吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの陽極側 表面着色現象

正員 小野田 光 宣 (姫路工大)

正員 中 山 博 史 (姫路工大)

正員 天 川 清 士 (姫路工大)

1. ま え が き

最近、高分子絶縁材料の電気伝導の研究において、高分子と電極との界面現象についての問題が種々報告されている。沢氏らは、異種金属電極でサンドイッチされた高分子が電極界面における電気化学的反応に起因する一種のガルバニ電池を形成し、起電力を生じることを指摘している⁽¹⁾⁽²⁾。起電力の発生原因は十分解明されていないが、Vijh 氏は吸湿水分の作用による電極金属の酸化反応を考え⁽³⁾、 OH^- 、 H_3O^+ 、 RCOO^- などが関与して起電力が発生すると報告している⁽⁴⁾。また、著者らは電極金属の高分子体積内への浸入を確認した⁽⁵⁾。このように、高分子-電極界面における現象は非常に複雑な挙動を示し、イオンの電極界面での振舞を電気化学的に検討する必要があると考える。

一方、高分子絶縁材料の吸湿性はその化学構造と関係づけられ、極性基を有する原子団は多かれ少なかれ親水性がある。絶縁材料の耐熱性向上には無極性高分子よりも有極性高分子を用いるほうが有利であり、有極性材料と吸湿との関係を検討する必要がある。また高分子絶縁材料は低電界、高温領域ではイオン伝導性と考えられる場合が多く⁽⁶⁾、材料の吸湿はこのことを更に助長するであろう。従って、イオン伝導特性に吸湿が及ぼす影響を把握すれば、イオン伝導の機構解明の一助となるばかりでなく、絶縁設計、合目的材料の

開発にも役立つものと考ええる。

上述のような観点で、著者らは従来からイオン伝導性材料と言われている可塑化ポリ塩化ビニル (pl. PVC) を試料として、電気伝導特性に及ぼす吸湿の影響について種々検討した結果、pl. PVC-電極界面において陽極酸化皮膜生成反応により生成されたプロトン (H^+) が試料体積内へ注入される可能性、およびイオンの Clean up 効果による伝導電流の減衰について報告した⁽⁷⁾。

ここでは、高湿度雰囲気中で直流電圧を印加した試料の、陽極側表面に赤紫色の着色が観測される現象について、電極界面における電気化学的反応の立場から検討したので報告する。

2. 試料および実験方法

実験に使用した試料は、平均重合度 1,000 のポリ塩化ビニル (PVC) 100 部に可塑剤 (ジオクチルフタレート) 20 部、安定剤 (ジブチルスズマレエート) 3 部および滑剤 (ジブチルスズラウレート) 0.5 部を混入した厚さ約 300 μm と 400 μm の可塑化ポリ塩化ビニル (pl. PVC) である。電極として試料フィルム両面に金 (Au) を真空蒸着し、主電極の直径は 2.5 cm で、それと同心円状にガード電極を設けた。

試料は温度 80°C 一定の下で希望の相対湿度に調湿した容器に入れ、短絡状態で約 3 日間放置した。湿度調整は前報⁽⁷⁾と同様に適当な塩類を選定することにより、広範囲に精度良く行なった。

試料に直流電圧を印加し、マルチチャネル電位計 (Keithley 610 C) で主として伝導電流の時間依存性を観測した。図 1 に測定回路の概略図を示す。

Coloring Phenomena at Anode Side Surface on Plasticized Polyvinylchloride Containing Absorbed Water. By Mitsuyoshi Onoda, Member, Hiroshi Nakayama, Member & Kiyoshi Amakawa, Member (Himeji Institute of Technology).

小野田光宣: 正員, 姫路工業大学工学部電気工学科
中山博史: 正員, 姫路工業大学工学部電気工学科
天川清士: 正員, 姫路工業大学工学部電気工学科

図 1 測定回路の概略図

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental circuit.

