

機関番号：32689

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360146

研究課題名（和文）各種生分解性高分子の誘電特性支配因子の解明

研究課題名（英文）Dominant factors influencing dielectric properties in several biodegradable polymers

研究代表者

大木 義路 (OHKI YOSHIMICHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70103611

研究成果の概要（和文）：主要な生分解性高分子であるポリエチレンテレフタレートサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、エステル化澱粉ならびにL型ポリ乳酸に関して、シンクロトロン放射光励起フォトルミネセンス(PL)や先駆的 THz 分光、密度汎関数法による量子化学計算等を含む先進的な手法を用いて、結晶構造と電気的特性の関係を調査した。この結果、誘電特性を支配する主要な因子について、多くの知見を得ることができた。これは、環境対応型電気絶縁体の実現において、大きく貢献する。

研究成果の概要（英文）：For typical biodegradable polymers, namely, polyethylene terephthalate succinate, polybutylene succinate, polycaprolactone, polybutylene succinate adipate, polybutylene adipate terephthalate, starch ester, and poly-L-lactic acid, effects of the crystal structure on their dielectric properties were examined by conducting advanced measurements such as photoluminescence using synchrotron radiation, terahertz time domain spectroscopy, and numerical calculations using density functional theory. As a result, much knowledge was obtained on the dominant factors influencing the dielectric properties of biodegradable polymers. This will greatly contribute to the development of eco-friendly dielectric materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2009年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：生分解性高分子 テラヘルツ分光 誘電特性 電気絶縁 ポリ乳酸 絶縁材料 フォトルミネセンス

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や廃棄物処理などの環境問題に人々が関心を示す流れの中で、土中に埋設したとき微生物により分解され、環境や生態系への影響が軽微な生分解性高分子、中でもデンプン等の植物原料を用いて製造可能であ

る植物由来生分解性高分子は、資源循環にも適した材料として注目されている。

ところが、生分解性高分子が工業製品に使用された例は少ない。この最大の理由は、生分解性高分子の種々の特性が明らかでないことにある。電気的特性では、最も基本的な誘

電率、誘電損率といった特性も殆ど明らかとなっていない。

2. 研究の目的

生分解性高分子の工業製品への適切な使用を促進するために、多種類の生分解性高分子の電気的特性を系統的に測定し、シンクロトロン放射光励起フォトルミネッセンス(PL)や先駆的テラヘルツ分光による測定結果を合わせ、特性の支配要因を明らかにする。

3. 研究の方法

生分解性高分子として主に流通しているポリエチレンテレフタレートサクシネート(PETS)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリカプロラクトン(PCL)、ポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)、ポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)、エステル化澱粉(SE)ならびにL型ポリ乳酸(PLLA)について、一次構造と高次構造、不純物・添加剤の種類や含有量を把握した上で、誘電特性(導電率、誘電率、誘電損率、絶縁破壊電界、空間電荷蓄積挙動)を環境と条件を変更しつつ測定し、試料間および試料内での環境・条件による特性の差を解析した。この結果に、シンクロトロン放射光励起PL測定やテラヘルツ分光を含む機器分析・分光測定結果を合わせ、誘電特性支配因子、とくに電子局在準位の役割の解明を試みた。

平成20年度は、試料間での特性の差の原因は、一次化学構造ではなく、不純物、ガラス状態とゴム状態、結晶と非晶、結晶化度と言った高次構造であること、および電気伝導や誘電特性等の電気特性に直接的に影響する因子は、上記の要因の相互作用として作り出された禁制帯中の局在電子準位であるという推定のもとに、この原因追及に務めた。具体的には、複素誘電率、絶縁破壊値、導電率、空間電荷分布測定に加えて、フォトルミネッセンス(PL)法による局在電子準位の同定を試みた。

平成21年度は、20年度の研究により実用性が優れることが分ったSEとPLLAを中心に前述の手法に加えて耐部分放電性、テラヘルツ分光法、量子化学計算による振動スペクトルのシミュレーション等により結晶構造と電気特性の関係の解明を試みた。

平成22年度は、20、21年度の成果を踏まえ、推測された局在電子準位の構造よりそのエネルギー準位の推定を量子化学計算により試みた。また、生分解性高分子の中では総合的に優れていると思われるSEに種々の可塑剤を添加し、電気特性に与える影響を明確にするとともに実用化における課題の抽出を試みた。

