

# 高分子の階層構造に及ぼす高電場印加効果

## —放射光広角小角 X 線散乱および透過赤外スペクトルの同時測定に基づく検討—

豊田工業大学極限材料専攻<sup>1)</sup>

(公財) 科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター<sup>2)</sup>

(公財) 高輝度光科学研究センター<sup>3)</sup>

田代孝二<sup>1)</sup>、山元博子<sup>2)</sup>、青山光輝<sup>3)</sup>、岩本裕之<sup>3)</sup>、関口博史<sup>3)</sup>

### 1. はじめに

高分子は主に構造材料として、つまり高分子の力学物性をうまく利用した材料として広く使用されている。しかしながら、もう一つの重要な用法として、電気物性利用が挙げられる。数多くの高分子は絶縁材料であり、高電圧ケーブルなどに利用される。誘電体としての存在も重要である。当然のこと、電場の印加が使用に際しては直接関わってくるが、果たして、外部からの電場は高分子材料の内部構造にどのような影響を与えるのか？絶縁材料として実施に利用する際には、高電圧印加による絶縁破壊が起こることもある。絶縁破壊を引き起こしやすい構造とは？このように高分子物質を電気材料として扱う場合、電場下での構造変化を解明することが重要となる。それが結果的には、高い抗絶縁破壊材料の開発にもつながる。

ところが、電場印加下での構造変化の追跡となると、研究手法の選択が厄介である。低分子液晶などは数ボルトから数十ボルトの電圧印加で分子反転などが起こるので、種々の測定が比較的容易にできる（であろう）。高分子材料でも誘電分散測定には数十ボルト程度の電圧でよい。しかし、例えば固体中での電気双極子反転を引き起こさせるための電界強度は数百 MV/m、つまり 10 μm 厚の高分子フィルムに数千 V の電圧を印加せねばならない。このように高い電圧では常に絶縁破壊を意識した実験が必要となる。

高分子材料で考慮せねばならないもう一つの重要なポイントは、その構造の複雑さにある。小さなモノマー単位が共有結合でつながって出来る高分子鎖は一般にフレキシブルで、様々の形態をとり得る。この特徴が複雑な分子鎖凝集構造を生み出し、規則的な結晶領域と乱れた非晶領域が複雑に入り組んだ状況を与える。結晶領域は新聞紙のようにうすっぺらで幅広いイメージのラメラ（幅数ミクロン、厚さ数十ナノメートル）を形成する。分子鎖はラメラ面にほぼ垂直に立ち、表と裏の面で折れたたまれは何度も往き来する。これらのラメラは非晶相を間に挟み数百 Å 周期で積み重なっている。積層したラメラはさらに大きな集合体としての球晶を形成し、光学顕微鏡で観察される。高分子は、このように極めて複雑な「階層構造」を呈しており、異なるディメンションの各階層の構造を一つ一つ見極めるためには、種々の異なる手法を組み合わせねばならない。例えば、分子鎖形態や結晶格子中での分子鎖集合構造を知るには広角 X 線回折(WAXD)測定が強力である。ラメラレベルとなると散乱角が 1 度以下の小角 X 線散乱(SAXS)測定が必要となる。さらに、分子鎖の局所的構造変化や分子間相互作用の詳細を知ろうとすると振動分光法、すなわちラマン散乱法や赤外分光法が適している。上述のように、高分子はフレキシブルなひも状分子であり、その形態や集合状態は周りの環境のわずかな変化によって微妙に変わってくる。そ

の点で高分子はソフトマテリアルの代表とみなされる。従って、様々の測定手法を用いて階層構造の微妙な変化を追跡しようとする場合、一つの試料の周りに様々の装置をセットし、すべての測定を同時平行に行うことが理想的である。ここに、種々の測定装置の「同時測定系構築」のアイデアが生じる。長年にわたり、我々は同時高速時間分解測定システム開発に携わってきた [1, 2]。

実験においては、電極の存在が色々の制約を与える。例えば、電極の種類によっては赤外線が通過できないこともあり（この方が多い）、赤外透過スペクトル測定を困難にせしめる。

