



Title	圧電性高分子の結晶化度と乱れ因子
Author(s)	小田島, 晟; Odajima, Akira; 湯浅, 公洋 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 125, 1-7
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41923
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_1-8.pdf



圧電性高分子の結晶化度と乱れ因子

小田島 晟 湯 浅 公 洋

(昭和59年11月30日受理)

Crystallinity and Disorder Parameter in Piezoelectric Polymers

Akira ODAJIMA and Kimihiro YUASA

(Received November 30, 1984)

Abstract

A new X-ray method of crystallinity determination is developed. This method takes into account the diffuse scattering due to thermal vibrations and lattice imperfections in the crystalline part of a semicrystalline polymer.

The present method is applied to a ferroelectric polymer, namely, vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer ($P \cdot VDF_{72}/TrFE_{28}$). The amorphous background of the observed X-ray scattering curve is expressed by the X-ray scattering curve from the perfectly amorphous $P \cdot VDF_{72}/TrFE_{28}$, in which the Ruland method has been used to determine the relative amount of the amorphous background. The result shows that $P \cdot VDF_{72}/TrFE_{28}$ possesses a high degree of crystallinity of about 90 %, on good annealing. This is in good agreement with a recent report that $P \cdot VDF_{72}/TrFE_{28}$ exhibits a large electromechanical coupling factor, since the crystallinity is directly related to the piezoelectric activity in ferroelectric polymers. The disorder parameter is also determined, and shows a much larger value than those in ordinary polymer crystals.

Comparisons of various crystallinity measurements on polyvinylidene fluoride (PVDF) as well as and $P \cdot VDF_x/TrFE_{100-x}$ are described. It is concluded that strong piezoelectricity in $P \cdot VDF_{72}/TrFE_{28}$, as compared with PVDF, may be attributable to its higher crystallinity.

1. は じ め に

一軸延伸されたポリフッ化ビニリデン (PVDF) をポーリング (分極処理) することによって、大きな圧電性が発見されて以来、圧電性の研究は高分子の分野でも盛んになっている。PVDFの分子鎖は、大きな双極子モーメントをもつVDF基 ($-CH_2 \cdot CF_2-$) が連なり比較的簡単な構造単位をもつところに特徴がある。しかし、PVDFのさらに大きな特徴は、多くの結晶多形 (変態) が存在することである。これまでに I, II, IIIおよびIIp (またはIV) 型と名付けられる結晶多形が確認されている²⁾。上述の延伸PVDFフィルムはI型結晶である。これは全トランス構造の分子鎖が互いに平行に配列している極性結晶であるが、その強誘電性が、 $P \cdot E$ 履歴曲線³⁾、分極

反転電流⁴⁾, X線回折⁵⁾, 赤外⁶⁾ラマン分光⁷⁾, NMR⁸⁾などの測定結果より明らかにされている。

強誘電体の圧電率は自発分極の大きさに大きく依存する。たとえば強誘電セラミックスの圧電率は自発分極の配向と電歪効果との結合によって与えられるが、強誘電高分子の圧電性の機構はもっと複雑である。それは、ほとんどの結晶性高分子には、結晶域のほかに非結晶域が共存していることによる。結晶部分と非晶部分の割合を数値的に表わすと、結晶化度が定義される。結晶化度の概念は、結晶性高分子の微細構造を考えると、厳密には妥当でない。しかし、便宜上、結晶化度とか結晶化度指数が種々の方法により実測されている。

PVDFは、結晶化度が50%程度にすぎない半結晶性高分子なので、非晶域の特性が試料の圧電率に大きな影響を及ぼすことになる。これについては、和田、早川の理論⁹⁾, Broadhurstらの理論¹⁰⁾などで考察されている。

数年前、フッ化ビニリデン/3フッ化エチレン共重合体 ($P \cdot VDF_x / TrFE_{100-x}$) が広い組成比 (x モル%) に渡って合成され、融点以下に転移点が見出された¹¹⁾。その後、それがキュリ一点 (T_c) であって強誘電-常誘電相転移が生じていることが明らかにされている²⁾。これは、VDF基と TrFE基 ($-CHF \cdot CF_2-$) とのランダム共重合体なので、結晶内に各種の乱れが導入されることになり結晶性が悪い²⁾。それにもかかわらず、 $x=70 \sim 80$ モル%では熱処理によって結晶化度が著しく増大することが報告されている¹²⁾。一方、NBSのDavisらは $P \cdot VDF_x / TrFE_{100-x}$ の結晶化度を $52 < x < 72$ (モル%) の範囲で測定したが、70%を越えないとのことである¹³⁾。

