UDC 621.315.616.96-416: 621.3.011.5

論文

47-A 64

無定形高分子皮膜の誘電緩和現象

信州大学 太田善規
 信州大学 梨子田喜夫
 信州大学 小木曽敏三郎

1. はじめに

高分子絶縁皮膜の誘電吸収特性では、複素平面による解析結果に Cole-Cole の円弧則と、Davidson-Cole のレムニスケイト則⁽¹⁾の場合がある。Havriliak 氏らは、誘電分散の幅と円弧のゆがみの程度を示すパラメータ α, β により両則を同時に示すことのできる(1)式を用い、多くの高分子について両則への適応状況を検討し、試料によっては α, β が両則の中間の値を取る特性の存在することも示した。⁽²⁾

$$[\varepsilon' - \varepsilon_\infty]/[\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty] = [1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta} \quad (1)$$

ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1$, $0 \leq \beta \leq 1$, ε' : 複素誘電率
 ($=\varepsilon' - j\varepsilon''$), ε_0 : 静誘電率, ε_∞ : 瞬時分極
 だけによるきわめて高い周波数での誘電率,
 ω : 角周波数, τ : 誘電緩和時間

しかし、これはいずれもそれぞれ異なる高分子素材について、 α, β の単一な組合せによる実験値への(1)式の適応性が吟味されたものである。ここで、 α, β の連続的な任意の組合せが示す特性の変化過程が同一素材中に観察されるならば、高分子の誘電物性と分子構造を関連づけて究明するための手がかりの一つとなることが期待される。

筆者らは、可塑化ポリ塩化ビニル皮膜 (PVC 皮膜) について混練法、溶液法、噴射・圧縮法など用途に促した成形方法により、その誘電性、導電性への影響についての検討の過程で、従来、混練法皮膜では円弧則

のみが得られていたが、溶液法皮膜の可塑剤添加量が比較的低い場合、測定温度の変化により同一試料中に円弧則、レムニスケイト則とその中間的特性を示す領域が観察できた。

本報では、この現象の物性論的解明をするに至っていないが、現象を(1)式によりの確にはあくし、その誘因についての考察結果を示した。なお、実験値処理の過程でパラメータ α, β ならびに ε_0 の決定に従来と異なる手順をくふうしている。

2. 試料の調製ならびに実験方法

試料皮膜は第1表に示す素材料を用い、混練法と溶液法によって調製した。

混練法皮膜の混練条件を第2表に示す。操作は素材料の乾燥および秤量、予備混合、混練、成形の順で行なった。予備混合は 80°C の恒温そう中で 30 分ごとに 10 分間乳鉢で混合する操作を連続して 3, 4 回行なう方法か、またはロール混練機により 80°C で 90~120 分間粗練りする方法を用いた。この方法により、各種ブレンダーによる一般の方法と同様の効果が得ら

第1表 試料の概要 (素レジン・添加剤)

Table 1. The synopsis of specimens. (Base resin and filling materials).

名 称		諸 性
素レジン	ポリ塩化ビニル (PVC)	日本ゼオン製 (PVC, 103 E_p) 平均重合度 1,050 電線被覆用白色微粉末
可塑剤	ジ・2・エチル ヘキシルフタレ ート (DOP)	$C_{16}H_{34}(COOC_8H_{17})_2$, 分子量 390.56 誘電率 4.98 (10 kHz, 25°C) 抵抗率 1.61×10^{11} ($\Omega \cdot \text{cm}$, 25°C) 微淡黄色液体 和光純薬工業(株)製
安定剤	鉛ステアレート	$Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$, 分子量 773.79 灰白色微粉末 東栄化学(株)製

Dielectric Relaxation Phenomena of Amorphous Polymer Films.
 By Y. OHTA, Member, & Y. NASHIDA, Member & T. OGI-
 SO, Member (Faculty of Engineering, Shinshu University).

太田善規: 正員, 信州大学工学部電気工学科助手
 梨子田喜夫: 正員, 信州大学大学院工学研究科修士課程 (電気工学
 専攻)

小木曽敏三郎: 正員, 信州大学工学部電気工学科教授

第 2 表 混練法皮膜の調製条件

Table 2. Formation condition of film by the mixing knead method.

