
絶縁材料特集

不飽和ポリエステル樹脂の誘電的性質.....	91
エポキシ樹脂硬化剤 MHAC の諸特性.....	98
新しい二, 三の A, B クラスコイル含浸用ワニスについて	107
最近のプラスチックフィルムの特徴.....	114
ジアリルフタレート成形材料の配合と諸特性.....	123
ガラス布基材ジアリルフタレート樹脂積層板の特徴.....	128
エポキシ樹脂成形材料 CE 62 B の特性.....	134
熱硬化性樹脂積層成形品の二, 三の特性.....	138

不飽和ポリエステル樹脂の誘電的性質

Dielectric Properties of Unsaturated Polyester Resins

紫 藤 延 彦*
Nobuhiko Shitô

内 容 梗 概

不飽和ポリエステル樹脂の誘電的性質を対象とするモレキュラーデザインの法則を見いだそうと試みた。多数の不飽和ポリエステル樹脂試料について得られている実験結果を整理して、商用周波数の誘電正接および体積抵抗率に対するポリエステルの構造の影響、樹脂中のポリエステル濃度の影響を明らかにし、これに分子論的な考察を加えた。得られた結論に基づいて、誘電的性質からみたモレキュラーデザインの方向を示した。

1. 緒 言

高分子物質の電気的性質に関する多数の研究は、次の2種類に大別される。その一つは、特定の電気機器の絶縁材料として、既存の材料のうちから適当なものを選び出すという目的で行なわれている研究である。他の一つは、高分子物質の誘電現象を物質の分子構造との関連のうえで解明しようとする目的で行なわれている研究である。後者に属する研究が進み、物質の構造と誘電的性質との関係が明確になれば、究極的には、望ましい誘電的性質を示す物質の化学的構造を予知して製造することが可能になる。

つまり、第1の研究がレディメイドの絶縁材料を選択するための研究であるのに対して、第2の研究はオーダーメイドの絶縁材料を開発するための基礎研究ということができよう。

近年、主要電気機器の絶縁材料は漸次オーダーメイド材料に切り換えられつつあり、要求に応じて最適の材料を製造し提供する分野に対して、モレキュラーデザインあるいはモレキュラーエンジニアリングといった言葉まで産まれている。

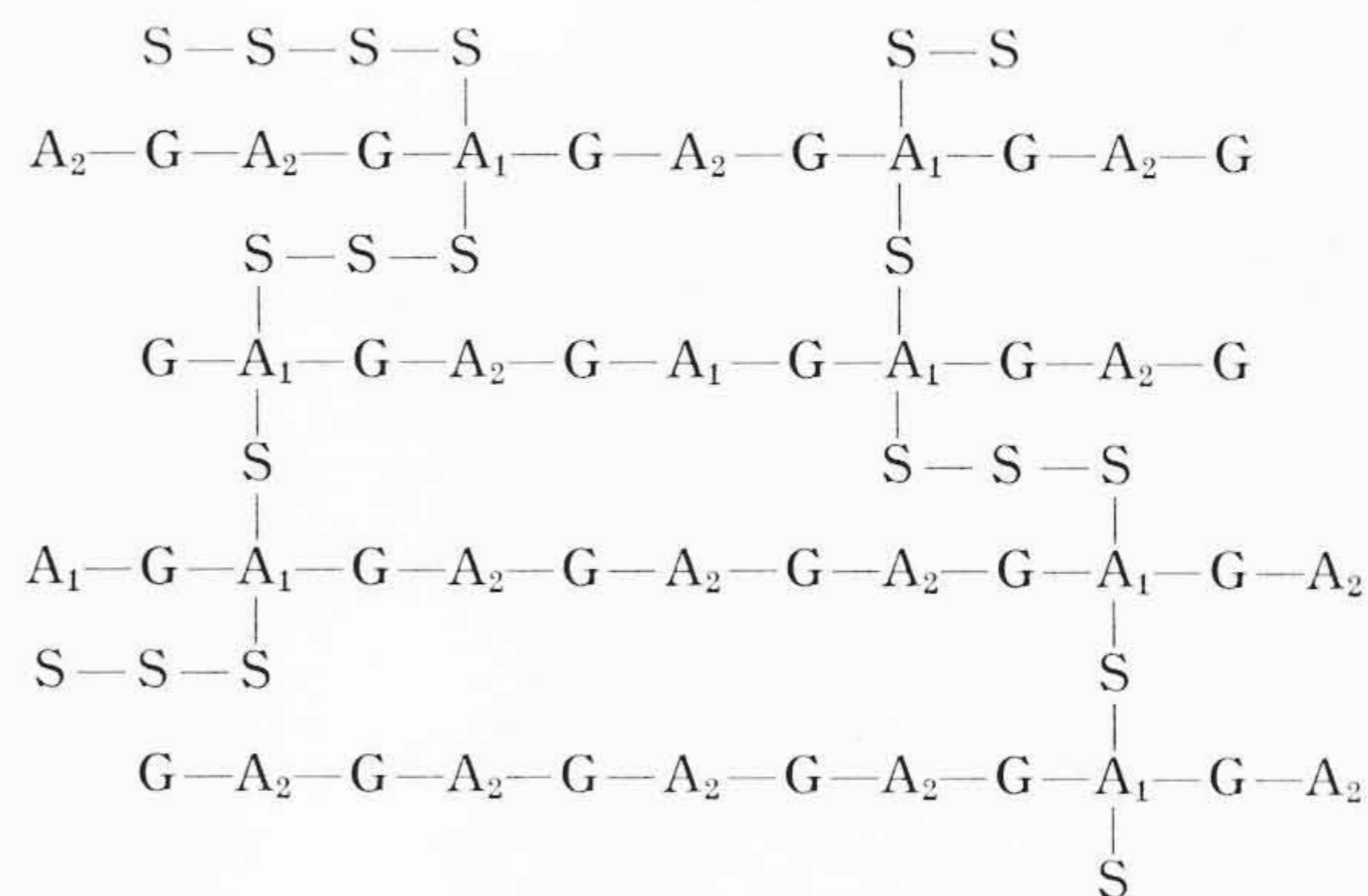
不飽和ポリエステル樹脂の誘電的性質に関しては、すでに詳細な基礎的データが得られているので⁽¹⁻⁴⁾、それらの結果に基づいて、この種の樹脂の化学的構造と誘電的性質との間の基本的な関係を明確にするとともに、誘電的性質から見たモレキュラーデザインの法則をうちたてようと試みた。

2. 不飽和ポリエステル樹脂の構造

不飽和ポリエステル樹脂は現在の代表的な注型材料の一つであり、絶縁材料としても広く用いられている。化学的には不飽和ポリエステルとビニルモノマーの共重合体であって、第1図に示すような三次元網状構造を持つ高分子物質である。不飽和ポリエステルは通常第1表に示すような不飽和二塩基酸またはその無水物、飽和二塩基酸またはその無水物および二価アルコールを原料として合成され、橋かけ用のビニルモノマーとしては一般にスチレンが用いられる。

第1図に示した模型図から、ポリエステルに含まれる不飽和酸の比率を増せば橋かけ密度が増し、またポリエステルに加えるスチレンの割合を増せば橋かけの距離が長くなり、いずれの場合にも樹脂の誘電的性質はかなり変わることが予想できる。またポリエステルの構成成分である二塩基酸、二価アルコールの種類を変える場合も、あるいはポリエステルの重合度を変える場合も、ともに樹脂の性質に対してなんらかの影響を及ぼすものと考えられる。

上記のような樹脂の化学的構造の変化に伴う誘電的性質の挙動を明らかにするために、著者らは無水マレイン酸、アジピン酸、イソ



A₁: 不飽和二塩基酸
A₂: 飽和二塩基酸
G: 二価アルコール
S: ビニルモノマー

第1図 不飽和ポリエステル樹脂の構造模型

第1表 不飽和ポリエステル成分

	名 称	構 造 式
不飽和二塩基酸	無水マレイン酸	<chem>O=C1C=CC(=O)O1</chem>
	フマール酸	<chem>OC(=O)C=CC(=O)O</chem>
飽和二塩基酸	コハク酸	<chem>OC(=O)CCC(=O)O</chem>
	アジピン酸	<chem>OC(=O)CCCCC(=O)O</chem>
	無水フタル酸	<chem>O=C1OC(=O)c2ccccc12</chem>
	イソフタル酸	<chem>OC(=O)c1ccccc1C(=O)O</chem>
二価アルコール	エチレングリコール	<chem>OCCO</chem>
	プロピレングリコール	<chem>OCC(C)CO</chem>
	ジエチレングリコール	<chem>OCCOCCO</chem>

フタル酸、プロピレングリコール系の不飽和ポリエステルを含む多数の樹脂試料を作成して測定を行なった。使用した不飽和ポリエステルの組成を第2表に示す。

3. 商用周波数における誘電特性

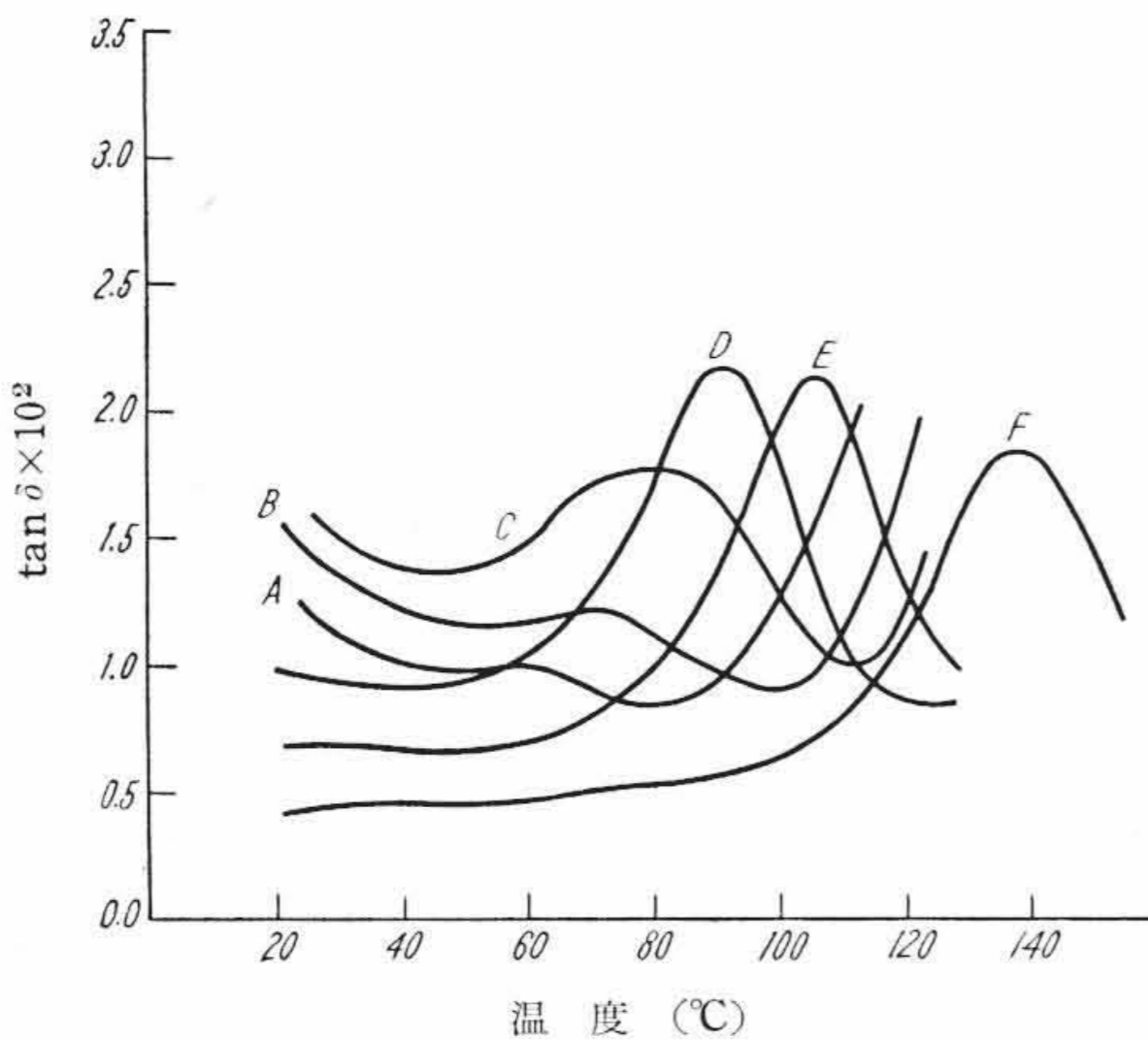
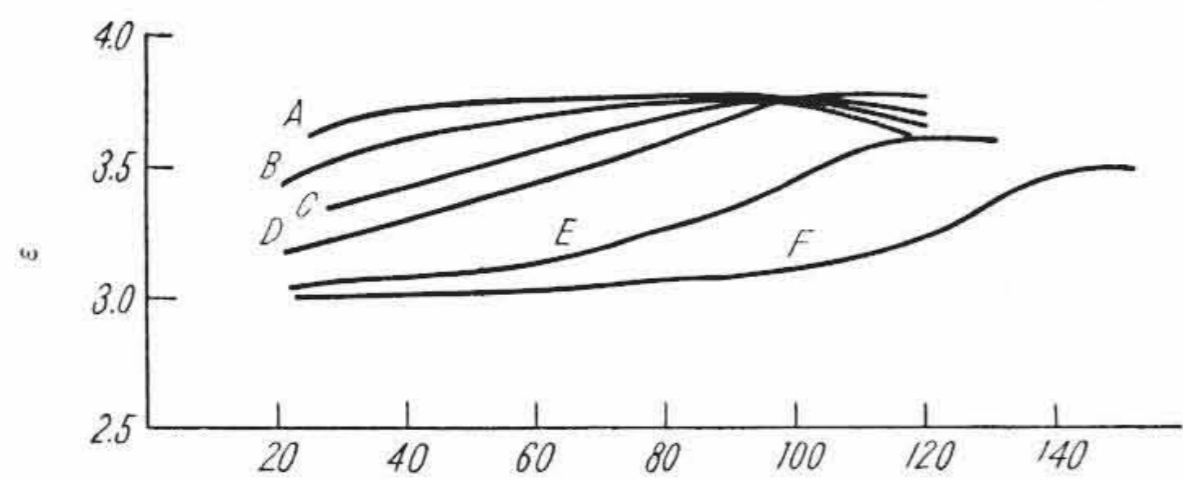
商用周波数 (60 c/s) で測定した不飽和ポリエステル樹脂の誘電正接温度特性には、一般に第2図に示すように1個の吸収極大が観測され、またさらに高温側には導電損失に基づく誘電正接の急激な立ち上がりが認められる。

