

絶縁材料の吸湿について

Moisture Absorption by Insulating Materials

河合 麟 次 郎*

内 容 梗 概

絶縁材料として使用される多くの高分子物質の吸湿率湿度特性を二三の代表的な吸湿平衡の理論式によつて解析してみた。まず B. E. T. 型の吸着理論を適用した場合、いわゆる結合水と自由水の吸湿熱（水蒸気の液化熱との差をとり、それぞれ Q_c, Q_f とする）は板状乃至膜状試料では $Q_c \approx 0.3$ kcal/mol, $Q_f \approx -0.2$ kcal/mol なるに反し、粉末試料では $Q_c \approx 1.5$ kcal/mol, $Q_f \approx -0.2$ kcal/mol で明らかに表面吸着の影響が見られる。またガラス布基材の試料では $Q_c \approx 1.2$ kcal/mol, $Q_f \approx -0.07$ kcal/mol, 繊維類では $Q_c \approx 1.1$ kcal/mol, $Q_f \approx 0.2$ kcal/mol でいずれも Q_c が大きい、ガラス布入試料では Q_f の小さいのが目立つ。つぎに Flory 型の溶液理論を適用した場合、吸湿率を支配する定数 μ は相対湿度によつて変化する。普通 μ は高湿度で減少の傾向を示すが、表面吸着乃至結合水の存在するときにはむしろ低湿度で減少する。 $-\mu$ は水の溶解熱に比例すべきものであるが、溶解熱を与える他の理論式、Hildebrand の凝集熱から求めるもの、Kirkwood の誘電率から求めるものなどと比較した結果、全体としての関連性は認められるが、個々についての一致は良好でなかつた。また吸湿熱の大いさも $0 \sim -5$ kcal/mol, 平均して $-2 \sim -3$ kcal/mol 程度であつて適当な値とはいえないようである。

〔I〕 緒 言

絶縁材料が吸湿によりその性能を著しく低下することはよく知られたところである。物質の吸湿性、主として平衡吸湿率については、ここ十数年間に種々の理論式が提案され、それぞれ実測値との比較が試みられている。これらの理論式は現在までにほゞ出つくした感があり、総合報告⁽¹⁾も数多く見られる。しかしながらこれらの理論式の物理的意味とか、理論式相互の関連性といった点については検討が充分でなく、実測値との比較も狭い範囲や少数の例について行われたものが多い。特に実測値の解析は蛋白質や繊維などを取扱つたものが多く、絶縁材料に用いられるような物質を系統的に取扱つたものは見受けない。本報告ではまず代表的な吸湿平衡理論式について、その形と物理的意味を検討して、特に相互の関連性を明らかにした。ついで二、三の理論式を用いて、数多くの吸湿率湿度特性の実測値を解析し、理論式からえられる諸定数がどの程度意味があるかを検討した。

〔II〕 吸湿平衡の理論式

吸湿平衡とは一定の温度において周囲の湿度（水蒸気圧）と平衡を保つ吸湿状態をいう。この状態における吸湿率（乾燥重量に対する吸湿量の重量率）と相対湿度との関係をあらわす式を吸湿平衡の式という。以下この代表的なものについて述べよう。吸湿平衡の理論式はその取扱いの出発点から二つの系統に大別される。その一つはいわゆる表面吸着の理論であり、Langmuir の単分子層吸着の理論を多分子層吸着に拡張した B. E. T. の理論がもとになつている。B. E. T. の理論式⁽²⁾はその後 Anderson その他⁽³⁾により種々修正が加えられる一方、

Cassie⁽⁴⁾; Hill⁽⁵⁾; Dole⁽⁶⁾ などによつて統計力学的に取扱われかつ一般化された。また White, Eyring⁽⁷⁾; White, Stam⁽⁸⁾ などにより吸湿膨脹の影響も検討された。このほかに簡単な Smith⁽⁹⁾; Hoover, Mellon⁽¹⁰⁾ などの吸着式がある。

いま一つは吸湿を溶解現象として扱うもので、Flory⁽¹¹⁾; Huggins⁽¹²⁾ などの高分子溶液の理論式が用いられる。これらは Miller⁽¹³⁾; Orr⁽¹⁴⁾ などによつてさらに検討を加えられている。Culter, Mc Laren⁽¹⁵⁾; Rowen Simha⁽¹⁶⁾ などは吸湿現象に Flory の式を適用した。筆者⁽¹⁷⁾も溶解現象としての一つの試みを報告したことがある。また Hailwood, Horrobin⁽¹⁸⁾ は水和物と固溶体との平衡を仮定した一種の溶解理論を出している。

以下吸湿率実測値を解析するのに用いた二三の基本的な理論式について述べる。まず最初に B. E. T. の理論式であるが、これは固体表面（内部表面も含めて）上 n 層の吸着層を考え、固体表面および各層間の水分子の平衡から求められるもので、2層以上の吸湿熱を水蒸気の液化熱とひとしくとれば吸湿率 w は

$$\frac{w}{w_m} = \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \cdot \frac{c-x}{1-x} \dots (1)$$

で与えられる。ここに w_m は可能な単分子吸湿率、 $x = p/p_s = h$ (相対湿度)、 $c = A \exp(E_1 - E_L)/RT$, A は水分子の凝縮係数に関する定数で近似的に 1 とおきうる。 E_1, E_L はそれぞれ第 1 層の吸湿熱および水蒸気の液化熱である。 $n = 1$ とおけば Langmuir の単分子吸着の式になり、 $n \rightarrow \infty$ にとれば普通に見られる形をうる。すなわち

$$\frac{w}{w_m} = \frac{c \cdot h}{(1-h)\{1 + (c-1)h\}} \dots (2)$$

(2) 式では $h \rightarrow 1$ で $w \rightarrow \infty$ となり不都合な場合を生

* 日立製作所中央研究所

ずるので、 h (または x) のかわりに $k \cdot h$ ($k < 1$) とおいたのが Anderson の式である。これは結局第2層以上の吸湿熱を $E_2 = E_L + d$ ($d < 0$) とおくことに相当し、 $k = \exp(d/RT)$ で与えられる。

$$\frac{w}{w_m} = \frac{c \cdot k \cdot h}{(1 - k \cdot h) \{1 + (c - 1)kh\}} \dots\dots\dots (3)$$

Cassie, Hill などは (2) の関係式を固体表面の吸着点に対する統計力学的な取扱いによつてえた。 A を吸着分子の数、 B を吸着点の数、 X を第1層にある吸着分子数とすれば

$$(A - X) \cdot (B - X) = \beta X^2, \\ \ln(A - X)X^{-1} = \ln h \dots\dots\dots (4)$$

が得られる。 $\beta = (J_L/J_1) \exp(E_L - E_1)$ で、 J_1, J_L はそれぞれ第1層および第2層以上の吸着分子の内部分配函数であり $\beta = 1/c$ に相当する。White, Eyring はこれに吸湿膨脹の影響を取入れた。この自由エネルギーは $\Delta G_e = R \cdot T(1 - v)^{1/2}/Z_c$ で与えられる。 v は吸着水の容積分率、 Z_c は吸着水分子の大きさで測つた吸着媒の網目の長さである。補正式としては (4) 式の第2式を

$$\ln(A - X)X^{-1} + \Delta G_e/RT = \ln h \dots\dots\dots (5)$$

とすればよい。この補正は $-\Delta G_e = d$ とおけば Anderson の式 (3) と一致する。Dole; White, Stam などの補正式は複雑で実用性に乏しい。つぎに Hailwood, Horrobin の理論式であるが、これは吸着水分子を吸着媒と水和物を作るものと固溶体を作るものに分け、これらの間の平衡を取扱つたもので、えられる最も簡単な式の形はつぎの如くである。

$$\frac{w}{w_s} = \frac{ah}{1 - ah} + \frac{abh}{1 + abh} \dots\dots\dots (6)$$

w は吸湿率、 W_h は水和物を作りうる吸着水の量を吸湿率で示したもの。 $a = \exp(-\Delta G_s/RT)$, $b = \exp(-\Delta G_h/RT)$ で、 ΔG_s は水が固溶体を作るとき、 ΔG_h は固溶体水和物を作るとき自由エネルギーの変化量をあらわす。この式も水和物を単分子層におきかえ、 $a = k$ ($\Delta G_s = -d$), $b = c - 1$ のごとくおけば (3) 式と完全に一致する。この場合単分子層が水和物に相当し、二層以上が固溶液に相当するわけである。また White, Eyring の用いた吸湿膨脹の自由エネルギー ΔG_e が、この場合の固溶体を作る自由エネルギー ΔG_s に一致することは面白いと思う。

以上述べて来たように表面吸着から出発した理論式も、溶解現象から導いた式も形の上では一致するので、式の形だけで吸着であるとか溶解であるとかを論ずることはできない。しかし (3) 式のあらわす共通な点は、吸着水に、吸湿媒との結びつきの比較的強いものとそうでないものの存在を仮定することである。前者は結合水、

束縛水、水和水などによばれるものに、後者は自由水、モビル水、溶解水などによばれるものに対応する。(3) 式は3ケの定数を含むので、蛋白質や繊維類の実測結果に適用して合うことが確められている。後述の絶縁材料各種に対してもかなり広範囲に適用可能である。

つぎに高分子の溶液理論から導入された Flory, Huggins などの式について述べる。Flory の式は鎖状高分子の溶解のエントロピを簡単なモデルを用いて統計力学的方法で求めたものでつぎの形で与えられる。

$$\ln h = \ln v + (1 - 1/n)(1 - v) + \mu(1 - v)^2 \dots\dots (7)$$

v は吸着水の容積分率、 n は高分子のセグメント (水分子と同程度の大きさにとる) の数、 μ は溶解熱 W に関する定数であり、 $\mu = -W/RT$ で与えられる。 E_{AA}, E_{BB}, E_{AB} をそれぞれ高分子セグメント間、水分子間、セグメントと水分子間の結合エネルギーとし、 Z をセグメントに対する結合配位数とすれば $W = z/2(E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB})$ で与えられる。 W はまた吸湿熱を E_s とすれば $W = E_s - E_L$ とあらわされる。Huggins の式は配位数 Z が入つたものであり

$$\ln h = \ln v - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{Z'}{2} \ln \left\{1 - \frac{2(1 - v)}{Z'}\right\} \\ + \mu(1 - v)^2 \dots\dots\dots (8)$$

