

P(VDF/TrFE)強誘電性高分子単結晶状膜の構造と熱伝導特性に及ぼす分極化の効果

大 東 弘 二

Effects of Poling Treatment on the Structure and Thermal Transport Properties of Ferroelectric Single Crystalline Films of P(VDF/TrFE)

Hiroji OHIGASHI

In previous work we found that the thermal conductivity ($K_{//}$) in single crystalline films (SCF) of copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene, P(VDF/TrFE) (75/25 molar ratio), in the directions parallel ($//$) to the chain axis is considerably smaller than the value reported for ultra-drawn polyethylene fibers, despite highly ordered structure, higher crystallinity of our P(VDF/TrFE) SCFs. The smaller $K_{//}$ was supposed to arise from conformational defects mainly composed of gauche-trans sequences in the molecular chains, which have been densely introduced during the crystallization process of SCFs. In the present work we have measured $K_{//}$ and K_{\perp} (for the direction perpendicular to the chain axis), heat capacity C , and thermal diffusivity ($D_{//}$ and D_{\perp}) at temperatures from 2 K and 350 K for poled and non-poled SCFs. Although DSC and X-ray diffraction studies indicate that the poling treatment eliminates most conformational defects from P(VDF/TrFE) SCFs, the poling treatment did not critically increase both of $K_{//}$ and K_{\perp} over a wide temperature range, which suggests that the conformational defects do not play an essential role to prevent the transport of phonons in P(VDF/TrFE) SCFs. We discuss the structural irregularity existing in the random copolymer chains, including head-to-head and tail-to-tail linkages, and twin structure of crystallites as most possible origins for scattering of phonons. Several interesting phenomena were found in temperature dependence of K and D at temperatures below 10K..

1. はじめに

フッ化ビニリデン (vinylidene fluoride, VDF) とトリフルオロエチレン (trifluoroethylene, TrFE) のランダム共重合体 P(VDF/TrFE)は高分子材料の中で最も強い圧電効果と焦電効果をもつ強誘電性高分子であり、すでにその圧電効果を利用して超音波診断や超音波探傷の超音波トランスジューサなどに利用されている。^{1,2)} さらに、他の高分子にはみられないいくつかの興味ある構造や性質を示す。

P(VDF/TrFE)は融点 T_m (約 150°C) 以下の温度 T_c に相転移点をもち、 T_c 以下では主鎖が全トランス鎖 (TT 鎖) のコンフォメーションをもつ斜方晶相で強誘電性を示し、 T_c から融点 T_m までは六方晶相で常誘電性である。六方晶相 (hex 相, 常誘電相) は主に TGTG' のコンフォメーションを基本とする分子鎖が鎖軸の廻りに回転しているので、この相は分子鎖が鎖軸方向に滑りやすい一種の液

晶相である。このため hex 晶相では分子鎖は分子鎖方向には拡散が容易であり、この相で熱処理すると厚いラメラ結晶が非配向体中で成長する。一方、溶液キャスト法や熔融急冷によって作成した結晶化度の低い非配向膜をまず一軸延伸し、ついで膜表面を自由にして (膜表面を他の材料で束縛しない)、hex 相で結晶化すると、膜全体が均一で透明な膜ができる。³⁾ この膜は (1) 結晶 c 軸 (分子鎖方向) が延伸方向に高度に配向しているばかりでなく、結晶の a, b 軸が膜法線に対してそれぞれ特定の方向に配向している。(2) 非晶部は存在しない (X線回折では検出できない)。(3) 膜全体に少なくとも光学顕微鏡で観察可能な結晶粒界面は存在しない (ラメラ結晶が存在しない)。(4) 延伸方向には高い縦波音速 (低温では 10km/s) と高い弾性率 (200GPa) をもつ。この膜を上で示した特徴から、われわれは「単結晶状膜」(Single Crystalline Film)とよんでいる。実際はこの結晶は延伸方向に長く伸びた双晶の配列体である。

本研究で取り上げたのは P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導性である。一般の結晶性高分子は通常、微細なラメ

ラ微結晶が混在し、原子配列が乱れた固体であるので、フォノンの自由行程長が短くなり、熱伝導率は常温で0.01-0.2W/mKの有用な断熱材料となっている。共有結合でつながった全トランス型の分子鎖が伸びきり鎖結晶を作って延伸方向に配向している場合には弾性率がきわめて大きく、延伸方向には高い熱伝導特性が期待される。実際、最近の研究では高分子量 $[(1-3) \times 10^6 \text{g/mol}]$ のポリエチレンを高倍率で延伸した、超延伸ポリエチレン(PE)と呼ばれる繊維は非常に高い熱伝導率(30-50 W/mK)を持つことが報告されている。^{4,7)} 超延伸PE繊維は繊維状結晶が延伸方向に配向しているが、5-10%の非結晶部が含まれており、これが熱伝導率を低下させている可能性がある。非晶部のないP(VDF/TrFE)単結晶状膜は超延伸ポリエチレンよりもより高い熱伝導率を示すのではないかと期待して熱伝導率の研究をはじめたのである。

前報⁸⁾で報告したように、これまでの測定でP(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導率は一般の高分子のそれよりは約1桁程度大きいこと、また、分子鎖に平行方向と垂直方向では前者が後者よりも1桁程度大きいという熱伝導率に大きい異方性があることを明らかにした。しかし、報告されている超延伸ポリエチレンの熱伝導性と比較するとずっと小さい。P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導率が顕著には大きくないのは前回の報告で用いた膜が未分極化膜であったことによると考えた。すなわち、単結晶状膜を得るのに延伸膜の結晶化を行う常誘電相(六方晶相)においては、時間平均として正確に六方晶の格子点上にあるフレキシブルな円筒中で主としてTGTG'のコンフォメーションをもつ分子鎖が激しく回転運動をするとともに、分子鎖のコンフォメーションの反転運動(flip-flop運動) $\cdots \text{TGTG}'\text{TGTG}' \cdots \leftrightarrow \cdots \text{TG}'\text{TGTG}'\text{TG} \cdots$ が起こっている。この反転部の境界では分子の乱れが大きくなる。このような運動によって分子鎖方向の滑り拡散が容易となり、分子鎖の配列が進む。しかし、常誘電相(六方晶相)から全トランス鎖 $\cdots \text{TTTT} \cdots$ からなる強誘電相(斜方晶相)に冷却すると常誘電相での分子配列が一部凍結され、結晶中にコンフォメーションの乱れによる欠陥が高い密度で残留すると考えられる。この欠陥は単結晶状膜を抗電場以上の電場で分極反転を繰り返す分極処理(ポーリング)によってある程度解消されることがこれまでの研究でわかっている。従って、分極したP(VDF/TrFE)単結晶状膜は未分極膜と比較して高い熱伝導率を持つことが期待される。