本研究では、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を研究対象として選び、高電場印加下での階層構造変化を广角 X 線回折(WAXD)、小角 X 線散乱(SAXS)、透過型赤外分光法 (FTIR) の 3 装置同時時間分解測定に基づいて追跡した。X 線散乱信号の S/N 比を引き上げるためには、ある程度の厚さのフィルムが必要となる。しかし高電場 (=電圧/試料厚) を印加させるには、フィルム厚を薄くし、加える電圧を出来る限り低くすることが実験の容易さ (絶縁破壊防止) と安全の面からは望ましい。この相反する事情を満たす技法として、ここでは、放射光の強力 X 線マイクロビーム(サイズ約 5 μm)を用い、かつ高感度光子計数装置を 2 次元 X 線検出器として利用した。しかしフィルムの厚さが十ミクロン程度になると放射光といえども散乱信号の S/N 比は決して高くはなく、アンジュレータからの X 線源を利用することが望まれる。ところが、強力な X 線による試料ダメージが深刻となってくる。このように様々のジレンマを抱えつつの実験をせざるを得なかった。数千ボルトもかけるとフィルムは極めて絶縁破壊しやすすいことも実験成功の打率を引き下げた。我々が行った (行おうとした) 測定は、非常に神経を使う、極めて難しい実験であったこと、しかし、それに初めて挑戦したことを (言い訳がましく) 強調しておきたい。

## 2. PVDF の特徴 [3]

ポリフッ化ビニリデン[PVDF,  $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$ ]は様々の結晶変態を有するが、それらの結晶領域における  $\text{CF}_2$  電気双極子の集合様式の違いが、夫々に特徴的な電気物性を賦与する。図 1 に示すように、II 型結晶は TGT-G 型コンフォーメーションの分子鎖が対称心で結ばれた非極性構造をとる。それに高電場を印加することで分子鎖が  $c$  軸周りの協同的回転を行い極性結晶構造 (極性 II 型、IIp) に変わる。I 型は、ほぼ伸び切ったジグザグ型分子鎖が  $\text{CF}_2$  双極子を  $b$  軸方向に向けた極性強誘電結晶であり、圧電材料、焦電材料などセンサーとして工業的に利用されている。I 型においては、高電場印加による分子鎖軸周りの  $\text{CF}_2$  基の反転が起こり、かつ反転前後で結晶構造を変えない (強誘電性)。IIp 型を高電場にもたらしことでも I 型は得られる。電場印加に伴う結晶反転や結晶転移に関する殆どの研究が高電場処理前後の構造変化を調べているが、電場印加に際して各階層構造レベルの変化が如何なる形で起こるのか? これまでのところ、印加電圧を変化させ「その場」で PVDF の「階層構造」変化を調べた研究は皆無である。

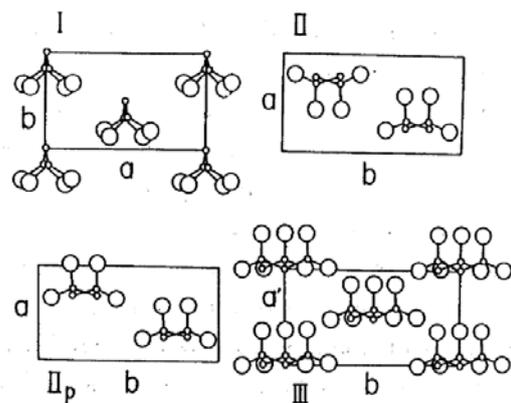


図 1. PVDF の種々の結晶構造。

### 3. 実験

測定は SPring-8 ビームライン 40XU で行った。試料は呉羽化学提供の厚さ  $10\ \mu\text{m}$  (二軸延伸) および  $30\ \mu\text{m}$  (KF30、メルト押し出し) フィルムである。フィルム両面にアルミニウム電極を真空蒸着し、電気絶縁用アクリル樹脂フレームに取り付けてゴニオメータヘッド上にマウントした。0 ~ ±10 kV の範囲の直流電圧をステップ状に加え、その間に WAXD および SAXS データを 2 ~ 4 秒間露光、5 秒休止の繰返しによって測定した。X 線検出器としては広角散乱に Pilatus 100K を、小角散乱に Pilatus 300K を用いた。電圧印加、X 線測定タイミングは電気パルスを用いてトリガーとし

