大阪公立大学
Osaka Metropolitan University
学術情報リポジトリ

ポリビニリデンフルオライドとその共重合体の力学的緩和挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-20 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 村田, 幸進 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00007918

ポリビニリデンフルオライドとその共重合体の力学的緩和挙動

村田幸進*

Dynamic Mechanical Property of Poly (Vinylidene Fluoride) and its Copolymers

Yukinobu MURATA*

ABSTRACT

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and copolymers of vinylidene fluoride (VDF) and trifluoroethylene (TrFE) or tetrafluoroethylene (TeFE) with high VDF content were studied by dynamic mechanical measurements in a temperature range of −100 to 130°C at 3.5 Hz. The T_t transition and the α_a, α and β relaxations were observed for VDF-TrFE copolymers in decreasing order of temperature. The T_t transition was related to the ferroelectric to paraelectric transition. The α_a, α and β relaxations were attributable to the molecular motions of amorphous main chains restrained by crystallites, the micro-Brownian motions of TrFE rich sequences and those of VDF rich sequences, respectively. The α_a and β relaxations observed for the VDF-TrFE copolymers were found also for VDF-TeFE copolymers and PVDF.

Key Words: Poly(Vinylidene Fluoride), Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymer, Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymer, Mechanical Relaxation.

1. 緒　言

ポリビニリデンフルオライド（PVDF）およびビニリデンフルオライド（VDF）とテトラフルオロエチレン（TeFE）やトリフルオロエチレン（TrFE）との共重合体は，強誘電性を示す.[1,2] この性質との関連でPVDFやこれらの共重合体の構造と物性に関して多くの研究がなされている．VDFとTeFEあるいはTrFEとの共重合体は，VDFの多い組成域ではPVDFのI型構造と類似の構造を取る強誘電体である．TrFE組成の多いVDF−TrFE 共重合体では，反強誘電体的性格が観測され，結晶構造もI型とは異なると考えられている.[4−7]また本組成域の共重合体ではTrFEの多い連鎖とVDF組成の多い連鎖のミクロブラウン運動に帰属される二種の緩和が見いだされた.[3] TrFE に富む連鎖は，結晶領域でも低温域で主鎖のねじり運動が可能である．この運動の反強誘電的転移への寄与が指摘された.[7]VDF組成の多いVDF−TrFEあるいはVDF−TeFE共重合体は典型的な強誘電体であるが,[1,8] TrFEもしくはTeFE成分の緩和機構に対する寄与に興味がもたれる．またこの組成域の共重合体の緩和挙動を研究することは，PVDFの緩和機構を探ることにも寄与しよう．PVDF にはα, βおよびγ緩和が見い出された．α緩和はII型結晶中の主鎖のTGTḠからḠTGTコンフォメーションへの運動に，[9]β 緩和は非晶領域中の主鎖のミクロブラウン運動にそしてγ 緩和は非結晶領域中の主鎖の局所運動に帰属された.[10]β 緩和以上の温度に非晶領域に帰属される緩和の存在が指摘されている.[11]

2. 実　験

PVDF, VDF−TrFE および VDF−TeFE 共重合体試料は，ダイキン工業㈱より提供された．粉末またはペレット状の試料は，250 °C で 100 〜 200 μm のフィルムに溶融成形した．結晶化度を変えるためフィルムを室温に徐冷あるいは冷水中に急冷した．試料の密度は四塩化炭素と1，1，2，2−テトラブロモエタンの混合溶

昭和63年4月11日受理

＊工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

Table I. Densities of samples

Sample No.	Comonomer content mo l %	Density 10^3 kgm^{-3}
1	35 [a]	1.856
2	35 [b]	1.911
3	27 [a]	1.848
4	27 [b]	1.900
5	22 [a]	1.834
6	22 [b]	1.889
7	25.1 [c]	1.890
8	17.8 [c]	1.849
9	0 [d]	1.761

[a] : quenched VDF-TrFE copolymer
[b] : slowly cooled VDF-TrFE copolymer
[c] : quenched VDF-TeFE copolymer
[d] : quenched PVDF

