

報告番号 \* 甲第044号

# 主論文の要旨

題名 「高分子材料の電気伝導と分子運動に関する研究」

氏名 依田正之

# 主論文の要旨

(1)

報告番号	※甲第	号	氏名	依田正之
------	-----	---	----	------

近年の高分子合成化学および高分子成形技術の急速な進歩に伴い、高分子材料の用途は幅広い分野にわたっている。特に、電気絶縁材料の分野においては、その物質構成から期待される優れた電気絶縁性や物理化学的諸性質により高く評価され、各種機器絶縁への進出はめざましいものがある。さらに、高分子の分子構造や固体構成に対応した特異な特性、たとえば焦電性あるいは圧電性などを示すものも出現し、能動素子としての用途も注目されてきている。

一般に、高分子固体には各種の高次固体構造が存在しており、このことは高分子材料の電気物性の究明に複雑な因子を与えている。高分子材料の電気的特性の基本としての電気伝導機構を解明するためには、キャリアの種類、密度およびその移動度などの基礎的諸量を把握することが重要な課題である。しかしながら、高分子材料の優れた電気絶縁性に伴う極めて低い導電率は、上記の基礎的諸量の測定に大きな障害を与えている。

最近、このような高分子材料の電気伝導機構解析の困難さを解決するために、外部から光や高エネルギー放射線などを照射してキャリアを生成し、これらの誘起電気伝導を調べることが行われている。しかし、高分子材料を本来の電気絶縁材料として応用する場合、究極的には外部から特に刺激を与えない自然の状態における電気伝導の様相を明らかにすることが要求される。

# 主論文の要旨

(2)

報告番号	※甲第	号	氏名	依田正之
------	-----	---	----	------

従来、高分子材料の電気物性の1つである誘電特性は高分子特有の分子運動との関係において比較的よく理解されてきたが、導電特性に及ぼす分子運動の影響に関しては充分明らかにされておらず、この影響を究明することは高分子材料の自然状態における電気伝導機構を解明する上において極めて有益な指針を与えるものである。

本研究では、各種高分子材料の自然状態における電気伝導機構を分子運動との関連において検討するために、高分子材料中を流れる電流の温度依存性を電圧印加の状態、温度を時間に対して連続的に一定速度で変化させる方法（プログラム温度変化法）を用いた。この方法は、比較的狭い温度範囲で生ずる高分子の固体構造の変化に対応した電流の変化を測定するのに適している。

本研究は以上のことを背景にして、各種高分子材料の自然状態における電気伝導機構を解析し、キャリアの種類とその移動過程について検討したものである。さらに高分子材料中のキャリアトラップの場所に関する情報を得るために、 $\gamma$ 線照射高分子の照射後の電気伝導過程についても調べたものである。

第1章は序論であり、本研究の目的および概要を述べるとともに、高分子材料の電気伝導現象の問題点を列記し、本研究で注目した高分子材料の転移現象について記述したものである。

第2章では、プレス法によって厚さ約0.5~0.6 mmのシ

# 主論文の要旨

(3)

報告番号	※甲第	号	氏名	依田正之
------	-----	---	----	------

ート状に成形したポリエチレンの自然状態における低電界（約  $1.5 \text{ kV/cm}$ ）の電気伝導現象を検討した。ポリエチレンは結晶部分を有する無極性高分子で、その導電率は高分子材料中でも比較的低く、優秀な電気絶縁材料として広く用いられている。