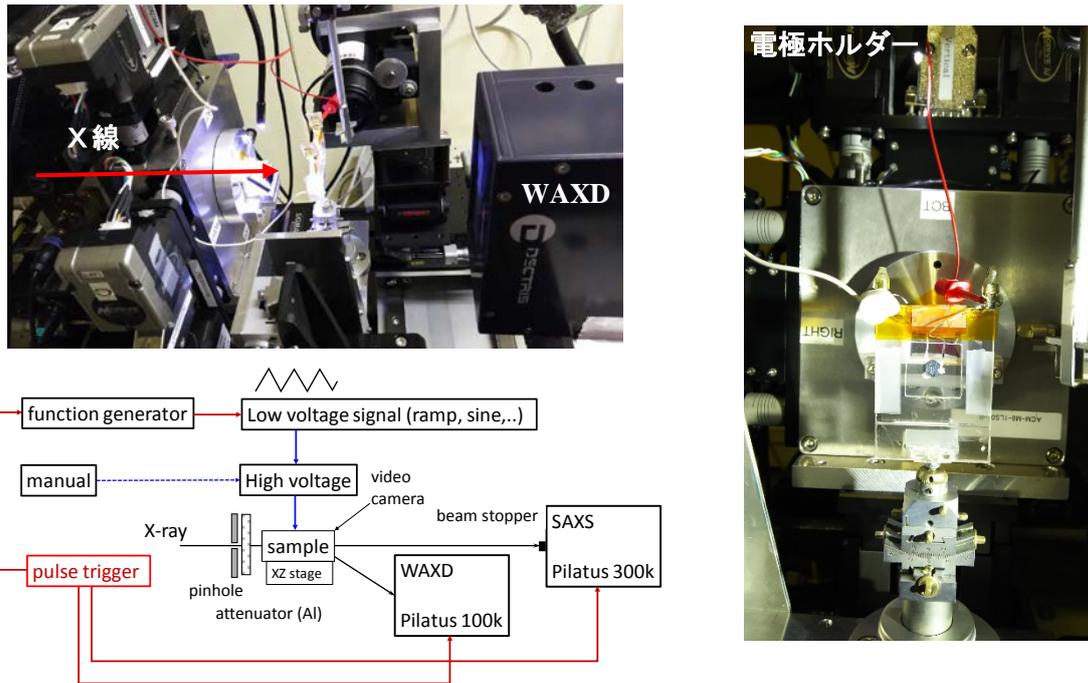


図 2. 高電圧印加下での広角および小角 X 線散乱同時測定系。この図では電圧変化は manual で行うようにしているが、最近、それもコンピュータ制御出来るように改良した。

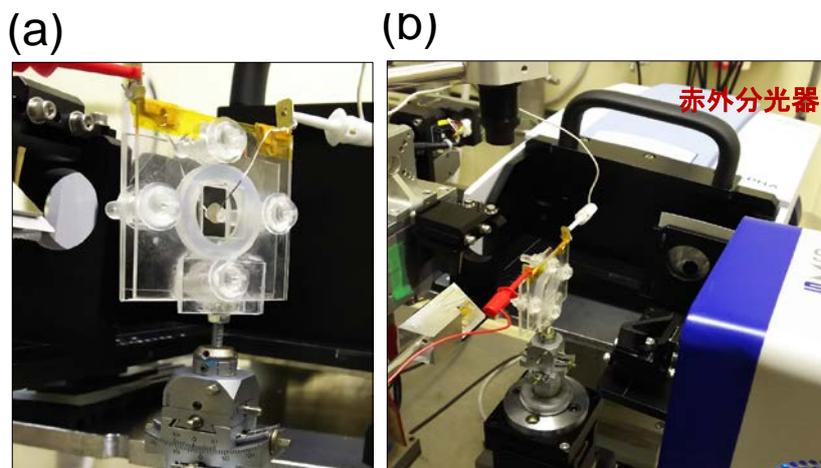


図 3. 高電圧印加下での広角、小角 X 線散乱および透過赤外スペクトルの同時測定系。

て送ることで、同期させた（図2）。二回目、三回目の実験では、WAXD、SAXS に加えて透過型赤外スペクトルの測定も同時に行った（図3）。試料の電極には赤外線を透過する Ge 蒸着膜を用いたが抵抗が高すぎて電圧印加に困難が伴った。アルミニウム電極を用いても、膜厚が薄い場合には赤外線の透過することが分かった。

