

赤外分光法を用いた高分子膜における  
強誘電性の分子機構に関する研究

Study on Molecular Mechanism of Ferroelectricity  
in Polymer Films Using Infrared Spectroscopy

2017 年 3 月

磯田 隼人

Hayato ISODA

赤外分光法を用いた高分子膜における  
強誘電性の分子機構に関する研究

Study on Molecular Mechanism of Ferroelectricity  
in Polymer Films Using Infrared Spectroscopy

2017 年 3 月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科  
化学・生命化学専攻 構造化学研究

磯田 隼人

Hayato ISODA

# 目次

第1章 序論 .....	3
第2章 赤外分光法を用いたポリフッ化ビニリデン (PVDF) 共重合体 フィルムにおける強誘電性の分子機構に関する研究 .....	10
2.1 序 .....	10
2.2 実験 .....	11
2.2.1 急冷一軸延伸フィルムの作成	
2.2.2 フィルムの広角 X 線回折の測定	
2.2.3 急冷一軸延伸フィルムにおける偏光赤外スペクトルの測定	
2.2.4 急冷一軸延伸フィルムの段階的サイクル電場印加時における 赤外スペクトルの測定	
2.3 結果と考察 .....	12
2.3.1 広角 X 線回折	
2.3.2 急冷一軸延伸フィルムの赤外スペクトルと分子配向	
2.3.3 段階的サイクル電場印加時における赤外バンド強度の変化	
2.3.4 段階的サイクル電場に対する赤外バンド強度変化のプロット	
2.4 結論 .....	17
第3章 赤外分光法を用いた奇数ナイロンフィルムにおける 強誘電性の分子機構に関する研究 .....	34
3.1 序 .....	34
3.2 実験 .....	35
3.2.1 急冷一軸延伸フィルムの作成	
3.2.2 フィルムの広角 X 線回折の測定	
3.2.3 急冷一軸延伸フィルムにおける偏光赤外スペクトルの測定	
3.2.4 密度汎関数理論計算	
3.2.5 急冷一軸延伸フィルムの段階的サイクル電場印加時における 赤外スペクトルの測定	
3.2.6 加熱フィルムの段階的サイクル電場印加時における 赤外スペクトルの測定	
3.3 急冷一軸延伸フィルムに関する結果と考察 .....	37
3.3.1 広角 X 線回折	
3.3.2 赤外スペクトルの帰属	

3.3.3	分子配向	
3.3.4	段階的サイクル電場印加時における赤外バンド強度の変化	
3.3.5	段階的サイクル電場に対する赤外バンド強度変化のプロット	
3.3.6	強誘電性の分子機構	
3.4	加熱スピンキャストフィルムに関する結果と考察	46
3.4.1	段階的サイクル電場印加時における赤外バンド強度の変化	
3.4.2	段階的サイクル電場に対する赤外バンド強度変化のプロット	
3.5	結論	48
第4章	赤外分光法を用いた偶数ナイロンフィルムにおける 強誘電性の分子機構に関する研究	81
4.1	序	81
4.2	実験	82
4.2.1	急冷一軸延伸フィルムの作成	
4.2.2	フィルムの $D-E$ 測定	
4.2.3	フィルムの広角 X 線回折の測定	
4.2.4	急冷一軸延伸フィルムにおける偏光赤外スペクトルの測定	
4.2.5	急冷一軸延伸フィルムの段階的サイクル電場印加時における 赤外スペクトルの測定	
4.3	結果と考察	83
4.3.1	広角 X 線回折	
4.3.2	急冷一軸延伸フィルムの $D-E$ 測定	
4.3.3	赤外スペクトルの帰属	
4.3.4	分子配向	
4.3.5	段階的サイクル電場印加時における赤外バンド強度の変化	
4.3.6	段階的サイクル電場に対する赤外バンド強度変化のプロット	
4.3.7	強誘電性の分子機構	
4.4	結論	89
第5章	総括	106
謝辞		108
研究業績		109



## 第1章 序論

近年、強誘電性を示す高分子材料に注目が集まり、高分子強誘電体として広く知られている。これらの物質は、強誘電性と高分子としての物理的特性を兼ね備えており、フレキシブルなセンサーやアクチュエーター、トランジスター型メモリーデバイスへ応用されている。

強誘電性とは、電気双極子の配列により試料全体で自発分極を有し、かつ、外部電場印加により分極反転を生じ、電場切断後も反転分極を保持する性質を指す[1]。試料中で原子や分子が規則正しく配列した結晶では、結晶の単位胞が対称心をもたない場合、双極子の配列の仕方に応じて、単位胞が双極子モーメントをもつ。その場合、試料中での結晶ドメインの配向分布に応じて、試料全体でもマクロな自発分極を生じる。一方、電場印加による試料全体での分極反転は、ミクロな双極子の反転に由来する。双極子が反転することで、結晶の単位胞やドメインの分極が反転し、試料全体での分極反転が生じる[2]。双極子の反転は、試料中における分子構造変化や原子団の配向変化に由来するため、強誘電性を担う分子機構の解明は不可欠である。

試料への電場印加に伴うマクロな分極変化は、 $D-E$  測定で観測可能である。強誘電体では、印加電場に対する試料全体の分極は、電場を正負に掃引した際にヒステリシス曲線を描く (図 1. 1)。電場印加によって生じた分極は、電場切断後も残留分極として残る。一方、逆向きの電場を印加していくと、試料内における結晶の単位胞やドメインの分極が徐々に反転していき、やがて試料全体での分極が 0 になる[3]。このときの印加電場を抗電場という。抗電場前後では、試料全体の分極は正負が逆転する。反転した双極子は、さらに大きな電場を印加しても、電場方向へ配向が僅かに進むのみである。強誘電体における、外部電場印加による分極反転前後の二状態は、自由エネルギーの極小となる[1]。強誘電体として無機物と有機物が報告されているが、それらの  $D-E$  ヒステリシス曲線の形状や、抗電場と残留分極の値はミクロな分子機構に依存する。

以下に、これまでに開発された強誘電体の概要と、本研究の意義を述べる。強誘電体の種類としては、変位型と秩序-無秩序型の 2 種類が存在し、強誘電性を担う分子機構はそれぞれ異なる[1]。いずれの強誘電性も、分極をもつ結晶に由来するため、試料作成時には、これらの結晶性を向上させる試みが重要である。

変位型強誘電体とは、温度上昇によって強誘電相が常誘電相に転移する温度であるキュリー点以上では、結晶内のイオンの平衡位置が対称性の高い位置にあるが、キュリー点以下では対称性の低い位置に結晶相転移を生じ、結晶全体

で自発分極を生じるものを指す[1]。これらの試料中では、分極反転が原子の変位により生じる。電場印加によって原子が変位することで、結晶の単位胞やドメインの分極が反転し、試料全体での分極反転が生じる。変位型強誘電体の例としては、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) やニオブ酸カリウム ( $\text{KNbO}_3$ ) などの、強誘電性のペロブスカイト結晶を含む無機物が古くから知られている。変位型強誘電体の試料における、抗電場は数十  $\text{kV/cm}$  程度である[2]。

秩序－無秩序型強誘電体とは、試料中のドメイン内に反転可能な双極子があり、高温ではその配向がランダムであるが、キュリー点以下では規則配列して試料全体で自発分極を生じるものを指す[1]。これらの試料中では、分極反転が原子団の反転により生じる。秩序－無秩序型強誘電体に属する無機物の例としては、亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) やリン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、硫酸グリシン ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) などが知られている[1]。亜硝酸ナトリウムでは、外部電場印加により結晶の単位胞内で  $\text{NO}_2^-$  が反転することで、マクロな分極反転が生じる[4]。また、有機低分子の強誘電体として近年注目を集めたクロコン酸 ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5$ ) では、分子同士が水素結合によって連なったシート内で、外部電場印加によって秩序化した配置のプロトンの分子間移動を伴う分極反転が生じる[5]。このようにプロトンの移動を伴う分極反転を生じる強誘電体は、プロトン移動型強誘電体とも呼ばれる。秩序－無秩序型強誘電体の試料における抗電場は、数～数十  $\text{kV/cm}$  程度である[2, 4, 5]。

本論文で対象とする高分子強誘電体も、秩序－無秩序型に分類される。これらの分子鎖中には、大きな双極子モーメントをもつ  $\text{CF}_2$  基やアミド結合などの官能基が存在する。その場合、高分子鎖の構造によって繰り返し単位が双極子モーメントをもつことがあり、空間群の対称性に依存して結晶の単位胞が双極子モーメントをもち、さらに、試料全体でのマクロな自発分極の発現が可能となる。このような高分子に外部電場を印加した際、分子レベルでは高分子鎖の反転が起こり、電場切断後は、反転した高分子鎖の配向は維持され、残留分極の発現に寄与すると考えられている[2]。高分子強誘電体では  $0.5 \text{ MV/cm}$  以上の大きな抗電場を要するのが特徴である[4]。

上述した無機物や有機低分子は、試料の単結晶化が容易であるため、低電圧駆動のメモリデバイスや半導体デバイスへの応用が進んでいる。一方、高分子ではその物理的特性を活かした、フレキシブルな高耐久性のセンサーやアクチュエーターへの実用化が進んでいる。しかしながら、強誘電性を示す高分子試料の報告例は少なく、1969年のポリフッ化ビニリデン (PVDF) に関する報告以降[6]、PVDFの共重合体やポリアミドにおける報告に限定されている[6–16]。

代表的な高分子強誘電体である PVDF において、高分子鎖の繰り返し単位は全トランス配座の  $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$  であり、図 1.2(a) のように表される。  $\text{CF}_2$  基を含む

ため、繰り返し単位で双極子モーメントをもつ。PVDF 高分子鎖が形成する幾つかの結晶系のうち、 $\beta$ 結晶では、全トランス配座の全ての分子鎖が同方向に配列しているため、結晶の単位胞は双極子モーメントをもち、試料全体でマクロな分極が発現する[17-19]。また、PVDF は、単独重合体だけでなく、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、ヘキサフルオロプロピレンとの共重合体においても、強誘電性が報告されている[7-14]。これらの共重合体においては、 $\beta$ 結晶相を有する試料作成が容易なため、材料開発面では PVDF の共重合体が主に用いられている。

ポリアミドとして知られるナイロンにおいては、高分子鎖の繰り返し単位はアミド結合とメチレン鎖が繋がった構造 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n-$ をとる。ナイロンは $\beta$ -シート構造をとっており、高分子鎖の繰り返し単位に奇数個の炭素原子を含む奇数ナイロンと、偶数個の炭素原子を含む偶数ナイロンに大別される。例として図 1.2(b)に奇数ナイロンのナイロン 11 の構造を、図 1.2(c)に偶数ナイロンのナイロン 12 の構造を示す。奇数ナイロンの分子鎖は、繰り返し単位にアミド結合を一つ含み、双極子モーメントをもつ。すなわち、双極子モーメントをもつ結晶の単位胞が存在するため、奇数ナイロンからは強誘電性が期待され、実際に報告されている[15]。一方、偶数ナイロンの分子鎖は、繰り返し単位に互いに反対向きの二つのアミド結合を含み、双極子モーメントが打ち消し合うため、結晶の単位胞は双極子モーメントをもたず、強誘電性は期待されない。しかしながら、偶数ナイロンのナイロン 6 で強誘電性が報告されており[16]、ナイロンの強誘電性の起源は興味深い。

無機物の強誘電体の大部分が属する変位型では、X 線結晶構造解析によって自発分極を有する結晶構造の詳細な知見が得られており、また、抗電場以上の電場印加によって原子の変位により自発分極が反転することもわかっている[1]。一方、秩序-無秩序型に属する高分子強誘電体における分極反転の分子機構に関して、PVDF では、電場印加に伴い、高分子鎖全体の高分子鎖軸周りの回転によってマクロな分極反転を生じ、強誘電性を示すと考えられているが[4]、実験からの検証は十分ではない。また、ナイロンにおける分子機構は未解明である。これらの高分子試料は、結晶と非晶質など複数の相が絡み合った高次構造をとるため、強誘電性を担う分子機構は複雑である。

赤外スペクトルでは、個々の赤外バンドの解析により、電場印加に伴う高分子鎖全体や官能基における運動を検出可能である。また、試料中の結晶や非晶質成分を異なるバンドとして観測でき、結晶と非晶質の分子構造変化を別々に検出可能なため、高分子試料の強誘電性を担う分子機構の解明に大きな威力を発揮する。特に高分子強誘電体では、外部電場印加によって原子団の反転を伴うため、赤外スペクトルを測定することにより、結晶や非晶質領域における高

分子鎖全体や官能基の違いが観測できる。その際、強誘電性を担う双極子反転を反映する赤外バンドは、抗電場付近を極値とするバタフライ型ヒステリシスループを示し、これは  $D-E$  ヒステリシスループに対応する[17-21]。しかしながら、既報では PVDF とその共重合体における  $CF_2$  はさみと  $CF_2$  横揺れ[17-20]や、ナイロン 11 における NH 伸縮とアミド I (CO 伸縮) [21]など、解析されたバンドは限定的であり、分子機構は未解明な点が多い。

本論文では、赤外吸収分光法を用いて、高分子強誘電体フィルムにおける分極反転の分子機構を研究した。まず、代表的な PVDF の類似物質として、強誘電性を示すフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのランダム共重合体 (P(VDF-HFP)) を研究し、次に、強誘電性を示す奇数ナイロンの代表としてナイロン 11 を、強誘電性を示す偶数ナイロンとしてナイロン 12 を研究した。以上の物質を通じて、これまでに報告のあった高分子強誘電体における分極反転の分子機構を解明する。

以下に本論文の概要を示す。本論文は 5 章より構成される。

第 2 章では、P(VDF-HFP)の $\beta$ 結晶相に関する研究を述べる。強誘電性の $\beta$ 結晶相[22-24]を有する急冷一軸延伸フィルムに電場を段階的に印加しながら、延伸方向に垂直な偏光で赤外吸収スペクトルを測定した。個々の $\beta$ 結晶バンドにおけるバタフライ型の強度変化を、高分子鎖軸周りの分子全体の回転による分極反転により説明した。

第 3 章では、奇数ナイロンに関する研究を述べる。ナイロン 11 の強誘電性を示す $\delta'$ 相 (スメクチック相) [25]において、急冷一軸延伸フィルムを用いた赤外スペクトルの強度変化から、極性基アミド結合のみが外部電場印加で反転し、メチレン鎖は反転しないことがわかった。 $\delta'$ 相における強誘電性の分子機構として、逆平行 $\beta$ -シート内でのアミド結合の局所的な反転と、隣接分子鎖間での水素結合の切断・再形成を伴う新しいモデルを提案する。同モデルは他の奇数ナイロンにも適用可能である。

第 4 章では、偶数ナイロンに関する研究を述べる。ナイロン 12 は分子構造上、強誘電性は期待されないが、 $\gamma'$ 相と呼ばれる急冷試料[26]で東陽テクニカによる依頼測定を行ったところ、強誘電性が観測された。急冷一軸延伸フィルムの測定結果は、第 3 章のナイロン 11 の結果と同様であった。すなわち、奇数・偶数全てのナイロンにおける強誘電性の分子機構に、上記のモデルは適用される。以上により、これまで分子機構が不明であったナイロンの強誘電性について、統一的な結論が得られた。

第 5 章では本論文の総括として、本研究で得られた結論と展望を述べる。

## 引用文献

- [1] 犬石 嘉雄, 中島 達二, 川辺 和夫, 家田 正之 著, 電気学会大学講座 誘電体现象論, 電気学会, 1973, 153–181.
- [2] 塩寄 忠 監修, 強誘電体材料の応用技術, シーエムシー出版, 2001, 14–73.
- [3] 志村 史夫, したしむ電子物性, 朝倉書店, 2001, 77–95.
- [4] S. Horiuchi, *Mol. Sci.*, **5** (2011) A0041.
- [5] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, Y. Tokura, *Nature*, **463** (2010) 789–792.
- [6] H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8** (1969) 975–976.
- [7] Y. Oka, Y. Murata, N. Koizumi, *Polym. J.*, **5** (1986) 417–427.
- [8] T. Furukawa, A.J. Lovinger, G.T. Davis, M.G. Broadhurst, *Macromolecules*, **16** (1983) 1885–1890.
- [9] H. Kodama, Y. Takahashi, T. Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 3589–3595.
- [10] A.C. Jayasuriya, J.I. Scheinbeim, *Appl. Surf. Sci.*, **175–176** (2001) 386–390.
- [11] A.C. Jayasuriya, A. shirokauer, J.I. Scheinbeim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39** (2001) 2793–2799.
- [12] M. Wegener, W. Künstler, K. Richter, R. Gerhard-Multhaupt, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 7442–7447.
- [13] X. He, K. Yao, B.K. Gan, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 084101.
- [14] A.J. Lovinger, *Macromolecules*, **16** (1983) 1529–1534.
- [15] B. Z. Mei, J. I. Scheinbeim, B. A. Newman, *Ferroelectrics*, **144** (1993) 51–60.
- [16] T. Itoh, M. Takano, T. Yanagisawa, M. Hashimoto, *Ferroelectrics*, **216** (1998) 35–51.
- [17] A. Büchtemann, W. Stark, D. Geiss, *Acta Polym.*, **39** (1988) 171–174.
- [18] A. Büchtemann, D. Geiss, *Polymer*, **32** (1991) 215–220.
- [19] A. Büchtemann, W. Stark, *Acta Polym.*, **42** (1991) 319–322.
- [20] A. Büchtemann, *Vib. Spectrosc.*, **4** (1993) 231–237.
- [21] H. H. Yu, L. J. Fina, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34** (1996) 781–788.
- [22] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 1135–1141.
- [23] J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **4** (1966) 941–951.
- [24] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polym. J.*, **3** (1975) 600–610.
- [25] J. W. Lee, Y. Takase B. A. Newman, J. I. Scheinbeim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **29** (1991) 273–277.
- [26] N. Hiramatsu, K. Haraguchi, S. Hirakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1999) 335–339.

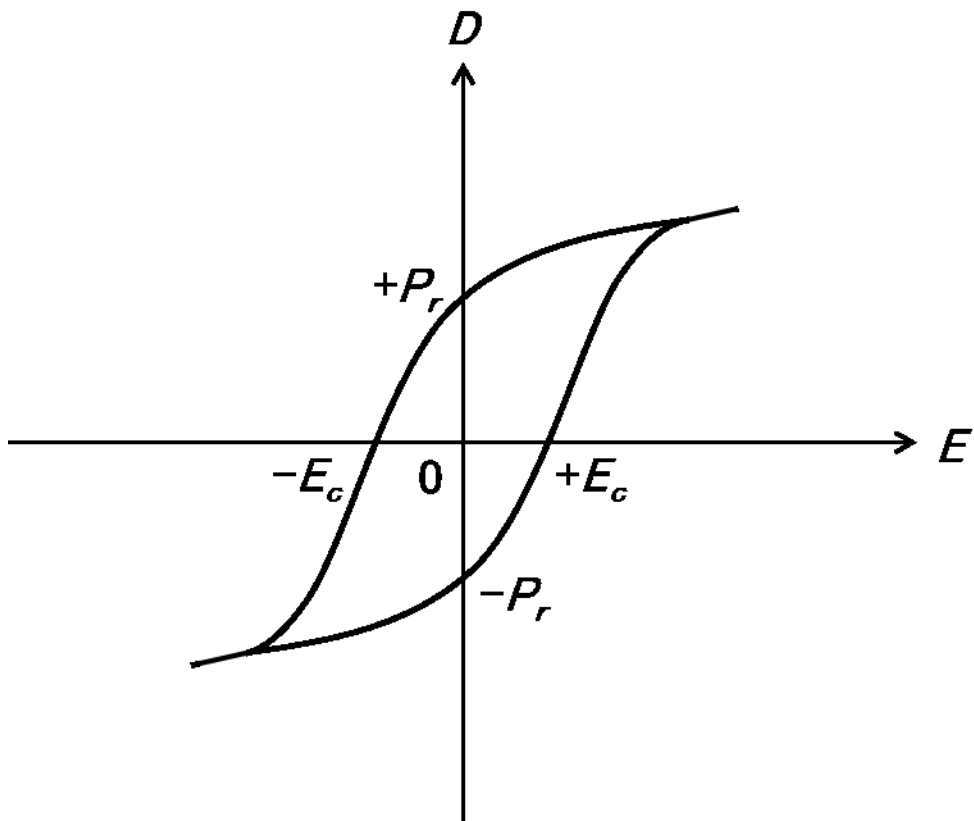
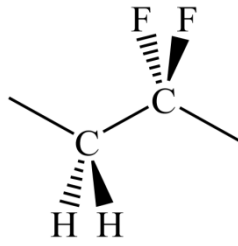


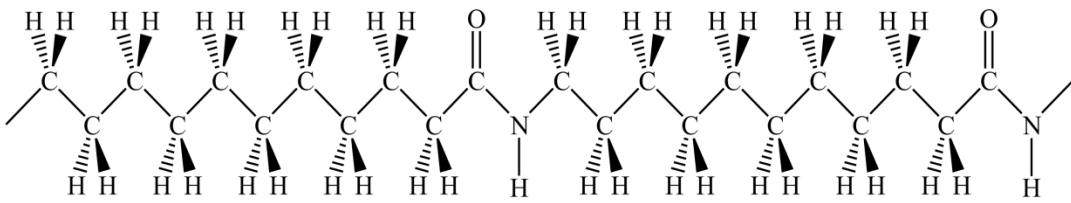
図 1.1 強誘電体の分極ヒステリシスループ

$P_r$ : 残留分極,  $E_c$ : 抗電場

(a)



(b)



(c)

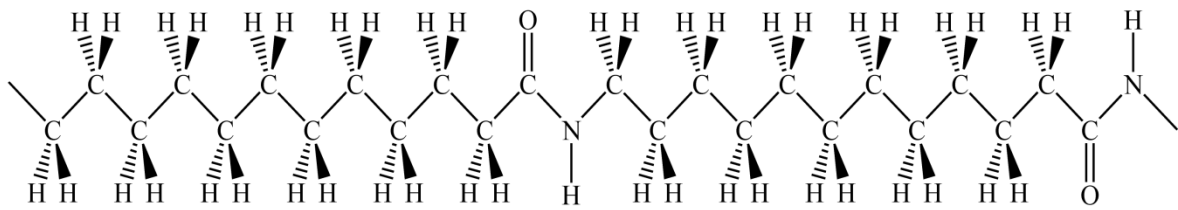


図 1.2 (a)PVDF と(b)ナイロン 11, (c)ナイロン 12 の化学構造

## 第2章 赤外分光法を用いたポリフッ化ビニリデン (PVDF) 共重合体フィルムにおける強誘電性の分子機構に関する研究

### 2.1 序

本章では、赤外分光法を用いた、PVDF 共重合体フィルムにおける強誘電性の分子機構に関する研究について述べる。対象として、強誘電性を示す PVDF (図 2.1(a)) の共重合体として代表的な P(VDF-HFP) (図 2.1(b)) を用いた。

高分子試料である PVDF は幾つかの結晶相を有することが知られているが、その中で極性の $\beta$ 結晶 (図 2.2(a)) における強誘電性が報告されている[1]。 $\beta$ 結晶は斜方晶系の結晶格子 (格子定数:  $a = 8.58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.91 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.56 \text{ \AA}$  (高分子鎖軸);  $Z = 2$ ) [2, 3] をとり, 空間群は  $Cm2m$  ( $C_{2v}^{14}$ ) に属する。 $\beta$ 結晶において, 高分子鎖は全トランス (TT) 配座をとる。PVDF 分子鎖中の  $CF_2$  基は双極子モーメントをもつため, 全ての分子鎖が同方向に配列した $\beta$ 結晶の結晶格子も双極子モーメントをもつ。一方, 熱安定な結晶相として知られる $\alpha$ 結晶は, 単斜晶系の結晶格子 (格子定数:  $a = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.62 \text{ \AA}$  (高分子鎖軸),  $\beta = 90^\circ$ ;  $Z = 2$ ) [2, 3] をとり, 空間群は  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ) に属する (図 2.2(b))。 $\alpha$ 結晶において, 高分子鎖は TG'TG'配座をとる。結晶格子中で双極子モーメントが空間的に打ち消し合うため,  $\alpha$ 結晶の結晶格子は双極子モーメントをもたず,  $\alpha$ 結晶は常誘電性である。

PVDF の一軸延伸フィルムは $\beta$ 結晶化度が 50 %程度と低く, 非晶質の割合が大きいことから, 再現性の良い強誘電性試料としての応用が困難であった。しかしながら, その後, フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンとの共重合体 (P(VDF-TrFE)) [4-6], P(VDF-HFP) [7-10], 四フッ化エチレンとの共重合体 (P(VDF-TeFE)) [11]に関する研究が進められ, PVDF 共重合体は $\beta$ 結晶化度の高い強誘電性薄膜の作成が可能な物質として, 有機デバイスへの応用が盛んに進められた。本研究で用いた P(VDF-HFP)の一軸延伸フィルムと薄膜においても, 強誘電性が報告されている[7-10]。

赤外スペクトルにおける, PVDF の $\beta$ 結晶相由来のバンドの帰属は過去に報告されており[12-16], Naegele と Yoon は, PVDF の一軸延伸フィルムに外部電場を印加して, 赤外バンドの強度変化を研究し, 強誘電性  $D-E$  ヒステリシスループに対応するバタフライ型の変化を報告した[17]。このようなバタフライ型の赤外バンド強度変化は, P(VDF-TrFE)においても報告されている[18]。一軸延伸フィルムにおける, 外部電場印加に伴う  $CF_2$  基の回転は, 赤外スペクトルにお



る  $\text{CF}_2$  はさみ振動 ( $510 \text{ cm}^{-1}$ ) と  $\text{CF}_2$  横揺れ振動 ( $445 \text{ cm}^{-1}$ ) のバンド強度変化から考察された[19–22]. P(VDF-TrFE)においては, 一軸延伸フィルムの加熱による結晶化度の増加が, フィルムへの外部電場印加時における, 赤外バンドの強度変化に及ぼす影響についても研究が進められた[18, 23, 24]. しかしながら, 既報で解析されたバンドは少数に限られており, 分子機構には未解明な点も少なくない.