以上の背景のもとに、本研究ではポーリングした単結晶状膜の熱伝導率を分子鎖に平行方向と垂直方向について2-350Kの温度範囲で測定した。未分極の膜についても、測定条件を分極膜と同じにして再測定した。さらに、熱拡散率を求めるために単結晶状膜の比熱を2-300Kで測定した。分極化によって単結晶状膜の構造にどのような変化が生じるのかを主としてX線回折によって調べた。

これらの結果をこれまでに明らかにしてきたことを含めて報告する。

2. 実験方法

2.1. 分極膜の作成

本研究に用いたP(VDF/TrFE)はすべてダイキン工業(株)から提供された。熱伝導率など熱物性の測定に用いた試料はVDFとTrFEの比が75/25mol%のランダム共重合体で、重量平均分子 M_w はほぼ 4.5×10^4 、 $M_w/M_n = 2.5$ である(M_n : 数平均分子量)。DMFを溶媒とした溶液をガラス板上に展開し、溶媒を除去して得た膜を室温で一軸延伸し、139-142°Cで5-10時間熱処理して単結晶状膜を作成した。作製法の詳細は前報⁸⁾に示してある。この膜のCurie温度 T_c (強誘電相; 斜方晶) から常誘電相(六方晶)への転位温度は123-125°C、融点は150°C、また、常誘電相から強誘電相への相転移温度は78-80°Cである。

常誘電相で熱処理結晶化した単結晶状膜(厚さ50-75 μm)の両面に真空中でAl蒸着し薄膜電極を付着した。この電極を通して正負の高電圧(1 μm の厚さ当たり最大 $\pm 60\text{V}$)を室温で交互(0.02Hz)に印加して分極方向の反転を繰り返してポーリングを行った。分極反転の回数

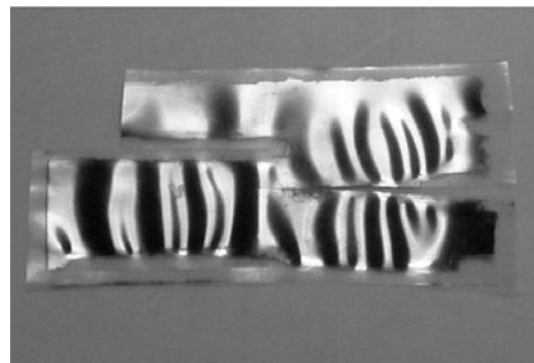


図1. 分極化したP(VDF/TrFE)膜
(長さ6cm, 厚さ65 μm)

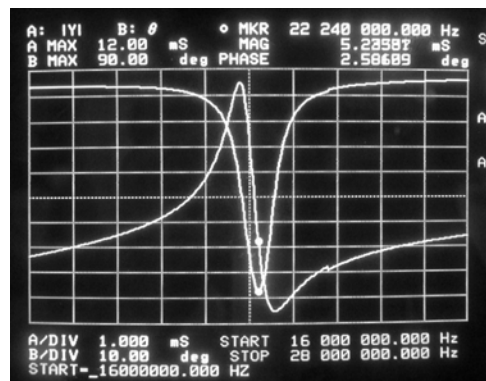


図2. 分極したP(VDF/TrFE)単結晶状膜の圧電共振曲線(Impedance Analyzeで観測)

はほぼ 20 サイクルである。この際、絶縁破壊を少なくするように、単結晶状膜を絶縁フッ素系液体（フロリナート（住友 3M 社製））に浸漬した。ポーリングした膜の形状を図 1 に示す。ポーリングされた部分（Al 電極蒸着部）は非分極部に比べて延伸方向に伸びて波状の褶曲ができています。また、分極部は膜が堅くなり、弾性率が上昇した。

図 2 は分極部分から切り出した膜小片をインピーダンスアナライザ（YHP4294A）で観測した複素インピーダンス $Y^* = Y \exp(i\theta)$ の周波数依存性を示す。22MHz 付近に膜の厚み圧振動に基づく強い共振がみられ、共振曲線からこの膜が結合係数 $k_t = 0.3$ の圧電性をもつことがわかる。このことから上のポーリング方法で十分な分極化が行われたことがわかる。

2.2 熱物性の測定

2.2.1 熱伝導測定用試料

ポーリングした膜を 15mm×10mm の大きさに切断した約 150 枚の膜を、NaOH 水溶液で Al 電極を除去した後、エポキシ接着剤とともに延伸方向と分極方向を揃えて積層し加圧接着した。エポキシ接着層の厚さは 1–2 μ m 程度で膜は均一に積層されている。積層膜ブロックから回転ダイヤモンドブレードで測定用試料を切り出した。図 3 は熱伝導率測定試料用の積層ブロックを示す。

2.2.2 熱伝導率と比熱の測定

熱伝導率の測定は豊田中央研究所に設置されている Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) の Thermal Transport Option (TTO) を利用し、2K–350K の温度範囲で行った。この装置では直方体試料の上端面に接着した高温側熱極板（ヒータにつながっている）から下端面に接着した低温側熱極板（熱シンクにつながっている）に向けて既知の熱流を流したとき、試料の中間の 2 点間の温度差 ΔT (4 端子法)、または、両端面間の温度差 ΔT (2 端子法) を測定し、試料

