配向した高分子の導電率異方性の測定

広田 澄夫*1

(受付 1979 年 6 月 13 日・審査終了 1979 年 8 月 14 日)

要 旨 高分子は分子構造に本質的な異方性を有する物質である。高分子の導電性を明らかにするために、延伸などにより異方性を明白にしたフィルム試料を用いて、構造的異方性に対応する定常導電率の異方性の測定法を提案した。測定法の適用限界、測定誤差を検討した。一軸延伸したポリグルタミン酸メチルの測定例を示した。印加電界の影響を調べた。本方法を過渡電流測定に適用すると誤差が多いことを示した。ロール配向したナイロンについて、互いに垂直な 3 方向の測定を試みた。

1 結 言

高分子の示す電気伝導に関してはポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどを中心に絶縁性の代表的な指標として、またポリアミド、ポリペプチドなどの構造的に存在する水素結合鎖の作用の興味、生体物質との関連もあって数多くの研究が行われているが、不明の点もまだ多い。電気伝導の性質と機構を更に詳細に調べるためには、高分子物質の本質に含まれる分子構造の異方性と電気伝導の異方性の関連を明らかにすることが望ましいと考えられる。高分子では電気伝導の異方性測定が可能な巨大単結晶は得られないが、一軸延伸、またはロール延伸などにより、分子構造の異方性を反映するフィルム試料は容易に得られる。したがってフィルム試料を用いて、その任意の方向の導電率が測定できればよい。通常の方法はフィルム面に垂直な方向の測定であるから、フィルム面に平行な方向の測定法を見いだせばよいことになる。

従来、延伸高分子において導電率の異方性を測定した例はあるが¹⁾一試料を用いて各方向の測定はしていない。したがって特に高分子において著しい同一物質で異試料間の測定の再現性の貧弱さのために有意の結果を得るには大きな制約があったと考えられる。一つの試料において測定が可能であれば、試料の不均一性の影響は残るであろうが、熱履歴、温度などの外的条件は同一となり、誤差要因は著しく減少し、異方性測定の信頼性の上昇が期待できる。

2 原 理

フィルム状試料を用いて導電率の異方性を測定するに

*1 電子技術総合研究所 (●188 田無市向台町 5-4-1)

は、フィルム面に平行な方向の導電率が測定できれば十分である。そのためにはフィルム面に平行な方向に電界を印加し、その方向の電流を測定すればよい。電界 F 、電流密度 i が試料内部で可能な限り一様であることも望ましいことである (以下本論文では体積導電率を σ などと表し、“体積”の言葉は省略する。) フィルム面に平行な方向に平等電界を発生することは不可能であるが、対称性を考慮すると、Fig. 1 に示す電極と電圧配置で近似的に発生することが期待される。条件で表せば、

- 1) 試料は無限に広い、厚さ $2b$ の平板とする。
- 2) 電極は $|x| \geq a, |y| = b$ の位置に付ける。
- 3) 試料の導電率は σ で一様で等方的とする。
- 4) $|y| > b$ の試料外部でも導電率は試料内部と同じと仮定する。

試料内の電界分布を定める Laplace の方程式の形から、仮定 3) は σ に異方性があっても一般性を失わない。また、導電率が一定である媒質内における電界分布は、その中の 1 本の電気力線の片側を導電率が 0 である媒質に置き換えても変化しない。したがって、仮定 4) は試料表面に一致する電気力線が存在すれば成立する。

Fig. 1. Schematic figures of symmetric electrode arrangement and of expected current flow.

Fig. 2. The current and the potential distribution in an ideal sample for the geometric factor $a/b=0.1, 1$, and 10 . Reprinted from Fig. 2 in S. Hirota, *J. Appl. Phys.*, 50, 3003 (1979).

Fig. 3. The relation between relative field strength, Γ , and relative y -distance, η , at various fixed a/b values.