配合剤および配合比 (重量比)	PVC	100
	DOP	0~60
	鉛ステアレート	1
ブレンディング条件	予熱温度	80°C
	予熱時間	90~120分
混練条件	ロールサイズ	200×325 mm
	ロール回転比	1 : 1.3
	1 バッチの練り量	52~64 g
	混練温度	140, 160°C (±5°C)
	混練時間	60分
	ロールギャップ	初期 1~2 mm 後期 >3 mm 終期 <0.5 mm
仕上り皮膜の厚さ		0.3~0.5 mm

れることを、完成皮膜の機械的強度、外観などにより確認した。また、誘電特性の比較検討の結果でも、これらの試料の間に操作の差異による特性への影響は認められず、以後、取り扱いデータはすべて乳鉢を用いる方法による皮膜の場合である。ロール温度の設定には PVC が脱塩素、熱分解反応などを起こさないよう留意し、完成皮膜の色相と透明の程度を試料の良否の目安とし、灰白透明度の良好なものを主試料とし、ロール温度を主試料の場合より $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度ずらした条件による皮膜の測定結果を参考値とした。いずれにしても、ロール温度が 140°C または 160°C では特性上に影響は認められなかった。

溶液法皮膜の場合は、アセトンと二硫化炭素（いずれも市販 1 級試薬）の同容量比を混合した溶媒を用いた。あらかじめ、じゅうぶん乾燥した PVC 粉末 10g と可塑剤 (DOP) 所定量 (PVC を 100 とした場合の 0~50 の範囲での重量比量) を溶媒にこの順に加え、液温を 40°C にし、じゅうぶんにかくはん、溶解する。

第 1 図 溶液法による皮膜調製装置 (主要部分)
Fig. 1. Equipment for film formation by the solvent cast method. (the principle part)

得られた溶液を第 1 図に示すような金属さ (アルミニウム製、直径 10cm で 5mm の縁どりをし、深さ 1cm のもので水銀だめ上に安置してある) 5 枚に均等に分配・注入し、デシケーター中、室温下 ($18\sim 23^\circ\text{C}$) で溶媒の蒸発速度を規制しつつ 10 日から 15 日間放置後、金属さからはく離し、減圧乾燥 (10^{-3}Torr , 40°C 以下のふんい気で 4 時間) を行ない完成皮膜とした。用いた溶媒の選定、溶解量、溶解温度など操作上の最適条件設定にあたっての詳細は既報⁽³⁾による。

減圧乾燥処理は残留溶媒量を減ずる効果を持つが、それは次の手順で確認した。乾燥 PVC 粉末 2g と DOP 所定量を正確に秤量し、これを溶媒 50cc に溶解、一般の試料皮膜と同様の経過で製膜した後、前記の条件の下で乾燥を始め、一定時間ごとに皮膜の重量を測定すれば、(2) 式により溶媒の全使用量に対する残留量の比 σ が概算できる。

$$\{W_t - (W_F + \rho_D W_D)\} / \rho_S V_S = \sigma \quad \dots (2)$$

ただし、 W_F : 乾燥 PVC 粉末の重量、 W_t : 減圧乾燥開始 t 時間後の皮膜の重量、 V_D : DOP の容積、 V_S : 使用した溶媒の全容積、 ρ_D : DOP の比重、 ρ_S : 溶媒の比重

σ の値は DOP 量の多少により異なるが、およそ 3 時間で一定値 $15\sim 20\%$ に達する。この結果から減圧乾燥時間を 4 時間と定めた。また、厳密には (2) 式において素材料の一部分解による減量と、溶媒和量の減少についての考慮が必要とされる。

皮膜はいずれも膜厚 $0.3\sim 0.5\text{mm}$ で、これに Ag の真空蒸着電極 (10^{-5}Torr において、主電極直径 37 mm, ガード電極内径 39 mm, 対電極直径 50 mm) を施し測定に供した。測定結果は製膜条件の等しい試料 2, 3 枚の平均値で示した。

