

温度制御のよいTSDC装置

加藤 貞二*

(昭和57年2月19日受理)

A Well Temperature-Controlled TSDC Apparatus

Teiji Kato*

A well temperature-controlled Thermally Stimulated Depolarization Current (TSDC) apparatus is constructed. The structure of electrodes and the assembly of the measuring-chamber are shown and explained. The direct welding of a sheath micro-heater and a cooling pipe to one of the electrodes permits excellent control of sample temperature at heating, cooling and isothermal processes. The high performance of the apparatus is demonstrated by showing a result of TSDC measurement of an aromatic polycarbonate.

熱刺激脱極電流(Thermally Stimulated Depolarization Current, 以下TSDCと省略)測定法は、無機結晶などの焦電性の研究に昔から使われてきており、エレクトレットの研究には欠かせないものである。最近、高温で電場をかけて分極、冷却したポリフッ化ビニリデンフィルムが実用的高分子エレクトレットとして注目されて以来、高分子エレクトレットに関する論文が増加しつつあり、1979年から1981年の3年間に約20編が高分子関係の学術雑誌に報告されている¹⁾。それら以外にも高分子の物性測定の手段としてTSDCを用いた報告もかなりあり、最近のものでは、高分子固体中におけるマイクロ相分離の研究²⁾、多重分散の研究³⁾、凍結された歪の緩和⁴⁾、あるいはポリスチレンのH-T重合とH-H重合の研究⁵⁾などが興味深い。いずれにしてもTSDCは高分子固体中における分子運動の検出手段としては、最も鋭敏なものの一つである。

TSDCは試料温度を等速で昇温しながら電流変化を測定するのであるから、明らかにICTAの定義による熱分析の範疇に含まれる実験技報の一種であるが、金属製の電極の熱容量がかなりあるため、電極の周囲から小型の電気炉で加熱する方式では遅い昇温速度しか得られず、昇温速度を一つの実験パラメータとして大幅に変化させるといふ、最も熱分析的視点からの実験が従来行わ

れて来なかった。著者の手許にある1975年以降のTSDCに関する論文は、上に引用したものを合わせて約50編あるが、ほとんど全てが1K/minから5K/minの遅い昇温速度でTSDCを測定しており、しかも昇温速度を変化させていないものが多い。

著者は一方の電極に絶縁の良いシースマイクロヒーターを組みこみ昇温方向の温度コントロールをすると共に、同じ電極外周に溶接した金属パイプに低温液体を循環させ、降温方向にも良く温度制御できるTSDC測定装置を試作し、芳香族ポリカーボネートのTSDCを測定したところ良い結果を得ることができた。本稿では電極の構造や測定セルの構造、及び温度制御結果を含む装置の性能を中心に述べてみたい。

Fig.1に装置の電極の構造(a)及び測定室の構造(b)を模式的に示す。電極は黄銅製で、主電極UEと対電極LEの一对からなり、合わせて約300gの重量である。試料フィルムSFの厚さはその直径に比べて非常に薄いため、周辺部における電場の歪は無視できるものとしてガード電極は省いてある。しかし高湿度中での測定の場合のように表面電流による漏れが無視できないときには、ガード電極を省いたことが大きな誤差につながりかねないので、測定は真空中で行うか、排気した後乾燥窒素を導入して行う。SMHは対電極中にうず巻状にして銀ロウ溶接されたシースマイクロヒーターで、ニクロムヒーター線とステンレス鋼製シースとの間の絶縁抵抗は50MΩ以上である。ヒーターの容量は、温度コントローラーの出力電圧を落して70W位にして用いている。CPは

* 宇都宮大学工学部：宇都宮市石井町 2753 〒321
Faculty of Engineering, Utsunomiya University,
2753, Ishii-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi-ken,
Japan

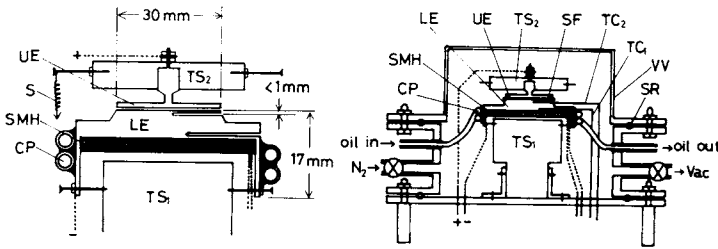


Fig. 1 Details of Electrodes and Chamber Construction

SR: Sealing Ring, TC: Thermocouple, SF: Sample Film, UE: Upper Electrode, LE: Lower Electrode, S: Spring, CP: Cooling Pipe, TS: Teflon Support, VV: Vacuum Vessel, SMH: Sheath Micro-Heater

