

<熱測定応用研究の頁>

TSDC法による 超低周波領域誘電緩和 スペクトルのシミュレーション

Simulation of Dielectric Spectra in
the Ultralow Frequency Regions by Using
the TSDC Method

清水 博
Hiroshi Shimizu

1. はじめに

熱刺激脱分極電流(Thermally Stimulated Depolarization Current: TSDC)法は、試料に直流電場をかけて分極(あるいは電荷トラップ)という準平衡な励起状態を作り、それらの昇温過程での脱分極(あるいは電荷の解放)を電流として観測するものである。TSDC法は、力学的な粘弾性測定、電気的な誘電測定とならび多種多様な材料に適用されており、それらの報告には枚挙に暇がない。TSDC法は初期においてはエレクトレットの分極機構の解明に用いられていたが、近年、高分子材料の分子運動などの観測手段として応用され、その分解能の高さ、装置の簡便さなどから注目を集めている¹⁾⁻³⁾。

最近、著者らはTSDC法と、より分解能の高いサーマルサンプリング(Thermal Sampling: TS)-TSDC法を併用し、更に誘電スペクトルのシミュレーションを行い、これらを三位一体とした方法を、高分子の分子運動の解析に適用してきた⁴⁾⁻⁶⁾。この三位一体法はその分解能の高さ故に多くの情報(緩和時間の分布、緩和時間の温度依存性、緩和過程の熱力学的パラメータ等)が得られるだけでなく、誘電測定が困難な超低周波領域での誘電スペクトルの予測も可能となるので、より強力な解析手法として新しい展開が期待できると考えられる。

本稿では、高分子のガラス状態における局所緩和過程について解析した例を簡潔に紹介する。

2. ガラス状態における局所緩和過程

非晶性もしくは低結晶性高分子ではガラス転移が明確

に現れる。さらに、ガラス転移点(T_g)より低温側においても、種々の局所的な分子運動に起因する緩和過程が存在する。Fig.1は低結晶性(結晶化度 0.22)のポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)のTSDC並びにTS-TSDCスペクトルである。PCTFEは側鎖が無いいため、主要な緩和過程がすべて主鎖の分子運動に起因している。図に示されるように、高温側から β 、 γ_a 、 γ_c 緩和(命名はHoffman等⁷⁾による)に起因する3つのピークが観測された⁴⁾。 β 緩和は、ガラス転移に起因し、 γ 緩和は主鎖の再配列に起因する分子運動である。 γ 緩和におけるaおよびcの添字は、それぞれ無定形領域、結晶領域からの寄与であることを意味する。この図において特筆すべきことは、力学緩和及び誘電緩和法による測定では明瞭に分離できなかった低温領域にある γ 緩和が、比較的高い電界強度下のTSDCスペクトルにおいて、 γ_a 緩和と γ_c 緩和に分離できた点である。更に、TS-TSDCスペクトル(Fig.1の下の曲線群-10Kの温度間隔で分極し、10K毎のステップで測定)の各々を解析して得られた緩和パラメータを用いて誘電データ(ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$)を計算し、それらの結果の二次元及び三次元表示を行った⁵⁾。Fig.2は、PCTFEの誘電損失(ϵ'')の三次元スペクトルのシミュレーション結果である。この図において、高温側が β 緩和、低温側が γ 緩和である。図から、低周波数側では分離していた γ_a 、 γ_c 緩和が1Hz付近で合体して一つの極大ピークとなることがわかる。すなわち、この周波数領域より高周波数側では誘電測定法が γ 緩和を分離できないことが理解できる。この γ_a 緩和と γ_c 緩和の高周波側での合体は、TS-TSDCスペクトルの解析から両緩和過程における活性化エネルギーの分布の違い、並びにそれぞれの緩和時間の

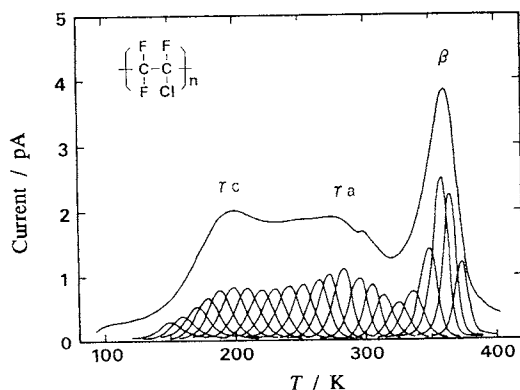


Fig.1 A global TSDC spectrum (upper curve) of PCTFE and elementary TSDC spectra (lower curves) isolated by TS experiments with ΔT and steps of 10K. [$E_p=120\text{kV/cm}$].