4. 研究成果

平成20年度は、PETS、PBS、SEならびにPLLA

に注目し、結晶構造と電気的特性の関係を種々の観点から調べた。PLLAに関する主な成果の内容は以下の通りである。

(1) PLLAの結晶化度が電気伝導特性と誘電的性質に与える影響について実験的に調べ、結晶化度が高いとTSPC(熱刺激分極電流)、TSDC(熱刺激脱分極電流)ピーク、比誘電率、比誘電損率は小さくなることを見出した。

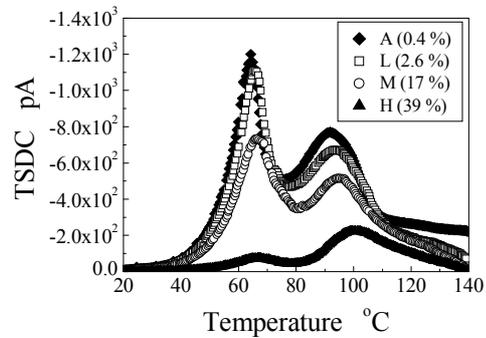
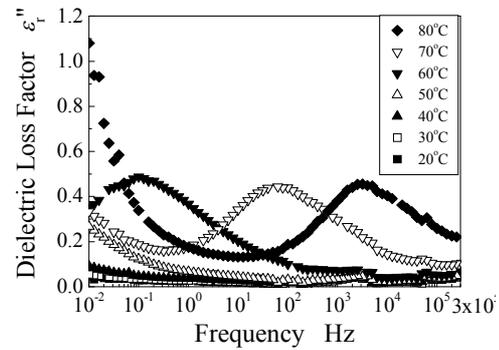
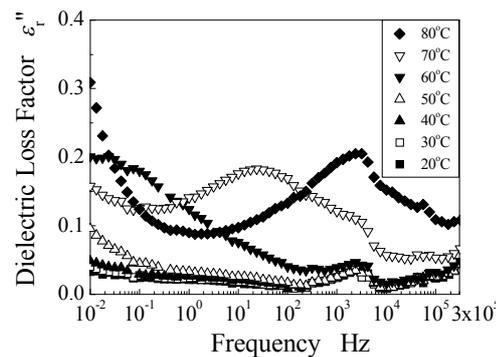


図1 TSDCにおける結晶化度の影響



(a)低結晶性



(b)高結晶性

図2 誘電損率と結晶化度の関係

(2) テラヘルツ時間領域分光法を用いて PLLAの誘電スペクトルを測定し、誘電分散は、PLLAの結晶構造と関係していることを見出した。

(3) PLLAと、L型およびD型ポリ乳酸をブレ

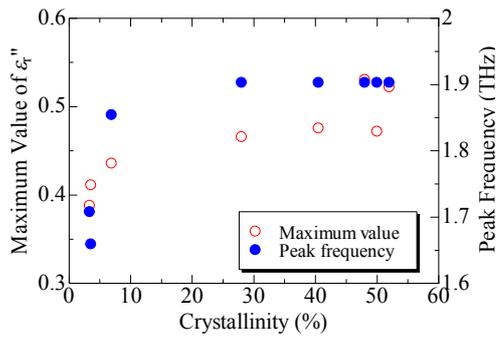
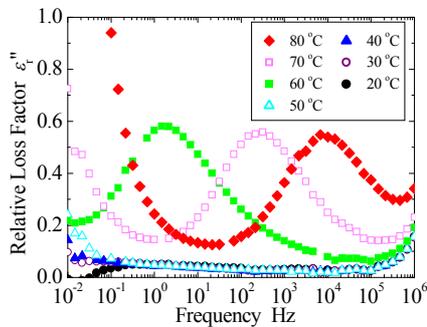
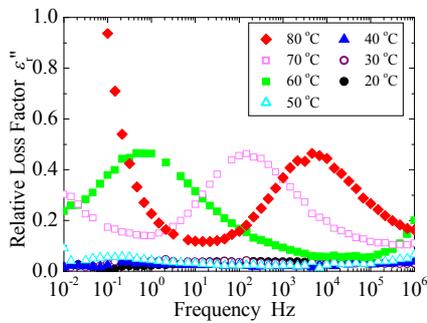