液を用いて浮沈法で測定した。結果を Table I に示した．力学測定には，東洋ボールドウイン社のレオバイブロン DDV-Ⅱ型を用いた．周波数を 3.5 Hz で固定し－100～130 °C の温度範囲を 1 °C/min の速度で昇温しながら 5 °C 間隔で測定した 熱測定は理学電気のTG－DTA 装置を用い，昇温速度 10 °C/min，試料量 10 mg で行った．

3. 結果と考察

Fig. 1 に VDF-TrFE 共重合体の示差熱分析(DTA)曲線を示す．高温側の吸熱ピークは融解によるもので，低温側のピークは強誘電相と常誘電相との転移によるものである．転移点は VDF 組成の増加とともに上昇する．35 mol% TrFE 共重合体の徐冷試料では転移のピークは 2 重になっている．これは二つの異なる強誘電相が存在することを示している．高温側のピークは秩序度の良い all-trans 相と常誘電相間の転移に，低温側のそれは秩序度の低い強誘電相と常誘電相間の転移に帰属されている．[5] 27や22 mol% TrFE共重合体の徐冷試料では転移は 1 つで all-trans と常誘電相との転移とされ，先の秩序度の低い強誘電相と常誘電相間の転移は観測されない．35 mol% TrFE 共重合体の急冷試料では 1 つの転移ピークを観測した．27 mol% TrFE 共重合体の急冷試料は徐冷試料と同様に 1 つの転移ピークを示したが，22mol% TrFE 共重合体の転移は融解ピークの低温側の

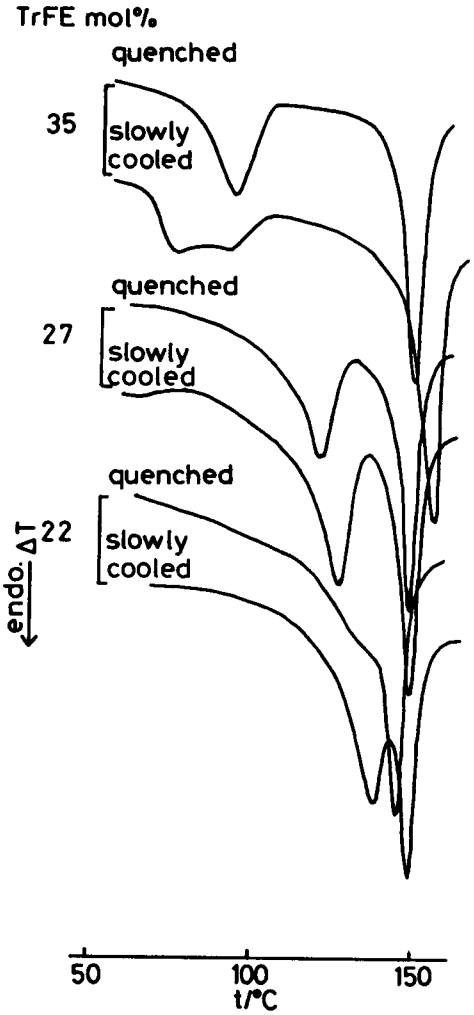

Fig. 1. DTA curves for VDF-TrFE copolymer.

肩として現れている．

Fig.2 に TrFE 組成が 35 mol% の共重合体の動的引張弾性率 E' と力学的損失正接 tanδ の温度分散を示す急冷試料では tanδ に 3 つのピークを観測した．各ピークを高温より T_t，α_a および β と名づける．α_a ピークの低温側には小さな肩が見られる．これを α と名づける．熱測定では強誘電相と常誘電相の転移点を 91 °C に見いだした．したがって，75～90 °Cに見られる T_t ピークは，この転移の分子運動に関係しているものと思われる．徐冷試料では 75 °C付近に T_t ピークを観測した．熱測定の低温側の秩序度の低い強誘電相の転移に関係していると思われる．高温側の秩序度の高い強誘電相の転移は 100 °C に見られる小さなピークに対応していると思われる．小泉ら[12] は本共重合体を誘電的に研究し，本研

