

# 有機イソシアナート触媒による

## メタクリル酸メチル重合物の電気伝導

岡本 省三 \*1, 小嶋 憲三 \*1, 前田 昭徳 \*1

岡本 弘 \*2, 稲垣 慎二 \*2, 尾之内千夫 \*2

### Electrical Conduction Properties of Poly (Methyl Methacrylate) Synthesized by Organic Isocyanate Catalyst.

Shozo OKAMOTO, Kenzo KOJIMA, Akinori MAEDA,  
Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI

**要 旨** これまで筆者らの一部の者が従来の過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤に用いるポリメタクリル酸メチル (PMMA) に対して, 有機イソシアナート類 ( $R-N=C=O$ ) を触媒とするメタクリル酸メチルの重合物がはるかに高い分子量と軟化温度を有することを明らかにした.<sup>1) 2)</sup> 本報ではこれらの重合物の電気伝導機構について検討した結果, 本法による重合物では低電界伝導での活性化エネルギーがガラス転移温度以上では常法のものに比べて約 10Kcal/mol 高い値を示し, そのマイクロ構造との関係を述べた. さらに  $0.2\text{MV/cm}$  までの電流-電界特性は  $\text{Sinh}$  則が成立し, 低電界から高電界にわたってイオン伝導機構で説明できることを示した.

## 1. 緒 言

最近内外で電力事情が高電圧化するのに伴って有機絶縁物の高電界伝導現象に対する関心がたかまり活発な研究が行なわれている. しかし特に高分子材料では試料の精製が困難なために伝導機構の本質についての解明のさまたげとなっている. 電気伝導機構を知る上でまず電荷担体が何であるかということが問題となるが, 近年その光電導性等から多くのポリマーで電子性の伝導が認められつつある. またこれに対し導電率の圧力依存性等からイオン性の伝導を積極的に支持する結果も得られている<sup>3)</sup>.

このような点から筆者らは, 有機イソシアナート類を触媒としたメタクリル酸メチル重合物の電気伝導について検討した.

## 2. 実 験

本法で用いた重合触媒はフェニルイソシアナート (PI), トルエン-2, 4-ジイソシアナート (TDI) およびフェニルイソチオシアナート (PTI) の三種で, これに触媒の活性化剤としてトリエチルアミン (TEA) を添加した共触媒系である. 表 I に試料の性状を示す.

表 1 試料の性状

試料	触媒	分子量 $\times 10^{-4}$	軟化温度( $^{\circ}\text{C}$ )
A	BPO	7.1	110~130
B	PI-TEA	19.0	150~170
C	TDI-TEA	12.3	150~170
D	PTI-TEA	31.0	180~200

また測定試料は表 1 の軟化温度を参考にして約  $160^{\circ}\text{C}$  ~  $250^{\circ}\text{C}$  の範囲で真空ホットプレスで約  $0.5\text{mm}$  の厚さに成型したのち金蒸着をほどこした. 電流測定は川口電気社製の振動容量型微小電流計 Model MMA II-17 を用いて,  $2\text{KV/cm}$  以下の低電界で  $60^{\circ}\text{C}$  ~  $140^{\circ}\text{C}$  の範囲で温度特性を測定した.

## 2. 結果および考察

### 2.1 低電界電気伝導

一般に固体絶縁物では図 1 に示すように時間  $t_0$  で直流電圧  $V$  を印加すると, 電子および原子分極が瞬時に生じて大きな充電電流 ( $I_{c0}$ ) が瞬間的に流れる. つづいて双極子やイオンの配向分極が形成されるに伴って時間と

\*1 愛知工業大学 電気工業教室

\*2 同 学 応用化学教室

ともに減衰する吸収電流 ( $I_a$ ) を生ずる. この  $I_a$  は直接に双極子配向に基づくものであるから分子運動の情報を提供してくれる.

ところがガラス状態にあるポリマーの  $I_a$  の平均緩和時間では数時間から数週間におよぶ場合もあるため, 真の平衡もれ電流 ( $I_R$ ) を測定することが非常に困難となる. このため本報ではガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以下では電圧印加後120分値を採用し,  $60^\circ\text{C}$  以下ではほとんど  $I_a$  を測定しているものと考えられたので省略した.