誘電率測定には変成器ブリッジ法による広帯域誘電体損測定装置 [周波数 $30\text{Hz}\sim 5\text{MHz}$, 安藤電気 (株) 製, TR-1 B 型] を用いた。試料および測定電極は、乾燥剤により調湿した恒温そう内に置き、設定温度到達 2 時間後、サーミスタによる電極内の試料面温度とそう内温度が一致するのを確認し、温度平衡状態を得たものとして測定を実施した。測定温度には 20, 40, 60, 70, 80°C の各点を基準にとった。

3. 実験結果

結果を第 2 図、第 3 図に例示した。データの処理は (1) 式を用いるが、Havriliak 氏らは実験値に適合する理論式を導くのに、五つの分散パラメータを必要としている。⁽²⁾ そのうち、 ϵ_0 は低周波での実験値を円弧に従って延長し、実軸と交わる点から得、 ϵ_∞ は高

第2図 混練法可塑化 PVC 皮膜の誘電特性

Fig. 2. Dielectric properties of the plasticized PVC film prepared by the mixing method.

第3図 溶液法可塑化 PVC 皮膜の誘電特性

Fig. 3. Dielectric properties of the plasticized PVC films prepared by the solvent cast method.

周波での実験値を直線的に延長し、実軸との交点から得ている。この方法によれば、可塑化 PVC 皮膜の場合、超低周波 (10~0.1 Hz) における特性が導電性による影響が大きく、 ϵ_0 の作図による決定に際し円弧近似が不明確となる。そこで筆者らは次の方法を試みた。

まず、(1)式において $1-\alpha \equiv \beta_1$, $\beta \equiv \beta_2$ とし、これを ϵ_∞ を原点とする極座標式 (3) とする。

$$r = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \left(\cos \frac{\theta}{\beta_2} - \cot \frac{\beta_1 \pi}{2} \sin \frac{\theta}{\beta_2} \right)^{\beta_2} \dots (3)$$

ただし、 $0 \leq \beta_1 \leq 1$, $0 \leq \beta_2 \leq 1$, $\theta \leq \beta_1 \beta_2 \pi / 2$ 誘電損失の極大を ϵ_m'' とし、このときの誘電率を ϵ_m' 、変位を θ_m とすれば、パラメータ β_1 , β_2 との間に (4) 式、また ϵ_∞ における特性の接線が実軸となす角を θ_0 とすれば (5) 式の関係が導かれる。

$$\frac{\beta_1 \pi}{2} \frac{\beta_2}{\beta_2 + 1} = \tan^{-1} \left(\frac{\epsilon_m''}{\epsilon_m' - \epsilon_\infty} \right) = \theta_m \dots (4)$$

$$\theta_0 = \frac{\beta_1 \beta_2 \pi}{2} \dots (5)$$

(4), (5) 式は ϵ_m' , ϵ_m'' , ϵ_∞ , θ_0 から β_1 , β_2 が算定できることを示しており、さらに実験値より得られる複素平面図上の特性から、点 $(\epsilon_\infty, 0)$ および $(\epsilon_m', \epsilon_m'')$ 間

第4図 理論曲線の性質

Fig. 4. Properties of theoretical curve.

距離を実測し、これと θ_m を $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 10$ と仮定した (3) 式に代入して得る r の値との比を $10 (= \epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ に乗ずることによって ϵ_0 が算出され、実験結果に最も適合した理論式が完成される。この方法では、円弧則を除き高周波側の特性の直線性から得る ϵ_∞ , θ_0 と、特に可塑化 PVC 皮膜ではすべての試料で明確に得られた ϵ_m' , ϵ_m'' とから理論式を導いており、 ϵ_0 を作図から判定する際の円弧を延長することによる不明確さを避けることができる。また $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$, β_1 , β_2 の連続的な任意の組合せについて数値計算のみにより特性の基本形をあらかじめはあくできる点で本実験の結果の検討には有利であった。第4図に (3) 式による理論曲線の性質を示す。