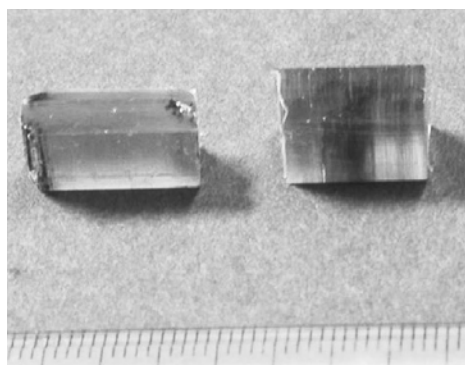


図 3. 単結晶状膜積層したブロック
(測定用試料はこれらから切りだす)

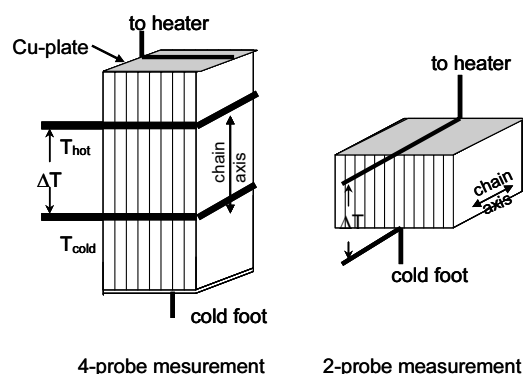


図 4. 熱伝導率測定用試料の形状.

(左) $k_{//}$ の測定用, (右) k_{\perp} 測定用

の形状、2 点間の距離、試料からの放射熱損失等を考慮に入れて試料の熱伝導率を求める。(実際にはヒータから矩形波の既知熱流を上端面の熱極板に与えた時の $\Delta T(t)$ の過渡応答特性から ΔT の定常値を推定する.)

図 4 は本実験に用いた試料の形と熱極板と熱導線の配置を示す。左側の試料は延伸方向（分子鎖に平行）の熱伝導率を 4 端子法で求めるのに用いたものである。前報⁸⁾での測定では柱状測定試料の中間にある 2 点の温度測定のための熱導線（銅線）は柱状試料の側面だけに接着していたが、試料断面の温度の分布に不均一が生じるおそれがあるので、今回の測定では熱導線を 4 側面にわたって鉢巻状に巻いた。熱導線と試料の接着には熱伝導の大きい銀粉末入りエポキシ接着剤 Epoxy Technology H20 を使用した。測定試料の大きさは長さ 7mm、断面 3mm×3mm であり、熱導線間距離は 3mm である。一方、分子鎖に垂直な方向の熱伝導率は分子鎖方向のそれよりも 1 桁程度小さいので、7mm 程度の長さの試料が必要な 4 端子法では測定に必要な熱流を与えることができなかった。そこで 2 端子法による測定を行った（図 4 右側）。低い熱伝導率をもつ試料では熱極板と試料間の熱抵抗は無視できるので、測定値は信頼できる。試料の大きさは長さ約 2mm、断面 4mm×4mm である。

P(VDF/TrFE)単結晶状膜の積層体の小片試料 (5mg) を Pt 製容器に入れた場合の熱容量と試料のない容器の熱容量の差から試料の熱容量を計測し、比熱を求めた。

3. 分極による膜構造の変化

未分極の P(VDF/TrFE)単結晶状膜ははじめに述べたように分子鎖中には常誘電相での TGTG' 型のコンフォメーションが欠陥として多く存在する。また、結晶の分極軸 (b 軸) は膜法線に対してほぼ $\pm 30^\circ$, $\pm 90^\circ$, $\pm 150^\circ$ の 6 方向に等確率で向いている。分極によってより高い秩序構造をとることが、これまでに、X 線回折、DSC などによって明らかになった。ここではその主な結果述べる。X 線回折の実験には Rigaku RU-3SH (山形大学), Rigaku

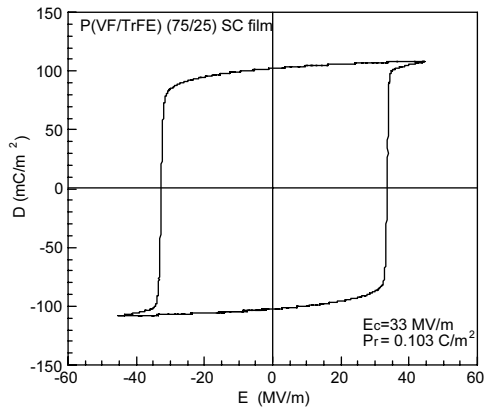


図 5. P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の分極 D -電場 E のヒステリシス曲線

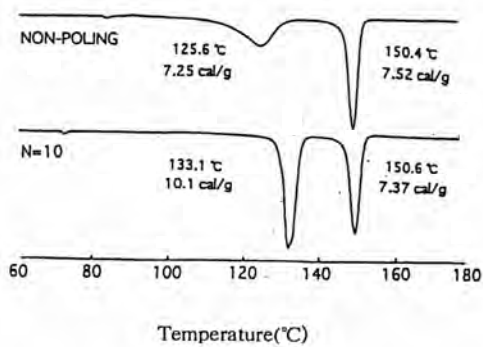


図 6. P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の分極化前(上)と後(下)の DSC 曲線。

RINT 1500V (豊田中研)の装置を使用した。

図 5 は P(VDF/TrFE) 単結晶状膜に垂直方向に三角波形の交番電場を加えたときの膜の分極量 D と電場 E の関係を示すヒステリシス曲線である。抗電場 $E_p = 33 \text{ kV/m}$ で分極反転が急峻に起こる。(分子鎖の 180° の捻れが隣接分子鎖と協同的に結晶中を伝搬する。)しかし、この急峻な分極反転は少なくとも数回の反転繰り返し後にみられるもので、はじめの数回サイクルでは E_p は大きく、分極の変化も緩やかな D - E 曲線を示す。