で与えられる。 Z' は Z に近い数である。 Z は ~ 4 位の数であるが、Huggins の式で $Z' \rightarrow \infty$ とすれば Flory の式と一致する。Huggins の式は厳密さにおいてすぐれているが、Flory の式は定数がたゞ1ケであつて実測値との比較が非常に容易であるためこゝではこれを用いた。

先に述べた ΔG_e (吸湿膨脹の自由エネルギー) の補正はこの場合にも $\Delta G_e/RT$ の形で同様に用いるが、後で述べるように $\mu \sim 4$ に対して $\Delta G_e/RT \sim 0.2$ であるから省略しても大過ない。また (7) 式において $n \gg 1$ であるから通常 $1/n = 0$ とおくが、低分子の場合 $n = 1$ との差は ~ 1 であり $\mu \sim 4$ に比して小さい。

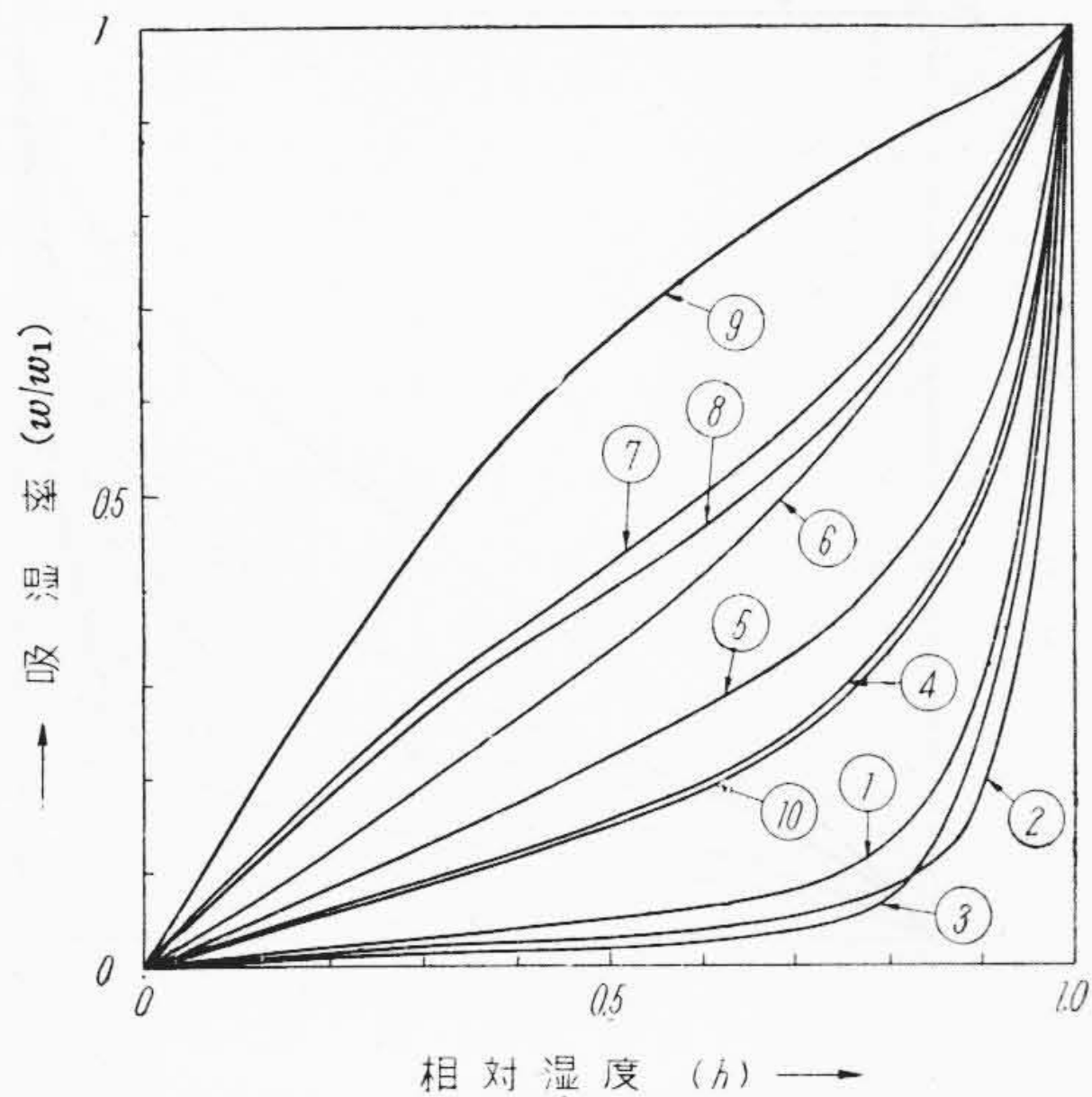
溶解熱 W は Hildebrand によれば $W = -CV_1[(E_1/V_1)^{1/2} - (E_2/V_2)^{1/2}]^2 \dots\dots\dots (9)$

で与えられる。 V_1, V_2 は吸着分子、吸着媒分子の分子容、 E_1, E_2 はそれらの分子凝集熱である。吸湿媒高分子について分子凝集熱を求めれば、これからえられる W を μ からえられるものと比較することができる。

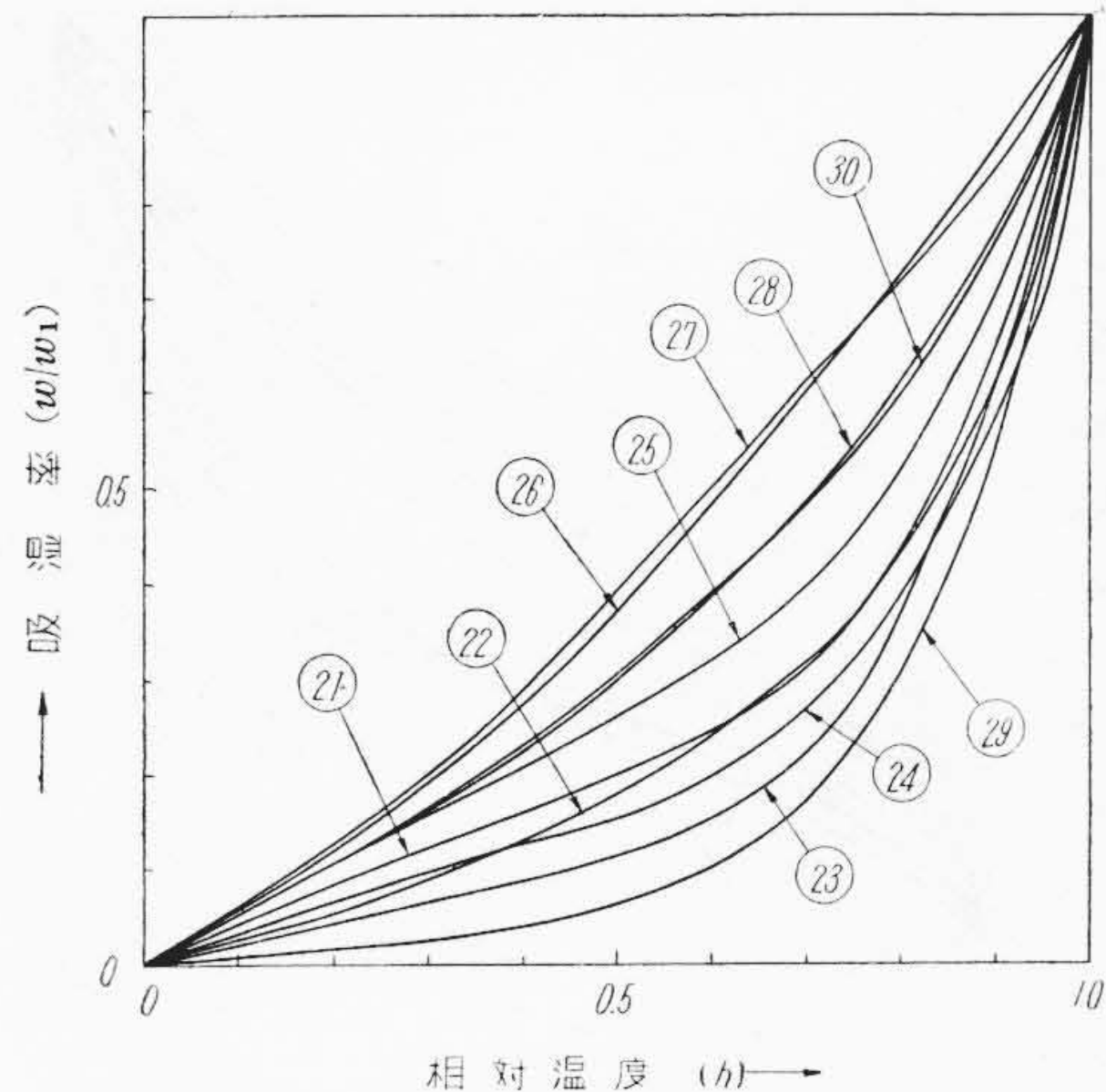
筆者はかつて Kirkwood の静電的な溶液理論を用いて

$$\Delta G_K = RT \ln(v/h) \\ = (N\mu a^2/d^3) \{f(\epsilon_1) - f(\epsilon_2)\} \dots\dots\dots (10)$$

