

高分子可塑化絶縁物の電氣的性質 (II)

(誘電緩和現象よりの考察)

太田 善規*・小木曾敏三郎**

(昭和44年10月31日受理)

1. 緒 言

電気部門における高分子材料の新分野の開拓として、有機系高分子半導体、導電性高分子、耐熱耐炎性高分子材料など多くの分野に焦点がしぼられ、^{1)~11)} 広汎な応用部門への門戸となろうとしている。一方、製造プロセスの違いによる電氣的特性のうち、伝導機構においては機構的に問題点が多いが、これに関してもこれまで幾度か実験的に検討をなしている。^{12)~15)} さらに誘電特性では電氣的物性面と分子構造における関連性において構造解析の手がかりとなり易い面が考えられるが、分極現象、特に誘電異常分散において分子鎖の配位による分極の状態を知ることにより、主鎖の内部回転が主導性を有するか、側鎖原子団の運動がこれに加算を示すかなど、分子構造的に知るために手段が必要である。このため架橋剤やその他の添加物による不純物の分散や熱伝達の判定なども附随させて解析し、この間の検討をなしている。

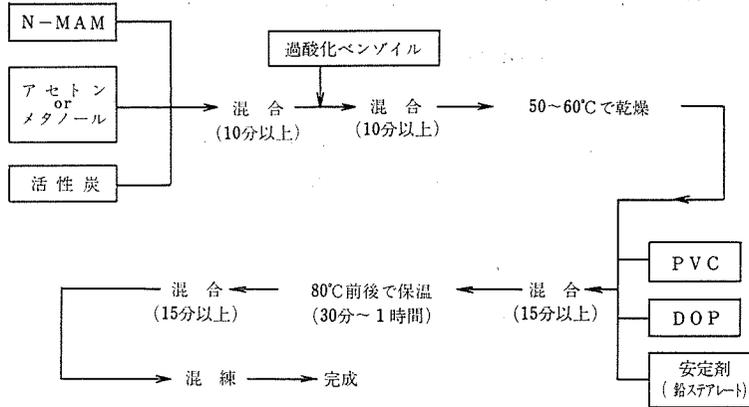
本報は前報¹⁶⁾に引続き高分子可塑化物としてポリ塩化ビニルの利用による継続的実験をなし、これの誘電特性より現象的な理論を活用して、分子構造の影響や電荷担体による分極現象を、機構との相関作用となす一経路として、連続多緩和系の高分子組織を、不連続な緩和時間による等価回路をもって足がかりとなし、誘電緩和の主体性を機構的に関係づけることを計画したものである。

2. 試料の調整方法

使用した試料のポリ塩化ビニル (PVC, ゼオン103EP, ストレートP1050)、配合剤及び配分比やブレンディング並びに混練条件は前報¹⁶⁾によるが、これ以外に活性炭の混入のために架橋剤としてN-メチロールアクリルアミド (仮称N-MAM) $[\text{CH}_2=\text{CHCONH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}]$ ¹⁷⁾と重合開始剤として過酸化ベンゾイルを使用している。この方法による試料調整は既発表¹⁷⁾によるが、本報での試料作成方法を簡略化して表示したものが第一図である。所要試料の成分比の決定を見れば、最初N-MAMを溶剤 (アセトン又はメタノール等) に溶解し、これに活性炭を混入する。この場合溶剤アセトンはN-MAMの溶解量を基準にした所要量として使用する。そのあと作成条件によるブレンディングにより、ロール機による混練にて混練温度140°C前後として所定の試料を混練時間の適宜調整によって作製をなしている。

* 電気工学教室、助手

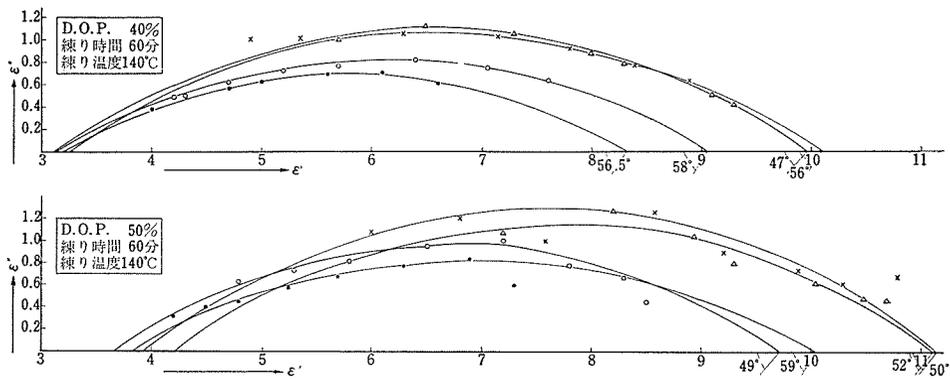
** 電気工学教室、教授



第1図 試料作成形態

3. 誘電特性の測定方法と結果の考察

使用測定装置は安藤電気製、広帯域誘電体損測定装置（周波数範囲30Hz～5MHz）で、試料への接着電極にはAgまたはAlによる蒸着電極を使用した。可塑化ポリ塩化ビニルの周波数特性は前報にも見られるようにCole-Cole則が適用される。第2図に今回における一例を示すが、実験結果より見ると概略的にCole則の指数 β は0.3程度の例が多い。



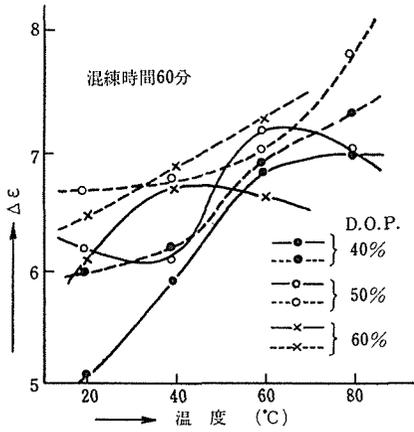
第2図 Cole-Cole 則への適用例

3.1.1 $\Delta\epsilon$ と測定温度、混練時間及び可塑剤との関係

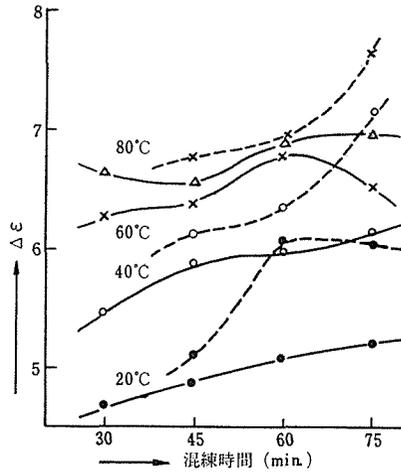
可塑化ポリ塩化ビニルの $\epsilon' - \epsilon''$ 特性曲線から $\Delta\epsilon (= \epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ を求めると第3図、第4図、第5図のごとくなる。 $\Delta\epsilon$ は温度の上昇により大となり、また混練時間が永いほど大きくなる傾向にあるが、可塑剤DOPの量に対しては著しい傾向はみられない。

3.1.2 τ_m と測定温度, 混練時間及び可塑剤との関係

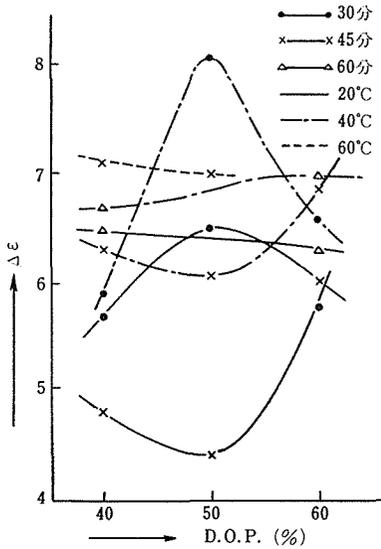
τ_m と測定温度, 混練時間及び可塑剤 DOP との関係を示したものが第6図, 第7図, 第8図で表わされる. τ_m は温度上昇とともに減少し, また可塑剤 DOP の量が増加すると減少する傾向を示すが, 混練時間では, きわだった傾向は見られない. $\Delta\epsilon$, τ_m と測定温度, 混練時間ならびに可塑剤との関係は温度だけが $\Delta\epsilon$, τ_m に著しく影響している. なお, これに関して第2図から推測できるごとく ϵ_0 が大きくなるにつれて ϵ_∞ は小さくなっている. この関係を Kirkwood の(1)式¹⁸⁾に適用して $\Delta\epsilon$ と温度の関係を検討してみる.



