

結晶性高分子の高温領域における電気伝導

依 田 正 之

Electrical Conduction of Crystalline Polymers in the High Temperature Region

Masayuki YODA

本論文は結晶性高分子の結晶化温度領域の導電特性を解明するために、連続的温度変化法を用いて直流電圧印加の状態を連続的に変化し、これに基づいた応答電流をポリエチレンおよびポリフッ化ビニリデンについて調べ、高温領域における電気伝導機構を検討したものである。その結果、各々の結晶化温度付近で、見かけの導電率が温度降下とともに、急激に減少するステップ現象が観測された。このステップ現象と結晶化過程との関係から、数kV/cm以下の低電界では、イオン性伝導が主体的であることを明らかにした。

1 まえがき

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。

一般に、高分子固体には各種の高次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⁽¹⁾や高エネルギー放射線⁽²⁾などを照射してキャリアを生成して、これらの誘起電気伝導を調べることが行われている。また高分子材料のトラップ中心に関して、熱刺激電流⁽³⁾や熱発光⁽⁴⁾をはじめ、光デトラップ電流⁽⁵⁾の測定などによる研究が活発に行われ、これらの電子性伝導に関する知見も蓄積され、さらに各種の方法によるキャリア移動度の測定⁽⁶⁾も試みられるようになって、その電気伝導機構も次第に明らかにされつつある。しかしながら、これらの多くは外部からの刺激に

よって人為的に生成または注入されたキャリアに関する情報を主体としており、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 (natural conduction) の特性を明らかにすることが要求される。

いま、 m 種類のキャリアが存在し、第 i 種のキャリア密度、移動度および電荷をそれぞれ n_i 、 μ_i および q_i とし印加電界を E とすると、電流密度 j は次式で与えられる。

$$j = \sum_{i=1}^m q_i n_i \mu_i E \text{-----(1)}$$

一般に、高分子材料の電気伝導に寄与するキャリアはイオン性のものと、電子性のものに大別される。イオンは単一種であるとは限らず、また電子もそのエネルギーによって異なった移動過程を示し⁽⁷⁾、これらの全てが多かれ少なかれ電流に寄与している。これらのキャリアの性質は高分子の分子構造はもちろん、その固体構造、不純物、電極条件、さらに印加電界や温度によって変化する。一般的には、低温高電界で電子性伝導が優勢になると考えられているが、室温以上の高温で低電界においては、キャリアとして電子あるいはイオンのどちらが主体となっているかは個々の高分子によって異なり、はっきりと断定することは困難な現状である。

従来、キャリアの種類を区別するのに有効な手段として、たとえば導電率の圧力依存性⁽⁸⁾とか、電極析出物質に対するFaraday則の成立⁽⁹⁾などが調べられている。また、結晶性高分子に対して、結晶化度と導電率の関係からキ

キャリアの種類を検討することが行われてきた。たとえば、ポリエチレンテレフタレートは結晶化度の増加とともに、導電率が低下することが報告され^{(10)~(12)}、またポリエチレンテレフタレートやポリエチレンオキサイドでは、結晶融解により分子集合状態の秩序性が失われると、導電率の増加が生ずることが見出され、これらの高分子材料の低電界高温領域における電気伝導がイオン性伝導を主体としていることが指摘されてきた⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。このように高分子の固体構造の変化に対応した導電率の変化を追跡することは、電気伝導機構を究明するための有力な手法の一つと考えられる。

本論文は、結晶性高分子であるポリエチレンおよびポリフッ化ビニリデンの高温領域における導電特性を調べ、それらの結晶融解（一次転移）に関連した固体構造の変化に対応させて検討し、それらの低電界におけるnatural conductionの伝導機構に関する知見を得ようとしたものである。また本実験では、各々の結晶化温度付近の導電特性を調べるための実験手法として、電流を温度に対して連続的に測定できる方法を用いた。

2 実験試料

実験に用いた試料は、加熱プレス法によりシート状に成形された厚さ 0.5~0.6mmの低密度ポリエチレン（以下LDPEと略す）、高密度ポリエチレン（以下HDPEと略す）および厚さ約 100 μ mのフィルム状のポリフッ化ビニリデン（以下PVDFと略す）の3種類の高分子材料である。第1表に実験に用いたポリエチレン（以下PEと略す）の物理的性質を示す。