図 6 は未分極の単結晶状膜と 10 サイクルの分極反転を行ったポーリング膜の昇温時の DSC 曲線である。⁹⁾ 強誘電相から常誘電相への相転移に対応する吸熱は未分極膜では 125°C 付近の広い温度範囲で起こるが、分極膜では転移温度が高くなり、また温度範囲も狭くなる。このことは、強誘電相の結晶の自由エネルギーが低下し、かつ分布に広がりが少ないことを示している。反転分極を繰り返すと分子鎖のコンフォメーションの乱れが減少し分子鎖配列が規則的になることを示している。

図 7 は 3 つの特別な方向から X 線を入射して得られた回折スペクトルである。結晶が特定の方向を向いていな

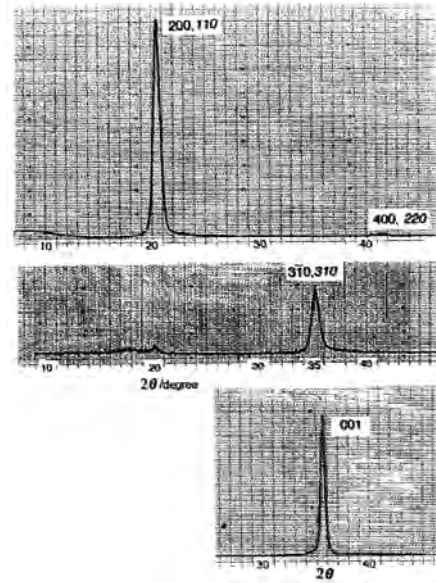


図 7. 3 つの異なる入射面でスキャンした分極化 P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の X 線回折スペクトル

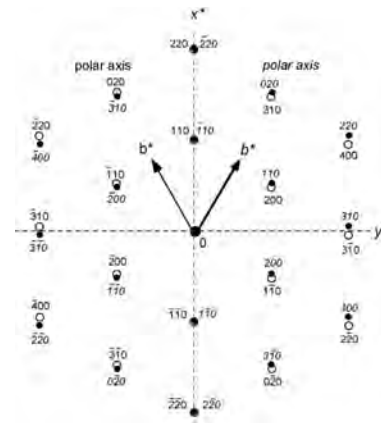


図 8. 分極化した P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の $h, k, 0$ 面上の逆格子点。*は膜面に垂直。

い膜ではいろいろな面からの回折が観測されるので、もっと複雑なスペクトルになる。ポーリングした膜を種々の方向から入射して得られたスペクトルから求めた斜方結晶の単位格子定数 a, b, c は $a = 8.989$, $b = 5.061$, $c = 2.542 \text{ \AA}$ であり、膜内で結晶の (h, k, l) 面の逆格子点は $l = 0$ の面上では図 8 のように配置していることがわかった。膜内には分極軸 (b 軸) が膜面法線から $+30^\circ$ と -30° 傾いた 2 種類の配向の結晶が等確率で存在する。この 2 種に対応する格子点を (○) と (●) で、また対応する指数を斜体数字と立体数字でそれぞれ示してある。(110) と (110) の結晶面は膜面と一致している。このような選択配向は分子鎖の 180° の回転

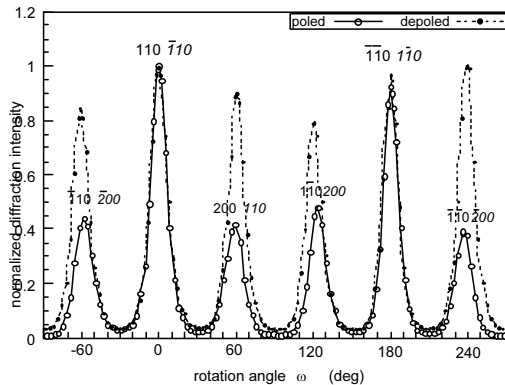


図 9. 分極化した P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の 110, 200 の回折角で観測したロッキング曲線。

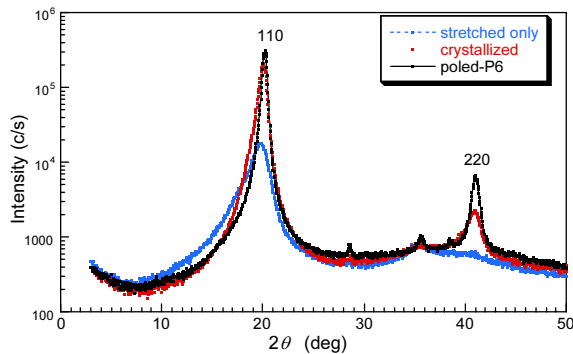


図 10. 延伸未結晶化膜, 熱処理結晶化(単結晶状膜), 分極化単結晶状膜のX線回折プロファイル. 散乱ベクトルを膜法線に沿ってスキャンしている。

ではなく、それぞれの分子鎖が軸廻りに 60° または 120° 回転することによって起こる。

分極による結晶面の配向変化を調べるために積層した分極膜積層体から切り出した細い棒を用いて、110, 200 の回折点 ($2\theta \sim 20^\circ$) を通る角度(一定角)で試料を回転しながらロッキング曲線を測定した結果を、分極膜と非分極膜(同じ試料を常誘電相で脱分極した)について図 9 に示す。X 散乱強度が 200 よりも 110 が強いことを考慮すると、ロッキング曲線のピーク位置と強度は図 8 の逆格子点の配置とよく一致している。

図 10 に延伸膜, 延伸結晶化膜, および分極化膜を膜法線方向の散乱ベクトルをもつ X 線回折を反射法で測定したスペクトルを示す(図 8 の x^* の線上をスキャン)。延伸結晶化膜を分極することによって回折線の先鋭化と強度の増大、回折角の高角側への少しのシフトが起こる。特に 220 反射の強度増大が大きい。これらのことはいずれも結晶内の分子鎖の配列がより規則的になり結晶格子の間隔の揺らぎが少なくなったことを示している。