以下, z 方向が単位幅当たりの電流を考える。

$x>0$ の電極に V_0 , $x<0$ の電極に $-V_0$ の電圧を印加する。任意の点の電位を V として, 規格化電位として $\phi=V/V_0$ を用いる。電気力線は ψ で表し, $y=0$ で $\psi=0$, $|y|=b$ で $\psi=1$ とする。 ϕ, ψ の分布は電極の形状から与えられる定数 a/b により定まる²⁾。計算結果を Fig. 2 に示す。対称性を考慮し, $x\geq 0, y\geq 0$ の領域を示した。 $x=0$ で電界は x 成分だけとなる。 y 軸上で電界を $F(y, a/b)$, 電流密度を $j(y, a/b)$ とすれば

$$j(y, a/b) = \sigma F(y, a/b) \quad (1)$$

である。全電流 J_0 は

Fig. 4. The relation between a/b and σ'/σ : ●, —, the calculated value; ○, the experimental value. Reprinted from Fig. 3 in S. Hirota, *J. Appl. Phys.*, 50, 3003 (1979).

$$J_0 = \int_0^b j(y, a/b) dy = \sigma \frac{V_0}{a} b \int_0^1 \Gamma(\eta, a/b) d\eta \quad (2)$$

である。ここで η, Γ は規格化座標, 規格化電界で, $b\eta=y, (V_0/a)\Gamma(\eta, a/b)=F(y, a/b)$ で定義される量である。Fig. 3 に a/b をパラメーターとして η と Γ の関係を示す。 $a/b\ll 1$ では $\eta\sim 1$ 以外では Γ は小になり, $a/b\sim 1$ で Γ はほぼ一定となることがわかる。電極の面積が $b\times 1$, 厚さが a である仮想的平行平板を考える。 V_0 の電圧を印加したとき流れる電流を J_0 とすれば, この平板の見掛けの導電率, $\sigma'(a/b)$ は

$$J_0 = \sigma' \frac{V_0}{a} b \quad (3)$$

で与えられる。(2) 式と (3) 式を等置すれば σ と σ' の間の関係として

$$\frac{\sigma'(a/b)}{\sigma} = \int_0^1 \Gamma(\eta, a/b) d\eta (\equiv I) \quad (4)$$

が得られる。 $a/b\ll 1$ のとき, 近似式が求まる。

$a/b\geq 1$ の場合は数値積分する。計算結果を Fig. 4 に示す。 σ' は実験的に求まるので, (4) 式を利用して σ を計算できる。

上記測定法ではガード電極を用いないので, 表面電流, J_s が体積電流と重なって観測される。表面導電率を σ_s とすると, (3) 式による体積電流に対応して

$$J_s = 2\sigma_s \frac{V_0}{a} \quad (5)$$

の表面電流が流れる。 J_s と J_0 の比を測定誤差とすれば

$$\frac{J_s}{J_0} = \frac{2\sigma_s}{b\sigma I} \quad (6)$$

となる。

Fig. 5. Arrangement of electrodes for the measurement of conductivity along x , y , and z directions.

3 測定法

2章に記した原理によりフィルム試料の導電率異方性を測定するには Fig. 5 に示すような電極系を試料の表裏につけるとよい。P₁, P₂, P₃, または P₄ を電源に接続し, P_c は電流計に接続する。y 方向の通常の導電率は P_c の表側電極に電圧を印加し, P_c の裏側電極を電流計に接続する。不要な電極はすべて接地する。

実際の測定用分割電極では, 45° 間隔に 8 等分した周囲電極と中央電極を用い, 両者間のギャップは中心から約 4 mm の距離にあり間隔約 58 μ m である。電極の長さは 2.55 mm である。9 本のシールドした線で測定容器外部にリード線を導き, 外部において必要な接続替えを行った。ガラス試料を用いた理論と実験の対比測定では 15 mm 直径の円板状電極を直径に沿って 2 分割し, 電極間隙と厚さの比を変えた。

4 実験結果と考察

4.1 ガラス試料を用いた理論の検証

(4) 式の妥当性を検証するために, 導電率再現性のよいソーダ石灰ガラスおよびホウケイ酸ガラスを用いて種々の a/b 比を有する試料厚と電極間隔の試料を作成し, σ および σ' を測定した。測定結果は Fig. 4 に示した。図によると $a/b \leq 1$ では計算結果と実験結果の一致は良好である。 $a/b > 1$ では両者の相違は大となり, (5) 式の関係が成立しなくなること示す。これは Fig. 2 に示すように, $a/b \gg 1$ では試料表面と電気力線の間のずれが大となり, 仮定 4) が不適当となるためであると考えられる。

