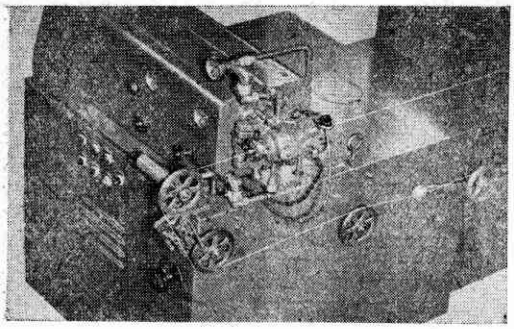


新しい電氣材料としての合成樹脂

——特に鹽化ビニール及び珪素樹脂——

齋　藤　成　文

最近數年間の合成樹脂の進歩は實に目覺しいものがあるが，特に鹽化ビニール樹脂，珪素樹脂，ポリスチレンの出現は電氣工業界に大きな話題をなげかけている．殊に電氣機械は電氣材料，特に絶縁材料の進歩によつてのみ改良の餘地があるといわれているだけにここに大きな新しい望みが生れたわけである．

1. はしがき

合成樹脂の電氣材料，特に絶縁材料としての應用はベークライトの出現以來きわめて廣い範圍にわたり，合成樹脂の發達とともに電氣工業技術が進歩し，同時に電氣工業の要求が合成樹脂の進歩を促したことは別項合成樹脂の發達史に述べられている通りである．

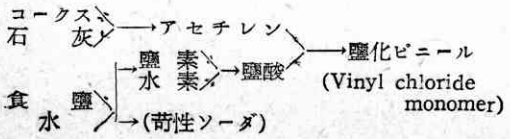
とくに數年來米國において發達した鹽化ビニール樹脂，珪素樹脂さらに高周波絶縁材料としてのポリエチレンはわれわれ電氣技術者の多年夢に畫いていた絶縁材料としての特性を滿足させるものとしてその發展に大きな注目がはらわれている．極度に設計の進歩している電氣機械はその進歩が導電，磁氣材料および絶縁材料の改良によつてのみ期待されるだけに上述前二者の出現には數年來停頓してた電氣機械の小型化に對して大きな希望が持たれるわけである．

2. 鹽化ビニール電線 (PVC 電線)[1),2),3)]

鹽化ビニール樹脂(Poly Vinyl Chloride, 略して PVC)は最近急激に發展した合成樹脂の一つで，米國において全合成樹脂生產高の約 25% の 10 萬噸/年が生產され，その 30%が電線被覆用に用いられている現況である．

米國では今次大戰の頭初パールハーバーの損傷艦の調査によつてゴム電線が火災傳播の主因であることが明らかになつて以來，海軍が率先して不燃電線であるこの PVC 電線を採用し，1947 年にすでに全船舶の 80%が PVC 化されたといわれている．

鹽化ビニール樹脂は



として得られた鹽化ビニール（ガス狀）を冷却，液化捕集して乳化劑と重合觸媒を溶解した水に分散，加壓加熱すると白色粉末重合體として得られるものである．

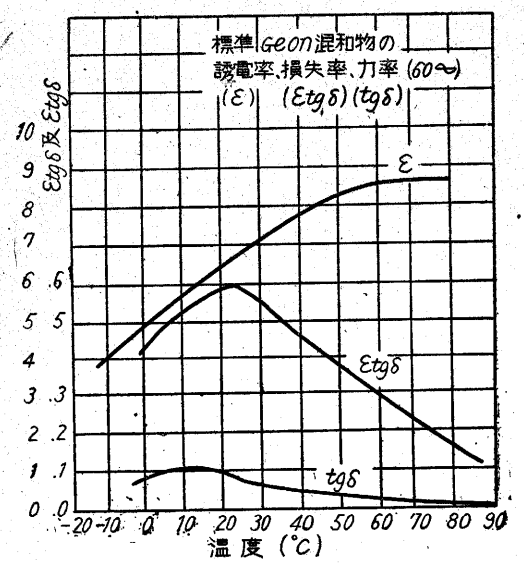
$$H_2C{=}CH{\cdot}Cl \xrightarrow{\text{重合}} -\left[-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\right]_n \quad (n:\text{重合度})$$