第1表 実験に用いたポリエチレンの物理的性質

試料	密度 (g/cm ³)	結晶化度※ χ (%)	結晶融点 T _m (°C)
LDPE	0.918	48	115
HDPE	0.960	76	137

※結晶化度は密度から算出したものである。

また、X線回折から求めたPVDFの結晶化度は約40%であり、温度変化速度1.25°C/minの示差熱分析(DTA)によって得られた結晶化温度(T_c)および結晶融点(T_m)はそれぞれ153°Cおよび185°Cである。

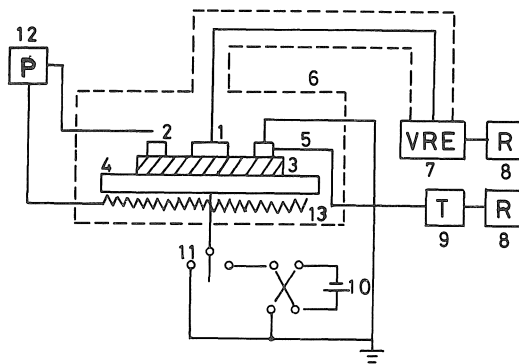
これらの試料の表面に電極としてアルミニウムを真空蒸着を施して実験に用いた。

PEは(-CH₂-CH₂-)をモノマー単位とする重合

体で結晶性を有する無極性高分子の代表的なものである。一方、PVDFは(-CH₂-CF₂-)をモノマー単位とする重合体で結晶性を有する有極性高分子で、高分子材料の中では比較的誘電率の高い物質として知られている⁽¹⁵⁾。このPVDFは、圧電性⁽¹⁶⁾および焦電性を有することが報告されており、能動素子としての応用が研究されている。

3 実験方法

本実験では、結晶化温度近傍における導電率の温度変化を詳細に調べるために、所定の直流電圧を印加した状態で、温度を一定速度で下降させながら、電流を温度に対して連続的に測定する手法を用いた。第1図に測定系の構成を示す。

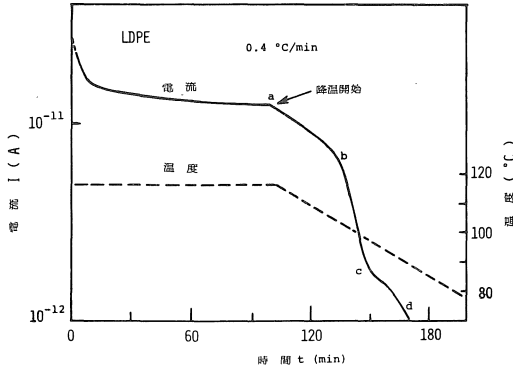


- | | |
|-------------|------------|
| 1: 主電極 | 8: 記録計 |
| 2: 保護電極 | 9: サーマスタ本体 |
| 3: 試料 | 10: 乾電池 |
| 4: 対電極 | 11: 切換スイッチ |
| 5: サーマスタ感熱部 | 12: 温度制御器 |
| 6: シールド | 13: ヒーター |
| 7: 振動容量形電位計 | |

第1図 電流測定系の構成線図

次に測定の手順を述べる。まず、試料をそれぞれの結晶融点以上の温度(LDPE:約118°C, HDPE:約138°CおよびPVDF:約187°C)に保ち、直流電圧(PE:約90VおよびPVDF:約9V)を印加する。この状態を約1時間保ち、電流がほぼ定常値に達した後、電圧印加の状態を温度制御器(宝工業製P-1型)を用いて一定速度で降温し、同時に振動容量形電位計(タケダ理研製TR-84形)と記録計によって電流を連続的に記録した。降温速度は、6.1~0.05°C/minの間で変化させた。

第2図は一例としてLDPEに対する連続的温度変化法で測定した電流を時間の関数として示したものである。



第2図 連続的温度変化法によって求めた電流測定結果の一例

電圧印加後電流がほぼ一定値に達した a 点から温度を下降すると、温度の時間変化に対応して電流も時間的に変化する。温度は一定速度で変化しているため、この電流-時間特性から電流-温度特性を温度に対して連続的に求めることができる。この方法によれば、b→c のように狭い温度域における電流の急激な変化を詳しく観測することができる。