* 日立製作所日立研究所 理博

第 2 表 不飽和ポリエステル組成

記号	組 成 (モル比)				数平均重合度
	MA	AA	IP	PG	
A	0.15	0.85	—	1.00	22
B	0.20	0.80	—	1.00	30
C	0.25	0.75	—	1.00	35
D	0.30	0.70	—	1.00	30
E	0.40	0.60	—	1.00	26
F	0.60	0.40	—	1.00	21
2I	0.25	0.55	0.20	1.00	27
4I	0.25	0.35	0.40	1.00	24
6I	0.25	0.15	0.60	1.00	17
6I'	0.25	0.15	0.60	1.00	14
6I''	0.25	0.15	0.60	1.00	10
6IG''	0.25	0.15	0.60	1.05	11

注: MA, AA, IP, PGはそれぞれ無水マレイン酸, アジピン酸, イソフタル酸, プロピレングリコールをあらわす。



図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも 0.4 である。

第 2 図 60 c/s 誘電率, 誘電正接に対するポリエステルの酸中の無水マレイン酸モル分率の影響

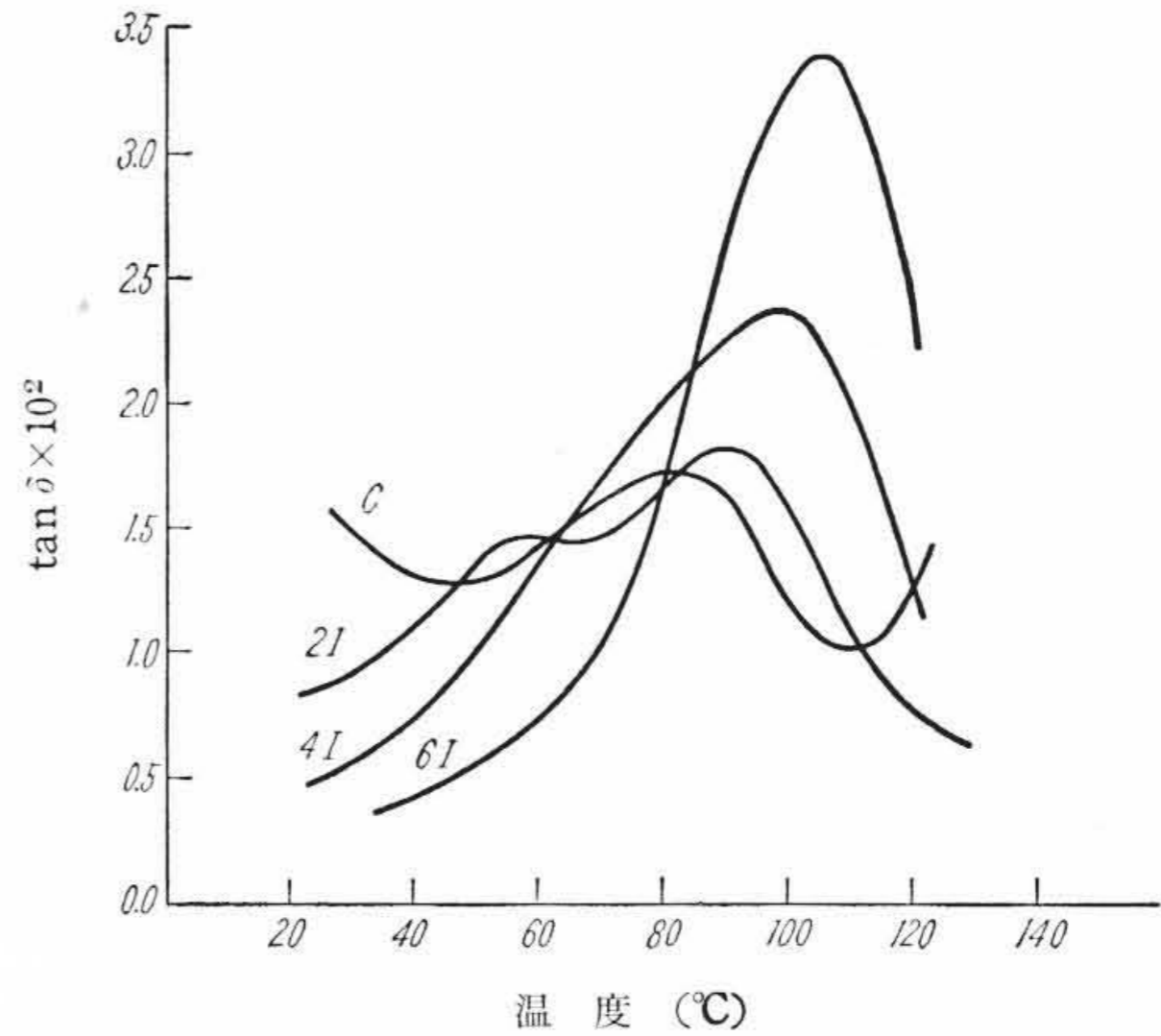
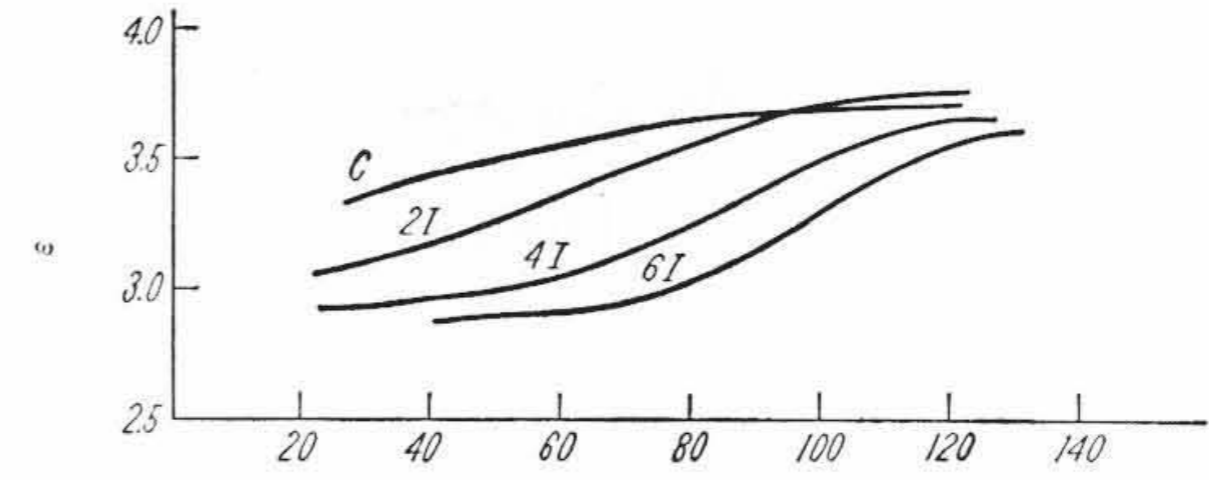
3.1 ポリエステル組成の影響

無水マレイン酸, アジピン酸, プロピレングリコールからなる不飽和ポリエステルで, 無水マレイン酸とアジピン酸のモル分率を変えた場合の効果を第 2 図に示す。不飽和結合をもつ無水マレイン酸のモル分率の増加とともに, 誘電正接の極大ならびに導電損失の立ち上がりは高温側に移る。また酸中の無水マレイン酸のモル分率が 0.3 のポリエステル D の場合に誘電正接の極大値は最大になる。

上記ポリエステル中のアジピン酸の一部をイソフタル酸で置き換えて行く場合の効果を第 3 図に示す。イソフタル酸モル分率の増加とともに, 誘電正接の極大は高温側に移り, 誘電正接極大値は著しく増加する。

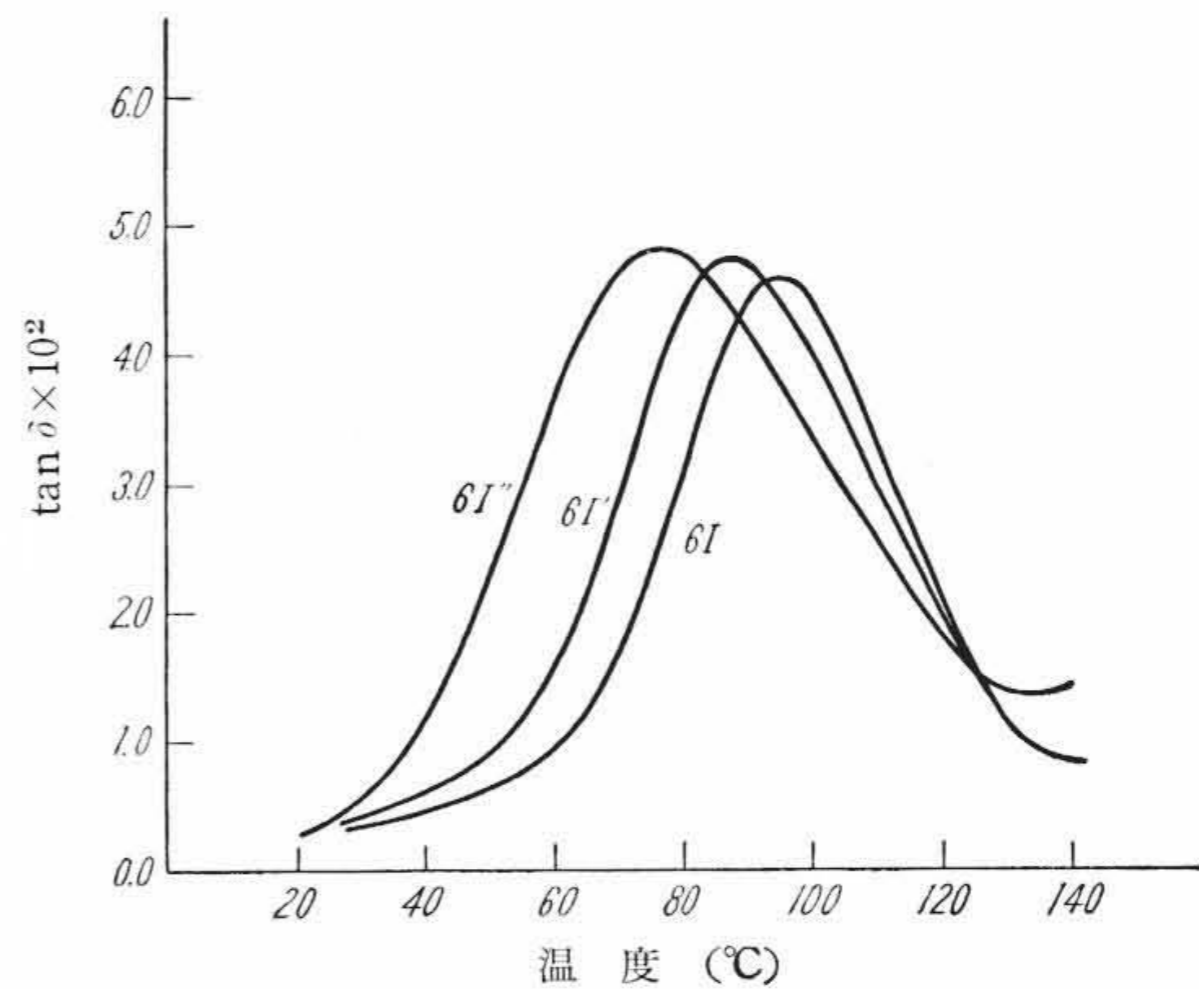
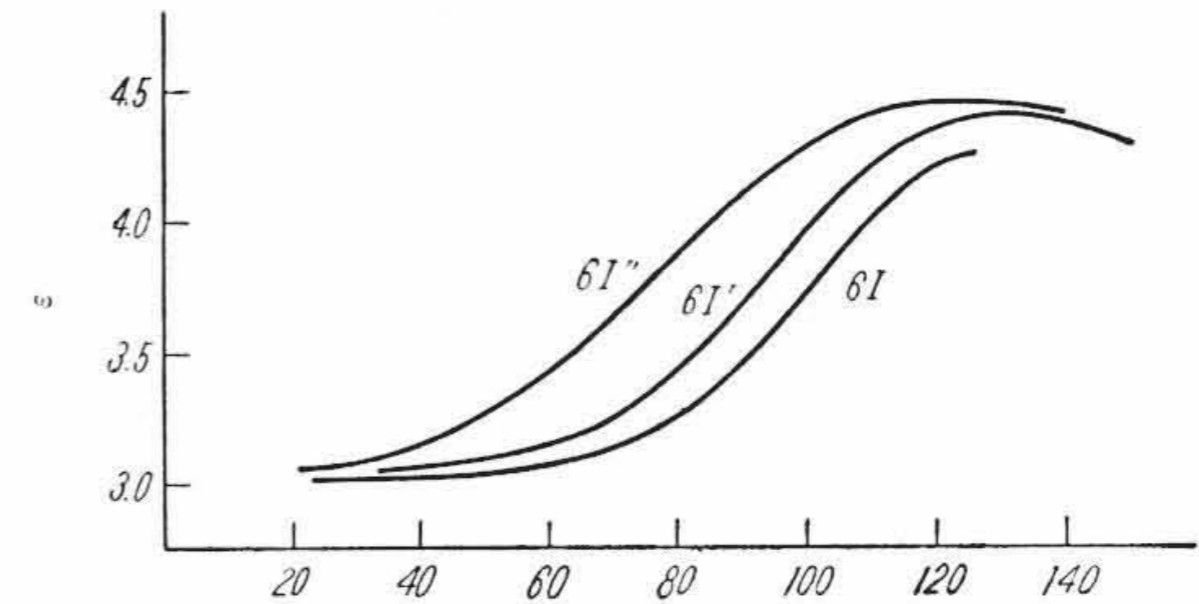
ポリエステルの重合度を変えた場合の効果を第 4 図に示す。ポリエステルの重合度が増すにしたがって誘電正接の極大は高温側に移るが, 極大値自体はほとんど変化しない。