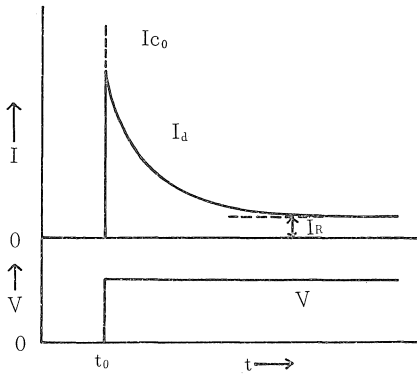


図1 吸収電流と平衡もれ電流の模式図

低電界ではイオンが電荷担体と考えられており, この場合にはオームの法則が成立する. いま導電率を  $\sigma$ , イオンの密度と電荷を夫々  $n$  と  $q$  とし, その移動度を  $\mu$  とすると

$$\sigma = qn\mu \quad (1)$$

また1対の正負のイオンを生成する解離エネルギーを  $W$  とすると,  $n$  は次式で示される.

$$n = n_0 \exp\left\{-\frac{W}{2kT}\right\} \quad (2)$$

ここで  $n_0$  は  $\frac{1}{T}$  がゼロの時のイオン密度,  $k$  および  $T$  はボルツマン定数と絶対温度を夫々示す.

バリエー理論によれば  $\sigma$  は次式で近似される.

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{q^2 n_0 \lambda^{2\nu}}{kT} \exp\left\{-\frac{U}{kT}\right\} \\ &= \sigma_0 \exp\left\{-\frac{U}{kT}\right\} \quad (3) \end{aligned}$$

ただし  $\sigma_0 = q^2 n_0 \lambda^{2\nu} / kT$  で,  $\lambda$  はイオンの平均移動 (ジャンプ) 距離,  $\nu$  はイオンの安定位置における振動数である. また  $U$  は見掛けの活性化エネルギーと呼ばれ  $U = 2W + 4H$  の関係がある.  $4H$  はイオンが移動する際の真のポテンシャルバリエーである.

図2に  $\sigma - \frac{1}{T}$  特性を示す. すべての試料について  $\log \sigma$  は2本の直線で表わされ, 式(3)にしたがうことがわかる. それを次式に示すと

$$\sigma = \sigma_{0L} \exp\left\{-\frac{E_L}{kT}\right\} + \sigma_{0H} \exp\left\{-\frac{E_H}{kT}\right\} \quad (4)$$

となり, ここで  $\sigma_{0L}$ ,  $E_L$  は屈曲点より低温側での直線の

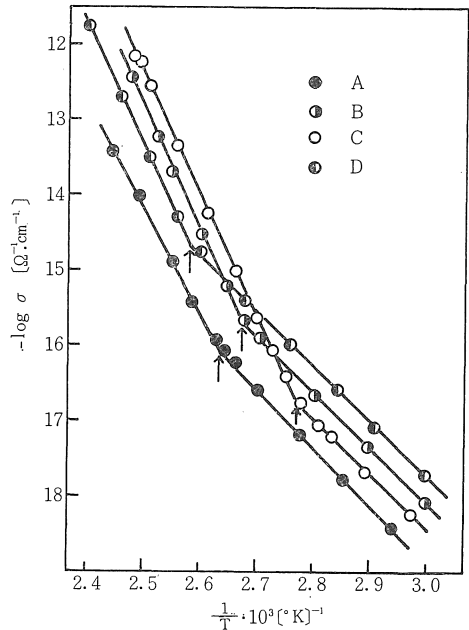


図2 導電率の温度特性

$T$  が無限大における極限導電率と見掛けの活性化エネルギーを示し,  $\sigma_{0H}$  と  $E_H$  は夫々屈曲点以上の高温領域における極限導電率と見掛けの活性化エネルギーを示す.

また図中の屈曲点 ( $T_c$ ) は多くのポリマーで比容-温度曲線から得られた  $T_g$  とほぼ一致することが確かめられており, イオン伝導が自由体積の増大と関連の深いことを示している. したがって本報では以後この屈曲点 ( $T_c$ ) をガラス転移点 ( $T_g$ ) として取り扱うことにする.

表2に式(4)の諸定数および  $T_c$  をまとめて記載する.

図2から明らかなように  $\sigma$  の大きさは試料Aにくらべて, 本法で得た試料は1~2ケタ大きな値を示している. このことは表2の  $\sigma_{0L}$ ,  $\sigma_{0H}$  の値を見れば一層明瞭であり, 式(4)において後述のイオンジャンプ距離  $\lambda$  を考慮すると  $1/T$  がゼロでのイオン密度  $n_0$  の差が主な原因と考えられる.