本章では, 強誘電性の P(VDF-HFP)急冷一軸延伸フィルムに, 段階的に電場を印加した際の,  $\beta$ 結晶相における高分子鎖由来の赤外バンド強度変化を解析した. 測定結果は, 高分子鎖全体の高分子鎖軸周りの回転とクリスタリットの再配向挙動で説明可能である.

## 2.2 実験

### 2.2.1 急冷一軸延伸フィルムの作成

(P(VDF-HFP)) (モル分率, 1 : 0.18) (シグマーアルドリッチ) のペレットを購入し, 市販のアルミシートで挟み, ユニバーサルフィルムメーカー (エス・ティ・ジャパン) を用いて  $250^\circ\text{C}$ , 10 ton で熔融圧延した. その後, 氷水中で急冷し, アルミシートを剥がしてから手動一軸延伸機 (井元製作所) を用いて室温で約 3 倍に延伸したフィルムを作成した. 膜厚をマイクロメーターで測定したところ,  $6.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$  であった.

### 2.2.2 フィルムの広角 X 線回折の測定

リガク RINT-TTR III を用いてフィルムの広角 X 線回折パターンを測定した. X 線源には  $\text{Cu K}\alpha$ 線 ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) を用いて  $\theta - 2\theta$  スキャンを行った. 測定には, 熔融圧延した後にプレス器の電源を切り, プレス器内で徐冷したフィルム, 圧延直後に氷水中で急冷したフィルム, 急冷一軸延伸フィルムの 3 種類を用いた.

### 2.2.3 急冷一軸延伸フィルムにおける偏光赤外スペクトルの測定

急冷一軸延伸フィルムにおいて, 延伸方向に垂直と平行な偏光を用いて赤外吸収スペクトルを測定した. 赤外スペクトル測定にはフーリエ変換型赤外分光計 (デジラボ FTS-7000) を用い, 検出器  $\text{HgCdTe}$  で分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 入射孔  $2 \text{ cm}^{-1}$

の条件下で 512 回の積算で測定を行った。偏光子にはワイヤーグリッド偏光子（スペカック）を用いた。

#### 2.2.4 急冷一軸延伸フィルムの段階的サイクル電場印加時における赤外スペクトルの測定

電場印加用の素子として、2.2.1 で作成した急冷一軸延伸フィルムの両面に、赤外光を透過する半透膜電極として Au を 9 nm 真空蒸着し、銅線と銀ペーストを用いて配線した（図 2.3）。電極面積は約  $100 \text{ mm}^2$  とした。この素子に直流電源装置（アドバンテス R6161）を用いて電場を印加しながら、延伸方向に垂直な偏光を用いて赤外透過吸収スペクトルを測定した。印加電場を  $0.2 \text{ MV/cm}$  ずつのステップで段階的に  $+1.4 \sim -1.4 \text{ MV/cm}$  の範囲で変化させ、個々の電場における赤外スペクトルを測定した。初めに  $+1.4 \text{ MV/cm}$  の電場を印加してポーリング処理を行った後、 $0.0, -1.4, 0.0, +1.4, 0.0$  の順に 1 サイクル印加電場を変化させた。512 回の積算には約 3 分を要し、個々の電場印加時における定常状態での測定を行った。得られた赤外スペクトルから、電場印加前後におけるスペクトル変化を計算した。

### 2.3 結果と考察

#### 2.3.1 広角 X 線回折

急冷一軸延伸フィルムの作成過程における、広角 X 線回折パターンを図 2.4 に示す。P(VDF-HFP)ペレットを熔融圧延した後、ホットプレス器の電源を切ってプレス器中で徐冷したフィルムの測定結果を図 2.4(a)に、熔融圧延直後に氷水中で急冷したフィルムの測定結果を図 2.4(b)に、その後、一軸延伸したフィルムの測定結果を図 2.4(c)に示した。図 2.4(a)と(b)では $\alpha$ 結晶由来の回折線が  $2\theta = 17.5^\circ, 18.2^\circ, 19.7^\circ, 26.5^\circ$  のピークとして 4 本観測されているが、図 2.4(c)では $\beta$ 結晶由来の回折線のみが  $2\theta = 20^\circ$  付近に観測され、 $\alpha$ 結晶由来の回折線は観測されていない[17]。すなわち、熔融急冷後の一軸延伸処理に伴う、P(VDF-HFP)の $\beta$ 結晶相の形成が確認できる。

#### 2.3.2 急冷一軸延伸フィルムの赤外スペクトルと分子配向

急冷一軸延伸フィルム（膜厚:  $6.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ ）の偏光赤外吸収スペクトルを図 2.

5 に示す. 延伸方向に対して垂直と平行の偏光で測定したスペクトルを, それぞれ実線 (赤) と破線 (黒) で示した.

本研究では, TT 配座の PVDF 無限鎖 (因子群,  $C_{2v}$ ) の因子群解析の結果[12, 14, 16]にもとづいて, 観測スペクトルの解析を行った.  $xyz$  座標系を図 2. 1 に示したように定義した.  $x$  軸を高分子鎖に平行にとり,  $xz$  平面を高分子鎖の炭素骨格がなす平面とした (図 2. 1). PVDF 高分子鎖の繰り返し単位における対称要素を図 2. 6 に, 因子群解析の結果を表 2. 1 に示す. 分子振動の既約表現は次式のようになる.

$$\Gamma^v = 5a_1 + 2a_2 + 3b_1 + 4b_2 \quad (2. 1)$$

これら 14 の基準振動のうち,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  モードは赤外活性で,  $a_2$  モードは赤外不活性である.  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  モードの遷移モーメントはそれぞれ,  $z$ ,  $x$ ,  $y$  軸に平行であり,  $a_1$  と  $b_2$  モードは高分子鎖に垂直方向の遷移モーメントをもち,  $b_1$  モードは平行方向の遷移モーメントをもつ. 以上の因子群解析をもとに, P(VDF-HFP)で観測されたバンドを, 表 2. 2 に示したように帰属した[12, 14, 16].

続いて, 偏光赤外スペクトルのバンド強度比 (二色比) から高分子鎖の配向について記述する. 配向試料の偏光赤外吸収スペクトル測定では, 配向方向に対して平行な偏光に対する吸収強度  $A_{//}$  と垂直な偏光方向に対する吸収強度  $A_{\perp}$  の比を二色比  $R$  と呼び, 次式 (2. 2) で定義される.

$$R = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \quad (2. 2)$$

観測された  $R$  の値を, 表 2. 2 に示した.

観測された P(VDF-HFP)の赤外スペクトル(図 2. 5)において, 2920 と 2851  $\text{cm}^{-1}$  バンドは, 急冷処理によって試料中に混在した非晶質に由来し[12], 本研究では  $\text{CH}_2$  逆対称伸縮と  $\text{CH}_2$  対称伸縮にそれぞれ帰属した. これらのバンドの二色比は 1 に近い値となり, 非晶質における高分子鎖は延伸処理によって配向していない. ブロードな 1186  $\text{cm}^{-1}$  バンドについては後述するが, 非晶質の寄与が大きいバンドと帰属した. それ以外は $\beta$ 結晶の寄与が大きいバンドと帰属した[12, 15, 16]. これらのバンドにも, 非晶質のバンドが重なっていると考えられる. 観測された赤外バンドはいずれもブロードであり, 二色比の値も最大で 1.5 程度であることから, フィルム中で高分子鎖はあまり配向していない.

### 2.3.3 段階的サイクル電場印加時における赤外バンド強度の変化

急冷一軸延伸フィルム（電極を蒸着後の素子（図 2.3））における，+1.4 MV/cm のポーリング後の電場無印加状態における赤外スペクトルを，図 2.7(a)に示す．このフィルムに段階的にサイクル電場を印加して（-0.4, -0.8, -1.4 MV/cm）測定した電場誘起赤外スペクトルを図 2.7(b)–(d)に示す．これらのスペクトルは外部電場を印加しながら測定した赤外スペクトルとポーリング後の赤外スペクトルとの差である．正のピークは外部電場印加による強度増加を，負のピークは外部電場印加による強度減少を示している．以下，遷移モーメントが高分子鎖に垂直なバンド（ $a_1$  と  $b_2$ ）と平行なバンド（ $b_1$ ）の強度変化について述べる．

#### ・ $a_1$ と $b_2$ バンド

-0.4 MV/cm 印加時では，2979  $\text{cm}^{-1}$  バンド（ $a_1$ ）の強度変化はあまり見られないが，1432, 1280, 842  $\text{cm}^{-1}$  バンド（ $a_1$ ）の強度は増加を，3017, 1186, 880  $\text{cm}^{-1}$  バンド（ $b_2$ ）の強度は減少を示した（図 2.7(b)）．一方，-0.8 MV/cm 印加時には，2979, 1432, 1280, 842  $\text{cm}^{-1}$  バンド（ $a_1$ ）の強度は減少を，3017, 1186, 880  $\text{cm}^{-1}$  バンド（ $b_2$ ）の強度は増加を示した（図 2.7(c)）．以降， $a_1$  バンドの強度は減少し， $b_2$  バンドの強度は増加していく（図 2.7(d)）．ここで，図 2.7(d)において観測された 1165  $\text{cm}^{-1}$  の正のピーク波数は，図 2.7(a)の 1186  $\text{cm}^{-1}$  バンド（ $b_2$ ）よりも 21  $\text{cm}^{-1}$  低波数側に位置している．この 1186  $\text{cm}^{-1}$  バンドは他のバンドに比べてブロードであり，非晶質と $\beta$ 結晶相由来のバンドの混合とみなされる．電場誘起スペクトルでは，外部電場に対して応答の大きい $\beta$ 結晶バンドの強度変化が 1165  $\text{cm}^{-1}$  に観測された．その他，電場誘起スペクトルのピーク波数が赤外スペクトルのピーク波数と一致しないのは，振動シュタルク効果の  $A_x$  項（バンド強度変化）， $B_x$  項（波数シフト）， $C_x$  項（バンド幅の変化）のうち， $B_x$  項がもたらす波数シフトによる一次微分波形や，個々の振動モードにおける非晶質バンドの強度変化が重なっているためと考えられる．例えば，図 2.7(d)における 891  $\text{cm}^{-1}$  の負のピークは，振動シュタルク効果による一次微分波形の寄与が大きい．

赤外スペクトルのバンド強度は，赤外光の電場ベクトルと赤外バンドの遷移モーメントベクトルとの内積の二乗に比例する． $a_1$  バンドの遷移モーメントは  $\text{CF}_2$  基の永久双極子に平行であり（図 2.1 の  $z$  軸方向）， $b_2$  バンドの遷移モーメントは  $\text{CF}_2$  基の永久双極子に垂直である（図 2.1 の  $y$  軸方向）．赤外光の電場ベクトルは，延伸フィルムの平面内に向きをもつため，-0.4 MV/cm 印加時における  $a_1$  バンドの強度増加は，分子構造の  $z$  軸が平均してフィルム平面に対して平行方向に配向を進めていく挙動を示している．同様に， $b_2$  バンドの強度減少は，分子構造の  $y$  軸が平均してフィルム平面に対して垂直方向に配向を進めていく

挙動を示している。一方、抗電場前後での双極子反転後における強度変化は、電場によって分子構造の  $z$  軸が平均してフィルム平面に対して垂直方向に再配向が進むことにより、 $a_1$  と  $b_2$  バンドは双極子反転前とは逆の強度変化を示す。

これらのバンド強度変化から得られる、外部電場印加による高分子鎖の反転・再配向モデルを図 2. 8 に示す。抗電場未満の電場印加では、双極子はわずかに電場方向に傾き、抗電場以上の電場を印加すると双極子は反転する。さらに、抗電場以上の電場印加では、双極子は電場方向へと配向を進めていく。以上より、 $a_1$  と  $b_2$  バンドの強度変化は、PVDF 高分子鎖が外部電場方向へ、剛体として回転する挙動を示している。

#### ・ $b_1$ バンド

図 2. 7(a)において、 $1402$  と  $1073 \text{ cm}^{-1}$  バンド ( $b_1$ ) の波形はともに左右対称であるが、図 2. 7(b)–(d)では、徐々に強度が増加し、左右非対称な一次微分形の電場誘起スペクトルが観測された。微分形の電場誘起スペクトル (図 2. 7(d)) において、正のピーク波数はそれぞれ  $1413$  と  $1084 \text{ cm}^{-1}$  であり、負のピークは小さく不明瞭である。外部電場印加によって  $b_1$  バンドは高波数シフトしたことを示しているが、強度変化は前述の  $a_1$  と  $b_2$  バンドと比較して小さい。段階的電場印加時における赤外バンドの波数シフトとしては、ナイロン 11 の急冷延伸フィルムでも  $3 \text{ cm}^{-1}$  程度のシフトが報告されている[25]。微分形の電場誘起スペクトルからは、振動シュタルク効果の寄与が考えられるが、観測された  $1413$  と  $1084 \text{ cm}^{-1}$  バンドは左右非対称で、かつ、微分波形の正のピークが大きいと、振動シュタルク効果と電場印加による  $b_1$  バンドの強度増加の寄与とが同程度と考えられる。

$b_1$  バンドの遷移モーメントは、高分子鎖に平行 (図 2. 1 の  $x$  軸方向) なため、外部電場印加による  $1402$  と  $1073 \text{ cm}^{-1}$  バンドの強度増加は、高分子鎖が外部電場印加によってフィルムの平面方向に傾いたことを示している。 $\beta$  結晶相の結晶格子において、一本の高分子鎖が鎖軸に垂直な軸 ( $y$  と  $z$  軸) 周りには回転できないため、この結果は、 $\beta$  結晶クリスタリットの再配向を示している。

#### 2. 3. 4 段階的サイクル電場に対する赤外バンド強度変化のプロット

観測された赤外バンドに関して、電場誘起赤外スペクトルのピーク波数での吸光度  $\Delta A$  を赤外バンドの吸光度  $A$  で割った  $\Delta A/A$  を、印加電場に対してプロットした。この図において、強誘電性分極反転を担う双極子が関与する赤外バンドの強度変化ではバタフライ型ヒステリシスループが観測されるが[17]、振動シュタルク効果由来の強度変化では  $\Delta A/A$  が電場の 2 乗に比例してヒステリシスル

ープは観測されない[26]. したがって, 強誘電性に起因する強度変化と振動シュタルク効果由来の強度変化を区別することができる.

#### ・非晶質バンド

2920 と 2851  $\text{cm}^{-1}$  バンド (非晶質) の強度変化プロットを図 2. 9(a)と(b)に示した. グラフ中の「S」は, ポーリング後の電場無印加時の状態を示している. 段階的なサイクル電場を印加すると, 電場無印加時での 2920 と 2851  $\text{cm}^{-1}$  バンドの強度は徐々に減少し, 強誘電体に特徴的なバタフライ型のヒステリシスループを示さなかった. したがって, 非晶質バンドの強度変化は強誘電性に関与していないと言える.

#### ・ $a_1$ と $b_2$ バンド

2979, 1432, 1280, 842  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $a_1$ ) の強度変化プロットを図 2. 10(a)と(b), 2.11(a), (b)に示した. これらのバンドの強度変化は, 強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループ[17]を示した. 電場誘起赤外スペクトルが振動シュタルク効果に起因する場合, 印加電場の二乗に比例してヒステリシスループを示さないため, 観測スペクトルでは振動シュタルク効果の寄与は小さく, 高分子鎖の配向変化が主に観測されていると言える. 1432, 1280, 842  $\text{cm}^{-1}$  バンドのヒステリシスループでは,  $\pm 0.4 \text{ MV/cm}$  付近に 2 つの極大値が明瞭に観測された. この電場付近において, これらのバンドの遷移双極子モーメントは反転する. PVDF では, 赤外強度のヒステリシスループの極値はほぼ抗電場と一致すると報告されており[17], 本研究で観測された極値を与える電場 0.4 MV/cm は抗電場と予想される. 既報[10]では, P(VDF-HFP) (モル分率, 1 : 0.1) の一軸延伸フィルム抗電場は 0.81 MV/cm と報告されている. 本研究で使用した試料はモル分率 1 : 0.18 であり, 観測された 0.4 MV/cm と文献値との差は, 共重合体中の HFP の含有量の差異に起因すると考えられる. また, これらのバンドのヒステリシスループは完全な左右対称形ではなく, ループを繰り返す度に電場無印加時の強度は徐々に減少していく挙動を示した. これらは, 観測された赤外バンド中に非晶質バンドが含有しているためであると考えられる. 一方, 2979  $\text{cm}^{-1}$  バンドのヒステリシスループでは極大値が明瞭でない. これは, 2979  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $a_1$ ) に 3017  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $b_2$ ) が近接しており, 電場誘起スペクトルにおいて, 双方の強度変化を示す波形が重なり合った結果であると考えられる.

3017, 1186, 880  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $b_2$ ) の強度変化プロットを図 2. 12(a)–(c)に示した. これらのバンドの強度変化は,  $a_1$  バンドと同様に, 強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループ [17] を示した. 880  $\text{cm}^{-1}$  バンドのヒステリシスループでは,  $\pm 0.4 \text{ MV/cm}$  付近に 2 つの極小値が明瞭に観測されており, 極小

値を示す電場の大きさは、上記の  $a_1$  バンドでの極大値を示す電場の大きさと殆ど同じであり、抗電場と考えられる。この電場付近において、遷移双極子モーメントは反転する。また、このバンドのヒステリシスループは完全な左右対称形ではなく、ループを繰り返す度に電場無印加時の強度は徐々に増加していく挙動を示した。これは、観測された赤外バンド中に非晶質バンドが含有しているためであると考えられる。

#### ・ $b_1$ バンド

1402 と 1073  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $b_1$ ) の強度変化プロットを図 2.13(a) と (b) に示した。1402  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $b_1$ ) では、強度変化は小さく、バタフライ型のヒステリシスループは観測されなかった。一方、1073  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $b_1$ ) では、小さいながらも 2 つの極小値をもつバタフライ型ヒステリシスループが観測された。1402  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $b_1$ ) には非晶質のバンドの重なりがあり、そのためにバタフライ型ヒステリシスループが観測されなかった可能性が考えられる。2.3.3 で述べたように、 $b_1$  バンドの強度変化は、外部電場印加による  $\beta$  結晶クリスタリットの再配向に由来すると考えられる。このような小さなバタフライ型ヒステリシスループ、すなわちクリスタリットの僅かな再配向は、強誘電性の原因となる高分子鎖軸周りの反転・再配向の 2 次的な効果と考えられる。

## 2.4 結論

本章では、強誘電性の P(VDF-HFP) (モル分率, 1:0.18) の急冷延伸フィルムにおける、赤外スペクトルの外部電場効果を研究した。急冷延伸フィルムは強誘電性の  $\beta$  結晶相と非晶質を有する。P(VDF-HFP) 鎖を TT 配座の無限鎖と見なし、スペクトルの帰属と解析を行った。段階的なサイクル電場 ( $-1.4 \sim +1.4$  MV/cm) を印加した際の 2979, 1432, 1280, 842  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $a_1$ ), 1073  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $b_1$ ), 3017, 1186, 880  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $a_2$ ) の強度変化を測定したところ、 $\beta$  結晶相由来のバンドは強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した。遷移モーメントが高分子鎖に垂直な  $a_1$  と  $b_2$  バンドの大きな強度変化は、外部電場印加に伴う高分子鎖の高分子鎖軸周りの反転・再配向で説明でき、一方、遷移モーメントが高分子鎖に平行な  $b_1$  バンドの小さな強度変化は、振動シュタルク効果の寄与に加えて、外部電場印加に伴うクリスタリットの再配向挙動によって説明可能である。一方、急冷延伸フィルムにおける非晶質バンドからは、バタフライ型ヒステリシスループは観測されず、非晶質は PVDF の強誘電性とは直接の関係をもたないことがわかった。

## 引用文献

- [1] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 1135–1141.
- [2] J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **4** (1966) 941–951.
- [3] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polym. J.*, **3** (1972) 600–610.
- [4] Y. Oka, Y. Murata, N. Koizumi, *Polym. J.*, **5** (1986) 417–427.
- [5] T. Furukawa, A. J. Lovinger, G. T. Davis, M. G. Broadhurst, *Macromolecules*, **16** (1983) 1885–1890.
- [6] H. Kodama, Y. Takahashi, T. Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 3589–3595.
- [7] A. C. Jayasuriya, J. I. Scheinbeim, *Appl. Surf. Sci.*, **175–176** (2001) 386–390.
- [8] A. C. Jayasuriya, A. shirokauer, J. I. Scheinbeim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39** (2001) 2793–2799.
- [9] M. Wegener, W. Künstler, K. Richter, R. Gerhard-Multhaupt, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 7442–7447.
- [10] X. He, K. Yao, B. K. Gan, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 084101.
- [11] A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **16** (1983) 1529–1534.
- [12] G. Cortili, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta, Part A*, **23** (1967) 285–299.
- [13] G. Cortili, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta, Part A*, **23** (1967) 2216–2218.
- [14] F. J. Boerio, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Chem.*, **9** (1971) 1517–1523.
- [15] S. Enomoto, Y. Kawai, M. Sugita, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Chem.*, **6** (1968) 861–869.
- [16] M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **8** (1975) 158–171.
- [17] D. Naegele, D. T. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 132–134.
- [18] N. M. Reynolds, K. J. Kim, C. Chang, S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22** (1989) 1092–1100.
- [19] A. Büchtemann, W. Stark, D. Geiss, *Acta Polym.*, **39** (1988) 171–174.
- [20] A. Büchtemann, D. Geiss, *Polymer*, **32** (1991) 215–220.
- [21] A. Büchtemann, W. Stark, *Acta Polym.*, **42** (1991) 319–322.
- [22] A. Büchtemann, *Vib. Spectrosc.*, **4** (1993) 231–237.
- [23] K. J. Kim, N. M. Reynolds, S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22** (1989) 4395–4401.
- [24] K. J. Kim, S. L. Hsu, *Polymer*, **35** (1994) 3612–3618.
- [25] H. H. Yu, L. J. Fina, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34** (1996) 781–788.
- [26] K. Takashima, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.*, **78** (2015) 54–59.