重合度は通常 1,500～2,000 程度であるが，これに可塑性をますためにトリクレジルフォスフェート (TCP)，ジオクチルフタレート (DOP) 等の可塑劑並びに安定劑（鉛鹽），滑劑，顏料等を混合すると軟質ゴム狀になる．PVC 電線を作るには以上の混合物を 170～180°C に加熱して押出被覆機 (Extruder, 口繪寫眞參照) により導線に被覆して得られる．

鹽化ビニール樹脂の性能は PVC の重合度，可塑劑の種類，その數量によりいろいろ變化するが米國製品，(Goodrich 製品，標準 Geon 混合物) の一例は第 1 表に示す通りで，その誘電率 ε，力率 $\tan\delta$ および損失率 $\varepsilon\cdot\tan\delta$ の溫度特性を第 1 圖にかかげてある．

第 1 表

比重	1.2～1.5
抗張力	1,500～3,000 PSL
伸長率	150～400%
使用可能溫度（最高）	80°C
同　上（最低）	−60°C
燃燒性	不燃性
耐電壓	400～2,000V/mil
固有抵抗	5,000～10,000MΩ/1,000ft
耐藥品性	酸，アルカリ及一般溶劑に浸されず
耐油性	優秀
耐日光，耐オゾン，耐水性	優秀



第 1 圖

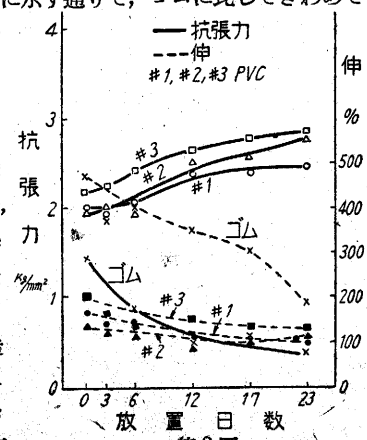
次に PVC 電線の主な特長を述べると.

(1) **耐燃性** PVC 樹脂自體約 50%が鹽素であるためきわめて難燃性で，もちろん有機であるので焔中では多少燃えるが火中から取出せばただちに消火すると云う特長を有している.

(2) **耐油耐化學藥品性** 燃料油，變壓器油，潤滑油その他の油脂，溶劑に侵されぬと同時に酸，アルカリ，鹽類溶液並びに鹽素，亞硫酸ガス等にきわめて安定である．この特性からして化學工場，機械工場，鑛山等の配線，移動用キャブタイヤーコードに好適である.

(3) **耐水及び耐濕性** 試驗結果によると浸水3ヶ年後もその特性を維持していたといわれ，もちろん空中の濕度の影響を受けない.

(4) **耐老化及び耐オゾン性** ゴムはその分子中に二重結合を持つため酸素に侵されて老化またはオゾカットを生じるが，PVC はきわめて安定である．例えば 100°C の空氣恒溫槽中に放置した場合の抗張力，伸びの變化の測定結果は第2圖に示す通りで，ゴムに比してきわめて優秀である．耐老化性の良好なためにゴム電線のように編組や塗料エナメルのような保護被覆が全く不要で，したがつて space factor が良好になるとともに資材の節約，電線の製造工程が短縮（特に多對ケーブルにおいていちじるしい）



第2圖

を行うことができる.

その他耐電壓がゴム線の 1.5～2 倍で 1 kV/mil 以上であること，耐寒性，耐熱性(−35° から 70°C) 迄の優劣なことおよび着色性の良好なこと等が擧げられる.

たゞ PVC 電線はその絶緣抵抗がゴムの $10^{15}\Omega$-cm に比してその混和物のためにやゝ低く 10^{12}～$10^{14}\Omega$-cm であることが缺點で，この點將來の研究が要望されている.

以上述べた性能からして PVC 電線はもつぱら低電壓配線（600 V 以下）として用いられその用途は次に述べるようにきわめて廣い範圍にわたつている.

1) 通信機器配線用電線
2) 鐵道信號用各種電線
3) 隧道內用電線
4) 自動車および內燃機配線用電線
5) 電話用屋內，屋外線，局內ケーブル
6) 化學工場配線用電線
7) 船舶用ケーブル
8) 器具用コード

等でわが國においても 2，3 の製造會社によつて相當製品が出されている.

なお PVC 樹脂はその性能から明らかなようにチューブ狀にしてラヂオ配線等に多く用いられているエンパイヤーチューブの代用としてもまた優れており，その誘電率は 10^{4}～ で 3.9，力率は 0.19 程度である.