以上の樹脂に使用したポリエステルはすべて酸とグリコールが等モルのものであるが, 次に, 酸に対してグリコールをやや過剰にし, ポリエステル分子末端の水酸基量を増した場合の効果を第 5 図に示す。重合度が変わらなければ, 酸に対してグリコールを過剰にしてもほとんど影響は認められない。



図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも 0.4 である。

第 3 図 60 c/s 誘電率, 誘電正接に対するポリエステルの酸中のイソフタル酸モル分率の影響

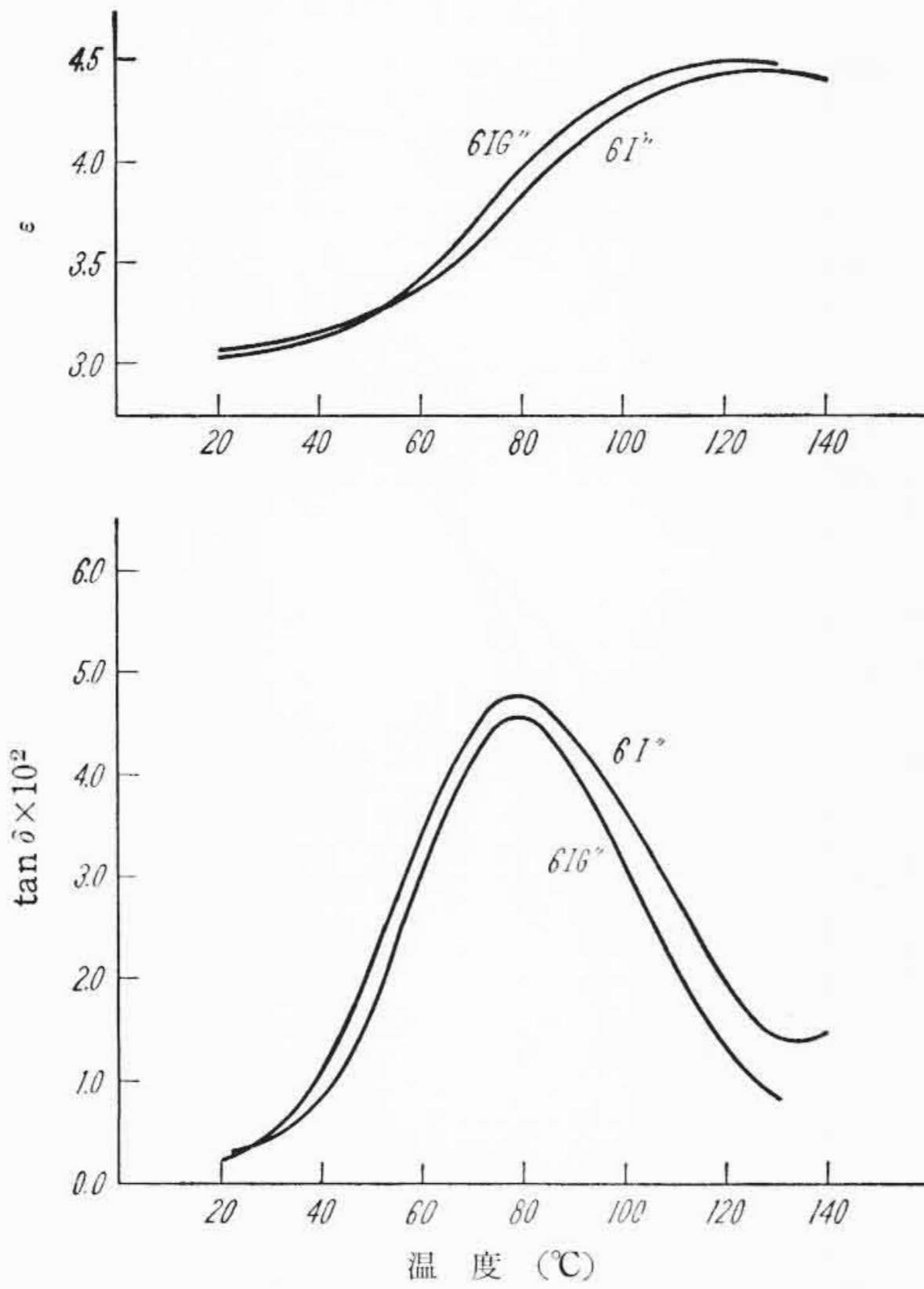


図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも 0.6 である。

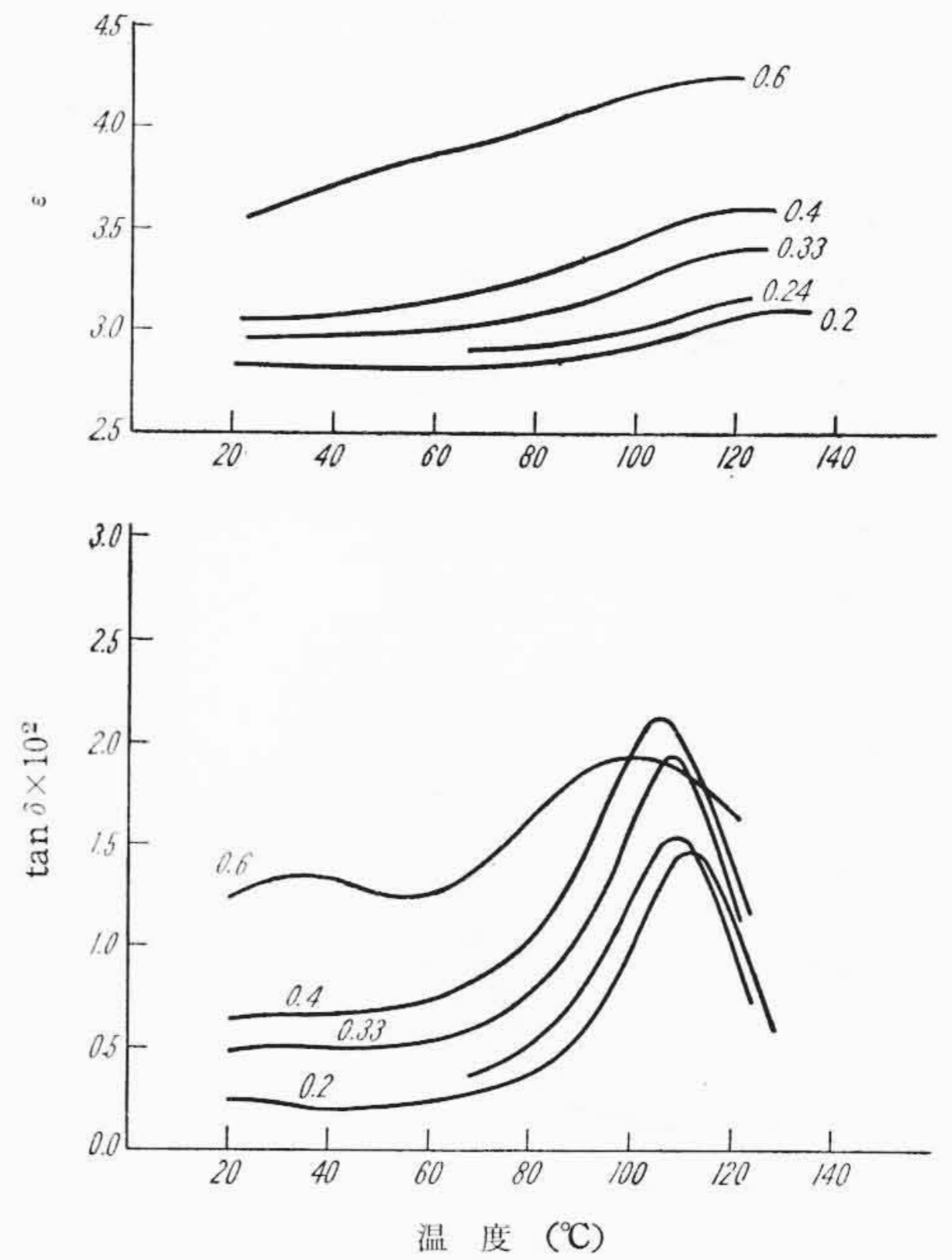
第 4 図 60 c/s 誘電率, 誘電正接に対するポリエステルの重合度の影響

3.2 ポリエステル濃度の影響

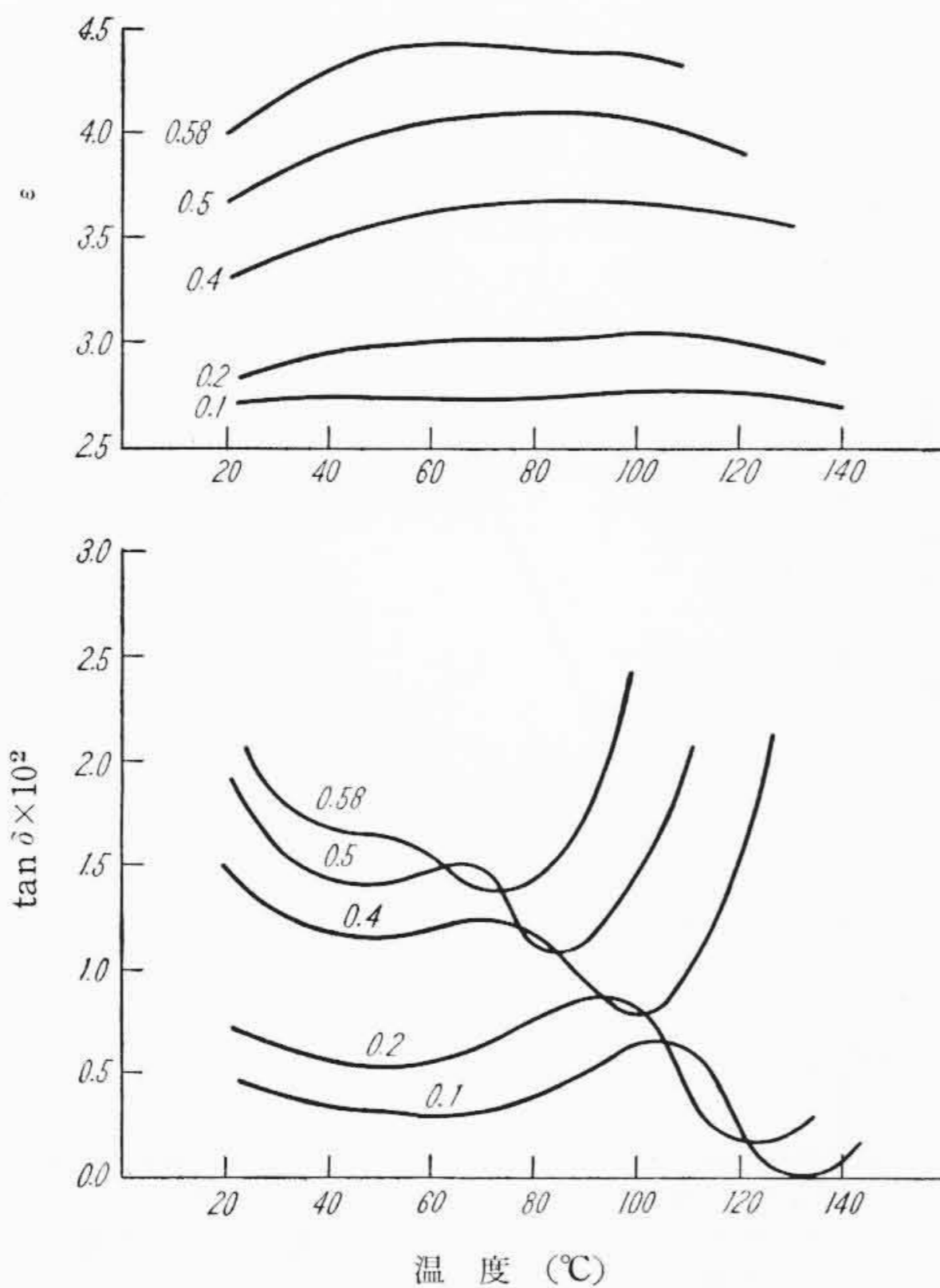
樹脂中のポリエステル濃度の影響を第 6~9 図に示す。一般にポリエステル濃度の増加とともに誘電率, 誘電正接ともに増加する。酸中の無水マレイン酸モル分率が 0.2 および 0.4 のポリエステルを用いた第 6 図および第 7 図の樹脂では, ポリエステル濃度の増加とともに誘電正接極大は低温側に移り, その効果は無水マレイン酸モル分率の少ない方が著しい。他方無水マレイン酸モル分率が 0.6 のポリエステルを用いた第 8 図の樹脂では, ポリエステル濃度の増加とともに誘電正接極大は逆に高温側に移る。第 9 図はアジピン酸の大部分をイソフタル酸で置き換えたポリエステルを用いた樹脂の場合で, ポリエステル濃度の影響は第 7 図の場合によく似ている。た