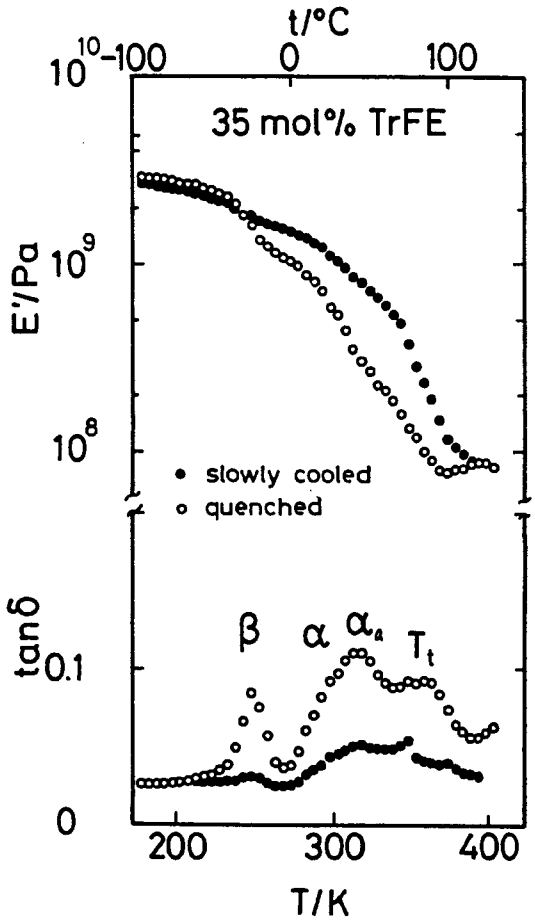

Fig. 2. Temperature dependence of tensile modulus E' and mechanical loss tangent tanδ for 35 mol% TrFE copolymer.

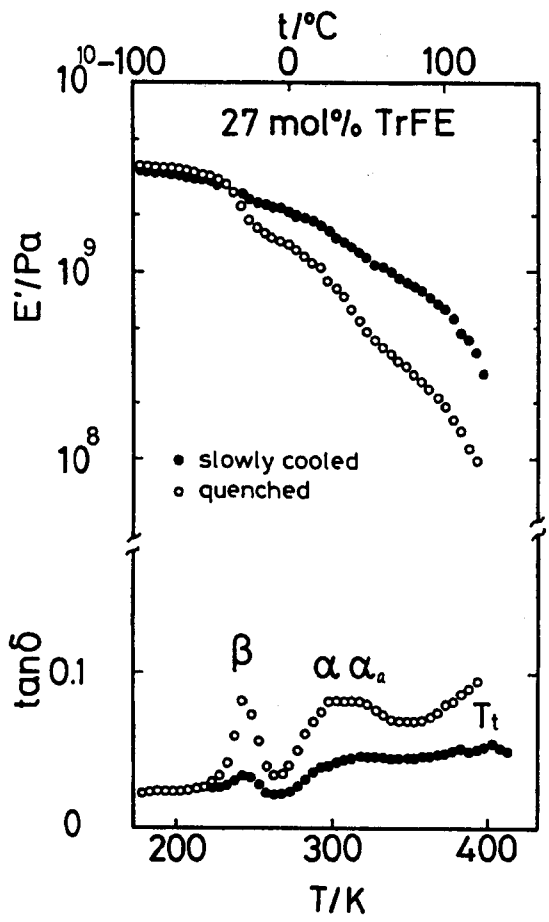

Fig. 3. The same as Fig.2 for 27 mol% TrFE copolymer.

究のβピークと同一の温度域にβ緩和を見いだした　β緩和の緩和周波数はWLF型の温度依存性を示したため，この緩和は主鎖のミクロブラウン運動に関係づけられた．本研究でもβピークは急冷試料のほうが徐冷試料よりも大きいので非晶領域に帰属でき，誘電的β緩和と同一の機構によるものと思われる．α_a およびαピークの大きさも急冷試料のほうが徐冷試料よりも大きく，両ピークとも非晶領域に帰属できる．前報[3] ではTrFE　組成が48 mol%よりも多い共重合体で主鎖中のTrFE　に富む連鎖のミクロブラウン運動に関係した緩和を30 °Cに見いだした．この温度はαピークの温度位置とほぼ一致するので，αピークは主鎖のTrFEに富む連鎖のミクロブラウン運動に関係していると思われる．前述のβピークもミクロブラウン運動に関係づけられたが，後に述べるPVDFのβピークが－35 °Cに観測されることから本共重合体のβピークはVDFに富む連鎖のミクロブラウン運動に帰属できよう．

