高分子フィルムの電気特性における補償効果

正員 東 畑 和 也 (三菱電機)

正員 宮 本 晃 男 (三菱電機)

Compensation Effect in Electrical Characteristics of Polymer Films

Kazuya Higashibata, Member, Teruo Miyamoto, Member (Mitsubishi Electric Corporation)

It is considered that electrical conduction in polymer in relatively low electric field is ionic. Here investigates about resistivity of ionic conduction and dielectric loss tangent for various polymer films.

Temperature dependence of resistivity is expressed by the following Arrhenius equation, $\rho = \rho_0 \exp(E/RT)$, where ρ is the resistivity, ρ_0 is a constant, E is the activation energy, R is a gas constant and T is the absolute temperature.

Usually, transport phenomena such as mobility, viscosity, diffusion and so on show a compensation effect. Ionic conduction in polymer is also shown a compensation effect equation as $\rho_0 = a \exp(bE)$, where a and b are constants.

Polymer has properties of glass and rubber state below and above glass transition temperature. Although these states have each compensation effect, we find the compensation effect of three types. One is that of amorphous polymer such as PEI (Polyetherimide), the second is that of crystallized polymer such as PET (Polyethylene terephthalate), and the third is that of crystallized polymer above glass transition temperature.

In this study, an equation, which can calculate the activation energy of resistivity, is deduced by using compensation effect.

キーワード：抵抗率，誘電正接，電気伝導，イオン伝導，プラスチックフィルム，ポリエーテルイミド (PEI)，ポリフェニレンサルファイド (PPS)，補償効果

1. ま え が き

比較的低電界における高分子の電気伝導は、イオン伝導と考えられている。イオン伝導のキャリアは、一般に高分子中に含まれる触媒の残差、吸着水分、高分子自身の分解や解離によって移動荷電担体になる H^+ , Na^+ , K^+ あるいは Cl^- , Br^- , OH^- などが予想されている。だが、キャリアの種類にかかわらずイオン伝導の抵抗率の温度依存性は、以下の Arrhenius 式で表される。

$$\rho = \rho_0 \exp(E/RT)$$

ここで、 ρ ：抵抗率， ρ_0 ：頻度因子， E ：活性化エネルギー， R ：気体定数， T ：絶対

温度

移動度，粘度，拡散のような輸送現象では，補償効果といって，頻度因子の ρ_0 と活性化エネルギーの E との間にある関係が成り立っている⁽¹⁾。ここではポリエーテルイミド (PEI) のような非晶質高分子，ポリプロピレン (PP)，ポリエチレンテレフタレート (PET)，エチレンテトラフルオロエチレン (ETFE)，フロリネイテッドエチレンプロピレン (FEP) やポリフェニレンサルファイド (PPS) のような結晶質高分子について，抵抗率の補償効果を調べた。

更に補償効果を利用して，一点の温度の抵抗率から活性化エネルギーが求められる方法について考察し，実測値と計算値との比較を行った。

なお、PPSについては絶縁破壊特性がごく最近報告された⁽²⁾。PEIはいまだ電気特性に関する論文が見られていない。電気特性面からみると、PPSとPEIはニューフェースのフィルムである。

2. 実験方法

抵抗率の測定には、厚さ50 μm のPP, PET, PEI, PPS, およびフッ素系のFEP, ETFEフィルムを用いた。電極(主電極:直径30mm)は、フィルムをアルコールで洗浄した後、金を真空蒸着して作製した。

抵抗率を求める場合、通常、試料に直流電圧印加1分後の漏れ電流から求められている。しかし抵抗率の高いフィルムでは、電流1分値にまだ双極子の配向による分極電流がかなり含まれており、正しい意味での伝導電流が観測されていない。

このため、今回の実験における抵抗率の測定は、以下のようにして行った。

試料をガラス転移温度の T_g より高温で1時間加熱した後、直流電圧250Vを印加し、ほぼ吸収がなくなった漏れ電流を確認した後、試料を1°C/minで除冷しながら、漏れ電流の温度特性を調べた。

誘電特性は、抵抗率を測定したときと同じ試料を用い、同じ条件で加熱した後、10°Cずつ温度を下げていき、各温度における誘電率、誘電正接の周波数特性(50~10kHz)をキャパシタンスブリッジで測定した。