以上述べた鹽化ビニール樹脂の外に同じビニール系樹脂の一つであるポリビニールホルマール (PVF) 型樹脂をエナメル線用塗料の代りに用いた PVF 電線がある．この PVF はポリビニールアルコールとアルデヒドとの縮合によつて得られるものでフルフラールを溶劑として電源の絶緣塗料となる．PVF 電線の從來の油性エナメル線に優れている點はだいたい PVC 電線同樣耐化學藥品性，耐磨耗性，耐油性の良好なことで，とくに耐磨耗性の大きいために保護被覆，例えば二重綿卷の必要のないこと等が擧げられ將來の發展が期待される.

3. 珪素樹脂[4),5),6)]

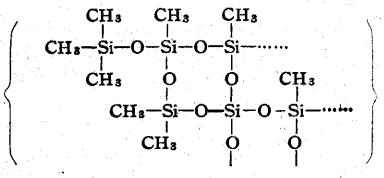
從來知られている合成樹脂はガラスのように透明なものもあれば，强靱なもの柔軟で彈力性のあるもの等いろいろの特長があるが，いずれも有機化合物であるため熱に分解しやすく，また傷つきやすい缺點をもつていた．一方ガラスは熱に比較的强いがこわれやすいという缺點がある．この兩者の特長を兼ね備えたものがこゝに述べる珪素樹脂である.

珪素樹脂は通常シリコン (Silicone) と總稱されているもので，有機化合樹脂が炭素 C を中心として結合しているのに對して，無機物である珪素 Si を中心としてこれに有機物を結合させて得られたものである．したがつて結合する有機基の種類によりいろいろ異つたものが

得られるが，現在のところメチル基をつけたものが廣く利用されており，その性狀も樹脂狀にかぎらず液狀，塗料，コンパウンド狀或はゴム狀等いろいろのものが得られている．

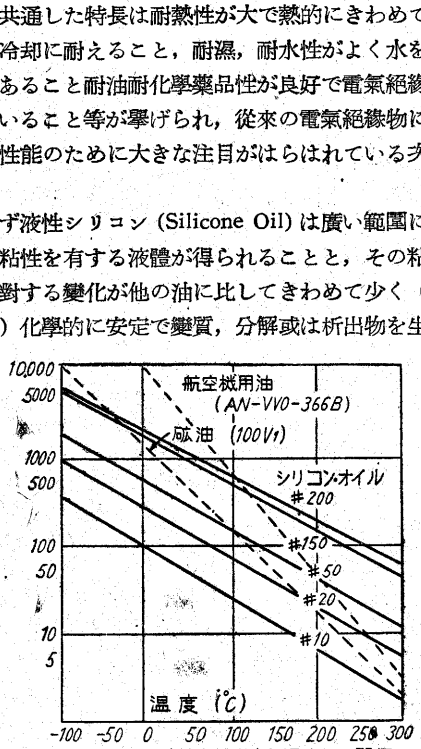
この珪素樹脂は Grignard 反應を利用して四鹽化珪素からメチルシリコンを作り，さらにこれを縮合して作る事もできるが，米國では最近は特殊な觸媒と操作によつて Si と CH_3Cl よりする直接合成法が行われている．

珪素樹脂の分子構造は次のようなシロキサン結合からなる網狀構造と考えられ，Si と CH_3 の割合その他によつて上述のようにいろいろの形狀のものが得られるが，



その共通した特長は耐熱性が大で熱的にきわめて安定で加熱冷却に耐えること，耐濕，耐水性がよく水を彈く性質があること耐油耐化學藥品性が良好で電氣絶緣性が優れていること等が擧げられ，從來の電氣絶緣物にない優秀な性能のために大きな注目がはらはれている次第である．

まず液性シリコン (Silicone Oil) は廣い範圍にいろいろの粘性を有する液體が得られることと，その粘性の溫度に對する變化が他の油に比してきわめて少く（第3圖參照）化學的に安定で變質，分解或は析出物を生ずる事なく，その潤滑性も優秀であるため各種潤滑油として用いられるばかりでなく，難燃性であるとともに電氣的特性が低周波ばかりでなく，高周波においても良好であるため油入變壓器，蓄電器または通信機器用絶緣油として優れている．



シリコン・オイルの粘度と溫度との關係

第 3 圖

シリコン塗料としては，珪素樹脂單量體の縮合完了前に溶劑で溶かしたものが用いられ，その接着性の强いこと，皮膜の機械的に强靱で可撓性の大であること，およびその耐油，耐熱性のためにコイルの絶緣處理，雲母，石綿およびガラス纖維の接着にもつとも適している．