ポリエチレンの結晶融点より僅かに高い温度から、プログラム温度変化法を用いて電圧印加の状態を保ったまま一定速度で連続的に降温して電流を測定した。このようにして得られた導電率の温度特性は、ポリエチレンの結晶化温度領域において特徴ある傾向を示し、これらがポリエチレンの銘柄に強く依存していることが判明した。すなわち、温度降下とともに結晶化温度領域において、導電率が階段状に減少する場合（ステップ現象）と導電率がスパイク状に変化する場合（スパイク現象）の2種類の特性が出現する。これらの原因を究明するため、各種銘柄のポリエチレンを対象として、結晶化度および降温速度との関係を明らかにした。その結果、前者は結晶化に伴うキャリア密度の減少に起因していること、およびポリエチレンの低電界電気伝導がイオン性伝導を主体としていることを指摘した。後者は結晶化に伴う試料の静電容量の温度変化に基づく変位電流成分に起因したものであることが判明した。さらに、ポリエチレンの密度が同程度の場合でも、導電率の絶対値が銘柄によって大きく異なることを指摘し、これらと酸化防止剤などの添

# 主論文の要旨

(4)

報告番号	※甲第	号	氏名	依田正之
------	-----	---	----	------

加剤や触媒残渣等の質的あるいは量的相違について考慮した。

第3章では、前章で用いたポリエチレンの比較的高電界（数  $10 \text{ kV/cm}$ ）における電気伝導現象を検討した。その結果、ポリエチレンの結晶化過程には余り影響を受けない導電率の温度特性が得られ、ポリエチレン分子鎖中の分岐あるいは末端基などが関与した電子性伝導が示唆された。このように、電気伝導を支配する主たるキャリアが印加電界の大きさによって異なることを示す直接の実験事実を得ることができた。

第4章では、ポリエチレンと同様に結晶性高分子であるが、その分子構造内に大きな永久双極子を持つポリフッ化ビニリデンの低電界（約  $0.9 \text{ kV/cm}$ ）における電気伝導と分子運動との関係を検討した。ポリフッ化ビニリデンは高分子材料中でも比較的誘電率の高いものであり、さらにエレクトレットなどの能動素子への応用面で注目されている高分子材料の1つである。

ポリフッ化ビニリデンの導電率の温度特性を前述の方法を用いて、電圧印加の状態を高温から連続的に変化させて測定した結果、この特性は電圧印加開始温度や結晶融点以上の温度における熱処理、さらに降温速度によって大きく異なることが判明した。電圧印加開始温度を結晶融点（ $185^\circ\text{C}$ ）以上の温度に設定した場合、温度降下とともに、ポリエチレンの場合と同様に、結晶化温度領域（ $150^\circ\text{C}$  付近）

# 主論文の要旨

(5)

報告番号	※甲第	号	氏名	依田正之
------	-----	---	----	------

で結晶内部あるいは結晶界面にキャリアが捕獲されることによる導電率のステップ状の減少が観測された。さらに温度を降下すると、 $110^{\circ}\text{C}$ 付近で導電率の温度特性の傾きが変化し、その特性に屈曲点が生ずる。この屈曲点が見られる温度が誘電特性の測定によって得られた低周波における結晶分散を示す温度付近であることから、この温度以下では結晶界面での分子運動が凍結し、それに伴いキャリアがエネルギー的に深い状態に捕獲されるようになり、導電率の温度特性に屈曲点が生ずるものと推測された。さらに温度が低下し $80^{\circ}\text{C}$ 以下の温度になると、スパイク現象が観測される。この現象の降温速度および降温方法（段階的変化法）による変化を調べ、その機構を検討した。その結果、この温度領域における電流成分は試料の幾何学的形状変化に基づく変位電流成分よりも、主に永久双極子の配向分極が温度降下とともに増大することに起因した比誘電率の増加に基づくことが判明した。

イオン性伝導が主体である高分子材料では試料を異種金属ではさんだ場合、酸化還元反応により開放電圧が発生することが報告されている。ポリフッ化ビニリデンの開放電圧の温度上昇時の変化を測定した結果、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で異種金属(Au, Al)を電極として用いた場合に約1V前後の開放電圧が観測され、ポリフッ化ビニリデンの高温における電気伝導はイオン性伝導が主体であることが支持された。さらに、電極金属の組合せによらず

# 主論文の要旨

(6)