Fig. 3に27 mol% TrFE共重合体のE'とtanδの温度分散を示す　βピークを－30 °Cに，α_a とαが重なっていると思われる幅の広いピークを25から40 °Cに，T_t ピークを130 °C観測した．22 mol% TrFE 共重合体は27mol% TrFE共重合体と類似のβ，αおよびα_a ピークを示した．しかしながら高温になると試料が軟化して初期張力がかからなくなり測定が不可能になった．このため22 mol% TrFE共重合体では T_t ピークは見いだせなかった．これらの共重合体で見いだした2種の異なる連鎖に起因する2種のミクロブラウン運動（主分散）

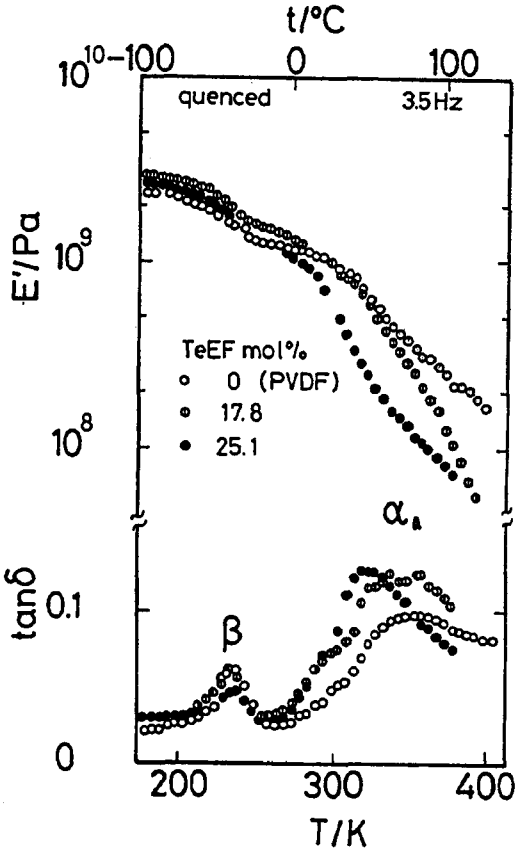

Fig. 4. The same as Figure 2 for 17.8 and 25.1 mol% TeFE copolymers and PVDF.

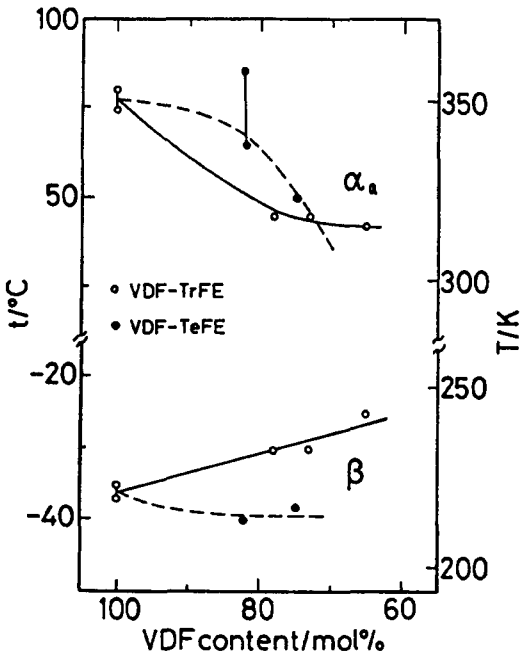

Fig. 5. Variation in temperature for tanδ peak of the α_a and β relaxations with comonomer content.