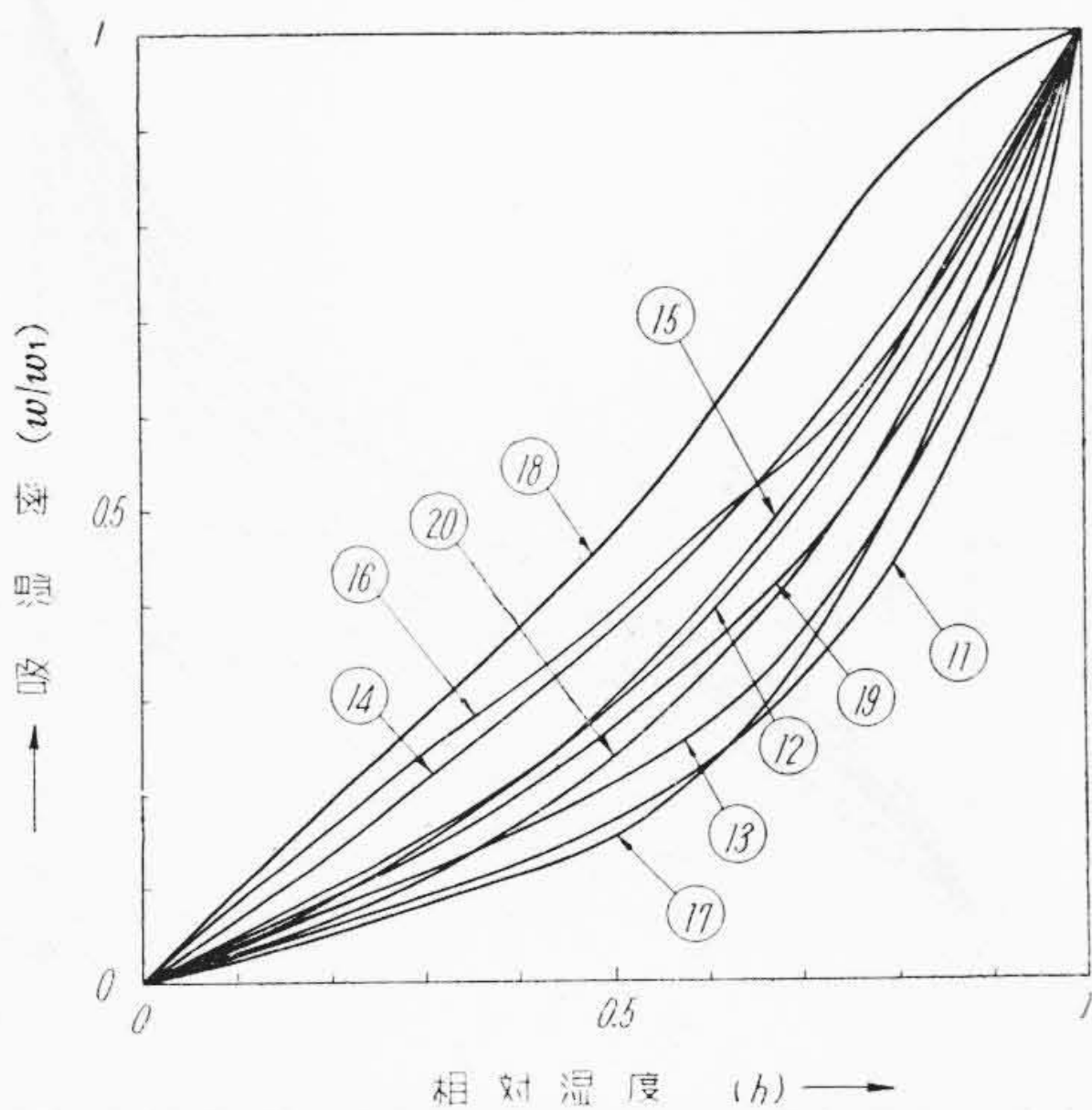
なる式を提案した。こゝに $f(x) = (x - 1)/(2x + 1)$ 。 ΔG_K は水分子を水から取出して吸湿媒高分子にうつす



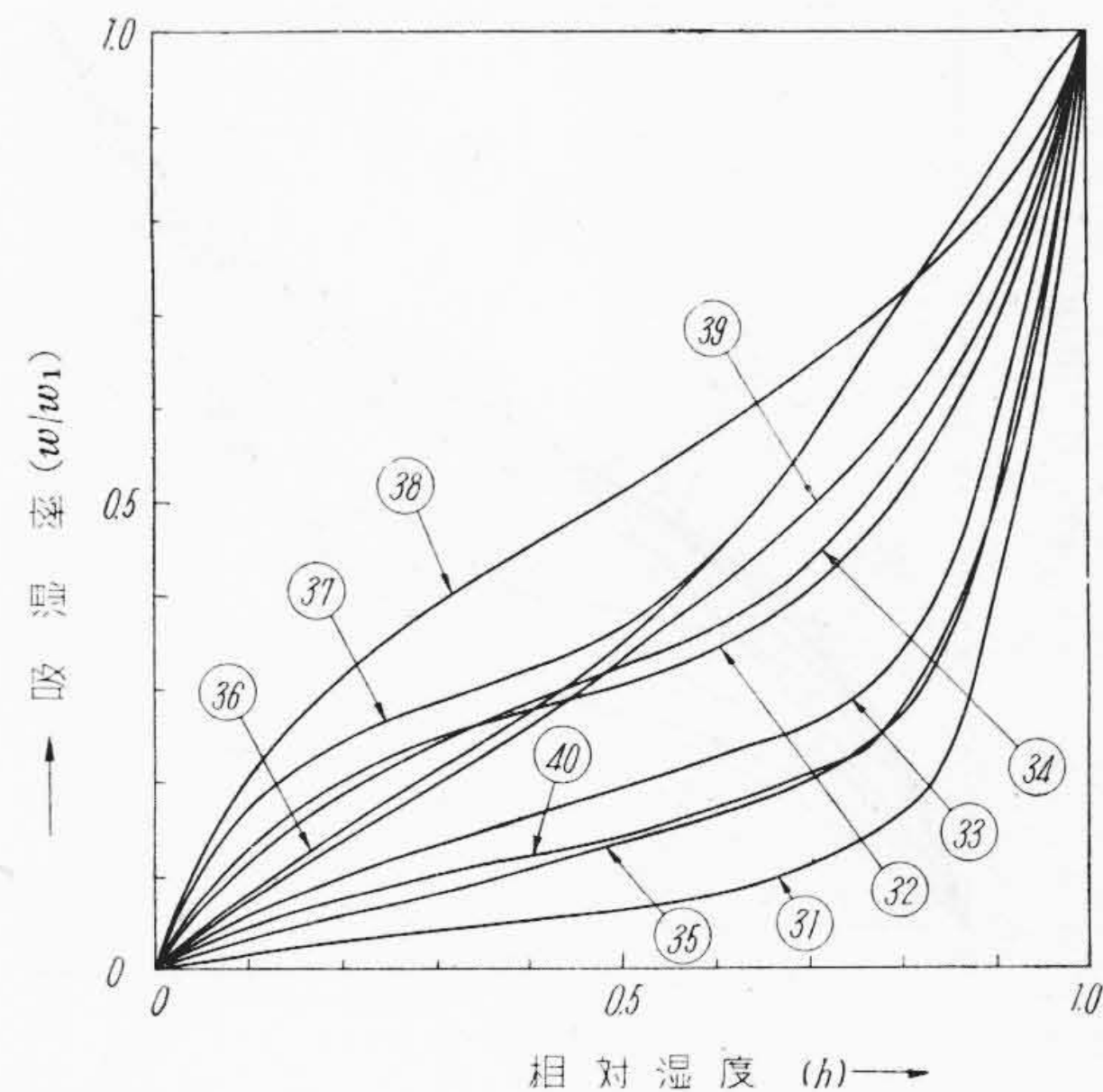
第1図 吸湿率湿度特性その1 (板状試料電線用材料)
Fig. 1. Moisture Absorption-Humidity Characteristics, No. 1 (Plate Specimen, Electric Wire Materials)



第3図 吸湿率湿度特性その3 (膜状試料)
Fig. 3. Ditto, No. 3 (Diaphragm Shaped Specimen)



第2図 吸湿率湿度特性その2 (板状試料板状絶縁材)
Fig. 2. Ditto, No. 2 (Plate Specimen, Plate Insulating Materials)



第4図 吸湿率湿度特性その4 (粉末試料熱可塑性材)
Fig. 4. Ditto, No. 4 (Powder Specimen, Thermo-Plastic Materials)

ための静電的な自由エネルギーをあらわす。 N はアボガドロ数、 μa は水分子の双極子能率、 d は水分子の径である。

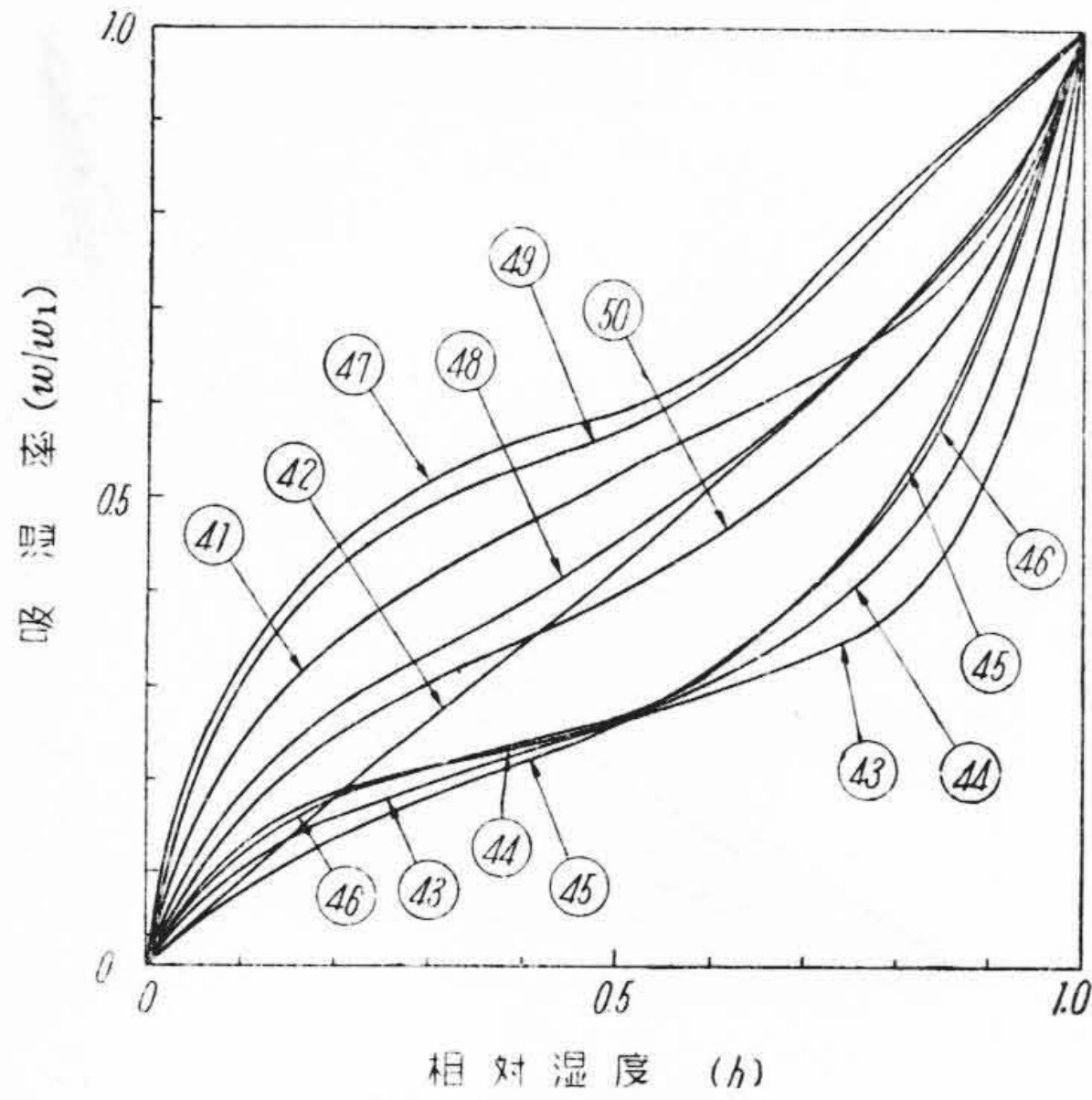
Flory の (7) 式において $n=1$, $v \ll 1$ とおけば μ が $\Delta G_K/RT$ に相当することになるが両者の比較は後で述べる。