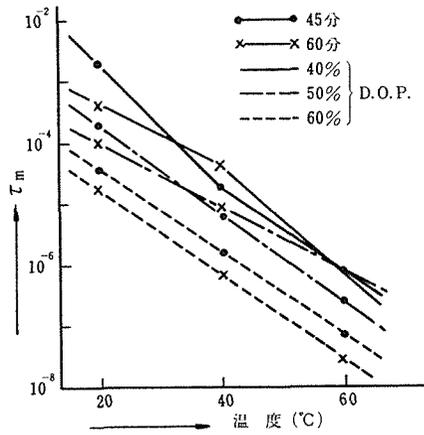
第3図 $\Delta\epsilon$ -温度特性



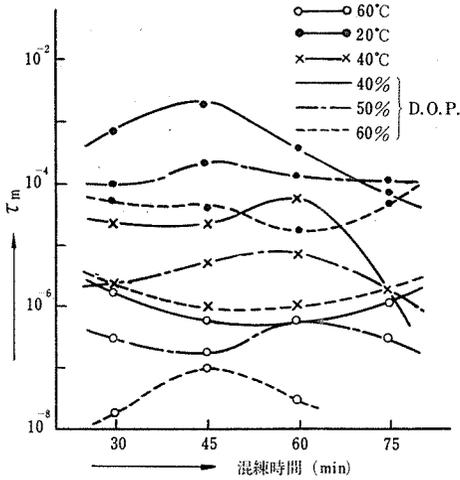
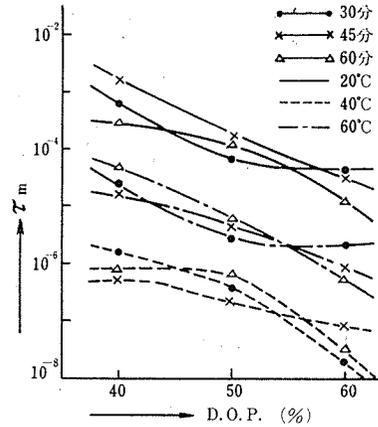
第4図 $\Delta\epsilon$ -混練時間特性



第5図 $\Delta\epsilon$ と可塑剤 D.O.P. との関係曲線



第6図 τ_m -温度特性

第7図 τ_m -混練時間特性第8図 τ_m と可塑剤D.O.P.との関係曲線

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi N g \mu^2}{3kT} \quad (1)$$

N : 配向に寄与する単位体積当りの極性基数

μ : 永久双極子能率

g : 隣接双極子間の相互作用によって定まる定数

k : Boltzmann 定数 T : 絶対温度

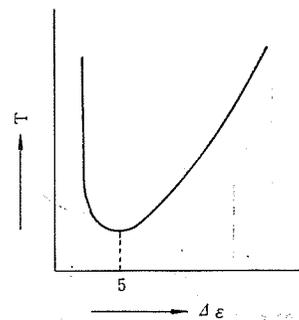
現在までの実験範囲内では ε_0 の変化に対して ε_∞ の変化は小さいので 温度変化の拡大されない範囲内では次式の近似が可能である。

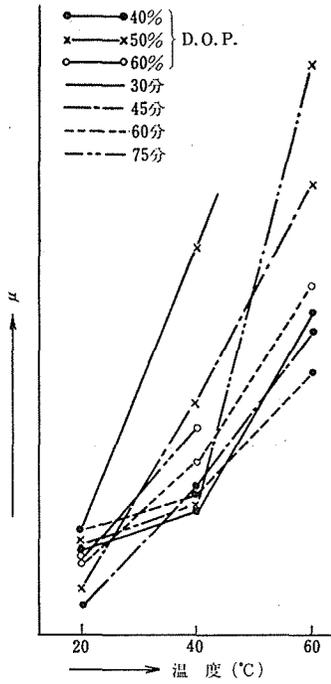
$$\Delta\varepsilon = \kappa\varepsilon_0 \quad \text{ただし } 0 < \kappa < 1$$

また高分子の場合 g の値が 0.92 以下の範囲で示される例が多いが、 $Ng\mu^2$ に対して大きな変化がない限りは第9図で表示できる。この場合最小値 $\varepsilon_0 = 5$ 程度である。実験例から考察しても、これの前後において絶対温度の変化は大きい方に移行するので実際の場合に該当させて ε_0 の最小値を 5 程度とし、それ以上の例では第9図の右側の上昇部分に適合する。

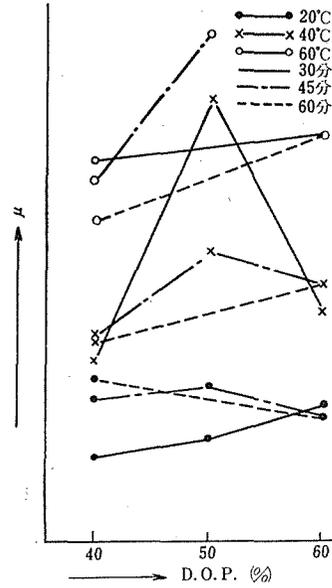
3.1.3 μ と測定温度、混練時間及び可塑剤との関係

現段階では双極子モーメント μ の測定を実施中にて結論をつけるには多少の時間的制約があるが、本報で

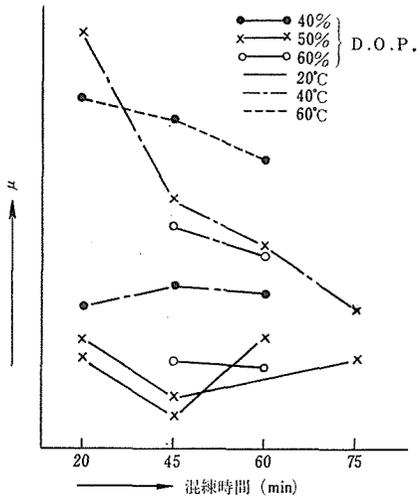
第9図 $\Delta\varepsilon$ と絶対温度 T との関係



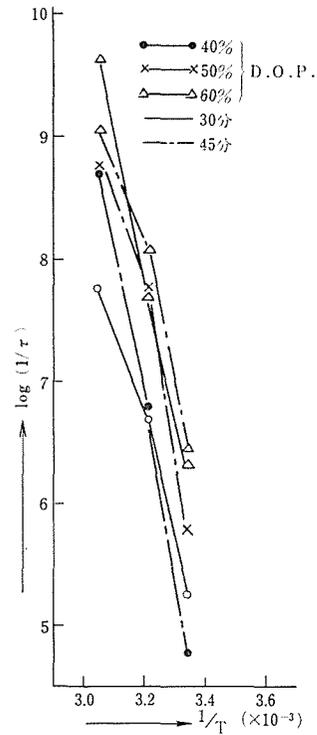
第10図 μの温度変化に対する傾向



第11図 μと可塑剤量との関係



第12図 μの混練時間による影響



第13図 緩和時間τと絶対温度 Tとの関係

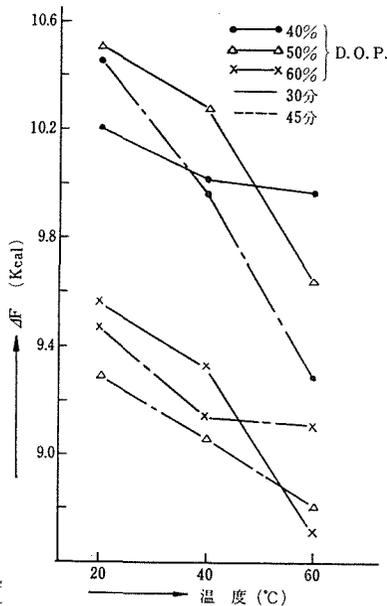
は一応、次の機会に定量的な解析を計画している。それ故、この件に関しては今回は定性的な検討結果を示してある。(1)式にて Ng に大きな変化がなければ双極子モーメントと測定温度、混練時間及び可塑剤 DOP との関係はそれぞれ第10図、第11図、第12図で表わされる。一応 μ は温度が上昇するにつれて大きくなっており、可塑剤 DOP の量に対しては50%で最大になり40%、60%では小に移向する。ただし混練時間に対しては著しい傾向は見られない。

3.1.4 緩和時間 τ と絶対温度 T との関係

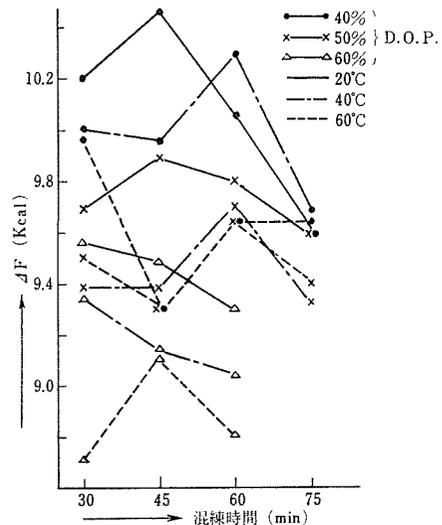
緩和時間 τ の表示を $\log(1/\tau)$ にて示し、絶対温度も逆数 $1/T$ にて計算すると第13図のように直線に示すことができる。このことについての解釈は活性化熱が温度に依存していないことを意味するが、一応は可塑剤とともに減少していることが予測できる。なお可塑剤を含まない γ ポリ塩化ビニルに対する活性化熱の値が 40.7Kcal と計算した例があるが、これは Fuoss が用いたポリ塩化ビニルの試料に対する値 43.0Kcal とほぼ一致している。このように活性化熱の値が鎖状体の重合度によらないことは鎖のセグメントが動作単位であることを意味すると思われる。

