

ポリ塩化ビニルの低電界電気伝導

舛井正義*, 大力賢次*, 御厨徹雄***

(昭和62年8月31日受理)

Electrical Conduction of Polyvinylchloride at Low Electric Field

Masayoshi MASUI*, Kenji DAIRIKI** and Tetsuo MIKURIYA***

Abstract — Experimental investigation of DC electrical conduction was carried out on a polyvinylchloride commercial film under an electric field of 10 kV/cm. Films were 50 μm in thickness. As the polyvinylchloride film is highly polar because of a C-Cl dipole, the charging and decay current were observed. The activation energy of electrical conduction was obtained from the temperature dependence of electrical conductivity. The activation energy was rapidly reduced at temperature upper the glass transition temperature, which was 47.8 $^{\circ}\text{C}$, derived from the data of differential scanning calorimetry. The ion mobility was estimated from the data of polarity reversal method on electrical conduction on the hypothesis that the charge carrier is an ion. Polyvinylchloride films contain a lot of additives which play an important role in the electrical conduction because of helping the segmental motion of polyvinylchloride. It is difficult to decide an origin of the charge carrier but probably, a plasticizer DOP is ionized and becomes a carrier.

1. はじめに

合成有機高分子材料の電子絶縁工学分野への利用は、盛んであるが、その構造が複雑なうえに、実用化のために付与される添加剤(可塑剤, 安定剤, 滑剤)や製造中に混入する未反応物質, 不純物が混入するため, 電気的性質を理解することは容易ではない。

ポリ塩化ビニル(以下PVCと略す。)は主として低電圧用電線の絶縁被覆に使用されているので, 多くの研究

がなされてきた。しかし, 複雑な挙動のため, 十分研究しつくされたとは言えない。

本論文は, 市販の軟質PVCフィルムを使用して, 低電界電気伝導について実験し, 導電率, 移動度, 活性化エネルギー, 可塑剤の役割などについて検討したものである。

2. 試料

実験に使用した試料は, 軟質ポリ塩化ビニルフィルム

*茨城大学工学部電気工学科(日立市中成沢町)

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University
Hitachi 316, Japan

**茨城大学工学部電気工学科学生(現, 日本通信工業株式会社)

Student, Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering,
Ibaraki University, Hitachi 316, Japan (Present, Nihon Correspondence
Industry Co. Ltd.)

***茨城大学工学部電気工学科学生(現, 日立金属株式会社)

Student, Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering,
Ibaraki University, Hitachi 316, Japan (Present, Hitachi Metal Co.Ltd.)

(高藤化成製造, タフニール)である。厚さは50 μ mで、透明フィルムである。50 \times 50mmのPVCフィルムをエチルアルコールで洗浄後、A_gを真空蒸着し、電極とした。主電極の大きさは、30mm ϕ とした。市販軟質PVCフィルムには、通常、多量の可塑剤、安定剤、滑剤などが含まれている。また、可塑剤などの添加剤、不純物をPVCフィルムから除去し、その影響を調べる目的で、PVCフィルムを60 \sim 65 $^{\circ}$ Cのエチルアルコールに72時間浸漬し、乾燥した試料も供試料とした。

示差走査熱量計(DSCと略す。)を用いて、ガラス転移点を測定した結果47.8 $^{\circ}$ Cであった。

3. 実験方法

3.1 電気伝導の測定

Fig. 1に電流測定回路を示す。電源には直流安定化電源を用いた。電流はエレクトロメーター(タケダ理研TR 8651)を用い、記録計を接続して記録した。試料は恒温槽の中に保持した。測定温度範囲は、20 \sim 130 $^{\circ}$ Cである。測定電圧は、連続可変であるが、50V(10kV/cm)または、100V(20kV/cm)を使用した。

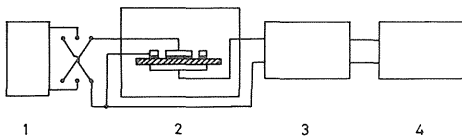


Fig. 1 Electrical conduction measurement system. 1: DC power supply, 2: Measuring box, 3: Electrometer, 4: Recorder

3.2 赤外吸収スペクトルの測定

PVCフィルムの可塑剤として最も一般的に使用されている、ジ-2エチルヘキシルフタレート(以下DOPと略す)が、フィルムに含まれているかどうかを知ることが目的として、赤外吸収スペクトルを測定した。測定器として、日立赤外線吸収スペクトル測定装置215を使用した。

