The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの電気伝導と電極界面現象に関する研究
Author(s)	小野田, 光宣
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33664
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【65】

氏名・（本籍）	小野田（おのだ） 光（みつ） 宣（よし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 6262 号
学位授与の日付	昭和58年12月23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	吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの電気伝導と電極界面現象に関する研究
論文審査委員	（主査） 教授 犬石 嘉雄 教授 木下 仁志　教授 藤井 克彦　教授 山中千代衛 教授 鈴木 胖　教授 横山 昌弘　教授 中井 貞雄 教授 黒田 英三　教授 三川 禮　教授 艸林 成和

論文内容の要旨

本論文は，吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの電気伝導と電極界面現象に関して行った研究成果をまとめたものであり，本文6章と謝辞から構成されている。

以下に各章毎に順を追ってその内容の梗概を述べる。

第1章　序　論

本章では，主として高分子材料の電気絶縁材料として占める地位およびその重要性について述べている。更に，絶縁材料の吸湿が電気絶縁性能におよぼす諸問題について概観し，その問題点の解明がいかに重要であるかを述べることによって，本論文の目的と意義を明らかにしている。

第2章　固体絶縁材料の電気伝導機構

本章では，電気伝導をキャリアの種類によって電子性伝導およびイオン性伝導に大きく分類して，従来提案されてきた固体絶縁材料の電導機構について概観している。

第3章　吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの電気伝導

本章では，高分子絶縁材料の比較的低電界における電気伝導特性におよぼす吸湿の影響を明らかにする目的で，従来からイオン伝導性材料であるといわれている可塑化ポリ塩化ビニルを用いて，主として伝導電流の時間特性について調べている。吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの伝導電流(i)の時間(t)特性は log i − log t プロットで大略3つの領域に分類される。すなわち，電流ピークが認められ，その後 $i \propto t^{-0.1}$ で減衰する第Ⅰ領域，$i \propto t^{-0.5}$ で減衰する第Ⅱ領域，そして電流は時間に関係なくほぼ一定の第Ⅲ領域である。第Ⅰ領域の電流ピークは陽極界面における陽極酸化皮膜生成反応により解放されたプロトン(H^+)が試料体積内に注入されて伝導するために発生すると結論され H^+ の見掛けの移動度は，約 $2 \sim 5 \times 10^{-9}$

cm²／V.S（80℃）と評価される。第Ⅱ領域の電流の減衰は主としてイオン供給源が減少するイオンのClean up 効果を反映した現象であると結論できる。また，第Ⅲ領域の電流は準定常電流と考えられる。

吸湿可塑化ポリ塩化ビニル体積内で形成されたイオン空間電荷の挙動を調べる目的で，印加電圧の極性を反転した場合の電流の時間特性について検討している。その電流の時間特性には2つの電流ピークの発生および極性効果が認められる。この現象を初期充電期間中に形成される深いトラップに捕獲された負イオン空間電荷量の相違で説明し，2つの電流ピークのうち第1ピークは正イオン，第2ピークは負イオンの寄与によるものであると推論している。

第4章　吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの電極界面現象

本章では，吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの電気伝導の機構を解明するためには電極界面におけるイオンの挙動を電気化学的に検討する必要性のあることを述べ，電極界面現象について検討している。

吸湿可塑化ポリ塩化ビニル直流電圧を長時間印加した場合，陽極側試料表面が赤紫色に着色する現象が認められる。この着色現象は陽極酸化皮膜生成反応により解放されたプロトン（H^+）が可塑化ポリ塩化ビニルの分子鎖をアタックしながら体積内に注入されるため，分子鎖が切断されて不飽和結合が生成されるためであると推論している。着色生成物の構造は$C=O$，$C=C$，CHO，$=C-O-C$などの原子団で構成されている。また，この着色現象はウエザリング劣化の一原因となるものと推論している。金属電極でサンドウイッチされた高分子材料は電極界面における電気化学反応に起因する一種の高分子電池を形成する。高分子電池を長時間短絡しておくと陰極金属の局所的な消失が認められ，界面電気化学反応に高分子体積中に浸透した水分が関与しているものと推論している。高分子電池を短絡するのみで陰極金属が体積内に浸透し，その分布は陰極側に片寄った山形分布をしている。陰極金属は自由体積チャネルを通して浸透していくものと推論している。