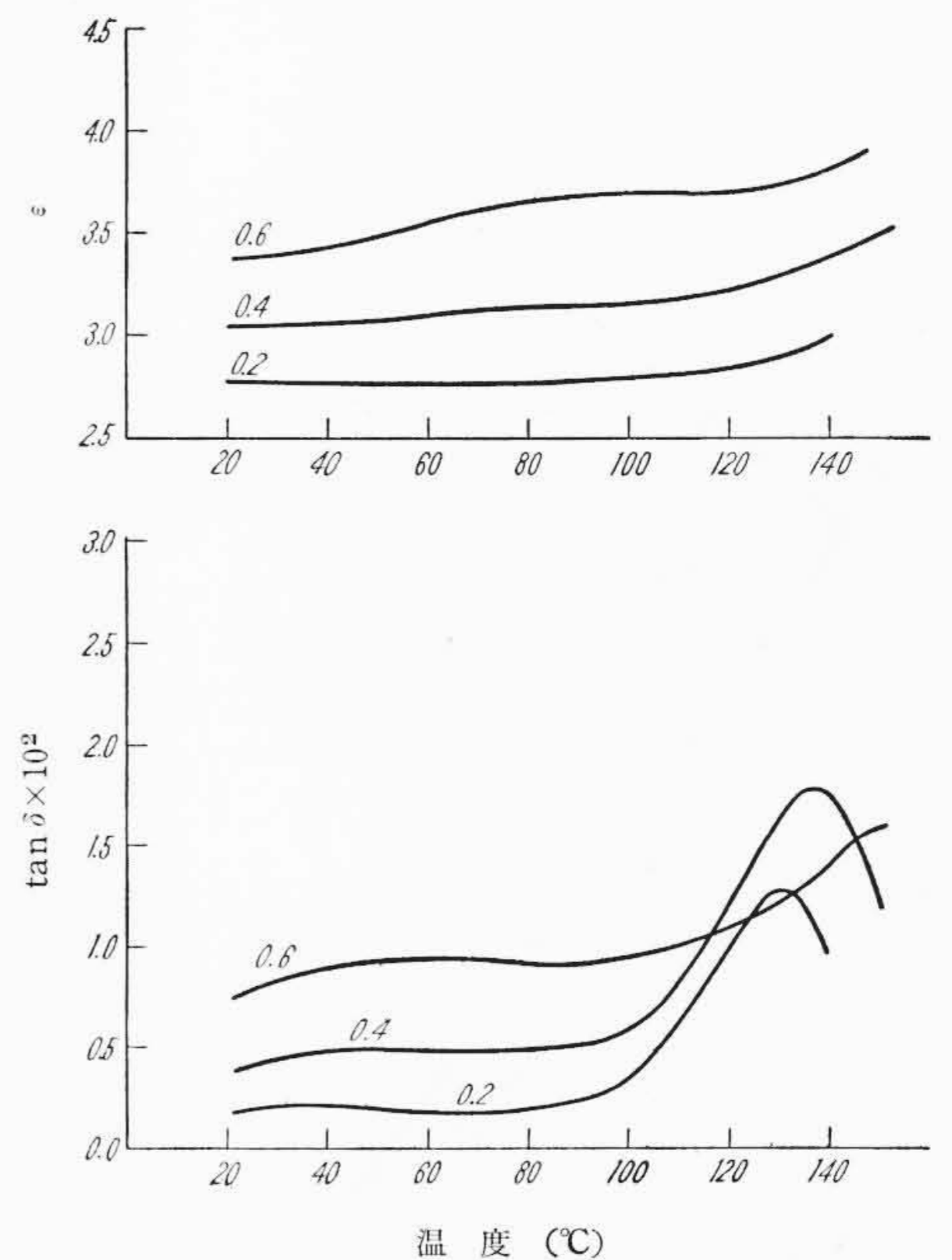
図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも0.6である。
第5図 60 c/s 誘電率, 誘電正接に対するポリエステル末端基の影響



図中の数字は樹脂中のポリエステル重量分率を示す。使用ポリエステルは記号Eのものである。
第7図 60 c/s 誘電率, 誘電正接に対するポリエステル濃度の影響 (II)



図中の数字は樹脂中のポリエステル重量分率を示す。使用ポリエステルは記号Bのものである。
第6図 60 c/s 誘電率, 誘電正接に対するポリエステル濃度の影響 (I)



図中の数字は樹脂中のポリエステル重量分率を示す。使用ポリエステルは記号Fのものである。
第8図 60 c/s 誘電率, 誘電正接に対するポリエステル濃度の影響 (III)

だし誘電正接極大値は第7図の樹脂に比べてはるかに大きい。

3.3 組成と誘電正接極大温度との関係

樹脂の組成と60 c/sで測定した誘電正接極大温度 t_{max} との関係を示す。第10~12図に示す。第10図は t_{max} と樹脂中のポリエステル濃度との関係を示したもので、どのポリエステルを用いた樹脂についても t_{max} はポリエステルの重量分率とともに直線的に変化し、ポリエステル濃度0の点ではポリスチレンの t_{max} に近い114°C付近の1点に集まる。第11図はポリエステル濃度一定の樹脂について、 t_{max} とポリエステルの酸中の無水マレイン酸モル分率との関係を示したもので、無水マレイン酸モル分率の増加とともに t_{max} は直線的に増加する。ポリエステル濃度が大きいものほど当然その効果は大きい。

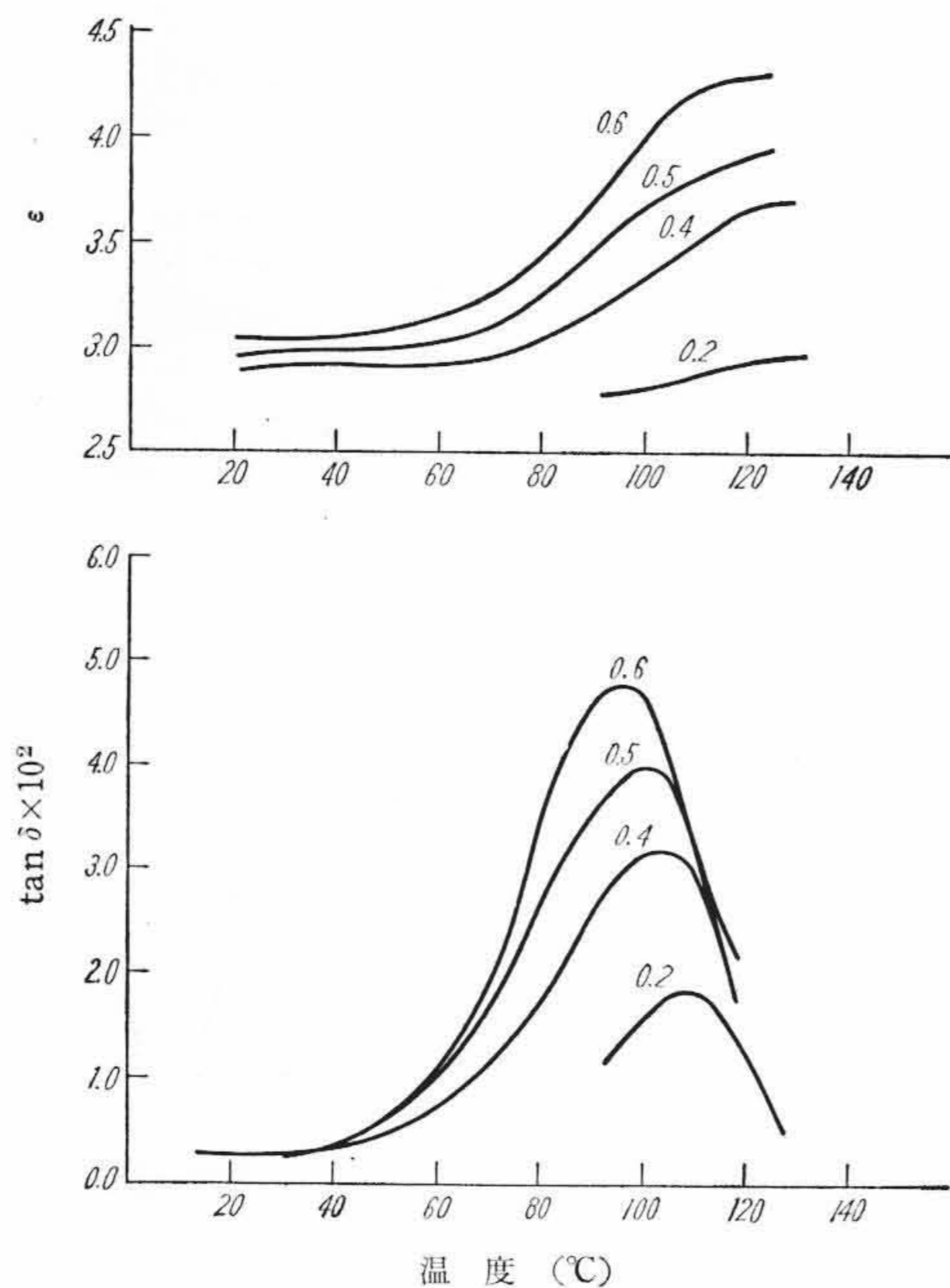
なお、ポリエステル濃度の異なる3直線は、無水マレイン酸モル分率0.46付近の1点で交わり、このときの t_{max} はポリスチレンの t_{max} 114°Cになる。

第10, 11図の関係より、無水マレイン酸、アジピン酸、プロピレングリコール系の不飽和ポリエステル樹脂の t_{max} を次の実験式であらわすことができる。

$$t_{max} = 114 + 430(a - 0.46)b \quad (^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

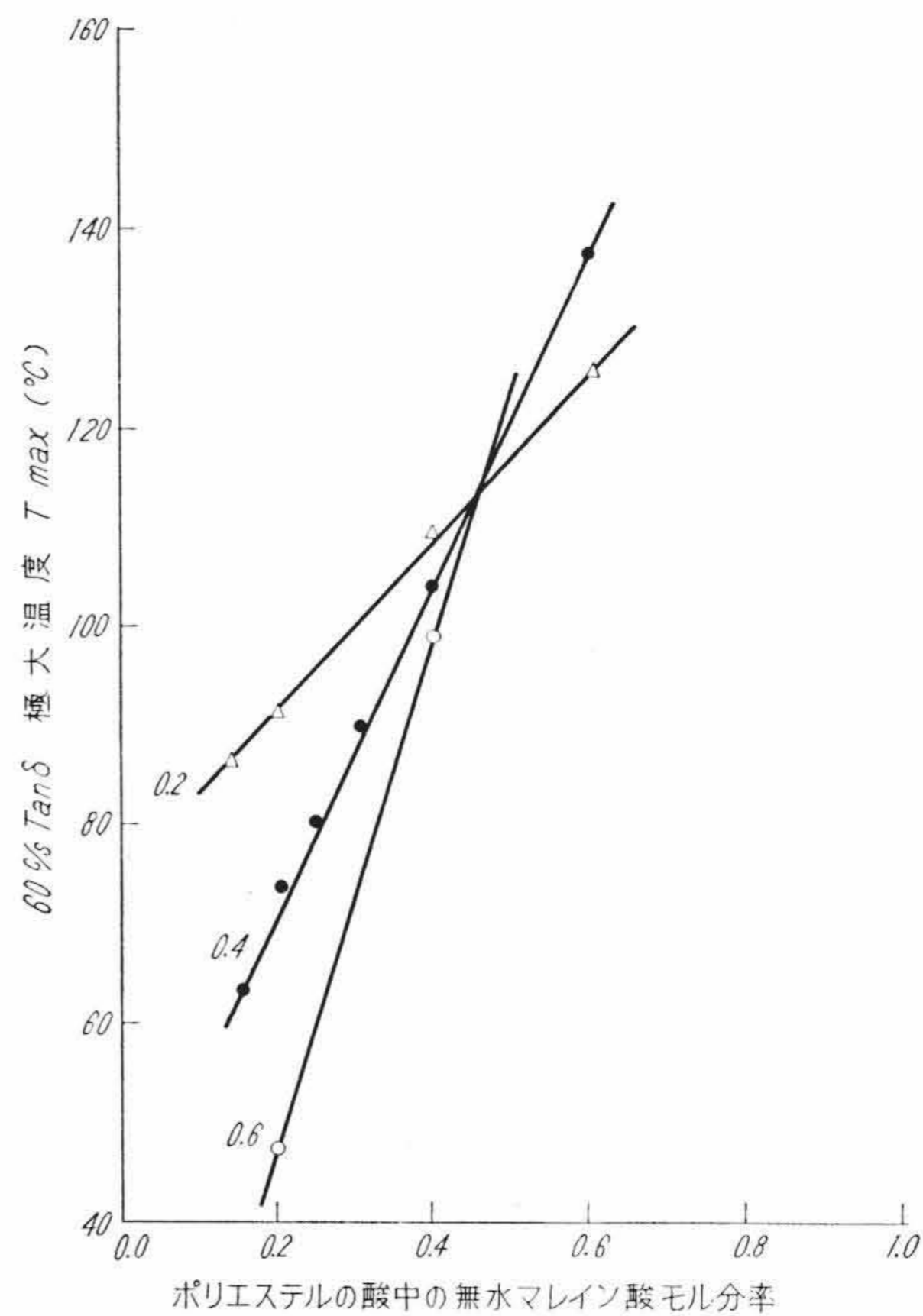
ここに、 a はポリエステルの酸中の無水マレイン酸のモル分率、 b は樹脂中のポリエステルの重量分率をあらわす。