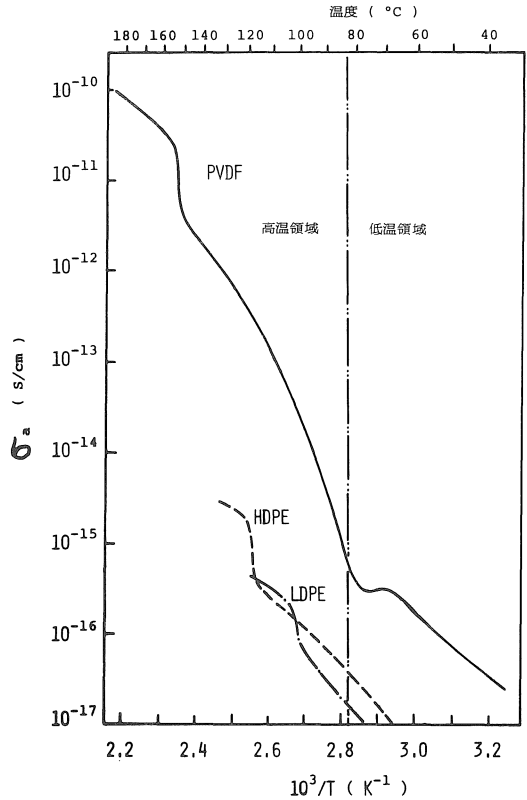
以上のような連続的温度変化法は、本論文で対象としている高分子の結晶化などのように、比較的狭い温度範囲で生ずる物質の固体構造の変化と導電特性との関係を詳しく調べるのに有用な方法と考えられる。一方、この方法では電流を時間の関数として連続的に求めているので、試料の静電容量の温度依存性や、永久双極子の配向分極の温度降下による変位電流成分が測定電流に含まれる可能性がある⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。なお、本論文では、導電電流が変位電流よりも充分大きい高温領域について検討する。

4 実験結果

(4.1) 見かけの導電率の温度特性の一般的性質

第3図は第2図のようにして求めた電流(I) - 時間(t) 特性から、各試料の見かけの導電率 σ_a (S/cm) [$= (I/V) \times (d/A)$, d: 試料の厚さ, A: 電極面積, V: 印加電圧] を温度 T (K) の逆数の関数として表わしたものである。まず、各試料の σ_a の絶対値は大きく異なり、有極性高分子である PVDF の σ_a は無極性高分子である PE のそれに比して相当大きいことがわかる。さらに、LDPE では約 100°C 近傍で、HDPE では約 120°C 近傍で、そして PVDF では約 150°C 近傍で σ_a の温度特性において特徴ある変化が生ずることがわかる。すなわち、各試料の $\sigma_a - 1/T$ 特性において上記の温度で σ_a が温度の降下とともに、ステップ状に急激に減少す