4. 熱伝導率・比熱・熱拡散率の測定結果

4.1 熱伝導率

P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の分子鎖に平行方向の熱伝導率 ($K_{//}$) と垂直方向の熱伝導率 (K_{\perp}) を膜が未分極(nonpoled) の場合と分極した場合(poled) について 2K から 350K まで測定した $K_{//}$ と K_{\perp} の温度依存性を対数と線形の 2 種のグラフ上(図 11) に示してある。

図 11 から単結晶状膜の熱伝導率は分極化によって次のような影響を受けることがわかる。(1) 全温度範囲にわたって熱伝導率は大きくなる。その増大の程度は室温では $K_{//}$ では 30% であるが、低温部 (10K 以下) では温度低下とともに増大の程度(増大率)は大きくなり、50~70% 程度となる。 K_{\perp} も高温部では増大率は 15% 程度であるが、低温部では 50% 程度と大きくなる。(2) $K_{//}$ と K_{\perp} はいずれも低温部 (20K 以下) で温度 T の上昇とともに T^α に比例して大きくなる。 $K_{//}$ に対して非分極膜では指数 α は 1.6, 分極膜では 1.48 である。また、 K_{\perp} に対してはそれぞれ、0.87, 0.72 となる。すなわち、分極膜の熱伝導率は温度低下とともに非分極膜よりも緩やかに低下する。この傾向のために 3K 付近では $K_{//}$ と K_{\perp} の大きさがほぼ同じになることが注目される。

P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の熱伝導率は図 11 が示すように大きい異方性をもつ(室温では $K_{//}/K_{\perp} \approx 15$)。一般の高分子材料の熱伝導率は室温で 0.1~0.2 W/mK であるので、単結晶状膜は分子鎖に垂直方向には一般高分子とほぼ同等の、平行方向にはほぼ 10 倍の熱伝導率をもつ異方性の大きい、良熱伝導体といえる。しかし、P(VDF/TrFE) 単結晶状膜が結晶性や配向性が超延伸ポリエチレンよりも高いにもかかわらず、熱伝導率が超延伸ポリエチレンより

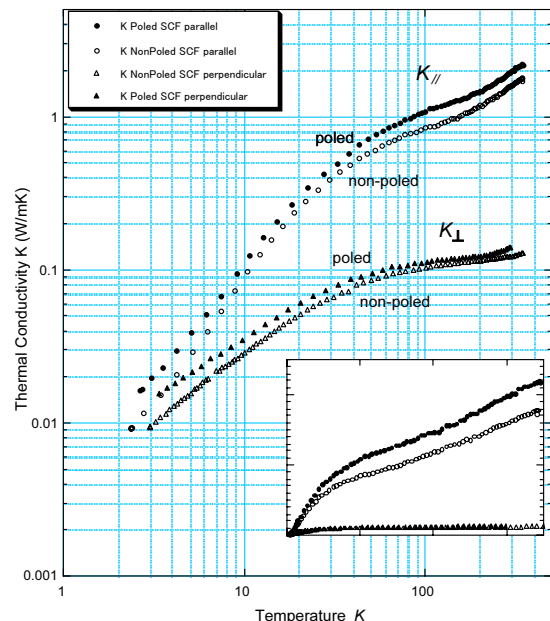


図 11. 分極および非分極 P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の延伸方向と垂直方向の熱伝導率の温度依存性

ずっと低いことは分子構造と結晶構造の違いによるものと考えられる。この点に関しては後でふれる。

4.2 比熱

絶縁体物質の熱伝導はフォノンの拡散によって起こるので、熱伝導を物質の構造と関連づけて議論するには、熱伝導率 K をフォノンの振舞いと結びつけて考える必要がある。

熱拡散係数 D は単位体積あたりの比熱 C と $K=D \times C$ で関係づけられる係数で、音速を v 、フォノンの平均自由行程を l とすると

$$D = (1/3)vl \quad (1)$$

であらわされる。 v はすでに分かっているので、¹⁰⁾ 比熱が分かると、 l についての情報が得られる。我々はすでに分極した P(VDF/TrFE) 薄膜 (多結晶膜) の焦電効果を利用してその比熱を室温から 15K まで求めた。¹¹⁾ しかしより低温でのデータがない。

そこで本研究では P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の比熱を 2 K から室温までの温度範囲で求めた。

図 12 に本研究で得られた単位体積あたりの比熱の温度依存性を両対数グラフ上に示す。線形表示で表したグラフも内挿図に示してある。比熱は 10K 以下の低温部では温度 T の 3 乗に比例している。また、高温部では T の 1 乗に比例している。この現象は高分子のような強い異方性のある結晶にみられるもので、低温では分子鎖方向とともに隣接分子間にも強い力が働くので、3次元の音響振動モードが励起されるが、温度が高くなる隣接鎖間

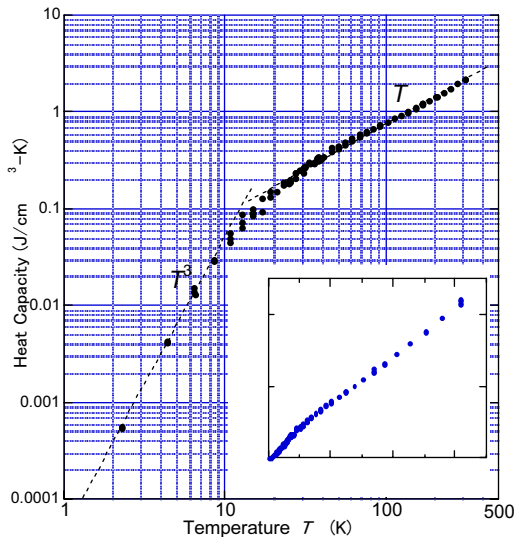


図 12. P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の比熱の温度依存性
内挿図は $C-T$ の線形グラフ表示。