3.1.5 活性化自由エネルギー ΔF と測定温度、混練時間及び可塑剤との関係

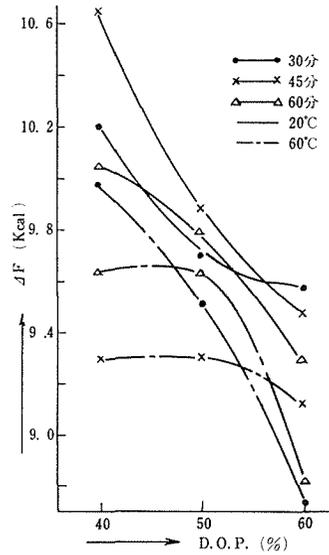
Eyring の反応速度論から活性化自由エネルギー ΔF を求めると第14図、第15図、第16図のごとくなる。この方法は Eyring 等²⁰⁾ の反応速度論の結果を誘電緩和現象に適用を試みたもので(2)式がこの表示である。



第14図 ΔF -温度特性



第15図 ΔF の混練時間による影響

第16図 ΔF と可塑剤 D.O.P. との関係曲線

$$k' = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (2)$$

k' : 一方反応の速度定数 R : ガス定数
 h : Planck の定数 T : 絶対温度
 k : Boltzmann の定数
 ΔS^* : 活性化のエントロピー
 ΔH^* : 活性化熱

一般に(2)式は Eyring の絶対速度論によれば f_{max} と温度との間に次の式が成立つので緩和時間の逆数に等しく置き(3)式より ΔF が計算できる。

$$2\pi f_{max} = \frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) \quad (3)$$

計算結果による図から測定温度上昇とともに ΔF は減少しており、可塑剤 DOP に対しても DOP の増加とともに減少しているが、混練時間に対しては著しい傾向は現われない。活性化の自由エネルギーは約 10Kcal、活性化エントロピーは計算結果からみると約 50Kcal で大きくなっている。この結果は双極子の回転には、その周囲にある多数の双極子が関係していることを意味しているので、回転が起るためには、ある一定の協同作用が必要で、一個の双極子が回転することは他の双極子の再配置を必要とするものと思われる。可塑剤 DOP、測定温度 40°C、混練時間 60 分の場合のエンタルピー、エントロピー及び活性化自由エネルギーを計算した結果は次のごとくになった。

エンタルピー $\Delta H = 48.9\text{Kcal}$

エントロピー $\Delta S = 137\text{EU}$

活性化自由エネルギー $\Delta F = 10.28\text{Kcal}$

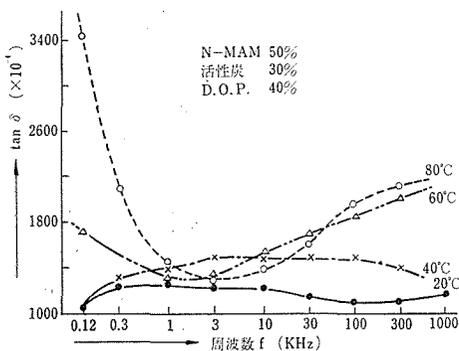
以上から ΔH は大きいにもかかわらず ΔS も大きいので ΔF は小さくなる。 ΔF は温度とともに小さくなっているが、これは温度の上昇とともに分子機構の変化が徐々に起りつつあることを意味している。

3.2 高分子に活性炭 C 及び N-MAM を混入した場合

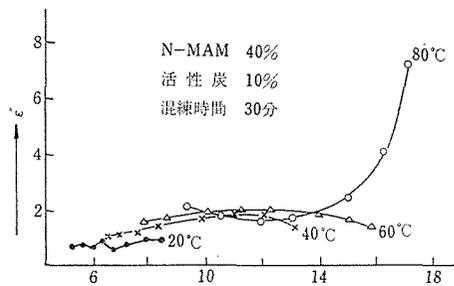
これまで研究開発にて高分子可塑性絶縁物を高分子物質の有する柔軟性と機械的強度を維持し、伝導性を有する抵抗材料、もしくは軽量化や耐薬品性、耐腐食性などを利用とした導電材料と置換することを目的として、ある程度の利用度のための開発をなしてきた。¹⁷⁾ またこれ以外に炭素量の削減は耐候性材料として使用されている例から、その方の応用も考えられるので、活性炭の軽減により、高分子物質の有利な面の維持における電気的性質の測定を上記の利用目的の一部に加算して実験を進めた結果がある。ところがこの件の推進におけるとりまとめ部分に興味ある実験結果を得た。すなわち使用原料として活性炭と N-MAM の混入により誘電特性の傾向や緩和時間その他の関係事項の検討をなした際、²¹⁾ いわゆる一部で Lemniscate 則と呼んでいる。Davidson-Cole 則の適用への該当をみたので機構的な検討をなすための継続的な実験を推進している。なおこれ以外に同様の興味は溶液法によるポリ塩化ビニル薄膜の誘電的性質においても見出したので、²²⁾ とども対策に重点を置いて現状で機構的な検討を重ねている。

3.2.1 $\tan \delta$ の周波数特性

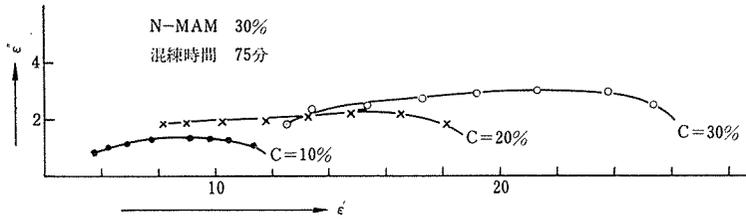
第17図は $\tan \delta - \log f$ 特性曲線の一例で、 20°C 、 40°C の低周波側では $\tan \delta$ の低下をみるが高温になるにつれ逆に高くなる。一応予測できることはイオン伝導の活発化が考えられるので、分子構造変化について電荷担体の輸送現象の影響が、どの程度まで関与しているかなどの対策への考慮も必要となる。



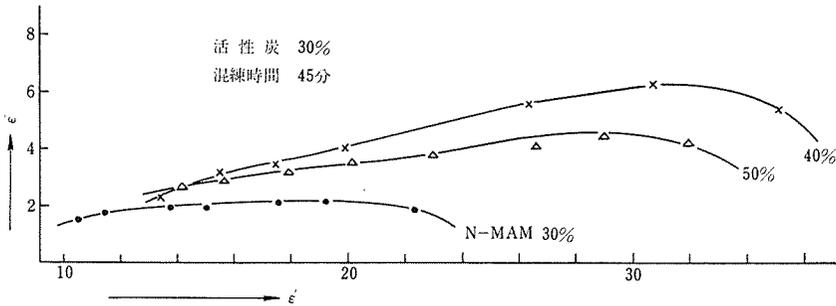
第17図 $\tan \delta$ の周波数特性



第18図 混入添加物による可塑性 PVC の誘電特性



第19図 N-MAM 含有可塑性 PVC の誘電特性



第20図 含有活性炭による可塑性 PVC の誘電特性

3.2.2 ϵ' - ϵ'' 特性曲線

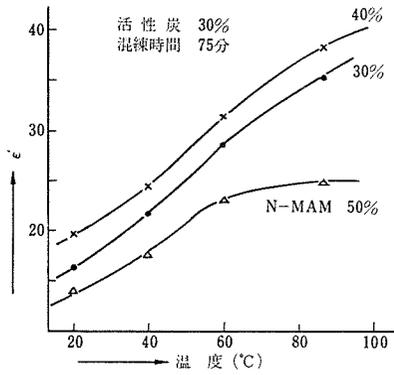
複素誘電特性の表示は第18図, 第19図, 第20図になり, 活性炭及び N-MAM の混入により Cole-Cole 円弧則には適合せず Davidson-Cole 則に移行する. ϵ_0 は温度上昇とともに大きくなり, ϵ_∞ は温度上昇とともに小さくなる傾向にある. 80°C においては低周波側におけるよりも大きくなり, この点は溶液法による PVC 絶縁皮膜の場合と同一傾向を示す. 第19図は活性炭を変化させたときの特性曲線で, 活性炭量の増加により ϵ' , ϵ'' ともに大になるが, N-MAM の場合には定量活性炭量に対し限界がある. すなわち N-MAM 40% の場合に ϵ' , ϵ'' の最大を示すが, 他の量では周波数範囲の幅が狭くなる.

