

ポリ塩化ビニル皮膜の超低周波誘電特性

太田善規*・森 実**・小木曾敏三郎***

(昭和48年3月20日受理)

1. ま え が き

高分子材料の誘電特性測定に当り、その周波数範囲を超低周波領域(10Hz以下)まで拡大することは、高周波領域(5MHz~30Hz程度)での誘電緩和機構の解析に、より適確な判断の根拠を提供するとともに、その極限では機械的緩和との相関性を分子構造論的観点から考察する上に有力な情報が得られることが期待できる。

これまでに超低周波誘電特性に関しては、イオン伝導性を考慮しての中島氏による詳細な報告⁽¹⁾などがあるが、その多くは高分子希釈溶液あるいは結晶性固体高分子を測定の対象としたもので、ポリ塩化ビニルの様に無定形であり、しかも分子主鎖につながる極性基が1つしか存在しない材料についての観察例は少ない。

筆者らは、溶液法ポリ塩化ビニル(PVC)皮膜の誘電率の複素平面表示において、超低周波側での誘電損率 ϵ'' の異常な増加を見出した。この結果からイオン伝導分を分離することにより、さらに高周波領域とは異なる新たな分散状態が超低周波領域に存在することを見出した。本報は、このイオン伝導性を考慮した ϵ'' の補正過程の詳細と、見出された新たな分散状態の誘因についての定性的な考察結果の報告である。

2. 試料および測定方法

試料皮膜の調製は、アセトン・二硫化炭素混合系溶媒を用いる溶液法によった。操作の詳細は既報⁽²⁾⁽³⁾に従った。本実験に用いたPVC素レジン、添加物などの概要を表1に示す。

皮膜の組成は、可塑剤(DOP)添加量0~50%(重量百分率)の各種で、膜厚はいずれも0.2~0.4mmである。皮膜表面に真空蒸着法によりAg電極(主電極直径37mm, ガード電極内径39mm)をほどこし測定に供した。

超低周波領域における誘電率測定には、一般に吸収電流法と交流ブリッジ法があり、前者は0.1Hz以下に、後者は1.0~0.1Hzの測定に適している。本実験では、検出器非接地形の交流ブリッジ法(安藤電気K.K製, 超低周波誘電体損測定装置TRS-4型)による測定結果を主体とし、D. J. Scheiber氏の報告⁽⁴⁾により本研究室で試作検討中の0.1~0.01Hz帯域用交流ブリッジ回路と吸収電流法による結果を参考にした。また広範

* 電気工学教室 助手

** 大学院修士課程

*** 電気工学教室 教授

表1 素レジン・添加剤などの概要

名 称	諸 性	
素 レ ジ ン	懸濁重合ストレートポリマー・平均重合度 $\bar{P}800$ 見掛比重 0.55 48メッシュ全通 揮発分<0.7% 硬質用 白色粉末 信越化学工業製	
	懸濁重合ストレートポリマー・平均重合度 $\bar{P}1070$ 見掛比重 0.50 48メッシュ全通 揮発分<0.5% 軟・硬質一般用 白色粉末 信越化学工業製	
可 塑 剤	ジ・2・エチル ヘキシルテレフ タレート (DOP)	$C_{26}H_{54}(COOC_8H_{17})_2$ 分子量 390.56 誘電率 4.98(10KHz, 25°C) 抵抗率 $1.61 \times 10^{11}(\Omega \cdot \text{cm } 25^\circ\text{C})$ 微淡黄色粘性液体 和光純薬工業(株)製
溶 媒	アセトン	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 分子量 58.08 試薬一級 和光純薬工業(株)製
	二硫化炭素	CS_2 分子量 76.14 試薬一級 和光純薬工業(株)製

な周波数領域での特性の総合的な把握のため変成器ブリッジ法(安藤電気 K.K 製, 広帯域誘電体損測定装置 TR-10C 型)による測定結果を併記している. 導電率測定はピコアンメータ(タケダ理研製 TR-8641 型)を用いた電流電圧計法による. 測定温度は 20, 40, 60, 80°C の各点で恒温そう雰囲気温度計で, 試料表面温度はサーミスタにより監視し, 恒温そうの設定温度到達後, 2, 3 時間で, 両者の指示が一致した状態を温度平衡点と見なし測定を実施した.