3. 実験結果

〈3・1〉 抵抗率の温度依存性 図1に、電極系と今回測定した各種フィルムの抵抗率 ρ の温度依存性を示す。

抵抗率と温度との関係を見ると、PET, FEP, ETFEは100°C前後、PPSは126°Cに変曲点の温度が見られるのに対して、 T_g が室温以下のPPはこの測定温度範囲では、変曲点が観測されていない。

PEIについては、140°Cと210°Cに変曲点温度が2箇所現れている。210°Cの変曲点は T_g に相当する。もう一つ140°Cに変曲点があるとすれば、主鎖の分子鎖運動でなく、側鎖の分子鎖運動に起因した現象と考えられる。

高分子の分子運動とイオンの移動は、自由体積によって説明されている⁽³⁾。自由体積は T_g を境にして、温度と共に急増する。図1の T_g 付近で変曲点が表れる現象は、イオン伝導の特徴的な挙動と見られる。というのは、電子に比べれば圧倒的に大きいイオンは、

図1 抵抗率の温度特性
Fig. 1. Electrical resistivity vs. temperature.

高分子内に自由体積が増えるほどに移動はしやすく、電子の場合は、逆に移動しにくくなることが考えられる。

〈3・2〉 誘電正接の温度依存性 誘電正接は、ニューフェースのPEIとPPSについて、従来よく知られているPETとの比較において調べた。図2は、PEI, PPSおよびPETフィルムについて、測定周波数1kHzにおける温度と誘電正接 $\tan \delta$ との関係を示す。

今回の測定温度範囲では、PETは124°C、PPSは136°Cに $\tan \delta$ ピークが1箇所現れるのに対して、PEIでは T_g 以下の122°Cと T_g 以上の249°Cに2箇所のピークが見られる。

この結果から、PEIの $\tan \delta$ の温度依存性には、抵抗率の結果から予想されたように二つの分散が見られることがわかった。習慣に従って、高温側を α 分散、低温側を β 分散と呼ぶことにする。

次に、測定周波数を変えて、 $\tan \delta$ の温度依存性を測定すると、 $\tan \delta$ ピークの現れる温度は周波数の増加と共に徐々に高温側に移行する。このときの $\tan \delta$ ピークの現れる温度と測定周波数との関係を図3に示す。

両者の間には直線関係が見られ、 α 分散のPET, PPSおよびPEIの直線の傾きはほぼ同じであるが、これらに比べて、 β 分散のPEIの直線の傾きはかなり小さい。

表1に、抵抗率の温度特性および $\tan \delta$ の温度特性から求めた活性化エネルギーを示す。

PPS, PETはガラス転移で現れる α 分散の分子鎖運動を見ているのに対して、PEIは α 分散の分子鎖

図 2 $\tan \delta$ の温度特性
Fig. 2. Temperature dependence of $\tan \delta$.

図 3 $\tan \delta$ ピーク値の温度特性
Fig. 3. Frequency of $\tan \delta$ peak vs. temperature.

表 1 活性化エネルギー
Table 1. Activation energy.

試料	抵抗率から求めた値		$\tan \delta$ から求めた値 (H_s)
	E_b	E_a	
PET	57.3(13.7)	185(44.3)	460(110)
PPS	66.6(15.9)	184(44.0)	423(101)
PEI	46.0/99.6* (11.0/23.8)	246 (58.8)	77.0/607* (18.4/145)

E_a : T_g より高温側の活性化エネルギー (kJ/mol(kcal/mol))

E_b : T_g より低温側の活性化エネルギー (kJ/mol(kcal/mol))

H_s : α 分散のエネルギー (kJ/mol(kcal/mol))

*: β 分散の温度領域

運動とガラス転移点以下に現れる β 分散 (側鎖に起因する) と思われる分子運動を観測している。表 1 の $\tan \delta$ から求めた活性化エネルギーに大きな差が見られたのは、このような分子運動の違いによるものである。

PET のような極性高分子に比べると、セグメント間の凝集力が弱いポリエチレンのような無極性高分子では、分子鎖運動が起こりやすい。それだけ α 分散

の活性化エネルギーは小さくなる。ところが、無極性高分子の PPS と PET が同程度の活性化エネルギーになった。理由は、以下のように考えられる。

PPS は硫黄の S とベンゼン環が交互に連なった分子構造となっている。そのため、ベンゼンの π 電子が S の孤立電子対 (lone electron pair) を介して共役を形成し、分子鎖運動を起こりにくくさせていることが考えられる。