結晶化度の値は測定法によって異なることが少なくない。したがって、IIで二三の強誘電性高分子の結晶化度について、これまでの結果をまとめ、問題点を明確にする。IIIではX線法による新しい結晶化度の測定法を提案し、本法によって $P \cdot VDF_{72} / TrFE_{28}$ の熱処理フィルムの結晶化度ならび乱れ因子の値を評価する。

2. 強誘電性高分子の結晶化度

2-1 PVDFの結晶化度

PVDFの結晶化度はこれまで主に密度法から求められてきた。結晶域の密度 ρ_c と非晶域の密度 ρ_a がわかれば、試料の実測密度 ρ から、結晶化度 χ が

$$\chi = \frac{\rho_c}{\rho} (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \quad (1)$$

より求められる。 ρ_c は結晶学的密度で、室温では、I型： $\rho_c=1.93\text{g/cc}$ 、II型： $\rho_c=1.97\text{g/cc}$ などが報告¹⁴⁾されている。 ρ_a は、融液の密度の温度変化を測定し、それを室温に外挿することから推定されているが、 $\rho_a=1.68\text{g/cc}$ を得ている¹⁴⁾。このようにして(1)を用いて求められた χ の値は、試料を十分熱処理しても、I型で50%程度、II型でも60%ぐらいにしかならない¹⁴⁾。線状ポリエチレンPEの χ が90%近くなることと比べると大きな相違である。PEでは、長鎖分岐が結晶化度を著しく低下させることが知られている。PVDFには長鎖分岐が存在するような事実がない。しかし、PEの分子鎖が $(-CH_2 \cdot CH_2-)_n$ のに対して、PVDFの分子鎖 $(-CH_2 \cdot CF_2-)_n$ には規則的な頭尾結合 $(-CH_2 \cdot CF_2-)$ のほかに、頭頭 $(-CH_2 \cdot CH_2-)$ および尾尾 $(-CF_2 \cdot CF_2-)$ 型の異常結合がふくまれている¹⁴⁾。異常結合の量が増加すると、結晶化度が下がること¹⁴⁾が知られているが、異常結合の存在によって χ が50%程度にしかならないことが説明できるか否かは不明である。

石井ら¹⁵⁾は、PVDF-I型一軸延伸試料の核磁気共鳴 (NMR) スペクトル曲線から狭幅成分と

広幅成分を分離し、広い温度範囲に渡って狭幅成分の面積分率 F_m を求めた。狭幅成分は分子運動の平均相関時間が $\tau \ll 10^{-4}$ 秒の領域に相当するが、非晶域内でこの条件を満足し、結晶域では $\tau \gg 10^{-4}$ 秒となる場合は、 $1 - F_m$ は結晶化度 χ を表わすと考えて良い。石井らの結果によれば、 $T \geq 0^\circ\text{C}$ (ガラス化温度 $T_g \sim -40^\circ\text{C}$) では、二成分の分離が明確になる。一方、 $T \geq 70^\circ\text{C}$ では、PVDF-I 型結晶内で分子鎖運動が活発になり始める^{15,16)} $1 - F_m$ は温度とともに減少し、70% (0°C) から 58% (60°C) になっている。NMR スペクトル微分曲線からは、結晶と非晶の中間構造をもつ領域の存在が示唆される。したがって、密度法での χ が PVDF-I 型に対して 50% と小さい値をとるのは、結晶・非晶の二相構造を仮定したためと考えられる。また、外挿によって求めた ρ_a 値の信頼性にも問題があろう。しかし、PVDF-I 型が十分なポーリングによっても、その残留分極 P_r の実測値が $\sim 70\text{mC/m}^2$ にしかならないことは χ の小さいためであろう。結晶の自発分極の計算値は 130mC/m^2 である。高い結晶化度のフィルムが得られないことが、PVDF の圧電性の向上に大きな障害となっている。