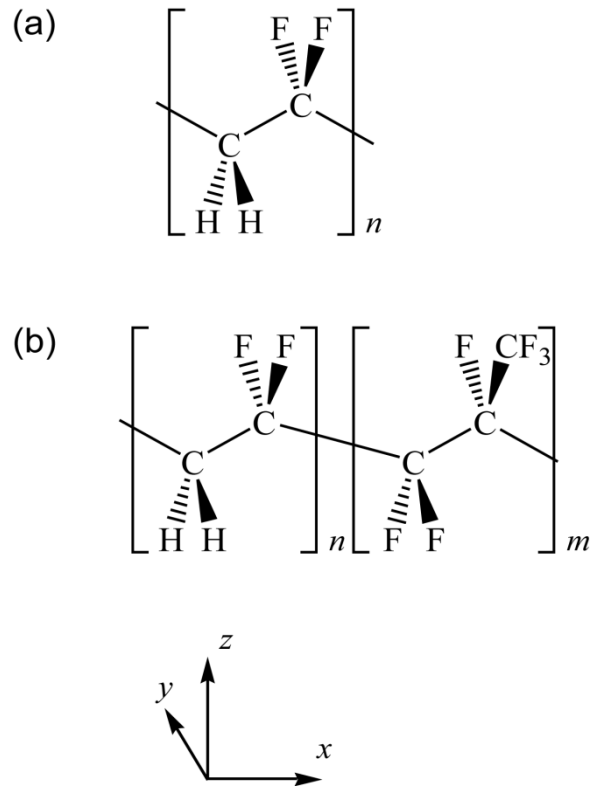


図 2.1 PVDF および P(VDF-HFP)の化学構造と座標軸  
(a) PVDF (b) P(VDF-HFP)

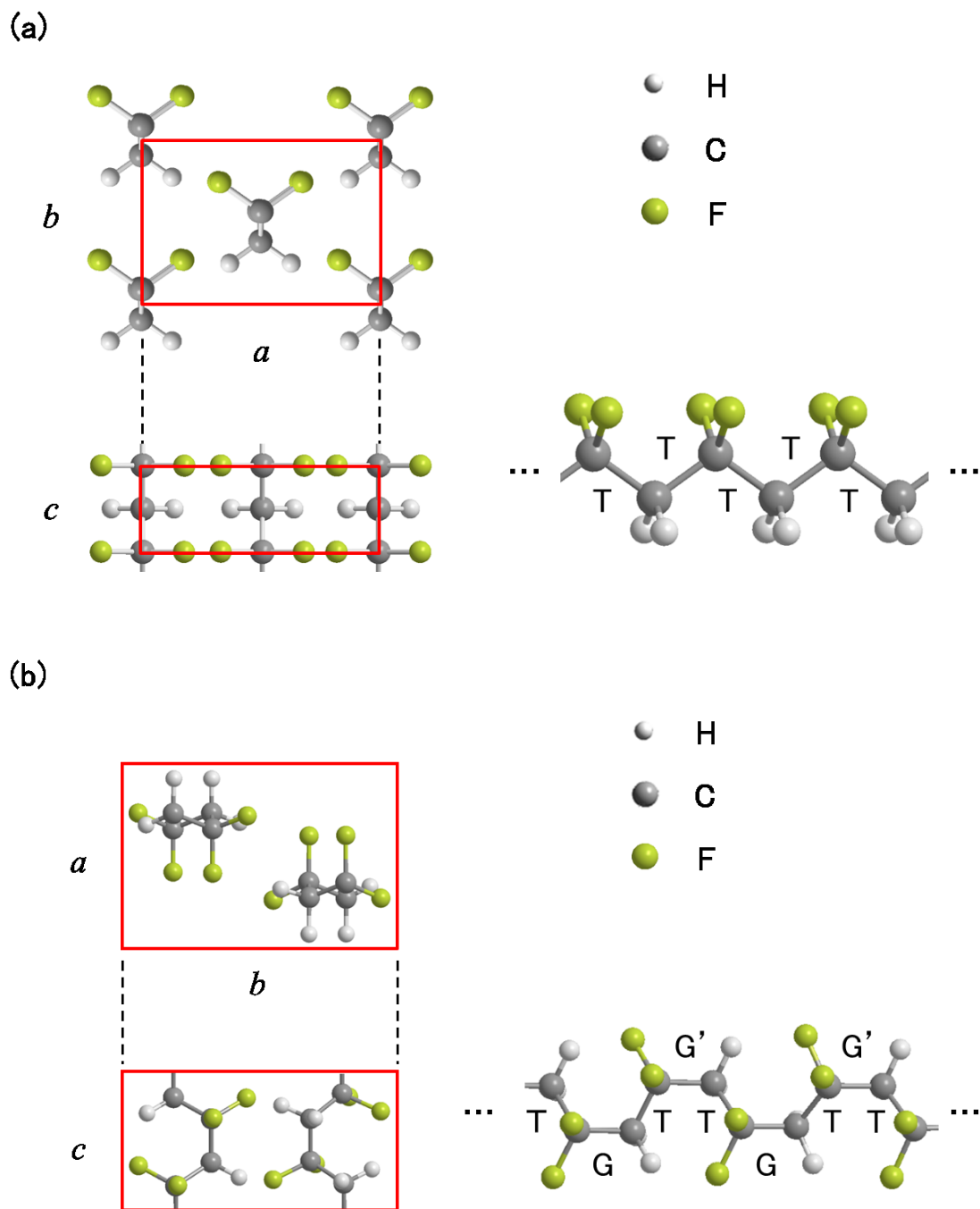


図 2.2 PVDF の結晶と分子構造

(a)  $\beta$ 結晶, 斜方晶系, 空間群  $Cm2m - C_{2v}^{14}$ , TT 配座,  $Z = 2$   
 ( $a = 8.58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.91 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.56 \text{ \AA}$ )

(b)  $\alpha$ 結晶, 単斜晶系, 空間群  $P2_1/c - C_{2h}^5$ , TGTG' 配座,  $Z = 2$   
 ( $a = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.62 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ$ )

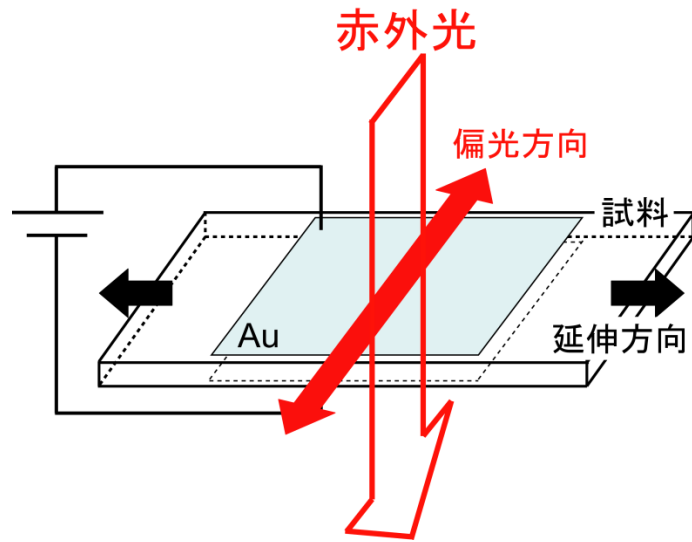


図 2.3 素子構造

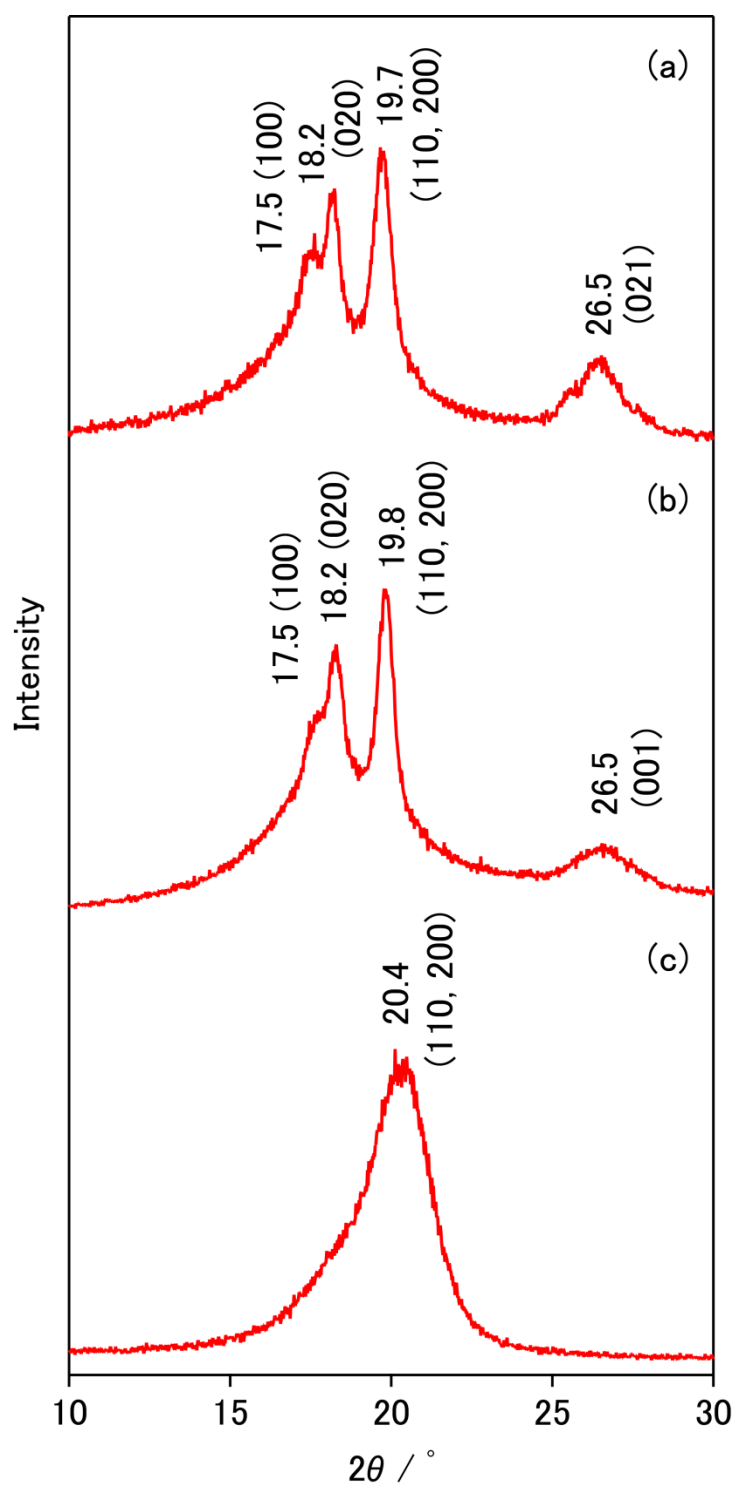


図 2.4 P(VDF-HFP)フィルムの広角 X 線回折  
 (a) 徐冷フィルム (b) 急冷フィルム (c) 急冷延伸フィルム

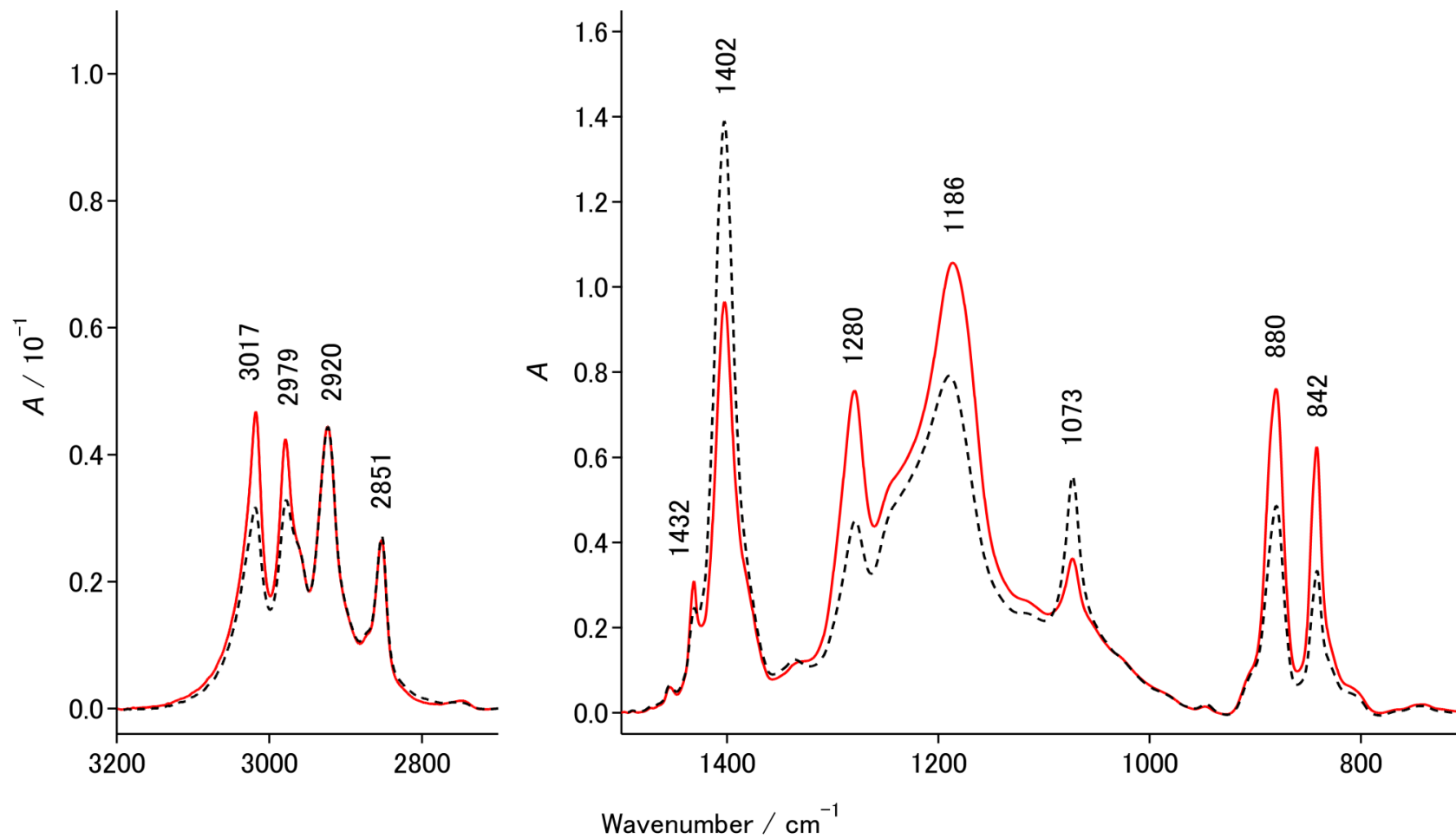


図 2.5 P(VDF-HFP)急冷延伸フィルムの偏光赤外スペクトル  
 赤色の実線：延伸方向に垂直偏光で測定，黒色の破線：延伸方向に平行偏光で測定

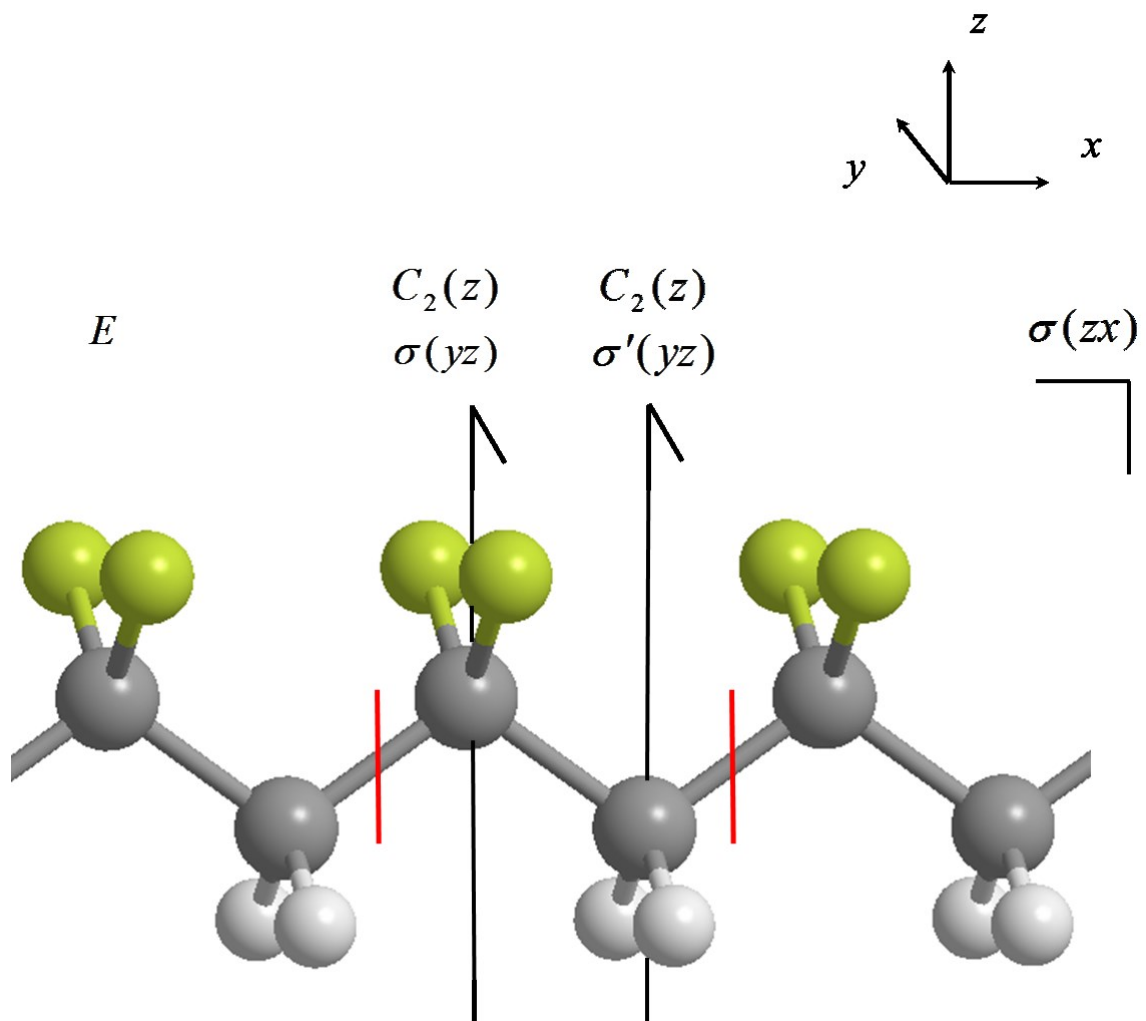


図 2.6 PVDF 高分子鎖 (TT 配座) の対称要素 (空間群  $C_{2v}$ )

