

PVAの電気伝導におよぼす水分効果

前田 昭 徳, 小 嶋 憲 三

Moisture Effect on Electrical Conduction of PVA

Akinori MAEDA, Kenzo KOJIMA

高分子絶縁材料の電気伝導は、測定条件が真空中、空気中によりいちじるしく影響される場合がある。その効果は、電荷担体が、電子性、イオン性かによっても異なる結果が得られている。本報告では、イオン性伝導といわれるPVAにおいて、導電電流が雰囲気に対してどのように変化するかを調べた。

その結果、ガスの種類にあまり関係せず、雰囲気中の水分がキャリアとして付加的に働いていることを明らかにした。

1 まえがき

最近、電力、電子部門を通じ高電界電気絶縁現象に多くの関心が集中してきたが、材料的にみたとし戦後これら分野に対して高分子材料の果たしてきた役割は高く評価されるべきである。有機材料は無機材料にくらべ耐熱性や放電劣化等の各種劣化現象に対して弱く、特に繊維質高分子、ポリエステル、ポリアミド等では吸湿性が大きく、その用途が限定される。湿度の高い我国においては、特に高分子絶縁材料が吸湿することによって、その電気特性がどのように変化するかを知ることは重要である。それにもかかわらずこの分野の組織的研究は必ずしも十分とはいえない現状である。さらに、高分子絶縁材料の電気伝導が真空中、空気中でいちじるしく異なる場合が報告されており⁽¹⁾⁽²⁾本報告では、高分子材料の中でも比較的導電性にとむポリビニルアルコール(PVA)について、電気伝導へのその水分と雰囲気効果を検討した。PVAは絶縁材料としては、絶縁抵抗が低いためにならずしも適当でないが、水溶性の高分子であることと、耐熱性および耐油性に優れている点でも興味深い材料である。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は市販の平均重合度1500の粒状のPVAを水—アセトン系で再沈殿精製し、これを水に溶解し、アルミ板

上で(60℃, 3日間)約60 μ m厚のフィルムに作製した。その後、試料を真空中で両面に主として金蒸着をほどこし電極とした。雰囲気効果の実験は、窒素ガス、酸素ガスおよび相対湿度(RHと記す)の異なった空気を使用した。

2.2 電流測定

電極の構成および測定回路を図1に示す。

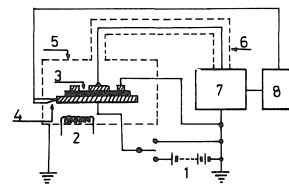


図 1

電極系を真空槽(約 10^{-5} Torr)に入れ、まず測定に先立って電極間を電流計で短絡し、150℃まで加熱処理をしたのち空温まで冷却した。以下の測定は全て室温で行なった。

- 1) 次に、上記の処理ののち、上述のガス(1気圧)で充満して平衡状態に保った(2日間)のち一定電界(1.7 $\times 10^3$ V/cm、以後ことわりのないかぎりこの値を用いる)を印加し、電流の経時変化を観測した。
- 2) 一定電界を長時間印加して観測電流が十分減衰したのち、真空槽より大きなガスだめからすみやかにガスを真空槽内に導入して導電電流の変化を観測した。また外部電界を印加しない状態での短絡電流についても同様の実験を行なった。尚、前述の測定後は加熱処理をその