3. 実験結果とその考察

3-1 超低周波領域での ϵ'' の異常増加について

溶液法 PVC 皮膜の誘電特性の測定結果を図 1, 図 2 に示す. 図は TK800 (DOP 20, 30%, 測定温度 60, 80°C), TK1000 (DOP 10, 20%, 測定温度 60, 80°C) の例であり, いずれも ϵ'' 超低周波領域において異常に増加し, 高周波領域の測定結果から予測される Cole-Cole の円弧則あるいは Davidson-Cole の lemniscate 則からはずれていることが明示されている.

一般に, PVC 皮膜では, 全周波数領域で円弧則が成立するものとして, その等価回路を図 3 の様に考え, ブリッジによる試料の測定値 C_x, G_x から, (1), (2) 式により, 複素誘電率 $\hat{\epsilon}(=\epsilon' - j\epsilon'')$ が算出される.

$$\epsilon' = \frac{C_x}{C_0} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{G_x}{\omega C_0} \quad (2)$$

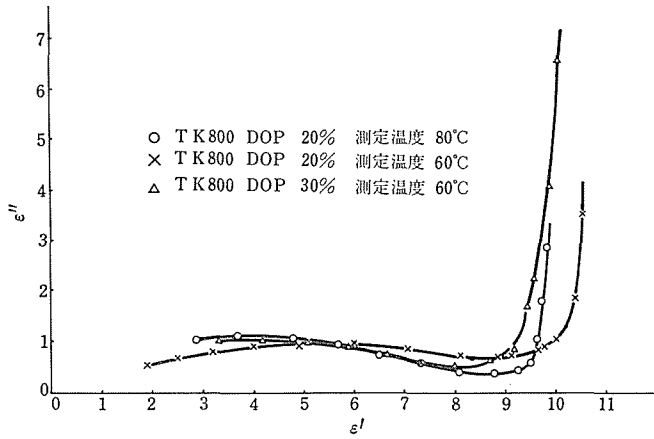


図1 溶液法PVC皮膜の誘電特性(その1)

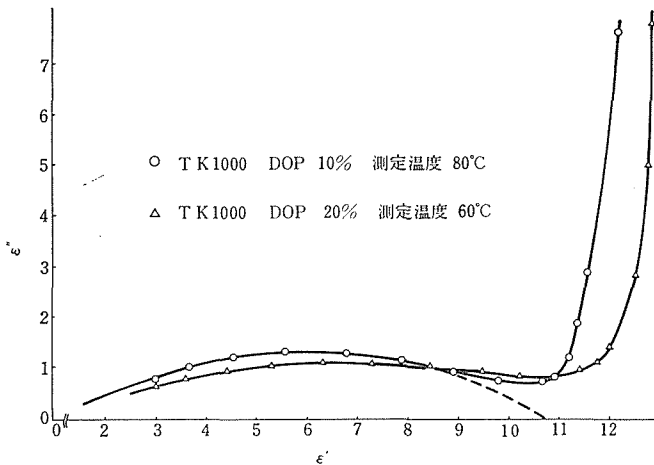


図2 溶液法PVC皮膜の誘電特性(その2)

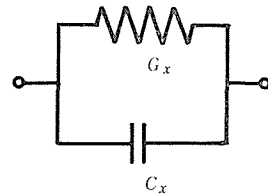
ただし、 C_0 : 真空中の静電容量、 ω : 角周波数 ($=2\pi f$)