4. 実験結果と考察

高分子材料に直流電圧を印加すると、瞬時充電電流と平衡漏れ電流が重畳されて観察され、時間とともに減少

する吸収電流成分が観察され、平衡漏れ電流の決定を著しく困難にする。特に低温、常温域では平衡漏れ電流を観察し難い。

Fig. 2に未処理試料を用いて温度をパラメーターとして伝導電流を測定した結果を示す。常温では電流減衰が著しく、40 \sim 60 $^{\circ}$ C付近ではなだらかなり、80 \sim 130 $^{\circ}$ Cでは再び電流減衰が大きくなり、120 \sim 130 $^{\circ}$ Cでは10³秒付近に小さな山が現れた。20 \sim 130 $^{\circ}$ Cの範囲でキャリアの種類が単一でないことを推測させる。

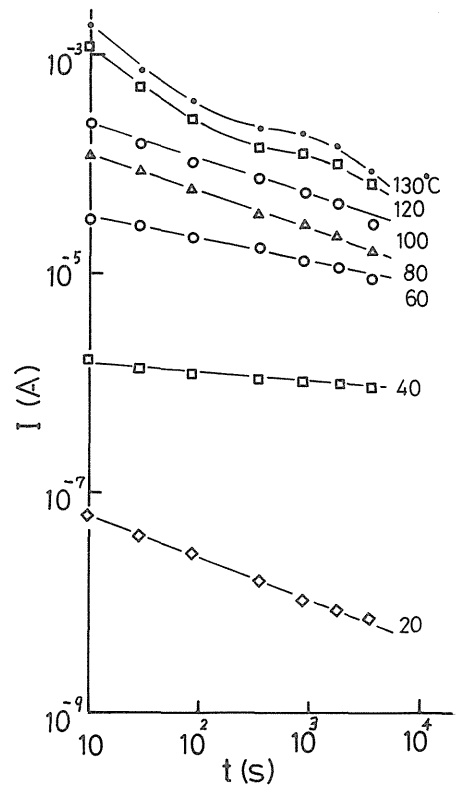


Fig. 2 Decay current I.

電流は近似的には、 $I \propto t^{-n}$ (t時間, n定数)で表わされ、20 $^{\circ}$ Cでn=0.4, 40 $^{\circ}$ Cでn=0.1, 100 $^{\circ}$ Cでn=0.3である。

つぎに、導電率と温度の関係をFig. 3に示す。DSCから求められたガラス転移点は47.8 $^{\circ}$ Cであった。ガラス転移点を境にして分子運動が異なるので、それが電気伝導に影響を与えていることがわかる。導電率 σ は

$$\sigma = \sigma_0 \epsilon^{-\frac{E}{kT}} \tag{1}$$

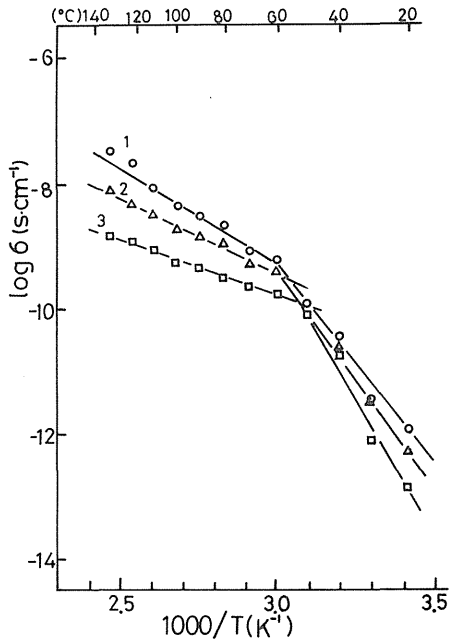


Fig. 3 Electrical conductivity σ vs. $1/T$.
 Activation energy (eV)
 Time after voltage application

| | | $T > T_g$ | $T < T_g$ |
|------|-------|-----------|-----------|
| 1: ○ | 10s | 0.56 | 1.33 |
| 2: △ | 90 | 0.52 | 1.42 |
| 3: □ | .3600 | 0.36 | 1.72 |

ここに E : 電気伝導に対する活性化エネルギー, k : ボルツマン定数, T : 温度, σ_0 : 定数, $\log_e \sigma$ と $1/T$ とは直線関係となり, 直線の傾きから, 電気伝導の活性化エネルギーを求めることができる。Fig. 3 から T_g 以上で活性化エネルギーは $0.4 \sim 0.6$ eV, T_g 以下で $1.3 \sim 1.7$ eV と求まる。これは他の研究者の値とほぼ一致する¹⁾。