第12図は無水マレイン酸モル分率0.25、アジピン酸モル分率0.75のポリエステルのアジピン酸の一部をイソフタル酸で置き換えてゆ



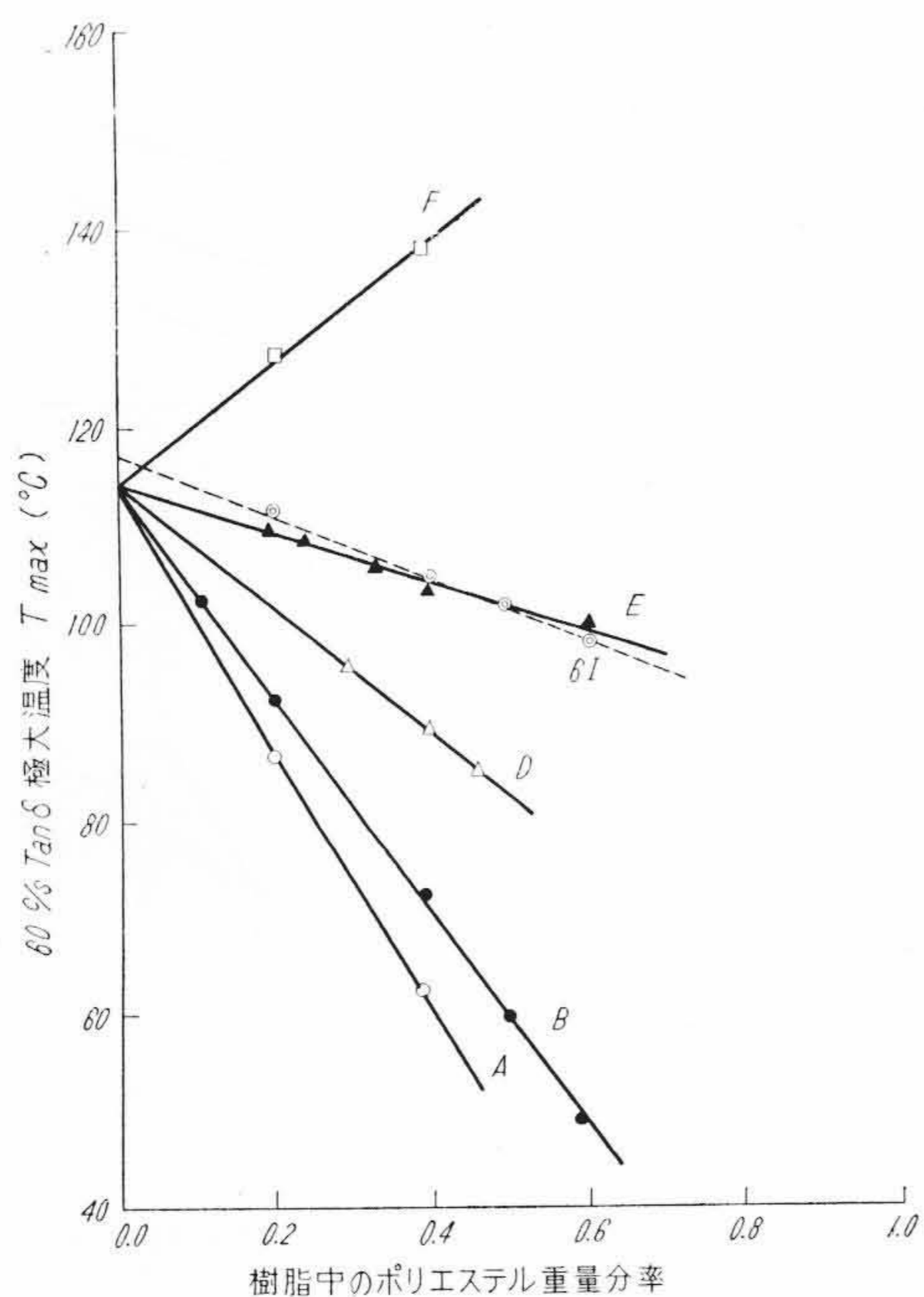
図中の数字は中脂中のポリエステル重量分率を示す。使用ポリエステルは記号 6I のものである。

第 9 図 60 c/s 誘電率，誘電正接に対するポリエステル濃度の影響 (IV)



図中の数字は樹脂中のポリエステル重量分率を示す。

第 11 図 60 c/s 誘電正接極大温度 t_{max} とポリエステルの酸中の無水マレイン酸モル分率との関係



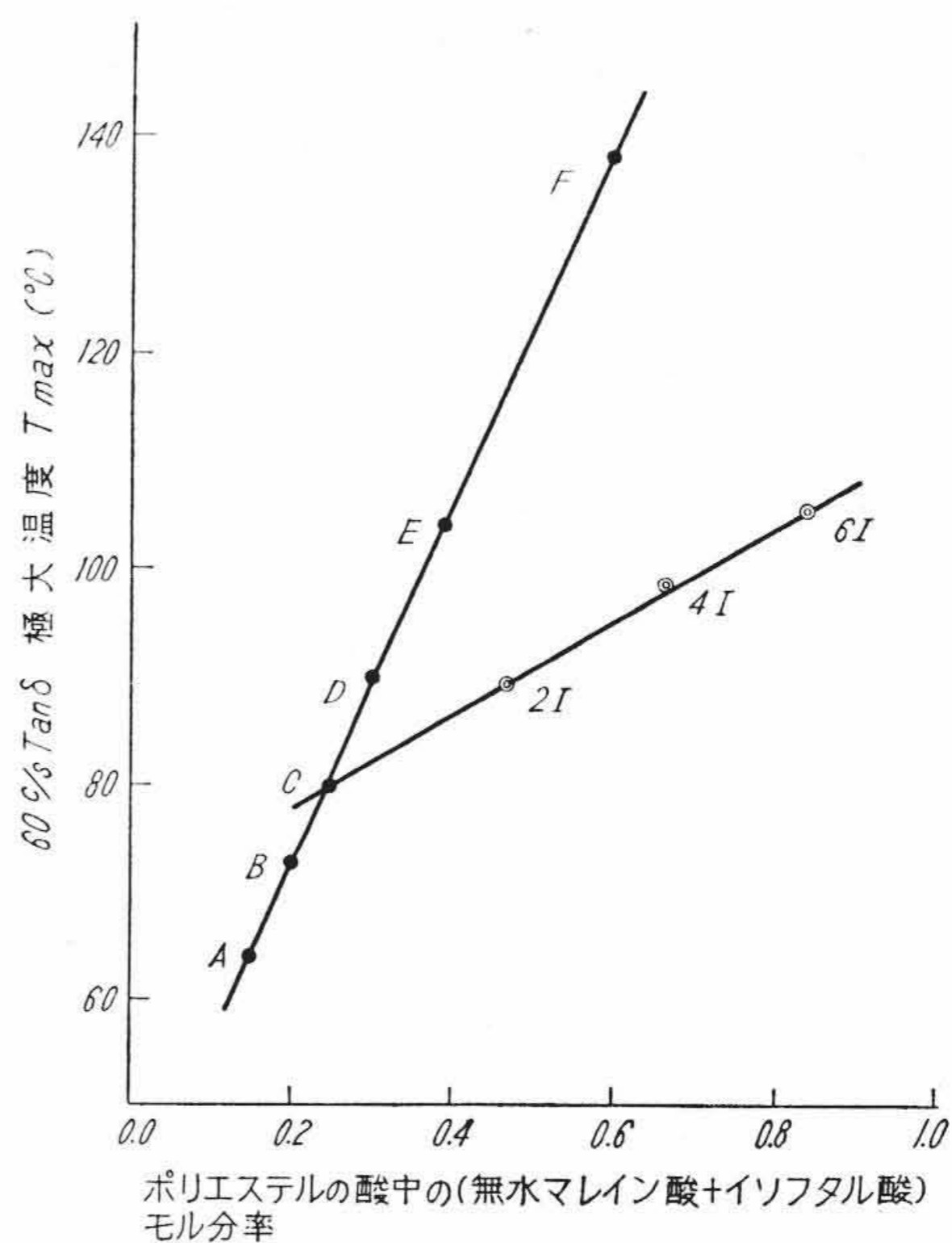
図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。

第 10 図 60 c/s 誘電正接極大温度 t_{max} と樹脂中のポリエステル濃度との関係

くときの t_{max} の挙動を示したもので、アジピン酸をさらに無水マレイン酸で置き換えてゆく場合に比べて t_{max} の増加の割合は少ない。

3.4 組成と誘電正接極大値との関係

樹脂の組成と誘電正接極大値 $\tan \delta_{max}$ との関係を示す。第 13 図は $\tan \delta_{max}$ と樹脂中のポリエステル濃度との関係を示したもので、一般にポリエステル濃度とともに $\tan \delta_{max}$ は増加するが、ポリエステル濃度がある値を越えるとかえって $\tan \delta_{max}$ が減少する場合も見られる。第 14 図はポリエステル濃度一定の樹脂について、 $\tan \delta_{max}$ とポリエステルの酸中の無水マレイン酸モル



図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも 0.4 である。

第 12 図 60 c/s 誘電正接極大温度 t_{max} に対する無水マレイン酸の効果とイソフタル酸の効果との比較

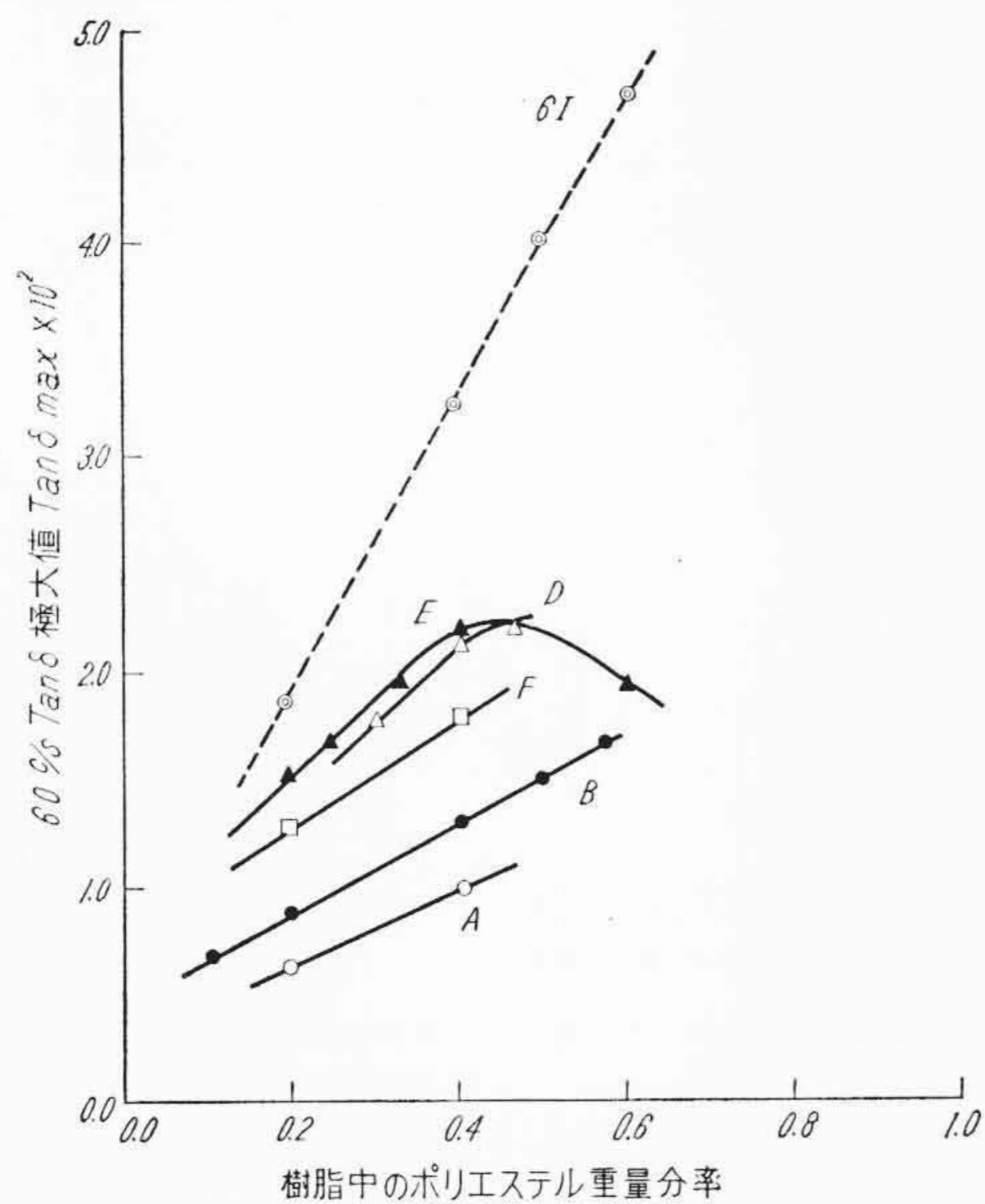
分率との関係を示したもので、無水マレイン酸モル分率が 0.3 付近で $\tan \delta_{max}$ は最大になる。無水マレイン酸モル分率が 0 に近づくとつれて $\tan \delta_{max}$ も 0 に近づくことは注目に値する。

第 15 図は第 12 図の場合と同様にポリエステル中のアジピン酸をイソフタル酸で置き換えてゆくときの $\tan \delta_{max}$ の挙動を示したもので、アジピン酸を無水マレイン酸で置き換えてゆく場合と異なり、イソフタル酸の増加とともに $\tan \delta_{max}$ の増加の割合は著しくなる。