る現象（以下これをステップ現象と呼ぶ）を示す。この現象は各試料の結晶化温度付近に生ずるので、 σ_a と結晶性との関係を明らかにする上において、有力な手がかり

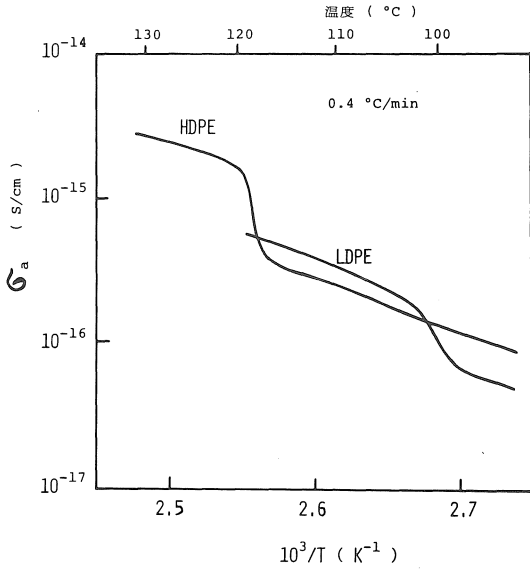


第3図 ホリフ化ビニリデンとポリエチレンの見かけの導電率の温度特性

を与えるものと思われる。なお、本論文ではこれらの結晶化温度付近の高温領域における電気伝導機構について検討を進める。

(4.2) 見かけの導電率の温度特性に対する結晶化度依存性

第4図はステップ現象についてHDPEとLDPEとを比較したものである。結晶融点は第1表に示すように、HDPEのほうがLDPEより高いが、ステップ現象が観測される温度もHDPEのほうがLDPEより高く、この現象がPEの結晶化と関係していることを示唆している。また、HDPEのステップ現象はLDPEのそれよりもかなり急峻で、ステップにおける σ_a の減少の程度もHDPEのほうが大きい。さらに、このステップ現象が観測される温度幅は、LDPEにおけるほうがHDPEにおけるよりも広い。一方、PEの結晶化はLDPEにおけるほうがHDPEにおけるよりも広い温度幅で生ずることが報告されてい

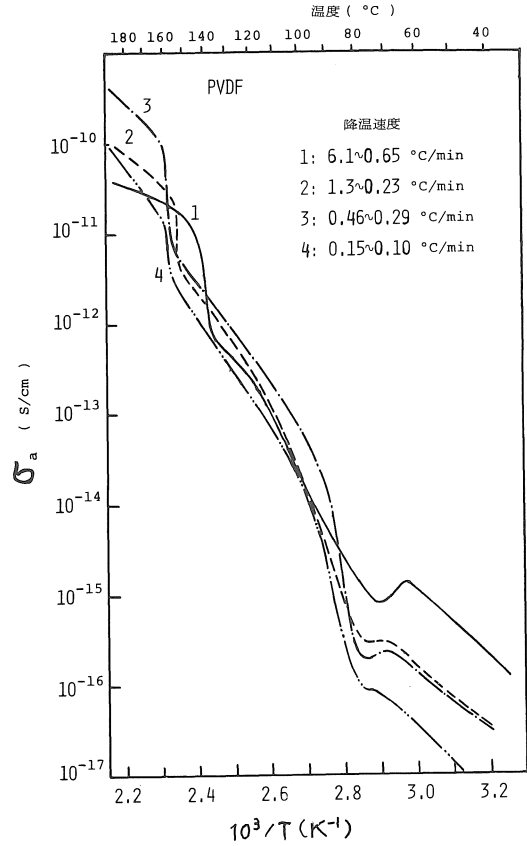


第4図 ポリエチレンのステップ現象の結晶化度依存性

る。これらの事実もステップ現象が結晶化に密接に関係していることを示唆する一つの実験事実である。

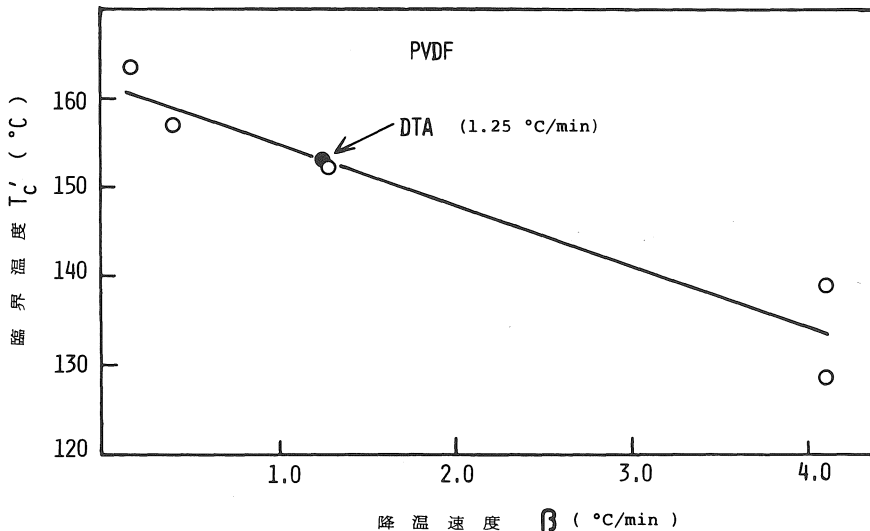
(4.3) 見かけの導電率の温度特性に対する降温速度依存性

高分子の結晶化の動的特性に関して、溶融状態から結晶化させるとき、その降温速度が遅いほど、結晶化が高温側で進行することが報告されている。⁽²¹⁾ 第5図はPVDFの $\sigma_a - 1/T$ 特性の降温速度 (β) 依存性を示すが、降温速度によって大きな変化が生じていることがわかる。こ



