

フッ素系強誘電性コポリマーの交流熱容量測定

VDF-TrFE (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) コポリマーは、強誘電性コポリマーとしてよく知られています。このコポリマーは、イオン結晶性の強誘電体と違って、転移の際、ゴーシュ・トランス間での大きなコンフォーメーション変化を伴います。今回熱容量測定を行った試料は、VDF のモル分率が52%と65%のものです。これらのコポリマーには、次の三つの相があります。オール・トランスでジグザグ型のⅢ相、その一部がねじれて乱れているⅡ相、間にゴーシュが入ってコイル状になったⅠ相です。VDF 52%については、Ⅱ、Ⅰ相間で転移し、VDF 65%は、三つの相の間で転移することが、X線回析の実験結果からわかっています。このコポリマーに対して、AC法による熱容量測定を行うことにより、何がわかるのかということについて述べたいと思います。AC法では、測定周波数を適切に選ぶことにより、一次相転移に伴う潜熱の寄与を除いた熱容量を測定することができます。これにより、高分子のように幅の広い熱異常をもつ試料に対して、転移点近傍の格子熱容量を見積もることができます。また、測定周波数を変化させることができるので、測定周波数領域での、転移に関する速度論的な知見を得ることもできます。

次に実験について述べたいと思います。本レポートの新しい熱量計の開発のところで述べたACカロリメータを用いました。試料は、薄い銅板にはさみヒーターで加熱し融解成形しました。試料の大きさは、約2mm×2mm、厚さ50μm、質量0.4mgです。AC法で熱容量を測定する場合、測定周波数が測定条件を満たしていなければなりません。この条件は実験で簡単に見積もることができます。測定条件を満たしていれば、試料の温度振幅は測定周波数に逆比例するので、両者を対数でプロットすると、傾き-1の直線になります。測定は、この周波数領域で行ないました。

図1は、VDF52%についての結果です。DSCによる測定結果も合わせて示してあります。なお、AC法については、測定周波数3.6Hz、昇温速度0.3°C/minです。DSCについては昇温速度5°C/minです。図からわかるように、65°C付近に相転移に伴う熱異常がみられます。AC法で測定されている熱異常は、次の二つの寄与によるものと考えられます。一つは、一次相転移に伴う潜熱のうち測定周波数以上の周波数でも応答するものです。もう一つは、二次以上の高次転移によるものです。図2は、VDF 65%についての測定結果です。測定条件はVDF

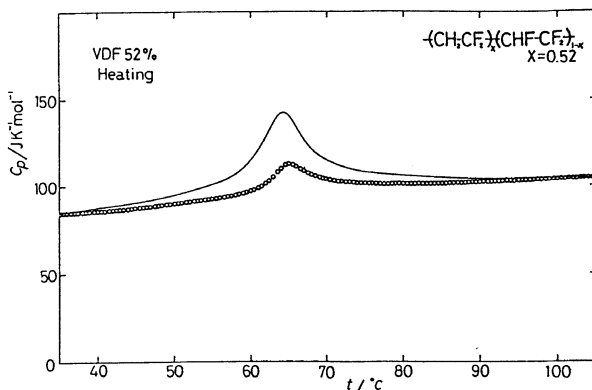


Fig. 1 Heat capacity of VDF52% copolymer.
Solid line : DSC. Open circles : AC at 3.6Hz.

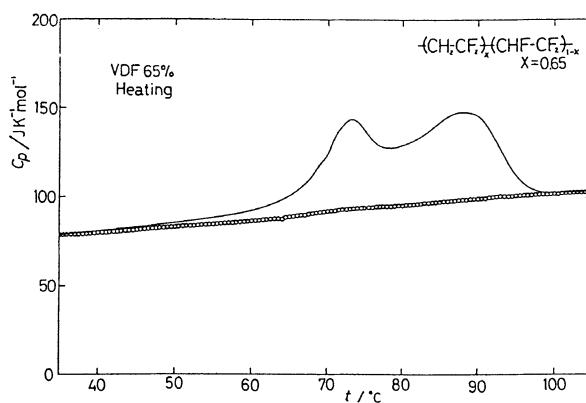


Fig. 2 Heat capacity of VDF65% copolymer.
Solid line : DSC. Open circles : AC at 3.6Hz.

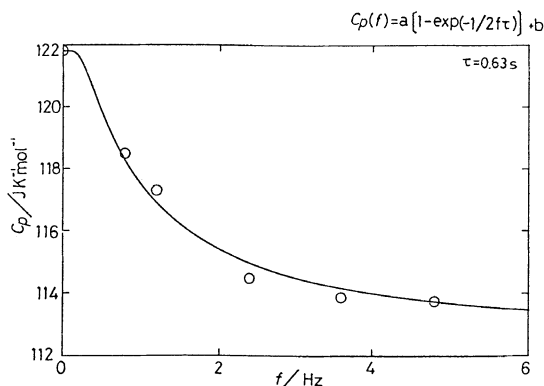


Fig. 3 Frequency dependence of C_p of VDF52% copolymer at 65°C.

52%と同じです。このように VDF 65%では、一次相転移に伴う潜熱の寄与がほぼ完全に取り除かれていることがわかります。これにより転移点近傍の格子熱容量を見積ることができます。図3はVDF 52%について、転移ピークにおける熱容量と測定周波数の関係を示したものです。○印が測定点です。測定周波数を低くするとピークが高くなることがわかります。なお、 $f=0$ の点はDSC測定による値を用いました。ここで、これらの点を緩和時間 τ を持つ緩和過程の式でフィットしてみました。その曲線が実線で示してあります。この曲線から $f \rightarrow \infty$ としても、転移ピークがある有限の値を持つことが判ります。このことから、VDF 52%についての熱異

常は、この緩和時間($\tau=0.63$ s)をもつ転移機構と、それよりもずっと短い緩和時間を持った転移機構が存在することがわかります。DSCで測定した転移エンタルピーは、 0.55 ± 0.05 kJ/mol、 $f \rightarrow \infty$ への外挿から短い緩和時間を持つ転移機構による転移エンタルピーは、 0.20 ± 0.05 kJ/molとなりました。この二つの値から、緩和時間0.63 sを持つ転移機構が寄与する転移エンタルピーは、0.35 kJ/molと見積ることができました。

参考文献

水野秀樹, 長野八久, 田代孝二, 小林雅通, 日本化学会第60秋季年会(広島), 4 G211 (1990).