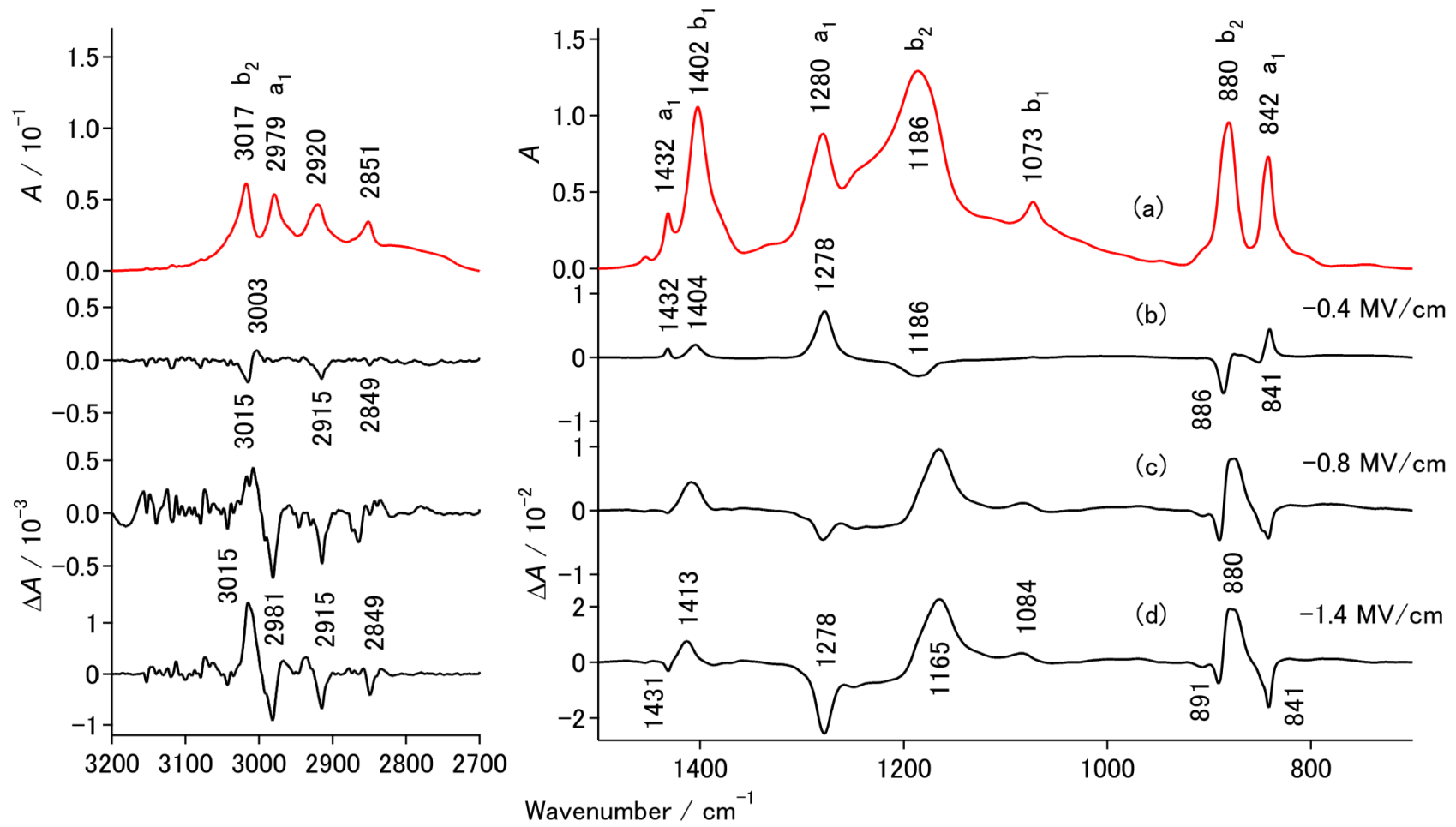


図 2.7 P(VDF-HFP)急冷延伸フィルムにおける  
 (a) 赤外スペクトル (ポーリング後) と (b)–(d) 電場誘起赤外スペクトル

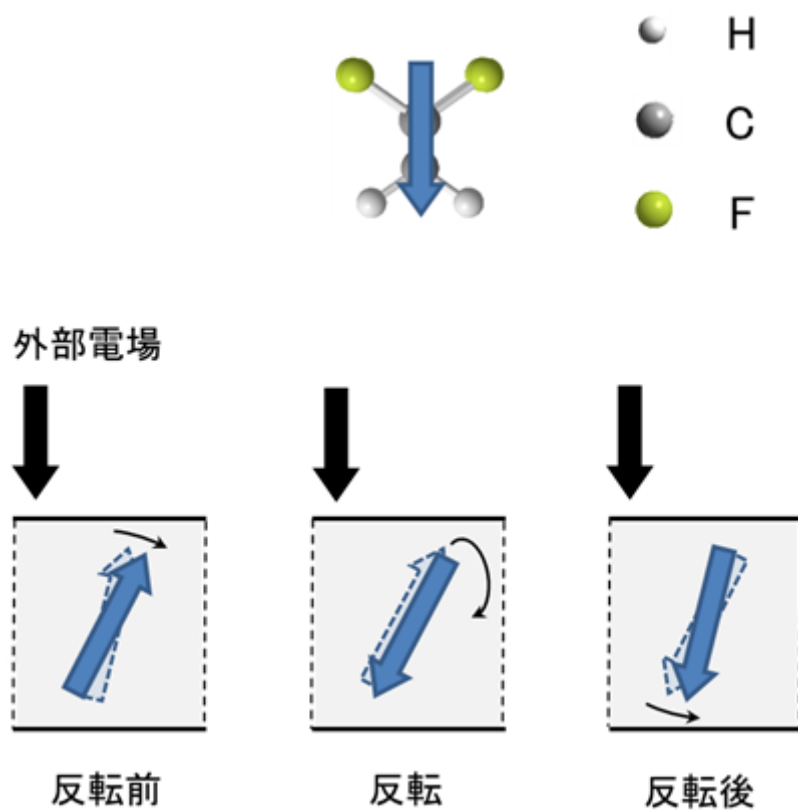


図 2.8 外部電場印加に伴う PVDF 分子鎖の反転・再配向モデル



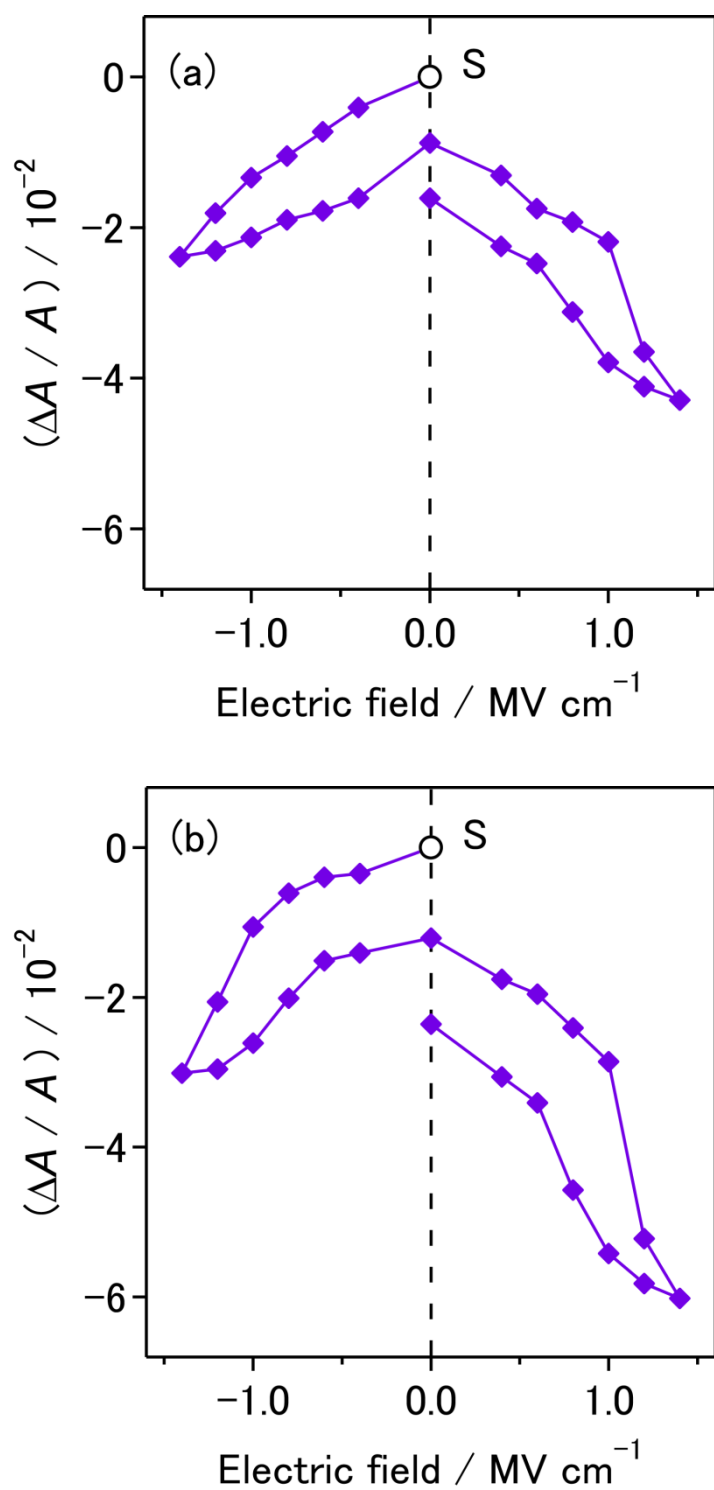


図 2.9 P(VDF-HFP)急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の非晶質バンド強度変化（「S」はポーリング後の状態）  
 (a) 2920  $\text{cm}^{-1}$  バンド (b) 2851  $\text{cm}^{-1}$  バンド

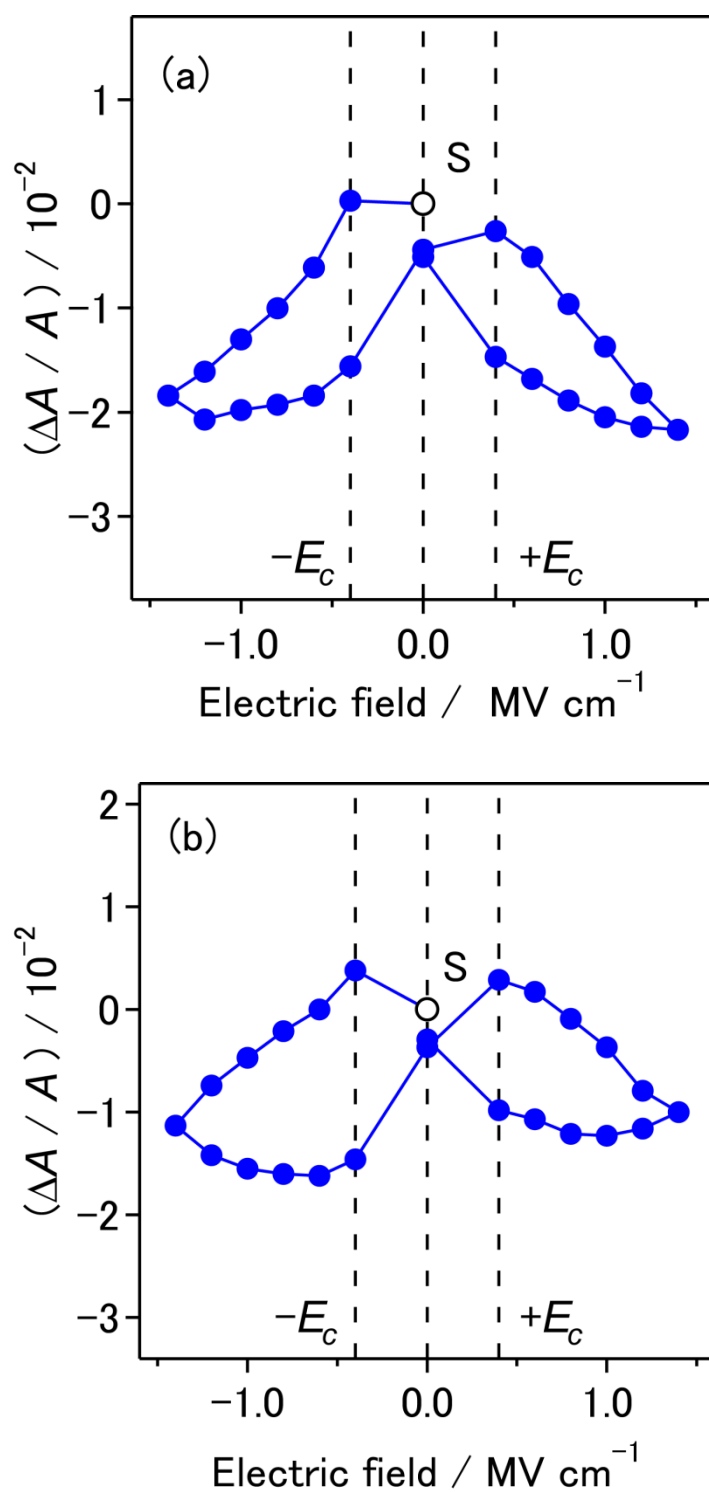


図 2.10 P(VDF-HFP)急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の  
 $a_1$  バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態),  $E_c$  は抗電場  
 (a)  $2979\text{ cm}^{-1}$  バンド (b)  $1432\text{ cm}^{-1}$  バンド

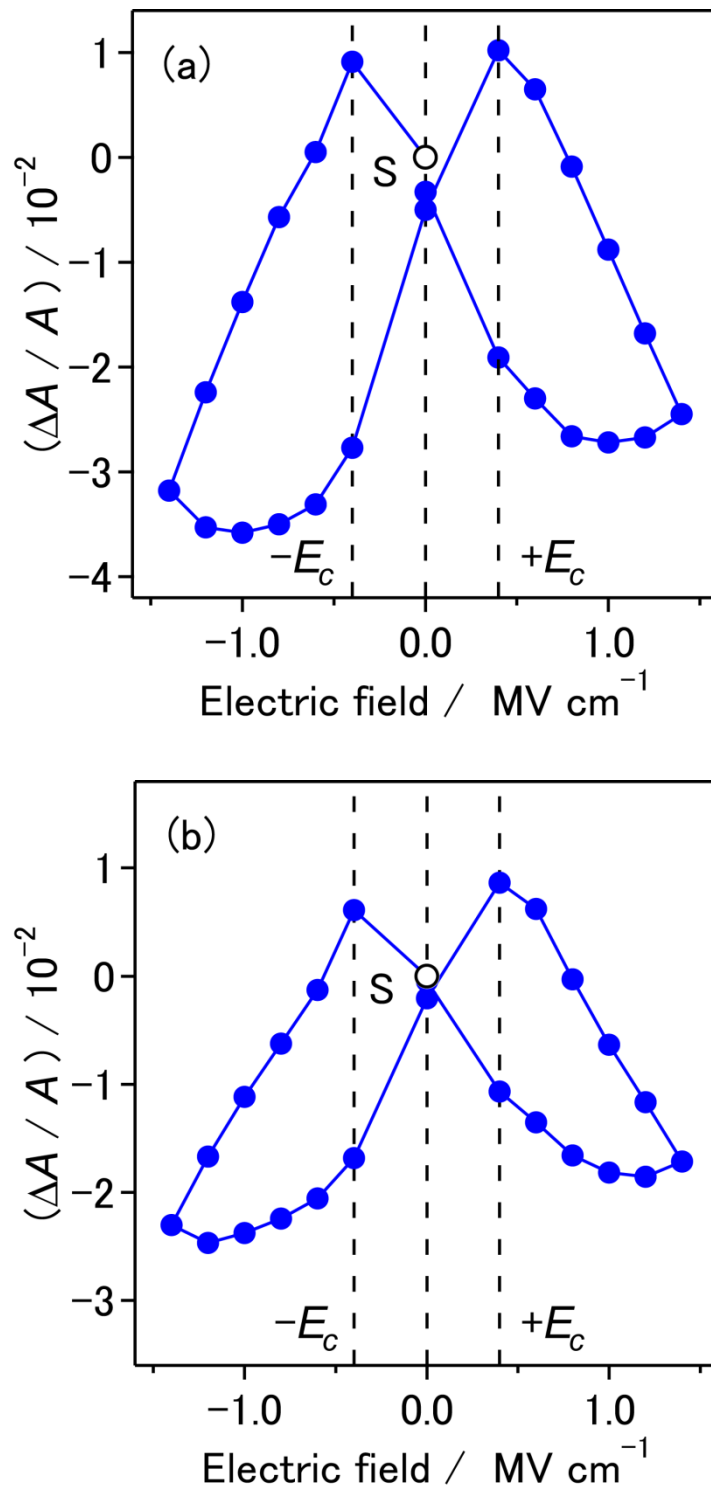


図 2.11 P(VDF-HFP)急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の  $a_1$  バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態),  $E_c$  は抗電場  
 (a) 1280  $\text{cm}^{-1}$  バンド (b) 842  $\text{cm}^{-1}$  バンド

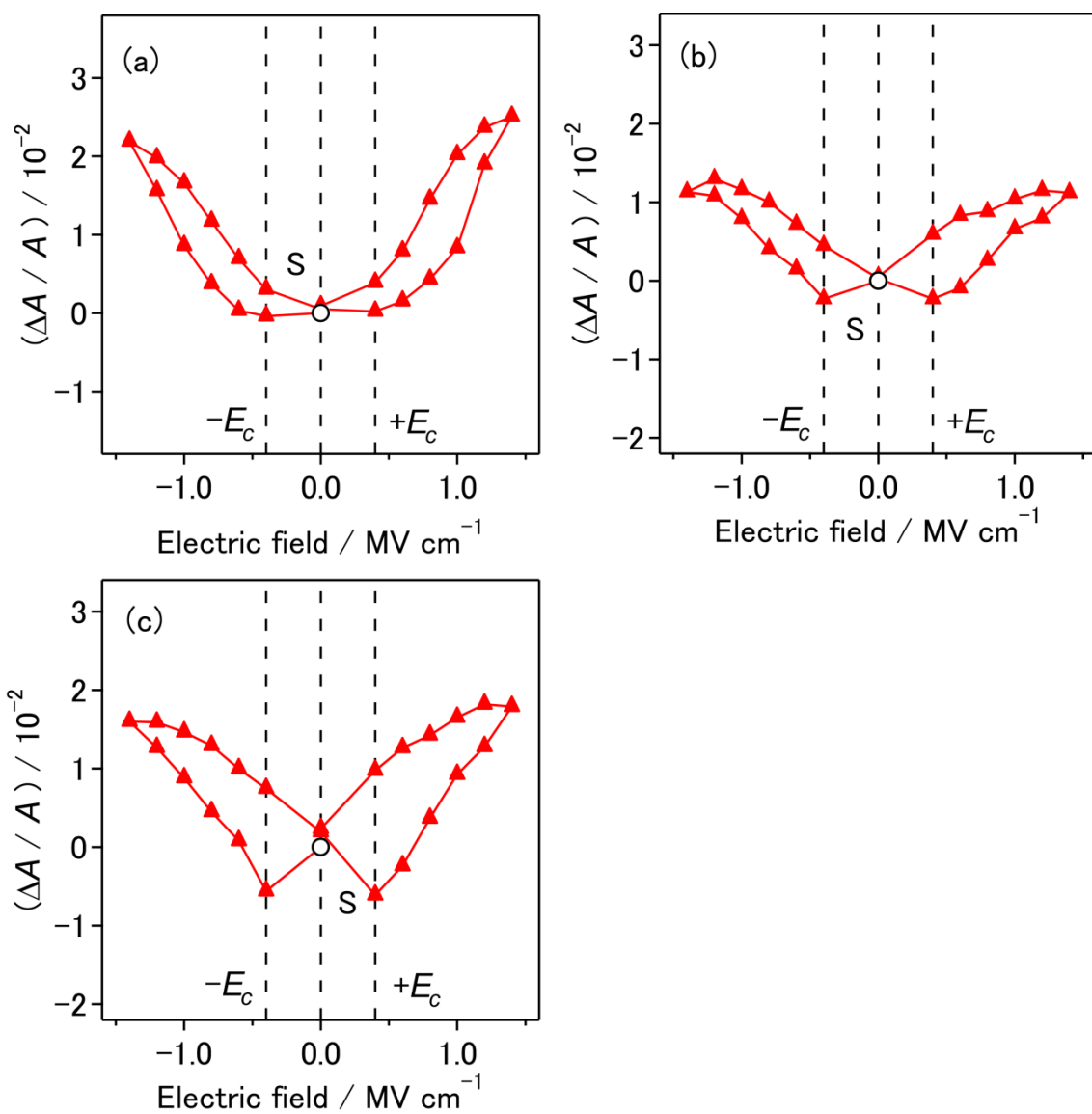


図 2.12 P(VDF-HFP)急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の  $b_2$  バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態),  $E_c$  は抗電場  
 (a)  $3017 \text{ cm}^{-1}$  バンド (b)  $1186 \text{ cm}^{-1}$  バンド (c)  $880 \text{ cm}^{-1}$  バンド

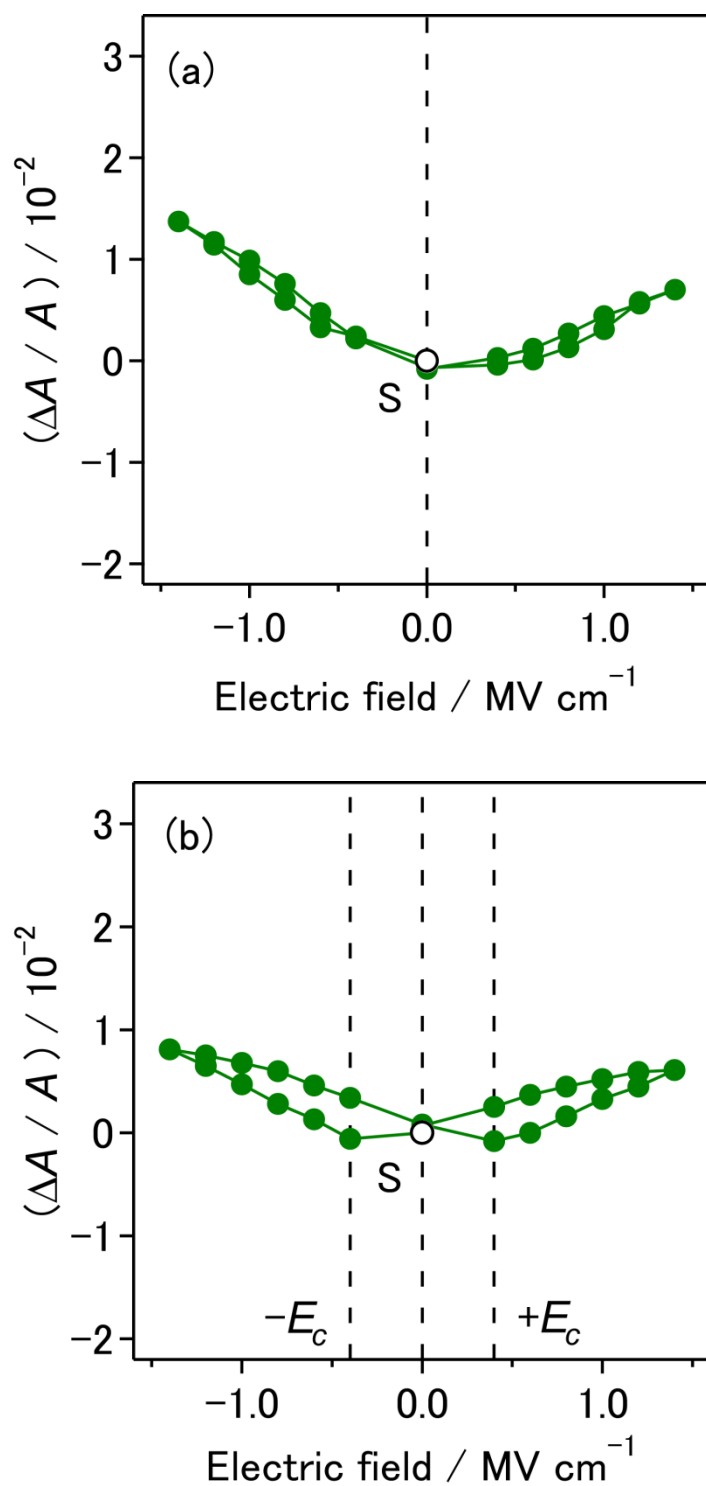


図 2.13 P(VDF-HFP)急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の  $b_1$  バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態),  $E_c$  は抗電場  
 (a)  $1402 \text{ cm}^{-1}$  バンド (b)  $1073 \text{ cm}^{-1}$  バンド

表 2.1 PVDF 分子鎖 (TT 配座) の因子群解析

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma(zx)$	$\sigma'(yz)$			$n$	$n(T)$	$n(R)$	$n_v$
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$	6	1	0	5
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$	2	0	0	2
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$zx$	4	1	0	3
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$	6	1	1	4
$N_R$	6	2	2	6						
$\chi_R$	3	-1	1	1						
$\chi$	18	-2	2	6						

表 2.2 P(VDF-HFP)急冷延伸フィルムにおける赤外バンドの帰属と二色比

ピーク波数 / $\text{cm}^{-1}$	帰属	対称種	$R$
3017	$\text{CH}_2$ 逆対称伸縮 ( $\beta$ )	$b_2$	0.68
2979	$\text{CH}_2$ 対称伸縮 ( $\beta$ )	$a_1$	0.77
2920	$\text{CH}_2$ 逆対称伸縮 (非晶質)	—	0.98
2851	$\text{CH}_2$ 逆対称伸縮 (非晶質)	—	1.00
1432	$\text{CH}_2$ はさみ ( $\beta$ )	$a_1$	0.80
1402	$\text{CH}_2$ 縦揺れ ( $\beta$ )	$b_1$	1.44
1280	CC 伸縮 ( $\beta$ )	$a_1$	0.60
1186	$\text{CF}_2$ 逆対称伸縮 (非晶質, $\beta$ )	$b_2$	0.75
1073	CC 伸縮 ( $\beta$ )	$b_1$	1.54
880	$\text{CH}_2$ 横揺れ ( $\beta$ )	$b_2$	0.64
842	$\text{CF}_2$ 対称伸縮 ( $\beta$ )	$a_1$	0.54

## 第 3 章 赤外分光法を用いた奇数ナイロンフィルムにおける強誘電性の分子機構に関する研究

### 3.1 序

本章では、赤外分光法を用いた、奇数ナイロンフィルムにおける強誘電性の分子機構に関する研究について述べる。対象として、強誘電性を示す奇数ナイロンとして代表的なナイロン 11 (図 3.1) を用いた。

ナイロンの高分子鎖は極性基アミド結合 $-\text{CONH}-$ とメチレン鎖 $((\text{CH}_2)_{10})$ から構成される。第 2 章の PVDF とその共重合体と同様に、ナイロンにおいても強誘電性が報告されている[2-6]。ナイロンの高分子鎖は直鎖状で、平行または逆平行 $\beta$ -シート構造をとり、アミド結合同士が分子鎖間で水素結合を形成している[7]。高分子鎖の繰り返し単位は $-(\text{CH}_2)_{10} \text{CONH}-$ であり、双極子モーメントをもつため、分子鎖が形成する結晶構造に応じて強誘電性を示すことが期待される。

ナイロン 11 は、試料作成条件に依存して $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ の 5 つの相の形成が報告されている[5, 7-11]。熱安定な $\alpha$ 結晶相は、三斜晶系の結晶格子(格子定数: $a = 4.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.9 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 49^\circ$ ,  $\beta = 77^\circ$ ,  $\gamma = 63^\circ$ ;  $Z = 1$ ) [7]をとり、空間群は  $P1 (C_1^1)$  に属する(図 3.2)。 $\alpha$ 結晶相において、高分子のメチレン鎖は全トランス配座をとり、分子鎖間のアミド結合が水素結合によって連なった平行 $\beta$ -シート構造を形成する。 $\alpha$ 結晶相では、この $\beta$ -シートが平行に重なって三斜晶系の結晶格子を形成しており、結晶格子全体でも双極子モーメントをもつ。しかしながら、 $\alpha$ 結晶は極性をもつにも関わらず、十分な加熱処理を経て得られた $\alpha$ 結晶相を有するナイロン 11 の試料は、強誘電性を示さない。

一方、Lee らは、熔融圧延後に急冷処理を施し、室温で一軸延伸して得られた配向フィルムが、強誘電性を示すことを報告した[2]。延伸倍率の増加に応じて、強誘電性  $D-E$  ヒステリシスにおける残留分極値も向上する[6]。伊藤ら[5]と Zhang ら[10]は、強誘電性を示す急冷フィルムと急冷延伸フィルムにおける X 線回折を研究した。いずれの試料においても、1本の強いブロードな(100)回折線が見られた。この $\delta'$ 相と呼ばれる急冷試料では、図 3.2 の $\alpha$ 結晶における  $a$  軸方向の長距離秩序が保たれた、スメクチック相を形成している[11]。

赤外スペクトルにおけるアミド I (CO 伸縮) とアミド II (NH 面内変角と CN 伸縮の混合) は、タンパク質やポリペプチド、ポリアミドにおける、 $\alpha$ -ヘリックス(分子内水素結合)や $\beta$ -シート(分子間水素結合)等の二次構造に鋭敏なバ



ンドとして知られている[12]. ナイロン 11 においても, 様々な条件下で作成された試料の赤外スペクトルが報告されており[11, 13, 14], Yu と Fina らは, 急冷延伸フィルムにおける偏光赤外スペクトルを報告した[14]. 試料中で高分子鎖は  $\beta$ -シート構造をとっており, アミド I のバンドは水素結合した 3 本のバンドと, 水素結合を形成していないフリーのバンドに分割された.  $\delta'$ 相では,  $\beta$ -シートは不規則に重なっていると考えられる. さらに, 同グループは急冷延伸フィルムにおける, 段階的にサイクル電場を印加した際の, 赤外スペクトルの NH 伸縮とアミド I バンドの強度変化を報告した[15]. しかしながら, 解析されたバンドは限定的であり, 分子構造の視点からは, 強誘電性を担う分子機構は未解明な部分が多い.