図1, 図2の結果において、高周波領域の $\epsilon' - \epsilon''$ 軌跡から円弧則表示式(3)のパラメータ $\epsilon_0, \epsilon_\infty, \tau, \beta$ を求め、これと(1)(2)式を用いることによって円弧則に従う場合の G_x の理論値が得られる。

$$\dot{\epsilon} = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (3)$$

ただし、 ϵ_0 : 静誘電率、 ϵ_∞ : 瞬时分極だけによるきわめ

て高い周波数での誘電率、 τ : 誘電緩和時間、 β : 誘電分散の巾を示すパラメータ



G_x : 等価コンダクタンス

C_x : 等価静電容量

図3 誘電体の等価回路

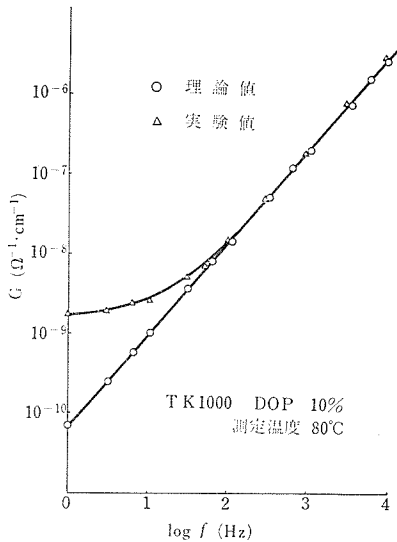


図4 G_x の周波数特性

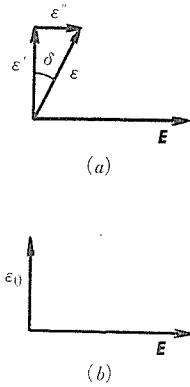


図5 ベクトル図による複素誘電率の説明

この理論計算値と測定結果を比較すると図4にTK1000 (DOP10%, 測定温度80°C) の場合を例示する様に、理論値では周波数 $f \rightarrow 0$ に対し G_x が直線的に0に漸近するのに対し、測定結果ではこれよりはるかに大きな値にとどまり、 ϵ'' の増加の状況がよく示されている。(G_x の理論値算出の詳細は付録に示す。)

複素誘電率 ϵ のベクトル表示は、誘電体への印加電圧を E とすると図5(a) の様に表わされる。 ϵ' 、 ϵ'' は角周波数 $\omega (= 2\pi f)$ の関数であり、 $\omega \rightarrow 0$ (又は $f \rightarrow 0$) の時、 ϵ' は静誘電率 ϵ_0 に漸近し、 $\epsilon' - \epsilon''$ 軌跡が円弧則に従うとして、 ϵ'' もまた0に近づく(図5(b))

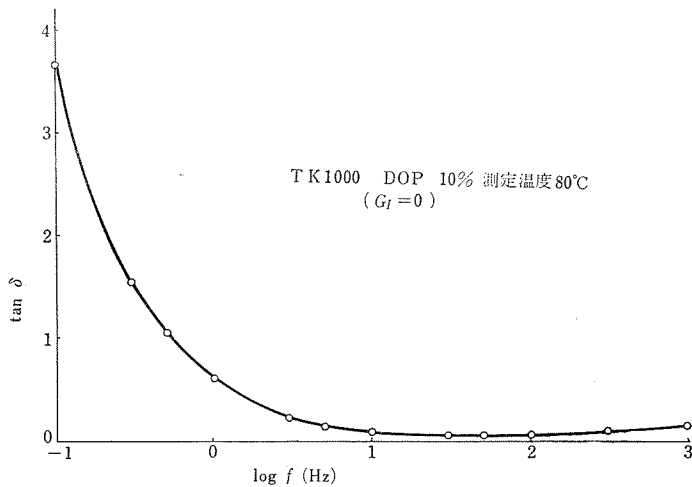
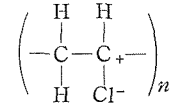