3.2.3 ϵ' と測定温度, N-MAM 活性炭および混練時間との関係

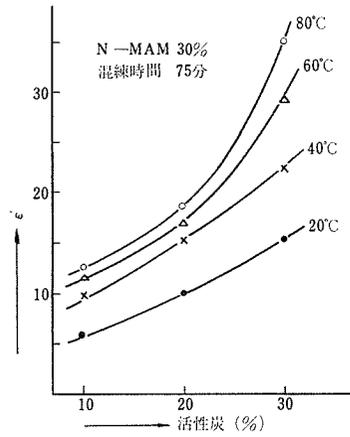
ϵ' と測定温度, N-MAM, 活性炭及び混練時間の関係をまとめると 第21図, 第22図, 第23図, 第24図のごとくなる. この結果によると ϵ' は温度上昇とともに増加し, また活性炭混入量増加とともに増強する. 混練時間との関係は活性炭混入量が10%及び20%の場合に45分で最大を示すが, 混練時間が永くなると減少の傾向が注目され, 30%の場合にはこの傾向がみられない. また N-MAM の関係では活性炭30%混入により N-MAM 40%で最大を示し, それよりの増減により低下を示唆する. 一方, 活性炭量10%混入の場合は N-MAM の増加とともに僅かながら増加の傾向を示す.

3.2.4 ϵ'' と測定温度, N-MAM, 活性炭及び混練時間との関係

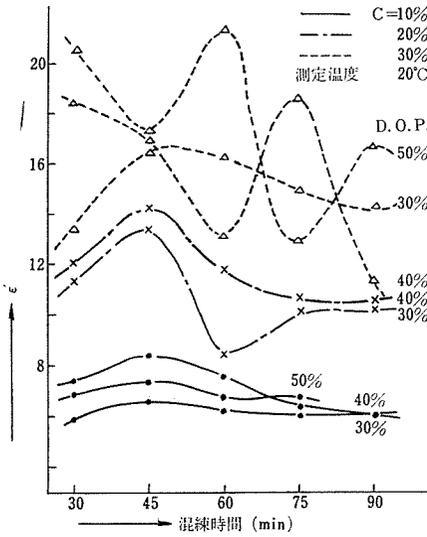
ϵ' と同様に ϵ'' に関し同一のまとめを示したものが 第25図, 第26図, 第27図, 第28図で



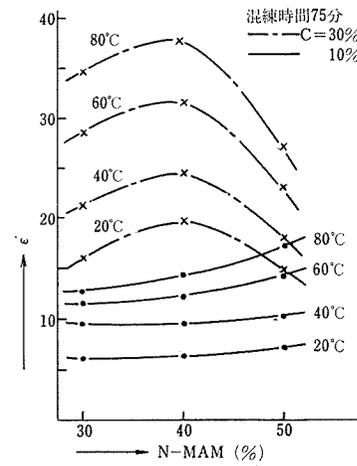
第21図 混入添加物による誘電率と温度との関係



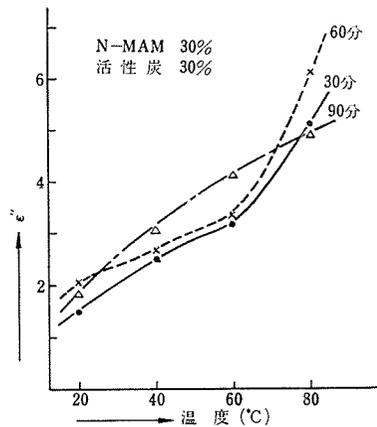
第22図 誘電率と活性炭量の影響



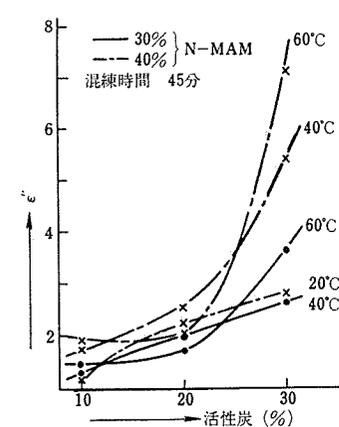
第23図 誘電率に対する混練時間の関係



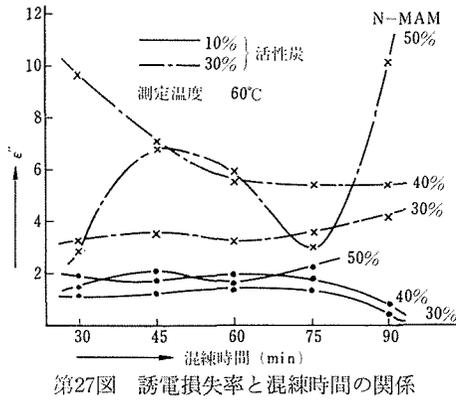
第24図 誘電率に対するN-MAMの混合量の影響



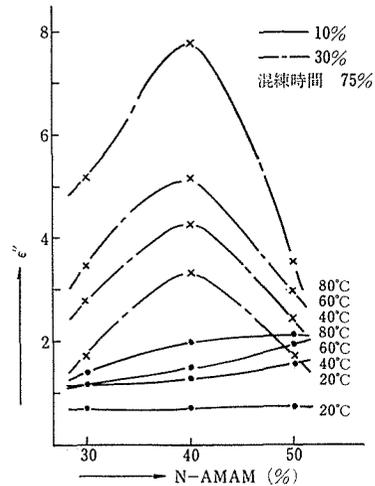
第25図 誘電損失率と温度との関係



第26図 誘電損失率に対する活性炭量の影響



第27図 誘電損失率と混練時間の関係

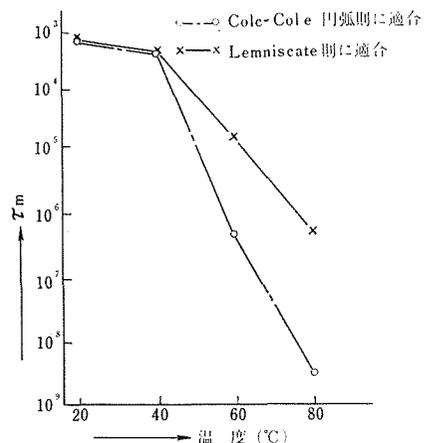


第28図 誘電損失率に対するN-MAM混入量の影響

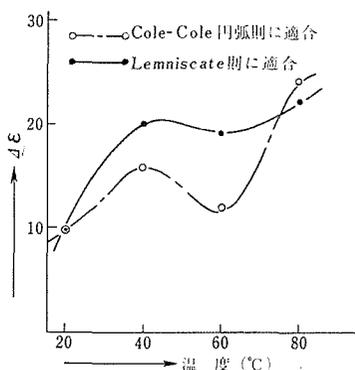
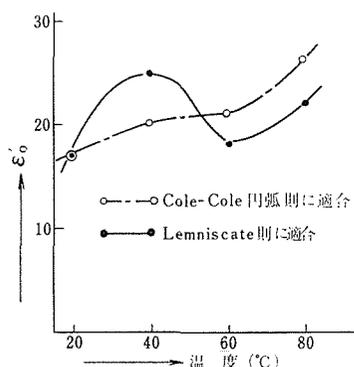
ある。すなわち ϵ'' は ϵ' とほとんど同一傾向を示し、温度上昇と活性炭量混入増加とともに増大し、混練時間との関係には著しい傾向はみられない。N-MAM に関しては ϵ' と同様活性炭量30%の場合 N-MAM 40%で最大を示し、活性炭混入量 10%とした場合には N-MAM 混入量の増加により漸時大になる傾向を有する。

3.2.5 緩和時間 τ_m ならびに $\Delta\epsilon$ に関して

緩和時間に関して一応予測できることは Cole-Cole 則の適用の場合は調べるのは比較的簡単であるが、Davidson-Cole による、いわゆる Lemniscate 則に適合させるには多少困難である。特に60°C、80°Cにおける場合と、それ以下の温度におけるの低周波側では一応イオン伝導性を考慮する必要もあり、これに関する影響を加味して解析する要点もあるが、今回はイオン伝導による分を近似的に加味して、両現象論法則に適合させ第29図として求めた。これによれば温度の上昇部分ではある程度の差を生じている。つぎに同様の考察のもとに ϵ_{∞} は温度上昇により低下する傾向を示すので、概念的に $\Delta\epsilon$ 、 ϵ_0' の温度変化分が両法則に加算するとどのような変化による傾向を示すかを探索した。第30図、第31図がこれで傾向としては似かよった分も見られるので、今後も実験を推進して再度検討する予定である。



第29図 τ_m に対する理論則による考察例

第30図 $\Delta\epsilon$ の温度変化に対する理論的検討第31図 ϵ'_0 の温度変化と理論との関係曲線

4. 誘電体損失理論の適用と誘電緩和

高分子物質の誘電特性を理論的に検討する場合、分子構造的に導出した Debye の式²³⁾の適用は無理なため、現象的に求められた多くの式の活用を必要とする。本報は実験結果を適用するための導入方式を示し、多緩和系物質の扱いとして、一つの基礎の打出しを目的として、すでに扱われた計算方式²⁴⁾の拡張を検討したものである。

