

直流伝導成分に隠れた高分子誘電緩和過程の観測

立命館大理工 深尾 浩次

【緒言】高分子固体の誘電緩和測定を行うと、高分子鎖のセグメント運動に対応した α 過程、主鎖の局所的な運動、あるいは、副鎖の運動に対応した β 、 γ 過程などが観測される。これらに加えて、いくつかの高分子系では、高分子鎖の全体の運動に関係した運動 (ノーマルモードなど) が α 過程よりも低周波数側で観測されることが知られている。一方で、ガラス転移温度以上の高温では、 α 過程、高分子鎖のセグメント運動が励起されているのに伴って、電場下では試料内部に存在する電荷担体 (space charge) が試料内部を移動し、両電極間にオームの法則に対応した電流が流れる。それに伴って、誘電損失 ϵ'' に交流電場の角振動数 ω に反比例した成分- 直流 (DC) 伝導成分- が生じることが知られている。この寄与は、高分子の分子運動に由来した誘電損失ピークよりも十分に大きく、結果として、 α 過程、さらには、遅い過程のシグナルがしばしば覆い隠されてしまう。

本研究では、高分子膜の表面と上部電極間に、air gap を作り、その層の厚みをコントロールすることにより、DC 成分に隠されていた遅い緩和過程の誘電緩和測定による観測を試みた。その結果について報告を行う。なお、対象とした系は、1) poly(2-vinylpyridine)(P2VP)、2VP とスチレンの共重合体 P(S-2VP)、および、P2VP とナノ粒子 (OAPS) のナノコンポジット、2) PA6I と PA6LiSIPA の共重合体である。なお、OAPS は octa(aminophenyl) polyhedral oligometric silsesquioxane) の略称である。

【実験】真鍮電極の上に、溶液からのキャストにより高分子膜を作製する。厚さは数 μm 程度である。適当なアニール後、厚さをコントロールしたカプトン膜を部分的に高分子膜表面と上部電極間に挟み込むことにより、試料表面と上部電極間に厚さのコントロールされた air gap を導入し、誘電緩和測定を行う。測定には、Novocontrol 社製の誘電測定装置 アルファアナライザーとプリアンプ ZG4 を組みあわせ、温度コントロールは同社の Quatro システムを用いた。

【結果・考察】Fig.1(a) には、P2VP に対して、スペーサであるカプトン膜の厚さを変化させた場合の誘電損失の周波数依存性を示す。12.5 μm 厚の場合、 α 過程のピークが $3 \times 10^4 \text{ Hz}$ あたりに存在するが、それより低周波数側には DC 成分の立ち上がりが存在している。しかし、カプトンの厚さを 25 μm とすると、 10^2 Hz あたりにショルダーが見えはじめ、膜厚 37.5 μm では、明確な損失ピークが観測された。P2VP で観測されたこの遅い過程は、Papadopoulos らによって、誘電率実部の周波数微分を用いて近似された“誘電損失”で観測された遅い過程と一致すると考えられる。彼らは、この遅い過程は、NMR で観測されている高分子鎖骨格の conformational isotropization に対応した分子運動であると主張している。この遅い過程は、P(S-2VP) 共重合体、および、ナノ粒子 OAPS とのナノコンポジットにおいても共通して観測され、分率の変化によって特徴的な変化が観測されている。2VP 分率が高い場合には、遅い過程の緩和時間の温度依存性は、 α 過程の緩和時間の温度依存性と、ガラス転移領域の低周波数域でよく一致し、遅い過程と α 過程の強いカップリングが示唆される。それに対して、2VP 分率の低い、PS ホモポリマーに近い領域では、遅い緩和過程は、 α 過程が凍結されるよりも十分に高温で凍結されるような振る舞いをする。このことは、PS に近い領域では、遅い過程は α 過程とは相関のない独立な運動であることが示唆される。