3. 実験結果と検討

〈3・1〉 伝導電流の時間依存性 本実験における伝導電流 i の時間 t 依存性の典型的な例を図2に示す。電流の経時変化は $\log i - \log t$ プロットではほぼ三つの領域に分類できる。すなわち、高湿度になるにつれて $i \propto t^{-0.1}$ で減衰する電流に重畳して電流ピークが現われる第Ⅰ領域、 $i \propto t^{-0.5}$ で減衰する第Ⅱ領域、そして電流が時間にほとんど依存しない第Ⅲ領域である。本実験のように比較的高温高湿度領域において、極めて長時間にわたって伝導電流を観測した例は今までほとんどなく、電気伝導特性に及ぼす吸湿の影響が明りように認められる。

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^+) が試料体積内へ注入され、伝導するために発生することが明らかにされ、 H^+ の見掛けの移動度も評価した⁽⁷⁾。また、第Ⅱ領域の電流の減衰はイオンの Clean up 効果、すなわち恒久的なイオン供給源の減少によるもの

であると推論した⁽⁷⁾。

本論文では、主として第Ⅲ領域まで電流を減衰させた試料の陽極側表面に着色現象が認められる機構および着色生成物の構造について検討する。

〈3・2〉 第Ⅲ領域 第Ⅲ領域における伝導電流は時間に対してほぼ一定であり、準定常電流と考えられる。この領域における試料をよく観察すると、前報⁽⁷⁾で述べたようにAu陽極の変色が認められ、塩酸溶液中に浸漬すると変色は消失し、Au陽極ははくとなってはく離する。更に、電極をはく離した試料の陽極側表面が赤紫色に着色しているのが観察される。

一例として、65.5% RH の雰囲気中で 50 kV/cm の電界を 240 時間印加した場合の Au 陽極の変色および陽極側試料表面の着色の様子を図3に示す。同図の写真(a)は陽極 Au 電極表面の変色の様子を示す。あたかも陰極側の写真のように見えるが、電流の流れた電極領域、すなわち陰極と相対している領域の陽極のみが Au_2O_3 生成のために変色しているためである。

また、写真(b)は前述の方法で陽極をはく離した後の試料表面を示し、変色した Au 陽極に接した試料表面のみが着色している。しかし、陽極側試料表面が均一に着色しているのではなく、微視的に観察すると着色の濃淡および着色むらが認められる。もちろん、陰極側では Au の変色も試料表面の着色も生じていない。

陽極側試料表面の着色は高電界、高湿度になるほど短時間で認められ、電界印加時間が長くなると褐色を呈する。

PVC が着色する現象は古くからよく知られ、着色の機構および生成物の構造については放射線照射⁽⁸⁾、加熱劣化⁽⁹⁾などの研究でかなり詳細に報告されてい

図 2 電流の時間依存性

Fig. 2. Time dependence of the current.

図 3 Au 陽極の変色と pl. PVC の着色

Fig. 3. Discoloration of Au anode and coloring on pl. PVC.

る。しかし、本実験のように比較的高温高湿度雰囲気において、直流電圧を印加するのみで陽極側試料表面が着色する現象は、著者らの知る限り報告例はない。

着色物の内部構造を知るために、赤外全反射吸収スペクトル (ATR) による分析を行なった。65.5% RH の雰囲気中で 50kV/cm の電界を 258 時間印加した試料の、陰極側および陽極側表面のスペクトル分析の結果を図 4 に示す。65.5% RH の雰囲気中に電圧無印加で放置した試料の吸収スペクトルは陰極側のものと大差なかった。陰極側および陽極側表面の吸収ピークは、 $1,720\text{ cm}^{-1}$ の C=O 基、 $1,640\text{ cm}^{-1}$ の C=C 基、そして $1,250\text{ cm}^{-1}$ 付近の =C-O-C 基が特徴的である以外、着色による特別な吸収ピークは認められなかった。

あるスペクトル吸収帯において、入射光の強さを I_0 、反射光の強さを I で表わすと、Lambert-Beer の法則⁽¹⁰⁾によって

$$I = I_0 \exp(-KC) \dots\dots\dots (1)$$

あるいは、

$$D = \log_{10}(I_0/I) = 0.434 KC \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 K : 比例定数、 C : 吸収体濃度、 D : 吸光度

吸光度 D は吸収体濃度 C に直接比例する量であり、ベースライン法により求めた各吸収ピークの吸光度を表 1 に示す。陰極側に比べて陽極側 (着色表面)

図 4 ATR スペクトル

Fig. 1. ATR spectra.

表 1 各原子団の吸光度

Table 1. Absorbance of the various atomic groups.

