

Title	熱・脱分極電流の測定によるポリマー中の空間電荷の研究
Author(s)	田中, 誉郎
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32316">https://hdl.handle.net/11094/32316</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	田 中 馨 郎
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 3 9 2 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 9 月 30 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	熱・脱分極電流の測定によるポリマー中の空間電荷の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 関 集三  教 授 小高 忠男 助教授 菅 宏

### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリマー中の空間電荷分極の機構は複雑であるために、それに関する研究は少なく、不明な点が多い。ポリマー中の荷電の分極および脱分極機構を研究するために、熱・脱分極電流 (Thermal-Depolarization-Current) の測定が行なわれている。一般に、空間電荷は異種物質界面附近に蓄積する傾向のあることが、Maxwell-Wagner効果として知られている。均質系ポリマーにおいて空間電荷は電極近傍に、不均質系ポリマーにおいては2相界面附近に蓄積すると期待される。しかしながら、均質系ポリマーの電極分極および不均質系ポリマーの界面分極に関するTDCの研究は、ほとんど行なわれておらず、特にポリマー複合系に関するTDCの研究は、全く行なわれていない。

本研究では、均質および不均質系ポリマーにおける空間電荷分極の機構を明らかにするために、層状の組織構造を持つポリマー複合系と数種類のポリマーについてTDCを測定した。

層状の組織構造を持つマイカ充てんエポキシ樹脂複合系に特徴的なTDCピークが、ポリマーマトリックスのガラス転移温度以上に観測された。このTDCピークの挙動は、双極子の配向分極によるTDCピークと異なっている。すなわちピーク強度は、分極電場と直線関係を示さず、高電場側で飽和する。ピーク温度は分極温度とともに上昇する。また電子の空間電荷分極によるTDCピークのような顕著なコレクティング電場依存性を示さない。マイカの体積分率が増すにつれて、ピーク強度も増加する。これらのことから、マイカ充てんエポキシ樹脂複合系に特徴的なTDCピークは、試料中の導電性イオンがポリマーマトリックス・マイカ界面に蓄積した、空間電荷分極から生じると考えられる。このTDCピークに対応する誘電緩和ピークが観測され、その大きな緩和強度は、2層誘電体における界面分極に対するMaxwellの理論によって説明される。エポキシマトリックスが導電相とな

るマイカ充てんエポキシ樹脂複合系と異なり、マイカ充てん橋かけポリスチレン複合系においても、Maxwellの理論から予想されるTDCピークと同じ温度域に、導電性イオンの界面分極に起因するTDCピークが観測される。マイカ充てんエポキシ樹脂複合系における界面分極によるTDCピーク強度の分極温度依存性は、マトリックスのガラス転移温度に強く依存するが、マイカ充てん橋かけポリスチレン複合系の場合、界面分極によるTDCピーク強度の分極温度依存性は、マトリックスのガラス転移温度に依存しない。このことから、エポキシ樹脂複合系の界面分極において、エポキシ樹脂マトリックス中の導電性イオンが、一方橋かけポリスチレン複合系の界面分極において、マイカ中の導電性イオンが重要な役割を演じていると考えられる。簡単な層状組織構造モデルである2枚重ねポリピロメリットイミドフィルム系においても、フィルム間界面附近にトラップされた導電性イオンの空間電荷分極に起因するTDCピークが観測された。以上の結果から、ポリマー複合系における空間電荷分極は、導電性イオンの異種物質界面における蓄積による界面分極であることが、本研究において初めて確認された。

エポキシ樹脂において、ガラス転移に関連した双極子配向分極によるTDCピークの高温側に、双極子およびイオンによる分極から生じるTDCピークと異なった挙動を示すTDCピークが観測された。すなわちこのピークは、強いコレクティング電場依存性、電極材料依存性および試料厚み依存性を示す。したがってこのTDCピークは、陰極から注入された電子の電極分極に起因すると考えられる。ポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチルにおいても、エポキシ樹脂と同様のTDCピークが、それぞれのガラス転移温度以上に観察された。一方500℃までにガラス転移を示さないポリピロメリットイミドフィルムにおいても、陰極から注入電子の電極分極によるTDCピークが観測される。陰極側のフィルム表面を削り取ることにより、このTDCピークは大きく減少することから、注入電子は陰極近傍の試料表面附近にトラップされていると考えられる。このTDCピークは、ポリピロメリットイミドフィルムの高温エージング過程における橋かけの形成により、高温側へ移動する界面活性剤を含む乳化重合ポリメタクリル酸メチルおよびポリスチレンのフィルムにおいても、注入電子の電極分極に起因するTDCピークは、界面活性剤・ポリマー相互作用による分子鎖束縛のために、高温側へ移動する。均質系ポリマーにおいて、陰極から注入された電子の電極分極に起因する空間電荷分極の存在が確認された。そして加熱によるその脱分極機構は、分子鎖束縛に強く影響されることがわかった。

均質系および不均質系ポリマーの空間電荷分極に、異種物質界面が重要な役割を演じていることが、本研究において実験的に初めて明らかにされた。ここで用いたTDCの測定は、均質系および不均質系ポリマーの空間電荷分極の研究に有効であると考えられる。

## 論文の審査結果の要旨

ポリマー中の空間電荷分極の機構は、低分子に比べて複雑であるためこれまで研究が著しくおくれ

ていた。田中君は電導性ポリマー、非電導性ポリマーおよびそれらのマイカとの複合系に対し、いわゆる熱・脱分極電流を測定し、その空間電荷に対する研究を行ったのが本論文である。なお補助手段としては広巾NMRおよび誘電分散、電導度測定をも併用している。

先づ電導性ポリマーとしてはエポキシ樹脂をとりあげ、熱・脱分極電流（以下TDCと記す）を測定した結果、二つのピークが110℃および140℃付近にみられた。高温ピークのコレクティング電場依存性、試料の厚み依存性および電極材料依存性のいちじるしいことから、これは陰極より注入された電子の電気分極に起因すること、低温側のものはガラス転移点依存性から多極子およびイオンによる分極であると結論された。これに対し、ガラス転移点を測定温度範囲にもたないポリピロメリットイミドフィルムでは上記の高温側に対するもののみが存在することが上述の諸方法により確認された。

次に層状組織をもつマイカフレークを充填したエポキシポリマー、および橋かけポリスチレン複合系についてもくわしい研究を行った。その結果、エポキシ系では、マトリックスが電導性であるため、  
i) マイカとマトリックスの界面に蓄積された電荷、  
ii) マトリックス中の双極子配向の変化および  
iii) 界面双極子の三種のピークがたしかめられ、これが誘電分散研究により裏付けられた。一方、マイカが電導性を示すポリスチレン系では上記 ii) のガラス転移に依存するものは観測されないことも明らかにされた。

以上田中君は高分子ポリマー中に蓄積される荷電とその分極に関する形式を明らかにすると共に、複合系においては界面におけるいわゆるMaxwell-Wagner型分極の存在とその半定量的説明にも成功し、未だほとんど未開拓であったこの分野に新しい知見を加えた。関連研究としての副論文21篇とあわせ考え、理学博士の学位論文として充分価値あるものと認めた。