つど行ない、残存電荷や吸蔵ガスおよび水分に十分注意して次の実験を行なった。上記(1),(2)の実験におけるガス導入は、水酸化ナトリウムを通して行なった。

3. 実験結果および考察

3. 1 異なる雰囲気中における電流一時間特性

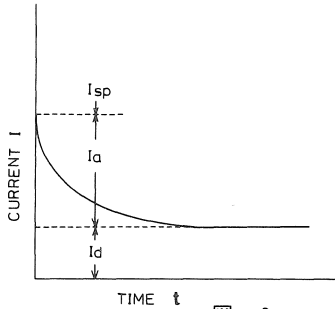


図 2

一般に、誘電体に直流電界を印加すると、時間と共に減少する電流 I が観測される。一般的な電流一時間特性を図 2 に示す。

$$I = I_{sp} + I_a + I_d \text{ で示され}$$

I_{sp} は電極系の幾何学的寸法を充電する電流成分および電子、原子分極に基づく電流成分で瞬時に減衰する。 I_a は比較的緩慢な配向分極、界面分極などに基づく電流成分で吸収電流と呼ばれる時間のマイナス n 乗に比例する。 I_d は平衡もれ電流成分である。 I_d にくらべ I_a が大きいと観測電流は、見かけ上、時間とともに減少しつづけ I_d を確定するときの実験上の障害となる。

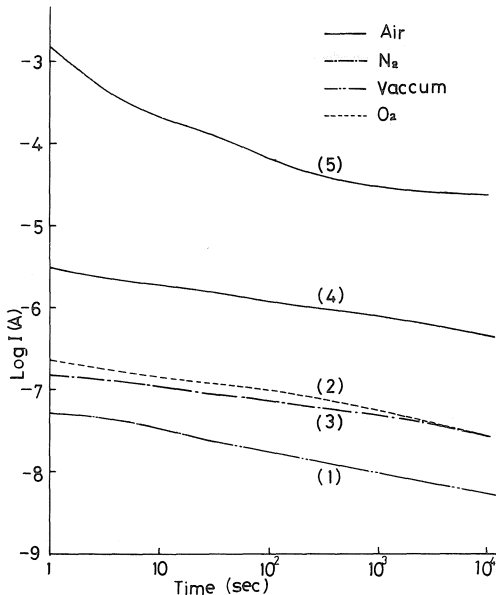


図 3

図 3 に、それぞれの雰囲気中に試料を長時間保ったの

ち、一定電界を印加したときの電流一時間特性の一例を示す。各雰囲気における電流の経時変化は長時間にわたっての減衰が認められた。電流値はガスの種類による差異はほとんどなく、真空中の電流値(曲線(1))にくらべわずかに大きい。また、水分を含んだ空気中における電流(曲線(4)—RH 68%, (5)—RH 100%)は曲線(1)にくらべてはるかに大きな値を示した。尚、印加電界は、他の曲線よりも 1 桁小さい電界で測定したものである。このように、電流値は雰囲気中のガスの種類による効果よりも雰囲気中の水分量に依存した結果が得られた。

酸素、窒素ガス中の水分は明らかではないが微量含まれているものと思われる。また、この電流の減衰時定数は、ほとんど各雰囲気中で等しいことから、ここで観測している電流の長時間にわたる減衰は前述した配向分極によるものではなく、イオンの移動が関与した分極等によるものと推測される。さらに、関らの結果より推定される平衡含水率に対して、図 3 の電流の 4 時間値をプロットすると、電流は平衡含水率に対して比例以上の関係となり、単に水がイオンとして解離し、キャリアとして電導に寄与しているのみでなく、齊藤ら³⁾⁴⁾の提案しているように、(1)水自身がイオンに解離して、キャリア源となる(2)水の高い誘電率、あるいは吸湿による高分子媒体の誘電率の増加は、高分子中のキャリア生成(イオン解離)を促進させる。(3)水分子が高分子鎖間相互作用を弱めて高分子媒体中のイオン移動度を増加させる。という効果が相乗的にきいているためと思われる。