4. 直流体積抵抗率

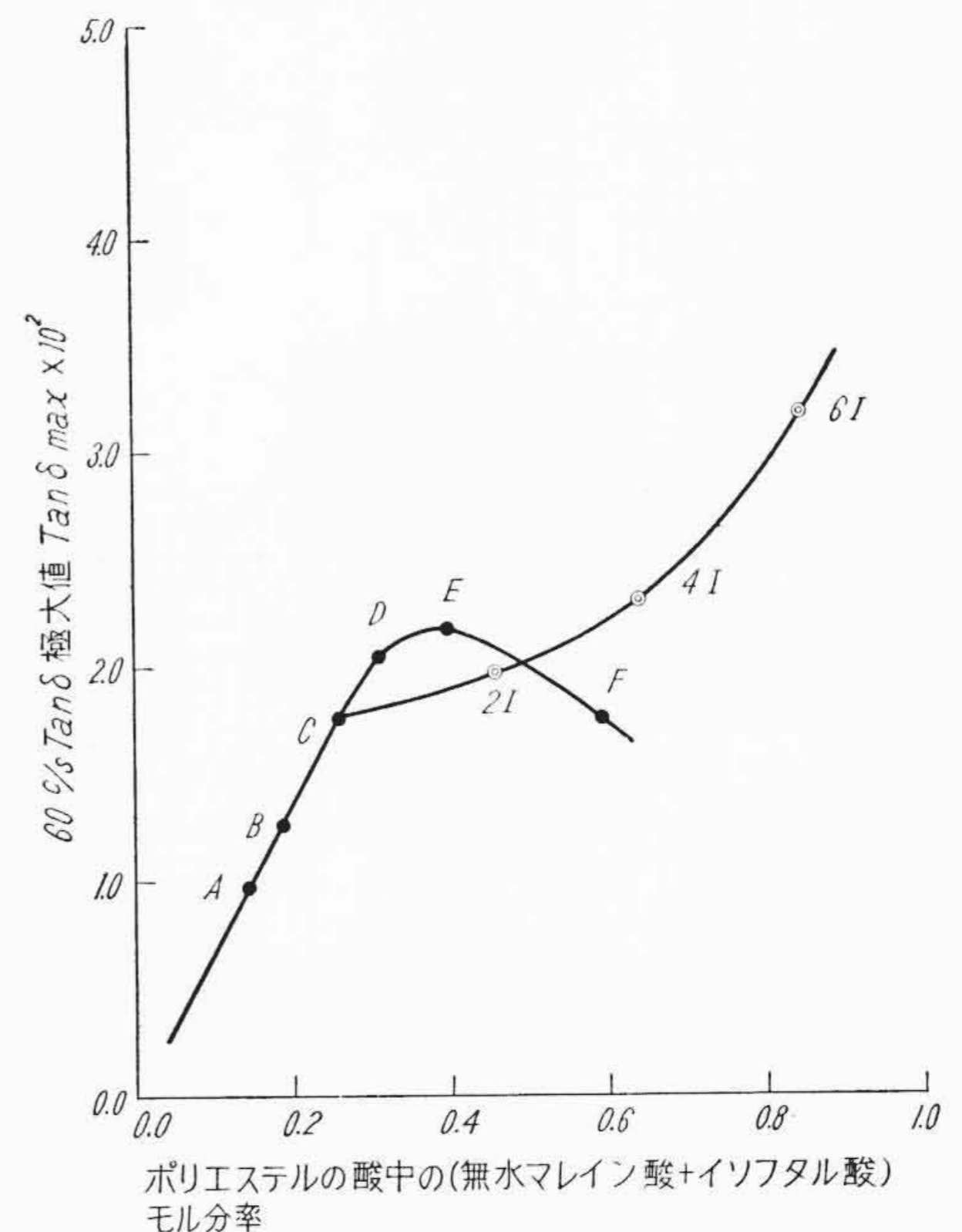
4.1 ポリエステル組成の影響

無水マレイン酸，アジピン酸，プロピレングリコールからなる不



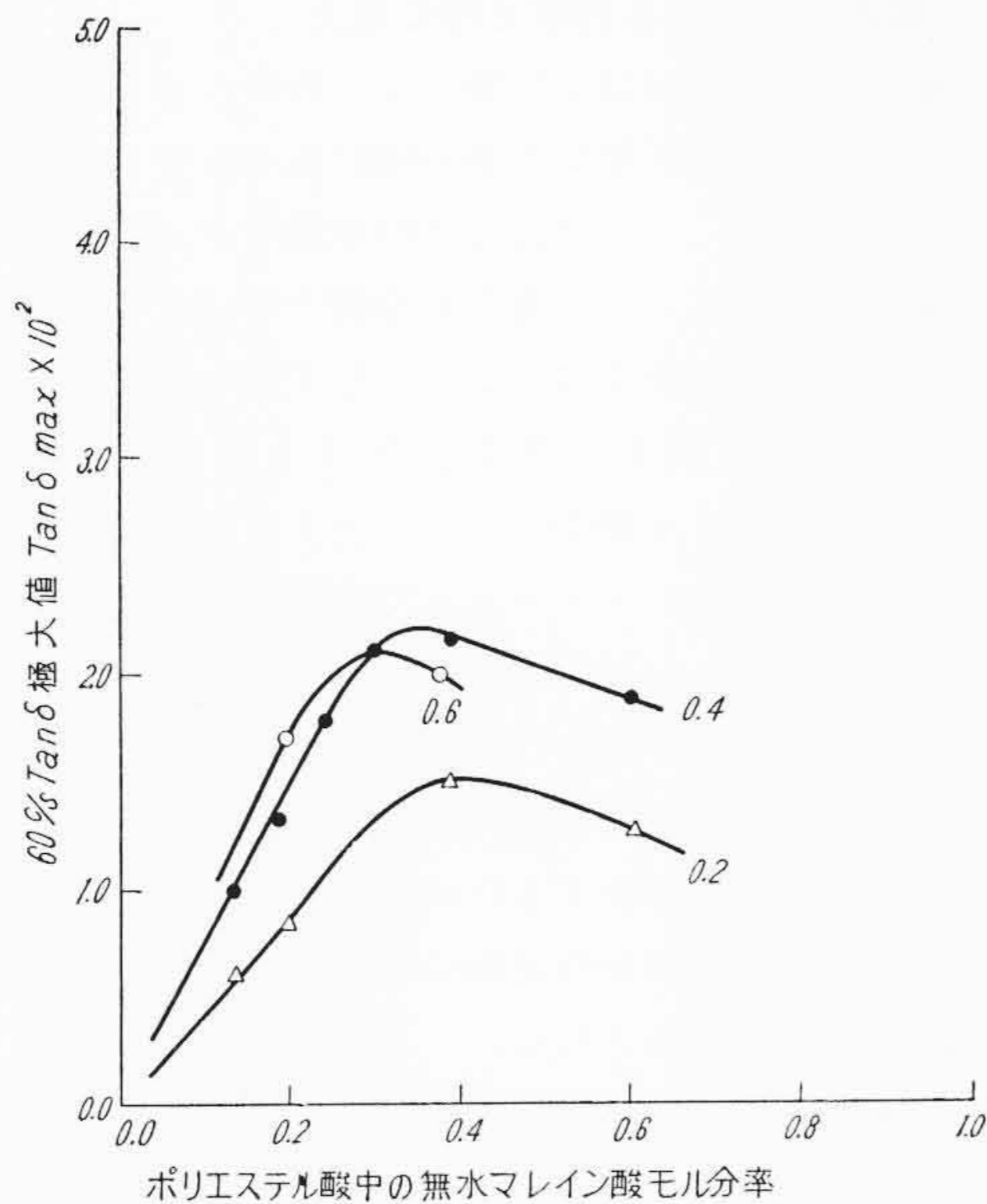
図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。

第13図 60 c/s 誘電正接極大値 $\tan \delta_{max}$ と樹脂中のポリエステル濃度との関係



図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも0.4である。

第15図 60 c/s 誘電正接極大値 $\tan \delta_{max}$ に対する無水マレイン酸の効果とイソフタル酸の効果との比較



図中の数字は樹脂中のポリエステル重量分率を示す。

第14図 60 c/s 誘電正接極大値 $\tan \delta_{max}$ とポリエステルの酸中の無水マレイン酸モル分率との関係

飽和ポリエステルで、無水マレイン酸とアジピン酸のモル分率を変えた場合の効果を図16に示す。無水マレイン酸モル分率の増加とともに体積抵抗率は増加する。

上記のポリエステル中のアジピン酸をイソフタル酸で置き換えてゆく場合の効果を図17に示す。イソフタル酸モル分率の増加とともに体積抵抗率は増加する。

ポリエステルの重合度を変えた場合の効果を図18に示す。重合度の増加とともに体積抵抗率は増加する。

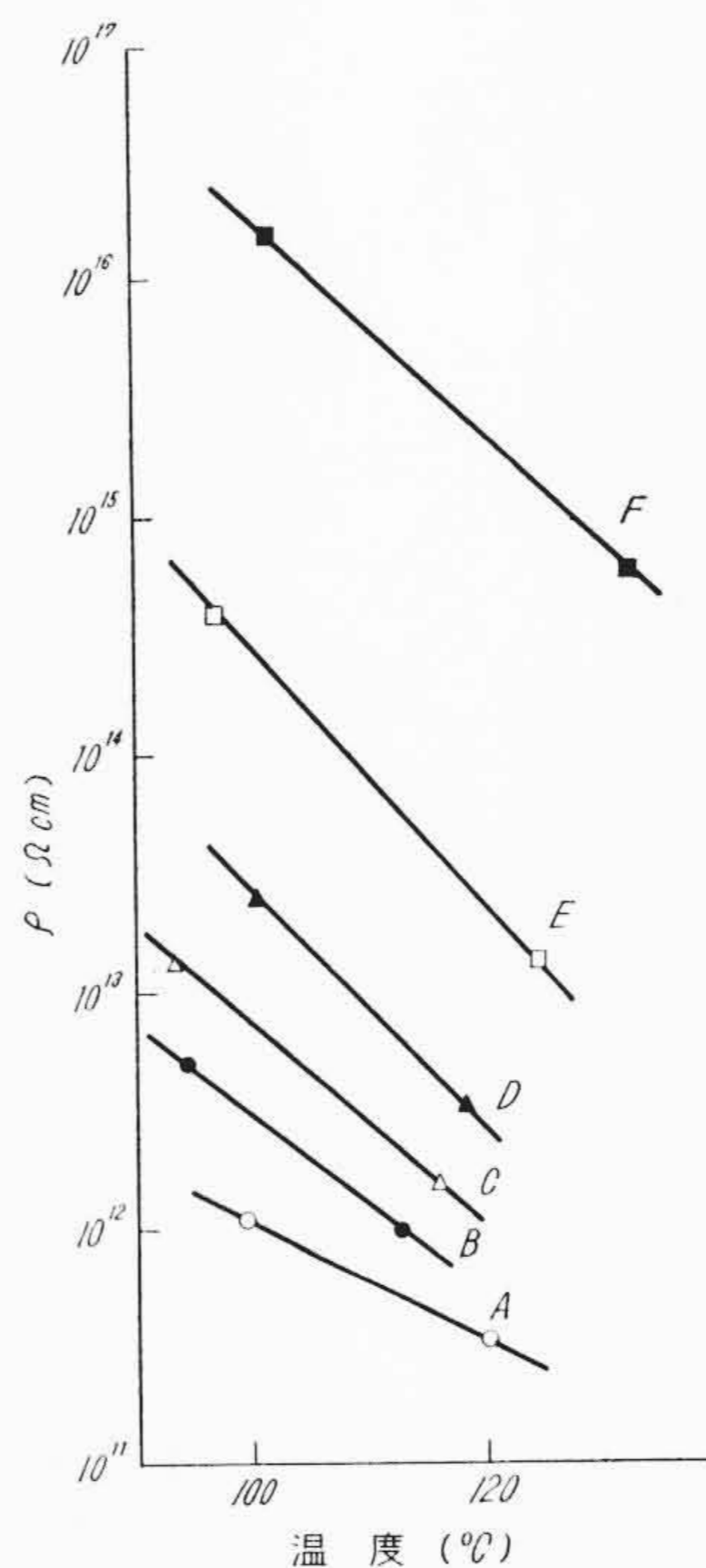
酸に対してグリコールをやや過剰にした場合の効果を図19に示す。誘電正接極大に対する場合と同様に体積抵抗率に対してはほとんど影響を及ぼさない。