ポリ塩化ビニルの電気伝導はイオン伝導であると考えられる場合が多い^{2, 3, 4)}。

電気伝導の活性化エネルギーは, イオンの生成エネルギーと移動のエネルギーの和である。しかし, イオンの種類が同定できないこと, イオン数が非常に少ないため, これらを分離することは困難である。 T_g 以上で電気伝導の活性化エネルギーが著しく減少するのは, ミクロブラウン運動が活発になり, 自由体積が増加し, それらが時間的にも場所的にも移動が活発になり, イオンの移動が容易になるためと考えられる。また, イオンの密度は, 毎秒当りの解離イオン, 再結合イオンおよび電流により電極に運び去られるイオンの3つの原因で決定される。可塑化塩化ビニル中の可動イオンについて, 木村らは,

不純物によるイオンと脱塩酸にもとづくイオンが主体であると考えている³⁾。

可塑剤量の増加や温度上昇は, イオンの移動度を増加し, 電圧の増加はイオンの速度を増加する。毎秒生成するイオンの数に比べて, 移動するイオン数が多ければ, キャリアは時間とともに減少し, 電流減少となる。

Fig. 4にPVCフィルムをエチルアルコールに72時間浸漬し, 乾燥したPVCフィルムの導電率と温度との関係を示す。未処理フィルムに比べて導電率が小さくなっている。PVC中の添加剤がエチルアルコール中に溶出し, PVC中から除去されたためである。目視によりPVCフィルムが白濁化したことが確認された。これはマイクロポイドの発生によると思われる。導電率の屈折点が未処理試料に比べて高温側にシフトしている。これは可塑剤などの溶出により, ガラス転移点が高温側にシフトしたものである⁵⁾。エチルアルコール処理試料の導電率の活性化エネルギーが, T_g 以上で増加している。これは, エチルアルコールにより添加剤が溶出し, 空孔ができ, 移動の障壁は高くなっていることを示している。即ち, 可塑剤の溶出は, PVC分子鎖の熱運動や空孔の移動を妨げ, キャリアの移動を困難にしていると考えられる。

市販PVCは添加剤が多く, イオン種を定めることは困難である。可塑剤ではないという説がある²⁾。

筆者は, DOPを0.1%脱イオン水に溶解し, 電気抵抗を測定した。Fig. 5に実験結果を示す。DOPは水の中で解離し, 電気伝導に寄与している。従って, PVC中でも電気伝導に関与している可能性は十分ある。

つぎに, 電極付近のイオンのドリフトについて考える。Fig. 6に示すように, 直流電圧を印加すると減衰電流が流れる。つぎに, 極性を反転すると電流は逆方向に流れるが, ピーク(最大値)を経て, 減衰電流となる。極性を再度行くと電流方向は反対になるが, 同じように最大値を経て減衰電流となる。しかし, 電流の最大値はだんだん小さくなる。これはキャリアの再結合や電極での放電によるものと考えられる。高温ほどピークが明確になり, ピークの現れる時間 t_{max} は減少する。

この機構は, つぎのように考えられる。簡単にするため, イオンを一種類とし, 移動中に再結合により減少するイオンの数を無視する。またイオンによる空間電荷が電界をゆがめないと仮定する。ある時間経過するとイオンは電極近くに放電せずに薄い層をなして蓄積していると仮定する。極性を反転すると, これらのイオンは再び反対側の電極に向かって移動を始める。それ故, バルク中

の有効な可動イオンが最大になった時、電流は最大となる。電極間のイオンの到達時間 τ は、次式のようになる。

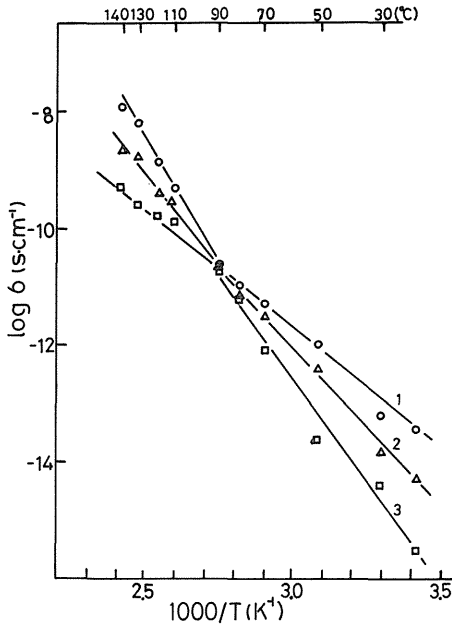


Fig. 4 Electrical conductivity σ of PVC treated with ethyl alcohol vs. $1/T$.