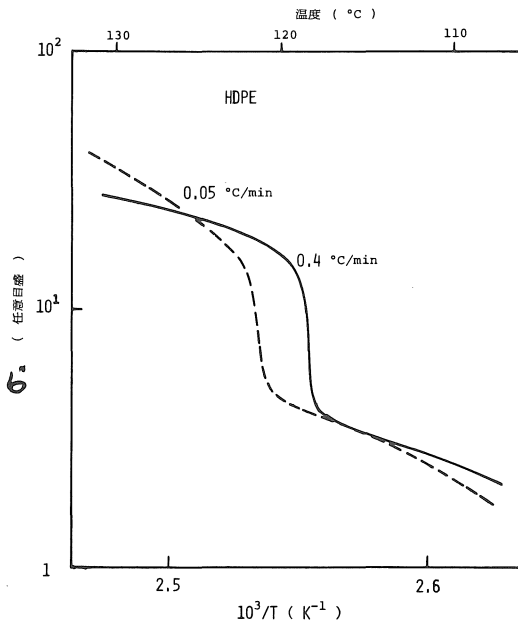
第5図 ホリフ化ビニリデンの見かけの導電率—温度特性の降温速度依存性

の図から、 σ_a がステップ状に変化する臨界温度 (T_c') を求め、この T_c' の β 依存性を第6図に示す。



第6図 臨界温度の降温速度依存性

第6図より、 T_c' は β が増加するとともに、低温側へ移行することがわかる。さらに、 $\beta=1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ における T_c' は同程度の降温速度($1.25^\circ\text{C}/\text{min}$)で得られた示差熱分析(DTA)による結晶化温度(T_c)と非常に良い一致を示す。これらの事実は、PVDFの σ_a-1/T 特性において観測された σ_a のステップ状の変化はPVDFの結晶化過程と密接な関係を持つことを支持している。



第7図 高密度ポリエチレンの見かけの導電率—温度特性の降温速度依存性

また、HDPEにおいても、第7図に示すように、ステップの観測される温度は β を速くすると、高温側に移行することがわかる。

5 低電界における電気伝導と結晶性

第4章で述べたように、高温領域で観測された導電率のステップ現象は、

- (1)ステップ現象が観測される温度領域
- (2)ステップの程度およびそれが生ずる温度幅の結晶化度依存性
- (3)ステップ現象に及ぼす降温速度の影響

などを考え合せると、各試料の結晶化に関係した現象であることを明瞭に示している。

次に、導電率と結晶性との関係について考察する。一般に電子性伝導に対しては、分子間隔とその配列が電子の移動に決定的な影響を持つので、電子性キャリアの輸

送は格子の規則性の高い結晶領域のほうが無定形領域より容易であると考えられている。従って、結晶化の進行に伴い無定形領域が減少することに対応して、導電率がステップ状に急減する実験事実を、低電界におけるPEおよびPVDFのnatural conductionが電子性伝導を主体としていると考えることは困難であり、むしろイオン性伝導の可能性が考えられる。

結晶と無定形の二つの領域が混在する場合、結晶領域におけるイオン性のキャリア移動度は、ある程度の自由体積を有する無定形領域におけるそれに比して非常に小さいと考えられる。また結晶化に際して、イオンあるいはイオン供給源となる不純物が結晶内に取り込まれる確率は無定形領域のそれに比して少ないと考えられるが、結晶化後これらのイオンや不純物が無定形領域および結晶領域にどのように分布するかは結晶化速度にも依存し、十分明らかではない。さらに、結晶界面や球晶内に凍結されたイオンは事実上キャリアとして働かないと考えることもできる。このように、結晶化後、比較的移動しやすい無定形領域に残留するイオンの割合は明らかではないが、いま簡単のために、キャリアは熔融状態では場所的に均一分布しており、結晶および無定形の各領域に存在するキャリア密度は結晶化によって余り変わらないと仮定し、さらに無定形領域におけるキャリア移動度が結晶の生成によって大きく影響されず、結晶化前後で不変であると仮定すると、結晶化直前および直後における導電率 σ_H および σ_L はそれぞれ次式で与えられる。