本章では, 強誘電性のナイロン 11 急冷一軸延伸フィルムに, 段階的にサイクル電場を印加した際の, 試料中のアミド結合とメチレン鎖由来の赤外バンドの強度変化を解析した. 比較として, *m*-クレゾールを溶媒とした溶液を BaF<sub>2</sub> 基板上にスピコート後, 融点以上での加熱処理を施した常誘電性の  $\alpha$  結晶相を有するフィルムに関して同様の実験を行った. さらに, 密度汎関数理論によりナイロン 11 分子鎖のモデル化合物の赤外スペクトルを計算することで, メチレン鎖由来の振動 (CH<sub>2</sub> はさみ振動と CH 伸縮振動) を帰属し, 外部電場に対する高分子鎖の応答を検討した. 分子構造の視点から, ナイロン 11 の強誘電性を担う双極子反転の新しい分子機構を提案する.

## 3.2 実験

### 3.2.1 急冷一軸延伸フィルムの作成

ナイロン 11 (シグマ-アルドリッチ) のペレットを購入し, 2.2.1 と同様に急冷一軸延伸フィルムを作成した. 膜厚をマイクロメーターで測定したところ, 6.5 ~ 7.5  $\mu\text{m}$  であった.

### 3.2.2 フィルムの広角 X 線回折の測定

リガク RINT-TTR III を用いて 2.2.2 と同様にフィルムの広角 X 線回折パターンを測定した. 測定には, 溶融圧延した後にプレス器の電源を切り, プレス器内で徐冷したフィルム, 圧延直後に氷水中で急冷したフィルム, 急冷一軸延伸フィルムの 3 種類を用いた.

### 3.2.3 急冷一軸延伸フィルムにおける偏光赤外スペクトルの測定

急冷一軸延伸フィルムにおいて、2.2.3と同様に延伸方向に垂直と平行な偏光を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。

### 3.2.4 密度汎関数理論計算

ナイロン11高分子鎖のモデル化合物として、図3.3に示した全トランス配座の  $\text{CD}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOC}_3$  を対象に基準振動計算を行った。Gaussian09[16]を用いて密度汎関数理論 (B3LYP/6-311++G\*\*レベル) によりモデル分子の構造最適化を行い、赤外スペクトルを計算した。座標は図3.1と同方向に  $xyz$  軸を設定した (図3.3)。

### 3.2.5 急冷一軸延伸フィルムの段階的サイクル電場印加時における赤外スペクトルの測定

急冷一軸延伸フィルム (膜厚: 6.5 ~ 7.5  $\mu\text{m}$ ) (3.2.1で作成) を用いて、2.2.4と同様に、電場印加用の素子を作製し、段階的サイクル電場印加時における赤外スペクトルを測定した。

### 3.2.6 加熱フィルムの段階的サイクル電場印加時における赤外スペクトルの測定

ナイロン11ペレットを、*m*-クレゾール (シグマ-アルドリッチ) に溶解させた溶液 (12 wt%) を調整した。ピーア-オプティックスから購入した  $\text{BaF}_2$  板 (20  $\times$  15  $\times$  1.5  $\text{mm}^3$ ) にあらかじめ電極として Ni を 4.5 nm 真空蒸着した。調整した溶液をその上にスピコートしてからホットプレート上で加熱 (220  $^\circ\text{C}$ , 10 min) した後、ホットプレートの電源を切って徐冷した。フィルムの膜厚は触針式膜厚計で約 1.0  $\mu\text{m}$  であった。フィルムの上面に再度 Ni を 4.5 nm 真空蒸着し、第2章と同様に銅線と銀ペーストを用いて配線した (図3.4)。電極面積は約 100  $\text{mm}^2$  とした。2.2.4と同様に、この素子に電場を +1.4 ~ -1.4  $\text{MV/cm}$  の範囲で印加しながら、個々の電場における赤外透過吸収スペクトルを測定した。

### 3.3 急冷一軸延伸フィルムに関する結果と考察

#### 3.3.1 広角 X 線回折

急冷一軸延伸フィルムの作成過程における，広角 X 線回折パターンを図 3. 5 に示す．ナイロン 11 ペレットを熔融圧延した後，ホットプレス器の電源を切ってプレス器中で徐冷したフィルムの測定結果を図 3. 5(a)に，熔融圧延直後に氷水中で急冷したフィルムの測定結果を図 3. 5(b)に，その後，一軸延伸したフィルムの測定結果を図 3. 5(c)に示した．面間隔  $d$  を，次のブラッグの式

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3. 1)$$

より算出した．なお，算出において Cu K $\alpha$ 線の波長  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$  を用いた．

熔融圧延後の徐冷処理によって得られた試料の回折パターンは $\alpha$ 結晶に由来する． $2\theta = 20.1^\circ$ の回折線は $\alpha$ 結晶における  $bc$  面間距離に起因し， $d = 0.442 \text{ nm}$  と算出された．この回折線に隣接する  $2\theta = 23.3^\circ$ の回折線は  $ac$  面間距離，すなわち  $\beta$ -シート間距離に起因し， $d = 0.382 \text{ nm}$  となった．一方， $2\theta = 7.0^\circ$ の回折線は  $ab$  面間距離に起因し， $d = 1.263 \text{ nm}$  となった．

急冷および急冷延伸処理によって得られた試料の回折パターン(図 3. 5(b)と(c))では，1本のブロードな回折線が  $2\theta = 21.0^\circ$ 付近に観測され， $d = 0.423 \text{ nm}$  となった．熔融状態からの急冷処理によって熱安定な $\alpha$ 結晶の構造が崩れ， $ac$  面間と  $ab$  面間の長距離秩序が消失し，分子鎖間水素結合が形成される  $bc$  面間の一方方向にのみ長距離秩序が残留し，スメクチック相が形成されたことを示している．急冷延伸処理によって得られた $\delta'$ 相のフィルムにおいて，X 線回折パターンから求められた面間隔は，既報でも  $0.42 \text{ nm}$  と報告されている[5]．

#### 3.3.2 赤外スペクトルの帰属

急冷一軸延伸フィルムの偏光赤外吸収スペクトルを図 3. 6 に示す．延伸方向に対して垂直と平行な偏光で測定したスペクトルを，それぞれ実線(赤)と破線(黒)で示した．赤外スペクトルの帰属は過去に報告されており[17-19]，本研究では既報をもとに観測スペクトルの帰属を行い，表 3. 1 に示した．式(2. 2)を用いて算出した二色比  $R$  についても表 3. 1 に示した．表 3. 1 の作成にあたり，既報のバンド分割と帰属[14, 19-21]に基づき，幾つかのバンドに関してガウス型関数とローレンツ型関数の線形結合をバンド波形として，WiRE 3.1 (レニショー)を用いて分割した．垂直偏光と平行偏光で測定したスペクトルのバンド分

割 (NH 伸縮, アミド I, アミド II) を, 図 3. 7–3. 9 に示した. CH 伸縮と CH<sub>2</sub> はさみバンドについては, 偏光スペクトル (図 3. 6) の拡大図と計算スペクトルを, それぞれ図 3. 10(a)と(b)と図 3. 11(a)と(b)に示した. 以下, それぞれのバンドの帰属について述べる.

#### ・NH 伸縮バンド

NH 伸縮領域では, NH 伸縮バンドの低波数領域にアミド I の倍音と, アミド I と II の結合音のバンドが近接しており, 低波数側にショルダーのある左右非対称なバンド波形が観測される[20]. 本研究では, δ'相由来の水素結合した NH 伸縮バンド, アミド I と II の結合音, アミド I の倍音の 3 つのバンドに分割した (図 3. 7(a)と(b)). NH 伸縮領域におけるフリーのバンドは, 強度が小さく常温では目視し難いが, 3450 cm<sup>-1</sup> 付近に帰属されている[13].

#### ・アミド I バンド

アミド I 領域では, 1642 cm<sup>-1</sup> にピークをもつブロードなバンド波形が観測された. Yu と Fina は, アミド I バンドをスペクトル波形の二次微分解析などを駆使して, 4 本のバンドに分割した[14]. 本研究では, Yu と Fina の既報[14]に沿ってアミド I を 4 本のバンドに分割した (図 3. 8(a)と(b)). 垂直偏光を用いて測定した図 3. 8(a)では, 4 本のバンドのピーク波数は 1676, 1660, 1646, 1638 cm<sup>-1</sup> であった. 1676 cm<sup>-1</sup> に位置する強度の小さいバンドは, 分子鎖間水素結合を形成していないフリーのアミド結合由来のバンドに帰属される. 1660, 1646, 1638 cm<sup>-1</sup> の 3 本のバンドは, 水素結合したアミド結合由来である. このうち, 1638 cm<sup>-1</sup> バンドはβ-シートが規則正しく配列した構造由来の, 1646 と 1660 cm<sup>-1</sup> バンドはより不規則な構造由来のバンドとして帰属される[13–14]. 急冷処理によって生成されたδ'相では, X 線回折の結果より, ナイロン 11 分子鎖が結晶から崩れたスメクチック相を形成している. スメクチック相中では, 分子鎖のなすβ-シートの重なりが不規則であるため, その局所構造の違いによってアミド結合同士の間接相互作用が異なるため, 複数のバンド (1660, 1646, 1638 cm<sup>-1</sup>) が存在し, 全体として重なり合ったブロードな波形として観測される.

#### ・アミド II バンド

アミド II 領域では, 1545 cm<sup>-1</sup> にピークをもち, 1560 cm<sup>-1</sup> 付近にショルダーをもつバンドが観測された. 本研究では, アミド II を水素結合した 2 本のバンドと, フリーの 1 本のバンドに分割した. 平行偏光で測定したバンドの分割結果における, 3 本のバンドのピーク波数は 1558, 1540, 1516 cm<sup>-1</sup> であった (図 3. 9(b)). アミド II バンドは, 昇温によって低波数シフトすることが報告されているため

[21], バンド分割の際にフリーのバンドを加えた.

#### ・CH伸縮バンド

CH伸縮領域では, 複数のバンドが重なり合ったブロードなバンドが観測された (図 3. 10(a)). 強度の大きい  $2923$  と  $2852\text{ cm}^{-1}$  バンドは, 計算スペクトルにおける  $2902$  と  $2852\text{ cm}^{-1}$  バンド (図 3. 10(b)) に対応しており, それぞれ,  $\text{CH}_2$  基の位相の揃った  $\text{CH}_2$  逆対称伸縮と  $\text{CH}_2$  対称伸縮に帰属される.

計算スペクトルは, 振動位相の異なる複数の  $\text{CH}_2$  対称伸縮と逆対称伸縮バンドから構成される (図 3. 10(b)). 10 個の  $\text{CH}_2$  基の伸縮振動に対して水素原子 H の原子変位量を調べたところ, 計算スペクトルにおける  $2868$  と  $2848\text{ cm}^{-1}$  バンドは, それぞれ NH 基と CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基の対称伸縮振動の寄与の大きいモードである. これらのバンドは強度が小さく, 観測スペクトルにおいては振動位相の異なるバンドと重なり合っただけで明確には現れていない (図 3. 10(a)). 一方, NH 基と CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基の逆対称伸縮振動の寄与の大きいバンドは, 計算スペクトルには存在しなかった. また, 観測スペクトルの高波数側に位置するショルダー ( $2934$  と  $2963\text{ cm}^{-1}$ ) (図 3. 10(a)) は, 計算スペクトルには存在しなかった (図 3. 11(a)).  $\text{CH}_2$  逆対称伸縮の吸収バンド波形は左右非対称で高波数側にブロードであり, この領域には倍音や結合音のバンドが混在している可能性が高い.

#### ・ $\text{CH}_2$ はさみバンド

$\text{CH}_2$  はさみ領域では,  $1477$  (ショルダー),  $1469$ ,  $1457$  (ショルダー),  $1437$ ,  $1419\text{ cm}^{-1}$  にバンドが観測された (図 3. 11(a)). 計算スペクトルでは, モデル分子においてアミド結合の分子鎖間水素結合を考慮していないため, アミド I やアミド II の波数が実測値と異なる. ここでは, 計算スペクトルに見られるアミド II のバンドは考察から除いた.

$1477\text{ cm}^{-1}$  バンドは, アミド結合の NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動に,  $1419\text{ cm}^{-1}$  バンドは, CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動に, それぞれ実験から帰属されている[19]. 10 個の  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動に対して水素原子 H の原子変位量を調べたところ, 計算スペクトルの  $1478\text{ cm}^{-1}$  バンドでの NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  の寄与は 61 % であり,  $1420\text{ cm}^{-1}$  バンドでの CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  の寄与は 74 % であった (図 3. 11(b)). すなわち, 全トランス配座のモデル化合物における計算スペクトルでも同様に,  $1478\text{ cm}^{-1}$  に NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動バンドが,  $1420\text{ cm}^{-1}$  に CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動バンドが得られた. 計算スペクトルで強度の大きい  $1466\text{ cm}^{-1}$  バンドは, 10 個の  $\text{CH}_2$  基の位相が揃ったはさみ振動であり, 観測スペクトルの  $1469\text{ cm}^{-1}$  バンドに対応する.

1430 ~ 1460  $\text{cm}^{-1}$  には振動位相の異なる複数のバンドが含まれている。

### 3.3.3 分子配向

高分子鎖の配向を解析するためには、実際の分子構造における官能基と、振動の遷移モーメントとの関係を知ることが必要である。x 軸を高分子鎖と平行に、z 軸をそれに垂直な、全トランス配座の炭素骨格がなす平面と同一平面上の軸として xyz 座標を設定した (図 3. 1)。アミド平面は zx 平面内に存在する。図 3. 1 には、NH 伸縮、アミド I、アミド II の遷移モーメントと CO 結合 (NH 結合) とのなす角度を示した。CO 結合と NH 伸縮、アミド I、アミド II の遷移モーメントがなす角度はそれぞれ、 $8^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $77^\circ$  である [22]。すなわち、NH 伸縮とアミド I の遷移モーメントは高分子鎖軸 (x 軸) にほぼ垂直であり、アミド II の遷移モーメントは高分子鎖軸にほぼ平行である。表 3. 1 より、NH 伸縮と  $1638 \text{ cm}^{-1}$  のアミド I バンドでは、二色比が 0.2 程度の値となった。これらのバンドは水素結合を形成しているアミド結合に由来する。すなわち、急冷一軸延伸処理によって、分子鎖間水素結合を形成しているナイロン 11 の分子鎖が延伸軸方向に配向したことがわかる。

アミド結合の有する永久双極子は CO 結合にほぼ平行であるため、赤外スペクトルから観測される NH 伸縮とアミド I バンドの電場応答から、高分子鎖中におけるアミド結合の双極子再配向挙動を捉えることが可能となる。一方、メチレン鎖由来の振動である、位相の揃った  $\text{CH}_2$  対称伸縮振動 ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ) の遷移モーメントは z 軸に平行 (高分子鎖に垂直) であり (図 3. 1)、 $\text{CH}_2$  逆対称伸縮振動 ( $\nu_a(\text{CH}_2)$ ) の遷移モーメントは y 軸に平行 (高分子鎖に垂直) である。

### 3.3.4 段階的サイクル電場印加時における赤外バンド強度の変化

急冷一軸延伸フィルム (電極を蒸着後の素子) における、 $+1.4 \text{ MV/cm}$  のポーリング後の電場無印加状態における赤外スペクトルを、図 3. 12(a) に示す。このフィルムに段階的にサイクル電場を印加して ( $-0.4$ ,  $-0.8$ ,  $-1.2$ ,  $-1.4 \text{ MV/cm}$ ) 測定した電場誘起赤外スペクトルを図 3. 12(b)–(e) に示す。これらのスペクトルは外部電場を印加しながら測定した赤外スペクトルとポーリング後の赤外スペクトルとの差である。正のピークは外部電場印加による強度増加を、負のピークは外部電場印加による強度減少を示している。

#### ・NH 伸縮バンド

NH 伸縮領域の電場誘起スペクトル (図 3. 12(b)–(e)) においては、 $-0.4$ ,  $-0.8$ ,

-1.2 MV/cm 印加時において  $3325\text{ cm}^{-1}$  に小さな正のピークをもつブロードな波形が観測された。このピークは、NH 伸縮バンドは外部電場印加で高波数シフトを伴うことを示している。電場印加による波数シフトが生じていることから、振動シュタルク効果が寄与している可能性が高い。-0.8, -1.2, -1.4 MV/cm 印加時においては、 $3309\text{ cm}^{-1}$  付近に NH 伸縮バンド由来の鋭い負のピークが観測された。急冷延伸フィルムの抗電場は  $0.65\text{ MV/cm}$  前後に存在するため、抗電場における双極子の反転・再配向が観測されていると考えられる。また、低波数側にもアミド I の倍音やアミド I と II の結合音の、小さなバンド強度変化が観測されている。

赤外光の電場ベクトルは、延伸フィルムの平面内に向きをもつため、双極子反転後の、外部電場印加による NH 伸縮のバンド強度減少は、NH 結合 ( $z$  軸) が平均してフィルム平面に対して垂直方向に再配向を進めていることを示している。

#### ・アミド I バンド

アミド I 領域の電場誘起スペクトル (図 3. 12(b)-(e)) においては、複数の成分の変化の重なりを示す、複雑な波形変化が見られた。-0.4 と -0.8 MV/cm 印加時には  $1649$  と  $1632\text{ cm}^{-1}$  に正のピークが観測されたが、-1.2 MV/cm 印加時には、 $1639\text{ cm}^{-1}$  に大きな負のピークが観測された。その後、-1.4 MV/cm 印加時には、 $1647$  と  $1639\text{ cm}^{-1}$  に 2 本の負のピークが観測された。段階的電場印加に対して、 $1639\text{ cm}^{-1}$  の強度変化は  $1647\text{ cm}^{-1}$  の強度変化よりも低電場から生じている。これらの強度変化は、前述したアミド I のバンド分割 (図 3. 8(a)) における、 $1638$  と  $1646\text{ cm}^{-1}$  バンドの強度変化に、それぞれ対応する。これらの結果から、規則正しく  $\beta$ -シートが配列した構造におけるアミド結合の方が、抗電場での反転後、再配向しやすいと言える。また、電場誘起スペクトルにおけるバンドのピーク波数 ( $1639$  と  $1647\text{ cm}^{-1}$ ) は、段階的な電場印加の過程において殆ど変化が見られなかったことから、アミド結合は外部電場印加に伴う反転前後で、いずれも隣接分子鎖間の水素結合を形成していると考えられる。

図 3. 12(b)-(e)にわたって観測された  $1632\text{ cm}^{-1}$  における正のピークは、電場印加によるバンドの低波数シフトを示している。すなわち、振動シュタルク効果による一次微分波形が現れていると考えられる。

赤外光の電場ベクトルは、延伸フィルムの平面内に向きをもつため、双極子反転後の、外部電場印加によるアミド I のバンド強度減少は、CO 結合が平均してフィルム平面に対して垂直方向に再配向を進めていることを示している。

#### ・アミド II バンド

アミド II 領域の電場誘起スペクトル(図 3. 12(b)–(e))においては,  $-0.4$  MV/cm 印加時では殆どバンド強度変化が見られなかったが,  $-0.8$ ,  $-1.2$ ,  $-1.4$  MV/cm 印加時において,  $1571\text{ cm}^{-1}$  付近の正のピークと,  $1540\text{ cm}^{-1}$  付近の負のピークが観測された. 電場誘起スペクトルにおける, この一次微分波形は抗電場以上の電場印加で観測された. このバンド強度変化は, 振動シュタルク効果または, 後述するアミド結合の反転・再配向に伴うアミド結合両端のコンフォメーション変化に起因すると考えられる.

#### ・ CH 伸縮バンド

CH 伸縮領域においては, ポーリング後の電場無印加時の赤外スペクトルと  $-0.4$ ,  $-0.8$ ,  $-1.4$  MV/cm 印加時における電場誘起スペクトルの拡大図を, 図 3. 13 に示した. これらの電場誘起スペクトルにおいては, 複数の微分様波形が観測された.  $-1.4$  MV/cm 印加時において,  $2934\text{ cm}^{-1}$  に正のピーク,  $2916\text{ cm}^{-1}$  に負のピークをもつ一次微分波形は, 赤外スペクトルにおける  $2923\text{ cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  逆対称伸縮) に由来する.  $2853\text{ cm}^{-1}$  に負のピーク,  $2844\text{ cm}^{-1}$  に正のピークをもつ一次微分波形は, 赤外スペクトルにおける  $2852\text{ cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  対称伸縮) に由来する. これらの微分波形は, 電場印加に伴う両バンドの波数シフトを示しており, 振動シュタルク効果に由来する. 電場誘起スペクトルの強度は, 上述した NH 伸縮とアミド I と比較して小さい.

両バンドのうち,  $\text{CH}_2$  対称伸縮の振動の遷移モーメントは, アミド I の振動の遷移モーメントとほぼ平行である (図 3. 1). 仮に, ナイロン 11 の高分子鎖が外部電場印加に対して, 前章の PVDF 共重合体のように剛体として一様に回転するのであれば,  $\text{CH}_2$  対称伸縮とアミド I のバンド強度変化は同程度の大きさになる. しかしながら, 外部電場印加に伴う  $\text{CH}_2$  対称伸縮のバンド強度変化は, アミド I のバンド強度変化よりも大幅に小さい. この結果は, 外部電場に対してアミド結合は反転する一方, メチレン鎖は反転しないことを示している.