図3 誘電損率の最大値と最大値を与える周波数（ピーク周波数）の結晶化度依存性

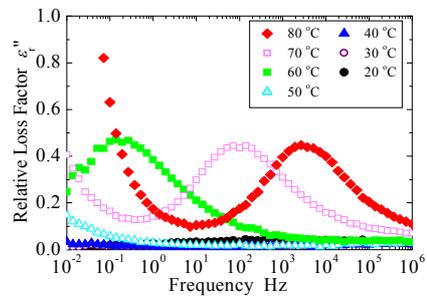
ンドしたステレオコンプレックスの複素誘電率を調べ、全結晶化度が高く、さらにステ



(a) PLLA:PDLA=10 : 0



(b) PLLA:PDLA=7 : 3



(c) PLLA:PDLA=5 : 5

図4 PLLA ステレオコンプレックスの混合率と誘電損率の関係

レオコンプレックス結晶化度が高い方が、比誘電率、比誘電損率ともに小さくなること、D型ポリ乳酸のブレンド比が高い方ほど、誘電吸収ピークは低周波数側にシフトすること等を見出した。

(4) 高温圧延もしくは結晶化温度での熱処理によって作成した結晶化度の異なる PLLA について、示差走査熱量分析、比誘電率測定、部分放電 (PD) 試験、PD 劣化深さを測定し、結晶化度の高い試料は、比誘電率が低く、部分放電電荷量および劣化深さが小さいこと、圧延と熱処理という結晶化方法の違いは、PLLA の耐部分放電性に大きな影響を与えないこと等を見出した。

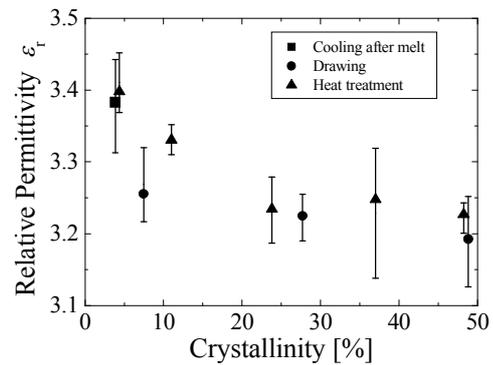


図5 比誘電率の結晶化度依存性

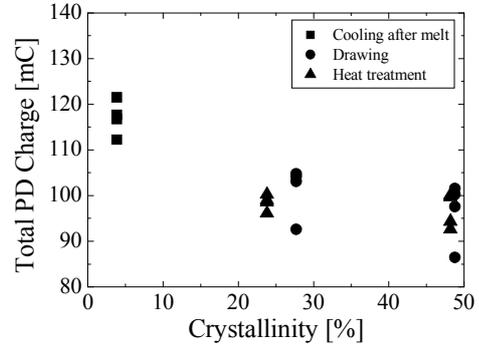


図6 総放電電荷量の結晶化度依存性

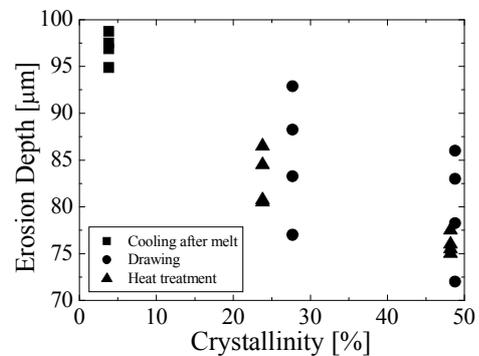


図7 劣化深さの結晶化度依存性

平成 21 年度は、主として平成 20 年度までの研究により実用性に最も優れることが明瞭となったエステル化澱粉ならびに PLLA とともに、比較のための試料として、ポリエチレンテレフタレートサクシネート(PETS)、ポリブチレンサクシネート(PBS)などに注目し、結晶構造と電気的特性の関係の解明等、種々の側面から研究を行い以下の成果を得た。

(1) PLLA、PCL、PBSA、PBAT、PBS、低密度ポリエチレン(LDPE)の耐 PD 性を測定し、比誘電率、融点などの物性値との関連を調べた結果、比誘電率が大きいと PD は活発になり、劣化深さが大きくなること、融点が高いほど、