同じく対電極の外周に2周にわたって銀ロウ溶接された冷却液環流用の黄銅管で、冷却液導入口、流出口との間はテフロン管で連結されている。ヒーターと冷却管を直接電極につけたことにより、TSDC測定が真空中でも行えるようになっただけでなく、電極の外から加熱冷却する方式に比べ、温度変化速度を非常に大きくすることができ、また温度制御も正確になった。TC₁は温度制御用のCAシース熱電対、TC₂は試料温度測定用の、熱容量のかなり小さな校正済みCA熱電対である。対電極は8本の細いステンレス鋼製ビスでテフロン製支持体TS₁に固定されており、電極対全体が熱的にも絶縁された形になっている。試料と電極との密着を良くするために主電極は、一端をTS₁に固定された3本のステンレス鋼製の弱いバネSで対電極に引きつけられている。更に試料フィルムには電極の大きさに合わせて金を真空蒸着しておく。TSDCで測定される電流は10⁻¹⁰~10⁻¹²Aのオーダーであるのに対し、ヒーター電流は1Aに近い大きさでしかも断続しながら電極そのものの中を流れるのであるから、最も注意を払ったのが導線の絶縁とシールドであり、温度が上がることもあって絶縁には全てテフロンを用いている。また対電極はアース電位にしてある。従って熱刺激分極電流(TSC or TSPC)はこのままでは測定できない。

Fig.2にTSDC測定原理図を示す。試料温度をある高

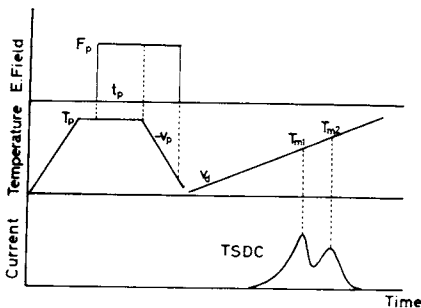


Fig. 2 Procedure of the TSDC Measurement

い分極温度Tpで一定にした後、試料に分極電圧Ep(分極電場Fp)を分極時間tpだけかけ、電場をかけたまま-vpの速度で試料温度を下げる。この過程で、電場によって配向された高分子固体中の永久双極子の運動は凍結され試料は分極する。室温にもどったところで電場をとり除き、一度両極を短絡した後両極間に高感度の微小電流計をつなぎ、定速vdで昇温すると、配向凍結されていた双極子の緩和が起る温度で脱分極が起り、誘起された表面電荷が外部回路

に流れてTSDCとして観測される。このようにTp, Ep(Fp), tp, -vp, vdを実験パラメータとして変化させTSDCを測定することができる。高分子の場合には、双極子の配向凍結過程及び緩和過程に直接関係するTp, -vp, vdが特に重要であり、ここに今回報告する温度制御の良い装置の意義がある。

Fig.3に装置構成図を示す。微小電流計はタケダ研製エレクトロメーターTR-8651で最高検出感度10⁻¹⁶Aであり、記録計用出力端子付で電流を記録できる。分極用直流高圧電源は東洋科学産業製エレボスPS-1510で最高1500Vまで連続可変であり、これは100μmの厚さの試料に対し最高150kV/cmの分極電場に相当する。温度コントローラーは理学電機製で、1.25K/minから40K/minまで6段階の昇、降温速度で実用的に用いることができた。冷却用循環液体としては信越化学工業の低粘度シリコンオイルKF-965を用い、ベローズポンプで圧送して-30℃の低温槽中の蛇管をくぐらせた後、電極の冷却管に通す。流量は最大200ml/minまで連続可変で、最大流量の場合には電極を-60K/minの冷却速度で冷やすことができる。電極に直接接触する冷却液体にシリコンオイルを用いていることと、導線の絶縁にテフロンを用いているため、この装置の使用限界温度はたかだか300℃であるが、一般的な高分子のTSDC測定にはこれで充分である。しかしもっと高温まで測定することが必要な場合には絶縁体と支持体を無機物、例えばガラ

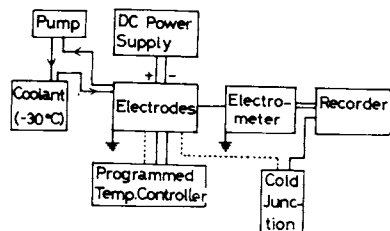


Fig. 3 Block Diagram of the Apparatus

ス繊維や磁製管に替え、冷却を液体窒素蒸発気体を流す方式に変えればよい。

Fig. 4 は電極の温度制御をデモンストレーションしたもので、測温用熱電対起電力の時間変化を示している。電場をかける前に、試料中に凍結されている残留歪による分極を取り除く目的で、両極を短絡した状態で、200℃ (T_g より約 50℃ 上の温度) 5 分間熱処理する。次いで分極温度 (T_p) まで下げ電場 (F_p) を t_p 分かけ、電場をかけたまま $-v_d$ の速度で温度を下げる。室温まで下がったら電場をはずし、微小電流計をつなぎ v_d の速さで昇温して TSDC を測定する。Fig. 4 には一定チャートスピードにおける定温、及びいくつかの速度での降温、昇温の制御例が示してある。いずれも非常に良くコントロールされていることが判るであろう。ここに記録されている起電力は Fig. 1 に見られるように試料に密着した金属電極の、試料のごく近傍にけられた小さな孔にさしこまれた熱容量の小さい較正熱電対で検出されたものであるから、試料温度そのものを示していると考えてよい。