原子団	C=O	C=C	=C-O-C
陰 極 側	0.14	0.16	0.20
陽 極 側	0.30	0.29	1.35

で C=O, C=C 基の増加および =C-O-C 基の急激な増加が認められる。

最近、高分子-電極界面の付着力の研究に X 線光電子分光 (ESCA) による分析が行なわれている⁽¹¹⁾。本実験における陽極側試料表面の着色の原因を究明するために ESCA による表面分析を行なった。ESCA 測定装置のターゲットは $\text{AlK}\alpha$ (1.487 keV) を使用し、管電圧 9kV、管電流 25mA である。初めに $1,000\text{ eV}$ から 0 eV まで走査を行ない、全スペクトルを測定した後、高分解能による局部走査を行なった。

図 5 に 65.5% RH の雰囲気中で 50kV/cm の電界を 258 時間印加した試料の表面分析の結果を示す。同図 (a) は 65.5% RH の雰囲気中に放置したのみで電圧無印加試料、(b) 図は着色試料の陰極側、そして (c) 図は着色試料の陽極側 (着色表面) のスペクトルである。ESCA の測定深さは数十 Å のオーダーであり⁽¹²⁾、試料の限られた表面層の状態を平均化して観測しているものと考えられる。また、陽極側試料表面は一樣に着色しているのではなく、微視的に観察すると着色に濃淡が認められることから、(c) 図のスペクトル

図 5 ESCA スペクトル
Fig. 5. ESCA spectra.

ルは着色の濃淡部を平均して観測しているものと考えられる。

各スペクトルは結合エネルギーの大きいほうから、O1s, Sn3d_{5/2}, Sn3d_{3/2}, C1s, C12s, C12p, Si2s, Si2p のピークが認められる以外、特別なスペクトルピークは認められない。しかし、(b), (c)図のスペクトルでは基準スペクトルと考えられる(a)図と比較して、O1s のピークは増加し、C12s, C12p のピークは逆に減少している。また、(a), (b)図のスペクトルには Sn3d のピークが明確に認められるが、(c)図のスペクトルには認められない。

C1s ピークは(a)~(c)図のスペクトルとも変化が認められないので、この結果を C1s ピークに対する各スペクトルピークの比率で図 6 に示した。ただし、同図の特性は各ピークの暗騒音も含んだ ESCA 強度の平均値を示している。同図から、電圧無印加試料と陽極側表面の ESCA 強度には明らかに有意差が認められる。例えば、C1 のピークについて考えると、陽極側表面の ESCA 強度は電圧無印加試料表面の ESCA 強度に対して、C12s ピークで約 33%、C12p ピークで約 34% の減少が認められ、C12s, C12p ピークの減少割合がほぼ等しいことから、着色による有意差があるものと考えられる。

O1s ピークは図 5(b), (c)スペクトルともに電圧無印加試料[図 5(a)]スペクトルに比べて増加し、陰極側よりも陽極側のほうが大きい。C12s, C12p ピークでは、逆に図 5の(a)~(c)スペクトルの順にピーク値が減少していることがわかる。この事実から、電圧印加による試料の酸化は陰極側よりも陽極側のほうが活発であり、C12s, C12p ピークの減少は pl. PVC-電極界面における C-Cl 結合の切断が陽極側で活発に生じていることを示唆している。

また、Sn3d ピークが陽極側表面のスペクトル[図 5(c)]で認められないのは、安定剤、滑剤中の Sn が一部正イオンに解離し、電圧印加により陰極側に片寄った分布をしているためと考えられる。それにもかかわらず、図 6 に示す Sn3d/C1s の比率が電圧無印加試料に比べて陰極側でわずかに

図 6 C1s ピークに対する各ピークの比率

Fig. 6. Ratios of various peaks for the C1s peak.

図 7 高分解能 ESCA スペクトル

Fig. 7. High resolution ESCA spectra.