4.2 ポリグルタミン酸メチル (PMG) の導電率異方性

Fig. 6 に一軸延伸した PMG-1 試料および未延伸の PMG-2 試料の測定結果を示す。試料を Table 1 に示す。角度 γ は延伸試料では延伸軸と電界のなす角, 未延

Fig. 6. An example of the conduction anisotropy plotted against γ , an angle between the orientation axis and the electric field. (a) Uniaxially oriented PMG sample whose stretch ratio is 1.8. A clear angular dependence of conductivity was observed. (b) Nonstretched sample. No angular dependence of conductivity is observed.

伸試料では偶然定まった方向と電界のなす角である。Fig. 6 (a) は延伸試料の例で, $\gamma = 0^\circ$ および 180° で σ は極大を示す。 $\gamma = \pm 90^\circ$ で極小としてよい。導電率と配向の対称性から, 一軸延伸試料では

$$\frac{\sigma(\gamma)}{\sigma(0)} = \frac{\sigma'(\gamma)}{\sigma'(0)} = 1 + h \cos(2\gamma) \quad (7)$$

が成立する。最小二乗法によって h を求めると, $h = 0.21$ を得る。すなわち変化の振幅は 0.42 である。Fig. 6 (b) は未延伸試料の例である。周期性のある変化は認められない。角度による変化は測定の再現性を表すものと考えてよい。

4.3 表面電流の影響

前節に示した結果に対する表面電流の影響を検討する。Fig. 7 に PMG-3 試料について得られた σ と σ_s の温度依存性を示す。測定温度範囲では σ_s は σ に比例し, $\sigma_s/\sigma \approx 3 \times 10^{-4}$ cm である。この比率が PMG-1 で成立すると仮定する。 $b = 3.5 \times 10^{-2}$ cm, $l = 0.25$ であるから, (6) 式より $J_s/J_0 = 7 \times 10^{-2}$ を得る。 J_s の異方性が PMG-1 で 100% 存在すると仮定しても方向による電流の変化は 7% であり, σ の変化が 42% の結果を説明できない。体積電流の変化が支配的原因と考えざるをえない。

4.4 電界依存性

Fig. 8 に σ' に及ぼす印加電界の影響を示す。電流の時間変化は平均電界が 5 kV/cm を越えると著しくなり, 空間電荷の影響が現れていることを示す。通常の測定で導電率の非線型性は 10 kV/cm 付近の電界から生

Table 1. List of PMG samples

Sample	Thickness (mm)	Gap (mm)	Length (mm)	Stretching ratio	Measurements
PMG-1	0.35	0.058	2.55	~80°C, 1.8 ^{a)}	Anisotropy
PMG-2	0.80	0.058	2.55	no	Reproducibility
PMG-3	0.034	0.45	63	no	σ_x, σ_y

^{a)} The ratio of the lengths after and before stretching.

Fig. 7. Dependences of surface conductivity, σ_s , and volume conductivity, σ of PMG 3 on $1/T$.

Fig. 8. Effect of the electric-field strength on the time dependence of conductivity along the direction of the surface.

じているから、印加電界は通常の測定法で可能な電界よりやや低い電界まで電圧を印加できると考えられる。電極端面における高電界の影響はあまり著しくないといえる。

4.5 吸収電流の性質

前節までに記したことにより、試料面に平行な方向の導電率は、定常状態では測定可能である。しかし、吸収電流のような過渡現象を利用する測定の成否は不明であ

Fig. 9. Time dependence of currents both perpendicular and parallel to the surface of the film. The ratio of the currents between both directions is not constant.