は48 mol% TrFE 以上の組成の共重合体で既に見いだしている.[3] 一般に2つの主分散はブロック共重合体や単独重合体のブレンド物で2種の非晶相が相分離している場合に観測される. 本共重合体の場合も2種の連鎖は独立した非晶相を形成しているものと思われる. α_aピークはすでに報告したVDF-TeFE 共重合体でも観測した.[1] 17.8および25.1 mol% TeFE 共重合体およびPVDFのE'とtanδの温度分散を急冷試料についてFig. 4 に示す. tanδの2つのピークは高温より先に述べたα_a およびβ緩和である. 本共重合体は1つの主分散しか示さない. PVDFのα_a ピークはII型結晶の結晶分散とされている.[11] 観測温度はTeFE 組成に依存するが, I型結晶の17.8および25.1 mol% TeFE 共重合体[1] でも類似のピークを観測できるので, α_a ピークをII型結晶の結晶分散と考えることはできない. 結晶性の高分子では微結晶に拘束された非晶鎖の運動の存在が考えられている.[10] これらの共重合体およびPVDFのα_a ピークは, 微結晶に拘束された非晶鎖の運動に関係しているものと思われる. なおVDF-TeFE 共重合体の強誘電転移は, 徐冷試料の力学測定ですでに観測している.[1]

α_a およびβ ピークの観測温度の組成依存性をFig. 5に示す. VDF-TrFE 共重合体のβ ピークの温度位置はTrFE 組成の増加によって高温側に移動する. ポリトリフルオロエチレンの主分散は50°C に観測されており, [3]TrFE 単量体単位の導入は主鎖の運動性を低下させると考えられる. VDF-TeFE 共重合体では TeFE 単量体単位を導入すると主分散はわずかに低温側に移動する. ポリテトラフルオロエチレンのガラス転移温度は135 °C とされ, TeFE 単量体単位の導入は運動性を低下させると考えられる. しかしながらTeFE 単量体単位はTrFEのそれよりもかさ高く, TeFE 単量体単位の導入は非晶領域の自由容積を増すことも考えられる. VDF-TeFE 共重合体の場合には後者の効果がより大きく, 主分散はTeFE 組成の増加によってわずかに低温側に移動したものと思われる. α_a 緩和はVDF-TeFE

共重合体では連続的に低温側に移動するし，VDF-TrFE共重合体でもPVDFよりも低温にある．共重合によって導入した異常結合が結晶化に影響し，非晶鎖の拘束度が低下するのであろう．

4. 結　論

PVDFおよびVDFとTrFEあるいはTeFEとの共重合体の動的力学的性質を検討した．VDF-TrFE共重合体には高温よりT_t転移とα_a，αおよびβ緩和を観測した．T_t転移は強誘電相と常誘電相との転移に，α_a緩和は微結晶に拘束された非晶鎖の運動に，α緩和はTrFEに富む連鎖のミクロブラウン運動に，そしてβ緩和はVDFに富む連鎖のミクロブラウン運動に関係していた．PVDFおよびVDF-TeFE共重合体にはα_aおよびβ緩和を観測し，VDF-TrFE共重合体と同一の緩和機構に関係づけた．

5. 謝　辞

試料を提供して頂きましたダイキン工業㈱の皆様に感謝致します．また研究を指導していただきました京都大学小泉直一名誉教授に感謝致します．

参 考 文 献

1. Y. Murata, *Polym. J.*, **19**, 337 (1987).
2. T. Furukawa, M. Date, E. Fukuda, Y. Tajitu, and A. Chiba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L455 (1980).
3. Y. Murata and N. Koizumi, *Polym. J.*, **17**, 385 (1985).
4. N. Koizumi, Y. Murata, and T. Tsunashima, *IEEE Trans., Electr. Insul.*, *EI*-**21**, 543 (1986).
5. Y. Oka, Y. Murata, and N. Koizumi, *Polym. J.*, **18**, (1986).
6. Y. Oka, N. Koizumi, and Y. Murata, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2059 (1986).
7. Y. Murata, to be published in *Polym. J.*
8. H. Ohigashi and K. Koga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 1109 (1980).
9. Y. Miyamoto, Y. Miyaji, and K. Asai, *J. polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **18**, 579 (1980).
10. S. Yano, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **8**, 1057 (1970).
11. R. F. Boyer, *J. Polym. Sci.: Symposium*, **50**, 189 (1975).
12. N. Koizumi, N. Haikawa, and H. Habuka, *Ferroelectrics*, **57**, 99 (1984).