〔III〕 実測値の解析

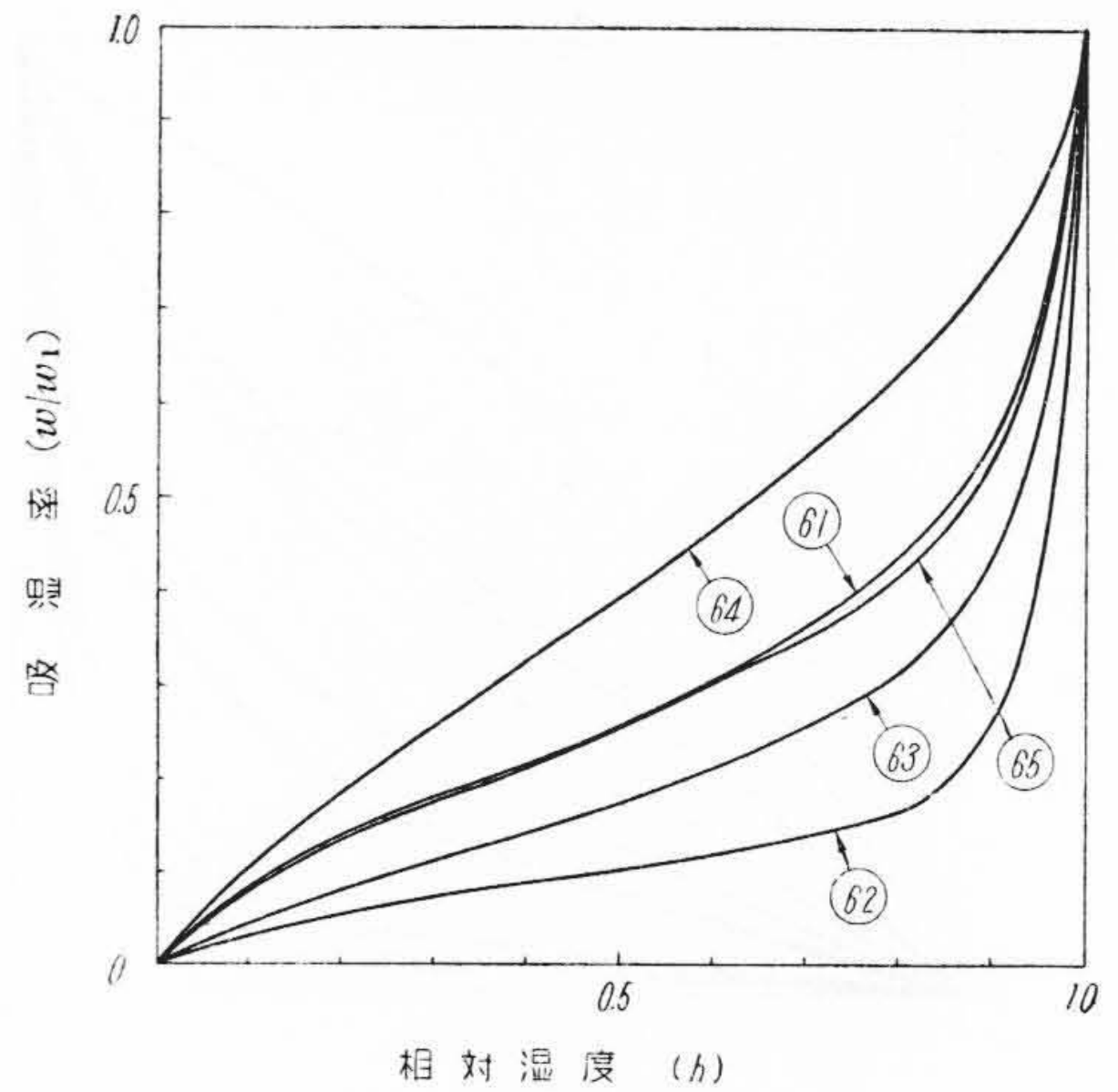
筆者の測定したものを中心として、多くの吸湿率湿度特性を解析して見よう。まず特性曲線の特徴を比較しや

すくするため $h=1$ の吸湿率 W_1 を 1 とし湿度特性を図示すれば第1図～第8図の如くである。

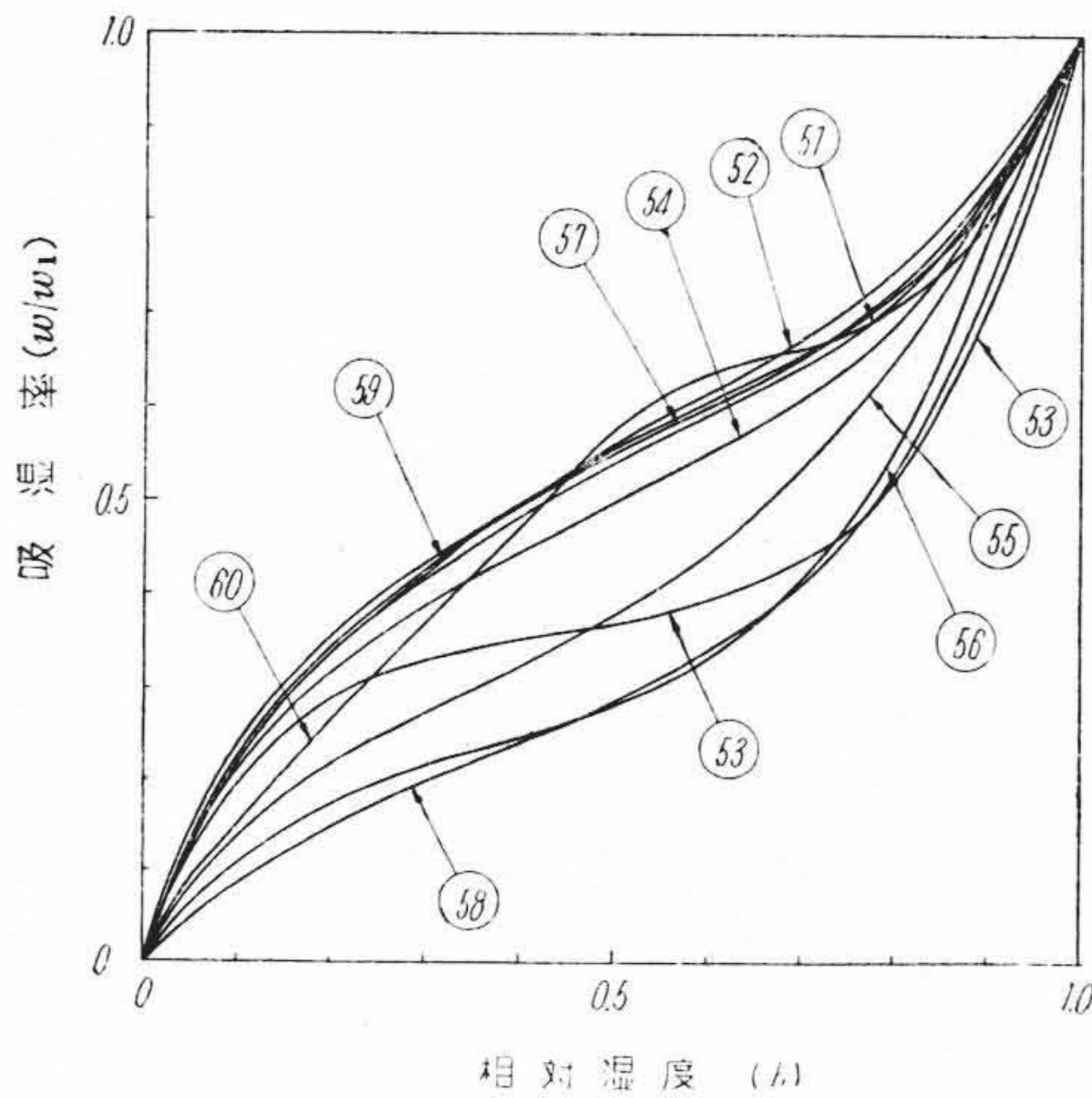
図で明らかなように板状および膜状の試料では逆S字形の曲線はほとんど見られないが、粉末試料では一般にその傾向が著しい。またガラス布基材の試料、繊維類でも逆S字形が見られる。同じ材料でも板状のものと粉末状のものでは形が異つている。逆S字形は表面吸湿乃至束縛水の考え方と結びつくものであり (3) 式を適用した場合、定数の上でどうあらわれるかを調べて見た。(3) 式は3ヶの定数 w_c (結合水の意味で w_m に代用