シリコン積層板としては，ガラス纖維布を主基材とした熱硬化性のものが知られ，高溫にて使用される電氣機器の絶緣或は構造材料として用いられる．

さて以上珪素樹脂のいろいろの種類について述べたがその電氣絶緣物としての優秀な性能からして，電氣機器の絶緣に利用することが望まれるわけで，回轉機器，マグネット線輪或は通信機器への應用が行われている．シリコン絶緣の特長としてはその耐熱性のために許容溫度が從來の B 種絶緣より 50〜70°C 高く採ることができ，したがつて機器の小型化が望めるわけである．ただしこの場合他の絶緣材料はすべて雲母，ガラス纖維等の無機材料を用いる必要のあること，軸受，潤滑油並びにすべての機械的强度も充分耐熱性のものとすることが要求され，將來の研究を俟つところが多い．わが國においても從來の大體半分の重量で同一出力を得る小型誘導電動機が試作されている．

5. その他の合成樹脂

以上述べた合成樹脂の外に，高周波絶緣材料としてほとんど理想に近いポリエチレン，ポリスチレン樹脂がある．特にポリエチレンはその成型物に可撓性があり，高周波ケーブルの充塡材として廣く用いられている．これらの高周波絶緣材料は波長數糎の超高周波迄その力率 tanδ が $2〜4\times10^{-4}$ で溶融水晶に比敵するもので，全く超高周波には不可缺の絶緣物である．

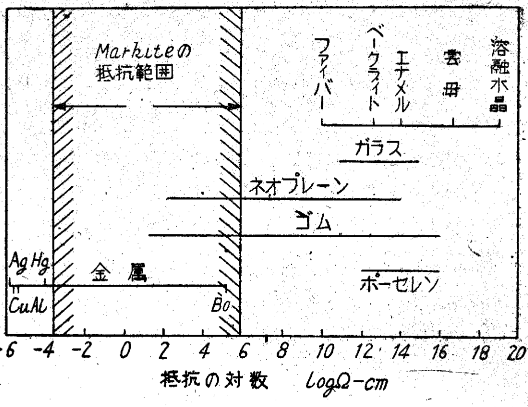
高周波絶緣用樹脂の新しい應用に，電子管回路全體を充塡してしまう方法がある．[7] 最近の傾向として電子管はミネーチュアー型になると同時に，回路素子もきわめて小型になつてきたが，これらの回路全體を合成樹脂の內に埋め込んでしまえば氣密になるばかりでなく，頑丈になるとともに耐衝擊性をまし，また回路の配線も裸線そのまゝを用いることができ，きわめて小型にして安定な裝置を作ることができる．これに用いられる合成樹脂は高周波電氣特性が良好であるばかりでなく，その成型が低溫低壓で行うことができるものでなくてはならず，現在ポリエステルとポリスチレンの混合物が用いられている．この兩者の配合量，充塡物（雲母粉，ガラス纖維木綿布等）および可塑劑を適當に混合することにより，それぞれの用途に適した埋込樹脂を作ることができる．例えば特に電氣的特性のよいことを必要とする箇所にはポリスチレン樹脂がもつとも優秀であるが，その反面この樹脂は熱可塑性で 80°C で軟化するので，高溫度の箇所には用いられない．

一方高溫度になる點（例えば眞空管ガラス壁附近）には鑛物性充塡劑を入れたポリエステルがもつとも適當で現在のところ半時間なら 300°C 迄，長時間にわたる場合は 160°C に耐えることができる．また熱傳導度の大きい

ことが必要な場合は高熱傳導の充塡劑，例えば金屬性充塡劑を用いるとか，冷却用フィンを埋めこむことによつて相當の効果が擧げられる．その他熱膨脹係數，透明度も上述の配合を適當にすることによりいろいろの性能のものが得られる．

この應用としては裝置が小型で頑丈なことが要求される場合，例えば航空機用無線機器，誘導彈丸用電子管裝置等に用いられる外，小型でかつ高電壓の印加される箇所，例えばブラウン管セットの高壓電源ブリーダ等に用いるとでき，コロナ放電の生ずる心配がなくきわめて小型にすることができる．なお裝置の大きい場合は幾つかのユニットにわけて樹脂埋込みを行い，プラッグ・インによつて裝置を構成する方法がとられている．