混練法皮膜 DOP 20% と溶液法皮膜 DOP 5% の場合の実験値を、理論値と比較し第5図、第6図に示した。また DOP 0, 30% の場合は、 β_1 , β_2 の計算結果のみを第3図に示した。第5図、第6図は 60, 70, 80°C の例示であるが、混練法ではすべての温度で円弧則 ($0 < \beta_1 < 1$, $\beta_2 = 1$) を示し、溶液法皮膜では 60°C でレムニスケイト則 ($\beta_1 = 1$, $0 < \beta_2 < 1$)、80°C で

第5図 混練法可塑化 PVC 皮膜の実験値と理論値の比較 (DOP 20% の場合)

Fig. 5. Comparison between theoretical and empirical value of the plasticized PVC films prepared by the mixing method. (DOP 20%)

第 6 図 溶液法可塑化 PVC 皮膜の実験値と理論値の比較 (DOP 5% の場合)

Fig. 6. Comparison between theoretical and empirical value of the plasticized PVC films prepared by the solvent cast method. (DOP 5%)

円弧則, 70°C で両則の中間的な特性を示している。別に高橋氏の報告⁽⁴⁾によれば, 円弧則の場合, 多くの誘電体で (6) 式がなりたち, β_1' は (3) 式の β_1 と一致する。

$$\log |v/u| = \beta_1' \log f + k_1 \dots \dots \dots (6)$$

ただし, $u = \epsilon - \epsilon_\infty$, $v = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$, k_1 : 定数,

f : 周波数

また, レムニスケイト則では (7) 式の関係が導かれ, β_1' の値は (3) 式の β_1 の値と一致し, $\beta_1' = \beta_1 = 1$ となる。

$$\log \tan \left(\frac{\theta}{r} \cdot \frac{\pi}{2} \right) = \beta_1' \log f + k_2 \dots \dots \dots (7)$$

ただし, θ : 特性を極座標で表わした場合の

変位角, r : 動径, f : 周波数, k_2 : 定数

第 7 図, 第 8 図はこの方法による検討の結果で, 第 5 図, 第 6 図にそれぞれ対応している。図に示すように, いずれの場合も β_1 と β_1' はよく一致している。

DOP 添加量の異なる他の試料においても, 溶液法皮膜で DOP 0~20% の場合, レムニスケイト則から円弧則への特性移行の傾向が顕著で, 60~80°C の範囲で観察され, DOP 量の増加に伴い低下する傾向を示す。また, 溶液法皮膜 DOP 30% 以上の場合, 混練法皮膜で DOP 60% 以下のすべての場合では円弧則のみが観察された。

4. 考 察

〈4.1〉 誘電吸収特性 第 9 図は混練法皮膜 DOP 20%, 溶液法皮膜 DOP 0% の誘電損率の周波数プロットで, レムニスケイト則から円弧則への変化の顕著

第 7 図 円弧則における実験値の検討 (混練法皮膜, DOP 20% の場合)

Fig. 7. Discussion of empirical value in circular arc law. (films by the mixing method, DOP 20%)

第 8 図 円弧則, レムニスケイト則における実験値の検討 (溶液法皮膜, DOP 5% の場合)

Fig. 8. Discussion of empirical value in circular arc law and lemniscate law. (films by the solvent cast method, DOP 5%)

第 9 図 可塑化 PVC 皮膜の誘電吸収特性

Fig. 9. Dielectric absorption of the plasticized PVC films.

な 60, 70, 80°C について示した。図より α 吸収が明りょうで, 測定試料すべてに同様な結果が得られた。

第 10 図は, 第 9 図に基づいて温度に対する吸収曲線の変動を示したものである。混練法皮膜では温度によらず同一曲線に一致し, 溶液法皮膜ではレムニスケ

第 10 図 可塑化 PVC 皮膜の吸収曲線の温度による変化

Fig. 10. Temperature characteristic of dielectric absorption of the plasticized PVC films.