の力が弱くなり分子鎖方向の 1 次元振動モード比熱に寄与するようになる。

このような挙動を示す高分子の比熱の解析には 3 次元と 1 次元の Debye 関数を組み合わせた Tarasov モデル^{12,13)} が使われている。このモデルによれば比熱 C は

$$C = N_D k \left[D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right] + N_E \sum_i E \left(\frac{\theta_{Ei}}{T} \right) \quad (2)$$

と表される。ここで θ_1 、 θ_3 は 1 次元格子と 3 次元格子の Debye 温度であり、 N_D は単位体積中の振動モードを構成する繰り返し単位の数、 k は Boltzmann 定数である。 D_1 と D_3 はそれぞれ次のように定義される 1 次元と 3 次元の Debye 関数である。

$$D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) = 3.0 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) \int_0^{\theta_1/T} \left(\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right) dx \quad (3)$$

$$D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) = 9.0 \left(\frac{\theta_3}{T} \right)^3 \int_0^{\theta_3/T} \left(\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \right) dx \quad (4)$$

(2) 式の最後の項は分子鎖内で独立に振動すると見なせる高い周波数の分子振動、例えば CF_2 の変角振動などの振動子の寄与を表す。 E は比熱に関する Einstein 関数である。このモデルを用いて図 12 の比熱の温度依存性に式 (2) とよく一致するように N_D 、 θ_3 、 θ_1 を fitting パラメータとして求めた。これらのパラメータは、 $N_D k = 0.45 \text{ J/cm}^3 \text{K}$ 、 $\theta_3 = 47 \text{ K}$ 、 $\theta_1 = 510 \text{ K}$ であった。これらは焦電特性から求めた値¹¹⁾ とほぼ一致する。ここで求められた $N_D k$ の値は繰り返しの原子集団単位は単位格子当たり 3.5 個となり、 CF_2 、 CHF 、 CH_2 のそれぞれが繰り返しの単位として連なった振動系を作っていることになる。

最近、P(VDF/TrFE) (80/20mol%) の低温比熱が報告されている。¹⁴⁾ われわれの測定値よりも C が大きい値になっている。そのために、 θ_3 も低温度に評価される

4.3 熱拡散係数

熱伝導率 K と比熱 C が実測できたので、熱拡散係数 D ($=K/C$) を分子鎖に平行方向と垂直方向の拡散係数 $D_{||}$ と D_{\perp} を非分極化膜と分極化膜についてそれぞれ求めた。図 13 に結果を示す。 $D_{||}$ と D_{\perp} は K の分極による変化をそのまま反映して 20-70% の増加がみられる。 $(D$ の計算に用いた比熱は未分極の膜で測定した値を共通して用いた。) 3K での $D_{||}$ と D_{\perp} の値はともに $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ を単位として 10 の程度であるが、温度の上昇とともに低下し、室温では $D_{||}$ は 1、 D_{\perp} は 0.05 の程度となる。とくに K_{\perp} は 2-10K の温度範囲で急激に低下する。

熱拡散係数と音速がわかると、フォノンの平均自由行程 l を式 (1) から概算することができる。P(VDF/TrFE)

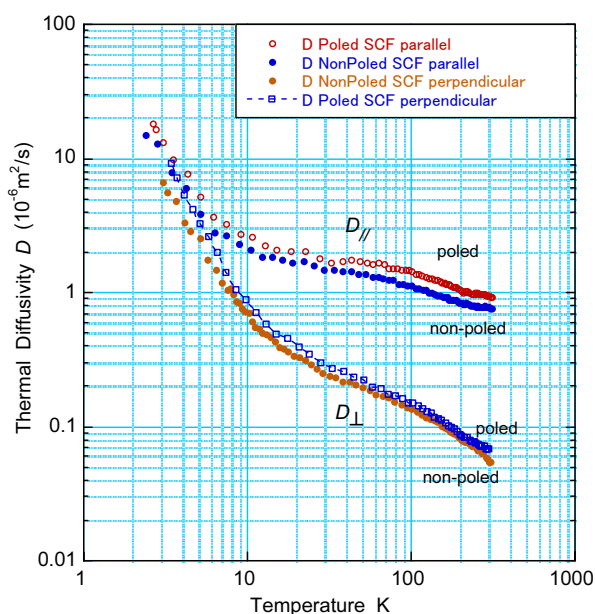


図 13. 分極、非分極単結晶状膜の分子鎖方向と垂直方向の熱拡散係数

単結晶状膜の縦波、横波音速は圧電共振法により 10K 以上の温度でわかっている。¹⁰⁾ (より低温での音速は外挿値を使う。また、音速は進行方向に対する縦波と 2 種の横波の平均値で近似する。) フォノンの分子鎖に平行方向と垂直方向の平均自由行程長 (l_{\parallel} , l_{\perp}) として次の値が得られた。[nm 単位, 分極膜: (p), 非分極膜: (np)]

3K:	l_{\parallel} = 8.3 (np), 13 (p),	l_{\perp} = 11(np), 19 (p)
10K:	l_{\parallel} = 1.8 (np), 2.3 (p),	l_{\perp} = 1.2 (np), 1.5 (p)
100K:	l_{\parallel} = 1.2 (np), 1.3 (p),	l_{\perp} = 0.21(np), 0.25(p)
300K:	l_{\parallel} = 1.2 (np), 1.4 (p),	l_{\perp} = 0.12(np), 0.14 (p)

3K では l_{\perp} が l_{\parallel} よりも大きくなる。また、100 K 以上では l の大きさはほぼ一定となり、 l_{\parallel} は 10 個の炭素原子の連結の長さ程度、 l_{\perp} は隣接する分子鎖間距離程度となる。また、100 K 以上では l の大きさはほぼ一定となり、 l_{\parallel} は 10 個の炭素原子の連結の長さ程度、 l_{\perp} は隣接する分子鎖間距離程度となる。