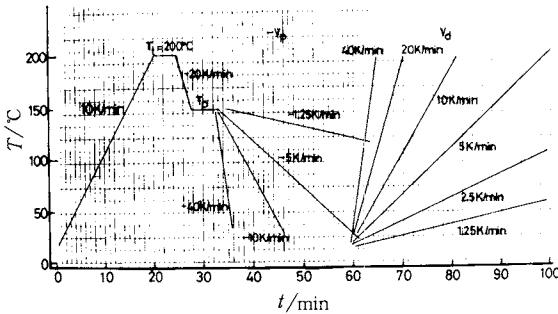


Fig. 4 Regulation of the (Sample) Temperature

Fig. 5 はビスフェノール A 型の芳香族ポリカーボネート (帝人パンライトフィルム, 分子量 4.6×10^4 , 厚さ 120 μm , T_g 150℃) の TSDC 測定例である。測定条件は図の下に記してある。ピークが 150℃ 付近にある鋭い電流極大は、この高分子のガラス転移の分子運動による脱分極電流であって、 T_p が 130℃ から 140℃ の間ではこれしか観測されない。160℃ より少し上のブロードな電流極大は、 T_p が 150℃ より高くなると出現し、Boyer ら⁶⁾ や Gillham ら⁷⁾、あるいは Cowie ら⁸⁾ が存在を主張している無定形高分子の液-液転移に関係ありそうである。著者はこれを、高温で電場をかけたことによって生じた、セグメントよりもっと大きな運動単位に関するある種の秩序構造の、熱運動による消失過程が TSDC として観測

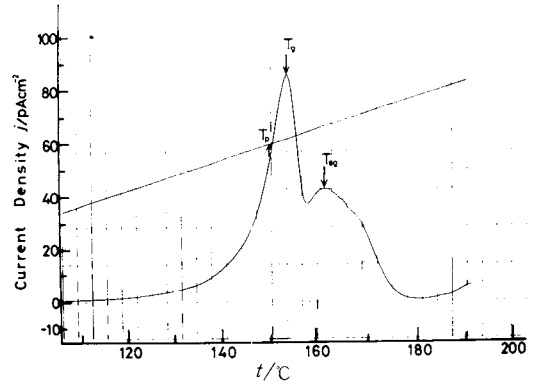


Fig. 5 TSDC of the Polycarbonate

$T_p=150^\circ\text{C}$, $E_p=600\text{ V}$ ($F_p=50\text{ kV/cm}$), $t_p=30\text{ min}$,
 $-v_p=-5\text{ K/min}$, $v_d=20\text{ K/min}$, in dry N_2

されているのではないかと考えている。この高温側の電流ピークは適当な T_p , F_p , t_p , v_d の測定条件下では二つに分裂する。Fig. 5 の例でも 170℃ 付近にショルダーが現れている。

文 献

- 1) 例えば P. K. C. Pillai and M. Mollah, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 69-81 (1980), R. Sharma *et al.*, *Polymer*, **21**, 925-8 (1980), I. Diaconu *et al.*, *Eur. Polym. J.*, **16**, 515-7 (1980), I. M. Talwar and S. Behari, *Makromol. Chem.*, **182**, 3361-7 (1981)
- 2) J. Vanderschueren *et al.*, *Macromolecules*, **13**, 973-7 (1980)
 赤真正人他, 高分子論文集 **38**, 587-91 (1981)
- 3) P. K. C. Pillai and S. F. Xavier, *Eur. Polym. J.*, **15**, 1149-53 (1979), M. Jarrigeon *et al.*, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 1-24 (1980)
- 4) J. Hong and J. O. Brittain, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2459-78 (1981)
- 5) E. Marchal *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 949-58 (1978)
- 6) P. M. Smith *et al.*, *Macromolecules*, **12**, 61-5 (1979), R. F. Boyer, *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 760-7 (1980)
- 7) J. K. Gillham *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 401-24 (1977), J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 749-55 (1979)
- 8) J. M. G. Cowie and I. J. McEvan, *Polymer*, **20**, 719-24 (1979), J. M. G. Cowie and I. J. McEvan, *Macromolecules*, **12**, 56-61 (1979)