4.1 現象論による二、三の法則の活用

複素平面上の軌跡として一般に Debye の式(4)が誘導される。

$$\frac{\dot{\epsilon} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (4)$$

一般的有機物質、特に高分子では実験上、Debye の半円にならず円弧になるため Cole-Cole 則の(5)式が使用される。

$$\frac{\dot{\epsilon} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_m)^{\beta}} \quad (5)$$

ここに β は 1 と 0 の間の値をとり、周波数に無関係な係数で $\beta = 1$ の場合は(4)式になる。(5)式を実数部と虚数部に分ければ下記の式となる。

$$\epsilon' - \epsilon_{\infty} = \frac{1}{2}(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \left\{ 1 - \frac{\sin h\beta x}{\cos h\beta x + \cos \frac{\beta\pi}{2}} \right\} \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{2}(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \frac{\sin \frac{\beta\pi}{2}}{\cos h\beta x + \cos \frac{\beta\pi}{2}} \quad (7)$$

ただし

$$x = \log \omega\tau \quad (8)$$

(7) 式にて ϵ'' 曲線は $x=0$ すなわち $w_m\tau=1$ のとき極大を示し(9)式となる.

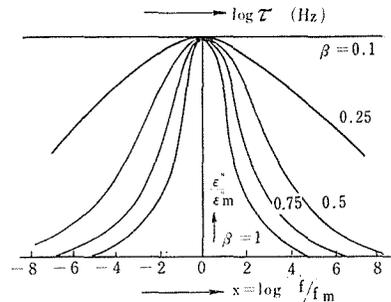
$$\epsilon'' = \frac{1}{2}(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\tan\frac{\beta\pi}{4} \tag{9}$$

ϵ''_m は $\beta=1$ とした単一緩和系よりも小さいが, ϵ'' 曲線の幅は大きく, $\epsilon''/\epsilon''_m = 1/2$ になる $x(\beta)$ は次式の根として求められ, $x(\beta) > x(0)$ なることが理解できる.

$$\cos h\beta x = 2 + \cos\frac{\beta\pi}{2} \tag{10}$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon''_m} = \frac{1 + \cos\frac{\beta\pi}{2}}{\cos h\beta x + \cos\frac{\beta\pi}{2}} \tag{11}$$

上式で $x = \log w/w_m$ との関係を図示すると第32図で示される. 次に単位の静電圧を加えたのち, 一時的に流れる電流は(5)式より次式が導かれる.



第32図 円弧則に従う ϵ'' と周波数との関係 ($\beta=1$ は Debye 曲線)

$$\left. \begin{aligned} I(t) &= (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{(t/\tau)^{-\alpha}}{\tau \Gamma(1-\alpha)} \\ \text{ただし } (t \ll \tau) \text{ のとき} \\ I(t) &= (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{(1-\alpha)(t/\tau)^{-(2-\alpha)}}{\tau \Gamma(\alpha)} \\ \text{ただし } (t \gg \tau) \text{ のとき} \end{aligned} \right\} \tag{12}$$

Davidson-Cole はグリセリンの実験より ϵ の周波数特性として(13)式を示した.

$$\frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + j\omega\tau_m)^\beta} \tag{13}$$

β の条件は(5)式に該当するが, 同様の扱いにより, それぞれ下式が示される.

$$\epsilon' - \epsilon_\infty = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\cos \theta}{(1 + \omega^2\tau_m^2)^{\beta/2}} \tag{14}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\sin \theta}{(1 + \omega^2\tau_m^2)^{\beta/2}} \tag{15}$$

$$\text{ただし } \theta = \beta \tan^{-1}\omega\tau_m \tag{16}$$

(14) (15) 式から $\omega\tau_m$ を消去し, 直角座標に関する方程式を求めるのが一般的であるが, この場合は曲座標 (r, θ) の方程式の方が簡易なため, 通常は(17)式で示される.

$$\gamma = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \cos^{\beta}(\theta/\beta) \quad (17)$$

上式の使用に際し，条件によって下記の適用をみる．

(i) $\beta=1$ なるときは円の方程式

$$\gamma = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \cos \theta \quad (18)$$

(ii) $\varepsilon' = \varepsilon_0$ において ε' 軸となす角，(17)式の両辺を θ で微分し

$$\frac{d\gamma}{d\theta} = -(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \cos^{\beta-1}(\theta/\beta) \cdot \sin(\theta/\beta) \quad (19)$$

$$\left[\frac{d\gamma}{d\theta} \right]_{\theta=0} = 0 \quad (20)$$

$\varepsilon' = \varepsilon_0$ においては ε' と常に垂直に交わる．

(iii) $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$ において ε' となす角，(17)式で $\gamma=0$ とおき

$$[\theta]_{\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}} = \gamma = \frac{\beta\pi}{2} \quad (21)$$

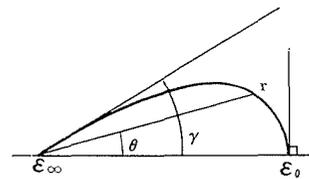
すなわち $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$ において，この曲線は ε' 軸と $\gamma = \beta\pi/2$ の角をなす．

(iv) $\beta=0.5$ なるとき

$$\gamma = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \sqrt{\cos 2\theta} \quad (22)$$

(22)式は Bernoulli の Lemniscate と呼ばれる曲線であるから，この意味で Lemniscate 則と示されたが，解析幾何学での Lemniscate の軌跡とは定義上に差を有するので多少の注意を要する．

以上の条件から(17)式の曲線の性質を示したのが第33図である．



第33図 Davidson-Cole 則
曲線の例示

4.2 理論式の適用に対する結果と考察

これまでの実験結果から，Cole-Cole 則ならびに Davidson-Cole 則に該当することを確認したが，誘電特性を示す構造解析として，分極現象の原因としては各種のものが推定される．この中で誘電緩和機構の原因として二，三のものが表示されているので，これについて概略を示し，そのあと誘電緩和時間を示す機構の手がかりとする方法を記述する．

4.2.1 誘電緩和現象の機構

(1) 不均質構造におけるイオンの移動

誘電体が誘電率および導電率に関して不均質な部分から成立している場合は，自由イオ

ンの移動により誘電損失及び誘電余効が現われる。導電率の不均質性は最初から誘電体に存在することも有り得るが、イオン電流のために生じた電解生成物によることもあり、また電極附近にイオンが集積して形成された空間電荷によることもあり得る。

(2) 極性分子または極性基によるもの

分子が双極子を含む場合には、それが電場方向に回転するには抵抗を受けるので、配向分極に遅れを生じ緩和現象を示す。これは物質の分子的構成に直接関係している点で特に重要な要因となる。誘電緩和現象の双極子論は双極子の粘性的回転、飛躍回転、Kronigの一般的取扱、Eyringの反応速度論による取扱いなどで、同一形態をそれぞれの特定の扱いとして説明している。

(3) その他の各種事項

いままでの実験結果に直接関連を有する直接原因とは考えられない機構のものもあるが、同様の傾向が他素子によって影響を与えることも予測できるので、解析の困難さはあっても一応参考意見として記することにする。

(a) Debye-Falkenhagen 効果

誘電体が吸湿する場合、含有水分中に不純物電解が溶けて電解質溶液を形成し、イオン伝導による直流損失を生ずるばかりでなく、電解質溶液特有の誘電損失を生ずることがある。すなわち電解質溶液に電場を作用すればイオンが移行するが、運動イオンの周囲のイオン雰囲気は電場が作用しないときの球対称の分布からずれて、ささやかながら分極を生ずる。このようなイオン雰囲気のみずみが電場の変化とともに発生消滅の過程を繰返すのは、ある定まった緩和過程として、特に交番電場に対しては誘電分散や損失を示すことになり、これが Debye-Falkenhagen 効果と称されるものである。

(b) 吸着イオンの分極

コロイド粒子系、あるいはミセル間隙を持つ吸着性誘電体では、粒子やミセルの表面に吸着されたイオンが被膜を形成し、電場を加えると被膜内における電荷の移動によって分極を生ずる可能性がある。このような吸着イオン層はミセル表面からの距離に応じて一定の緩和時間を持つ。この吸着イオン層による緩和現象には種々の考えがあり、二、三の例としては次のようなものがある。(i) 分散系の誘電損失に関する Wagner の理論を電気二重層を持つコロイド粒子の場合に拡張して、粒子の大きさが力率に及ぼす影響を論じた電気二重層でのコロイド粒子系論や、(ii) 繊維素誘電体での吸湿性を有する誘電体では導電性の通路が比較的導性の構成単位間の間隙に分散している間隙性伝導系論の誘電分散への演繹などがある。