2-2 P・VDF_x/TrFE_{100-x}の結晶化度

P・VDF_x/TrFE_{100-x}については、密度法による χ の評価の詳しい報告がまだない。Davis¹³⁾ は、P・VDF_x/TrFE_{100-x}に無定形高分子ポリメタクリル酸メチルをブレンドするとき、前者の融点以上では相容性になるので、これを急冷してガラス状固溶体を得、P・VDF_x/TrFE_{100-x}の ρ_a を決定した。このようにして、I で述べたような χ の値を測定している。

一方、大東¹²⁾は圧電率の大きいフィルム作製の目的で、 $\chi = 70 \sim 80$ モル%の共重合体を十分熱処理したところ、 $e_{33} = -0.23(\text{C/m}^2)$ 、残留分極値 $P_r = 80 \sim 90\text{mC/m}^2$ を得た*)。最近の結果¹⁷⁾によれば、 $P_r = 110\text{mC/m}^2$ のものを得、その X 線散乱曲線には、一番内側の (110, 200) 回折線のさらに内側に重なって現われる非晶ハローが、線状 PE の熱処理試料の X 線散乱曲線の場合のように、殆んど認められないことから、 $\chi \sim 90\%$ が推定された。

石井¹⁸⁾は、大東氏より送られた P・VDF₇₂/TrFE₂₈の熱処理フィルムを一軸延伸し、NMR 法により F_m を強誘電相から常誘電相に渡る広い温度域で測定した。 $T > -50^\circ\text{C}$ から狭幅成分の増加が始まり、 $T > 50^\circ\text{C}$ では狭幅と広幅の間に中間成分の出現を示す。中間成分は、その幅に異方性を示すことから結晶内での分子鎖運動のあるモードが活発になった部分と考えられる。 F_m は温度とともに僅かに増大して 11% (-2°C) から 15% (40°C) になっている。これより結晶化度は 85~90%程度と推定される。

3. X線法による P・VDF₇₂/TrFE₂₈の結晶化度の評価

3-1 パラクリスタル構造体の結晶化度の新決定法

一定量の試料から散乱される干渉性 X 線の全強度 ($4 \pi \int_0^\infty k^2 I(k) dk$) は、その試料内部の原子配列がどのようであっても常に一定である。それゆえ、結晶散乱と非晶散乱が互いに分離できれば、結晶化度が X 線回折的に求められる筈である。ところが、結晶の不完全性とくに第一種の乱れがあると、結晶域から散乱される X 線はピーク強度 $I_c^0(k)$ を弱め、バックグラウンドの連続(散漫)散乱となって全体に分散されることになる。この散漫散乱と非晶域からの散乱とを区別することは容易でない。このような系に対して Ruland¹⁹⁾は、パラクリスタル理論を応用して結晶化度を求める方法を提案した。この理論によると、結晶化度は

*) 結晶の自発分極値は $p_s = 106\text{C/m}^2$ と推定される¹²⁾。

$$\chi = \frac{\int_0^\infty k^2 I_c^e(k) dk}{\int_0^\infty k^2 I(k) dk} \cdot \frac{\int_0^\infty k^2 \langle f^2(k) \rangle dk}{\int_0^\infty k^2 \langle f^2(k) \rangle D^2(k) dk} \quad (2)$$

から求めることができる。ここで、 $\langle f^2(k) \rangle$ は原子散乱因子の二乗平均値、 $D^2(k)$ は

$$D^2(k) = \exp\left(-\frac{B}{2} k^2\right), \quad B = B_I + B_{II} \quad (3)$$

と近似できる。ここで B_I, B_{II} はそれぞれ、第一種、第二種の乱れ因子である。(2)のみから B と χ との二つの未知パラメータを求めることはできない。