イト則が観察された 60°C の高周波側に吸収の大きいことが示されるが、その差はわずかである。

〈4.2〉 ガラス転移温度 特性がレムニスケイト則から円弧則に変化する温度 T_g を、測定温度の間隔を 10°C とした場合、円弧則が最初に生ずる温度を中心にある程度の幅を持たせて示し、ガラス転移温度 T_g と比較した。 T_g は α 分散での誘電損失率 ϵ'' の極大が、1Hz において観察される温度を T_α とすると、多くの高分子について T_α と T_g の比は一定で、PVC 皮膜の場合 1.02 となることからこれを逆用し、 T_α から T_g を算定する斎藤氏の方法⁽⁵⁾により求めた。 T_α は第 11 図の誘電分散特性で、各直線を 1Hz にまで延長し、温度軸に交さする点より得た。結果を第 12 図に示す。図には比容の温度変化の測定から求められている値⁽⁶⁾を参考に併記した。DOP 添加量増加に伴い、 T_α , T_g は 40°C 程度の隔たりをもって、ともに低下の傾向を示す。無定形高分子では、その定義の仕方、測定方法により T_g そのものかなりの違いが認

第 11 図 可塑化 PVC 皮膜の誘電分散特性
Fig. 11. Dielectric dispersion of the plasticized PVC films.

第 12 図 DOP 添加量に対する T_α , T_g の変化

Fig. 12. Relation between T_α , T_g and additional quantity of DOP.

第 13 図 可塑化 PVC 皮膜の製法の違いによる比重の比較

Fig. 13. Discrepancy of specific gravity by process of plasticized PVC films.

められ、転移現象自体広い温度範囲にわたって起こることを考慮すれば、この結果は特に定性的によく一致しており、レムニスケイト則、円弧則の起因が T_g 前後での高分子内部構造の動行と密に関連していることが考えられる。

〈4.3〉 製法による現象の誘因 実験結果から残留溶媒の影響、可塑剤の少量添加による効果、また第 13 図に示す比重測定の結果、DOP 20% 以下の溶液法皮膜に、より多い自由体積効果などがこの現象の誘因に考えられる。

溶液法皮膜で DOP 0% と混練法皮膜で DOP 10% 程度の場合とでは同程度の誘電特性を示し、皮膜の柔軟性など外観も酷似しており、これは溶液法皮膜内の自由体積効果に伴う空孔が、可塑剤と類似の効果を示すものと考えることによりよく説明づけられる。すなわち、第 11 図の溶液法皮膜の場合、DOP 20% 程度までは特性の変化が少なく、皮膜の外観もほとんど変化しないのは、DOP が空孔の中にはいってしまい、DOP 自体による可塑化効果が打ち消され、実質的には空孔のみの場合の可塑化の程度が維持されるためである。DOP 30% 程度になると、もはや空孔は DOP

によりすべて埋めつくされ、以後は可塑化が DOP のみにより増す。また、誘電特性においては空孔と DOP による影響は異なると考えられるから、この間、緩和時間分布が高周波側にかたより、高周波側の吸収の大きいレムニスケイト則となる。高温になるに従い皮膜内の流動性の増加、また DOP 添加量の増加に伴う空孔数の実質的減少、消滅により、80°C 以上の高温下、DOP 30% 以上の皮膜ではすべての場合円弧則のみの特性となる。

5. む す び

可塑化 PVC 皮膜の誘電緩和現象を複素平面により解析した。混練法皮膜ではすべての場合に円弧則のみが示され、溶液法皮膜では DOP 0~20% の場合、同一試料中にレムニスケイト則と円弧則を示す領域を見いだした。両則を統一化した実験式と誘電分散特性からの検討により、両則とも α 分散中に生じており、DOP 添加量により多少変化するが、60~80°C の範囲で温度上昇に伴いレムニスケイト則から円弧則に特性が移行していることが確認できた。また、そのときの温度はガラス転移温度と定性的に一致した。この現象について、残留溶媒の影響、DOP の少量添加および自由体積による効果の各項により考察し、皮膜内の空孔を柔軟性など機械的性質においては可塑剤と同様の効果を持つものと考えることにより一応の説明をした。