4.2 ポリエステル濃度の影響

体積抵抗率に対する樹脂中のポリエステル濃度の影響を図20に示す。ポリエステル濃度の増加とともに体積抵抗率は減少する。

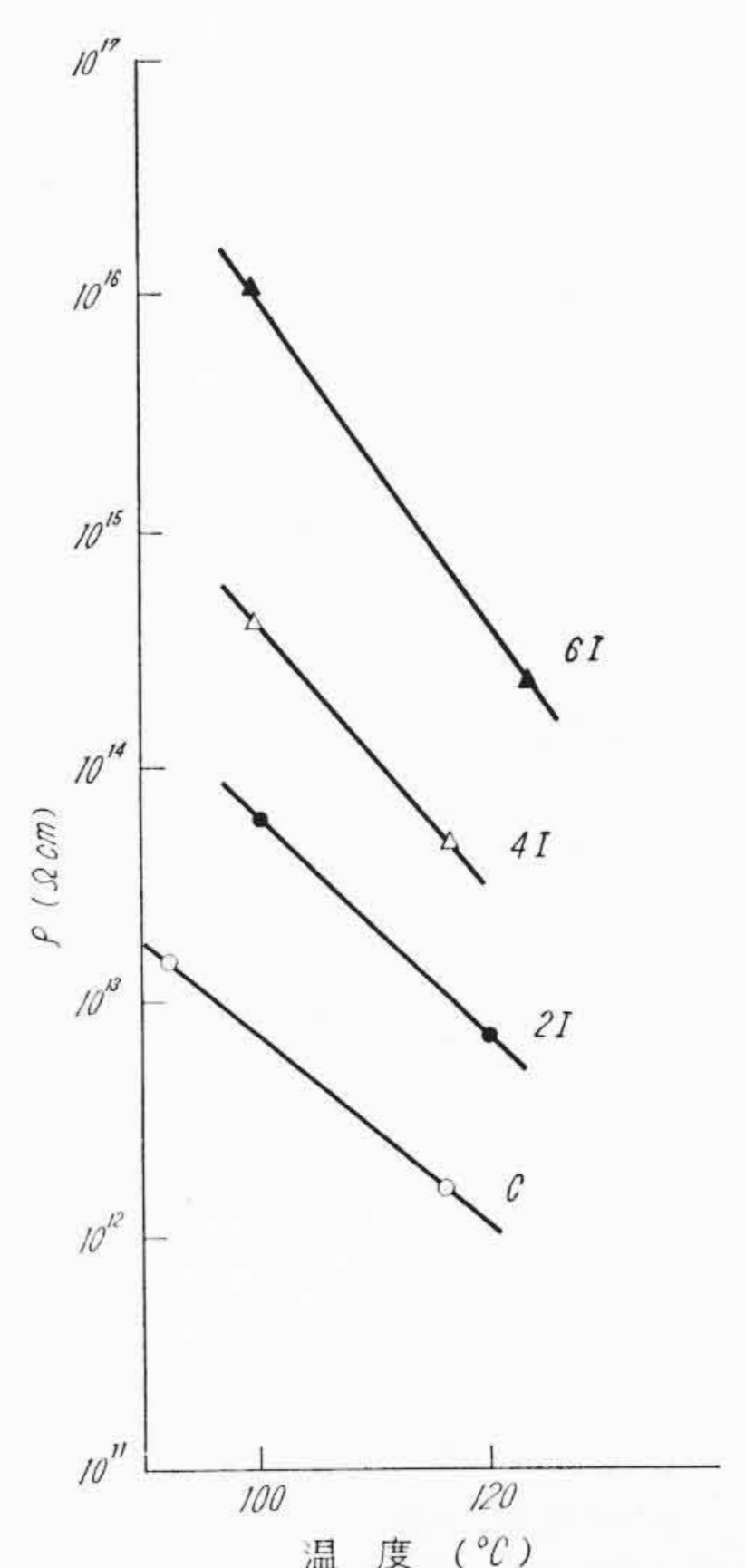
4.3 組成と120°Cにおける体積抵抗率

樹脂の組成と120°Cで測定した体積抵抗率との関係を第21~23



図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも0.4である。

第16図 体積抵抗率に対するポリエステルの酸中の無水マレイン酸モル分率の影響

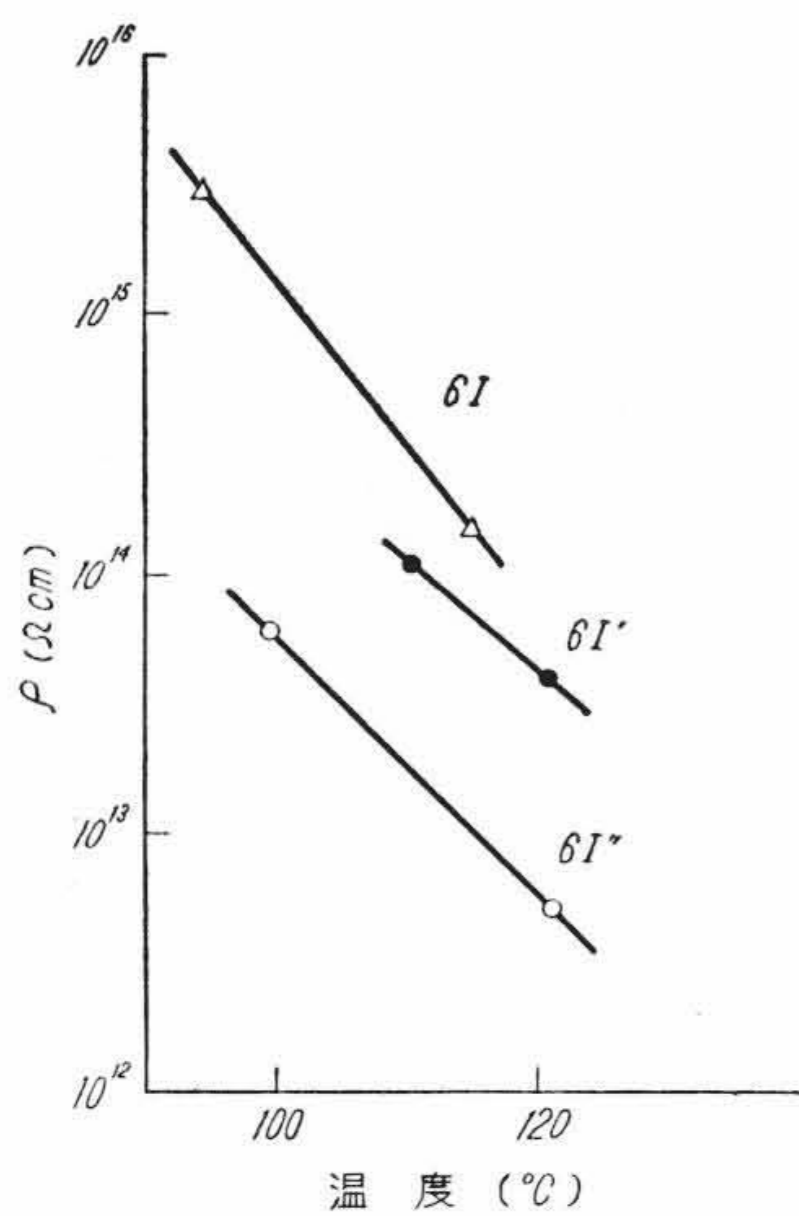


図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも0.4である。

第17図 体積抵抗率に対するポリエステルの酸中のイソフタル酸モル分率の影響

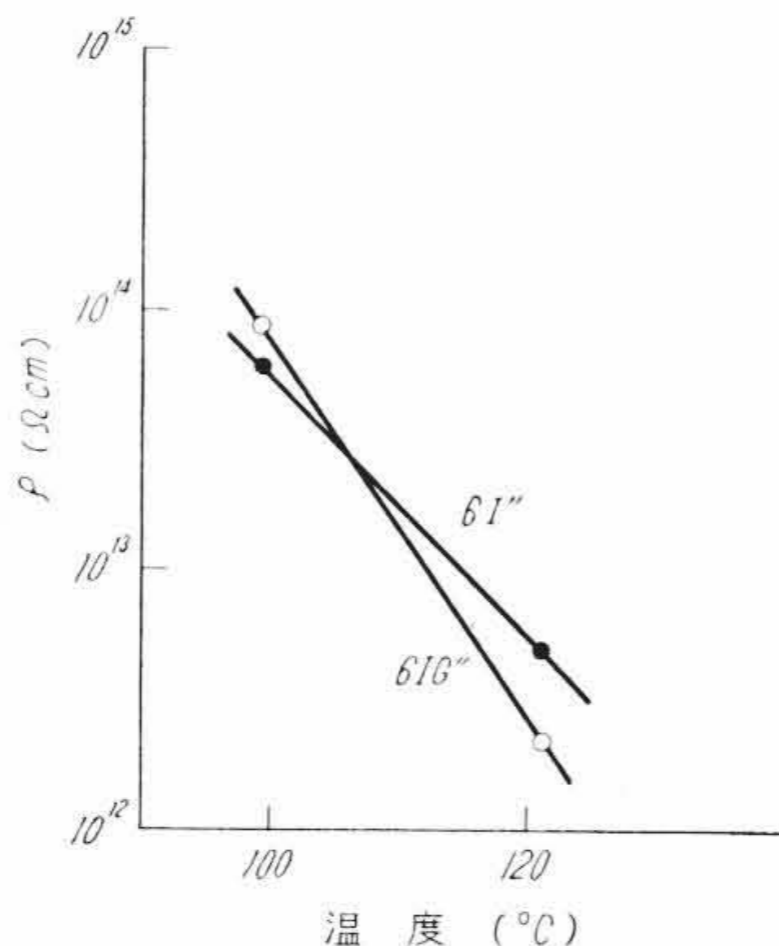
図に示す。第21図は120°Cの体積抵抗率と樹脂中のポリエステル濃度との関係を示したもので、ポリエステル濃度の増加とともに体積抵抗率は急激に減少する。第22図はポリエステル濃度が一定の樹脂について、体積抵抗率とポリエステルの酸中の無水マレイン酸モル分率との関係を示したもので、無水マレイン酸モル分率の増加とともに体積抵抗率は著しく増大する。

第23図はポリエステルのアジピン酸の一部をイソフタル酸で置



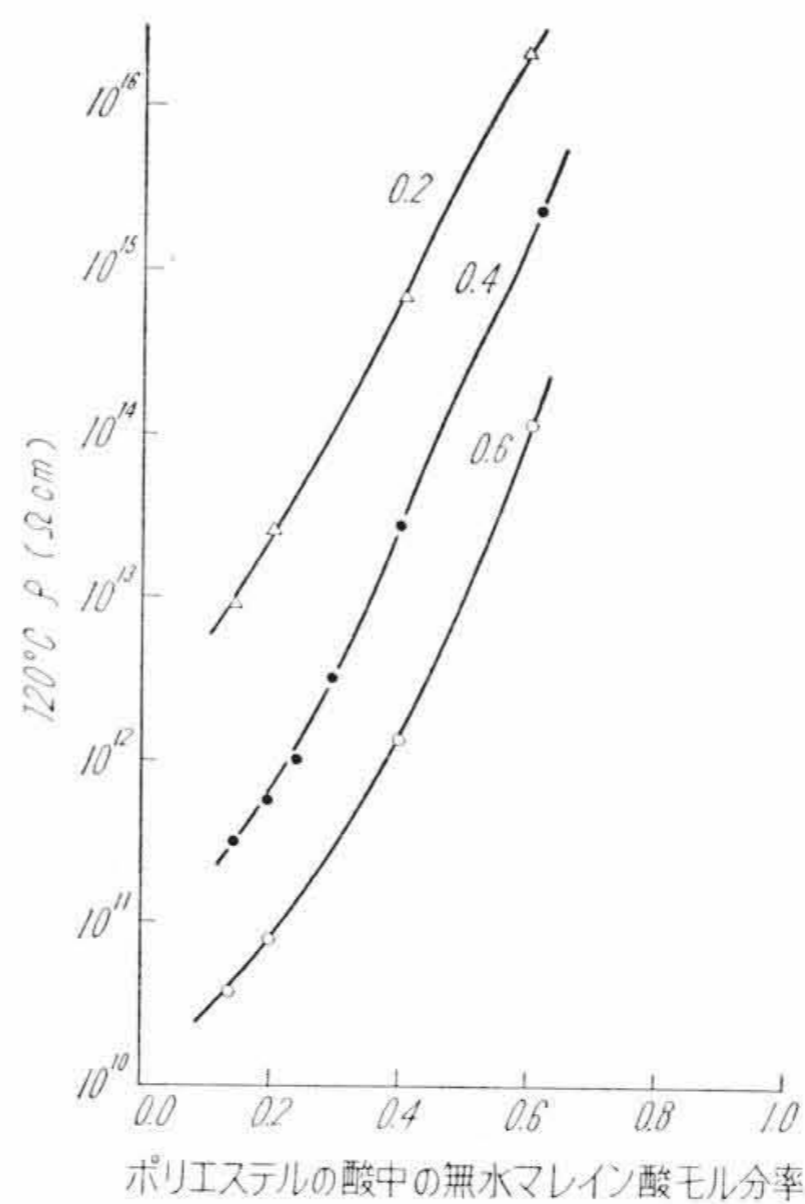
図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも 0.6 である。

第 18 図 体積抵抗率に対するポリエステル重合度の影響



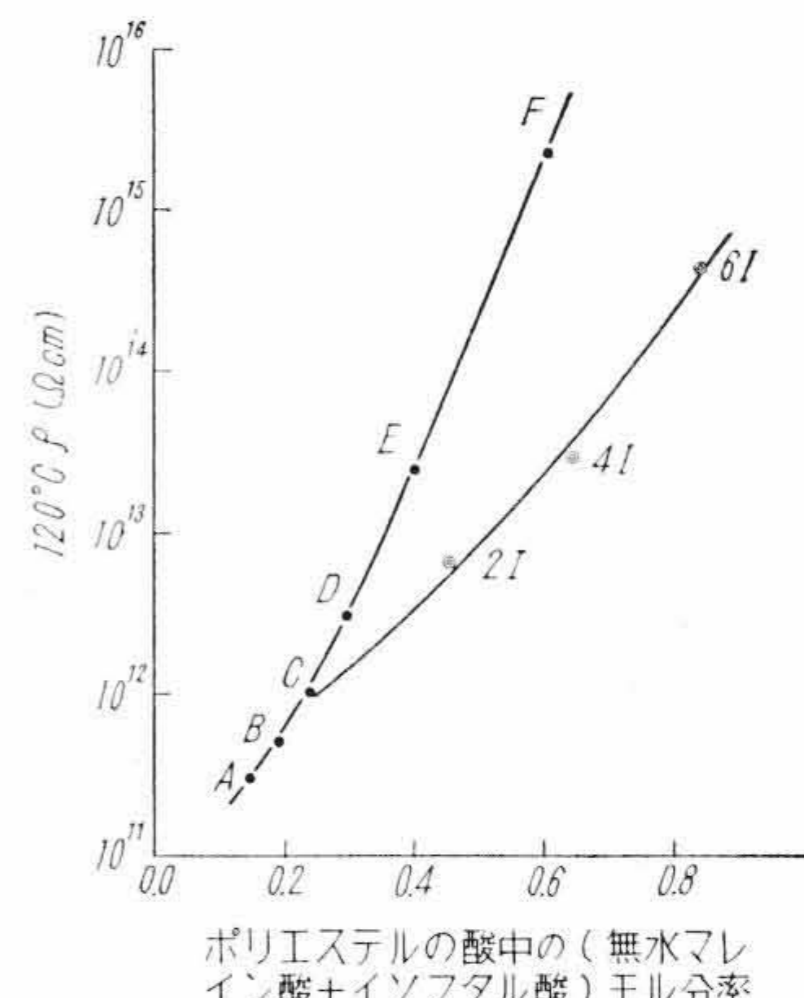
図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも 0.6 である。