3. 2 一定電界下での導入ガスによる電流変化

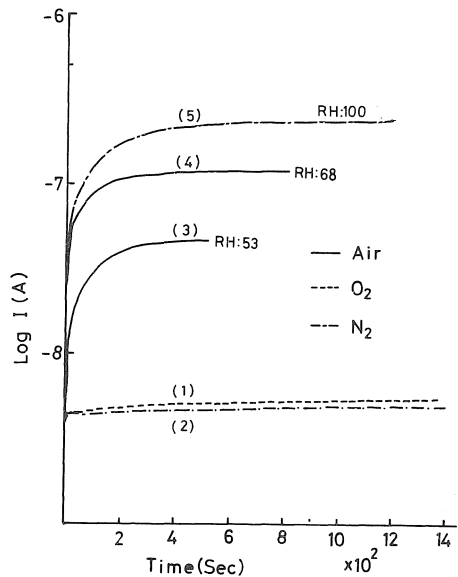


図 4

図4に、電圧印加後4時間経過してから、前述のガスを導入したときの電流の経時変化を示す。その結果、酸素、窒素ガス導入による電流の変化はほとんどみとめられなかった。また、水分を含んだ空気 (RH: 53%—曲線(3), RH: 68%—曲線(4)) および飽和水蒸気を含ませた窒素ガス (曲線(5)) を導入した結果では、電流は時間とともに急激に増加し平衡値に達した。この電流の見かけ上平衡に達する時間は、雰囲気から供給されるキャリア源の量と、電界によりそのキャリアが電極に掃引されて消滅する量のバランスにより決まるものと推定される。さらに、この平衡値は、それぞれ相対湿度に比例する。(図5)、このガス導入による電流増加の立上り部分か

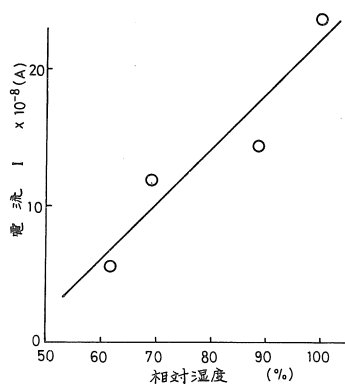


図 5

ら算定される時定数は、ほぼ数十秒となり、吸湿速度 (day のオーダー)⁵⁾に比べはるかに速いことから、見かけ上のイオン解離時間と考えられる。そこで前述の(1)水自身がイオンに解離して、キャリア源になる。(2)補助的に試料内のイオン結合性不純物に対してクーロン力を低下させ、イオン解離を促進させる。の2点が考えられる。しかし、試料の両面には、Au の蒸着膜 (約3000Å) がほどこされており、この電極部分を通しての水分の吸着拡散は生じにくく、ほとんど電極終端部でキャリア生成が起こっているものと考えられる。

3. 3 無電界における導入ガスによる電流値の変化

最近、多くの高分子絶縁材料で、電流計を通して電極間を短絡すると、熱的平衡状態下においても電流が観測されている。^{6) 7)} 家田らは異種金属電極系で種々のイオン性高分子をサンドイッチしたとき、電池作用に基づく起電力がガラス転移温度以上で発生することと、この起電力によるイオン性と電子性伝導の判定法を提案した。本試料の場合には、室温においても Au—Al の電極系を用いて起電力が得られた。したがって、PVA では室温以上でイオン性伝導物質と考えられる。しかし、本実験

に用いた Au—Au 電極系でも短絡電流が流れるため開放電圧を測定したところ約10mV の起電力が得られた。このことは同一金属においても試料との界面がかならずしも同一状態でないということを示唆している。その内部起電力によって短絡時に電流が流れるものと思われる。