熱拡散係数の温度依存性は興味ある傾向を示す。図 13 からわかるように、10K 前後で高温側と低温側でいずれも T の β 乗 (T^{β}) でほぼ表される温度依存性を示すが、その指数 β は温度領域と熱伝導の方向によって異なる。低温側では分子鎖方向では $\beta = -1.7$ (np), -1.8 (p), 分子鎖に垂直方向では $\beta = -2.0$ (np), -2.3 (p) である。分極化処理によって温度変化の勾配が高くなる。一方、高温側の指数は分極化の有無によらず、分子鎖方向でほぼ $\beta = -1/4$, 垂直方向でほぼ $\beta = -2/3$ である。

5. 考察

低温での熱伝導率は、フォノンの散乱が少ない純度の高い結晶中では、比熱に比例して増大する。しかし P(VDF/TrFE)単結晶状膜の場合、比熱は T^3 増大するが、 K_{\parallel} は $T^{1.5}$ 程度でしか増大していない。これは $T^{-1.5}$ に比例してフォノンの伝搬を阻止する散乱要因があるからである。実際、熱拡散係数はほぼ $T^{-1.5}$ 程度で減少している。(音速には温度依存性が少ない。延伸方向に垂直な方向の K は T^1 で増加し、 D は T^{-2} 減少する。)

P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導を制限する要因がこの膜の作成時に必然的に結晶中に残り残された分子鎖のコンフォメーションの乱れが数密度の高い結晶欠陥を作るのではないかと考えて、分極化処理を行った膜について熱伝導率を測定した。その結果、確かに K_{\parallel} と K_{\perp} は向上するが、その程度は本質的に熱伝導の制限を除くものではない。従って、熱伝導を制限しているものが他にあることになる。ここではそれがこの共重合体の分子構造に基づいている結晶の乱れである可能性と、結晶構造に基づくドメイン構造による可能性とを提案する。

P(VDF/TrFE)はモノマー単位がその組成比の割合で $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ と $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ がランダムに鎖状につながった共重合体である。 CH_2 側を head としたとき、結合しやすい head-to-tail の結合の他に head-to-head(HH) と tail-to-tail(TT) の異種結合が鎖中にはいる(ここでは HH, TT を異種結合と呼ぶ)。 CH_2-CF_2 単独のモノマー重合体(ポリフッ化ビニリデン PVDF の場合にも異種結合が 5-7% 含まれることが NMR の解析などによってわかっている。¹⁵⁾ P(VDF/TrFE)の場合の異種結合の割合は知られていない。 P(VDF/TrFE)に異種結合がはいった場合には全トランス鎖の双極子(鎖に垂直な CF_2 , CHF) 向きに 180° の反転が起こる。結晶に組み込まれた場合には面欠陥や線欠陥をもつ結晶となる。このような欠陥は結晶中の至るところで存在している可能性がある。さらに head-to-tail のみの鎖からなる場合でも、2 種のモノマーの結合順序はランダムであるので、原子半径の大きさの差から結晶格子の大きさに揺らぎがでてくる。鎖のすべてが CH_2 で構成されるポリエチレンでは上に述べた欠陥をもたないので、結晶は内部の構造には欠陥やゆらぎが少ないといえる。

P(VDF/TrFE)単結晶状膜に分子鎖の構造に基づく欠陥が多いことはこれまでに観測されていた。³⁾ 図 14 は単結晶状膜の延伸方向に沿って X 線を入射した場合 (a) と膜に垂直に入射した場合 (b) の回折写真である。(a) には図 8 の逆格子点 110, 200 に対応する 6 点の回折点に加えて、「レモンの輪切り」状の広い散乱が中心から 6 点に向かってほぼ $1/2$ の距離まで伸びている。図 7 の 110, 220 Bragg 回折スペクトル(最上段の曲線)にも $2\theta \sim 10^\circ$ 以下に広くて弱い散乱がみられる。この散漫な散乱は (110), (200) の面間隔の 2 倍以上でのいろいろな周期をもつ不規則面、あるいは (110) 面に平行で厚さが薄く、

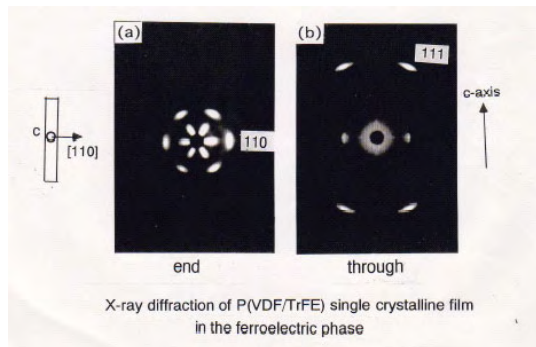


図 14. 分子鎖方向(c軸)に平行(a)と垂直(b)にX線を入射したときの単結晶状膜の回折写真

それに直交する方向には幅広い散乱体の存在によって考えられ、このような面の存在はフォノンの伝搬にとって不利に働くであろう。

分極化した単結晶状膜では図8に示すように(110)面からだけのX線回折を観測できるので、この面の面間距離の平均揺らぎ $\Delta d/d$ と[110]方向の結晶の大きさが高次までのX線反射の強度と幅を解析すると(Hosemann Plot)求められる。古賀ら¹⁶⁾、小野寺⁹⁾の独立な結果によると、 $\Delta d/d$ は3%、結晶の大きさは20nm程度であった。(001)面についてはそれぞれ1.4%と300Åであるで、分子鎖間の距離ゆらぎは延伸方向の結晶面間距離のゆらぎにくらべて、かなり大きい。これもランダム共重合体に起こる必然的なゆらぎであると考えられる。低温での熱拡散定数は15-20nmであった。これはX線で求めた(110)面に垂直方向の結晶の大きさとはほぼ一致している。低温でのフォノンの散乱の一つの原因になっている可能性がある。

分極反転を繰り返すと強誘電相から常誘電相への相転移が鋭くなることを図5のDSC曲線で示したが、分極反転を 10^4 回以上繰り返すと、逆に転移の吸熱線が崩れ、低温側へシフトする⁹⁾。これは、異種結合で双極子の向きが互いに反対方向に向いたセグメントをもつ分子鎖を分極反転すると、鎖がねじれることになるので、反転を繰り返すと分子鎖のねじれが局所に集中し、結晶に歪みを加えることによるものと考えられる。