表2 極限導電率と活性化エネルギー

試料	$\sigma_{0H}$ ( $\text{mho/cm}$ )	$E_H$ ( $\text{Kcal/mol}$ )	$\sigma_{0L}$ ( $\text{mho/cm}$ )	$E_L$ ( $\text{Kcal/mol}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )
A	$9.3 \cdot 10^{20}$	62.8	$4.6 \cdot 10^3$	35.3	106.5
B	$2.4 \cdot 10^{27}$	73.8	$6.8 \cdot 10^4$	34.5	101.0
C	$9.9 \cdot 10^{26}$	72.8	$8.6 \cdot 10^3$	34.8	87.4
D	$6.9 \cdot 10^{25}$	73.0	$1.8 \cdot 10^4$	33.5	114.6

しかしポリマーではイオン結晶体におけるほど電荷担体の種類は明確にされておらず, 一般的に言って系内の低分子物質, 触媒残渣および不純物等と考えられている. このような観点から  $n_0$  の差は一応イソシアナート

触媒の未反応分が電荷担体として作用している可能性が考えられる。

表2に示された試料Aの $E_H$ と $E_L$ の値は、例えばMunick<sup>4)</sup>が plexiglas\*で得た値 ( $E_H=63\sim 69\text{Kcal/mol}$ ,  $E_L=33.4\text{Kcal/mol}$ ) や Fowler と Farmer<sup>5)</sup> 等の値 ( $E_L=36.8\text{Kcal/mol}$ ) とほぼ一致しており、標準試料として妥当な値を有するものと考えられる。

しかし $T_g$ については試料Aでは plexiglasに比べて約 $30^\circ\text{C}$ 高い $106.5^\circ\text{C}$ という値が得られている。ところが普通BPOで重合したPMMAは数十パーセントのシンジオタクチック部分を含み、その $T_g$ は約 $105^\circ\text{C}$ であると報告されていることを考えると試料Aの $T_c$ は妥当な値といえる。4種の試料から得られた $T_c$ は $80^\circ\text{C}\sim 115^\circ\text{C}$ と約 $30^\circ\text{C}$ の中を持っており、重合触媒とミクロ構造との関連という点で興味深いことである。いまガラス転移温度に影響をおよぼす因子として考えられることは(1)分子量の差、(2)立体規則性および(3)架橋効果の三つがあげられる。(1)については試料Aと同程度の分子量を持つものを選んだが表1に示したように、Aの7万からDの35万まで変化している。斉藤によると平均重合度で850~11000の変化に対する $T_g$ は $93^\circ\text{C}\sim 107^\circ\text{C}$ と高々 $15^\circ\text{C}$ の変化にすぎず、本報の測定結果の説明には不十分である。図3に斉藤の測定値<sup>13)</sup> (比容温度曲線から求められたもの)と比較して、分子量と $T_g$ の関係を示した。

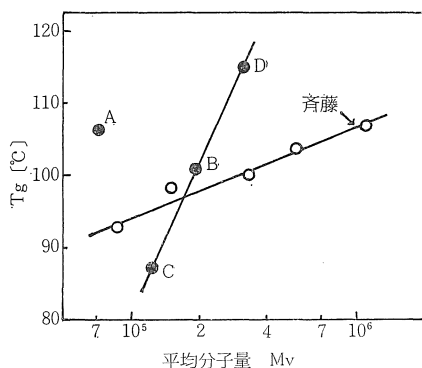


図3 分子量と $T_g$ の関係

次に(2)については高度にシンジオタクチック化したPMMAの $T_g$ は約 $115^\circ\text{C}$ 、アイソタクチックが主なものは $45^\circ\text{C}$ で両者のステレオブロックコポリマーでは $60^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ の $T_g$ が報告されており<sup>6) 7)</sup>、本測定結果はこの範囲内で変化しているのでかなり有力と考えられるが、赤外線吸収スペクトルの結果からは立体規則性の差は認められなかった。(3)については試料Aではあり得ないことであるが、特に試料B, Cについては窒素を介した long chainの架橋を示唆するような結果が元素分析から得られている。(この点については別の機会に誘電挙動を通

じて報告する予定である。)

さらに表2の高温側での活性化エネルギーが本法の触媒を用いた試料では一様に大きくなっており、主鎖のミクロブラウン運動が架橋によって阻害され、その効果がイオンの移動に対する電位障壁に影響をおよぼすためと考えられる。