Fig.1(b) は、カプトンの厚みを変化させた場合のポリアミド PA6I の誘電損失の周波数依存性である。カプトン厚が 12.5 μm の場合、DC 成分の高周波数側に、 α 過程の寄与が観測されるが、DC 成分のために、 α 過程でさえもきれいなピークとはなっていない。カプトン厚を 37.5 μm 、75 μm と増加させると、明確な α 過程のピークとより低周波数側に遅い過程が観測される。この温度ではわかりにくい、より低周波数側で、MWS(Maxwell-Wagner-Sillars) 過程と思われるシグナルも観測される。真空蒸着で作製したアルミニウム電極間の PA6I 膜を用いた通常の誘電測定によると、 α 過程に加えて、低周波数域で電極分極 (EP) 過程が観測される。電極でブロックされた電荷担体により試料厚に比例した大きさのマクロな分極が形成されることがある。この分極により生じる誘電緩和過程が EP 過程である。air gap が存在する場合には、高分子試料と空気の界面 (表面) に発生する界面分極による MWS 緩和過程が存在する可能性がある。air gap 層の厚みが高分子試料の厚みに比べて十分に小さい場合には、MWS 過程が EP 過程であるとみなすことができる。

PA6I で観測される遅い過程は、これまでに類似の報告は知られていない。その起源についての詳細な議論はこれからであるが、ポリアミド系に固有の水素結合のネットワーク構造に由来するセグメント運動よりも大きなスケールの運動の存在が期待される。あるいは、最近、Napolitano らにより、提唱されている液体状態で平衡化に対応した遅いアレニウス過程 (SAP) であるのかもしれない。もっと、今回の測定では、PA6I での遅い過程は VFT 型の緩和時間の温度依存性を示している、アレニウス型である SAP に帰属を求めるのは難しいかもしれない。

なお、本研究のうち、1) の P2VP 系の測定に関しては、W.Young, 田淵寛武、井口諒、小西隆士、R.Katsumata との共同研究であり、2) の PA 系の測定に関しては、岩井勇樹、宮田海里、吉岡潤、P.Sotta, D.Long との共同研究である。ここに記して、感謝したい。

[1] W.Young, H.Tabuhi, R.Iguchi, T.Konishi, K.Fukao, R.Katsumata, *Macromolecules*, **55**, 6590-6597 (2022).

[2] Y.Iwai, K.Miyata, J.Yoshioka, K.Fukao, P.Sotta, D.Long, in preparation.

A hidden relaxation process under DC conductivity for P2VP and Polyamide.

Koji Fukao (Dept. of Physics, Ritsumeikan Univ., 1-1-1 Noji Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan) Tel & Fax: +81-77-561-2720, E-mail: kfukao@se.ritsumei.ac.jp

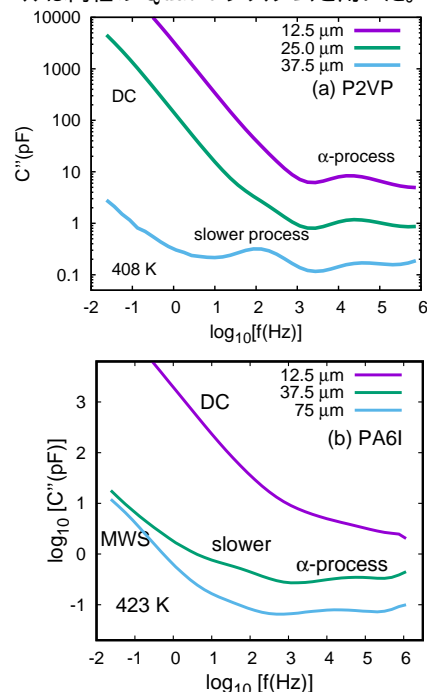


Fig. 1: カプトン厚を変化させた場合の誘電損失の周波数依存性 (a) 408K, P2VP, (b) 423 K, PA6I. α 過程、遅い過程、直流伝導成分、MWS 過程が観測されている。