#### ・ $\text{CH}_2$ はさみバンド

$\text{CH}_2$  はさみ振動領域においては, ポーリング後の電場無印加時の赤外スペクトルと  $-0.4$ ,  $-0.8$ ,  $-1.4$  MV/cm 印加時における電場誘起スペクトルの拡大図を図 3. 14 に示した. これらの電場誘起スペクトルにおいては,  $-0.4$  と  $-0.8$  MV/cm 印加時において,  $1477$  と  $1419\text{ cm}^{-1}$  に正のピークが観測された. これらの波数における強度変化は, 双極子反転前後で逆転し,  $-1.4$  MV/cm 印加時においては負のピークが観測された. 電場誘起スペクトルの波形は, 電場無印加時における赤外スペクトルの波形 (図 3. 14(a)) とは大きく異なる. 赤外スペクトルにおける  $1477$  と  $1419\text{ cm}^{-1}$  バンドは, それぞれアミド結合の NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のは



さみ振動と、CO 基に隣接する CH<sub>2</sub> 基のはさみ振動に、それぞれ帰属されている [19]. これらの結果は、NH 基と CO 基に隣接する CH<sub>2</sub> 基が反転・再配向したことを示している. したがって、アミド結合近傍のメチレン鎖における、炭素骨格のコンフォメーションが変化しているはずである. その他、赤外スペクトルにおける 1469 cm<sup>-1</sup> バンド (CH<sub>2</sub> 基の位相の揃ったはさみ振動) においては、波数シフトを示す一次微分様波形 (1470 cm<sup>-1</sup> の負のピークと、1464 cm<sup>-1</sup> の正のピーク) が観測された. 強度変化が小さいことから、この波数変化は振動シュタルク効果の寄与であると考えられる.

### 3.3.5 段階的サイクル電場に対する赤外バンド強度変化のプロット

観測された赤外バンドに関して、電場誘起赤外スペクトルのピーク波数での吸光度  $\Delta A$  を赤外バンドの吸光度  $A$  で割った  $\Delta A/A$  を、印加電場に対してプロットした. この図において、強誘電性分極反転を担う双極子が関与する赤外バンドの強度変化ではバタフライ型ヒステリシスループが観測されるが [23], 振動シュタルク効果由来の強度変化では  $\Delta A/A$  が電場の 2 乗に比例してヒステリシスループは観測されない [24]. したがって、強誘電性に起因する強度変化と振動シュタルク効果由来の強度変化とを区別することができる.

#### ・NH 伸縮バンド

3309 cm<sup>-1</sup> バンド (水素結合した NH 伸縮) の強度変化プロットを図 3.15 に示した. グラフ中のラベル「S」は、ポーリング後の電場無印加時の状態を示している. 強度変化は、強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した [23, 25-27]. ヒステリシスループが観測されたことは、振動シュタルク効果の寄与は小さく、アミド結合の配向変化が主であることを示している. ヒステリシスループでは  $\pm 0.4$  MV/cm に極大が観測された. この電場は、ナイロン 11 急冷延伸フィルムの  $D-E$  ヒステリシス (20 °C) における、抗電場 (0.65 MV/cm) [2] に対応している.

#### ・アミド I バンド

1646 cm<sup>-1</sup> バンド (水素結合したアミド I) と 1638 cm<sup>-1</sup> バンド (水素結合したアミド I) の強度変化プロットを図 3.16(a) と (b) に示した. アミド I では、バンド分割 (図 3.8) によって得られた 2 本の水素結合したアミド I バンドのピーク波数 (1646 と 1638 cm<sup>-1</sup>) に着目し、電場誘起スペクトル (図 3.12) の 1646 と 1638 cm<sup>-1</sup> の波数における吸光度  $\Delta A$  を読み取った. 赤外バンドの吸光度  $A$  は、バンド分割によって得られた 2 本のバンドの強度を用いた.

1646 と 1638  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I) の強度変化は、強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した。ヒステリシスループが観測されたことは、振動シュタルク効果の寄与は小さく、アミド結合の配向変化が主であることを示している。これらのヒステリシスループでは  $\pm 0.6 \text{ MV/cm}$  に極大が観測された。NH 伸縮とアミド I バンドのバタフライ型ヒステリシスループの極値は、0.4 と 0.6  $\text{MV/cm}$  で異なる結果になった。この原因として、複数のバンドの重ね合わせ、振動シュタルク効果の寄与が考えられる。また、アミド I バンドの波数は、双極子反転前後で殆ど変化が見られなかった。したがって、外部電場印加による反転前後において、アミド結合は分子鎖間水素結合を形成していると考えられる。

#### ・アミド II バンド

電場誘起スペクトルにおける 1571  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド II) と 1540  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド II) の強度変化プロットを図 3. 17(a) と (b) に示した。強度変化は互いに逆向きで、いずれも強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した。ヒステリシスループが観測されたことから、1571/1540  $\text{cm}^{-1}$  の一次微分波形における振動シュタルク効果の寄与は小さく、アミド結合の反転・再配向に伴うアミド結合両端のコンフォメーション変化が主因であることを示している。これらのヒステリシスループでは  $\pm 0.4 \text{ MV/cm}$  に極大が観測された。

#### ・CH 伸縮バンド

電場誘起スペクトルにおける 2934 と 2916  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  逆対称伸縮振動) の強度変化を図 3. 18(a) と (b) に、電場誘起スペクトルにおける 2853 と 2844  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  対称伸縮振動) の強度変化を図 3. 19(a) と (b) にプロットした。これらのバンドの強度変化は、NH 伸縮とアミド I バンドの強度変化と比較して小さく、いずれもバタフライ型ヒステリシスループを示さなかった。この結果は、2934/2916  $\text{cm}^{-1}$  と 2853/2844  $\text{cm}^{-1}$  の一次微分波形は振動シュタルク効果に起因しており、電場印加によってメチレン鎖は殆ど動いていないことを示している。

#### ・ $\text{CH}_2$ はさみバンド

1477  $\text{cm}^{-1}$  バンド (NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動) と 1419  $\text{cm}^{-1}$  バンド (CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動) の強度変化プロットを図 3. 20(a) と (b) に示した。1477  $\text{cm}^{-1}$  バンドにおいては、赤外スペクトルにショルダーが観測されているため、赤外バンドの 1477  $\text{cm}^{-1}$  の波数における強度を吸光度  $A$  として用いた。両バンドの強度変化は、強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシス

ループを示した。これらのヒステリシスループでは $\pm 0.6 \text{ MV/cm}$ に極大が観測された。NH基とCO基に隣接するそれぞれの $\text{CH}_2$ 基は、外部電場印加に伴うアミド結合の反転に追従して、アミド結合周辺のメチレン鎖のコンフォメーション変化を伴いながら反転すると考えられる。

### 3.3.6 強誘電性の分子機構

急冷一軸延伸フィルムにおける赤外スペクトルの外部電場効果から、強誘電性を担う分子機構を考案する。本研究では試料への外部電場印加時における、NH伸縮、アミドI、アミドII、CH伸縮、 $\text{CH}_2$ はさみのバンド強度変化から、アミド結合、アミド結合に隣接する $\text{CH}_2$ 基、メチレン鎖の中央部に位置するメチレン基の応答を別々に観測した。外部電場印加によるNH伸縮とアミドIバンドのバタフライ型ヒステリシスループの強度変化から、大きな永久双極子モーメントを有するアミド結合は約 $0.6 \text{ MV/cm}$ 付近（抗電場）の電場印加で反転し、それ以上の電場印加では電場方向への再配向が進むことがわかった。一方、外部電場印加による $\text{CH}_2$ 逆対称伸縮と $\text{CH}_2$ 対称伸縮バンドの強度変化は小さく、バタフライ型ヒステリシスループを示さないことから、メチレン鎖は電場印加によって反転・再配向しないことがわかった。また、NH基とCO基に隣接する $\text{CH}_2$ 基のはさみ振動のバンド強度変化は、バタフライ型ヒステリシスループを示した。NH基とCO基に隣接する $\text{CH}_2$ 基がもつ双極子モーメントは小さいため、これらの $\text{CH}_2$ 基の反転・再配向はアミド結合の反転・再配向に追従して生じると考えられる。第2章で述べたPVDF共重合体において、 $\beta$ 結晶相内の高分子鎖は、分子構造やコンフォメーションを変えることなく印加電場方向に反転・再配向するが、ナイロン11においては、メチレン鎖の反転を伴わずにアミド結合のみが反転するため、分子構造が変化する。

$\beta$ -シート構造におけるナイロン11高分子鎖の、外部電場印加に伴う構造変化モデルを図3.21(a)と(b)に示す。全トランス配座のナイロンの高分子鎖が形成する $\beta$ -シートには、平行と逆平行型の2種類が存在する。外部電場印加によるアミド結合の反転前後で、NH伸縮とアミドIバンドのピーク波数は変化を生じないことから、アミド結合は反転前後で分子鎖間水素結合を形成している。逆平行 $\beta$ -シート構造において、反転後のアミド結合は新しい分子鎖間水素結合を形成可能であるが、平行 $\beta$ -シート構造においては不可能である。以上により、強誘電性を示すナイロン11の急冷延伸試料（ $\delta'$ 相）において、逆平行 $\beta$ -シート構造を形成しているナイロン11の高分子鎖は、アミド結合の反転前後でシート面内での分極が反転し、試料全体でのマクロな分極反転に寄与することが可能となる。反転後も水素結合の再形成によって構造が保持されることで、残留分極として

観測されることになり，強誘電体の二極小ポテンシャルを形成すると考えられる．

### 3.4 加熱スピんキャストフィルムに関する結果と考察

#### 3.4.1 段階的サイクル電場印加時における赤外バンドの強度変化

加熱フィルム（電極を蒸着後の素子（図 3.4））における，+1.4 MV/cm のポーリング後の電場無印加状態における赤外スペクトルを，図 3.22(a)に示す．このフィルムに段階的にサイクル電場を印加して（-0.4, -0.8, -1.0, -1.4 MV/cm）測定した電場誘起赤外スペクトルを図 3.22(b)–(e)に示す．これらのスペクトルは外部電場を印加しながら測定した赤外スペクトルとポーリング後の赤外スペクトルとの差である．CH 伸縮と CH<sub>2</sub> はさみ領域については，ポーリング後の電場無印加時の赤外スペクトルと-0.4, -0.8, -1.4 MV/cm 印加時における電場誘起スペクトルの拡大図を，それぞれ図 3.23 と 3.24 に示した．3.3 の急冷延伸フィルムと同様に，既報[17–19]をもとに観測バンドの帰属を行った．観測バンドのピーク波数は急冷延伸フィルムに関する結果と変わらなかった．観測された赤外バンドは，β-シート構造を形成する全トランス配座のナイロン 11 高分子鎖の振動に由来する．

ポーリング後，-0.4 と-0.8 MV/cm 印加時では大きなバンド強度変化は見られず，振動シュタルク効果由来の複数の一次微分様波形が観測された．CH<sub>2</sub> 逆対称伸縮バンドにおける 2933 と 2913 cm<sup>-1</sup> の負と正のピークと，CH<sub>2</sub> 対称伸縮バンドにおける 2857 と 2846 cm<sup>-1</sup> の負と正のピーク（図 3.23(c)），アミド I バンドにおける 1647 と 1630 cm<sup>-1</sup> の負と正のピークと，アミド II バンドにおける 1545 と 1532 cm<sup>-1</sup> の負と正のピーク（図 3.22(c)）が，それぞれのバンドの一次微分波形を示している．

-1.0 と-1.4 MV/cm 印加時において，3308 cm<sup>-1</sup> バンド（水素結合した NH 伸縮）と 1638 cm<sup>-1</sup> バンド（水素結合したアミド I）のバンド強度は，急冷延伸フィルムと同様に大きく減少した（図 3.22(d)と(e)）．一方，2922 cm<sup>-1</sup> バンド（CH<sub>2</sub> 逆対称伸縮）と 2852 cm<sup>-1</sup> バンド（CH<sub>2</sub> 対称伸縮）では，微分様波形が観測された急冷延伸フィルムとは異なり，2919 と 2852 cm<sup>-1</sup> に強度減少が観測された（図 3.23(d)）．CH<sub>2</sub> はさみバンドでは，1477 と 1419 cm<sup>-1</sup> バンド（NH 基と CO 基に隣接する CH<sub>2</sub> 基のはさみ振動）だけでなく，1469 cm<sup>-1</sup> バンド（CH<sub>2</sub> 基の位相の揃ったはさみ振動）の強度減少も同時に観測された（図 3.24(d)）．加熱フィルムでも外部電場印加による高分子鎖の再配向挙動が観測されているが，急冷延伸

フィルムのようなアミド結合のみの局所的回転ではなく、高分子鎖全体の回転が生じていることがわかる。

アミド I 領域の電場誘起スペクトルにおいては、 $-0.4 \text{ MV/cm}$  印加時において  $1645 \text{ cm}^{-1}$  に正のピークと  $1634 \text{ cm}^{-1}$  に負のピークが観測され、 $-0.8 \text{ MV/cm}$  印加時では、 $1647 \text{ cm}^{-1}$  に負のピークと  $1634 \text{ cm}^{-1}$  に正のピークをもつ振動シュタルク効果由来の微分様波形が観測された (図 3. 22(b)と(c))。その後、 $-1.0 \text{ MV/cm}$  印加時では、 $1636 \text{ cm}^{-1}$  にアミド結合の再配向を示す鋭い負のピークが観測され、 $-1.4 \text{ MV/cm}$  印加時では、 $1645 \text{ cm}^{-1}$  にも強度減少を示すショルダーが観測された (図 3. 22(d)と(e))。規則正しく  $\beta$ -シートが配列した構造由来の  $1636 \text{ cm}^{-1}$  バンド [13-14]の方が、 $1645 \text{ cm}^{-1}$  バンドよりも低電場で再配向による強度変化を生じている。すなわち、急冷延伸フィルムと同様に、加熱フィルムにおいても規則正しく  $\beta$ -シートが配列した構造におけるアミド結合の方が再配向しやすい。

### 3. 4. 2 段階的サイクル電場に対する赤外バンド強度変化のプロット

#### ・NH 伸縮バンド

$3308 \text{ cm}^{-1}$  バンド (水素結合した NH 伸縮) の強度変化プロットを図 3. 25 に示した。印加電場を大きくする程、強度変化は大きくなり、極値を示さなかった。すなわち、強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループ (図 3. 15) を示さなかった。電場を大きくしても双極子は反転せず、電場方向へと再配向を進めるのみである。

#### ・アミド I バンド

電場誘起スペクトルの  $1645 \text{ cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I) と  $1636 \text{ cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I) の強度変化プロットを図 3. 26(a)と(b)に示した。 $1636 \text{ cm}^{-1}$  バンドでは、極値をもつバタフライ型ヒステリシスループ (図 3. 16(a)と(b)) を示さなかったが、 $1645 \text{ cm}^{-1}$  バンドでは、極値が明確ではないものの、バタフライ型ヒステリシスループの形状を示した。 $\beta$ -シートの配列が不規則な構造における高分子鎖は、小さいながらも強誘電的挙動を示している可能性がある。

#### ・アミド II バンド

$1545 \text{ cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド II) の強度変化プロットを図 3. 27 に示した。急冷延伸フィルムのような極値をもつバタフライ型ヒステリシスループ (図 3. 17(b)) を示さなかった。

#### ・ CH 伸縮バンド

2922  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  逆対称伸縮) と 2852  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  対称伸縮) の強度変化プロットを図 3. 28(a)と(b)に示した. いずれも極値をもつバタフライ型ヒステリシスループを示さなかった.

加熱フィルムにおけるバンドの強度変化は, いずれも  $1 \times 10^{-2}$  未満で, 急冷延伸フィルムにおけるバンドの強度変化 (NH 伸縮とアミド I で  $4 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-2}$  程度) よりも小さかった. すなわち, 加熱フィルムにおける固体構造の方が, 急冷延伸フィルムの固体構造よりも双極子が再配向しにくいと言える.

強誘電性を示す試料では, 双極子が抗電場で反転してから電場方向へさらに再配向を進めるため, 段階的なサイクル電場印加に対する赤外バンドの強度変化は, 極値をもつバタフライ型ヒステリシスループを示す. 一方, 常誘電性の試料では, 双極子は反転せずに電場の力を受けて電場方向に再配向を進めるのみであるから, 赤外バンドの強度変化は, 電場の大きさに依存して変化する可逆的なものとなる.

### 3.5 結論

本章では, 奇数ナイロンにおける強誘電性の分子機構に関する研究として, ナイロン 11 のフィルムにおける, 赤外スペクトルの外部電場効果を研究した. スペクトル解析として, 密度汎関数理論による計算スペクトルとの比較を行った. 全トランス配座のモデル化合物の計算スペクトルを用いた解析により, 外部電場に対する高分子鎖の応答を検討した.

強誘電性のナイロン 11 急冷延伸フィルム ( $\delta'$ 相) に関して, 段階的電場 (+1.4 ~ -1.4  $\text{MV/cm}$ ) の印加に対して, 3309  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合した NH 伸縮), 1638  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I), 1646  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I), 1571  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド II), 1540  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド II) の強度変化は, 強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した. この結果は, 高分子鎖中の極性基アミド結合の, 外部電場印加に伴う反転と, それ以上の電場印加でのさらなる再配向を示している. 一方, 2923  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  逆対称伸縮) と 2852  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  対称伸縮) の強度変化は小さく, バタフライ型ヒステリシスループを示さないことから, メチレン鎖は外部電場印加によって反転しないことが示された. 1477  $\text{cm}^{-1}$  バンド (NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動) と 1419  $\text{cm}^{-1}$  バンド (CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動) は, NH 伸縮とアミド I と同様のヒステリシスループを示したことが

ら、アミド結合の反転・再配向に追従して、これらの  $\text{CH}_2$  基も反転・再配向することがわかった。一方、加熱処理によって得られた $\alpha$ 結晶を有するフィルムにおいては、NH 伸縮、アミド I,  $\text{CH}_2$  対称伸縮,  $\text{CH}_2$  逆対称伸縮バンドの強度変化はバタフライ型ヒステリシスループを示さなかった。

以上より、急冷試料 ( $\delta'$ 相) において、アミド結合の反転前後に隣接分子鎖と水素結合を形成し得る逆平行 $\beta$ -シート構造は、強誘電性に必要な二極小ポテンシャルを有しているという、高分子試料の強誘電性機構に関する新しい二状態モデルを提案する。本章の急冷延伸フィルムにおける実験、測定法は他の種類の奇数ナイロンにも適用可能である。ナイロン 7, 5, 3 などの奇数ナイロンは全て、本章のナイロン 11 と同様に急冷試料で強誘電性を示すため[4]、急冷相 (スメクチック相) 中の逆平行 $\beta$ -シート構造における同様のモデルが成立する可能性が高い。

## 引用文献

- [1] T. Furukawa, *Phase Transitions*, **18** (1989) 143–211.
- [2] J. W. Lee, Y. Takase, B. A. Newman, J. I. Sheinbeim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **29** (1991) 273–277.
- [3] J. I. Scheinbeim, J. W. Lee, B. A. Newman, *Macromolecules*, **25** (1992) 3729–3732.
- [4] B. Z. Mei, J. I. Sheinbeim, B. A. Newman, *Ferroelectrics*, **144** (1993) 51–60.
- [5] T. Itoh, M. Takano, T. Yanagisawa, M. Hashimoto, *Ferroelectrics*, **216** (1998) 35–51.
- [6] S. L. Wu, J. I. Sheinbeim, B. A. Newman, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37** (1999) 2737–2746.
- [7] W. P. Slichter, *J. Polym. Sci.*, **36** (1959) 259–266.
- [8] B. A. Newman, T. P. Sham, K. D. Pae, *J. Appl. Phys.*, **48** (1977) 4092–4098.
- [9] A. Kawaguchi, T. Ikawa, Y. Fujiwara, M. Tabuchi, K. Monobe, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B20** (1981) 1–20.
- [10] Q. Zhang, Z. Mo, H. Zhang, S. Liu, S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **42** (2001) 5543–5547.
- [11] S. S. Nair, C. Ramesh, K. Tashiro, *Macromolecules*, **39** (2006) 2841–2848.
- [12] T. Miyazawa, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 712–719.
- [13] D. J. Skrovanek, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, **19** (1986) 699–705.
- [14] H. H. Yu, L. J. Fina, *Macromolecules*, **27** (1994) 6192–6200.
- [15] H. H. Yu, L. J. Fina, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34** (1996) 781–788.
- [16] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.



- [17] C. G. Cannon, *Spectrochim. Acta*, **16** (1960) 302–319.
- [18] J. Jakes, S. Krimm, *Spectrochim. Acta, Part A*, **27** (1971) 19–34.
- [19] V. G. Heidemann, H. Zahn, *Makromol. Chem.*, **62** (1963) 123–133.
- [20] L. J. Fina, H. H. Yu, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **30** (1992) 1073–1080.
- [21] M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, P. C. Painter, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **5** (1986) 21–33.
- [22] M. Tsuboi, *J. Polym. Sci.*, **59** (1962) 139–153.
- [23] D. Naegele, D. Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **132** (1978) 132–134.
- [24] K. Takashima, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.*, **78** (2015) 54–59.
- [25] A. Büchtemann, W. Stark, W. Künstler, *Vib. Spectrosc.*, **4** (1993) 231–237.
- [26] N. M. Reynolds, K. J. Kim, C. Chang, S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22** (1989) 1092–1100.
- [27] H. Isoda, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.*, **78** (2015) 12–16.