図6 $\tan \delta$ の周波数特性

参照). この状況を (1) (2) 式に反映すると, C_x が有限であるから, $\omega \rightarrow 0$ に伴い, G_x は 0, つまり誘電体中の分極成分がすべて配向し, かつ外部回路への carrier の移動が認められない状態にあることになる. 上述の結果はこれに反し, ϵ'' 方向のベクトル成分に, G_x を増加させる要素が, 超低周波領域において付加されていることを示しており, 図 6 $\tan \delta (= \epsilon''/\epsilon')$ の周波数特性例もこのことを間接的に説明している.

誘電体構造理論から, PVC では, 図 7 に示す分子主鎖の $C^+ - Cl^-$ 間に永久双極子が存在し, 主鎖のミクロブラウン運動による配向分極が α 分散として観察されることがほぼ確定的で, この限りでは超低周波領域での時間変化による緩和現象への影響として, ϵ'' が異常に大きくなることは考えられず, むしろ Debye あるいは Cole-Cole の式に従うのが当然である. このことからまた, 超低周波領域での ϵ'' の増加が, 誘電体中の各分極成分以外の要素としての理論予測以上の carrier の移動による影響と考えることができる. 従来, 高分子材料の高電界電気伝導に関する多くの研究成果から, 電導に関与する carrier の主体がイオンであることも示されており⁽⁵⁾, この観点から, 超低周波領域においてイオンの移動度による影響が G_x の増加に大きく表面化しているものと考え, 測定結果からイオン伝導にかかわる成分を除き, ϵ'' を補正することを試みた.



n : 平均重合度

図 7 P.V.C 分子構造

3-2 ϵ'' の補正について

まず, Maxwell の方程式の第 2 法則では, 磁界 \mathbf{H} , 伝導電流 \mathbf{i} , 電気変位 \mathbf{D} の間に (4) 式が成り立つことが示されている.

$$\text{rot} \mathbf{H} = \mathbf{i} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (4)$$

一方, 電気磁気学の基本式により

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}. \quad (5)$$

$$\mathbf{i} = \sigma \mathbf{E}. \quad (6)$$

ただし, σ : 導電率.

(4)~(6) 式から,

$$\text{rot} \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} + \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (7)$$

ここで, 電界に交番電圧 $\mathbf{E} = E_0 e^{j\omega t}$ を与え, 誘電率 ϵ を複素量 $\hat{\epsilon} (= \epsilon' - j\epsilon'')$ で示すと, (8) 式の様になる.

$$\text{rot} \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} + j\omega \hat{\epsilon} \mathbf{E},$$

$$\text{rot} \mathbf{H} = (\sigma + j\omega \hat{\epsilon}) \mathbf{E} = j\omega \hat{\epsilon} \left(1 + \frac{\sigma}{j\omega \hat{\epsilon}} \right) \mathbf{E}. \quad (8)$$

さらに $\dot{\epsilon}_{eff} \equiv \dot{\epsilon} \left(1 + \frac{\sigma}{j\omega\dot{\epsilon}} \right)$ とすると,

$$\dot{\epsilon}_{eff} = \epsilon' - j\epsilon'' - j\frac{\sigma}{\omega} = \epsilon' - j \left(\epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega} \right). \quad (9)$$

(2) 式で得られる ϵ'' を見掛けの値としこれを ϵ''_{app} と置くと, (9) 式から, 真の値 ϵ'' と ϵ''_{app} の関係式 (10) を得る.

$$\epsilon''_{app} = \epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega}. \quad (10)$$

次に, 超低周波領域で著しく増加すると考えられたイオン伝導の影響のみを考慮したコンダクタンス成分 G_I を図3の G_X から分離し, 改めて図8の様に等価回路を考える. (2) 式で用いた G_X はここでは $G_T (= G_X + G_I)$ となり, この場合の ϵ'' の真の値は (11) 式の様になる.

