Osaka University Knowledge Archive

Title	高分子におけるイオン伝導
Author(s)	宮本, 晃男
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31796
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【49】

氏名・(本籍)	宮本晃男（みやもとあきお）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 3727 号
学位授与の日付	昭和51年9月29日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**高分子におけるイオン伝導**
論文審査委員	(主査) 教授 三川 礼
	(副査) 教授 田村 英雄　教授 犬石 嘉雄　教授 川辺 和夫
	教授 塩川 二朗　教授 吉川 彰一　教授 田中 敏夫
	教授 戸倉仁一郎　教授 庄野 利之　教授 永井 利一

論文内容の要旨

本論文は電気絶縁材料として重要な高分子材料におけるイオン伝導の機構を解明するために行った研究結果をまとめたもので，6章および結論からなっている。

第1章では，高分子のレオロジカルな性質を支配する自由体積が，導電現象においても重要な役割を果していることを，橋かけ密度を調節したモデル試料によって明らかにしている。

第2章では　第1章の結果を基礎として，イオン伝導に対する自由体積モデルを提出している。即ち，高分子のもつ自由体積Vf，イオンの移動に要する体積Vi*，イオンとセグメントとの相互作用のエネルギーEj，イオン解離エネルギーWを考慮した電導度式を導出した。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\left(\frac{\gamma V_i^*}{V_f} + \frac{E_j + \frac{W}{2\varepsilon}}{kT}\right)\right\}$$

ここでσは電導度，σ_0は温度によらない定数，γは自由体積の重なりを表わす補正係数，εは誘電率，kはボルツマン定数，Tは絶対温度である。

第3章ではこの式を基礎にして熱力学的な解析を行って，次の諸事実を明らかにしている。即ち，

(1) 電導度の温度依存性はガラス転移温度以上と以下に対して統一的な取扱いが可能なこと。

(2) キャリヤイオンの移動のメカニズムを具体的に示した。

(3) キャリヤイオンの大きさを実験によって見積ることができて，そのイオンの種類を推定する手がかりを得た。

(4) ガラス転移温度と，電導度の温度依存性における二直線の交点を示す温度との差はキャリヤイオンとセグメントの大きさの差による。

第４章では高電界におけるイオン伝導を扱い，キャリヤイオンがジヤンプする距離は高分子の周期構造と密接な関係があることを示した。

第５章では，組成を異にする一連のポリマーのイオン伝導を扱い，イオンとセグメントの相互作用のエネルギーは高分子の極性基の構造と密接な関係があることを示した。

第６章では，所謂Walden 則に，イオン生成に要するエネルギーに対する考慮を加え修正Walden 則を提出している。

結論では，高分子におけるイオン伝導が第２章で導入した電導度式を基調として理解されることを論じて以上の各章を総括している。

論文の審査結果の要旨

高分子材料は優れた電気的性質の他，優れた機械的性質，物理的性質を有するため，今日欠くことのできない絶縁材料の一つになっている。そのため，高分子の電気現象の研究は古くからなされており，種々の現象が明らかにされてきた。しかしながら導電性と高分子の性質や構造との定量的取扱いはまだ不十分な状態である。本論文は，この間の事情を明らかにしたものである。

高分子のイオン伝導性は，ガラス転移温度以下と以上とで大きな変化を示すのが普通である。本論文は，組成，構造を連続的に変えた一連の高分子を用意して，そのイオン伝導性を広い温度範囲に亘って研究するという手段を用いることにより，ガラス転移温度の存在にかかわりなく全温度範囲に亘って成立するイオン伝導式を提出している。この理論式はイオン伝導の自由体積モデルにもとずいて誘導されたものであるが，このモデルを用いてイオン伝導機構を全温度範囲に亘って統一的に説明することに成功した業績は大きい。また，この理論式からイオンの大きさ，セグメントの大きさ，イオン生成の活性化エネルギー，イオンジヤンプに要するエネルギーなど多くのパラメーターを求めることが可能であって，電気絶縁材料の分子設計に対する実用的意義も大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。