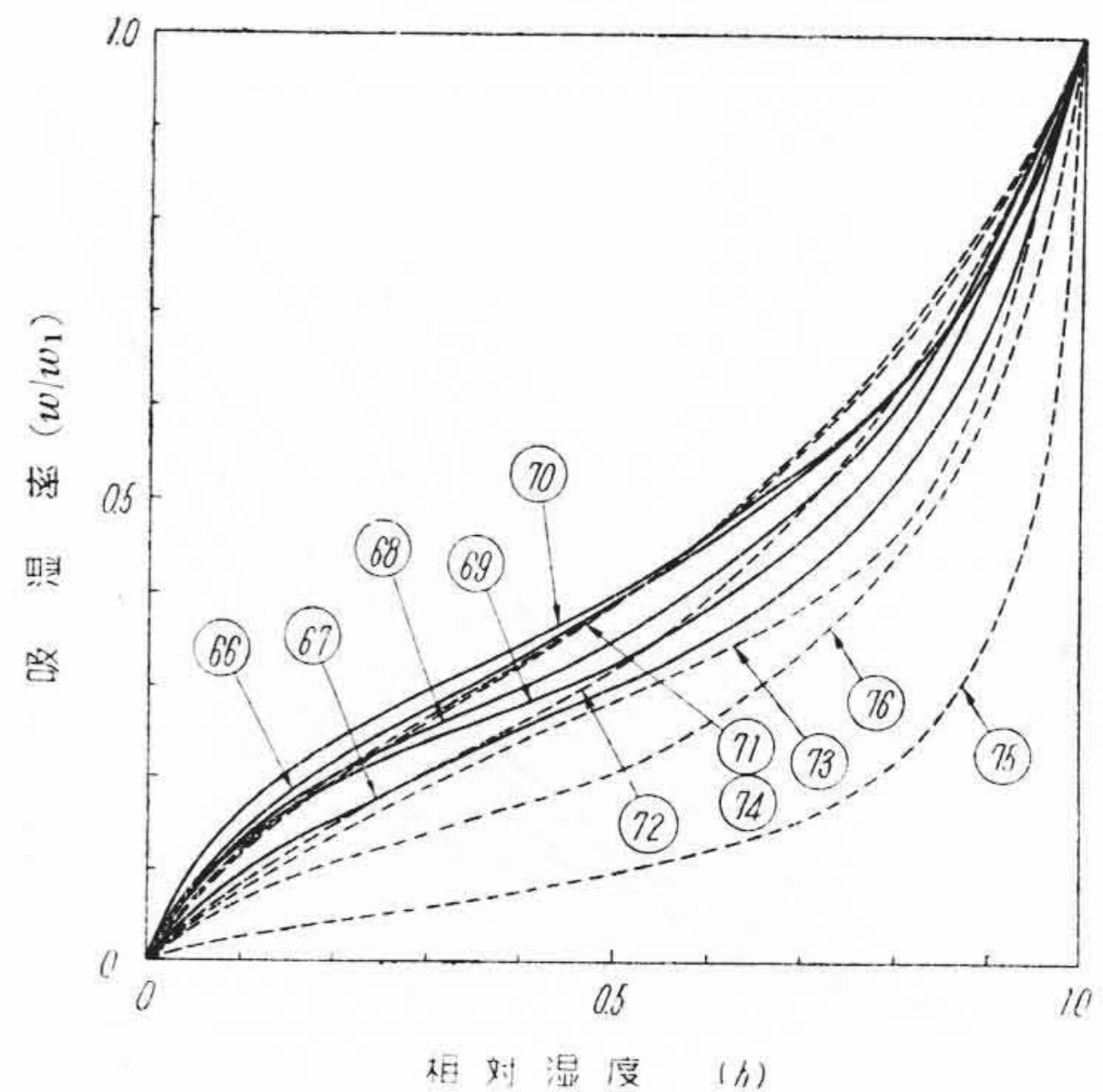
第5図 吸湿率湿度特性その5 (粉末試料熱硬化性材)
Fig. 5. Ditto, No.5 (Powder Specimen, Thermo-Hardening Materials)



第7図 吸湿率湿度特性その7 (ガラス布入板)
Fig. 7. Ditto, No.7 (Glass Cloth Reinforced Plate)



第6図 吸湿率湿度特性その6 (粉末試料天然材)
Fig. 6. Ditto, No.6 (Powder Specimen, Natural Materials)



第8図 吸湿率湿度特性その8 (繊維類破線は合成材)
Fig. 8. Ditto, No.8 (Fibres, Broken Lines Show Artificial Fibres)

する), c, k を含むので, これを求めるために w_1 ($h=1$ の吸湿率), $(dw/dt)/w_1$ ($h=0, h=1$) の三つの実測値を用いることにした。後の二つは図の曲線の傾斜に相当するものでこれをそれぞれ r_0, r_1 とすれば c, k, w_c は $(2-c)^2/(c-1)=[2-r_0(1+r_1)]^2/(r_0 r_1-1)$, $k=[2-r_0(1+r_1)]/(2-c)$, $w_c=w_1 r_0 / ck$ で求められる。

解析結果を第1表に示す。

c, k はそれぞれ結合水と自由水の吸着熱の大きさをあらわすものであり1に近づけば水蒸気の液化熱に近づくことになる。 k はまた(5)式からわかるように $h=1$ における全吸着水中の自由水の分率を示すものである。

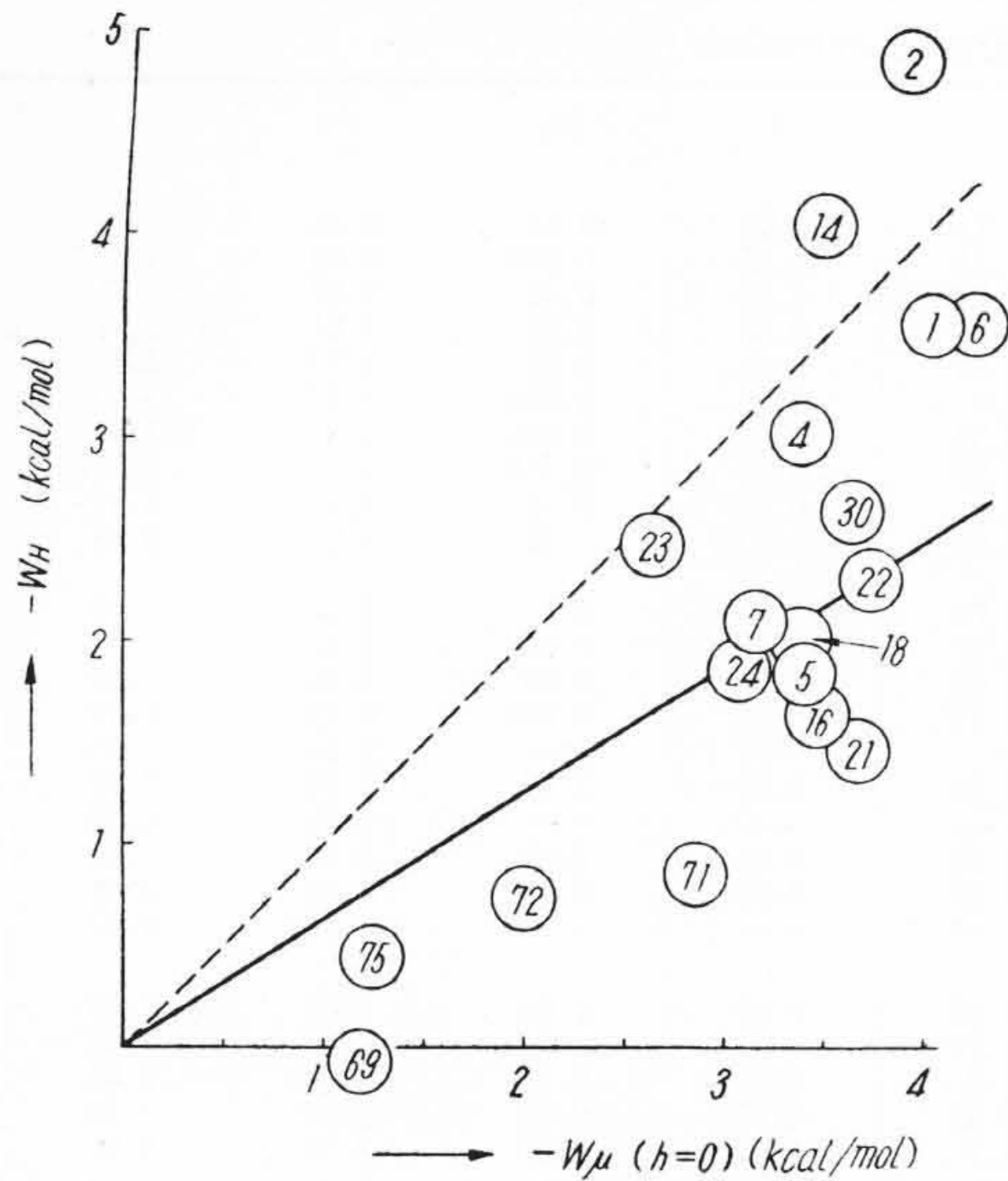
一般に自由水の分率は kh , 結合水の分率は $1-kh$ で与えられる。まず板状乃至膜状試料について見ると c の値は1~5の範囲にあり平均値は2.3, k の平均値は0.7; 吸湿熱と水蒸気液化熱の差にして結合水では $Q_c = \Delta E_1 = E_1 - E_L = 0.31 \text{ kcal/mol}$, 自由水では $Q_f = \Delta E_2 = E_2 - E_L = d = -0.21 \text{ kcal/mol}$ となる。これで見ると結合水, 自由水といつても水とのエネルギー差はきわめて小さいものであり, 低湿度では $Q > 0$, 高湿度では $Q < 0$ ということになる。実際に吸湿熱を求めても水蒸気の液化熱とほとんど変わらない(実験的には吸湿率が相対湿度によつて定まり温度によつて変わらない)場合が多いので上記の事