$$\epsilon'' = \frac{G_T - G_I}{\omega C_0} \quad (11)$$

以上の考察の結果, ϵ'' の真の値は (10) (11) 式を総合することによって (12) 式の様に補正されることが適切であると考えられる.

$$\epsilon'' = \frac{G_T - G_I}{\omega C_0} - \frac{\sigma}{\omega} \quad (12)$$

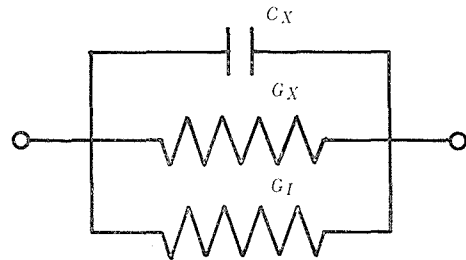
3-3 超低周波領域における誘電分散について

(12) 式により補正した誘電特性を図9, 図10に例示する. なおここではイオン伝導成分を直流電界印加1分後の導電率により求めた. 図から高周波領域とは異なる分散状態を超低周波領域に見出すことができた. 図11, 図12はこの状況を ϵ' , ϵ'' の周波数特性で示したもので, 分散状態をより直接的に示している.

従来, 超低周波領域における誘電分散については, M. E. Baur と W. H. Stockmayer による γ 分散に関する報告⁽⁶⁾ などがあるが, 高分子稀積溶液の場合の結果であり, 固体高分子の場合ではその分散の形態, 誘因についても異なる点が多いと考えられる.

溶液法PVC皮膜において γ 分散とみなすことのできる現象が観察されたことにより, その構造内部に, 緩和時間の非常に長い分散機構が発生していることが予測され, この分散の誘因に,

- ① クリスタリット構造の変位あるいは多数の高分子主鎖相互のからみ合いによるより



C_X : 分極成分の等価静電容量
 G_X : 分極成分の等価コンダクタンス
 G_I : イオン伝導成分の等価コンダクタンス

図8 イオン伝導成分を考慮した誘電体の等価回路

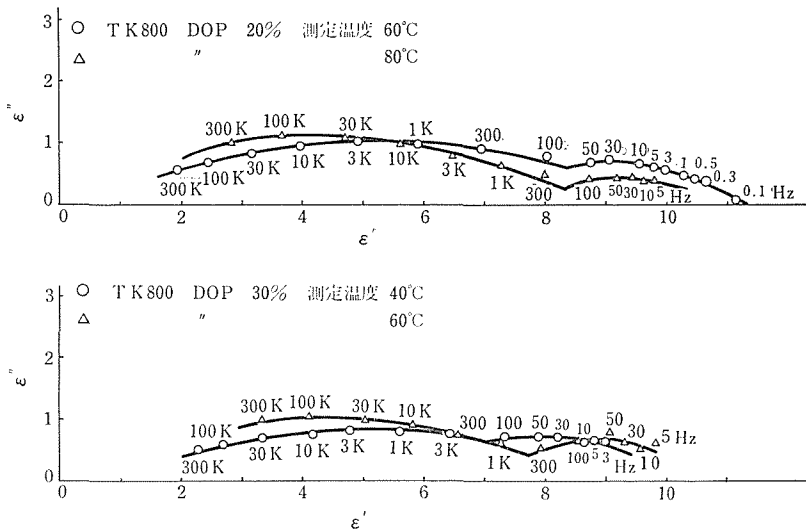


図9 溶液法PVC皮膜の誘電特性(その3)