第5章　吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの放電電流と開放電位の時間特性

本章では，固体誘電体に直流電圧を印加した後の放電電流には特異な現象がしばしば観測されることを述べ，吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの電導機構を更に明確にするため，直流電圧印加後の放電電流および開放電位の時間特性について検討している。放電電流および開放電位には時間経過数分後に急激に落ち込む肩が認められる。放電電流および開放電位の時間特性が電極金属の種類により異った挙動を示すことから，電極へ吸着した負イオン（Cl^-）の脱離により負性空間電荷電界が急減するために発生するものと推論している。放電電流の時間特性には異常な電流ピークが認められる。この電流ピークはイオン空間電荷電界によって流れる電流成分と陽極界面における陽極酸化皮膜生成反応に起因して，短絡時に高分子電池を形成して流れる短絡電流成分が合成されて発生するものと結論している。

第6章

本章では，本研究で得られた第3章から第5章までの結果を総括し，本論文の結論としている。

論文の審査結果の要旨

ポリ塩化ビニルは電気・電子絶縁材料として最も広く用いられているものの1つであるがその電気伝導の機構は極性高分子材料の特徴として微量の不純物，水分，電極－高分子界面の影響等のため，複雑な様相を呈し，まだ充分に解明されていない。一方，実用的には吸湿状態での極性高分子絶縁材料の電気伝導度の増加と劣化は絶縁設計上重要な要因である。

本論文は，このような見地から可塑化塩化ビニルの吸湿時の電気伝導と電極界面現象について実験的に調べ，その結果に考察を加えたもので多くの新知見を含んでいるが要約すると

(i) 吸湿した可塑化塩化ビニルの漏洩電流(i)の特異なふるまいを時間(t)，湿度，温度，電極金属の種類等の関数として詳細に実験的に調べた結果，ステップ電圧印加時の漏洩電流の時間的減衰が3段階に分れることを見出している。電圧印加直後の第1段階では電流値にピークが現れると共に $i \propto t^{-0.1}$ のゆるやかな減衰を示す。これが陽極金属の水による電解酸化反応で生じた H^+ がポリマー中で移動するため生じることをESCAなどの実験結果から推論している。次に現れる第2段階では $i \propto t^{-0.5}$ の減衰を示し，それがポリマー中の解離イオンの電極への掃引効果によることを推論している。

(ii) 第1段階の電流ピーク発生時間から H^+ イオンの80℃での移動度とその活性エネルギーとしてそれぞれ $2 \sim 9 \times 10^{-9}$ cm²／sec.v, 0.7ev を得ている。

(iii) 吸湿加塑化塩化ビニルの直流印加電圧の極性を反転すると2つの電流ピークが生じることを見出しそれをそれぞれトラップからの正負イオンの解放によって生じると推論している。

(iv) 前述の第3段階では電極自身と電極に接した塩化ビニルに物質変化による着色が生じることを見出し金電極の場合の赤外反射，吸収スペクトル，X線光電子分光スペクトル，X線マイクロアナライザーなどの解析結果から前者が陽極に生じた酸化被膜（Au_2O_3），後者が陽極酸化で発生した H^+ イオンと酸素が原因で生じた不飽和基によることを推論している。一方，アルミ電極の場合は第3段階では電極の一部が消失し高分子中に入り込むことが認められ，ガラス転移点との関係から金属イオンが高分子の自由体積中を移動すると推論している。

(v) さらに2つの異種金属電極によって吸湿可塑化塩化ビニルをはさんだ高分子電池を形成し，その開放電流と短絡電流を種々の条件下で求め，その時間的減衰の機構に考察を加えている。例えば，温度を変える時，放電電圧はガラス転移点で急増し，それ以上では飽和するが開放電流は温度の（逆数）熱活性型の指数関数関係を示すことを見出している。

以上述べたように本論文は，電気絶縁材料工学上重要な多くの新知見を含み電気工学に寄与する所が大きい。よって本論文は，博士論文として価値あるものと認める。