円弧則、レムニスケイト則の相関性を高分子内部構造と関連づけて理論体系化することは、物性、応用両面にわたり興味あり大きな課題と考えられるが、本報のみの検討では速断に過ぎ、なお実性、検討を継続しており、あらためて報告の機会を予定している。

終わりに、本実験実施にあたりご協力いただいた榎木田仁水君（九州共立大学講師）並びに当研究室 中尾真人技官にお礼を申し上げます。

（昭和 47 年 1 月 5 日受付、同 47 年 6 月 20 日再受付）

文 献

- (1) 高橋：電気試験所研究報告 No. 539, p. 59
- (2) S. Havriliak & S. Negami: J. Polymer Science Pt. C, No. 14, p. 99 (1966)
- (3) 太田・小木曾：信州大学工学部紀要 No. 27, p. 57 (昭 44-12)
- (4) 高橋：電気試験所研究報告 No. 539, p. 70
- (5) 斎藤：高分子 17, 196, 672 (昭 43)
- (6) 河合：高分子 6, 64, 348 (昭 32)

付 録

(3), (4) 式の誘導 (1) 式において $1-\alpha \equiv \beta_1$, $\beta \equiv \beta_2$ と置き換えると (付 1) 式となる。

$$(\dot{\epsilon} - \epsilon_{\infty})/(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) = \{1 + (j\omega\tau)^{\beta_1}\}^{-\beta_2} \quad \dots\dots\dots (付 1)$$

(付 1) 式より、誘電率 ϵ' , 誘電損失率 ϵ'' を求めるため $s = \log \tau / \tau_m$, $x = \log \omega_m / \omega$ (付 2)

ただし, $1/\omega_m = \tau_m$

と置き、これを (付 1) 式に代入し (付 3) 式を得る。

$$\begin{aligned} (\dot{\epsilon} - \epsilon_{\infty})/(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) &= \{1 + (e^{j\pi/2} \omega \tau)^{\beta_1}\}^{-\beta_2} \\ &= \{1 + \{e^{(s-x) + j(\pi/2)}\}^{\beta_1}\}^{-\beta_2} \\ &= \{(1 + e^{\beta_1(s-x)} \cos \phi_0) \\ &\quad + j e^{\beta_1(s-x)} \sin \phi_0\}^{-\beta_2} \dots\dots\dots (付 3) \end{aligned}$$

ただし, $\phi_0 = \beta_1 \pi / 2$

ここで、簡単化のために

$$\begin{aligned} 1 + e^{\beta_1(s-x)} \cos \phi_0 &\equiv a_0, \quad e^{\beta_1(s-x)} \sin \phi_0 \equiv b_0 \\ \phi &\equiv \beta_2 \tan^{-1}(b_0/a_0) \dots\dots\dots (付 4) \end{aligned}$$

と置くと、(付 3) 式は (付 5) 式となる。

$$\begin{aligned} (\dot{\epsilon} - \epsilon_{\infty})/(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) &= (a_0 + j b_0)^{-\beta_2} \\ &= a_0^{-\beta_2} \left(1 + j \frac{b_0}{a_0}\right)^{-\beta_2} \dots\dots\dots (付 5) \end{aligned}$$

(付 5) 式に (付 4) 式を代入し、

$$\begin{aligned} (\dot{\epsilon} - \epsilon_{\infty})/(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) &= a_0^{-\beta_2} \cos^{\beta_2} \frac{\phi}{\beta_2} e^{-j\phi} \\ &\dots\dots\dots (付 6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \epsilon' - \epsilon_{\infty} &= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{a_0^{\beta_2}} \cos^{\beta_2} \left(\frac{\phi}{\beta_2}\right) \cos \phi \\ \epsilon'' &= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{a_0^{\beta_2}} \cos^{\beta_2} \left(\frac{\phi}{\beta_2}\right) \sin \phi \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (付 7)$$