## 2.2 高電界電気伝導

ここでは粉末状のPMMAをベンゼンに溶解して、テフロン台上で厚さ約 $50\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。測定試料は約 $80^\circ\text{C}$ で2昼夜保ったのちに $10^{-5}\text{Torr}$ の真空中に1昼夜おいて十分ベンゼンをとばしてから金蒸着をほどこした。測定は各試料のガラス転移領域で、約 $0.2\text{MV/cm}$ 以下の電界を印加して気中で行なった。またガラス状態での測定は吸収電流が長時間残留するために、電圧印加後10分値を採用した。

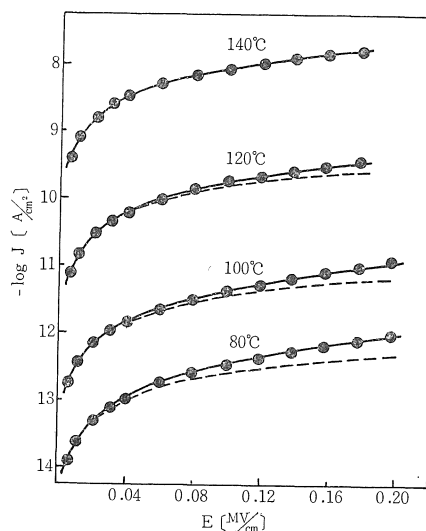


図4 試料Aの電流—電界特性

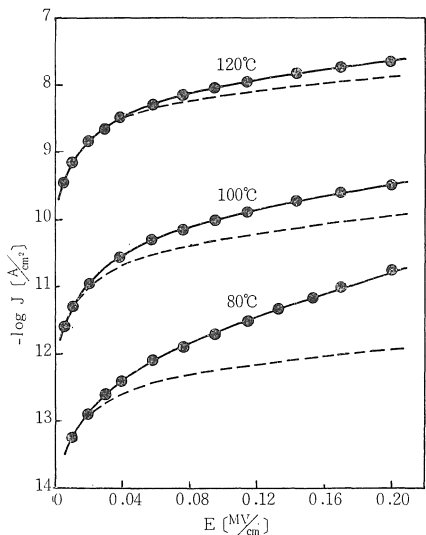


図5 試料Cの電流—電界特性

\*PMMAの商品名 (Rohmand Haas社)

図 4, 5 に電流密度  $\log J$  と電界  $E$  の関係を示した。図中の点線は各温度における低電界(図1)での導電率( $\sigma$ )からオーム則に従って計算した値である。その結果、各試料とも約  $10^{14} \text{V/cm}$  の電界以上ではオーム則からはずれ、電界と共に急激に電流は増大する。また一方この傾向は温度が低下するにつれて著しくなり、図5の試料Cの80°Cではオーム則からのずれは最も大きく、 $\log J - \sqrt{E}$  でプロットしてみるとオーム則( $J \propto E$ )、2乗則( $J \propto E^2$ )を経て更に高次の電界依存性が電界の増大に伴って観測される。この場合のようにガラス状態では電子性伝導を示唆するような結果が得られたが、ガラス転移領域を通じて電流—電界曲線は Sinh 則によく適合し、Sinh 則で統一的に解釈する方が自然であろう。

絶縁物の低電界伝導はイオンの移動が伝導の主体をなすものと考えられており<sup>3)</sup>、Munick<sup>4)</sup>はplexiglasの低電界伝導( $8 \text{KV/cm}$ )について導電率( $\sigma$ )の温度特性から $\sigma_0$ と活性化エネルギーの大きさからイオン伝導を支持している。

イオン伝導の電界依存性は電流密度を  $J$ 、イオンの密度と電荷を夫々  $n$ ,  $q$  とし、電界  $E$  の下での移動度を  $\mu$  とすれば

$$J = nq\mu E \quad (5)$$

また一回のジャンプで電位障壁  $U$  を越えて、イオンが平均距離  $\lambda$  だけ移動するモデルによると、 $J$  は最終的に次式で示される。

$$J = \nu q \lambda n \exp\left\{-\frac{U}{kT}\right\} 2 \text{Sinh} \frac{qE\lambda}{2kT} \quad (6)$$

したがって  $J \propto \text{Sinh} \frac{qE\lambda}{2kT}$  となり、 $J$ — $E$  曲線の高電界領域での傾きからイオンジャンプ距離  $\lambda$  が求められる。図6に  $\lambda$  の温度依存性を示す。ここでBPO 触媒による試料Aを除いた3つの試料の  $\lambda$  は図中矢印で示したガラス転移点を中心に大きく変化しており、主鎖の分子運動が活発になるにつれて自由体積の場所的、時間的な変化が増大し、イオンは連続的に移動が可能となることを物語っている。