Activation energy (eV)

Time after voltage application

| | | $T > T_g$ | $T < T_g$ |
|----|--------|-----------|-----------|
| 1: | ○ 10s | 1.65 | 0.84 |
| 2: | △ 90 | 1.22 | 1.09 |
| 3: | □ 3600 | 0.76 | 1.40 |

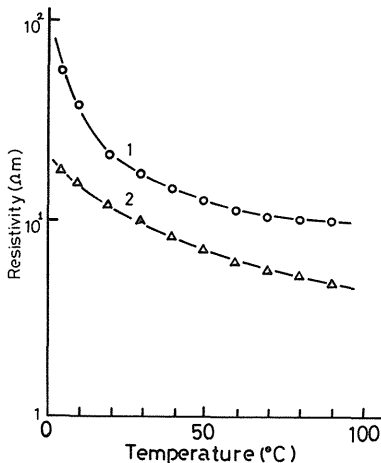


Fig. 5 Resistivity of water vs. temperature. 1. deionized water, 2. Water contains DOP 0.1%

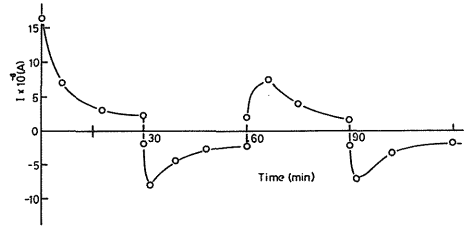


Fig. 6 Polarity reversal test.

$$\tau = d^2 / \mu V \text{ (S)} \tag{2}$$

d : 電極間距離, μ : イオンの移動度, V : 印加電圧, この τ は、反転後の電流が極大値をとるまでの時間 t_{\max} にほぼ等しい。

$$t_{\max} \cong \tau = d^2 / \mu V \text{ (cm}^2 / \text{VS)} \tag{3}$$

この式から t_{\max} を測定して、 μ を求めることができる⁴⁾。Fig. 8の結果から、イオンの移動度の温度依存性を表わす式を導くと、つぎのようになる。 $V = 50 \text{ V}$ の時

$$\mu = 7.7 \times 10^{-4} e^{-\frac{E}{kT}} \tag{4}$$

ここに、 E : 0.35 eV である。

家田らは、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ におけるPVCの移動度として $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{VS}$ を報告している⁵⁾。

Fig. 7, Fig. 8のデータから、 50 V 印加、温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ の時のイオン数を推定してみる。電流 $I = 4.1 \times 10^{-6} \text{ A}$ 、移動度 $4.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{VS}$ 、 $V = 50 \text{ V}$ 、試料の厚さ $50 \text{ }\mu\text{m}$ であるから、導電率 $\sigma = 5.8 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ と計算される。 $\sigma = ne\mu$ (e : 素電荷)であるから、 $n = \sigma / e\mu$ より $n = 8.4 \times 10^{17} \text{ 個/cm}^3$ となる。家田らが求めた値 $3 \times 10^{16} \text{ 個/cm}^3$ より大きい、試料の違いを考慮すると、よく一致したと言える。

市販のPVCは、各種の添加剤をPVCに加えて、性質の改善、加工性の向上をはかっている。

可塑剤として最も良く使用されているDOPが、供試料フィルム中に含まれているかどうか、IRスペクトルを測定した。Fig. 9に可塑剤等を含む未処理PVCフィルムのIRスペクトルを示す。Fig. 10に試薬DOPのIRスペクトルを示す。PVCの赤外吸収スペクトルの研究は、 K_{imm} らによって報告されている⁷⁾。PVCでは $600 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ にC-C ℓ の伸縮振動を、 1250 cm^{-1} 付近にC-Hの変角振動が存在するとされている。未処