なお、電場印加した試料の同一場所に強力な X 線を照射し続けると試料は急速にダメージを受ける。そのため、場合によっては照射する X 線の場所を一定間隔で変更させながら散乱パターンの電場依存性を測定した。この測定の場合、フィルムの構造均一性つまり X 線を照射する場所によって構造が変わらないことが重要となる。その確認を行うために、電場印加前のフィルムの様々の箇所からの X 線散乱パターンを比較した。この実験は SPring-8 (BL40XU)とあいちシンクロトロン(BL8S3)にて行った。

#### 4. フィルムの高次構造と結晶配向

電圧印加前の試料について、フィルムの through と edge 方向から測定した WAXD および SAXS パターンを解析したところ、①II 型結晶に僅かの I 型が混在しており、②フィルム面法線方向に II 型  $a$  軸が、フィルム面内に II 型  $b$ 、 $c$  軸が優先的に配向していることが分かった（図4）。③SAXS ではラメラ法線がフィルム面内に含まれる形で分布している。高電圧印加後のフィルムにおいては、①II 型が、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸の空間方位を余り変化させずに IIp 型に転移し、②また  $b$  軸をフィルム法線方向に向けた I 型結晶の量が増えている。③SAXS パターンには大きく目立った変化は生じていない。つまり、ラメラ構造に特に大きな変化を与えることなく結晶内部での構造が変化している

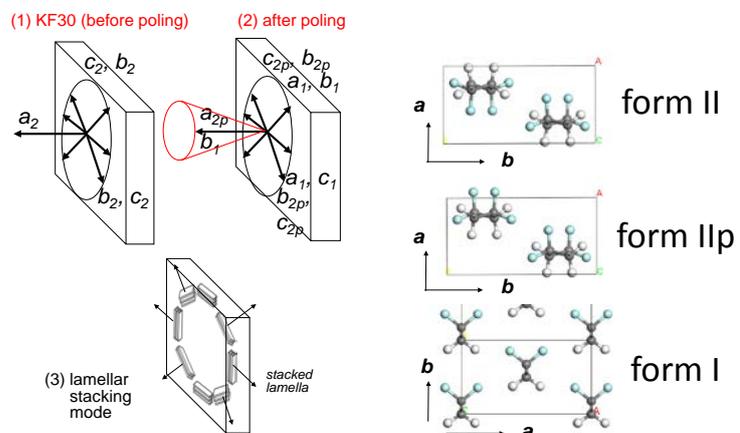


図4. 高電圧印加前後の PVDF フィルムの構造

①II 型が、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸の空間方位を余り変化させずに IIp 型に転移し、②また  $b$  軸をフィルム法線方向に向けた I 型結晶の量が増えている。③SAXS パターンには大きく目立った変化は生じていない。つまり、ラメラ構造に特に大きな変化を与えることなく結晶内部での構造が変化している

#### 5. 電場印加時の X 線散乱パターン変化と構造変化

140°Cで熱処理した KF30 フィルムについての結果を述べる。X 線散乱測定は、①X 線照射箇所を固定し、電圧をステップ状に変化させつつ行う、②X 線によるダメージ効果を除くため一定間隔で試料を並進移動させ、その都度の X 線散乱パターンを求める、の両方で行った。基本的には同じ結果が得られた。図5において、(a) は高電圧印加に伴う広角二次元 X 線散乱パターン変化を、(b)は、それを一次元プロファイルに直して表示したものである。図6は、いくつかの X 線反射の積分強度を電場に対してプロットしたものである。高電圧印加で IIp 型に変化した後は、電場の昇降圧に伴って、IIp 型結晶の反射強度には殆ど変化が認められない。ところが、I 型に特有な反射の強度は可逆的に、かつ著しく変化することが判った。小角 X 線散乱パターンの変化は僅かであるが、ラメラ相関関数からラメラ厚さおよび長周期を求めたところ、電場の印加に伴ってごくわずかであるが変化した。