ところで高分子の伝導現象がイオンによるものとなれば、イオンの移動は自由体積が集積してできた空孔をたどって起こると考えられる。またイオンの移動度は、セグメントの運動と密接な関係があり、イオンの移動に必要な体積を V_i 、セグメントの運動に必要な体積を V_s とすると、両者の関係は、(1) 式になる⁽³⁾。

$$\frac{V_i}{V_s} = \frac{E_a - E_b}{H_s} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 E_a : 抵抗率の変曲点より高温側の活性化エネルギー、 E_b : 変曲点より低温側の活性化エネルギー、 H_s : $\tan \delta$ から求めた活性化エネルギー

(1) 式から V_i/V_s を計算すると、PPS、PET は 0.28、PEI は 0.33 になり、明らかにイオン伝導と考えられる他の高分子の値 0.3 とよく一致している⁽³⁾。

高分子が十分に共役を形成すると、有機半導体のように電子伝導になることもある。しかし、PPS は良好な絶縁体であること、〈3・1〉節で述べたように抵抗率は T_g 付近で折れ曲がること、および V_i/V_s が約 0.3 となったことから、その電気伝導はイオンのと考えられる。共役結合をしていながら絶縁性を示すものとしては、ブタジエンゴムの例が見られる。

4. 考 察

活性化エンタルピーと活性化エントロピーとの相互補償関係を等速関係あるいは補償効果といい、古くは化学反応速度定数の温度依存性で認められ、絶縁油の移動度、抵抗率、拡散係数のような輸送現象での補償効果が認められている⁽¹⁾。ここでは、このたび測定した各種フィルムについて抵抗率の補償効果を検討した。

抵抗率 ρ の温度依存性は (2) 式で表される。

$$\rho = \rho_0 \exp(E/RT) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 ρ_0 : 頻度因子、 E : 活性化エネルギー、 T : 絶対温度、 R : 気体定数

E は活性化エンタルピーに相当し、頻度因子 ρ_0 は、 $\rho_0 \propto \exp(\Delta S)$ のように、活性化エントロピー ΔS の項を含む⁽⁴⁾。 ρ_0 と E との関係は、補償効果と呼ばれ、

両者の関係は、(3)式で表される。

$$\rho_0 = a \exp(bE) \quad (3)$$

ここで、 a, b : 補償効果の定数

図4に、図1の抵抗率の温度依存性結果から、(2)式を用いて求めた E と ρ_0 との関係を実線 A で示す。

各種フィルムの T_g 前後から求めた E と ρ_0 の間には、良い相関性が見られ、フィルムの抵抗率についても補償効果が成り立つことがわかる。

例えば、図1では T_g 以上の温度領域で見ると、あるいは、後述する図5になるともっと明確であるが、同一温度での抵抗率を比較して、抵抗率の値が大きくなるほど、抵抗率の温度依存性の傾きが立つてくる。このような傾向があるときに補償効果が成り立つようである。

高分子フィルムの抵抗率は、一見高分子の種類が異なると、全く相互の関係がなさそうに思える。しかし補償効果という面から見ると、一定の規則性が存在していることがうかがわれる。

図4 抵抗率の補償効果
Fig. 4. Compensation effect in resistivity.

図5 抵抗率の温度特性 (絶縁油)
Fig. 5. Electrical resistivity vs. temperature (insulation oil).

(3)式における定数 a, b は、図4の直線のこう配と切片から求められる。この a, b の値は、高分子の種類に関係なく、またガラス転移温度の T_g に関係なく共通の値となっている。

図4の図中○印のみを見ると、大まかに1本の直線になっている。なお詳細に見ると、PPと T_g 以上の高温のPEIが直線からのずれが大きい。そこでPEI 3点のみを結んだ直線 B の存在も見れる。

もう一つのPPについては T_g (-20°C) よりかなり高い温度で抵抗率を測定している。この温度領域はゴム状態といって、液体の性質に近いことが、直線からのずれの原因とも考えられる。

そこで図5に絶縁油の抵抗率の温度依存性を示す。これから求めた補償効果を図4に□印で示す。□印の直線 C を外挿すると、PPばかりでなく、PPS, PET, FEP, ETFE の点が集ってくる。

ここで用いた絶縁油は、JIS 1種4号油である。抵抗率の違いは、新油(1)、使用油(2)、新油でも長期保管油(3、4)による。

表2 補償効果定数
Table 2. Compensation effect in resistivity.