絶縁材料の吸湿について

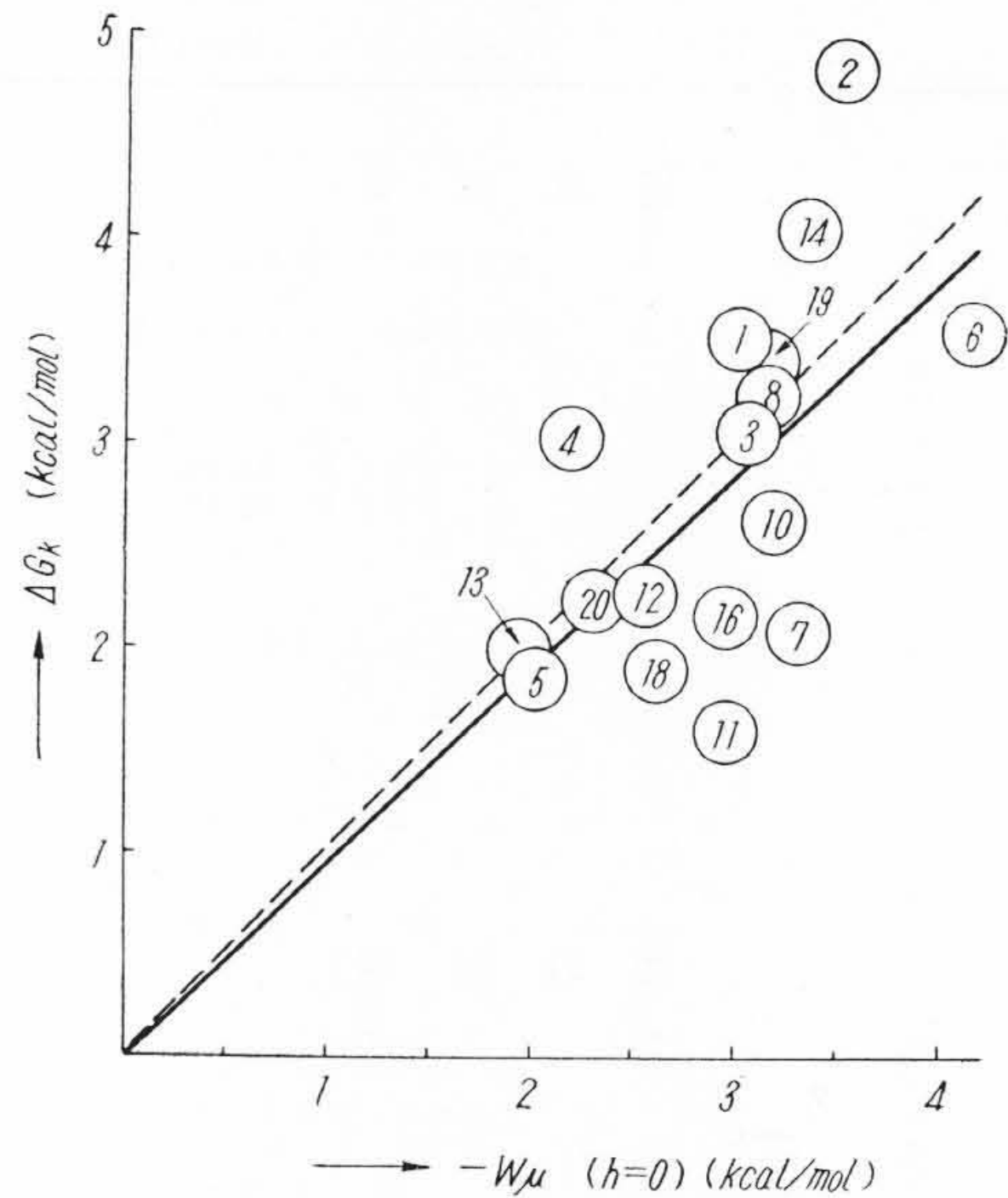
第1表 理論式(3)および(7)による解析結果
Table 1. Results of Analysis Using Formulas (3) & (7)

No.	試料	w ₁ %	c	k	w _c	μ ₀	μ ₁	
①	天G (板状試料)	1.43	1.11	0.92	0.12	5.84	3.47	
②	シハネG (板状試料)	0.53	1.11	0.95	0.028	8.03	4.38	
③	イカオR (板状試料)	5.6	0.72	0.94	0.41	5.07	2.05	
④	ハネG (板状試料)	0.90	2.33	0.83	0.13	5.01	3.77	
⑤	塩塩塩 (板状試料)	3.8	2.93	0.84	0.59	3.03	2.33	
⑥	塩塩塩 (板状試料)	0.18	2.5	0.72	0.059	5.94	5.40	
⑦	塩塩塩 (板状試料)	0.09	3.33	0.55	0.049	3.40	3.50	
⑧	塩塩塩 (板状試料)	0.14	3.57	0.65	0.058	5.36	5.32	
⑨	塩塩塩 (板状試料)	0.146	5.4	0.24	0.18	4.95	5.42	
⑩	塩塩塩 (板状試料)	1.38	2.25	0.80	0.91	4.37	3.15	
⑪	アボボス (膜状試料)	8.5	1.78	0.91	5.1	2.58	1.80	
⑫	ボボス (膜状試料)	1.35	1.27	0.57	0.94	3.87	3.31	
⑬	ボボス (膜状試料)	3.14	1.62	0.76	0.96	3.25	2.50	
⑭	ボボス (膜状試料)	0.062	1.87	0.62	0.039	6.73	6.40	
⑮	ボボス (膜状試料)	1.90	—	—	—	3.67	2.95	
⑯	ボボス (膜状試料)	2.30	3.33	0.60	1.06	2.69	2.78	a
⑰	ボボス (膜状試料)	4.35	—	—	—	3.31	2.15	
⑱	ボボス (膜状試料)	1.31	2.58	0.35	1.47	3.17	3.30	
⑲	ボボス (膜状試料)	1.10	1.86	0.86	0.28	4.22	3.40	
⑳	ボボス (膜状試料)	2.25	—	—	—	3.70	2.67	
㉑	ビ塩ビ (膜状試料)	5.5	3.25	0.80	1.06	2.42	2.06	b
㉒	塩ビ (膜状試料)	2.8	1.27	0.78	0.74	3.80	2.65	b
㉓	塩ビ (膜状試料)	1.8	1.0	0.81	0.47	4.06	2.69	b
㉔	塩ビ (膜状試料)	5.0	2.98	0.87	0.67	3.05	2.28	b
㉕	塩ビ (膜状試料)	1.1	2.7	0.74	0.30	3.52	3.06	b
㉖	塩ビ (膜状試料)	3.6	—	—	—	2.85	2.43	c
㉗	塩ビ (膜状試料)	1.76	1.11	0.43	2.2	3.57	3.19	c
㉘	塩ビ (膜状試料)	14	1.88	0.83	4.3	1.40	1.40	c
㉙	塩ビ (膜状試料)	2.6	0.45	0.84	0.60	4.72	2.55	c
㉚	塩ビ (膜状試料)	5.2	2.65	0.71	1.95	4.31	4.40	c
㉛	天然ゴゴ (粉末状)	5.0	1.48	0.90	0.64	3.88	2.35	
㉜	天然ゴゴ (粉末状)	3.0	13	0.81	0.56	3.10	2.69	
㉝	天然ゴゴ (粉末状)	2.2	3.3	0.76	0.52	3.23	2.89	
㉞	天然ゴゴ (粉末状)	1.55	9.6	0.79	0.33	3.44	3.10	
㉟	天然ゴゴ (粉末状)	2.9	2.45	0.78	0.58	3.39	2.64	
㊱	天然ゴゴ (粉末状)	0.083	2.88	0.46	0.062	6.1	6.12	
㊲	天然ゴゴ (粉末状)	1.95	13.8	0.56	0.91	1.50	2.93	
㊳	天然ゴゴ (粉末状)	3.6	7.7	0.73	1.03	1.73	2.36	
㊴	天然ゴゴ (粉末状)	6.5	3.5	0.69	2.2	1.69	1.87	
㊵	天然ゴゴ (粉末状)	1.5	2.7	0.83	0.29	3.77	3.06	
㊶	天然ゴゴ (粉末状)	5.2	26	0.74	1.33	0.12	2.08	
㊷	天然ゴゴ (粉末状)	5.2	4.2	0.64	2.12	1.65	2.08	
㊸	天然ゴゴ (粉末状)	7.0	16	0.88	0.89	0.86	1.86	
㊹	天然ゴゴ (粉末状)	0.70	13.6	0.85	0.10	3.31	3.90	
㊺	天然ゴゴ (粉末状)	2.1	5.5	0.78	0.49	2.72	2.88	
㊻	天然ゴゴ (粉末状)	3.1	9.1	0.78	0.72	1.83	2.53	
㊼	天然ゴゴ (粉末状)	0.95	39	0.46	0.53	1.17	3.51	
㊽	天然ゴゴ (粉末状)	10.3	12.7	0.66	3.7	-0.19	1.52	
㊾	天然ゴゴ (粉末状)	7.6	35	0.49	4.0	-1.0	1.7	
㊿	天然ゴゴ (粉末状)	6.0	18.3	0.80	1.23	0.43	1.92	
①	天然樹脂 (樹脂)	1.10	16.7	0.62	0.43	2.06	3.55	
②	天然樹脂 (樹脂)	1.35	15.8	0.58	0.59	1.85	3.35	
③	天然樹脂 (樹脂)	2.80	21.7	0.75	0.69	1.14	2.73	
④	天然樹脂 (樹脂)	0.56	17.2	0.66	0.26	2.71	4.16	
⑤	天然樹脂 (樹脂)	2.4	14.1	0.70	0.73	1.68	2.95	
⑥	天然樹脂 (樹脂)	0.4	14.7	0.78	0.10	3.4	4.5	
⑦	天然樹脂 (樹脂)	0.9	17.2	0.66	0.41	2.3	3.8	
⑧	天然樹脂 (樹脂)	3.5	4.5	0.71	1.1	2.5	2.7	
⑨	天然樹脂 (樹脂)	0.65	17.9	0.68	0.21	—	—	
⑩	天然樹脂 (樹脂)	1.6	6.7	0.66	0.58	—	—	
⑪	天然樹脂 (樹脂)	0.08	9.5	0.90	0.0084	—	—	
⑫	天然樹脂 (樹脂)	0.38	9.1	0.97	0.015	4.88	3.87	
⑬	天然樹脂 (樹脂)	0.80	6.0	0.91	0.067	3.83	3.2	
⑭	天然樹脂 (樹脂)	1.90	5.5	0.80	0.39	1.94	2.16	
⑮	天然樹脂 (樹脂)	3.7	10.8	0.90	0.31	1.23	1.7	
⑯	天然樹脂 (樹脂)	15.6	9.6	0.70	4.9	-0.12	1.4	d
⑰	天然樹脂 (樹脂)	13.0	6.5	0.76	4.2	0.59	1.42	d
⑱	天然樹脂 (樹脂)	8.8	10.1	0.74	2.4	0.35	1.6	d
⑲	天然樹脂 (樹脂)	16.0	9.1	0.73	4.4	-0.19	1.20	d
㉑	天然樹脂 (樹脂)	15.0	17.8	0.78	3.24	-0.78	1.27	d
㉒	天然樹脂 (樹脂)	4.5	8.2	0.70	1.42	1.42	2.28	d
㉓	天然樹脂 (樹脂)	8.0	4.8	0.66	3.0	1.17	1.79	d
㉔	天然樹脂 (樹脂)	3.1	5.9	0.76	0.77	2.13	2.45	e
㉕	天然樹脂 (樹脂)	3.6	9.5	0.72	1.05	1.49	2.42	e
㉖	天然樹脂 (樹脂)	69	4.73	0.94	3.7	0.7	0.8	f
㉗	天然樹脂 (樹脂)	16	2.5	0.80	3.2	1.62	1.45	f