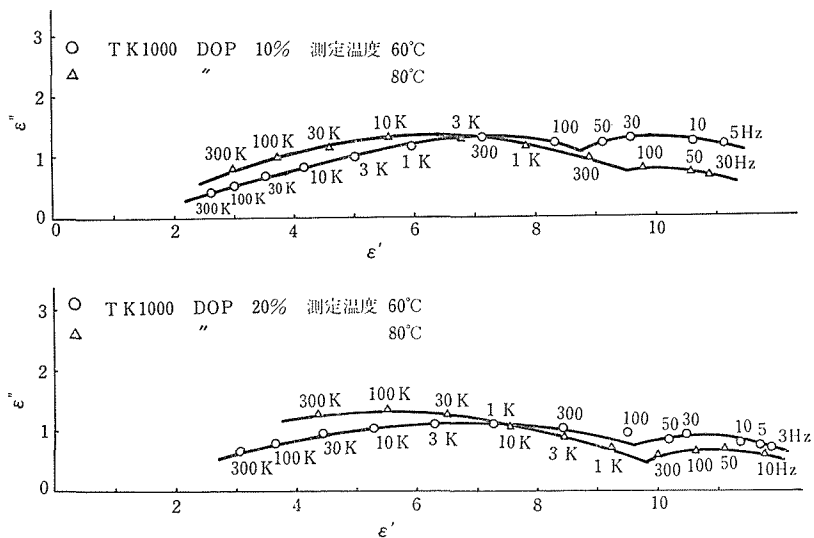


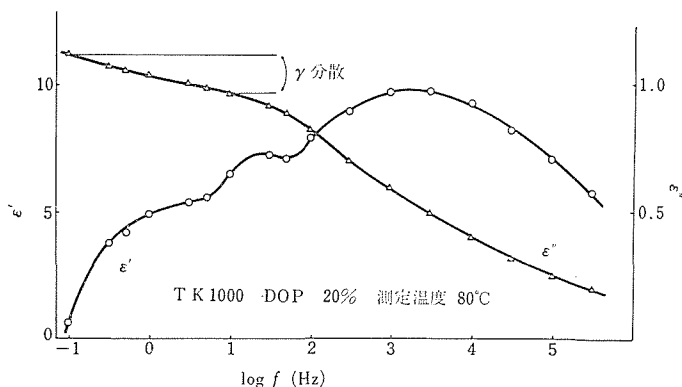
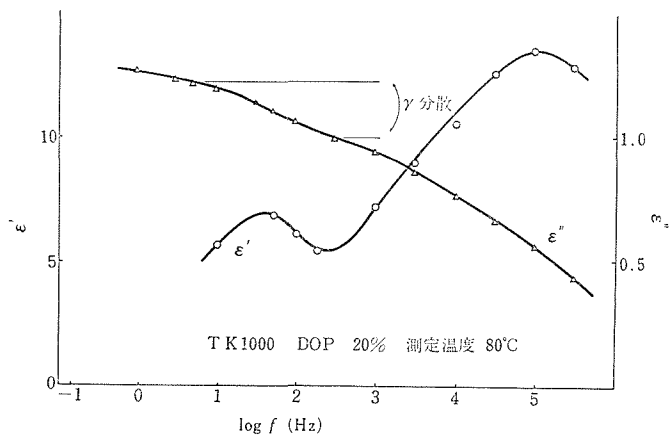
図10 溶液法PVC皮膜の誘電特性(その4)

大きな構造ブロックの配向分極.

② 自由体積の密度分布の不均一性と、可塑剤の分散による分子鎖への束縛力の強弱変化による配向分極の異常.

③ 可塑剤とその他不純物の混在によるイオンの空間電荷分極.

④ 皮膜の表裏両面でのイオンによる界面分極.

図11 ϵ' , ϵ'' の周波数特性 (その1)図12 ϵ' , ϵ'' の周波数特性 (その2)

⑤ まったく新しい分極機構の発生.