(c) 陽子の転位

溶液に対するアルコール類、その他各種の水素結合性を有すると思われる誘電体にて、水素結合の比較的長い連鎖ができていと考えられるものでは、この連鎖上の陽子が将棋倒し的に隣接位置に移行することから、分極の発生が考えられ、電場の変化のもとに緩和現象を呈する可能性があるとの解釈も成りたつ。

(d) 空孔双極子の配向

イオン結晶内において相隣る正負のイオンの位置が空孔になっている場合には、このよ

うな空孔対は双極子能率を持ち、その配向分極にともなう緩和現象を現わす。これらの原因による誘電損失も実験的に実証されているが、その一人としては Breckenridge があげられている。

(e) 気泡の影響

製造プロセスによっては液体または固体の誘電物質中に気泡などが考えられると、電場の上昇によりその部分にガス放電が発生し、誘電損失の増大をみる。またこれ以外に、一般には高電場のもとでは双極子やイオンの移動のみならず、電子の移動も加算されることを考慮する必要がある。

上記記述以外に誘電損失の機構としては種々のものが考えられる^{25)~31)}。本報の実施例について、そのどれに相当するかの判定は容易でないが、多少とも可能性を含むものに重点を置いて記したもので、今後これらの検討をなさねばならない。しかし少数の種類のみを分離は難かしく、このためにはむしろ多くの機構の重なりと見るべきである。ただ、素材と製法、周波数特性における緩和時間、その他電気伝導など、他の電気的特性による判定方法などにより、重点的な機構の選定が重視できれば、特に手がかりを取り易いが誘電体そのものの種類だけで推定できるとは限らず、外的条件なども影響してくるので、これにつき苦慮する場合がある。一般的に電気伝導率、比較的低温、低湿度、高周波における緩和現象などは、物質固有の双極子に基づく場合が多く考えられ、判定の資料とし易いが、これ以外にイオンの存在などでは区分の方法に問題がある。それ故、常識的には Maxwell-Wagner の不均質理論と Debye の双極子理論の補足されたものを排他的に考えることもできず、特に分散系の緩和系などでは多くの点に考慮を払う必要がある。それ故、等価回路的な分野から補強していくのも一指針と思考される。

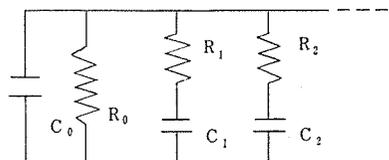
4.2.2 緩和時間の連続な分布関数の取り扱い

複素誘電率の周波数特性における Cole-Cole 則を緩和時間の連続な分布関数をもって Fuoss-Kirkwood³²⁾ によって (23) 式で示された。

$$F(s) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \beta\pi}{\cos h\beta s + \cos \beta\pi} \quad (23)$$

$$\text{ただし } s = \log(\tau/\tau_m)$$

この式は $s = 0$ に関して対称で $s = 0$ で最大を示すので、不連続な緩和時間の組み合わせによって円弧則が近似できるならば、可成り分子構造との結びつきを考察することが可能である。これに関してはすでに高橋氏³³⁾ によって3個の不連続な緩和時間の周波数特性の表示がなされ、解析の一段階を得ているが、可塑化ポリ塩化ビニルの場合には β が 0.3 程度を示すので、高分子の等価回路が第34図として表示できる関係から、不連続として扱おう場合ほどの程度まで可能性があるかの検討をなしてみた。³⁴⁾



第34図 高分子の等価回路

(a) 5個の不連続緩和時間による円弧則の近似について
この場合, Cole-Cole の(5)式に対応して(24)式で考察することになる.

$$\frac{\dot{\varepsilon} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{1 + jw\tau_i} \quad (24)$$

緩和時間の分布の一例は第35図として見られるので近似条件として下記による.

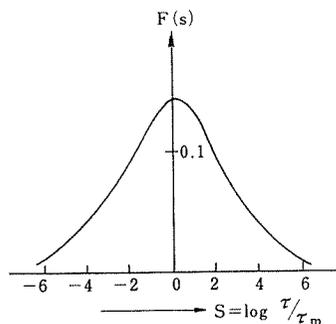
$$\tau_3 = \tau_m \quad (25)$$

$$\tau_2\tau_4 = \tau_m^2 \quad (26)$$

$$\tau_1\tau_5 = \tau_m^2 \quad (27)$$

$$a_1 = a_3 \quad (28)$$

$$a_2 = a_4 \quad (29)$$



第35図 緩和時間の分布曲線
($\beta = 0.5$ の場合)

また $w=0$ の場合には次式が成立する.

$$\sum a_i = 1 \quad (30)$$

なお $w\tau_m = x$, $w\tau_1 = p_1x$, $w\tau_2 = p_2x$, $w\tau_4 = p_4x$, $w\tau_5 = p_5x$ とおけば(27)(28)式より,

$$p_1 p_5 = 1 \quad (31) \quad p_2 p_4 = 1 \quad (32)$$

(24)式は10個の未知数を有するが条件から4個の未知数が判明すれば残りが求められるので(5)式と(24)式をそれぞれ実数部と虚数部にわけると下記4式が提示される.

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1 + x^{\beta} \cos \gamma}{1 + x^{2\beta} + 2x^{\beta} \cos \gamma} \quad (33)$$

$$\text{ただし } \gamma = \frac{\beta\pi}{2}$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{x^{\beta} \sin \gamma}{1 + x^{2\beta} + 2x^{\beta} \cos \gamma} \quad (34)$$

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{a_1}{1 + p_1^2 x^2} + \frac{a_2}{1 + p_2^2 x^2} + \frac{a_3}{1 + x^2} + \frac{a_4}{1 + p_4^2 x^2} + \frac{a_5}{1 + p_5^2 x^2} \quad (35)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{a_1 p_1 x}{1 + p_1^2 x^2} + \frac{a_2 p_2 x}{1 + p_2^2 x^2} + \frac{a_3 x}{1 + x^2} + \frac{a_4 p_4 x}{1 + p_4^2 x^2} + \frac{a_5 p_5 x}{1 + p_5^2 x^2} \quad (36)$$

(33)~(36)式から $[d\varepsilon'/dx]_{x=1}$, $[\varepsilon'']_{max}$ 及び $x=2$ について4個の方程式を作ることができる.

(33)式と(35)式から

$$\frac{\phi}{2} = \frac{4a_1 p_1^2}{(1+p_1^2)^2} + \frac{4a_2 p_2^2}{(1+p_2^2)^2} + \frac{a_3}{2} \quad (37)$$

$$\text{ただし } \phi = \frac{\beta}{1 + \cos \gamma}$$

(35)式と(36)式から

$$\frac{\xi}{2} = \frac{2a_1 p_1}{1+p_1^2} + \frac{2a_2 p_2}{1+p_2^2} + \frac{a_3}{2} \quad (38)$$

$$\text{ただし } \xi = \frac{\sin \gamma}{1 + \cos \gamma}$$

(33)式と(35)式から

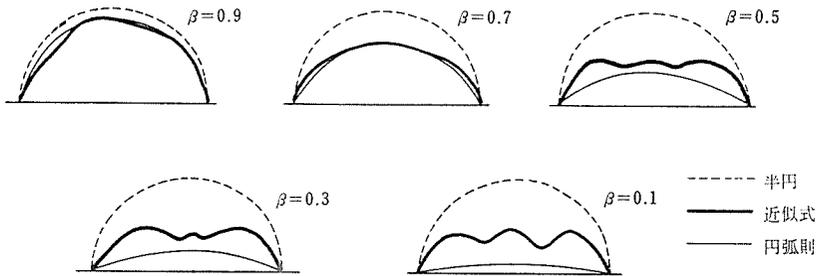
$$\frac{1 + 2^\beta \cos \gamma}{1 + 2^{2\beta} + 2 \cdot 2^\beta \cos \gamma} = \frac{a_1}{1 + 4p_1^2} + \frac{a_2}{1 + 4p_2^2} + \frac{a_3}{5} + \frac{a_2 p_2^2}{4 + p_2^2} + \frac{a_1 p_1^2}{4 + p_1^2} \quad (39)$$

(34)式と(36)式から

$$\frac{2^\beta \sin \gamma}{1 + 2^{2\beta} + 2 \cdot 2^\beta \cos \gamma} = \frac{2a_1 p_1}{1 + 4p_1^2} + \frac{2a_2 p_2}{1 + 4p_2^2} + \frac{2a_3}{5} + \frac{2a_2 p_2}{4 + p_2^2} + \frac{2a_1 p_1}{4 + p_1^2} \quad (40)$$

(37)式～(40)式から a_1, a_2, p_1, p_2 を求める。

計算過程において $p_1 \ll 1, p_2 \ll 1$ なる近似を用いて $\beta=0.9, 0.7, 0.5, 0.3$ 及び 0.1 の場合について検討した結果は第36図のごとくである。この場合 $\beta=0.9$ 乃至 0.7 の場合は3個の不連続の場合と同様、良い近似が得られるが、 $\beta=0.5$ 以下ではよい近似が得られない。実際の高分子可塑性絶縁物の場合の適用はこの範囲内では不合理である。