それで Ruland は、(2)の積分を $(0, k_m)$ の有限区間で行うとき、 k_m がある程度大きければ χ の値は k_m 値に無関係に一定になると仮定した。この仮定のもとに、 k_m の変化に対して χ の値が不変になるように(3)の B を選び、そのときの χ の値を結晶化度として採用した。しかし、後者の仮定には問題がある。それは、実際には k_m の値を十分大きくとれない場合があることによる。上述の仮定をさけるためには、非晶散乱曲線 $I_a(k)$ を実験的に求めておくのがよいと考える。適当な B を選ぶと、(2)と(3)から χ が決まるが、その値を用いて第一種乱れもふくめた結晶域からの散乱強度 $I_c(k)$ を $I(k)$ から

$$I_c(k) = I(k) - (1 - \chi)I_a(k) \quad (4)$$

のように分離する。最後に、 $I_c(k)$ 曲線における最内側のピークの低角側のすそがパラクリスタル結晶の回折線として合理的な形をとるような χ の値を採用する。この低角側では、第一種の乱れによる強度は無視できるから、結晶と非晶の分離に任意性が少なくなる。

3-2 X線回折測定法とデータ処理

X線回折測定用に、良く熱処理された P・VDF₇₂/TrFE₂₈無配向フィルムが東レ・エンジニアリング研究所より提供された。フィルムの一部は、原研・高崎研究所の⁶⁰Coγ線照射装置によって、真空中で1000Mrad 室温において照射された。X線回折計の入射側にワン曲モノクロメータをとりつけることによって CuKα₁線が得られた。未照射ならび1000Mrad 照射試料の X線回折線の測定は、対称透過法によってステップスキャン法を用いて行われた。得られた強度データは吸収および偏光因子の補正が行われた。500Mrad 以上照射の場合、X線回折線には結晶回折ピークが観測されなかった。したがって、1000Mrad 照射試料は完全に非晶化されていると考えてよい。

測定強度は C, F および H 原子散乱因子を用いて、ともに電子単位に規格された。このとき Norman 法²⁰⁾を用い散乱パラメータ k ($=2 \sin \theta / \lambda$) に対して 0.7 \AA^{-1} までの範囲で行われた。さらに規格化された強度からコンプトン散乱強度を除去して、規格化干渉性散乱曲線を求めた。未照射試料の規格化干渉性散乱曲線を $I(k)$ 、1000Mrad 照射試料のを $I_a(k)$ とする。 $I_a(k)$ は非晶散乱曲線として扱う。

3-3 測定結果と考察

図1でピークを有する曲線は $k^2 I(k)$ である。ピークは、内側から、(200, 110), (310, 020), (400, 220) + (201, $\bar{2}$ 01, 111, $\bar{1}$ 11), (311, $\bar{3}$ 11, 021) および (510, 420, 130) の5本が認められ、それぞれの強度関係も既存の報告²¹⁾と良い一致を示す。そのバックグラウンド、すなわち、中段の曲線はピークのすそをなめらかに引いて求めた曲線で、これによって $I_c^e(k)$ を分離した。(2)で積分範囲を $0 \sim 0.6 (\text{ \AA}^{-1})$ とし、 B を選んで χ を決めたが、 $B = 9.5 \text{ \AA}^2$ のとき $\chi = 0.9$ となった。図1の下段の曲線は $(1 - \chi) I_a(k)$ を表わし、 $\chi = 0.9$ の場合である。

図2は(4)から求められた $I_c(k)$ 曲線であるが、 $\chi = 90\%$ のとき (200, 110) ピークのプロファイ

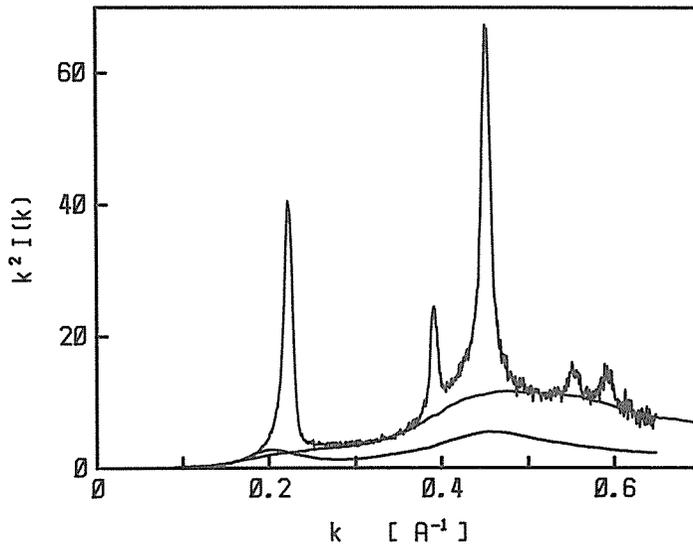


図1 P·VDF₇₂/TrFE₂₈X線回折強度の $k^2 I(k)$ 対 k 曲線。下段の曲線は非晶化(1000Mrad照射)試料の $I_a(k)$ に $1-\chi=0.1$ を乗じて求めた(本文(4)参照)。