$$\sigma_H = qn\mu_a \quad (2)$$

$$\sigma_L = qn(1-\chi)\mu_a \quad (3)$$

ここで q :電荷、 n :キャリア密度、 μ_a :無形領域におけるキャリア移動度、 χ :結晶化度である。また(2)、(3)式より $\sigma_L/\sigma_H = 1-\chi$ となる。

実際に σ_H および σ_L の値として、それぞれステップの上端および下端の値をとり、次式のように結晶化温度における熔融状態の導電率 σ_H と固体状態の導電率 σ_L の比を A_σ とする。

$$A_\sigma = \sigma_L/\sigma_H \quad (4)$$

結晶化度 χ より求めた無定形領域の試料全体に対する割合を次式のように A_χ とする。

$$A_\chi = 1 - \chi \dots\dots\dots(5)$$

導電率—温度特性についての実験結果および各試料の結晶化度の値から、それぞれ求めた A_σ および A_χ を第2表に示す。

第2表 A σ とA χ の比較

試料	σ_H (S/cm)	σ_L (S/cm)	A σ (%)	A χ (%)
LDPE	1.94×10^{-16}	8.40×10^{-17}	43	52
HDPE	1.43×10^{-15}	3.50×10^{-16}	24	24
PVDF	2.60×10^{-11}	4.50×10^{-12}	17	約60

無極性高分子であるLDPEおよびHDPEの場合は、A σ とA χ の値に大きな差は存在せず、前に述べた仮定が定性的に不適當でないことが明らかにされた。

しかしながら、有極性高分子であるPVDFの場合は、A σ とA χ の値に大きな差が存在し、前に述べた仮定だけではPVDFのステップ現象を説明することは困難である。

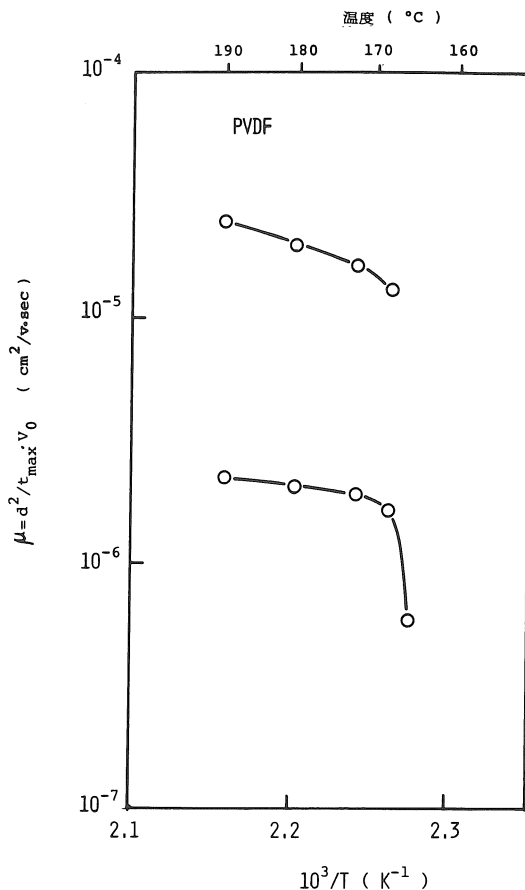
次に、印加電圧極性反転法を用いて次式よりキャリア移動度 μ を算出し、 μ の温度特性を検討する。

$$\mu = d^2 / t_{max} V_0 \dots \dots \dots (6)$$

ここで、d：試料の厚さ、t_{max}：極性反転後の電流ピーク時間、V₀：印加電圧である。

第8図は このようにして求めた μ を温度T(K)の逆数の関数として表わしたものである。この図からわかるように、キャリア移動度は結晶化に伴い減少する。しかしながら、その減少の程度は導電率のそれに比して小さい(第3図参照)。従って、PVDFの場合も、PEと同様に導電率のステップ状の減少は、結晶化に伴う自由キャリアの減少に起因したものが主であると考えられる。しかしながら、PEの場合にはキャリアのトラップ中心は結晶界面や球晶内であると推測したが、PVDFが有極性高分子であることなどを考え合せると、PVDFの結晶化度のキャリアのトラップ中心は無定形領域にも存在することが推測される。またこのことはPVDFにおいてA σ とA χ の値に大きな差が存在することと関係することが考えられるが、詳細は現在検討中である。