などが考えられる. ここで, 溶媒がアセトン・二硫化炭素混合系であること, 可塑剤を添加しない場合でも γ 分散が認められたこと, 試料膜厚による特性への影響が認められなかったことなどから③④⑤が誘因になっているとは考えられない. 次に②については, 溶液法皮膜が混練法皮膜に比べ自由体積の総合的な分布量が多く, これと可塑剤との相互作用が γ 分散発生の遠因となっていることは, 高周波領域における誘電分散への影響についての考察⁽³⁾によっても, 十分に認められるが, その分布の不均一性が, いずれの皮膜にも同等に生じていることは稀れと考える方が妥当で, 自由体積の分布状態がこの現象の直接的誘因となっていると考えるよりは①との関連の上で, 大きな構造ブロック形成への一要因となっているものと考えられる. 最後に①については, 溶液法皮膜調製の過程で, 高分子主鎖のからみ合いは充分考えられ, ことに上述の自由体積及び可塑剤の相互作用が付加されることで, 予測に反する大きな構造ブロック (これをクリスタリット構造と考えるても良い)

表2 超低周波での γ 分散の発生状況

DOP 量 (%)	PVC名 測定温度 (°C)	TK800				TK1000			
		20	40	60	80	20	40	60	80
0							○		
10							○	○	
20				○	○		○	○	
30			○	○					
40									
50									

○印は超低周波での γ 分散が認められた試料.

が形成され、それが変位するだけの自由空間の存在と可塑剤の滑動効果などにより γ 分散発生の主誘因となるものと考えられる. このことは表2に示される γ 分散の顕著な試料の分布状況によっても、可塑剤量が少なければ、クリスタリット構造の発生する可能性は大きい、その構造単位が小さく、分子間の相互作用の方が強くなり配向する力がおよばない. 一方、可塑剤が多くなれば構造単位自体が大きくなり、さらに分子間相互作用も弱くなり、クリスタリット構造としての効果が弱化し配向がなくなる. 従って可塑剤量10~30%程度の試料に γ 分散が顕著に表われる. と説明できることにより明確であろう.

4. む す び

以上、溶液法PVC皮膜の超低周波誘電特性につき検討した.

一般に超低周波領域での ϵ'' の値には、イオン伝導性が大きく影響し、この領域での誘電特性の適格な解析に困難を要するが、本報では、イオン伝導性を考慮して等価回路を修正し、それに基づき ϵ'' の補正式を導出することによって、その影響を測定値から分離することを試みた.

また、得られた誘電特性の超低周波領域に新たに γ 分散を見出し、その発生誘因につき、分子内部構造による定性的な判断を下した.

終りに、0.1~0.01Hz帯域用交流ブリッジ回路の試作に当り詳細なる検討をしていただいた内藤文則君、実験全般に渡り技術的援助をいただいた中尾真人技官に感謝するとともに、本研究室の卒研生諸君の検討に際しての有意義な御発言にお礼申し上げます.

文 献

- (1) 中島：電気試験所研究報告 No. 647
- (2) 太田・小木曾：信州大学工学部紀要 No. 27, p. 57 (昭44.12)
- (3) 太田・梨子田・小木曾：電気学会論文誌 Vol 92-A No. 11, p. 517 (1972.11)

- (4) D. J. Scheiber : J. Research N. B. S. 65C. 23 (1961)
 (5) 例えば 齋藤 : 高分子 Vol 17. p. 672 (1968)
 (6) M. E. Baur, W. H. Stockmayer : J. Chem. Phys. Vol 43. p. 4319 (1965)

付 録

G_x 理論値の計算.