以上に述べたような共重合体の分子鎖内の原子配列のランダムさに加えて、結晶構造に基づく結晶配列の問題がある。図8で示したような分極方向に向きの異なる結晶を膜内に納めるには図15のようなドメインをもつ結晶を配置するのが合理的であろう。しかし、この場合(110)と(200)面とは方位が一致せず、結晶面を完全に重ね合わせるができない。従ってここに示したドメインは粒界を作っている可能性もある。この粒界もフォノンの散乱の原因になる。

以上のようにP(VDF/TrFE)共重合体が熱伝導を制限する要因をいくつか示した、P(VDF/TrFE)に比較すると、超延伸PEは非晶部を含むにもかかわらず、結晶中に欠

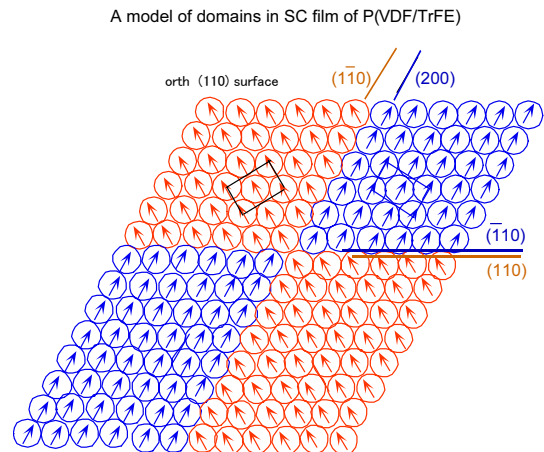


図 15. 分極化したP(VDF/TrFE)単結晶のドメイン構造のモデル

陥が少ないことが D が大きく、 l が室温近くまでほぼ一定であることから推定できる。⁵⁾しかし、同じPEでも材料や延伸加工の程度によって D の大きさは大きく変化し、かつ $1/T$ に比例する温度依存性を示すことが報告されている。¹⁷⁾

熱伝導度や熱拡散係数はきわめて構造に敏感な物性である。P(VDF/TrFE)のこれらの性質はきわめて興味ある温度依存性を示しているので、今後P(VDF/TrFE)単結晶状膜中に含まれる欠陥構造やドメイン構造を明らかにしながら、熱伝導度や熱拡散係数の温度依存性の挙動を理解するようにつとめたい。

6. 結論

P(VDF/TrFE)の単結晶状膜の熱伝導率は膜自体の配向性、結晶性が高分子材料としては特異に高度であるにもかかわらず、期待した程度には高い熱伝導性を示さない。この原因を知るためにP(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導率 $D_{//}$ と D_{\perp} の大きさやその温度依存性に与える膜の分極化の影響を調べた。分極化は熱伝導に大きくは影響を与えないことがわかった。膜の結晶化時に導入される分子鎖のコンフォメーションの乱れによる結晶欠陥は熱伝導を阻害している主要な要因ではないといえる。P(VDF/TrFE)分子鎖に必然的に存在する2種のモノマーの配列のランダムさに加えてHH結合、TT結合の存在のためにいろいろな欠陥構造が結晶中に様々な結晶欠陥が存在する。また単結晶膜には強誘電性のドメインが存在する。これらの不完全構造がフォノンの主要な散乱体になっていると考えられる。単結晶状膜の微細構造と熱伝導の関係を明らかにすることが重要である。

謝辞 熱伝導率の測定にあたっては豊田中央研究所の杉山純博士、旭良司博士、板原浩博士に多大のご協力、ご援助を頂いた。また、試料の分極化処理、誘電率測定には同所齋藤康善博士、X線回折には山口聡氏、製膜延伸処理には片桐好秀氏の助力を頂いた。豊田理研の技術スタッフのみなさまから多くのご援助を頂いた。また、愛知淑徳大学 石橋善弘教授から強誘電性高分子結晶のドメイン構造について貴重なご意見を頂いたことに感謝します。

参考文献

- 1) T.T.Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass (eds), "Applications of Ferroelectric Polymers" (Blackie, Glasgow, 1988).
- 2) H.S.Nalwa (ed.), "Ferroelectric Polymers"(Marcel Dekker, NewYork, 1995) (New York, 1995)
- 3) H. Ohigashi, K. Omote, and T.Gomyo: Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 3261.
- 4) H. Fujishiro, M. Ikebe, T. Kashima, and A. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 5633.
- 5) H. Fujishiro, M. Ikebe, T. Kashima, and A. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 1994.
- 6) A. Yamanaka, H. Fujishiro, T. Kashima, T. Kitagawa, K. Ema, Y. Izumi, M. Ikebe, and S. Nishijima: J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., **43** (1999) 3359.
- 7) C. L. Choy, Y. Wang, G. Yang, T. Kanamoto: J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., **37** (1999) 3359.
- 8) 大東弘二, 豊田研究報告; No.59(2006) 1
- 9) 小野寺晃: 山形大学工学研究科修士論文 (1997)
- 10) K. Omote, H. Ohigashi and K. Koga: J. Appl. Phys. **81** (1997) 2760.
- 11) G.R. Li and H. Ohigashi : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 2497.
- 12) V. V. Tarasov: Zh. Fiz. Khim. **24** (1959) 111.
- 13) B. Wunderlich, J. Chem. Phys. **37** (1962) 1203.
- 14) R.W. Newsome, Jr. and E. Y. Andrei: Phys.Rev. **B69** (2004) 064105.
- 15) R.E. Cias and J.M. Kometani: Macromol. **18** (1985) 1354.
- 16) 古賀啓子, 大東弘二, 九州産業大学工学部研究報告 No35(1998) 137.
- 17) T.Mugishima, Y. Kogure, Y. Hiki, K. Kawasaki, H. Nakamura, J. Phys. Soc.J pn,**57**(1988) 2064.