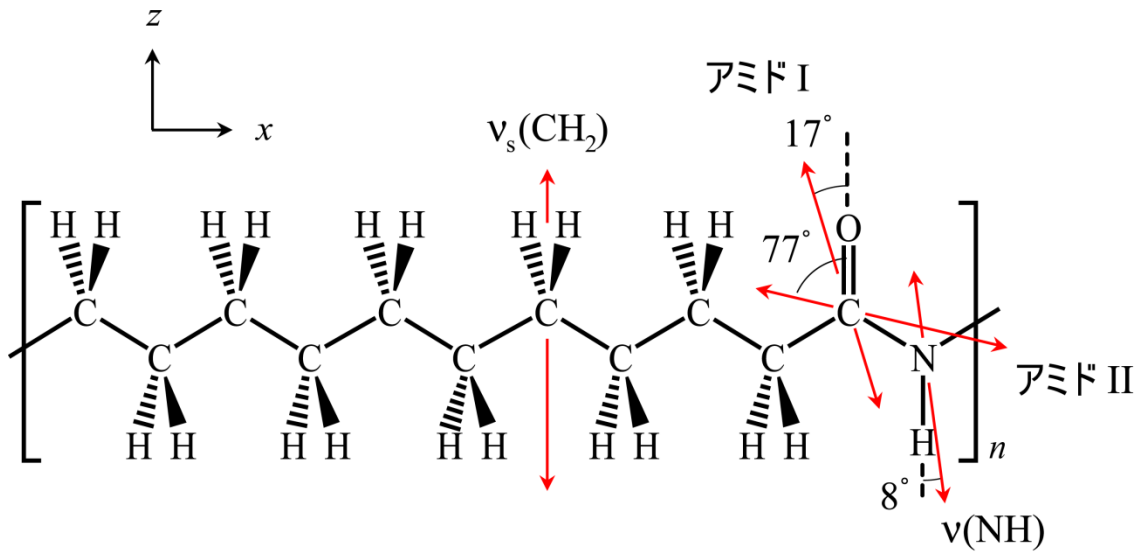


図 3.1 ナイロン 11 の化学構造と座標軸

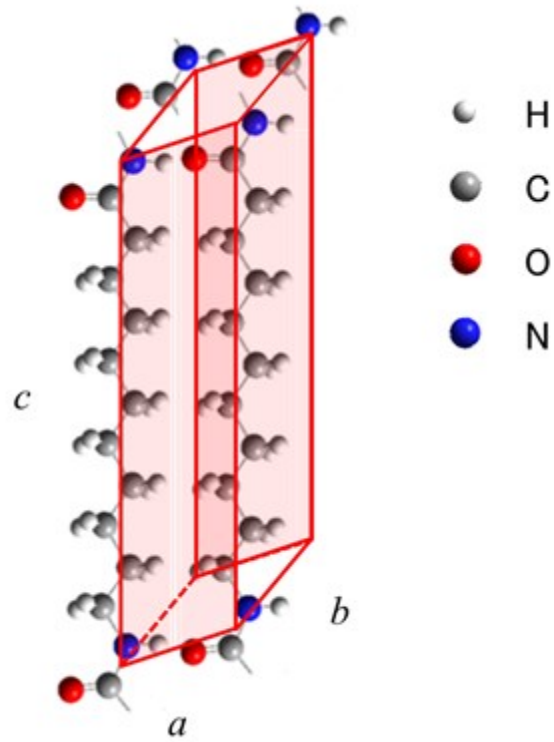


図 3.2 ナイロン 11 の $\alpha$ 相の結晶構造  
 三斜晶系, 空間群  $P1-C1$ , 全トランス配座,  $Z=1$   
 ( $a=4.9 \text{ \AA}$ ,  $b=5.4 \text{ \AA}$ ,  $c=14.9 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=49^\circ$ ,  $\beta=77^\circ$ ,  $\gamma=63^\circ$ )

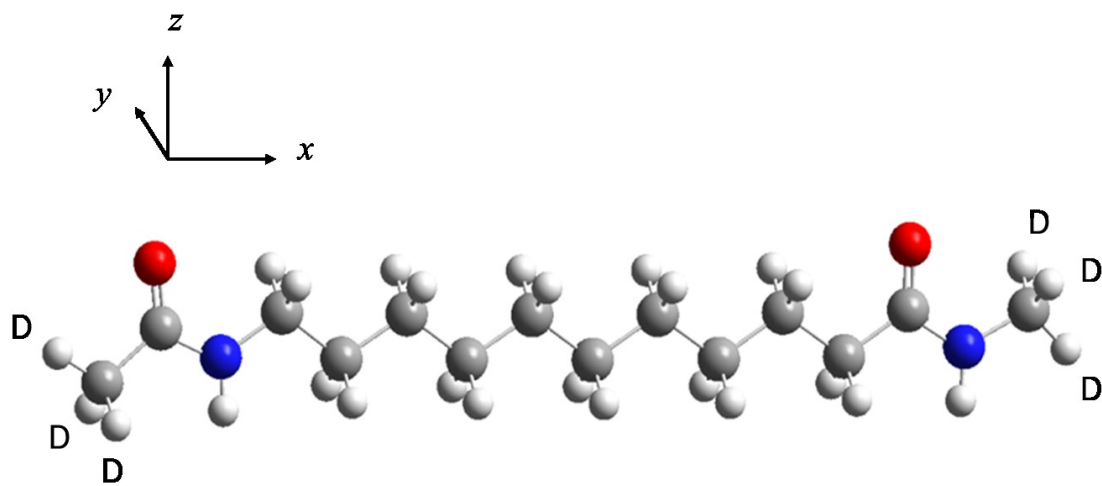


図 3.3 密度汎関数理論計算で用いたナイロン 11 のモデル化合物  
 $\text{CD}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOCd}_3$  (全トランス配座)

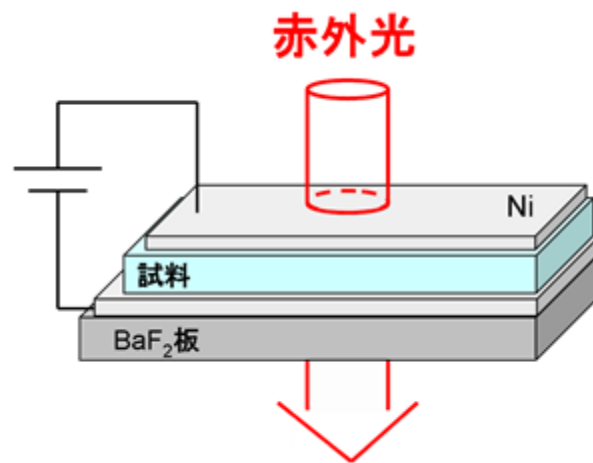


図 3.4 スピンコートフィルムを用いた素子の構造

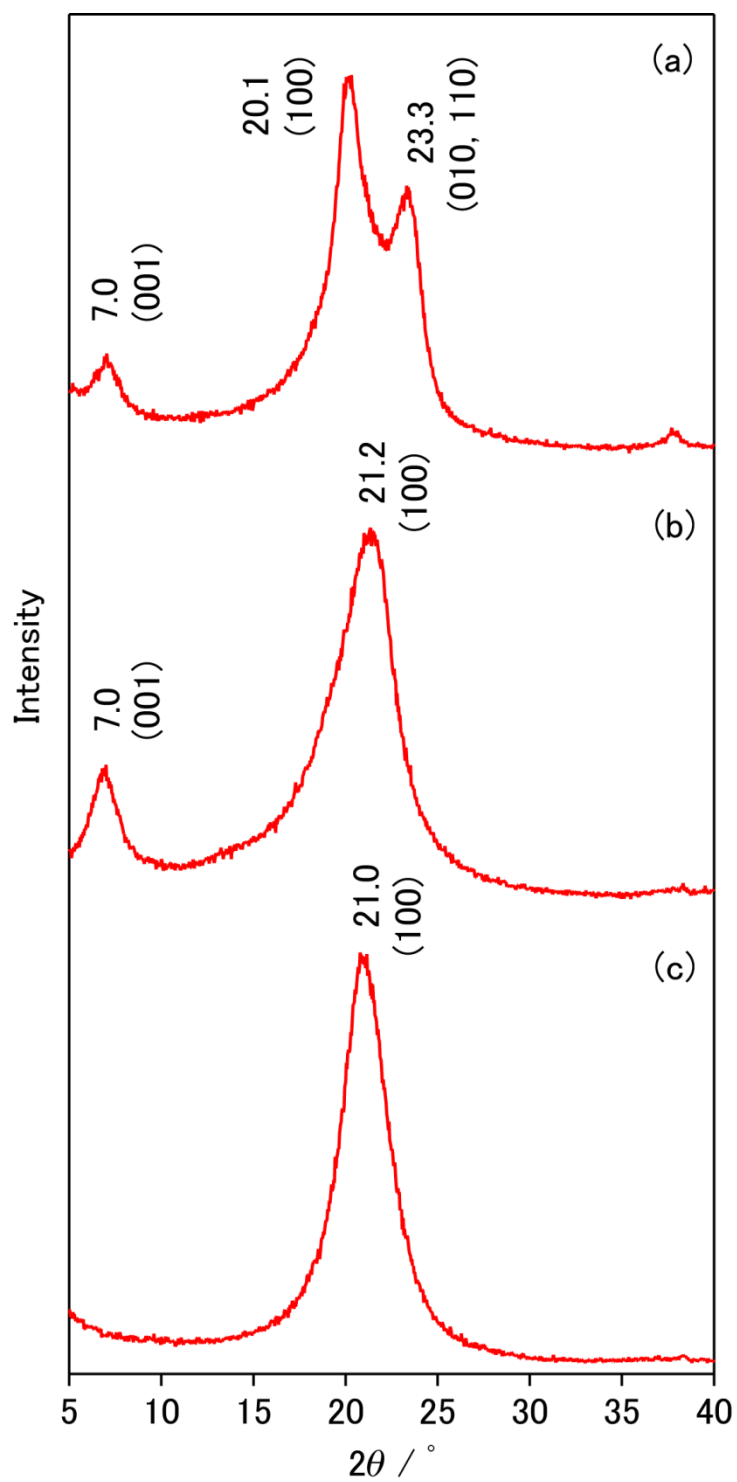


図 3.5 ナイロン 11 フィルムの広角 X 線回折  
 (a) 徐冷フィルム (b) 急冷フィルム (c) 急冷延伸フィルム

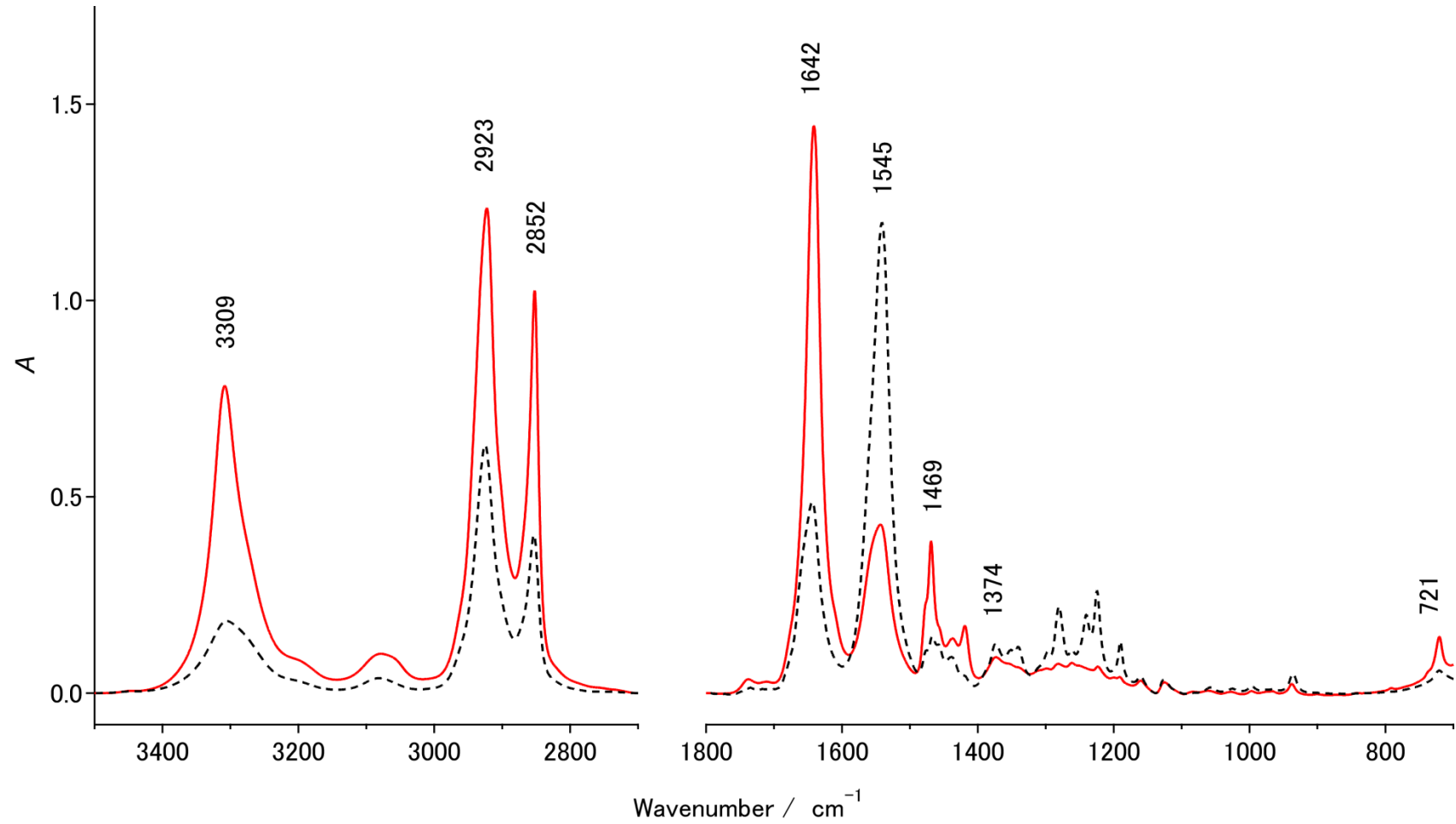


図 3.6 ナイロン 11 急冷延伸フィルムの偏光赤外スペクトル  
 赤色の実線：延伸方向に垂直偏光で測定，黒色の破線：延伸方向に平行偏光で測定

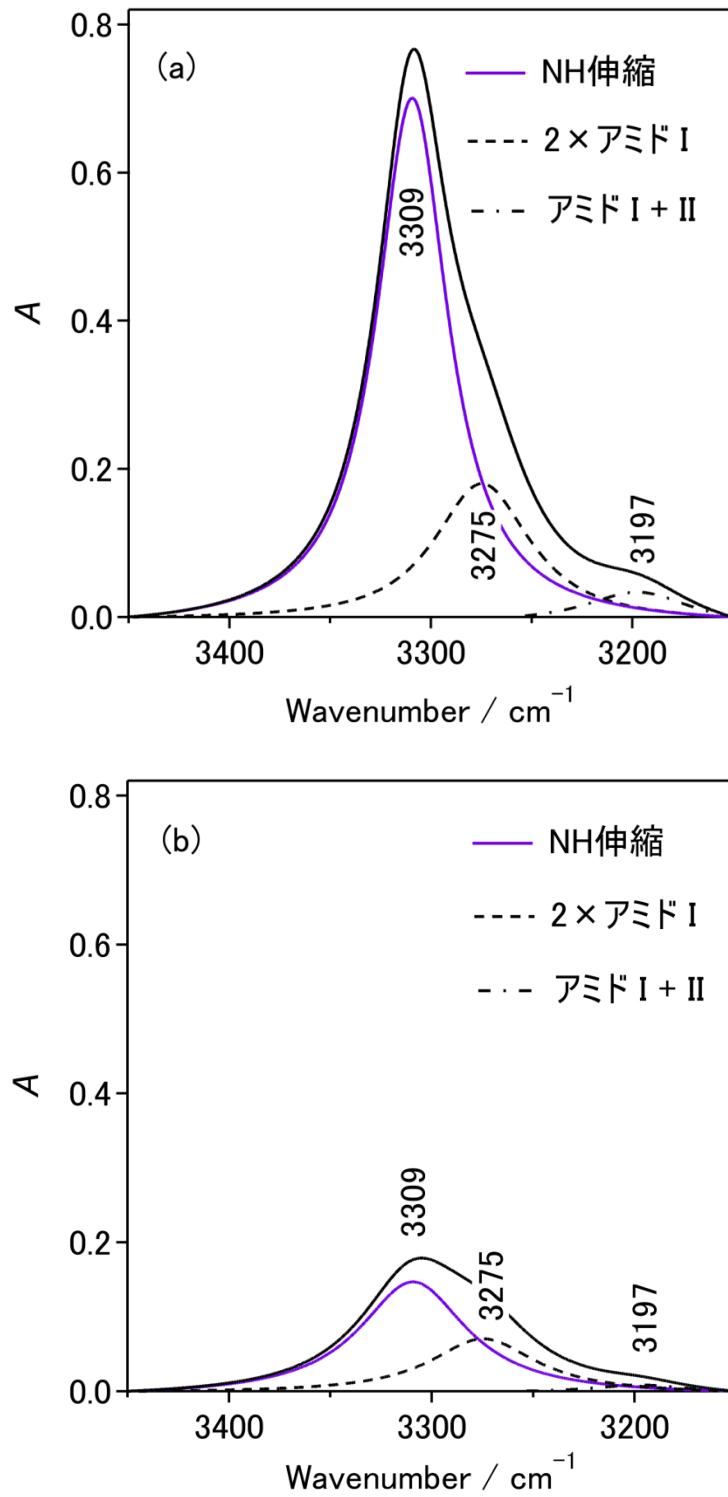


図 3.7 ナイロン 11 急冷延伸フィルムの偏光赤外スペクトルとバンド分割  
NH 伸縮 (a) 垂直偏光 (b) 平行偏光



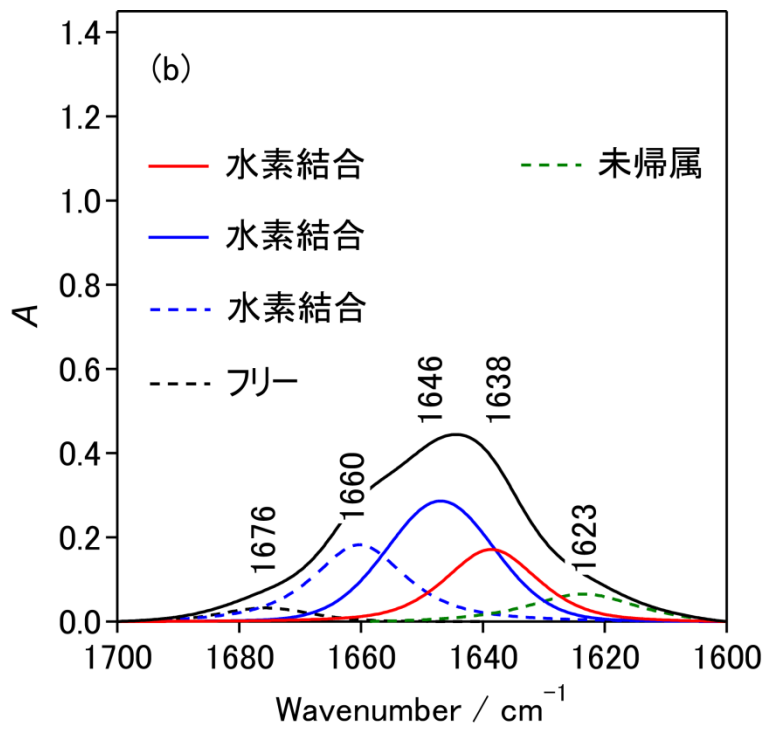
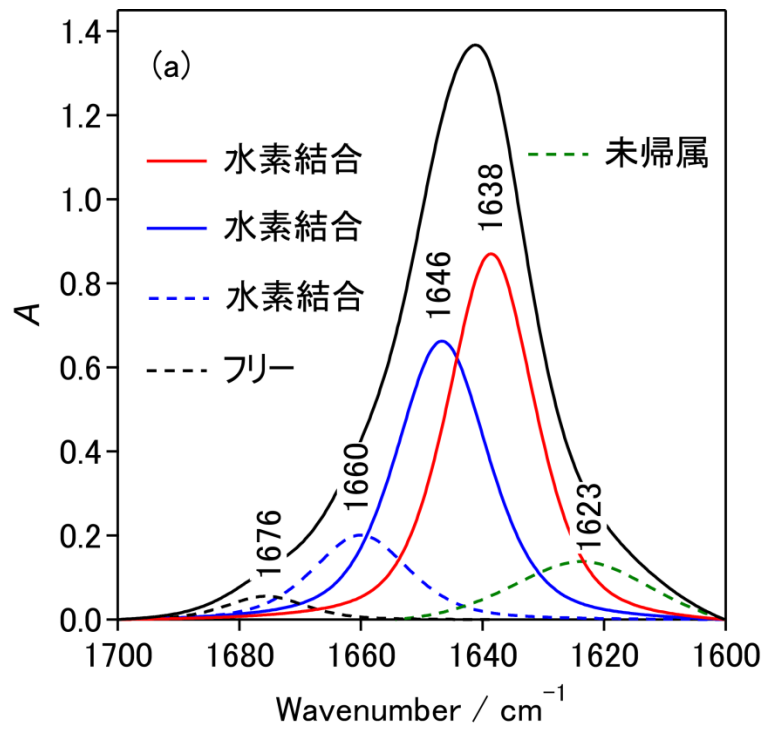


図 3.8 ナイロン 11 急冷延伸フィルムの偏光赤外スペクトルとバンド分割  
 アミド I (CO 伸縮) (a) 垂直偏光 (b) 平行偏光

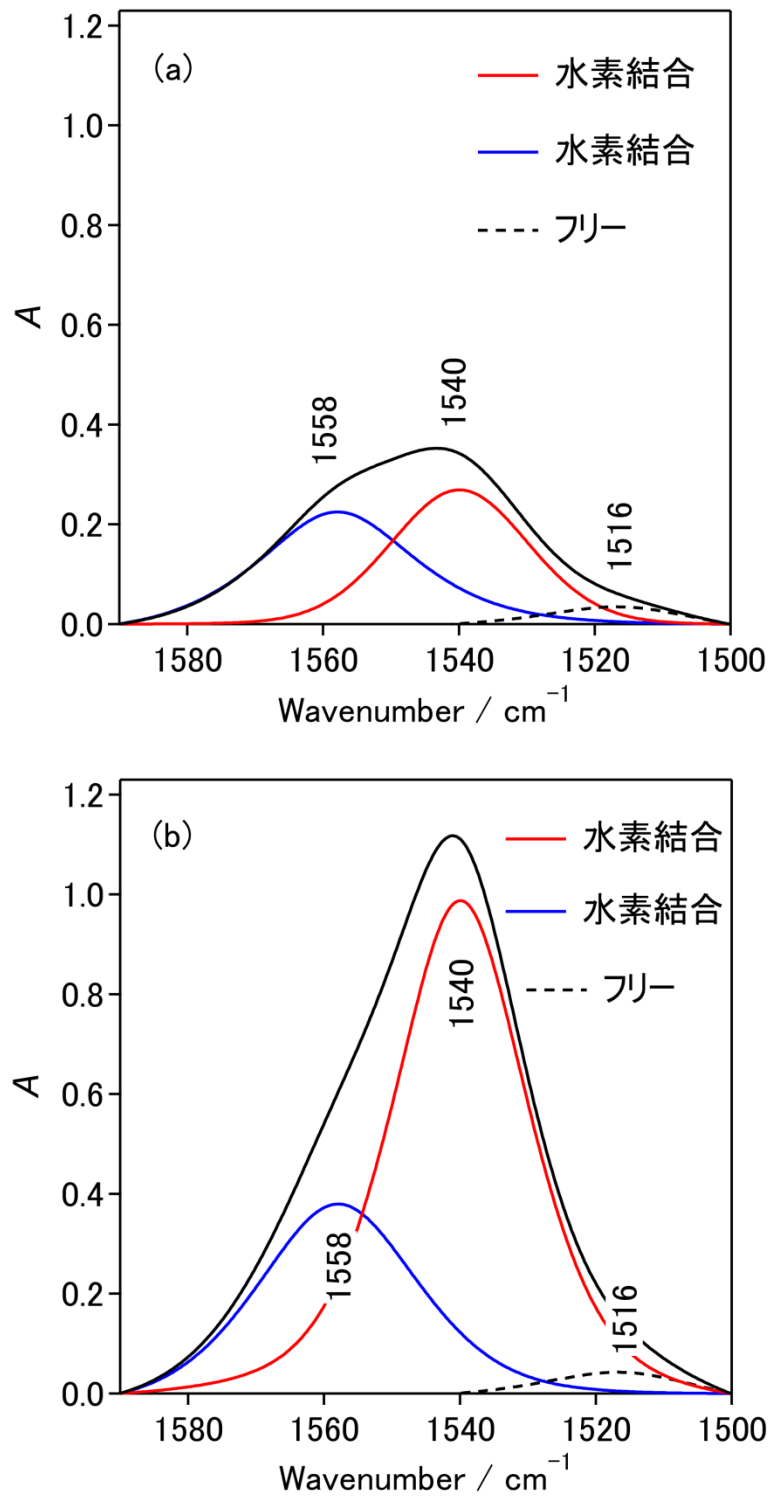


図 3.9 ナイロン 11 急冷延伸フィルムの偏光赤外スペクトルとバンド分割  
 アミド II (NH 面内変角) (a) 垂直偏光 (b) 平行偏光

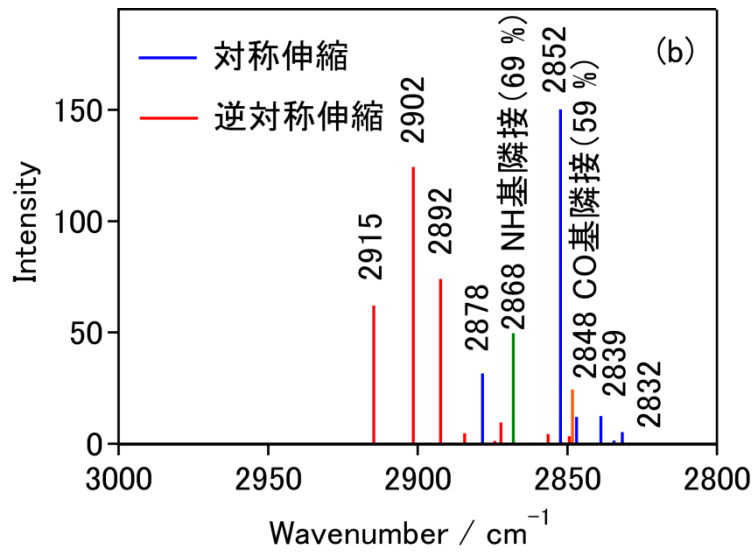
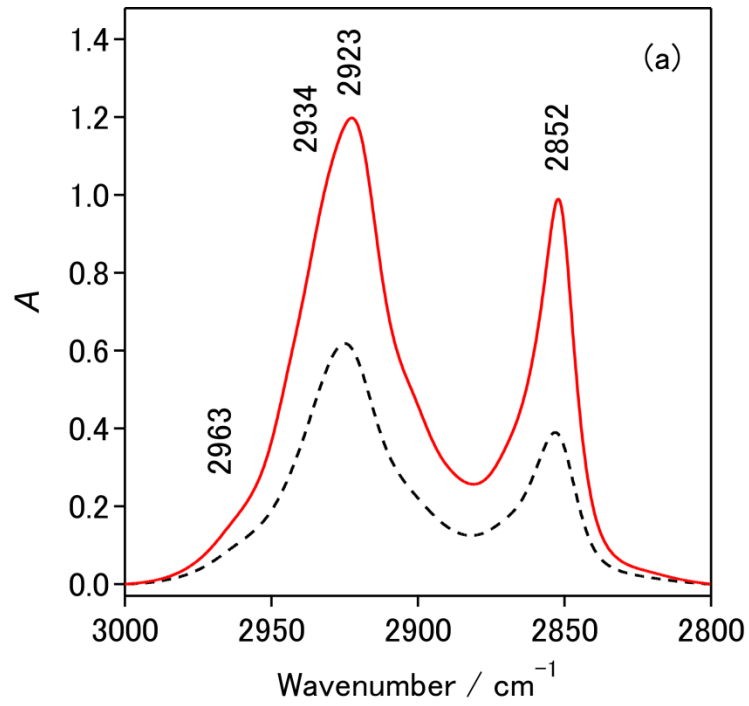