以上のように、LDPE、HDPEおよびPVDFの高温領域における低電界電気伝導はイオン性伝導が主体的であると考えられるが、このキャリアとなるイオンの供給源として、ポリエチレンテレフタレートでは重合触媒残渣⁽¹²⁾が、ポリ塩化ビニルでは脱塩酸やイオン解離性の各種添加剤⁽²⁵⁾の存在が考えられている。本実験で用いたPEおよびPVDFのイオン供給源は未だ確定されていないが、PEに帯電防止剤を添加すると導電率が上昇すること⁽²⁶⁾



第8図 ホリフッ化ビニリデンのキャリア移動度の温度特性

どから考えて、酸化防止剤などのような添加剤や触媒残渣などが関与し、さらにPVDFでは試料作成時の凍結イオンなども考えられる。

なお、PVDFにおける低温領域で観測された導電率のピークは本実験で用いた連続的变化法において観測される結果であるが、この点に関しては別の機会に発表する予定である。

6 まとめ

結晶性高分子であるポリエチレンおよびポリフッ化ビニリデンの結晶化と導電性との関係を調べるために、結晶融点以上の温度から室温付近までの測定温度範囲で一定電圧を印加して、温度を一定速度で降温しながら電流を測定した結果、次のことが明らかになった。

本実験で用いた数kV/cm以下の低電界領域においては、導電率が結晶化に伴いステップ状に減少し、結晶化に伴う自由キャリアの減少に起因したものであると考えられる。その結果、この電界領域における高温領域での電気