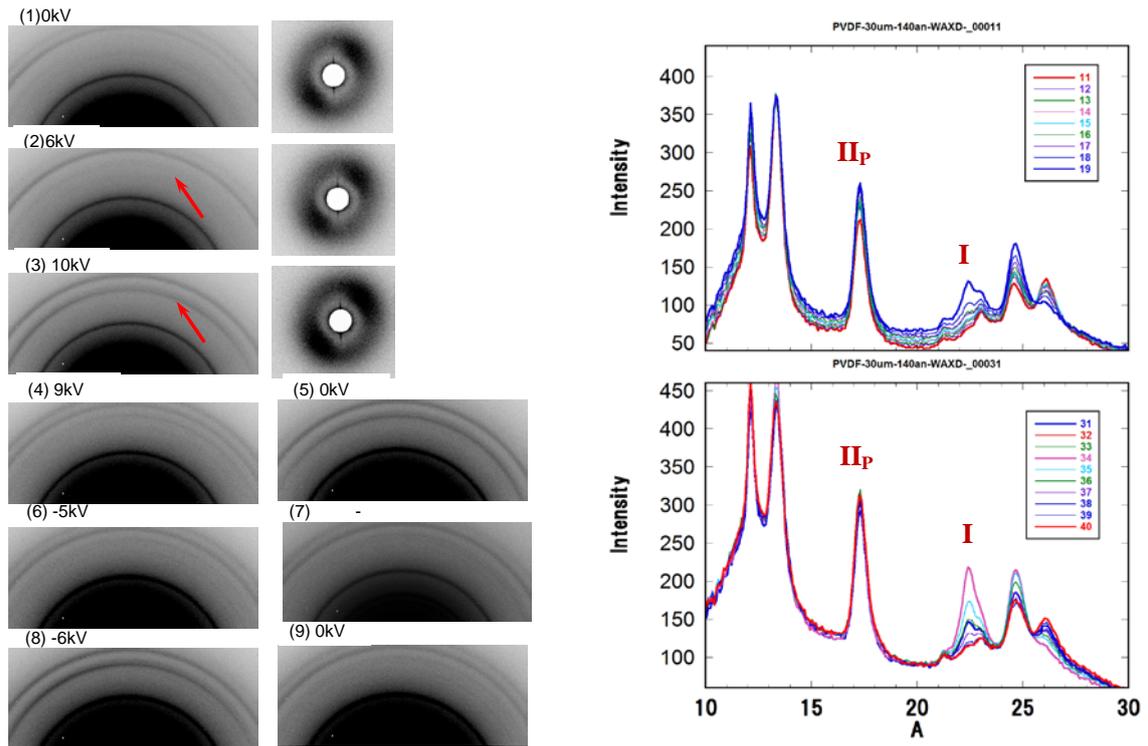


図5. (a) 高電圧印加に伴う PVDF フィルムの広角 X 線回折二次元パターンの変化。矢印の I 型反射の強度が大きく変化している。(b) (a)の積分によって得られた一次元回折プロファイルの電圧依存性。

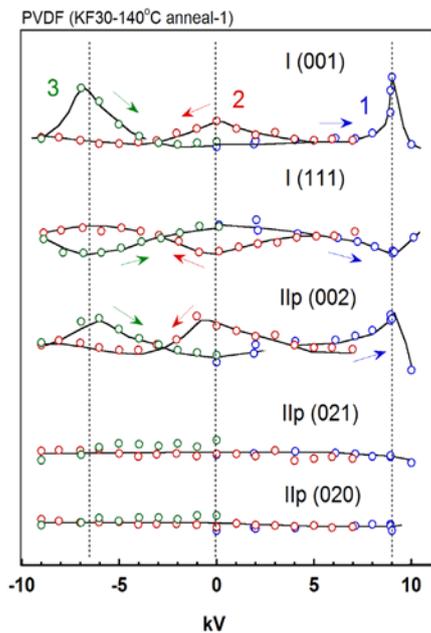


図6. 図5のデータから見積もった反射積分強度の電場依存性。 $\text{II}_p$ 型反射強度の変化はそれほど大きくはないが、I型反射の強度は著しい電場依存性を示している。測定は1→2→3の順で行った。

図6の実験結果について可能な解釈として考えているのは、 $\text{II}(\text{II}_p)$ 型ラメラ間のタイ分子鎖の集合部分における構造変化である。熱処理を施した  $\text{II}_p$  型フィルムのラメラは厚さ  $55 \mu\text{m}$ 、長周期  $130 \text{\AA}$  で積層している。その間のタイ分子鎖の一部が I 型として存在していると考えられる。図7に示