物質工学工業技術研究所: 〒305 つくば市東1-1
National Institute of Materials and Chemical Research,
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

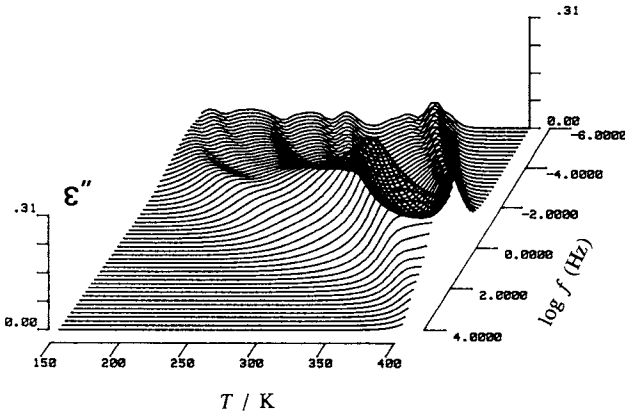


Fig.2 The simulated three-dimensional spectrum of the dielectric loss factor (ϵ'') of PCTFE.

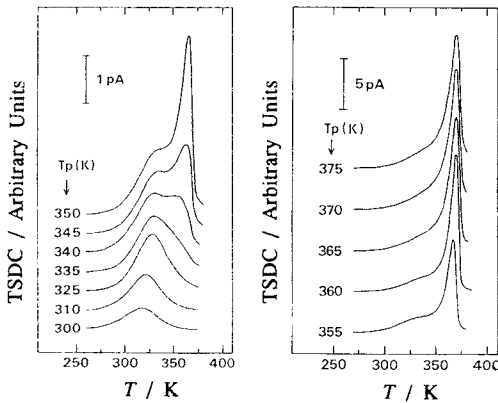


Fig.3 Global TSDC Spectra of amorphous PPS with varying T_p . [$E_p=120\text{kV/cm}$].

温度依存性が異なるために起こると考えられる。

次に、あらゆる種類のガラスに普遍的に存在すると考えられるようになった T_g 直下の二次的な緩和過程である、 $\text{sub-}T_g$ 緩和について述べる。Fig.3は分極温度(ポーリング温度: T_p)を変えて測定した低結晶性(結晶化度0.11)のポリ(*p*-フェニレンスルフィド)(PPS)のTSDCスペクトルである⁶⁾。図のように、 T_p が360K以上の場合には、ガラス転移に起因する鋭いピーク(α 緩和)だけが観測された。 T_p が355K以下の場合には、付加的なピークが低温側に現れ、特に345K付近で分極すると、2つのピークが混在したスペクトルが得られた。この T_g 直下の低温側のピークは $\text{sub-}T_g$ 緩和と考えられ、そのピーク温度は T_p の増加と共に単調に高温側にシフトした。この $\text{sub-}T_g$ 緩和は、やはり1Hzまでの交流法による誘電測定では観測できなかった。

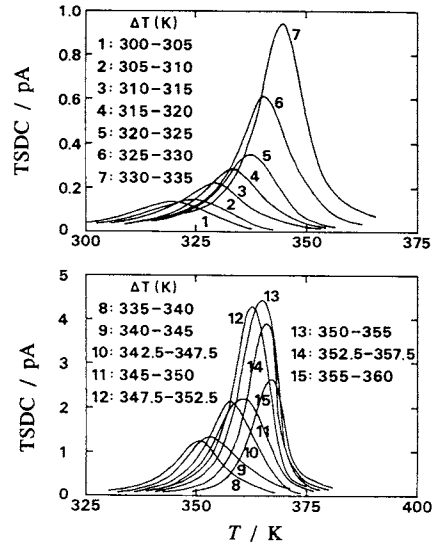


Fig.4 Elementary TSDC Spectra of amorphous PPS isolated by TS experiments with ΔT and steps of 5K. [$E_p=120\text{kV/cm}$].

Fig.4はPPSのTS-TSDCスペクトルである。この図において ΔT は分極の温度範囲を示している。ガラス転移に起因する α 緩和のピークが大きいので、 $\text{sub-}T_g$ 緩和を分離するため、 ΔT の間隔を5Kと小さくして測定した。これらのスペクトルを解析した結果、両緩和とも、その緩和時間の温度依存性が同一の緩和方程式に支配されていることが分かり、二つの緩和過程が運動していることが示唆された。このことから、 $\text{sub-}T_g$ 緩和はガラス転移の前兆現象であると考えられる。さらに、ここで得られた緩和パラメータを用いてPPSの誘電データを計算し、それらの二次元および三次元表示を行った。Fig.5はPPSの ϵ'' の三次元スペクトルのシミュレーション結果である。図において、低温・低周波側から高温・高周波側に大きな展開をしているのが α 緩和である。低温・超低周波側でのみ小さなピークとして現れているのが $\text{sub-}T_g$ 緩和である。通常の誘電データは二次元表示であるので、比較のために誘電スペクトルの二次元表示も Fig.6と Fig.7に示す。Fig.6は7通りの温度で計算した ϵ' と ϵ'' の周波数依存性であり、Fig.7は6通りの周波数で計算した ϵ' および ϵ'' の温度依存性である。Fig.6では、低温側でのスペクトル(曲線A,B,C)において超低周波領域($10^{-9}\sim 10^{-6}\text{Hz}$)に $\text{sub-}T_g$ 緩和が小さなピークまたはショルダーとして現れるのが分かる。高温側でのスペクトル(曲線E,F,G)において高周波側($10^{-4}\sim 10^{-2}\text{Hz}$)に大きなピークとなっているのは α 緩和である。同様に、Fig.7においても超低周波側でのスペクトル(曲線A,B,C)において低温側