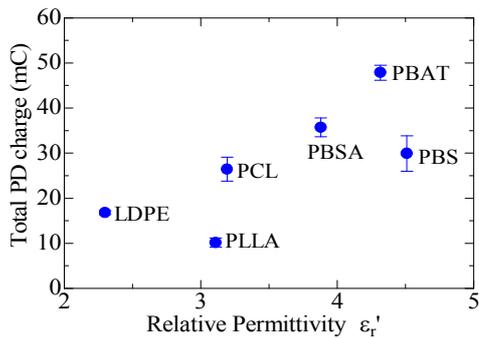


図 8 各試料の総 PD 電荷量に及ぼす比誘電率の影響

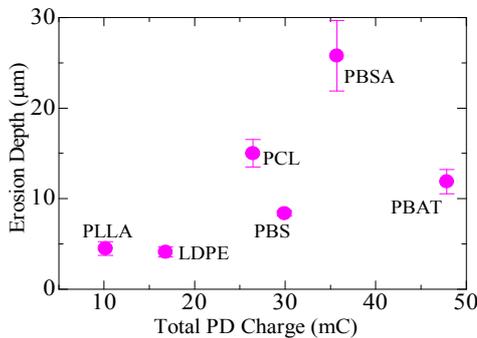


図 9 総 PD 電荷量と劣化深さの相関性

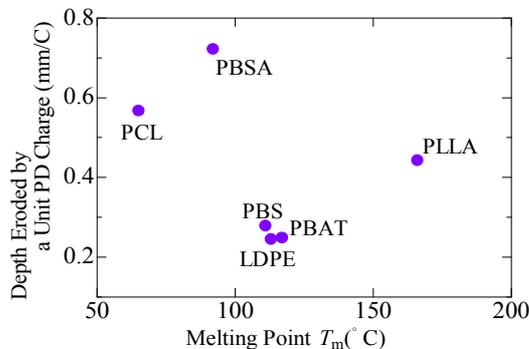


図 10 電荷 1 C に対する劣化深さと融点の相関性

単位 PD 電荷量当りの劣化深さは小さいこと、などを明らかとした。

(2) SE、PBAT、PBSA、PCL の PL スペクトル、吸収スペクトルを測定し、全ての試料は、カルボニル基由来と思われる発光エネルギー約 3 eV の発光帯と不飽和カルボニル基由来と思われる発光エネルギー 4 eV の発光帯を持つこと、PBAT では、ベンゼン環による励起光の吸収が考えられることなどを明らかとした。

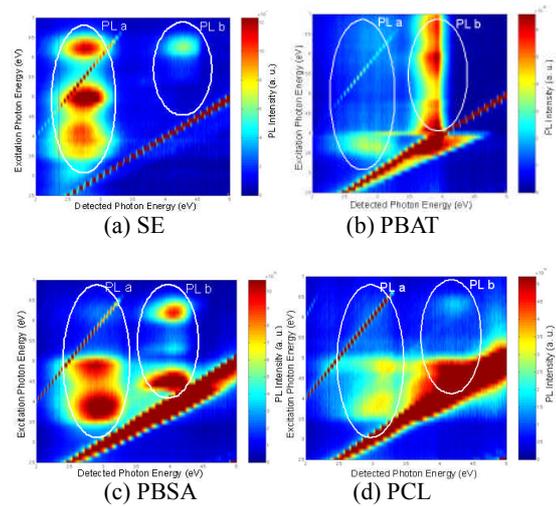


図 11 励起光エネルギーと PL スペクトルの関係

(3) 密度汎関数法を用いてポリ乳酸の THz～赤外スペクトルを評価し、同法によりシミュレートされた振動スペクトルは実験結果を良く再現できることを明らかとした。

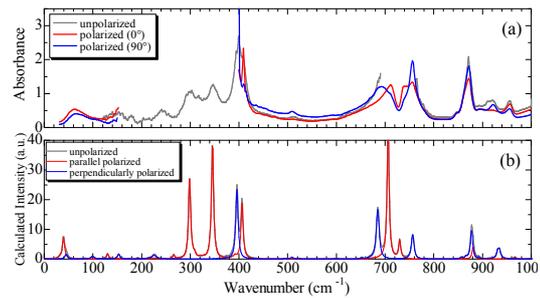


図 12 PLA において THz-TDS と FT-IR を併用して得た 30～1000cm⁻¹ の吸光度スペクトル(a)と計算により得た 28 量体の振動(b)。

平成 22 年度は、PLLA や PCL の THz～赤外吸収スペクトルを測定し、密度汎関数法により、振動スペクトルの帰属を調べた。また、生分解性高分子の絶縁材料としての実用化を見据えた研究も行った。得られた成果を以下に示す。