定数	a	b
種類	$\Omega\text{-cm}$	$\text{mol/J}(\text{mol/cal})$
直線 A	8.59×10^{16}	$-0.000323(-0.00135)$
直線 B	6.37×10^{15}	$-0.000258(-0.00108)$
直線 C	1.20×10^{11}	$-0.000239(-0.00100)$

表3 活性化エネルギーの実測値と計算値との比較
Table 3. Comparison of observed and calculated activation energy.

試料名		実測値 kJ/mol (kcal/mol)	計算値 kJ/mol (kcal/mol)
PP	T_g 以上	92(22)	92(22)(C)
	T_g 以下	59(14)	50(12)(A)
PET	T_g 以上	188(45)	218(52)(A)
	T_g 以下	96(23)	84(20)(A)
ETFE	T_g 以上	180(43)	222(53)(A)
	T_g 以下	50(12)	71(17)(A)
FEP	T_g 以上	188(45)	172(41)(A)
	T_g 以下	67(16)	59(14)(A)
PPS	T_g 以上	184(44)	146(35)(B)
	T_g 以下	46/100 (11/24)	50/63(B) (12/15)
PEI	T_g 以上	247(59)	226(54)(B)
	T_g 以下	46/100 (11/24)	50/63(B) (12/15)

計算値は T_g 以下: 40°C の抵抗率, T_g 以上: 今回抵抗率測定の最高温度を使用。

A, B, C は図4中の直線を表す。

以上、補償効果の直線は、 A, B, C の三つが得られた。それらの線上にある高分子の特徴は以下のようである。

直線 A 結晶性高分子 (T_g 前後)

直線 B 非晶性高分子, PEI

直線 C 結晶性高分子 (T_g 以上高温側)

このような分類をしたときの a と b の値は表 2 のようになる。

これらの値から、ある温度 T における抵抗率 ρ が求まれば、(2)、(3)式から(4)式が導かれ、 E が求められる。

$$E = \ln(\rho/a)/(b+1/RT) \dots\dots\dots (4)$$

表 3 は、各種フィルムの T_g 前後の活性化エネルギーの実測値と(4)式から求めた計算値の結果をまとめたものである。

表 3 から見られるように、計算値と実測値とは、比較的一致している。

5. ま と め

今回、あまり電気特性の知られていない新しい耐熱性高分子材料である PEI, PPS について、従来からの PET などと比較して、抵抗率および誘電特性の温度特性を調べた。結果は以下のようである。

(1) 非晶性樹脂である PEI の抵抗率の温度特性には、変曲点が 2 箇所現れ、他の結晶性フィルムとは違った特性を示す。そのためか、異なる補償効果となっている。

(2) PPS は無極性高分子でありながら、極性高分子の PET の α 分散の活性化エネルギーと同程度である。これは PPS のベンゼンの π 電子と S の孤立電子対との間に共役の形成が考えられる。

(3) 高分子の抵抗率は、一見すると、互いに何ら関係ないような結果になっている。しかし補償効果という面からみると規則性が見られる。その規則性を利用するならば、ある温度における抵抗率がわかれば、

活性化エネルギーが計算できるようになる。

(4) ここで測定した範囲における補償効果は、 T_g 前後で測定した結晶性高分子、 T_g より高温側で測定した結晶性高分子、非晶性高分子の三つに分けられる。このように分類した補償効果の定数、 a, b を使った 1 点温度の抵抗率から活性化エネルギーを求める式は、実測値と計算値とで比較的一致する。

(平成 3 年 12 月 16 日受付, 同 4 年 4 月 10 日再受付)

文 献

- (1) 宮本：「絶縁油の輸送現象」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-87-122, 107 (昭 62)
- (2) 梅村・匹田・兼子・水谷・家田：「ポリフェニレンサルファイド(PPS)フィルムの絶縁破壊と空間電荷効果」, 電学論 A, 111, 474 (平 3-5)
- (3) T. Miyamoto & K. Shibayama: "Free volume Model for Ionic Conductivity Behavior", *J. Appl. Phys.*, 44, 5372 (1973)
- (4) S. Glasstone & H. Eyring: The Theory of Rate Process (1964) McGraw-Hill, London

東 畑 和 也 (正員)

昭和 29 年 1 月 30 日生。49 年 3 月神戸市立工業高等専門学校電気工学科卒業。同年 4 月三菱電機(株)赤穂製作所入社。以来、変圧器材料の開発に従事。

宮 本 晃 男 (正員)

昭和 17 年 10 月 18 日生。43 年 3 月東京立大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。同年 4 月三菱電機(株)中央研究所入社。高分子絶縁材料の開発に従事。49 年 6 月から赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。工学博士。