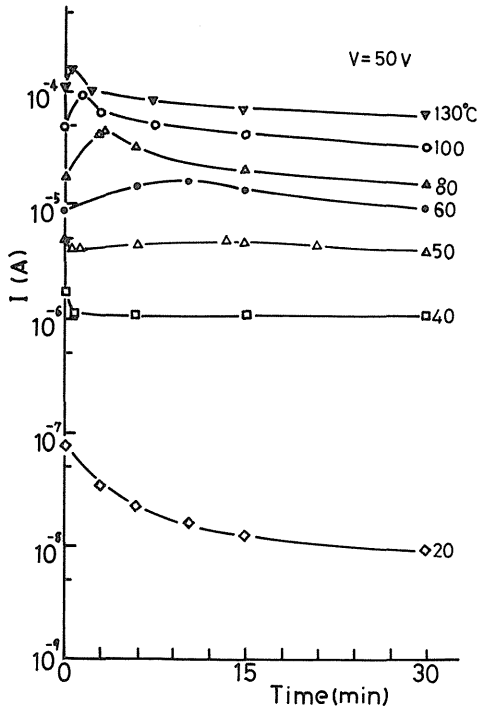


Fig. 7 Current after polarity reversal.

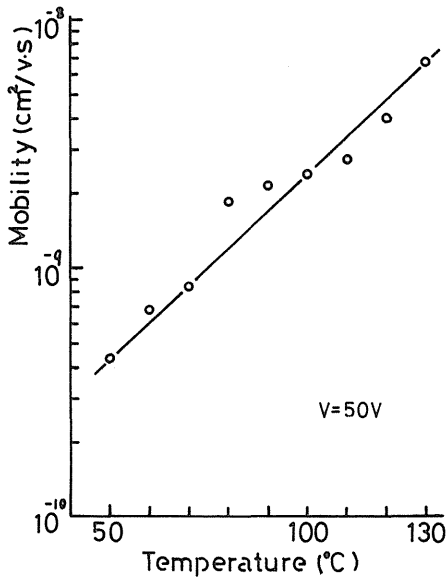


Fig. 8 Carrier mobility vs. temperature.

理供試料の赤外吸収スペクトルは、大へん複雑である。これは多量の可塑剤、安定剤、滑剤などを含むためであ

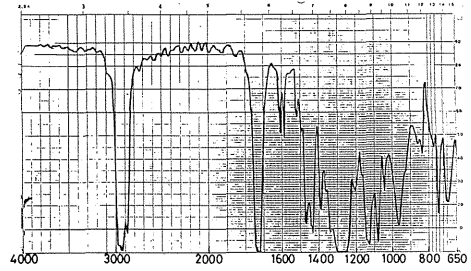


Fig. 9 IR spectrum of PVC film specimen.

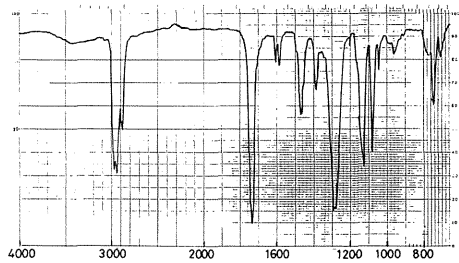


Fig. 10 IR spectrum of DOP.

ると考えられる。つぎにDOPの赤外吸収スペクトルについて触れる。2880~3000, 1730~1760, 1280~1300 cm^{-1} に特に大きな吸収がある他, 700~1600 cm^{-1} にたくさんの小吸収がみられる。このDOPのスペクトルは、Fig. 9の赤外吸収スペクトルにもみられ、市販PVCフィルム(供試料)に含まれていることが推察される。

市販軟質塩化ビニルフィルムの電気伝導を測定し、つぎの結論を得た。

1. イオンの移動度 $4.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{VS}$ (10kV/cm, 50°C)を得た。
2. DOPはキャリアとなる可能性がある。
3. 可塑剤などの添加物は、分子間の相互作用を減少させて、ポリ塩化ビニル鎖の分子運動を助けて、イオンの移動に寄与する。

最後に、IRスペクトルの測定にご援助下さいました本学短期大学部講師小又基彰先生に心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編：放電ハン

- ドブック, 電気学会 (昭49) 393
- 2) 後藤: 高分子化学, 9 (昭26) 411
- 3) 木村, 篠原: 電気学会雑誌, 79 (昭34) 71
- 4) M. Kosaki, H. Oshima, M. Ieda: J. Phy. Soc. Japan 22 (1970) 1012
- 5) 家田, 篠原: 電気学会雑誌, 79 (昭34) 843
- 6) 高分子学会: 高分子測定法 (上) 培風館 (昭48) 191
- 7) S. Krimm, C. Y. Liang: J. Polymer Sci. 22 (1956) 95