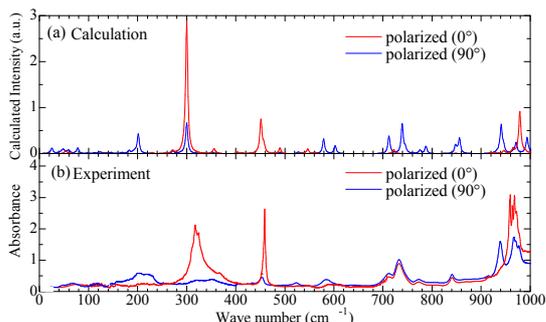
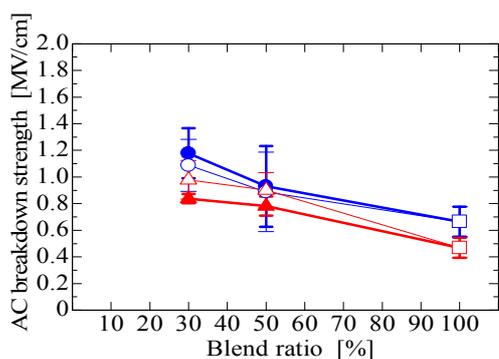


図 13 PCL において計算により得た 12 量体の振動(a)と THz-TDS と FT-IR を併用して得た 30~1000 cm^{-1} の吸光度スペクトル(b)。

(1) PCL の THz~赤外吸収スペクトルを測定し、密度汎関数法により、振動スペクトルの帰属を調べた結果、150~1000 cm^{-1} における測定結果を良く再現出来た。

(2) PCL で数 10~100 cm^{-1} に観測される 2つの吸収ピークは、シミュレーションにおいて多数の振動ピークで再現された。このことは、100 cm^{-1} 以下で測定される吸収ピークは、単一の吸収要因によるものではなく、多種の分子振動が集まった分子内振動であることを示唆している。

(3) SEに可塑剤として PBAT をブレンドした試料の絶縁特性を測り、このブレンドは 600V 級電線の JIS 規格値を満たすが、可塑剤混合率が高いと絶縁特性が悪化し、逆に可塑剤混合率 30%以下の試料では可塑性に問題があることを明らかにした。



○: SEL/PBAT 20 °C, ●: SEH/PBAT 20 °C, □: PBAT 20 °C
 △: SEL/PBAT 50 °C, ▲: SEH/PBAT 50 °C, □: PBAT 50 °C

図 14 20°Cおよび 50°Cにおける SE/PBAT ブレンドの交流破壊電界

生分解性高分子において、結晶性と電気特性には密接な関係があることが明確になったことは、例えば必要な機械的特性を保持した上で要求される電気特性を確保するために

重要な情報である。また、化学構造やエネルギー構造を実験と量子化学計算の併用により推定できることが確認されたことは、PL法やTHz-TDSが構造分析に有用な手法であることを証明するものであり、高分子構造分析における適用範囲の拡大が期待できる。以上の知見や解析手法の高度化は、環境対応型絶縁材料の実現に大いに貢献すると思われる。

さらに、本研究で使用した評価手法を現在注目されている高分子ナノコンポジット技術の研究開発に応用することにより、環境対応型ナノコンポジット絶縁材料の実現に寄与することも期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

[1] 大木義路, 平井直志, “原子力発電所における絶縁劣化診断の重要性およびケミルミネセンスによる酸化状態の把握”, マテリアルライフ学会誌, Vol. 23, No. 1, pp. 1-9, 2011, 査読有

[2] N. Fuse, R. Sato, M. Mizuno, K. Fukunaga, K. Itoh, and Y. Ohki, “Observation and Analysis of Molecular Vibration Modes in Poly Lactide at Terahertz Frequencies”, Japan Journal of Applied Physics, Vol. 49, No. 10, pp. 102402-1-102402-4, 2010, 査読有

[3] 鐘ヶ江越, 石本和之, 田中祀捷, 大木義路, 関口洋逸, 村田義直, C. C. Reddy, “2層誘電体構成の空間電荷分布が示す LDPE/MgO ナノコンポジットの良好な絶縁性”, 電気学会論文誌基礎・材料・共通部門誌, Vol. 130-A, No. 4, pp. 349-354, 2010, 査読有

[4] F. Kato and Y. Ohki, “Electrical Conduction and Dielectric Relaxation in Polyethylene Terephthalate Succinate”, Electrical Engineering in Japan, Vol. 170, No. 4, pp. 1-8, 2010, 査読有

[5] 彦坂早紀, 石川裕人, 大木義路, “L型ポリ乳酸の結晶化度が誘電特性に与える影響”, 電気学会論文誌 A, Vol. 129, No. 4, pp. 217-222, 2009, 査読有

[6] H. Ishikawa and Y. Ohki, “Temperature Dependence of Complex Permittivity in Biodegradable Polybutylene Succinate”, IEEJ Trans. FM, Vol. 128, No. 10, pp. 647-651, 2008, 査読有

[7] 加藤福太郎, 大木義路, “ポリエチレンテレフタレートサクシネートにおける電気伝導と誘電緩和”, 電学論 A, 128, 7, pp. 490-496, 3, 2008, 査読有

[学会発表] (計 49 件)

[1] Y. Ohki, N. Fuse, and T. Arai, “Band Gap

Energies of Several Insulating Polymers Estimated by Optical Absorption Measurements”, the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2010.10.18, West Lafayette.