(260K~320K)に $sub-T_g$ 緩和が小さなピークまたはショルダーとして現れるのが分かる。この様に、誘電スペクトル

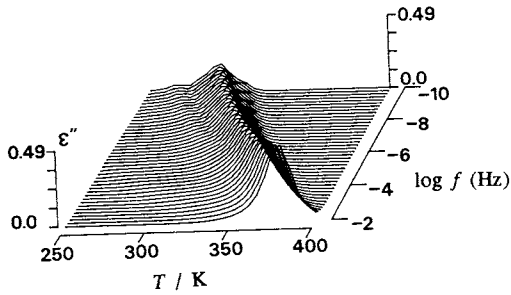


Fig.5 The simulated three-dimensional spectrum of the dielectric loss factor (ϵ'') of amorphous PPS.

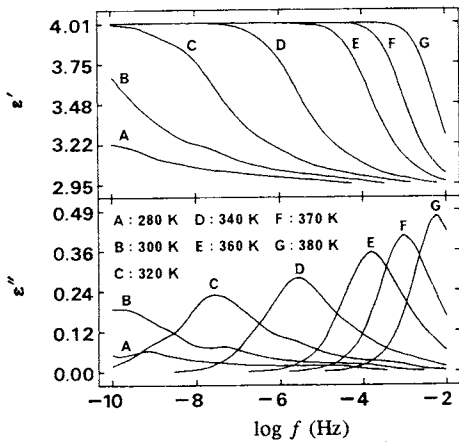


Fig.6 The frequency dependence of the simulated ϵ' and ϵ'' .

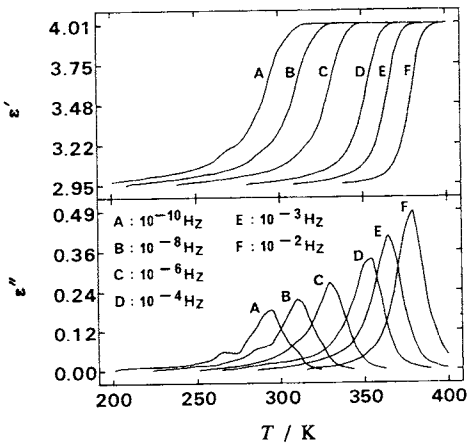


Fig.7 The temperature dependence of the simulated ϵ' and ϵ'' .

ルの二次元/三次元シミュレーションから、交流法による誘電測定において、 $sub-T_g$ 緩和が α 緩和から分離して、単独のピークとして現れるのは、超低周波領域であることが予測できた⁶⁾。これは、両緩和過程とも、その緩和時間の温度依存性は同一の緩和方程式に支配されているが、活性化エネルギーの分布の違いにより超低周波領域でのみピーク分離が起きているためと思われる。

3. おわりに

高分子系ではその構造故にガラス転移をはじめとして、それぞれの分子運動に起因する緩和過程の緩和時間は極めて長いのが特徴である。従って、これらの緩和過程を捕捉しようとする時、上述したように交流法ではその測定周波数が極めて低周波になるため、測定上の困難が生ずる場合がある。しかしながら、直流法であるTSDC法がこれらの測定、解析に威力を発揮するのは、TSDC法の測定そのものの等価周波数が 10^{-3} Hzオーダーの低周波数に匹敵するからであると言われている^{1),2)}。この等価周波数というのはTSDCピークと同じ温度のところに、誘電損失(ϵ'')のピークが現れるように測定すべき交流法の周波数のことである。実際、上述した系でもこの等価周波数は 10^{-3} ~ 10^{-4} Hzオーダーであることが推察された^{5),6)}。

TS-TSDC法の測定法の詳細、本方法により測定したスペクトルの解析法、緩和データを用いて誘電データを計算する方法等については紙面の都合上割愛するので、文献³⁾⁻⁵⁾を参照して頂きたい。本稿で紹介した三位一体法が高分子系の複雑な緩和過程の解析に寄与できることを願って止まない。

文献

- 1) J. van Turnhout, *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets* (Elsevier, Amsterdam, 1975).
- 2) J. Vanderschueren and J. Gasiot, in *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, edited by P. Bräunlich (Springer, Berlin, 1979).
- 3) 清水 博, 理学電機ジャーナル 24, 29(1993).
- 4) H. Shimizu and K. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1616 (1989).
- 5) H. Shimizu and K. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L800 (1990).
- 6) H. Shimizu and K. Nakayama, *J. Appl. Phys.* 74, 1597 (1993).
- 7) J. D. Hoffman, G. Williams and E. Passaglia, *J. Polym. Sci. Part C*, 14, 173 (1966).