最後に電氣材料として新しい話題を投げかけている導電性合成樹脂 Markite について述べる．[8] 最近の米誌 Life にガラス板のような透明な合成樹脂板2枚の間に挿まれたランプが金屬性導線なしにこうこうと輝やいている寫眞がのつているが，これがこゝにあげた Markite である．從來合成樹脂といえばきわめて絶緣性の高い電氣絶緣物と考えられていたが，この Markite は第4圖に示すように大略水銀程度の導電率から，蒸溜水に相當するものまで任意の導電性を有する合成樹脂が得られるとのことである．その組成等は明らかでないが，導電性とともに熱傳導度が大きいという以外には物理的，化學的特性は全く通常の合成樹脂と同樣で，熱可塑性，熱硬化性何れのものも得られ，またその熱膨脹係數を從來の絶緣性合成樹脂と全く同一にすることもできる．したがつてこの兩者を合成モールドして完全に氣密にすることができるわけで，將來の應用が期待される．



第 4 圖

この樹脂は金屬板狀に加工され，しかも比重が小さいので機器の輕量化，とくに高速度廻轉部等に利用の途があり，またその抵抗がオームの法則に從うこと，100MC 附近まで抵抗値が變化しないため，高周波用低抵抗，減衰器，電極さらには3次元立體回路構成素子としての特殊用途があると思われる．

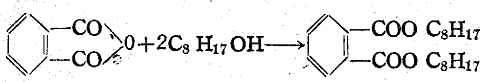
文 献

1) Modern plast. 26, 55, 1949.
2) 電氣日本, 41 , 1949.
3) 古河電氣カタログ, 1950.
4) D.F. Wilcock ; G.E. Rev., 49. 14 及び 28, 1946.
5) 大縣謙聰, 電學誌 67, 709. 1647.
6) G. L. Moses ; E.E. 66, 249, 1947.
7) W.R. Cuming ; Electronics 23. 6, 1950.
8) M.A. Coler etc.; I.R.E. 38, 2, 1950.

速報 48 ビニール樹脂の可塑劑の合成研究

石井義郎・山下雄也・本柳忠義

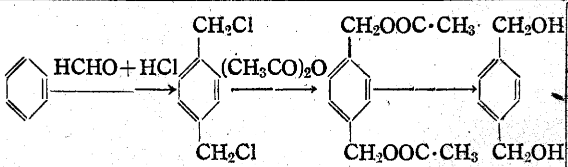
鹽化ビニル樹脂は普通 50～100％の可塑劑を加えて加工して，はじめて優れた彈性と強度を有する製品となる．從來可塑劑として賞用されているものはジオクチルフタレート (DOP) で次式のように，酸とアルコールから作つたエステルである．



無水フタール酸　オクチルアルコール　ジオクチルフタレート

DOP のアルコール成分は資源的に得難いので，われわれはこの DOP とは逆の形のエステル，すなわち酸成分に天然油脂から得られる脂肪酸を用い，アルコール成分として次に述べるようにベンゼン，キシレン等の芳香族炭化水素から誘導したグリコールを用いエステルを合成し，その可塑劑としての適性を研究しようとした．

まずベンゼン，キシレンにホルマリンと鹽酸を作用させてジクロルメチル體を作り，[1] これからグリコールを合成した．



ベンゼン　ジオキシメチルベンゼン

實驗の一例をあげると，キシレン $C_6H_4(CH_3)_2$ 1部にホルマリン，鹽酸各5部を加え 70°C で7時間鹽酸ガスを吹込みつつ反應させ，さらにホルマリン2部を追加して 12 時間反應させる．生成物を減壓分溜して (150～170°C)/14mm で目的のジクロルメチル體を得る．收量 75％，融點 92～93°C(メタノール)．これから加水分解によつて直接グリコールを得ることは困難なのでアセテートに變え，次で酒精カリで加水分解して融點 143～148°C のグリコールを得た．このグリコールと脂肪酸 (C_4～C_{12}) とをパラトルエンスルフォン酸を觸媒としてベンゼンを加えてエステル化すると各種のエステルを得る．例えばジオキシメチルキシレンのジカプリン酸エステルは (200～250°C)/3.5mm の沸點を有する．これらの各種エステルの可塑劑としての性能に關しては目下檢討中である．

1) H. Stephen, W.S. Short and G. Gladding, J. Chem. Soc., 117, 510 (1920)
2) J. von Braun and J. Nelles : Ber., 67, 1094 (1934)