伝導機構はイオン性伝導が主体的であることが考えられる。

終わりに、日頃懇切に種々討論していただいている名古屋大学教授 家田正之先生ならびに三重大学教授 沢

五郎先生、および試料作成に関してご協力いただいた住友電気工業(株)の山田有一氏ならびに呉羽化学工業(株)の村山直広、角谷治子の両氏に感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) たとえば, T. Tanaka & Y Inuishi: "Photoconduction of High-Density Polyethylene" Japan. J. Appl. Phys. **6** (1967) p.1371
水谷, 高井, 家田: 「ポリエチレンの紫外光電導」電気学会論文誌**93-A** No.7 (昭48-7) p. 290
- (2) たとえば, K. Yahagi & K. Shinohara: "Gamma-Ray Induced conductivity in Polyethylene and Teflon under Radiation at High Dose Rate" J. Appl. Phys. **37** No.4 (1966-4) p.310
- (3) たとえば, 天川, 犬石: 「酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流」電気学会論文誌 **93-A** No.12 (昭48-12) p. 533
日野, 北村: 「ガラス転移温度に観測される熱刺激電流」電気学会論文誌 **95-A** No.2 (昭50-2) p.71
K. Kojima et al.: "Thermally Stimulated Currents in Polyethylene Terephthalate due to Injected Charge" Japan, J. Appl. Phys. **15** No.12 (1976-12) p. 2457
- (4) たとえば, A. Charlesby & R. H. Pactridge: "The thermoluminescence of irradiated polyethylene and other polymers" Proc. Roy. Soc. **A271** (1963) p.170
中村, 西尾, 沢, 家田: 「 γ 線照射ポリエチレンの高温領域における熱発光」電気学会論文誌 **96-A** (昭51-7) p. 302
- (5) Y. Takai et al.: "Photodetrapping Currents in γ -Irradiated Polyethylene" Japan. J. Appl. Phys. **14** No.8 (1975-8) p. 1251
- (6) たとえば, 田中, J. H. Calderwood: 「ポリエチレン中のキャリア移動度」電気学会論文誌 **93-A** No.11 (昭48-11) p. 473
- (7) K. W. Böer: "Carrier Mobility in High Disordered Structures" J. Non-Cryst. Solids **4** (1970) p. 583
- (8) S. Saito et al.: "Dielectric Relaxation and Electrical Conduction of Polymers as a Function of Pressure and Temperature" J. Polymer Sci. A-2 **6** No.6 (1968-6) p.1297
H. Sasabe & S. Saito: "Dielectric Relaxations and Electrical Conductivities of Poly (alkyl Methacrylates) under High Pressure" J. Polymer Sci. A-2 **6** No.6 (1968-6) p.1401
斉藤: 「分子構造と電気的性質」高分子 **17** (昭43) p. 672
- (9) たとえば, E. J. Murphy: "Conduction and Electrolysis in Cellulose" Canad. J. Phys. **41** (1963) p.1022
- (10) L. E. Amborski: "Structural Dependence of the Electrical Conductivity of Polyethylene Terephthalate" J. Polymer Sci. **62** (1962) p.331
- (11) B. I. Zazhin & N. G. Podosenova: "Effect of Crystallization on the Electrical Conductivity of Polymer Dielectrics" Soviet Phys.-Solid State **6** No.7 (1965-7) p.1755
- (12) H. Sasabe et al.: "Effects of Catalysts on Dielectric Properties and D. C. Conduction in Poly (ethylene terephthalate)" Polymer J. **2** No.4 (1971-4) p. 518
- (13) F. S. Smith & C. Scott: "The electrical conductivity of Poly (ethylene terephthalate) in the temperature range 180-290°C" Brit. J. Appl. Phys. **17** (1966) p.1149
- (14) A. E. Binks & A. Sharples: "Electrical Conduction in Olefin Oxide Polymers" J. Polymer Sci. A-2 **6** (1968) p. 407
- (15) たとえば, T. Wentink, Jr.: "Properties of Polyvinylidene Fluoride. I. Dielectric Measurements" J. Appl. Phys. **32** No.6 (1961-6) p.1063

- Y. Ishida et al. : "Dielectric Behavior of Polyvinylidene Fluoride" *Kolloid-Z. Z. für Polymere* **200** No.1 (1964-1) p.48
- (16) たとえば, H. Kawai : "The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)" *Japan. J. Appl. Phys.* **8** (1969) p. 975
- (17) たとえば, K. Nakamura et al. : "Piezoelectricity, Pyroelectricity, and the Electrostriction Constant of Poly (vinylidene Fluoride)" *J. Polymer Sci. A-2* **9** (1971) p.161
- (18) 依田, 沢, 家田 : 「ポリエチレンの電気伝導と一次転移」 *電気学会論文誌* **94-A** No.8 (昭49-8) p.333
- (19) 依田, 沢, 家田 : 「ポリフッ化ビニリデンの電気伝導」 *電気学会論文誌* **96-A** No.10 (昭51-10) p.479
- (20) M. G. Gubler & A. J. Kovacs : "La structure du Polyéthylène considéré comme un mélange de n-paraffines" *J. Polymer Sci.* **34** (1959) p.551
- (21) L. Mandelkern, 中島他訳 : 「高分子の結晶化」 *化学同人* (昭41) p.191
- (22) 齊藤編 : 「高分子の電気物性とその応用」 *化学同人* (昭47) p.13
- (23) H. D. Keith & F. J. Padden, Jr. : "Spherulitic Crystallization from Melt. I. Fractionation and Impurity Segregation and Their Influence on Crystalline Morphology" *J. Appl. Phys.* **35** No.4 (1964-4) p.1270
- (24) 家田, 篠原 : 「可塑化ポリ塩化ビニル樹脂の直流電圧による吸収現象」 *電気学会雑誌* **79** No.850 (34-7) p. 843
- (25) 木村, 篠原 : 「可塑化ポリ塩化ビニル樹脂の低電界電気伝導について」 *電気学会雑誌* **79** No.844(昭34-1) p.71
- (26) 家田, 沢, 森田, 篠原 : 「低密度ポリエチレンの電気伝導と不純物 (帯電防止剤)」 *電気学会雑誌* **88** No.958 (昭43-7) p.1349