すように、電圧を印加すると、ラメラ内部では  $\text{IIp}$  構造の反転が生じるが、その影響がラメラ間に存在するタイ分子鎖にも加わり、 $\text{I}$  型結晶が方位を変え、その配向変化が  $\text{I}$  型の  $001$  や  $111$  反射の強度変化を引き起こす。逆方向に電圧を加えていくと元の方位に戻る。これが繰り返される。この間、 $\text{IIp}$  の X 線回折強度の変化は小さい。図 8 にトランス-ゴーシュのコンフォメーション変化を模式的に描いた。TGT-G 型コンフォメーションの  $\text{II}$  型分子鎖セグメントの間に  $\text{I}$  型のトランスジグザグ型分子鎖セグメントが挿入された構造である。電場の印加によって  $\text{I}$  型極性分子の双極子 ( $\text{CF}_2$  基) が電場方向に向こうとする場合、剛直的回転は不可能で、トランス $\leftrightarrow$ ゴーシュ変換を通じてセグメントが方向を変えることになる。その結果、ジグザグ分子鎖の傾斜方向が変わり、エバルト球との接触が良くなって  $001$  反射が強度を増加させることになる。このような変化が生じている間、 $002$  反射以外の  $\text{IIp}$  型反射に殆ど変化が起こっていないことを考えると、これらの変化は結晶格子に大きな変化を与えない領域、例えばラメラ間タイ分子鎖部分で生じている可能性がある。

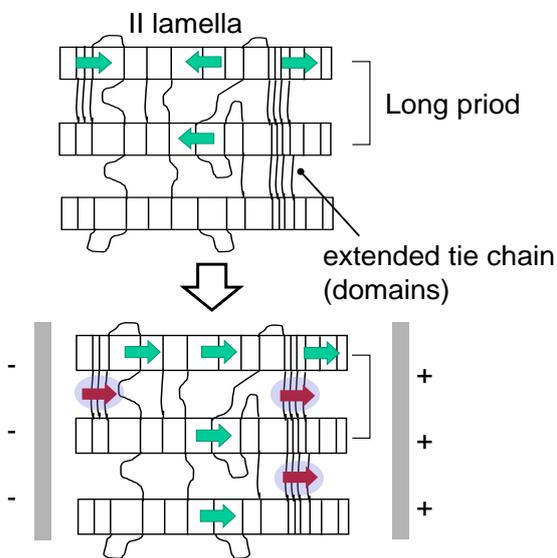
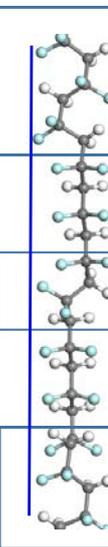
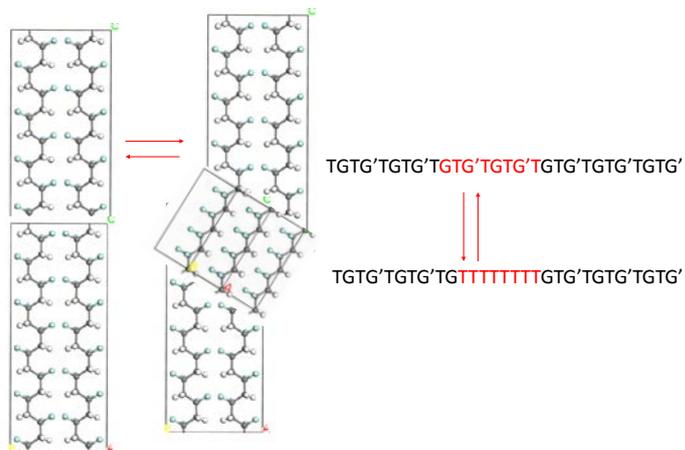


図 7 (上) . ラメラの間に存在するタイ分子鎖が形成する  $\text{I}$  型分子鎖の集合体。

図 8 . トランス-ゴーシュの変換に伴う分子鎖形態の変化とキック構造 (右下) 。



分子鎖の反転が、剛直な棒のように単なる 180 度回転によっては起こらず、局所的なトランス-ゴーシュのねじれ角の変化に伴って協同的に起こることは、コンピュータシミュレーションでも見出される。図 9 に密度汎関数法によって計算した、電場下における分子鎖の反転の様子を示す。元々、右方向に CF<sub>2</sub> 基を向けた全トランス型分子鎖に電場を与え、構造変化の時間経緯を計算したもので、トランス連鎖の一部がゴーシュ結合に変化し（キンク）、そのキンク構造がソリトンのように分子鎖に沿って移動する結果として、分子鎖のセグメントの方位が右向きから左向きに、上から下にわたって反転していく。