ここで、 $\epsilon' - \epsilon_{\infty}$ の直交座標の代わりに点 $(\epsilon_{\infty}, 0)$ を原点とする極座標 (r, θ) を用いれば、(付 7) 式より

$$\begin{aligned} r \cos \theta &= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{a_0^{\beta_2}} \cos^{\beta_2} \left(\frac{\phi}{\beta_2}\right) \cos \phi \\ r \sin \theta &= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{a_0^{\beta_2}} \cos^{\beta_2} \left(\frac{\phi}{\beta_2}\right) \sin \phi \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (付 8)$$

したがって

$$r = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{a_0^{\beta_2}} \cos^{\beta_2} \left(\frac{\phi}{\beta_2}\right) \dots\dots\dots (付 9)$$

(付 8) 式より $\tan \theta = \tan \phi$, ゆえに $\theta = \phi$ 。

また、 $e^{(s-x)} = \omega \tau$ 並びに (付 4) 式より

$$\begin{aligned} \phi &= \beta_2 \tan^{-1} \frac{e^{\beta_1(s-x)} \sin \phi_0}{1 + e^{\beta_1(s-x)} \cos \phi_0} \\ &= \beta_2 \tan^{-1} \frac{(\omega \tau)^{\beta_1} \sin \phi_0}{1 + (\omega \tau)^{\beta_1} \cos \phi_0} \\ (\omega \tau)^{\beta_1} &= \frac{\tan(\theta/\beta_2)}{\sin \phi_0 - \cos \phi_0 \cos(\theta/\beta_2)} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (付 10)$$

(付 10) 式へ (付 4) 式を代入し、結果を (付 9) 式に代入

すれば本文(3)式を得る。

$$\begin{aligned} a_0 &= \sin \phi_0 / \{ \sin \phi_0 - \cos \phi_0 \tan(\theta/\beta_2) \} \\ r &= (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \left(\cos \frac{\theta}{\beta_2} - \cot \frac{\beta_1 \pi}{2} \sin \frac{\theta}{\beta_2} \right)^{\beta_2} \end{aligned} \quad (3)$$

(3)式で $\beta_1=1$ と置くとレムニスケイト則を, $\beta_2=1$ と置くと円弧則を示す。

次に

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \\ y = r \cos \theta \end{cases} \quad (付11)$$

と逆変換して, y を極大とする条件 $dy/dx=0$ より

$$\frac{dr}{d\theta} \sin \theta + r \cos \theta = 0 \quad (付12)$$

ただし, (3)式から

$$\begin{aligned} \frac{dr}{d\theta} &= -(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \left(\cos \frac{\theta}{\beta_2} - \cot \frac{\beta_1 \pi}{2} \sin \frac{\theta}{\beta_2} \right)^{\beta_2-1} \\ &\quad \times \left(\sin \frac{\theta}{\beta_2} + \cot \frac{\beta_1 \pi}{2} \cos \frac{\theta}{\beta_2} \right) \end{aligned}$$

を得る。(付12)式を θ について解けば

$$\theta = \frac{\beta_1 \pi}{2} \frac{\beta_2}{\beta_2 + 1} \quad (付13)$$

これを(付11)式に代入し, (付14), (付15)式を得る。

$$\begin{cases} x = r_0 \cos \frac{\beta_1 \pi}{2} \frac{\beta_2}{\beta_2 + 1} \\ y = r_0 \sin \frac{\beta_1 \pi}{2} \frac{\beta_2}{\beta_2 + 1} \end{cases} \quad (付14)$$

ただし,

$$\begin{aligned} r_0 &= (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \left(\cos \frac{\beta_1 \pi}{2(\beta_2 + 1)} \right. \\ &\quad \left. - \cot \frac{\beta_1 \pi}{2} \sin \frac{\beta_1 \pi}{2(\beta_2 + 1)} \right)^{\beta_2} \end{aligned} \quad (付15)$$

ここで, $x = \varepsilon_m' - \varepsilon_\infty$, $y = \varepsilon_m''$ であることを考慮し, (付13), (付14)式より本文(4)式を得る。

$$\frac{\beta_1 \pi}{2} \frac{\beta_2}{\beta_2 + 1} = \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon_m''}{\varepsilon_m' - \varepsilon_\infty} \right) \quad (4)$$