第36図 不連続緩和時間による円弧則の近似

(b) 不連続緩和時間を7, 9, 11及び13個にとった場合
 実験例の高分子可塑性物に該当すべく $\beta=0.3$ を基本にして検討する。
 5個の不連続緩和時間の場合と同様の条件を設ける。

(i) 7個の場合

$$\sum_{i=1}^7 a_i = 1 \quad a_1 = a_7 \quad a_2 = a_6 \quad a_3 = a_5$$

$$p_1 p_7 = p_2 p_6 = p_3 p_5 = 1.$$

(ii) 9個の場合

$$\sum_{i=1}^9 a_i = 1 \quad a_1 = a_9 \quad a_2 = a_8 \quad a_3 = a_7 \quad a_4 = a_6$$

$$p_1 p_9 = p_2 p_8 = p_3 p_7 = p_4 p_6 = 1.$$

(iii) 11個の場合

$$\sum_{i=1}^{11} a_i = 1 \quad a_1 = a_{11} \quad a_2 = a_{10} \quad a_3 = a_9 \quad a_4 = a_8 \quad a_5 = a_7$$

$$p_1 p_{11} = p_2 p_{10} = p_3 p_9 = p_4 p_8 = p_5 p_7 = 1.$$

(iv) 13個の場合

$$\sum_{i=1}^{13} a_i = 1 \quad a_1 = a_{13} \quad a_2 = a_{12} \quad a_3 = a_{11} \quad a_4 = a_{10}$$

$$a_5 = a_9 \quad a_6 = a_8$$

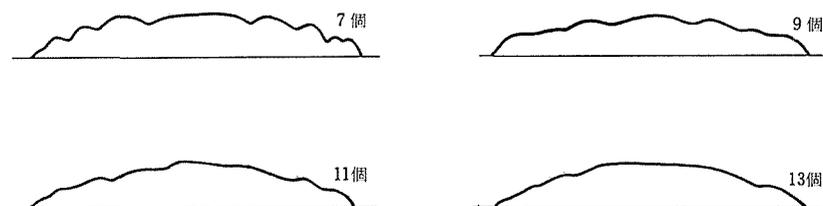
$$p_1 p_{13} = p_2 p_{12} = p_3 p_{11} = p_4 p_{10} = p_5 p_9 = p_6 p_8 = 1.$$

5個の不連続緩和時間と同様に未知数を決定するための方程式をたて、電子計算機の使用などにもより一応解くべく試みたが、決定上には多くの点で困難を伴ない長時間を要した。そこで別法として次のような近似方法も使用した。すなわち(33)式及び(34)式と(23)式の実数部及び虚数部に分けた式に代入して、 $\beta=0.3$ を示す Cole-Cole 則に適合するよう a 及び p の値を選定すべき方法を用いた。すなわち i を不連続値に接合させた際、下記のような計算過程での条件によっても計算がなされた。

$$a_7 > a_6 > a_5 > \cdots > a_2 > a_1$$

$$p_1 > p_2 > p_3 > \cdots > p_6 > p_7$$

計算過程からいけば後者の方がやり易く、数値的にもそれほど差は見られない。以上の結果から、不連続緩和時間が7個および9個の場合は充分適合しているとは言えないが、11個、13個ではほぼ満足している。この間の関係を示したのが第37図である。



第37図 不連続緩和時間の取扱いによる軌跡図 ($\beta = 0.3$ の場合)

(c) 等価回路的検討

第34図の等価回路で高分子可塑化物の表示が考えられるので、不連続緩和時間を13個として取り扱った場合、回路の構成素子がどのように示されるかの計算をなす。この場合、誘電特性式は(41) (42)式にて示されるが、不連続緩和時間を13個にとった場合の式は(43) (44)式で表示できる。

$$\varepsilon' = \frac{c_\infty}{c_0} + \frac{1}{c_0} \left[\frac{c_1}{1 + (wc_1R_1)^2} + \frac{c_2}{1 + (wc_2R_2)^2} + \dots \right] \quad (41)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{wc_0R_0} + \frac{1}{c_0} \left[\frac{wc_1^2R_1}{1 + (wc_1R_1)^2} + \frac{wc_2^2R_2}{1 + (wc_2R_2)^2} + \dots \right] \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) & \left[\frac{0.025}{1 + 16 \times 10^{10}x^2} + \frac{0.038}{1 + 9 \times 10^8x^2} + \frac{0.052}{1 + 4 \times 10^6x^2} + \frac{0.078}{1 + 60^2x^2} \right. \\ & + \frac{0.15}{1 + 81x^2} + \frac{0.19}{1 + x^2} + \frac{0.15}{1 + x^2/81} + \frac{0.078}{1 + x^2/60^2} + \frac{0.062}{1 + x^2/140^2} \\ & \left. + \frac{0.052}{1 + x^2/(4 \times 10^6)} + \frac{0.038}{1 + x^2/(9 \times 10^8)} + \frac{0.025}{1 + x^2/(16 \times 10^{10})} \right] + \varepsilon_\infty \quad (43) \end{aligned}$$

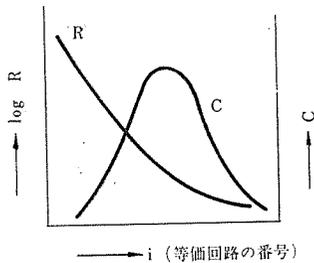
$$\begin{aligned} \varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) & \left[\frac{10^4x}{1 + 16 \times 10^{10}x^2} + \frac{1.14 \times 10^3x}{1 + 9 \times 10^8x^2} + \frac{1.02 \times 100x}{1 + 4 \times 10^6x^2} \right. \\ & + \frac{0.062 \times 140x}{1 + 140^2x^2} + \frac{0.078 \times 60x}{1 + 60^2x^2} + \frac{0.15 \times 9x}{1 + 81x^2} + \frac{0.19x}{1 + x^2} + \frac{0.15x/9}{1 + x^2/81} \\ & + \frac{0.078 \times x/60}{1 + x^2/60^2} + \frac{0.062 \times x/140}{1 + x^2/140^2} + \frac{0.052x/(2 \times 10^3)}{1 + x^2/(4 \times 10^6)} \\ & \left. + \frac{0.038x/(3 \times 10^4)}{1 + x^2/(9 \times 10^8)} + \frac{0.025x/(4 \times 10^5)}{1 + x^2/(16 \times 10^{10})} \right] \quad (44) \end{aligned}$$

以上の結果から実施例として次の実験結果を適合させた。すなわち可塑剤 DOP 50%，混練時間45分，測定温度 40°C の場合の計算例によると、等価回路の構成要素は下記のごとくなる。

$$\begin{aligned} C_1 = C_{13} &= 3.606 \times 10^{-12}(F) & R_1 &= 1.11 \times 10^{17}(\Omega) \\ C_2 = C_{12} &= 5.481 \times 10^{-12} & R_2 &= 5.47 \times 10^{15} \\ C_3 = C_{11} &= 7.50 \times 10^{-12} & R_3 &= 2.67 \times 10^{14} \\ C_4 = C_{10} &= 8.94 \times 10^{-12} & R_4 &= 1.57 \times 10^{13} \\ C_5 = C_9 &= 11.25 \times 10^{-12} & R_5 &= 5.30 \times 10^{12} \\ C_6 = C_8 &= 21.64 \times 10^{-12} & R_6 &= 4.16 \times 10^{11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_7 &= 27.40 \times 10^{-12} & R_7 &= 3.65 \times 10^{10} \\
 C_0 &= 18.35 \times 10^{-12} & R_8 &= 5.14 \times 10^9 \\
 & & R_9 &= 1.48 \times 10^9 \\
 & & R_{10} &= 7.99 \times 10^8 \\
 & & R_{11} &= 6.67 \times 10^7 \\
 & & R_{12} &= 4.44 \times 10^6 \\
 & & R_{13} &= 6.93 \times 10^5 \\
 & & R_0 &= \infty
 \end{aligned}$$

計算の過程において第37図に見られるように円弧則に部分的な盛り上りが表現される個所がある。これは ϵ_0 及び ϵ_∞ 附近で顕著である。この影響は a 及び p の選定に強く左右される。 $x_i = 1/p_i$ に選んだ場合は p_i を含む項は最大となるが p_i を含まぬ項にはこれがない。このため p_i より大きいかあるいは小さい部分で最大になる。また a_i , p_i の選出方法によっては a_i , p_i を含む項自身、すそが広がるか又は狭くなるかが問題になり最大値も変る。すそが広がる場合 p_i を含む項と p_{i-1} , p_{i+1} の含む項との重なり合いの影響が大きくなり、加え合せた場合の軌跡が ϵ_0 及び ϵ_∞ に向うにしたがって減少するとは限らなくなる。不連続緩和時間を使用するからには盛り上りは表われる。しかし結論的に条件の選定方法と不連続緩和時間を多くとることにより解決できることは明らかである。13個の不連続緩和時間を用いて計算した例から言って、次のようなことが予想できる。すなわち不