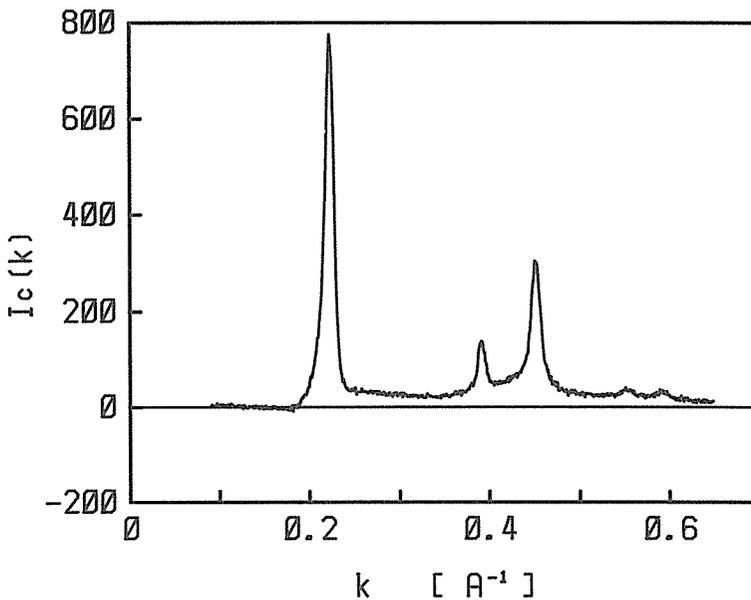


図2 P·VDF₇₂/TrFE₂₈の結晶域から散乱されるX線強度曲線

ルが、パラクリスタル結晶の回折線としてかなり合理的な形になった。しかし、図2に示されるように、プロファイルのすそが $k < 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ 以下で急に消失するのは合理的でない。この原因は、未照射試料が完全な無配向でなく、若干面配向していることによると考えられる。対称反射法による測定では、吸収・偏光因子補正後も、(200, 110)ピークならびにその内側のすその強度比が対称透過法の場合よりいくらか増加している。したがって、厳密には完全無配向試料による測定が望まれるが、(2)よりわかるように k の小さいところの強度は χ ならび B の決定には大きな影

響を及ぼさない。

本方法による $\chi=90\%$ は上述のように、大東の推定値¹⁷⁾ならびにNMRからの値¹⁸⁾と非常に良く一致した。これに対して、Ruland法を用いて、(2)の χ が $k_m=0.3, 0.6 (\text{\AA}^{-1})$ に対して等しくなるように求めると、 $\chi=74\%$ を得た。また、 $k_m=0.6 \text{\AA}^{-1}$ で $\chi=90\%$ の場合、 $k_m=0.3 \text{\AA}^{-1}$ における χ は80%で、10%小さい値になった。

前述の乱れ因子 B の値 9.5\AA^2 は、(3)によりX線構造解析から得られる B_l の値と比較される。P・VDF₅₂/TrFE₄₈では $B_l=10 \text{\AA}^2$ ²¹⁾、PVDF・I型では $B_l=5 \text{\AA}^2$ ²³⁾、となっている。ランダム共重合体の B_l が大きいのは、その不規則的構造に由来する結晶域内の第一種乱れによる。P・VDF₇₂/TrFE₂₈の B_l の値は上の両者の中間であろう。一方、第二種の乱れ B_{II} はパラクリスタル理論における格子乱れ g ($=\frac{\Delta d}{d}$) と

$$B_{II} = (2\pi g \bar{d})^2 = (2\pi \Delta d)^2 \quad (5)$$

の関係がある²⁴⁾。ここで \bar{d} は結晶面間隔の平均値、 Δd はその変動である。

PVDF—I型における g の値は、分子鎖に垂直方向で、3%程度²⁵⁾であるがP・VDF₇₂/TrFE₂₈では $g=5\%$ とすると、 $\bar{d}=4.5 \text{\AA}$ から(5)より $B_{II}=2.0 \text{\AA}^2$ が得られる。 $B_l=7.5 \text{\AA}^2$ と仮定すると、 $B=7.5+2=9 (\text{\AA}^2)$ となって上述の測定値とよい一致を示す。一方、Rulandの方法では、 $\chi=74\%$ に対して $B=6.5 \text{\AA}^2$ となり、 B の値は本方法のとそれ程異ならない結果になった。