小さくなっている。これは電圧無印加試料の Au 電極および電圧印加試料の Au 陰極のみをはく離するために王水を使用したので、電圧印加により試料の陰極側に片寄った Sn イオンが一部王水に溶解したもののと思われ、電圧無印加試料では Sn は安定剤、滑剤の状態が存在しているので比較的王水への溶解は少ないものと考えられるが、明確なことはわからない。

図 5 において Si2s, Si2p ピークが認められるが、これは試料表面の汚れに起因するものと思われる。しかし、詳細は不明である。

図 7 に C1s ピークを高分解能で走査した ESCA スペクトルを示す。結合エネルギーが約 287 eV 付近に C1s, 約 291 eV 付近に C=O 基によるピークが認められる。更に、陽極側表面のスペクトルでは約 288 eV 付近で CHO 基による肩が認められ、着色表面に特有

のピークであると思われる。なお、C1s 以外の他のピークすなわち O1s, Sn3d, C12s, C12p, Si2s, Si2p ピークを高分解能で走査したが、着色表面に特有のピークは認められなかった。

一般に、高分子化合物が着色を呈するには、発色団 (C=O, C=C など) と呼ばれる不飽和結合をもつ原子団が必要であり、助色団 (OH, COOH など) の導入により着色が強められることはよく知られている⁽¹³⁾。本実験でも ATR, ESCA スペクトルから明らかのように、陽極側試料表面の着色生成物の構造は C=O, C=C, CHO, =C-O-C などの不飽和結合を有する原子団と考えられ、各原子団の濃度が増すにつれて徐々に褐色を呈するものと思われる。また、pl. PVC の吸湿量が多いほど着色は短時間で強く認められることから、主に OH 基が助色団として寄与しているものと考えられる。

著者らは、前報において⁽⁷⁾陽極酸化皮膜 (Au₂O₃) 生成反応

..... (3)

が行なわれることを述べた。電圧印加時には、(3)式の陽極酸化反応は常に生じているものと考えられ、赤紫色の着色が陽極側試料表面にのみ認められることと関連性を持つものとする。(3)式の酸化反応で生成された H⁺ が試料体積内に注入されるとき、当然、陽極界面で pl. PVC の分子鎖が H⁺ によりアタックされることが考えられる。

通常、高分子化合物の分解は分子鎖を構成する原子団の結合解離エネルギーが小さい箇所からの切断が生じるためと考えられている⁽¹⁴⁾。pl. PVC を構成する主たる原子団は C-C, C-H, C-Cl であり、その結合解離エネルギーはそれぞれ約 4.4, 4.5, 3.8 eV である⁽¹⁴⁾。更に、結合の強さは媒質の誘電率に逆比例するので、吸湿量の増加は pl. PVC の誘電率の増加をもたらす。各原子団の結合解離エネルギーを小さくするものと考えられる。このことと (3) 式の陽極酸化反応は、高電界、高温高湿度という条件になるにつれて活発に生じることを考え合えると、陽極酸化反応で生成された H⁺ の一部は pl. PVC 体積内に注入されると共に分子鎖をアタックする。更に雰囲気中の酸素、熱などの作用により C-C, C-H, C-Cl などの原子団が切断されて不飽和結合を生成し、着色するものと考えられる。従って、陽極側試料表面の着色現象は高温高湿度条件下で高電圧を印加するほど比較的短時間のうちに明りように認められるものと考えられる。

ATR, ESCA による分析から着色生成物は $C=O$, $C=C$, CHO , $=C-O-C$ などの不飽和結合から構成されていることがわかった。そこで、次のような着色の過程が考えられる。

(i) (3) 式の陽極酸化皮膜生成反応により生成された H^+ は、試料体積内に注入されると共に分子鎖をアタックし、構成原子団の結合が切断され二重結合を生成する。

(ii) 更に、雰囲気中の酸素の作用によるパーオキサイド化を生じる。

(iii) 主鎖の切断

または、

(iv) 側鎖の切断

陽極側の着色生成物は酸化力の強い王水には溶解するが、PVC の溶剤であるシクロヘキサノン ($C_6H_{10}O$)