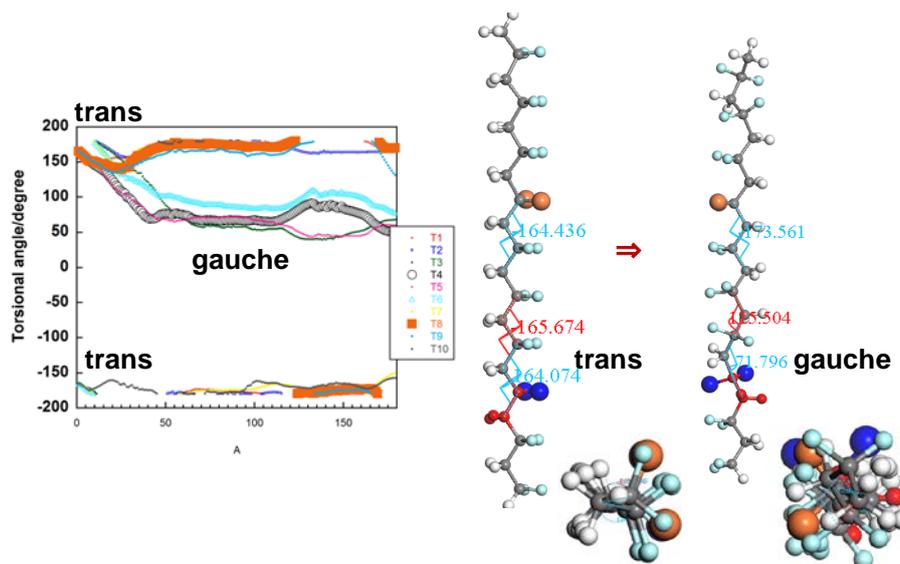


図 9. トランスジグザグ鎖の CF<sub>2</sub> 基（橙色）と反対方向に電場を印加したところ、ゴーシュ結合の発生、移動を繰り返しながら、結果的に分子鎖が電場と反対方向に向くことになる。

## 6. 赤外スペクトル変化と分子鎖反転

一回目の実験では WAXD と SAXS との同時測定を行ったが、二回目および三回目では赤外分光器を加えた同時測定系を構築した（図 3）。電場下での赤外スペクトルと広角 X 線回折ならびに小角 X 線散乱プロファイル変化の一例を図 10 に示す。電圧の増大に伴って、図 5、6 と同様に I 型の X 線回折ピークが増大していく。SAXS ピークは次第に減少している。赤外スペクトルにおいては、II 型あるいは II<sub>p</sub> 型のバンドが圧倒的であるが、弱いながらも 510 cm<sup>-1</sup> や 450 cm<sup>-1</sup> に I 型トランスバンドが見られる。電圧印加に伴う変化は僅かではあるが、ゴーシュバンドの強度が増大しているのは II 型から II<sub>p</sub> 型への変化に伴うものであると考えられる。I 型バンド強度は電場印加に連れて増大し、その後、強度低下をしている。II 型（II<sub>p</sub> 型）からの転移と電場方向への CF<sub>2</sub> 基反転に対応した変化であると考えている。

このような分子鎖構造変化（赤外スペクトル）、結晶格子(WAXD)およびラメラ積層構造(SAXS)の変化との関連について、その詳細は、現在、解析中である。

## 7. 結びに替えて

高電圧印加における X 線散乱および赤外スペクトルの同時時間分解測定という、極めて困難な実験に挑戦した。アンジュレータ X 線の使用は弱い散乱信号を増大させ、同時に試料のダメ

ージを大きくする。放電が起こり、たちどころにX線散乱信号、スペクトル信号は消える。そのような数多くのジレンマを抱えた実験であるが、さらにシステムを改良し、データの質を高めたい。高電場印加下での高分子の階層構造変化という「大それた」難題への挑戦であるが、絶縁性、絶縁破壊などと直接に関わるテーマであり、PVDFに限らず、様々のポリマーについても研究していく予定である。