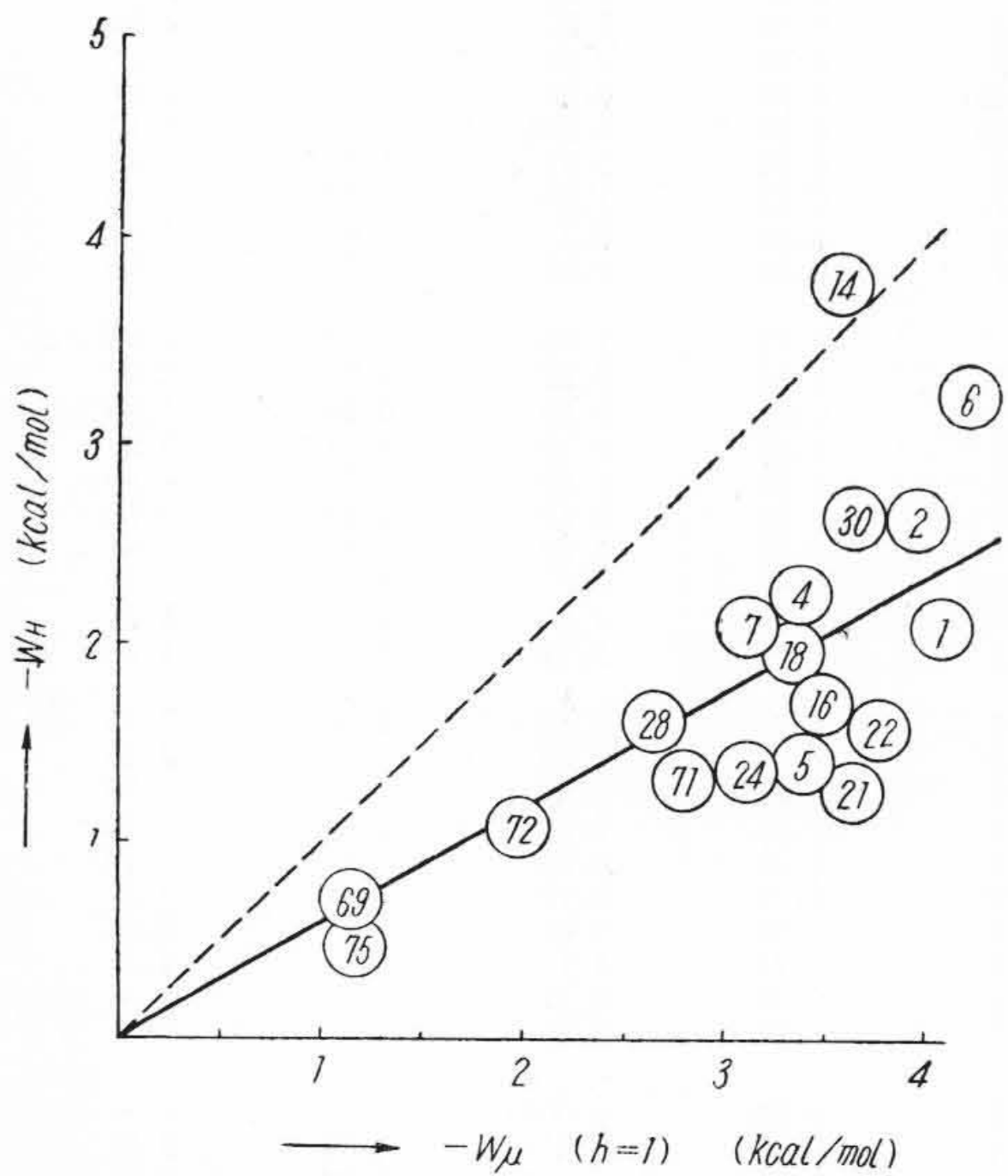
(注) 実測値の出所 a: Bueche: J. P. S. 14 414 ('54), b: Hauser, Mc Laren: I. E. C. 40 112 ('48), c: Thomas: J. A. C. 1 141 ('51), d: Bowen, Blaine: I. E. C. 39 1659 ('47) e: 不明 f: 矢野: 日化 76 668 ('55) その外は筆者研究室の資料 No. ⑩は MW=450, No. ⑬は MW>1,000 No. ⑮, ⑰, ⑱はそれぞれアニリン1モルに対してホルムアルデヒドを 0.7, 1.0, 1.3 モル配合したもので番号順に硬化度を増す。 No. ⑳~㉑はガラス布基材成型板であり、この場合の μ 値は樹脂分について求めた。



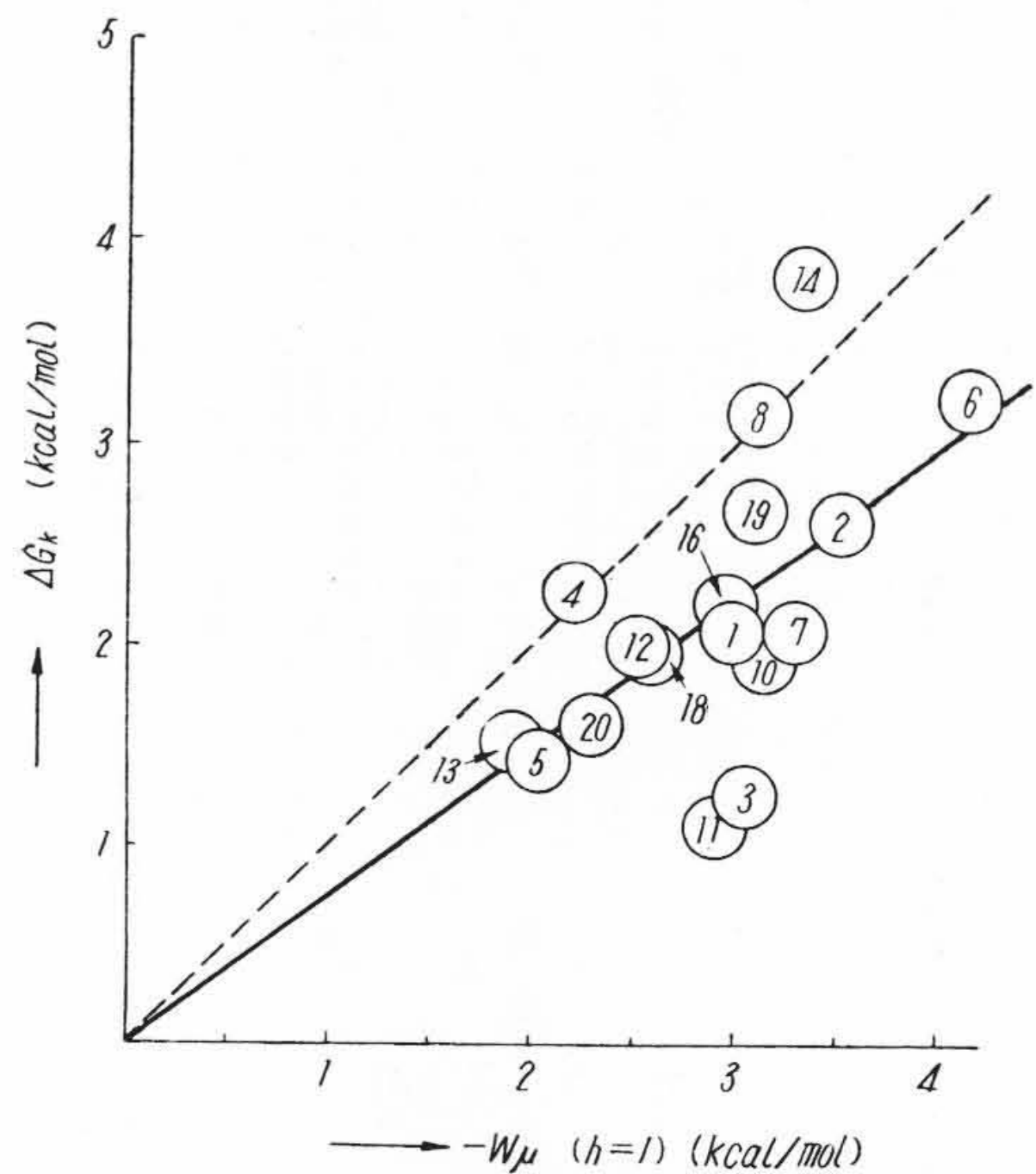
第9図 $-W_{\mu}(h=0)$ と $-W_H$ の関係
Fig. 9. Relation between $-W_{\mu}(h=0)$ and $-W_H$



第11図 $-W_{\mu}(h=0)$ と ΔG_K の関係
Fig. 11. Relation between $-W_{\mu}(h=0)$ and G_K



第10図 $-W_{\mu}(h=1)$ と $-W_H$ の関係
Fig. 10. Relation between $-W_{\mu}(h=1)$ and $-W_H$



第12図 $-W_{\mu}(h=1)$ と ΔG_K の関係
Fig. 12. Relation between $-W_{\mu}(h=1)$ and G_K

項と矛盾しない。表の個々の値について検討できないが、天然ゴム、GRSなどは c, k とともに1に近く、結合水、自由水の区別が特に少ないこと、高湿度における吸湿が他の試料に較べて機械的な感じがする。つぎに粉末試料では数ヶの例外(*印)をのぞいて c の値が著しく大きいのが目立つ。板および膜の場合と化学構造の差異はあまり考えられないので、表面吸着の影響と見なされる。

c の平均値は 17, k の平均値は 0.71; $Q_c=1.5$ kcal/mol, $Q_f=-0.22$ kcal/mol で k, Q_f の方はあまり変ら

ない。*印のものは平均 $c=3.3, k=0.72; Q_c=0.51$ kcal/mol, $Q_f=-0.21$ kcal/mol で板や膜と同程度である。さらにガラス布、およびガラス布基材の試料について見ると c, k とともに大きい。 c は平均 7.9, k は平均 0.9 で $Q_c=1.2$ kcal/mol, $Q_f=-0.07$ kcal/mol になる。 k の大きいことは自由水が水に近いことを示し、 c の大きいのは表面吸着の存在を示すものであろう。最後に繊維類であるが、合成繊維の一部をのぞけば c は一般に大きい。平均して $c=8.2, k=0.76$ で $Q_c=1.1$ kcal/mol, $Q_f=$

第2表 (9)式および(10)式による水の溶解熱の比較
Table. 2. Comparison of Dissolving Heat of Water, by the Formulas (9) and (10)