には溶解しないことから、上述の過程が更に進行してポリエン構造

および架橋構造

が生成されているものと考えられる⁽¹⁵⁾。しかし、更に詳細な機構については明確でない。

ここで述べた現象は高温高湿度というかなり厳しい条件下で実施しているため、従来あまり明らかにされていない電極界面現象が比較的明りょうに認められたものとする。また、この着色現象は乾燥状態と考えられる条件下でも長時間電圧を印加（例えば、可塑剤を含まない PVC では 80°C, 0% RH の条件下で 50kV/cm の電界を約 2 箇月間印加）すれば認められ、高分子材料中に残留している微量の水分が陽極酸化反応に関与しているものと考えられる。また、高分子材料を屋外大気中で使用した場合、酸素、水分、紫外線などにより表面劣化が起こり、ウェザリング劣化と呼ばれている⁽¹⁶⁾。電圧が印加されていると、この現象は加速される。ここで述べた陽極側試料表面の着色現象は、高分子のウェザリング劣化の一原因となりうるものと考えられる。

4. ま と め

吸湿可塑化ポリ塩化ビニルの電気伝導特性に及ぼす吸収水分の影響について調べた結果、次のことが明らかにされた。

(1) 吸湿可塑化ポリ塩化ビニルに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。この着色生成物の構造は $C=O$, $C=C$, CHO , $=C-O-C$ などの不飽和結合を有する原子団で構成されている。

(2) 陽極側試料表面の着色現象は pl. PVC - 電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、pl. PVC の分子鎖をアタックしながら pl. PVC 体積内へ注入されるため、陽極界面で主鎖、側鎖の切断および雰囲気中の酸素の作用によるパーオキシド化が生じるためであろう。この過程が更に進行するとポリエン構造、架橋構造が形成され

るものと推論した。

最後に、本研究を進めるにあたり有益な示唆と助言をいただいた本学応用化学教室 白子忠男教授ならびに井上佳久助手に深く感謝いたします。また試料を提供していただいたタキロン(株)開発研究部の山本 薫氏, ESCAによる表面分析に種々御配慮いただいた大阪府立工業技術研究所絶縁材料研究室の牧尾雄亮氏をはじめ関係諸氏にお礼を申し上げます。

(昭和 57 年 5 月 24 日受付, 同 57 年 9 月 27 日再受付)

文 献

- (1) 沢・西尾・中村・家田:「異種金属ではさまれたポリエチレンテレフタレート自発電流」, 電学論A, **96**, 173 (昭 51-4)
- (2) 沢・西尾・中村・大坪・家田:「高分子 - 電極界面における電気化学的現象」, 同上A, **96**, 373 (昭 51-8)
- (3) A. K. Vijh: "Electrochemical effects as the source of electromotive force in metal (1)-polymer-metal (2) systems", *J. Appl. Phys.*, **49**, 3621 (1978)
- (4) A. K. Vijh: "Analysis of Comments on Electrochemical effects as the source of emf in metal (1)-polymer-metal (2)", *ibid.*, **50**, 3764 (1979)
- (5) M. Onoda, H. Nkayama & K. Amakawa: "Penetration of Electrode Metals into Polymer Based on Electrochemical Reaction", *Japan J. Appl. Phys.*, **21**, 207 (1982)
- (6) 犬石・中島・川辺・家田: 誘電体現象論, p. 237 (昭 51) 電気学会
- (7) 小野田・中山・天川:「可塑化ポリ塩化ビニルの電気伝導特性に及ぼす吸湿の影響」, 電学論A, **102**, 351 (昭 57-6)
- (8) G. J. Atchison: "Color and Radical Formation in Irradiated Polyvinyl Chloride", *J. Polymer Sci.*, **49**, 385 (1961)
- (9) 祖父江・田畑・但馬:「赤外線吸収スペクトルによるポリ塩化ビニルの加熱変化の機構」, 工業化学雑誌, **61**, 106 (昭 33)
- (10) 丸山: 高分子機器分析とその実験, p. 33 (昭 52) 三共出版
- (11) J. M. Burkstrand: "Metal-polymer interfaces: Adhesion and X-ray photoemission studies", *J. Appl. Phys.*, **52**, 4795 (1981)
- (12) 高分子学会編: 高分子材料の試験法と評価, p. 313 (昭 55) 培風館
- (13) 安積: 量子化学, p. 215 (昭 53) 培風館
- (14) 神戸 編: 高分子の熱分解と耐熱性, p. 224 (昭 49) 培風館
- (15) M. B. Neiman (稲葉・飯山 訳): 高分子の劣化—その機構と防止法—, p. 137 (昭 43) 産業図書
- (12) 家田 編: 現代高電圧工学, p. 155 (昭 56) オーム社