第 19 図 体積抵抗率に対するポリエステル末端基の影響



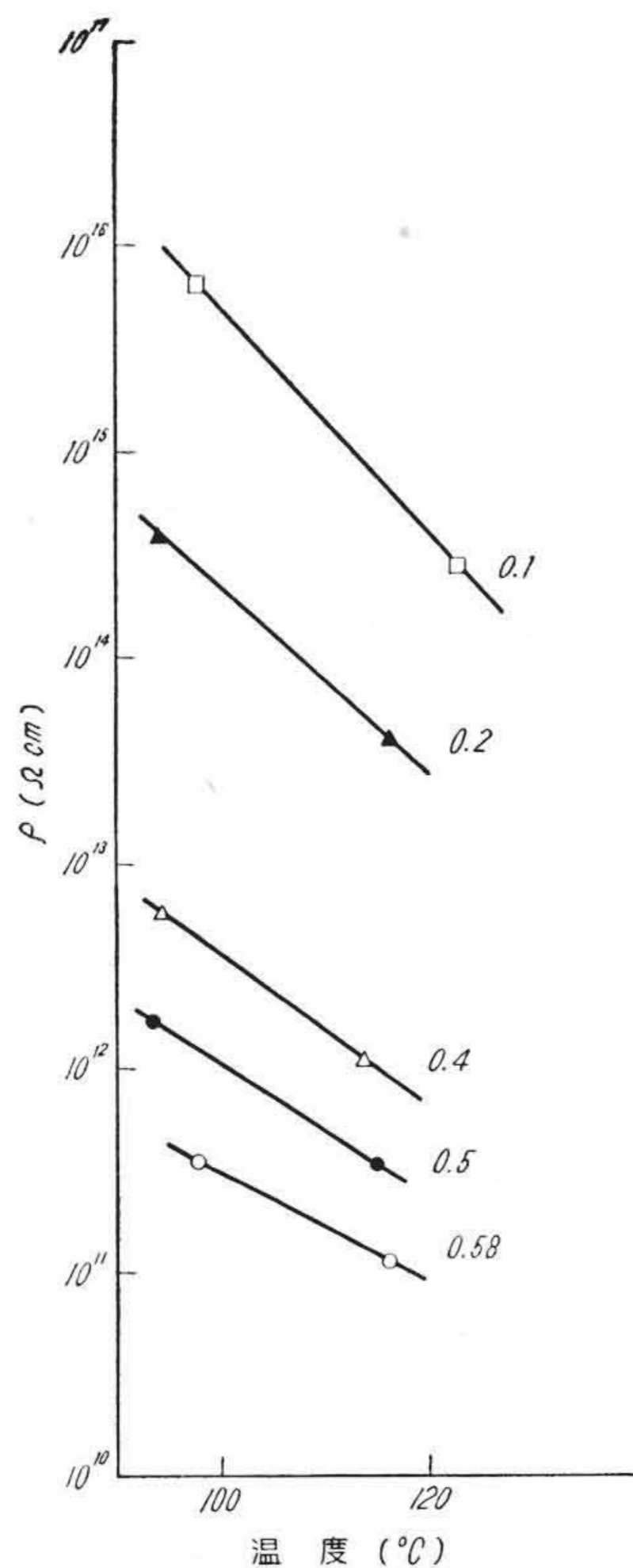
図中の数字は樹脂中のポリエステル重量分率を示す。

第 22 図 120°C 体積抵抗率とポリエステルの酸中の無水マレイン酸モル分率との関係



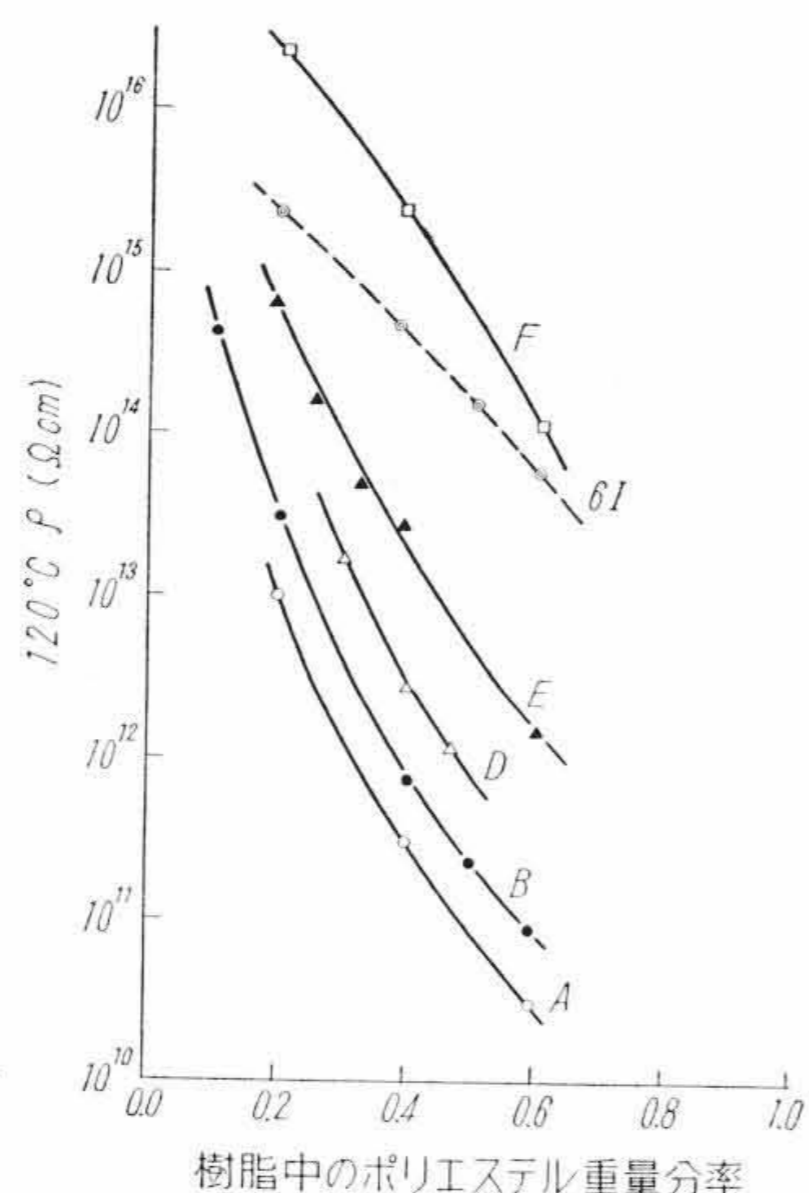
図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。樹脂中のポリエステル重量分率はいずれも 0.4 である。

第 23 図 120°C 体積抵抗率に対する無水マレイン酸の効果とイソフタル酸の効果との比較



図中の数字は樹脂中のポリエステル重量分率を示す。使用ポリエステルは記号 B のものである。

第 20 図 体積抵抗率に対するポリエステル濃度の影響



図中の記号は使用したポリエステルの種類を示す。

第 21 図 120°C 体積抵抗率と樹脂中のポリエステル濃度との関係

き換えてゆく場合の体積抵抗率の変化を示したもので、アジピン酸をさらに無水マレイン酸で置き換えてゆく場合に比べて体積抵抗率の増加の割合は小さい。

5. 分子論的考察

第 3 章では商用周波数で測定した誘電正接の温度特性にあらわれる吸収極大の位置および大きさに注目して、また第 4 章では 120°C 付近における体積抵抗率の値に注目して、それぞれに対する樹脂組成の影響を明かにした。以下、これを分子論的な立場から簡単に考察してみたい。

5.1 商用周波数における誘電正接の極大

一般に有極性の無定形高分子物質では、物質のガラス転移温度よりもやや高い温度で誘電正接に 1 個の吸収極大を生じ、同時に誘電率の減少が認められる。これは高分子の主鎖セグメントの熱運動に基づく誘電緩和現象であって、通常 α 分散と呼ばれている。

不飽和ポリエステル樹脂では、こうした主鎖セグメントの運動によると考えられる吸収極大が 2 個存在することが確かめられている⁽¹⁾。これはポリエステル鎖中にアジペートを主体にした動きやすい構造の部分と橋かけしたマレエートで束縛された動きにくい構造の部分とが存在し、それらが誘電現象に対してそれぞれ別のセグメントとして行動するためと考えられる⁽²⁾。商用周波数で測定した場合、動きやすい構造の部分の運動に基づく低温側の吸収極大は室温よりもはるかに低温域に存在するために測定温度範囲内にはあられず、動きにくい構造の部分の運動に基づく高温側の吸収極大のみが 60~140°C の範囲に観測される。

ポリエステル中のアジピン酸を無水マレイン酸で置き換えてゆく場合は、ポリエステル鎖中の動きやすい構造の部分が減り動きにくい構造の部分が増すために、商用周波数で観測される高温側の吸収極大の高さが段々増してくる。またこの場合、橋かけ密度の増加とともにセグメントが動きにくくなるので、吸収極大を生ずる温度は段々高温側に移る。なお著しく無水マレイン酸を増した場合に吸収極大の高さがかえって減少するのは、橋かけにより緩和時間の分布が増し吸収の幅が広がるためと考えられる⁽²⁾。

アジピン酸をイソフタル酸で置き換えてゆく場合は、アジペートを主体とする動きやすい構造の部分、ベンゼン環をふくむイソフタレート導入により次第に動きにくくなり、ついには橋かけにより束縛された動きにくい構造部分と同様な挙動を示すようになる⁽³⁾。このために商用周波数で観測される吸収極大の高さは著しく増加する。なお、イソフタレート構造は橋かけしたマレエート構造よりは動きやすいので、アジピン酸をイソフタル酸で置き換えた場合の方が無水マレイン酸で置き換えた場合よりも吸収極大が高温側に移る効果が小さい。

重合度の小さいポリエステルを含む樹脂では、重合度の大きいポリエステルを含む樹脂よりも橋かけの機会が減るために⁽⁵⁾ポリエステル鎖が動きやすくなり吸収極大の温度は低くなる。

ポリエステルの酸に対してグリコールを過剰にした場合は、末端

基が変わるだけでポリエステル鎖の構造自体は変わらないので、吸収極大は影響を受けない。

樹脂中のポリエステル濃度を増すときは、エステル基の濃度が増すために吸収極大の高さが増す。ただし、ポリエステル濃度の増加とともにスチレンによる橋かけが不完全になるので、ポリエステル鎖中の動きやすい部分の比率が増す結果、商用周波数で観測される高温側の吸収極大の高さが逆に減少する場合も生ずる⁽¹⁾⁽²⁾。

また樹脂中のポリエステル濃度を増す場合、ポリエステル鎖の構造がポリスチレンの構造よりも動きやすいか否かにしたがって、吸収極大の温度はある場合には低温側に、ある場合には高温側に移る。無水マレイン酸モル分率の低いポリエステルは前者に相当し、無水マレイン酸モル分率の高いポリエステル（たとえば無水マレイン酸モル分率 0.6 のポリエステル）は後者に相当する。

5.2 体積抵抗率

固体高分子物質の電気伝導に関しては、誘電分散に関するほど研究が進んでいないので、導電機構についてはまだわからない点が多い。絶縁物の導電は通常イオンの移動によるものと考えられており、この場合も樹脂の絶縁抵抗は樹脂中に含まれるイオンの濃度およびその移動しやすさの2因子に支配されるものと考えられる。

ポリエステル中の無水マレイン酸を増すときは、ポリエステル鎖が動きにくくなるために樹脂の内部粘性が増す結果、イオンの移動がさまたげられて体積抵抗率が增加する。

アジピン酸をイソフタル酸で置き換えてゆくときも樹脂の内部粘性が増す結果体積抵抗率が增加する。ただし、無水マレイン酸の橋かけによる束縛の方がイソフタル酸の剛性による束縛よりも強いので、前者の方が体積抵抗率に対する影響が大きい。

ポリエステルの重合度を増す場合も、ポリエステルが橋かけされる機会が増すので⁽⁵⁾樹脂の内部粘性が増し体積抵抗率が增加する。ポリエステルの酸に対するグリコールの割合を変えた場合は、樹脂の内部粘性が変わらず、イオン濃度も変わらないので体積抵抗率は変化しない。

樹脂中のポリエステル濃度を増す場合は、ポリエステルに由来するイオン(注1)の濃度が増す効果と樹脂の内部粘性が変化する効果との両方が考えられる。無水マレイン酸モル分率の低いポリエステルの濃度を増すときは樹脂の内部粘性が減るために、イオン濃度の増す効果を助けて、体積抵抗率は急激に低下する。無水マレイン酸モル分率の高いポリエステル（たとえば無水マレイン酸モル分率 0.6 のポリエステル）の濃度を増すときは樹脂の内部粘性が増すために、イオン濃度の増す効果が一部打ち消されて、体積抵抗率の低下はゆるやかになる。

なお、吸収極大より高温にあらわれる誘電正接の立ち上がりは樹脂中のイオンの移動による導電損失と考えられ、上述の体積抵抗とまったく同様な挙動を示す。

6. モレキュラーデザインの法則

以上の実験結果ならびに理論的考察により、不飽和ポリエステル樹脂の組成あるいは化学構造と誘電的性質との関係がかなりはっきりしたので、その結論としてモレキュラーデザインの法則を導くことができる。以下、商用周波数における誘電正接極大の温度、誘電正接極大値および直流における体積抵抗率の三つの性質に注目してモレキュラーデザインの方向を述べてみる。

注1：一般に、スチレンのように極性の小さい物質よりもポリエステルのように極性の大きい物質の方が多量の導電性イオンを含んでいることが多い。

6.1 誘電正接極大温度

商用周波数の誘電正接極大を低温側に移すには、樹脂中のポリエステル鎖を動きやすくする方向に樹脂の組成を変えればよい。すなわち、ポリエステル中の不飽和二塩基酸のモル分率を減らす。鎖長の長い飽和酸、グリコールを使用する。エーテル結合のように分子内部回転の比較的容易な結合をもつ酸、グリコールを使用する。ポリエステルの重合度を減らす。橋かけ剤としても立体障害の少ない分子鎖の動きやすいものを使用する。

誘電正接極大を高温側に移すには、上記と逆にポリエステル鎖を動きにくくする方向に樹脂の組成を変えればよい。すなわち不飽和酸のモル分率を増す。鎖長の短い飽和酸、グリコールを使用する。主鎖にベンゼン環のように分子鎖の運動をさまたげる構造を持つ酸、グリコールを使用する。側鎖に立体障害の大きな基を持つ酸、グリコールを使用する。ポリエステルの重合度を増す。橋かけ剤としても分子鎖の動きにくいものを使用する。

6.2 誘電正接極大値

商用周波数の誘電正接極大値を小さくするには、エステル基濃度を減らせばよい。またポリエステル鎖中の動きやすい構造の部分を増してもよいし、逆に極端に橋かけ密度を増して緩和時間の分布を広くしてもある程度の効果はある。すなわち具体的にはポリエステル濃度を減らす。分子量の大きな酸、グリコールを使用する。不飽和酸のモル分率を減らすかあるいは極度に増す。鎖長の長い飽和酸、グリコールを使用する。

6.3 体積抵抗率

体積抵抗率を増すには、イオン性物質の量を減らし、樹脂の内部粘性を高める方向に組成を動かせばよい。すなわちイオンの供給源と考えられるポリエステルの濃度を減らす。不飽和酸のモル分率を増す。主鎖あるいは側鎖に分子鎖の運動をさまたげるような構造を持つ酸、グリコールを使用する。橋かけ剤としても分子鎖の動きにくいものを使用する。

以上が既知の樹脂を出発点として、要求された電気的性能を持つオーダーメイド材料を製造するためのモレキュラーデザインの方向である。もちろん、実際の絶縁材料の製造に際しては、材料入手の面、合成法の面、価格の面、他の諸性質との関連の面を重視しなければならないので、モレキュラーデザインの問題はさらに複雑になる。

7. 結 言

不飽和ポリエステル樹脂の誘電的性質をとりあげて、用途に応じて最適の材料を産み出すモレキュラーデザインの方向を示した。ここでは誘電的性質のみに注目して論じてきたが、実際の材料をデザインする場合には、機械的性質、化学的性質、物理的性質、耐熱性などに関してもまったく同様な検討を行なったのちに材料の組成が決定されているのである。

本研究に際して終始懇切なご指導をいただいた日立製作所日立研究所中牟田昌治部長、日立製作所本社化学製品事業部高橋治男部長に厚くお礼申しあげるとともに、実験に協力された向井淳二、大江悦男、芝田信男の諸氏に深く感謝する。

参 考 文 献

- (1) 紫藤：日化，82，1449 (1961)
- (2) 紫藤：日化，82，1578 (1961)
- (3) 紫藤：日化，82，1587 (1961)
- (4) 紫藤：日化，83，542 (1962)
- (5) 紫藤：日化，82，1446 (1961)