例えば図 2, TK1000, DOP10%, 測定温度80°Cの高周波領域の $\epsilon' - \epsilon''$ 軌跡から, 円弧則の表示式 (3) の各パラメータ, $\epsilon_0 = 10.7$, $\epsilon_\infty = 0.70$ を, 別に ϵ'' - 周波数特性から ϵ'' の最大値を与える周波数 $f_{max} = 9000$ (Hz) を得る. これらを (3) 式に代入し,

$$\dot{\epsilon} = \frac{10.2}{1 + (j\omega\tau)^\beta} + 0.70. \quad (\text{付 1})$$

一方, $j^\beta = \cos\frac{\pi}{2}\beta + j\sin\frac{\pi}{2}\beta$ であることから

$$\frac{1}{1 + (\omega\tau)^\beta j^\beta} = \frac{\left\{1 + (\omega\tau)^\beta \cos\frac{\pi}{2}\beta\right\} - j\left\{(\omega\tau)^\beta \sin\frac{\pi}{2}\beta\right\}}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos\frac{\pi}{2}\beta + (\omega\tau)^{2\beta}}.$$

従って, $\dot{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon''$ により,

$$\epsilon' = \frac{10.2\left\{1 + (\omega\tau)^\beta \cos\frac{\pi}{2}\beta\right\}}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos\frac{\pi}{2}\beta + (\omega\tau)^{2\beta}} + 0.7, \quad (\text{付 2})$$

$$\epsilon'' = \frac{10.2(\omega\tau)^\beta \sin\frac{\pi}{2}\beta}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos\frac{\pi}{2}\beta + (\omega\tau)^{2\beta}}. \quad (\text{付 3})$$

ここで, さらに図 2 から, $\epsilon''_{max} = 1.25$ とこれを与える $\epsilon'_{max} = 5.8$ を読み取り, このとき $\omega\tau = 1$ であることから (付 2) または (付 3) 式を用い, $\beta = 0.306$ を得る. 従って

$$\epsilon' = \frac{10.2\{1 + 0.8867(\omega\tau)^{0.306}\}}{1 + 1.773(\omega\tau)^{0.306} + (\omega\tau)^{2 \times 0.306}} + 0.7, \quad (\text{付 4})$$

$$\epsilon'' = \frac{4.716(\omega\tau)^{0.306}}{1 + 1.773(\omega\tau)^{0.306} + (\omega\tau)^{2 \times 0.306}} \quad (\text{付 5})$$

となる.

例えば $f = 1000$ (Hz) の場合では,

$$(\omega\tau)^\beta = \left(\frac{f}{f_{max}}\right)^\beta = \left(\frac{1000}{9000}\right)^{0.306} = 0.5104.$$

故に、(付4)(付5)式から、

$$\varepsilon' = \frac{10.2\{1 + 0.8867 \times 0.5104\}}{1 + 1.773 \times 0.5104 + (0.5104)^2} + 0.70 = 7.54,$$

$$\varepsilon'' = \frac{4.716 \times 0.5104}{1 + 1.773 \times 0.5104 + (0.5104)^2} = 1.11.$$

故に G_x の理論値は(2)式から、

$$\begin{aligned} G_x &= \omega C_0 \varepsilon'' = 2\pi f C_0 \varepsilon'' \\ &= 222.16 \times 1000 \times 1.11 \times 10^{-12} = 2.47 \times 10^{-9} \quad (\text{V} \cdot \text{m}^{-1}) \end{aligned}$$

ただし、 $C_0 = 35.36$ (pF),

となる。同様にして他の周波数の場合も求まる。

Summary

Dielectric Properties of Polyvinyl Chloride Films at Very Low Frequencies

Yoshinori OHTA, Minoru MORI and Toshisaburo OGISO
(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

Dielectric properties of polyvinyl chloride films (TK 800 and TK 1000 films) prepared by the solvent cast method, were measured in the frequency range of about 0.1 Hz to 3 MHz. The dielectric loss factor ϵ'' was found to be extraordinarily great at very low frequencies, and thus was corrected by ionic conduction.

The dispersion observed at very low frequencies was quite different from that at high frequencies in the cases of TK 800 films containing 20 and 30% of plasticizer (DOP) and TK 1000 films containing 10 and 20% plasticizer.

The discussion on this result was based on the effects of addition of plasticizer, the free-space in polymer films and the intertwining polymer chains in the process of dissolution concerning the dielectric properties of polyvinyl chloride films.