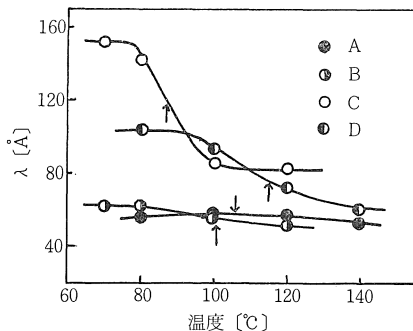


図6 イオンジャンプ距離  $\lambda$  の温度特性

しかしこれまでにポリエチレンテレフタレート(PET)<sup>8)</sup> やポリ塩化ビニル(PVC)<sup>9)</sup> 等で得られた  $\lambda$ — $T$  の関係は高温になるにつれて  $\lambda$  が増大する、本報とは逆の結果が報告されている。この点については現在  $\lambda$  の物理的意味(イオンが—C—C—結合に沿って移動するかどうか)が不明であり、今後の資料の集積を待つ必要がある。また先に述べた Munick の  $0.03 \text{MV/cm}$  以内の  $J$ — $E$  曲線から家田等によって計算された値はガラス点以下の76°C( $T_c = 84^\circ\text{C}$ )で  $190 \text{Å}$  であった。この値は  $T_c$  も共に本報の試料Cと類似している。

図6に示した  $\lambda$  は平均電界を用いて計算されたものであるが、式(6)中の  $E$  は局所電界  $E' = \{3\epsilon'_r / (2\epsilon'_r + 1)\} \cdot E$  を用いて電界の補正をしてやると測定温度領域では比誘電率( $\epsilon'_r$ )は主に側鎖の緩和が原因で3.5~5.2の変化をするために  $\lambda$  の値は表3に示すようになる。ただし  $\lambda$  は転移点上下の温度に依存しない一定値を  $\lambda_H$  と  $\lambda_L$  と記した。

表3 電界補正後の  $\lambda$  値

試料	$\lambda_L$ (Å)	$\lambda_H$ (Å)
A	33	24
B	42	22
C	108	54
D	78	32

さらに表4に参考としてこれまで多くの研究者達によって得られた代表的なポリマーの  $\lambda$  値をあげておく

表4  $\lambda$  の測定例

物質	温度 (°C)	電界 (MV/cm)	$\lambda$ (Å)	文献
PMMA	76	$\leq 0.03$	190	4
PET	-30~20	$\leq 4$	2.8~3.4	10
PET	130~190	$\leq 0.2$	69~81	8
PVC	40~120	$\leq 1.0$	12~31	9
PP	55	$\leq 0.16$	200	11
PE	55~85	$\leq 1.5$	20	12

以上の諸結果から低電界および  $0.2 \text{MV/cm}$  までの高電界を通じてPMMA(本法で重合した試料も含めて)の電気伝導はイオン伝導機構が主体と考えてよいだろう。

さらに今後誘電挙動との関連において分子運動と電気伝導を詳しく検討する予定である。

(昭和48年4月3日, 昭和48年電気学会全国大会講演発表)

## 引用文献

- 1) 岡本, 稲垣, 尾之内: 中部化学関係学協会支部連合秋季大会予稿, P 15 (1971)
- 2) 岡本, 稲垣, 尾之内: 日化24年会予稿, 4 2169 (1971)
- 3) S. Saito et al: J. Polym. Sci., A-2, 6, 1297 (1968)
- 4) R. J. Munick: J. Appl. phys., Vol. 28, 11, 1302 (1957)
- 5) J. F. Fowler and F. U. Farmer: Nature, 175, 516 (1955)
- 6) T. G. Fox and Others: J. Am. Chem. Soc., 80, 1768 (1958)
- 7) J. D. Stroupe and R. E. Hughes: J. Am. Chem. Soc., 80, 2341 (1958)
- 8) L. E. Ambroski: J. Polym. Sci., 62, 331 (1962)
- 9) M. Kosaki et al: J. Appl. Phys., 42, 3388 (1971)
- 11) Y. Inuishi et al: J. Appl. Phys., 28, 1017 (1959)
- 11) 井出: 高分子化学, 23, 865 (1966)
- 12) W. G. Lawson: Brit. J. Appl. Phys., 16, 1805 (1965)
- 13) S. Saito: Res. Electrotechnical Lab., 648, (1964)