Table 2. Conductivities of nylon 12

Sample: Nylon 12, roll oriented		
Thickness: after/before rolling=0.36/1.4 mm		
$a/b=0.159$, $I=0.275$, $T=76.7^\circ\text{C}$, $p=10^{-6}$ Torr		
σ_x	σ_y	σ_z
3.7	.45	$1.3 \times 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

る。理論的な解析もないので、現象的に通常法による電流との比較を試みた。配向性のないポリ塩化ビニルを用いて x 方向 (σ' に対応する) と y 方向 (σ に対応する) との放電電流および放電電流と放電時間の積 (Hamon の式による誘電率に比例する) を調べる。

吸収電流に関しても両方向の電流比が時間に依存しなければ、一定時間の値で規格化した時間-電流曲線は重なるはずである。結果を Fig. 9 に示す。両者は定性的には似ているが、定量的には不一致である。したがって例えば ϵ'' 極大の周波数を比較することも困難である。ただし x 方向と z 方向とは外的条件が等しいので、相違があれば物性の相違の反映である。

4.6 二軸配向試料の測定

ナイロン 12 はロール延伸すると二軸配向することが知られている²⁾。水素結合鎖と分子鎖で形成される分子

シートがロール面に平行に配列し、分子鎖はロール方向に配向する。ロール延伸試料についてロール方向を z 軸、フィルムの方線を y 軸に定めると、水素結合鎖の方向が x 軸となる。 z 、 x 軸方向でそれぞれ σ_z 、 σ_x が得られ、また y 軸方向では σ_y が得られ(4)式を用いすべて σ に換算される。測定例をTable 2に示す。Table 2によると $\sigma_z > \sigma_x > \sigma_y$ で x 方向、すなわち、水素結合鎖に平行な方向の導電率が著しく大で、電気伝導における水素結合鎖の果たす役割を示唆する。 y 方向、すなわち、分子シートに垂直な方向にはキャリアの移動が比較的困難であることを示す。

5 結 論

特殊な電極・電圧配置を採用してフィルム面に平行な方向の導電率測定の方法を考案し、理論的解析と実験を行い、次のような結論を得た。

- (1) 実験と解析結果の一致は電極間隙が試料厚に比して小の場合に良好である。ただし、小さくしすぎると電流は表面近くに集中するので好ましくない。比で0.1~1の範囲が望ましい。
- (2) 表面電流による誤差を除くためには表面導電率

を体積導電率と厚さの積で割った結果が1より十分小であることが必要である。

(3) 印加平均電界(印加電圧を電極間隙で割った値)が通常の測定法でオーム則が成立する電界よりやや低電界側まではオーム則が成立するようである。

(4) 過渡電流では定常電流で成立する一定の関係は成立せず、時間依存性が見られる。

(5) 一軸配向したポリグルタミン酸メチルおよび二軸配向したナイロン12の測定例を示した。

謝 辞 最後に試料を御提供いただいたダイセル(株)、味の素(株)、および熱心の実験にいただいた東理大卒生相坂孝一氏に感謝する。

文 献

- 1) D.A. Seanor, *J. Polym. Sci. Part C*, No. 17, 195 (1967).
- 2) S. Hirota, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 21, 313 (1978); *J. Appl. Phys.*, 50, 3003 (1979).
- 3) K. Inoue and S. Hoshino, *J. Polym. Sci. -Phys.*, 11, 1077 (1973).

Measurements of Conduction Anisotropy in Oriented Polymers

Sumio HIROTA^{*1}

^{*1}Materials Division, Electrotechnical Laboratory (4-1, Mukoudai-cho 5-chome, Tanashi, Tokyo, 188 Japan)

The molecular structures of polymers are intrinsically anisotropic. For clarifying the mechanism of electrical conduction in polymers, a new method of the measurement of the anisotropy of electrical conduction in oriented polymers was developed. The limitations of this method as well as the error were discussed. Examples of the conduction anisotropy in uniaxially oriented and unoriented poly(γ -methyl L-glutamate) films were given. The effect of electric field strength was measured. The method developed here was poorly applicable to the measurement of transient current. An example was shown for the conduction anisotropy along three principal directions of roll-oriented nylon 12.

KEY WORDS Conductivity / Polymer / Orientation / Anisotropy / Electric-Field Distribution / Surface Conductivity / Nylon 12 / Poly(γ -methyl L-glutamate) / Transient Current /

(Received June 13, 1979; Accepted August 14, 1979)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 36(10), 647-651 (1979)]