No.	試料	$-W_{\mu}$ kcal/mol		cal/cc E_p/V_p	kcal/mol $-W_H$	ϵ^*	kcal/mol ΔG_K
		($h=0$)	($h=1$)				
①	天然ゴム	3.50	2.08	70	4.06	2.80	3.02
②	G R S	4.84	2.63	73	3.95	2.36	3.54
③	シリコンゴム	—	—	—	—	2.77	3.06
④	Hycar OR	3.0	2.26	94	3.39	3.88	2.22
⑤	ネオプレン	1.82	1.40	94	3.39	4.23	2.05
⑥	G R I	3.56	3.24	65	4.24	1.93	4.17
⑦	塩化ビニル	2.05	2.10	105	3.14	2.55	3.30
⑧	塩化ビニル TCP 28.5%	3.21	3.19	—	—	2.69	3.13
⑩	ポリブレンド	2.62	1.89	—	—	2.64	3.18
⑪	アミラ	1.55	1.08	—	—	2.85	2.97
⑫	ポリエステル A	2.33	2.00	—	—	3.40	2.53
⑬	ポリエステル B	1.95	1.50	—	—	4.48	1.95
⑭	スチレン	4.02	3.83	88	3.55	2.50	3.13
⑯	メタクリルメチル	1.61	1.67	92	3.45	2.88	2.95
⑰	アクリルレジン	1.90	1.98	97	3.34	3.28	2.60
⑱	エポキシ	3.34	2.70	—	—	2.70	3.13
⑳	フェノールレジン	2.22	1.60	—	—	3.70	2.32
㉑	ビニルブチラ	1.45	1.24	84	3.65	—	—
㉒	塩酸	2.28	1.60	81	3.74	—	—
㉓	ビニルリデ	2.45	1.61	128	2.63	—	—
㉔	エチレンビニルアルコール	1.84	1.37	107	3.07	—	—
㉕	ビニルホルマ	2.60	2.64	86	3.60	—	—
㉖	ビスコース人絹	-0.12	0.72	238	1.15	—	—
㉗	ナイロン	0.85	1.37	117	2.87	—	—
㉘	ビニルアルコール	0.42	0.48	230	1.22	—	—

* 誘電率 ϵ は 1~10 MC の測定値

-0.18 kcal/mol である。以上主として吸湿熱のみを検討したが、吸湿率の大きさを支配する定数 w についてはまだ立入った議論が許されない。

Flory の溶液理論では定数は μ のみであり、しかもこれが吸湿率の大きさを支配する点上述の吸着理論と趣きを異にする。たゞ μ は湿度 h とともに変化するので、こゝでは便宜上 $h=0$, $h=1$ の2点における値 μ_0 , μ_1 を求めて見た。これらは $\mu_0 = -1 - \ln(v_1 \cdot \gamma_0)$, $\mu_1 = (-1 - \ln v_1 + v_1)/(1 - 2v_1)$ により求められる。 v_1 は $h=1$ における吸着水の容積分率であり、 $v_1 = w_1 \rho / (1 + \alpha \rho w)$ で与えられる。 ρ は吸着媒の比重、 α は吸湿膨脹率(吸湿 1 gr 当りの吸着媒の容積増加率)であるが簡単のため $\alpha=0$ とした。求めた結果は第1表の後の欄にかゝげてある。Flory によれば $\mu > 0.5$ で不溶解(この場合水にとけないこと)であるが、表では低湿度のセルローズを除いて μ はかなり大きい値を示している。板状乃至膜状試料では $\mu_0 > \mu_1$, μ の値は $h=0.5$ 位では μ_0 と大差なく $h \rightarrow 1$ で急に減少する傾向があり、これは親水性の増加を示すものである。また粉末試料、ガラス布入試料および繊維類では一般に $\mu_0 < \mu_1$ の傾向が見られ上とは逆に $h \rightarrow 0$ において μ が急激に減少する。 μ の値は4程度であり、これからえられる水の溶解熱(吸湿熱と水蒸気液化熱の差に当る)は -2~-3 kcal/mol 程度で、前記吸着理論の結果とは一致しない。

最後に(9)の Hildebrand の吸着媒の凝集エネルギーおよび(10)式の吸着媒誘電率から求めた水の溶解熱を

μ から求めたものと比較した結果を第2表に示す。

W_{μ} と W_H との比較は第9図、第10図に示すごとく、個々の相関性はあまりよくないが、平均すれば $h=0$ の場合 $W_{\mu}/W_H=0.64$, $h=1$ の場合 $W_{\mu}/W_H=0.53$ でいずれも1より小さい。この点吸着媒高分子の凝集エネルギーとして液体の値を用いたので、もし高分子の凝集エネルギーが液体の値より大きいとすれば修正される。また $W_{\mu}/\Delta G_K$ の値は平均 $h=0$ で 0.95, $h=1$ で 0.75 であり $h=0$ の場合は1に近いが、個々の値の相関性は W_H の場合同様良好ではない。

[IV] 結 言

以上絶縁材料用の高分子物質について、その吸湿特性を二三の代表的な理論式によつて解析した結果について述べた。解析によつてえられる吸湿熱に関する諸定数はそれぞれ意味をもつようである。B. E. T. 型の吸着理論式は表面吸着をも含めて適当範囲が広く、3定数を適当にえらべば特性曲線に合わせられる。特に吸湿熱の点も実際の値と合いそうであるがなお検討を要する。たゞ結合水の量をどう説明するかは問題として残される。Flory 型の溶液理論は、高分子溶液とのつながりがあり、また吸湿率そのものがたゞ1ヶの定数 μ で規定される点など簡明であるが吸湿熱の立場からは難点がある。今後これらの理論式に対しては、その定数の物理的意味が明確でしかも個々の物質の特性をよく判別しうることを希望する次第である。

参考文献

(1) Mc Laren: J. Poly. Sci. 7 289 ('51), 関: 高分子 2 No.2 29 (153), 石原: 物理学会誌 8 No.5 335 ('53), 川崎: 応物 23 No.5 193 ('54). 後の2つは一般的なものである。
 (2) B. E. T: J. A. C. S. 60 309 ('38)
 (3) Anderson: J. A. C. S. 68 686 ('46), Mc Millan. J. C. P. 14 272 ('46), Wal ker: J. Ph. Coll.Chen. 52 47 ('48) 等
 (4) Cassie: T. F. S. 41 450 ('45)
 (5) Hill: J. C. P. 14 263 ('46)
 (6) Dole: J. C. P. 16 25 ('48)
 (7) White, Eyring: J. Tex. Res. 17 523 ('47)

(8) White, Stam: J. Tex. Res. 19 136 ('49)
 (9) Smith: J. A. C. S. 69 646 ('47)
 (10) Hoover, Mellon: J. A. C. S. 72 2562 ('50)
 (11) Flory: J. C. P. 9 660 ('41)
 (12) Huggins: J. C. P. 9 440 ('41)
 (13) Miller: Pr. Camb. Phil. Soc. 38 109 ('42)
 (14) Orr: T. F. S. 40 320 ('44)
 (15) Culter, Mc Laren: J. Pol. Sci. 3 792 ('48)
 (16) Rowen, Simha: J. Ph. Coll. Chen. 53 921 ('49)
 (17) 河合, 香田: 電学論 5 131 ('44)
 (18) Hailwood, Horrobin: T. F. S. 42B 84 ('46)



日立ハイボンテープについて

Hitachi High-Bond Tapes

最近の電力ケーブルは合成樹脂,あるいは合成ゴム系統に移りつゝあり,その量は逐次増加の一途を辿っている。これらケーブル類の接続部,あるいは端末の絶縁処理にあつては,特殊のケーブル函などを用い,その中にコンパウンドを充填して絶縁していた。しかるにこの工作は特殊の治具および特殊の技術を必要とし実際の現場作業の場合幾多の不便が感じられていた。

日立製作所ではこれらの不便を除去するため種々研究を重ねた結果,特殊の合成ゴム,合成樹脂を主成分とし,これらの特長を十分に活用發揮させた自己融着性を有する電気絶縁テープの試作に成功し,社内の厳重なる試験ならびに実用試験によつてその優秀なる特性が確認されたので日立ハイボンテープ1号としてすでに市販に供している。

さらに1号品に改良を加えたものを試作中にて近く第2号品として市販し得る運びとなつている。これらのものゝ特性の一例を次表に示す。

第1表の特性表に示すように電氣的に優れた特性を有し使用方法も至極簡単である。2号品は1号品の改良型であつて,特に機械的強度が大きくなつている。使用方法を略述すれば,先づ巻きつけられる部分を清浄して置きこの部分にテープの介在セパレータを剥しながら若干延伸(約50%位が最適)しながら通常のテーピングと同様に半掛けで必要量の厚さに巻き上げ外部より軽く手で圧え,最外部に日立塩化ビニールテープを半掛け1回巻きつけると効果的である。

主なる特長を列記すれば

- (1) テープ自体が融着性をもつているので若干張力を加えて巻くだけで完全に一体となり操作が極めて

第1表 日立ハイボンテープの特性
Table 1. Characteristics of High-Bond Tapes

項 目	第 1 号	第 2 号
厚 さ (mm)	0.5±0.05	0.5±0.05
巾 (mm)	19±1	19±1
長 さ (m)	10 以上	10以上
抗張力 (kg/mm ²) (20°C)	0.120	0.300
伸 張 率 (%) (20°C)	400	400
破壊電圧 (kV/mm) (1/4")	35	40
体積固有抵抗 (Ω-cm)	10 ¹⁵ 以上	10 ¹⁵ 以上
力 率 60~	0.003	0.0016
誘 電 率 60~	2.36	2.31
耐寒性(脆化温度) °C	-50°C	-50°C
耐 熱 性	80°C, 30日間異常なし	同左
耐オゾン性	0.025% オゾン気流中で 200%延伸, 120分異常なし	同左
耐薬品性	優 秀	同左
耐水, 耐湿性	優 秀	同左
腐 蝕 性	金属その他を腐蝕せず	同左

簡単である。

- (2) 一度巻きつけたものは完全に一体となり,巻戻り,剥離することなどが絶対になく長年月保つことができる。
- (3) 電気絶縁性が優れている。
- (4) 耐水,耐湿性に富み,吸水,吸湿が非常に少い。
- (5) 耐オゾン性,耐候性に優れているので屋外使用で変質の心配がない。
- (6) 耐寒性が優れている。
- (7) 優れた耐薬品性をもつている。ただしガソリン,ベンゾール系統の溶剤は除く。

以上のような特長を有しているのでつぎのような場合使用することができる。

- (1) 各種電線の端末処理および接続部の絶縁被覆。
- (2) 防水,防湿性を要求する個所特に艦船用電線などの防水被覆。
- (3) 高圧電線の耐コロナ性絶縁被覆。
- (4) そのほか,火気使用の危険な場所における工事,架空線工事における接続,修理,化学工場における電動機バッテリーなどの口出線部の絶縁など。