第38図 高分子等価回路における R, C の関係

連続緩和時間の数を多くするにつれ、抵抗 R 及び容量 C の傾向が第38図のように示すことができる。なお13個の不連続性においては次の限界が示される。

$$\begin{aligned}
 C_{max} &= 27.4 \times 10^{-12}(F) \\
 C_{min} &= 3.61 \times 10^{-12}(F) \\
 R_{max} &= 1.11 \times 10^{17}(\Omega) \\
 R_{min} &= 6.93 \times 10^5(\Omega)
 \end{aligned}$$

分子構造と機構との関連については、等価回路自体の構成素子による実験結果から、特性の検出を得た上、確認すると同時に分子構造との関連性をも回路構成素子に合意させた分子鎖その他の構造上の機構を選定し、単量体などを主体にした重縮合などの過程にて、分子鎖長や側鎖、末端基等の作製試料による吟味により、検討の上結論を得ることを計画している。

5. 結 言

高分子絶縁材料のうち、可塑性ポリ塩化ビニル樹脂の誘電的性質にて、周波数特性を求めると現象論的理論の Cole-Cole 則の適用を見る。この際、誘電緩和に重点を置き、分子構造の機構面より誘電的性質の原因の追求を解析すると、多緩和系の連続分布関数の適用を見るので、実施面における判定に多くの問題を有する。また不純物の分散導入により、温度変化の面から Davidson-Cole 則の適用への変遷のずれをとらない、更に Cole-Cole

則への移行が見出された。このことは現象的ではあっても興味を持てる構成分子の作成面での機構変化への手がかりに対するよすがともなるので、更に実験を進めて最終的な結論までいたることを希望事項としている。現在までは実験的な実施も多く部分的な結論と結果から見た基本的な処理事項も多くあるが、今後の課題として押し進める意味あいも兼ね、これまで得られた結果の概略を記す。

(1) 可塑化ポリ塩化ビニル樹脂の誘電的周波数特性は、Cole-Cole 則の適用がみられ、指数 β としては 0.3 程度を示す。Fuoss-Kirkwood による緩和時間の連続分布関数をもって誘電分散の機構との関連づけは困難さが伴うので、不連続緩和時間にて近似可能かどうかの吟味をなした。

(2) 不連続緩和時間として扱った場合、11個乃至13個の場合に直結でき、等価回路として表示できる。この結果、今後の課題としては単量体よりの重縮合により成立可能の基本原則の達成成就を必修目的とするように努力し、同時に誘電特性への影響を及ぼす分子構造との関連性を系統的に吟味をなす方針を打出している。

(3) 試料作製による実験結果から、添加原料、作成方法の方針ならびに時間経過、素材量配分の実施方法、温度変化に対しての関連分散、現象的変化傾向、活性化自由エネルギーその他の関連事項に対する判定方法なども今回同様に対策をねる予定である。

(4) 高分子セグメントへの N-MAM などによる架橋の影響、活性炭を使用した添加による Davidson-Cole 則への変換現象、高温または低周波における変化度合に対する検討事項、これらに対しても一応とりまとめがなされ、構造に対する機構面の解釈の結果をまとめて結論づける段階になっている。

以上であるが擱筆するに当り、実験段階では各自それぞれの努力が払われたが、特に大学院生として在学中における榎木田仁水君の理論面ならびに実験段階での卓越した研究方法には、大いに敬意を表するものがあり、このため特に今後の発展に一層の期待が寄せられている。この外、各方面にて種々の手数をかけ、協力していただいた当研究室の中尾真人技官に心から謝辞を申しあげる。

文 献

- 1) F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pape and W. Matreyer. : J. Polymer Sci., **16** 101 (1955). F. H. Winslow, W. O. Baker, and W. A. Yager. : J. Am. Chem. Soc., **77** 4751 (1955).
- 2) Topchiev, A. V., et. al. : *Doklady Akcad. Nauk SSSR.*, 128, 312 (1959) Chem. and Ind., (London) 184 (Feb. 20. 1960).
- 3) P. W. Morgan "Condensation polymers by interfacial and Solution methods" John Wiley and Sons, New York. (1965).
- 4) G. B. Butler., : J. Polymer Sci., **48** 279 (1960).
- 5) C. S. Marvel, *ibid.*, **48** 101 (1960).
- 6) H. A. Vogel, C. S. Marvel., *ibid* **50** 511 (1961).
- 7) 化学増刊 7 "高分子の合成" P.249, P.270 (昭36)
- 8) 篠野：高分子, 第18巻第7号, P.433 (1969)

- 9) 化学増刊 22 “高分子の物性II”, P.229 (昭40)
- 10) 渡辺, 久保田: 高分子, 第16巻第7号, P.795 (昭42)
- 11) 吉岡: 電学誌, Vol 87-5, No.944, P.829 (昭42)
- 12) 小木曾, 山田: 昭和43年電気四学会連大, 356.
- 13) 山田, 小木曾: 昭和44年電気四学会東海支部連大, 4P-G-11.
- 14) 電気学会: 誘電材料導電特性専門委員会第1回~第11回 (昭42~昭44)
- 15) 家田, 沢: 電学誌, Vol 89-5, No.968, P.812 (昭44)
- 16) 小木曾, 太田: 信州大学工学部紀要, 第20号 (1966年12月)
- 17) 小木曾, 太田: 昭和42年電気四学会連大, 223.
- 18) H. Fröhlich, “Theory of Dielectrics.” Oxford Univ. Press (1949)
- 19) P. Debye, F. Bueche, : J. Chem. Phys., **19** 589 (1951)
- 20) Glasstone, Laidler, Eyring: The theory of Rate Process (1941)
- 21) R. H. Cole: J. Chem. Phys., **18** 1417 (1950)
- 22) 小木曾, 太田, 梨子田: 昭和44年電気四学会東海支部連大, 4a-G-12.
- 23) P. Debye: Polare Molekeln (1929)
- 24) 小木曾, 太田, 榎木田: 昭和43年電気四学会東海支部連大, 9a-E-7.
- 25) 岡: 誘電体論, 岩波書店 (昭29)
- 26) 高橋: 電試研究報告, No. 539 (昭28)
- 27) 岡, 中田: 固体誘電体論, 岩波書店.
- 28) 高木, 沢田: “磁性体・誘電体の物性工学”, オーム社.
- 29) ブアン・ブレック (小谷, 神戸訳): 物質の電気分極と磁性, 吉岡書店 (1961)
- 30) Birks & Schulman or Birks & Hart etc: Rrogress in Dielectrics No. 1~No. 6 HEYWOOD & Company LTD. (1959~1964)
- 31) Von Hippel: Dielectric Materials and Applications., Wiley & Sons.
- 32) R. M. Fuoss and J. G. Kirkwood: J. A. C. S., **63** 385 (1941)
- 33) 高橋: 電気試験所彙報, 第15巻第6号, P.340 (1951)
- 34) 小木曾, 榎木田, 太田: 昭和44年電気四学会連大, 225.

Summary

Electrical Properties of the Plasticized High Polymer Insulators (II)

Yoshinori OHTA and Toshisaburo OGISO

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

We have measured and analyzed the complex dielectric behavior of the dispersion for plasticized polyvinylchloride resin containing N-methylol acrylamide and activate carbonate. Whenever one wishes to conduct a dielectric investigation of transitions in a polymer organic plasticizer or included inorganic molecules, the usual procedure is to measure the complex dielectric constant as a function of frequency, keeping the temperature constant. Then the temperature is changed and the measurements repeated over the entire frequency range. From each set of isothermal measurements a complex plane plot is constructed. That is, the real part of the complex dielectric constant is plotted against the imaginary part for each frequency of measurement. When the data are represented in this fashion, a circular arc and a skewed semicircle law are observed. The dispersion parameters are then determined, depending on the shape of the curve, followed by discussion of these parameters in terms of structural details. Although this method of data reduction is prevalent in the case of simple systems it is seldom used for representing polymeric dispersion data. For instance the shapes of the dispersions in the complex plane are seldom the shapes that are observed in the case of simple molecules, making the evaluation of the dispersion parameters impossible. The object of this work is to investigate the shapes of the possible discontinuous dielectric relaxation function which accommodates growing the continuous distributed function suggested by Fuoss and Kirkwood. The complex dielectric constants calculated with the aid of this expression and the parameters for each polymer system which are determined graphically have been found to be in excellent agreement with the experimental complex dielectric constants. This method of representation was extended to and from eleven to thirteen discontinuous relaxation time calculated in the experiment with excellent results.