験及び老化試験結果

Table 6. Tensile and Aging Test Data of Polyvinyl Insulated Wire Using Trial Manufactured Clay

項目	品名	試製クレール使用品	Pigment 33 使用品
引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )		1.77	1.76
伸び (%)		251	253
100°C 5日後 老化	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	1.81	1.82
	同低下率 (%)	-2.3	-3.4
	伸び (%)	235	233
	同低下率 (%)	6.4	7.9

(註) 試験方法は JIS 600V ビニル電線規格に準ず

固有抵抗, 熱安定性とも両者ほぼ同等であつて, 着色度はむしろ試製品の方が勝っている。なお無処理の生クレールを使用した結果も比較のため表示したが, 絶縁抵抗が著しく低いことが目立っている。

次に試製クレールを使用し実用配合に依つて 1.6 mm 600V 電線 (絶縁厚さ 0.8 mm) を試作し実用試験を行った結果は下記のようなものである。但し比較対照のため Pigment 33 を使用して同等条件で製作したものゝ性能を並記した。第5表は絶縁抵抗, 第6表は引張り試験及び老化試験の結果であつて, いずれも試製クレールは Pigment 33 と同等の効果を与えることが示されている。

## 〔V〕 結 言

以上塩化ビニル混和物の絶縁抵抗向上剤としてのクレ

ールに就いて検討してきたがこれらの結果を総括すると次のようである。

- (1) 塩化水素に対するクレールの挙動を追跡した。水溶液中に於けるクレールは熱処理温度によつて著しく塩酸に対する反応性を変化し, 或る温度に於て極大に達する。又ガス状塩化水素の吸着に就いても溶液の場合と全く一致した傾向を示す。
- (2) クレールの絶縁抵抗は熱処理によつて上昇し, 約 500°C 以上ではほぼ一定値に達する。
- (3) 適当に処理した試製クレールを使用した塩化ビニル混和物及びそれを用いて試作したビニル電線の実用試験結果は米用品を用いたものに劣らない。

なおビニル混和物の絶縁抵抗向上剤としてのクレールの作用機構に就いて更に研究を続行しビニル電線の特性向上をはかりたい所存である。

終りに本研究に御指導を賜つた日立製作所日立電線工場内藤, 山野井両部長, 久本課長, 日立研究所三浦副所長, 鶴田, 高橋両主任研究員に深謝申し上げる。

## 参 考 文 献

- (1) 吉川, 川和田: 日立評論 35 1,481 (1953)
- (2) R.M. Fuoss: J. Am. Chem. Soc., 61 2,329 (1939)
- (3) R.F. Boyer: J. Appl. Phys. 20 540 (1949)
- (4) 例えば Kabelitem (Bakelite Co.) No. 15 (1949)  
高橋, 松崎, 日比野, 大野: 電気学会誌 74 41 (Jan. 1954)
- (5) E.A. Hauser: J. Am. Ceram. Soc., 24 179 (1941)
- (6) 河嶋, 只野: 窯業協会誌 56 135 (1948)
- (7) C.L. Thomas, J. Hickey and G. Stecker: Ind. Eng. Chem., 42 866 (1950)
- (8) 岡田, 西: 電気化学 10 441 (1942)
- (9) W. Eitel: "Physikalische Chemie der Silikate" 677 (1941) (J.A.B.)