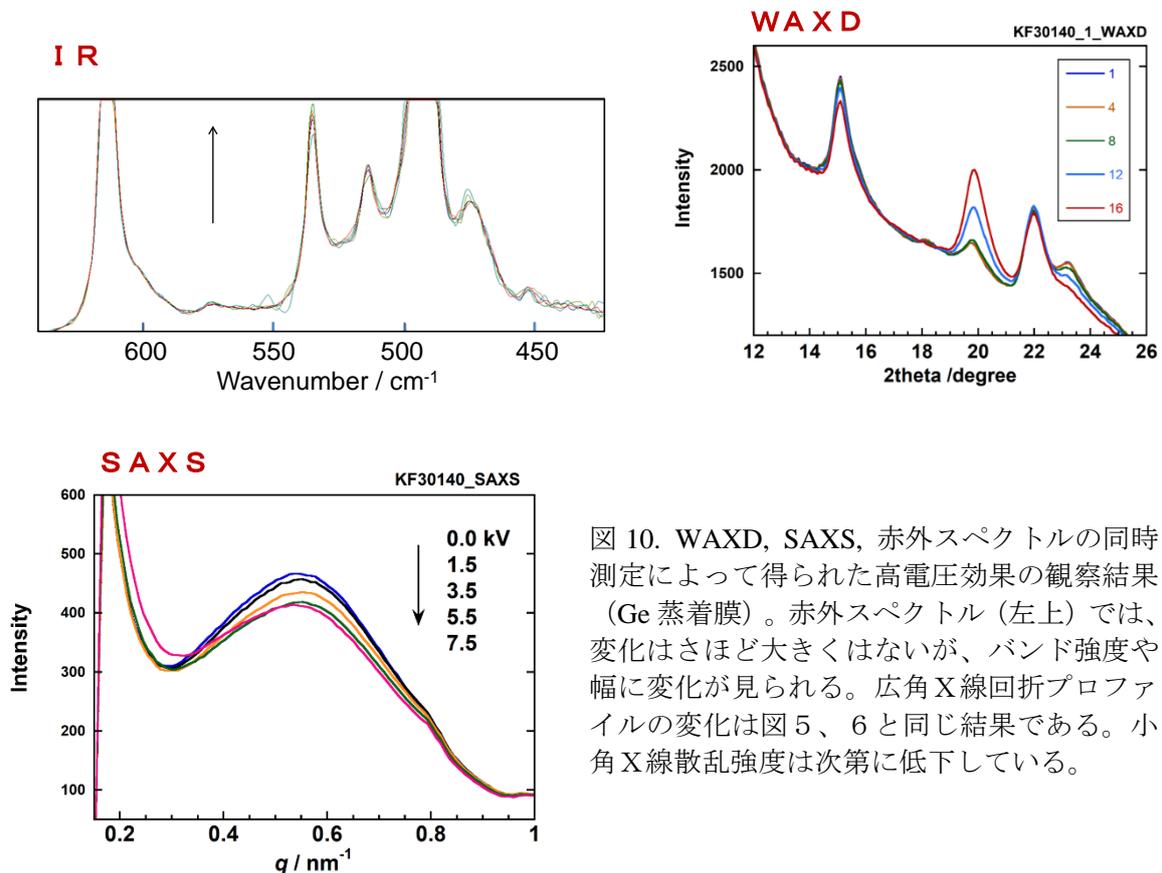


図 10. WAXD, SAXS, 赤外スペクトルの同時測定によって得られた高電圧効果の観察結果 (Ge 蒸着膜)。赤外スペクトル (左上) では、変化はさほど大きくはないが、バンド強度や幅に変化が見られる。広角X線回折プロファイルの変化は図 5、6 と同じ結果である。小角X線散乱強度は次第に低下している。

## 参考文献

- [1] Kohji Tashiro, Hiroko Yamamoto, Taiyo Yoshika, Tran Hai Ninh, Masafumi Tasaki, Shigeru Shimada, Takeshi Nakatani, Hiroyuki Iwamoto, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga, “Hierarchical Structural Change in the Stress-Induced Phase Transition of Poly(tetramethylene terephthalate) As Studied by the Simultaneous Measurement of FTIR Spectra and 2D Synchrotron Undulator WAXD/SAXS Data”, *Macromolecules*, **47**, 2052 (2014).
- [2] 田代孝二, 山元博子, 吉岡太陽, トラン・ハイ・ニン, 嶋田 茂, 中谷 剛, 岩本裕之, 太田 昇, 増永啓康, “高分子階層構造の静的・動的解析のための広角小角 X 線散乱/振動スペクトル同時測定システムの開発と展開“, *高分子論文集*, **69**, 213 (2012).
- [3] K. Tashiro, *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Technology* (H. S. Nalwa ed.), Marcel Dekker Inc., p.63 (1995).