[2] R. Sato, N. Fuse, Y. Nakamichi, G. Morita, T. Konishi, M. Mizuno, K. Fukunaga, M. Tanimoto, and Y. Ohki, “Observation of Water Trees Using Terahertz Imaging and Time-domain Spectroscopy”, the 2010 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, 2010.9.8, Tokyo.

[3] N. Hirai and Y. Ohki, “Effects of Gamma-ray Irradiation and Thermal Aging on the Chemiluminescence in Flame-Retardant Ethylene-Propylene Rubber”, the 2010 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, 2010.9.8, Tokyo.

[4] Y. Ohki, N. Hirai, S. Kaneko, and S. Okabe, “Experimental Research on the Feasibility of Biodegradable Polymeric Insulating Materials”, CIGRE (Paris 2010 Aug. 23-27) Session 43, 2010.8.25 Paris.

[5] H. Asakawa, M. Natsui, T. Tanaka, Y. Ohki, T. Maeno, and K. Okamoto, “Detection of Electrochemical Migration Growth along the Thickness Direction in a Paper/phenol-resin Composite”, IEEE 2010 International Conference on Solid Dielectrics, 2010.7.6, Potsdam, Germany.

[6] E. Kanegae, T. Tanaka, Y. Ohki, Y. Sekiguchi, Y. Murata, and C. C. Reddy, “Space Charge Behavior in Multi-layered Dielectrics with LDPE and LDPE/MgO Nanocomposites”, IEEE 2010 International Conference on Solid Dielectrics, 2010.7.6, Potsdam, Germany.

[7] N. Fuse, R. Sato, M. Mizuno, K. Fukunaga, K. Itoh, and Y. Ohki, “Experimental and Numerical Analyses of Molecular Vibrations in Amorphous and Crystalline Polylactide at Terahertz Frequencies”, IEEE 2010 International Conference on Solid Dielectrics, 2010.7.6, Potsdam, Germany.

[8] Y. Ohki, N. Fuse, M. Mizuno, and K. Fukunaga, “Broadband Dielectric Spectroscopy as a Tool for Polymer Analysis”, 2nd International Workshop on Terahertz Technology, 2009.12.1, Osaka.

[9] Y. Ohki, N. Fuse, S. Hikosaka, Y. Takemura, M. Mizuno, and K. Fukunaga, “Complex Permittivity Spectra of Several Insulating Polymers at Electrical and THz Frequencies”, IEEE 2009 Annual Report

Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2009.10.19, Virginia Beach.

[10] Y. Ohki and K. Miyata, “Effect of Crystallinity on the Partial Discharge Resistance of Poly-L-Lactide”, IEEE 2009 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2009.10.21, Virginia Beach.

[11] S. Hikosaka, H. Ishikawa, and Y. Ohki, “Effects of Crystallinity on Thermally Stimulated Current and Complex Permittivity of Poly(L-lactide)”, 2008 Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2008.10.28, Quebec City.

[12] Y. Nemoto, F. Kato, N. Hirai, Y. Ohki, S. Kaneko and S. Okabe, “Effects of Blending Various Biodegradable Polymer Plasticizers on the Conduction Current and AC Breakdown Strength in Starch Ester”, Proceedings of the 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials, 2008.9.10, Yokkaichi.

その他 37 件

〔図書〕 (計 1 件)

[1] 大木義路監修, サイエンス&テクノロジー, 高分子絶縁材料技術とその実例・評価, 2010, 462.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大木 義路 (OHKI YOSHIMICHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号 : 70103611

(2) 研究分担者

田中 祀捷 (TANAKA TOSHIKATSU)

早稲田大学・情報生産システム研究科・教授

授

研究者番号 : 50253539

宗田 孝之 (SOTA TAKAYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号 : 90171371

平井 直志 (HIRAI NAOSHI)

早稲田大学・理工学術院・講師

研究者番号 : 30329122