報告番号	※甲第	号	氏名	依田正之
------	-----	---	----	------

(同種, 異種金属とも), 約  $70\sim 80^{\circ}\text{C}$  に開放電圧のピークも観測されたが, それらの原因については現在充分には解明されていない。

第2章および第4章で記述したように, ポリエチレンやポリフッ化ビニリデンのような結晶性高分子材料の低電界電気伝導においては, これらの結晶化過程に伴いキャリア密度の減少に起因した導電率のステップ状の変化が観測された。

第5章では, エチレン-酢酸ビニル共重合体試料およびそれとポリエチレンとのブレンド試料の低電界(約  $3\text{ kV/cm}$ )における電気伝導過程を $\gamma$ 線照射後の試料について検討した。 $\gamma$ 線照射後長時間にわたってポリエチレン内に残留するキャリアの多くは結晶あるいは結晶界面に存在すると考えられており, 試料の結晶化度を低下させるとこの残留キャリア密度は減少し, 照射後の導電率の増加は少なくなることが予想される。本研究においては,  $\gamma$ 線照射後の残留キャリア密度の減少が試料の見かけの結晶化度の低下だけによるものかを検討するために, エチレンに酢酸ビニルを共重合した試料およびその共重合体とポリエチレンとをブレンドした試料の2種類の試料について $\gamma$ 線照射後の導電率の温度特性を調べた。その結果, 共重合体試料の照射による導電率の増加は極めて少なく, 逆にその導電率が照射前のそれに比して低下する場合もあることが判明した。一方ブレンド試料の照

# 主論文の要旨

(7)

報告番号	※甲第	号	氏名	依田正之
------	-----	---	----	------

射による導電率の増加は，同程度の結晶化度の共重合体試料のものよりはるかに大きく，照射後の導電率の絶対値はポリエチレンの絶対値に近いことが判明した。このことは，ブレンド試料における $\gamma$ 線照射後の導電特性が見かけの結晶化度の低下よりも，試料内部に存在するポリエチレンに大きく支配されることを示唆している。

さらに，試料の見かけの結晶化度と誘電特性の関係を調べるために，これら2種類の試料の誘電特性を測定し，特に無定形領域におけるセグメント運動に起因した $\beta$ 緩和について検討した。その結果，共重合体試料では結晶化度の低下に伴い $\beta$ 緩和が急峻になることが判明した。一方ブレンド試料における $\beta$ 緩和の急峻度は見かけの結晶化度に依存せず，試料内部に存在する共重合体の急峻度とほぼ等しいことが判明した。これらの実験事実は，ブレンド試料はポリエチレンと共重合体からなる二相誘電体として考えられ，対象とする電気物性によって各相の特徴が独立に反映されることを示唆している。

第6章では，測定温度範囲でガラス状態であるポリイミドの低電界（約  $3.6 \text{ kV/cm}$ ）における電気伝導の温度特性を4種類の測定方法で比較検討した。すなわち1)本研究で主として用いた連続的降温法，2)段階的降温法，3)連続的昇温法，4)各温度で電圧印加後60分経過時の電流値を測定する方法の4種類を用いた。その結果， $120^\circ\text{C}$ 以上では測定方法によらずほぼ一致した特性が得られ，

# 主論文の要旨

(8)

報告番号	※甲第 号	氏名	依田正之
<p>これらの特性は伝導電流の温度特性に対応していることが判明した。しかし、<math>120^{\circ}\text{C}</math>以下では測定方法によってその特性が異なり、各測定方法によって特徴ある検出電流が介入することが判明した。特に1)の連続的降温法で測定した場合、<math>120^{\circ}\text{C}</math>以下において試料の誘電率の温度変化と降温速度に関係した変位電流成分に起因した特性が得られることを指摘した。</p> <p>第7章は本論文の総括であり、各章で得られた主な知見を述べるとともに、その工学的応用について述べたものである。</p>			