4 ま と め

X線法による結晶化度(χ)ならびに乱れ因子(B)の新決定法を開発して、本法を強誘電性高分子P・VDF₇₂/TrFE₂₈の十分に熱処理されたフィルムに適用し、 $\chi=90\%$ 、 $B=9.5 \text{\AA}^2$ のいずれも大きい値を得た。このようにP・VDF/TrFEは結晶性が悪いにもかかわらず、その χ が線状PEのように大きな値になるのは奇妙にみえる。しかしこれは共重合体の分子鎖がフレキシブルなため、熱処理によって結晶域が大きく成長する。その結果、スメクテック液晶に近いルーズパッキングをとる結晶になることができると考える。このことが、強誘電的相転移を可能にする一因であろう。

最後に、X線散乱測定用に十分熱処理がほどこされたP・VDF₇₂/TrFE₂₈のフィルムを提供され、色々の新データを御教示いただいた東レ株式会社E研の大東弘二博士、ならびに本試料の γ 線大線量照射に御協力をいただいた原研・高崎研究所の依田修博士に厚く感謝いたします。また本研究の実験面は、NMR法による結晶化度の評価では当学科の石井文明助手、X線測定では当講座の石橋輝雄技官ならびに当講座出身で現在、旭化成技術研究所の荒井謙二氏らに負うところ多大であり、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys. 8, 975 (1969).
- 2) 小田島晟, 田代孝二 : 日本結晶学会誌 26, 103 (1984) .
- 3) T. Furukawa, M. Date and E. Fukada : J. Appl. Phys. 51, 1135 (1980).
- 4) Y. Takase and A. Odajima : Jpn. J. Appl. Phys. 21, L707 (1982).
- 5) N. Takahashi and A. Odajima : Ferroelectrics 32, 49 (1981).
- 6) T. Takahashi, M. Date and E. Fukada : Appl. Phys. Lett. 37, 791 (1980).
- 7) K. Tashiro, Y. Itoh, M. Kobayashi and H. Tadokoro : Polym. Prepr. 29, 2067 (1980).
- 8) D. C. Douglass, V. J. McBrierty and T. T. Wang : J. Chem. Phys. 77, 5826 (1982).
- 9) Y. Wada and R. Hayakawa : Ferroelectrics 32, 115 (1981).
- 10) M. G. Broadhurst, G. T. Davis, J. E. McKnney and R. E. Collins : J. Appl. Phys. 46, 4992 (1978).
- 11) T. Yagi and M. Teramoto : Polymer J. 11, 429 (1979).
- 12) H. Ohigashi and K. Koga : Jpn. J. Appl. Phys. 21, L455 (1982).
- 13) G. T. Davis : 私信.
- 14) 小田島晟, 吉田明章 : 応用物理 48, 249 (1979).
- 15) F. Ishii, T. Sawatari and A. Odajima : Jpn. J. Appl. Phys. 21, L251 (1982).
- 16) A. Odajima, N. Takahashi and H. Fujii : Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn. 23, 387 (1980).
- 17) 大東弘二 : 私信.
- 18) F. Ishii, A. Odajima and H. Ohigashi : Polymer J. 15, 875 (1983).
- 19) W. Ruland : Acta Cryst. 14, 1180 (1961).
- 20) N. Norman : Acta Cryst. 10, 370 (1957).
- 21) K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani and H. Tadokoro : Polymer 25, 195 (1984).
- 22) 小田島晟 : 日本結晶学会誌 22, 143 (1980).
- 23) R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani and H. Tadokoro : Polymer J. 3, 600 (1972).
- 24) W. Ruland : Polymer 5, 89 (1964).
- 25) N. Takahashi, T. Ishibashi and A. Odajima : Polym. Prepr. 27, 1788 (1978).