

固体 ^{19}F MAS NMR と WAXD 測定を用いた VDF-TFE 共重合体の 結晶構造と分子運動性の解析

東工大院理工 ○大橋 龍二・山田 和彦・安藤 慎治, KAUST 山内 一夫

【緒言】 ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は強誘電性を示す代表的な高分子であるが, その結晶多形のうち β 晶のみが強誘電性を強く発現することから結晶形の制御が重要である. 一方, VDF とトリフルオロエチレン(TrFE)やテトラフルオロエチレン(TFE)に代表される含フッ素モノマーとのランダム共重合体は, 特定の組成範囲において強誘電性を示す β 晶が最安定状態であり, 強誘電-常誘電相転移現象を示すことが報告されている[1-3]. 本研究では, P(VDF-co-TFE)の強誘電-常誘電相転移における分子構造変化を明らかにするため, 結晶化度の高いフィルムを作製し, 広角 X 線回折と固体 ^{19}F -MAS NMR により結晶相の熱膨張挙動及び結晶相中の高分子鎖の運動性解析を行った.

【実験】 ダイキン工業㈱より提供された VDF 分率 80 mol% の P(VDF-co-TFE)を *N,N*-ジメチルアセトアミドに溶解させ, 溶液をスピコーターで Si 基板上に製膜後, 真空下 60 °C で 6 h 乾燥させた. 作製したフィルムをホットステージ(Mettler Toledo, FP82HT)上で融解後, 0.2 °C/min で徐冷し高結晶性フィルムを得た. 試料の結晶構造と分子運動性の解析を示差走査熱量(DSC)測定, 温度可変赤外分光(VT-FTIR)測定, 温度可変広角 X 線回折 (VT-WAXD)測定, および温度可変固体 ^{19}F -MAS 核磁気共鳴(VT-NMR)測定を用いて行った.

【結果と考察】 DSC 測定から約 125 °C において強誘電-常誘電相転移が観測された. VT-FTIR 測定から相転移温度(T_c)よりも約 10 °C 低い温度域で主鎖構造における *trans* と *gauche* のコンホメーション交換が活発化することが明らかとなった(Fig. 1). VT-WAXD 測定から, 強誘電相である斜方晶は *a* 軸方向に選択的に熱膨張し, T_c 付近において常誘電相である擬六方晶に転移することが示された. しかし一部の斜方晶は, T_c 以上においても擬六方晶に転移せずに斜方晶構造を維持し, 擬六方晶の *a* 軸と等しくなるまで膨張を続けた(Fig. 2). 次いで, 相転移過程における結晶部の分子運動性を解析するために, VT-NMR 測定を行った. ^{19}F MAS NMR 測定ら, *all-trans* 型の結晶構造から *trans-gauche* のコンホメーション交換が生じている結晶構造に相転移することが示された. また, 結晶中の連鎖ごとの運動性を解析するため, 各連鎖における ^{19}F 核の回転座標系のスピン-格子緩和時間($T_{1\rho}^{\text{F}}$)を求めた結果, P(VDF-co-TFE)の相転移現象は $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 連鎖が起点となり, 狭い温度範囲(115~120 °C)において分子鎖全体に広がる運動が昂進・活発化することが示された(Fig. 3).

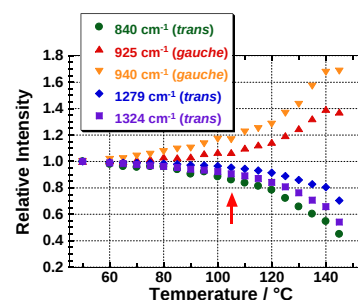


Figure 1. Temperature dependence of IR intensity of melt-crystallized film.

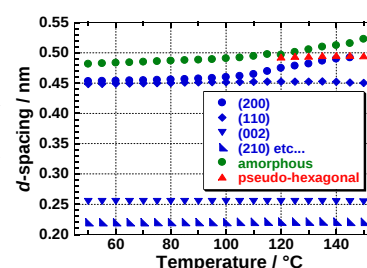


Figure 2. Temperature dependence of Miller indices estimated from WAXD.

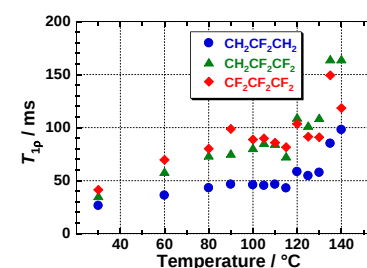


Figure 3. Temperature dependence of ^{19}F rotating-frame spin-lattice relaxation time ($T_{1\rho}^{\text{F}}$).

[1] H. Ohgashi, K. Omote, T. Gomyo, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3281 (1995). [2] A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **16**, 1529 (1983). [3] K. Aimi, S. Ando, P. Avale, R. K. Harris, *Polymer*, **45**, 2281 (2004).

Analysis of Crystal Structures and Molecular Mobility of VDF-TFE Copolymer Based on WAXD and Solid-state ^{19}F MAS NMR

Ryuji OHASHI¹, Kazuo YAMAUCHI², Kazuhiko YAMADA¹ and Shinji ANDO¹, (¹ Dept. Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan
² NMR Core Labs., King Abdullah Univ. Sci. Technol., Thuwal, 23955-6900, Saudi Arabia)

¹Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

Key Words: Fluoropolymer / Solid state ^{19}F MAS NMR / WAXD / Ferroelectric to Paraelectric Phase Transition

Abstract: The crystal structures and molecular mobility of melt-crystallized film of vinylidenefluoride(VDF)-tetrafluoroethylene(TFE) copolymer (80:20) was investigated using differential scanning calorimetry (DSC), variable temperature Fourier transform infrared spectroscopy (VT-FTIR) and variable temperature wide angle X-ray diffraction (VT-WAXD). The exchange motion between *trans* and *gauche* conformers became active at 10 degrees lower than the ferroelectric to paraelectric phase transition (125 °C). During the phase transition, the orthorhombic crystal gradually expanded, while the quasi-hexagonal crystal suddenly appeared. In addition, the mobility of polymer chains was investigated using variable temperature solid-state ^{19}F MAS NMR and ^{19}F rotating-frame spin-lattice relaxation time ($T_{1\rho}^{\text{F}}$). The results suggest that the phase transition is initiated at $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ sequence in the chains, which has the most vigorous mobility below the transition temperature.