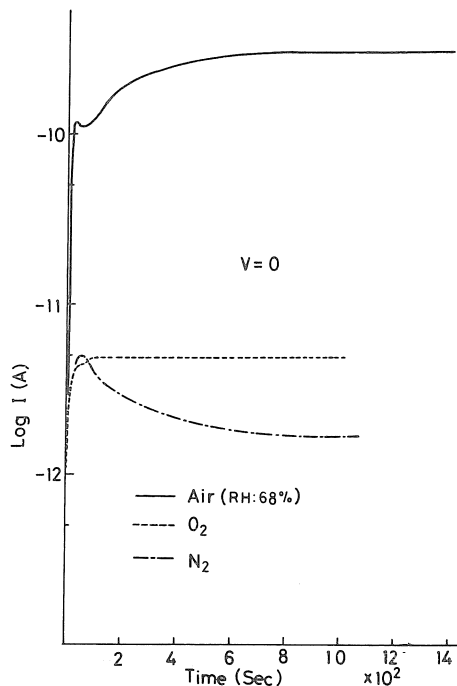


図 6

図6に、この短絡電流について前と同様のガス導入実験を行なった時の電流の経時変化を示す。その結果は、図4と異なり、約20秒程度の時定数で増加する速い成分と、図4と同程度の時定数(数十秒)をもつ遅い成分の2つの現象がみとめられた。尚、窒素ガスの場合には速い成分のみで電流値が減少する特異な時間特性をもっている。しかし、外部電界印加のものにくらべ酸素ガスと窒素ガスとの差が明確になってきている。

ガス導入にともなう速い成分は、温度等の異なった条件の下でもほぼ一定の大きさを示していることから、気圧変化 (10 Torr → 1 Torr) による試料厚み等の変化によって静電容量Cが増加するための吸収電流で $I = \frac{dC}{dt} V$ において、Cの時間に対する変化を適当にすれば電流のピーク現象は説明できる。また、水分量を測定していないので明確ではないが、酸素ガスと窒素ガスの差は、ガス中に含まれる水分の差と考えられる。また、速い成分が外部電界下(図5)で生じないのは、初期値が無電界のそれより、はるかに大きいためにかくれてしまうためと思われる。

4. まとめ

以下のことをまとめると、種々雰囲気における電流減衰は、含まれる水分量に依存して電流値は決まるが、時定数がほぼ同一であることからイオンの移動による分極と掃引効果等が考えられる。ガス導入実験では、雰囲気中の水分が意外に速い速度でイオンに解離され、固体中にドリフトしていくことが判った。PVAは本来、構造的に導電性の高いポリマーであることに加えて、親水性が大きく、雰囲気中の水分を吸着しやすい。この雰囲気中から試料内に拡散した水分が電界の作用でイオンに解離して、キャリアになることと、補助的に試料内のイオン結合性不純物に対してイオン解離を促進させるために電導が増加すると考えた。

参考文献

- (1) Y. Takai T. Mizutani & M. Ieba
 `Atmospheric Effect on Photoinjection Currents into Polyethylene Terephthalate`
 Japan. J. Appl. Phys. 14, No.12 (1975)P.1157
- (2) 斉藤, 矢沢, “高分子材料の電気特性と水分”
 電気学会, 絶縁材料研究会資料,
 E I M-75-41 (1975)
- (3) 関, 矢野, “ポリビニルアルコール” (桜田編)
 (1956) P 279
- (4) 斉藤, “高分子材料の電気特性におよぼす水分の影響”
 電気学会, 絶縁材料研究資料, E I M-76-54 (1976)

- (5) 長野, 山根, 豊島 “ポパール”
 高分子刊行会, (1970) P. 152
- (6) 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
 の自発電流”
 電気学会論文集, 51-A 23, (昭, 51) P. 173
- (7) 沢, 西尾, 中村, 大坪, 家田 “高分子-電極界面に
 における電気化学的現象”
 電気学会論文集, 51-A 48
 (昭. 51) P. 373

図表の説明

図1 電極の構成および測定回路図

1. 直流安定化電源 2. ヒーター 3. 試料
 4. 電熱対 5. 真空槽 6. 同軸ケーブル
 7. 電流計 8. レコーダー

図2 一般的な電流-時間特性

図3 一定電界下 (1.7×10^3 V/cm) における電流-時間特性

図4 ガス導入による電流の経時変化

$$(E = 1.7 \times 10^3 \text{ V/cm})$$

図5 相対湿度に対する平衡電流値特性

図6 短絡電流に対するガス導入による電流の経時変化