図 3.10 ナイロン 11 の CH 伸縮振動領域における  
 (a) 急冷延伸フィルムの偏光赤外スペクトル  
 (実線 : 垂直偏光, 破線 : 平行偏光)  
 (b) 計算スペクトル (スケーリング : 0.9473)

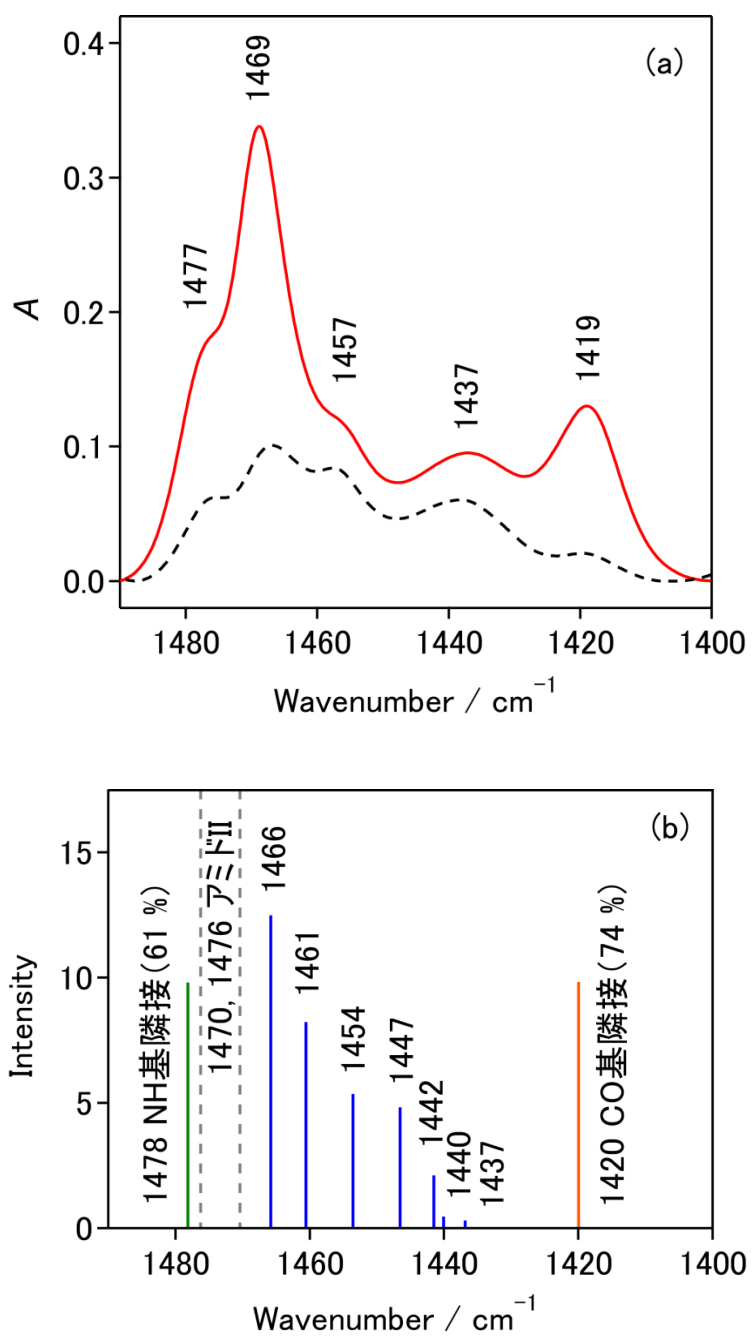


図 3.11 ナイロン 11 の CH<sub>2</sub> はさみ振動領域における  
 (a) 急冷延伸フィルムの偏光赤外スペクトル  
 (実線 : 垂直偏光, 破線 : 平行偏光)  
 (b) 計算スペクトル (スケーリング : 0.9675)

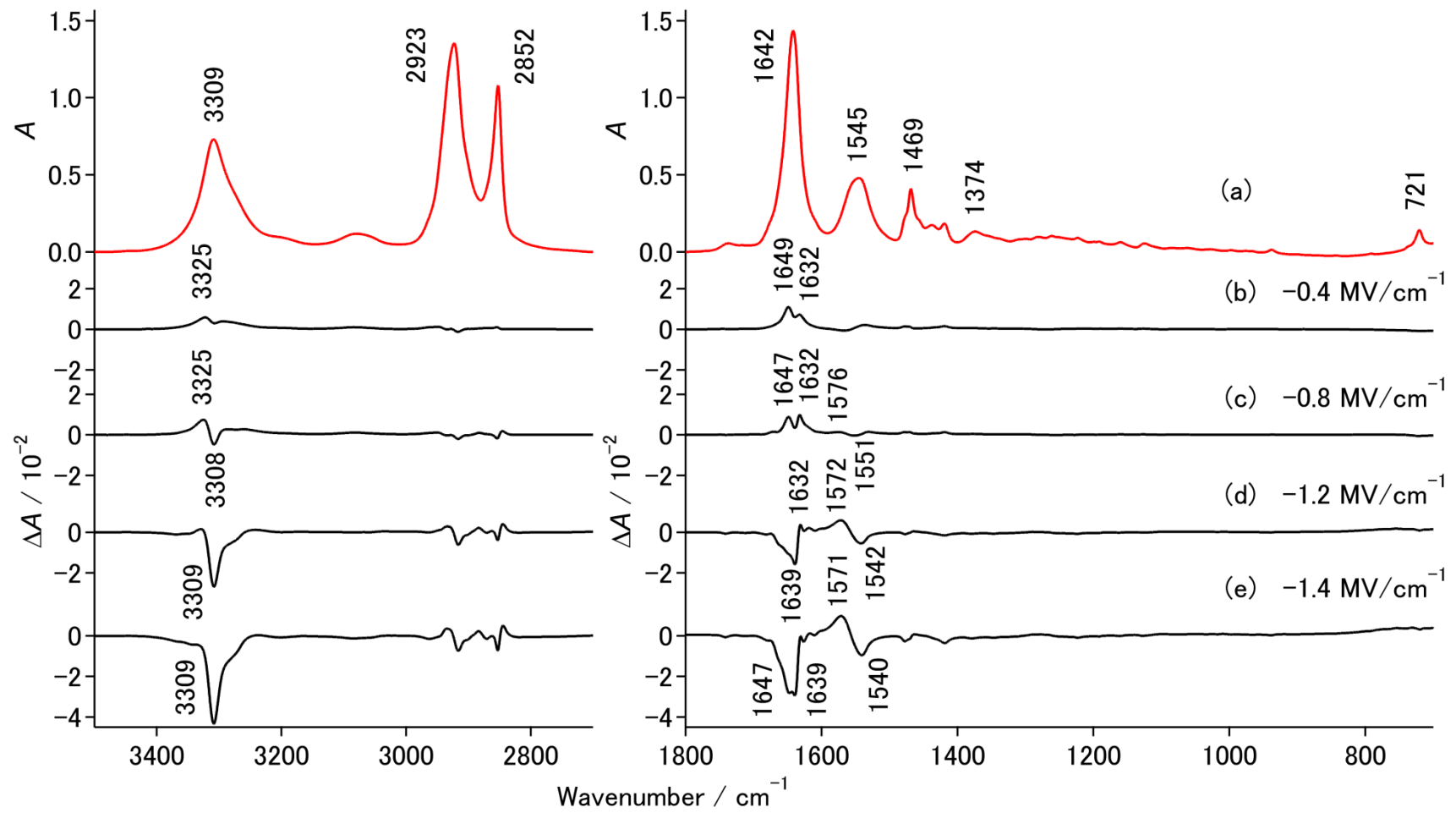


図 3.12 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける  
 (a) 赤外スペクトル (ポーリング後) と (b)–(e) 電場誘起赤外スペクトル

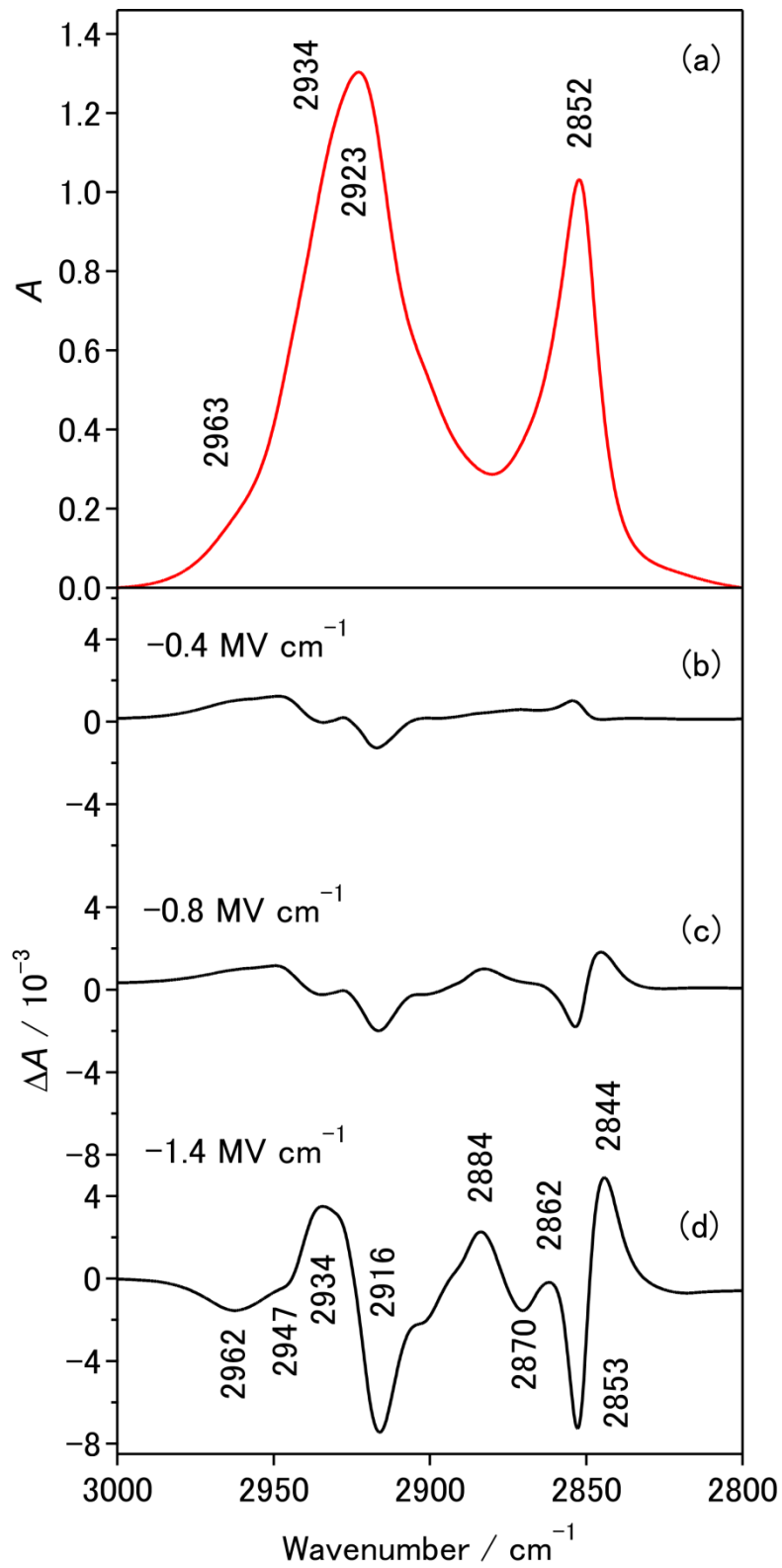


図 3.13 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける CH 伸縮振動領域の (a) 赤外スペクトルと (b)–(d) 電場誘起スペクトル

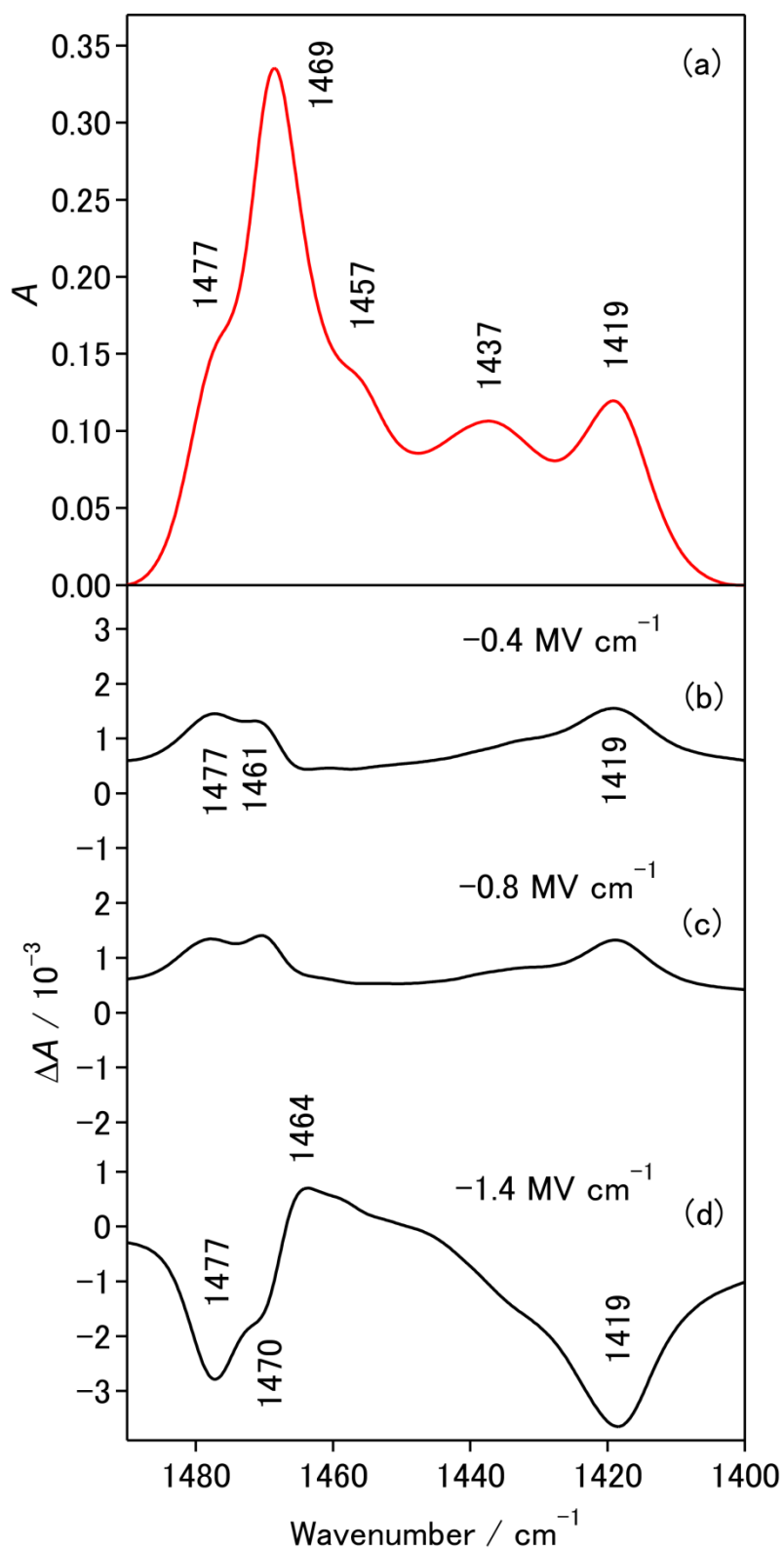


図 3.14 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける  $\text{CH}_2$  はさみ振動領域の (a) 赤外スペクトルと (b)–(d) 電場誘起スペクトル

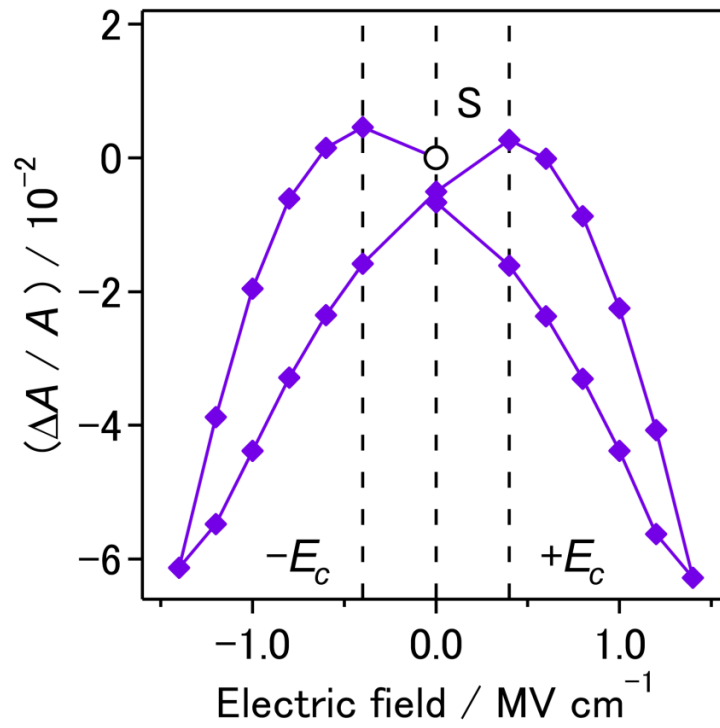


図 3.15 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化（「S」はポーリング後の状態）， $E_c$ は抗電場  $3309 \text{ cm}^{-1}$  バンド（水素結合した NH 伸縮）



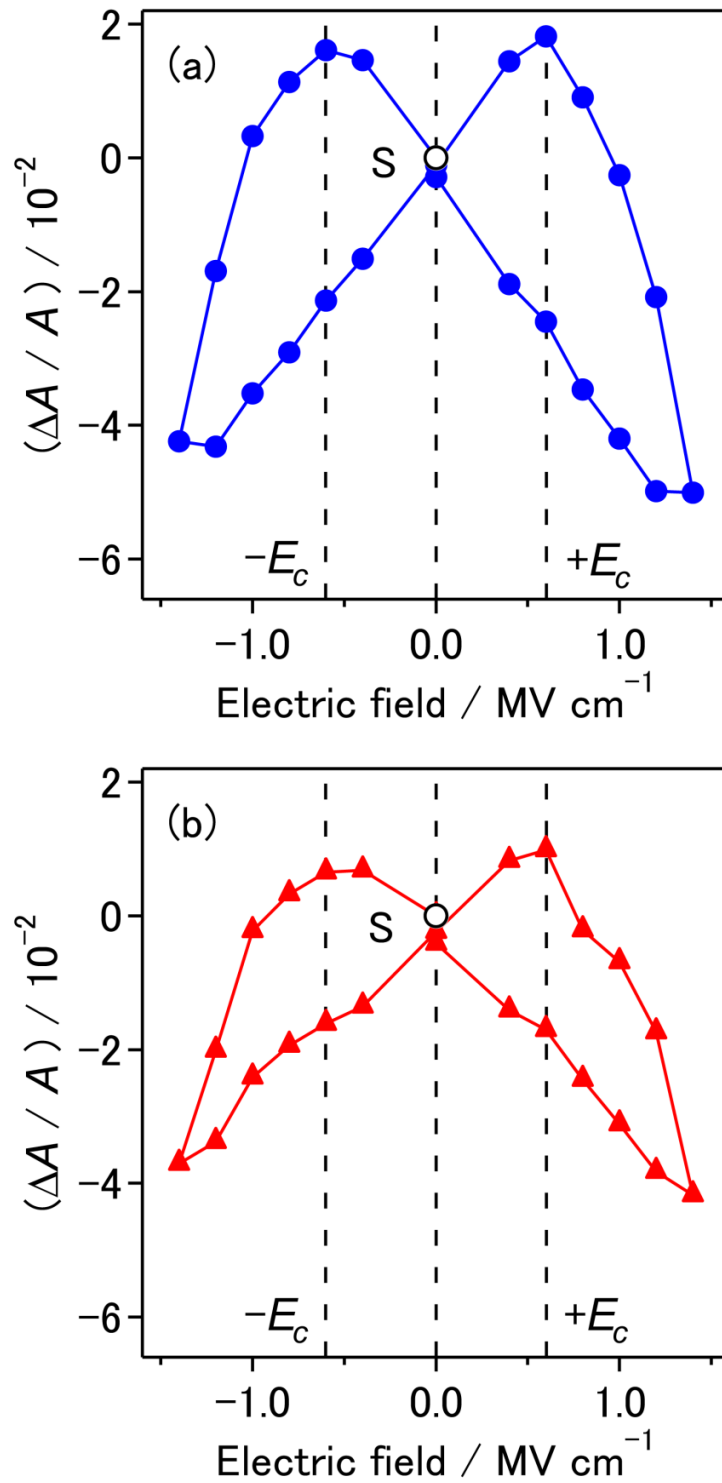


図 3.16 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化（「S」はポーリング後の状態）， $E_c$ は抗電場  
 (a) 1646 cm<sup>-1</sup>バンド（水素結合したアミド I）  
 (b) 1638 cm<sup>-1</sup>バンド（水素結合したアミド I）

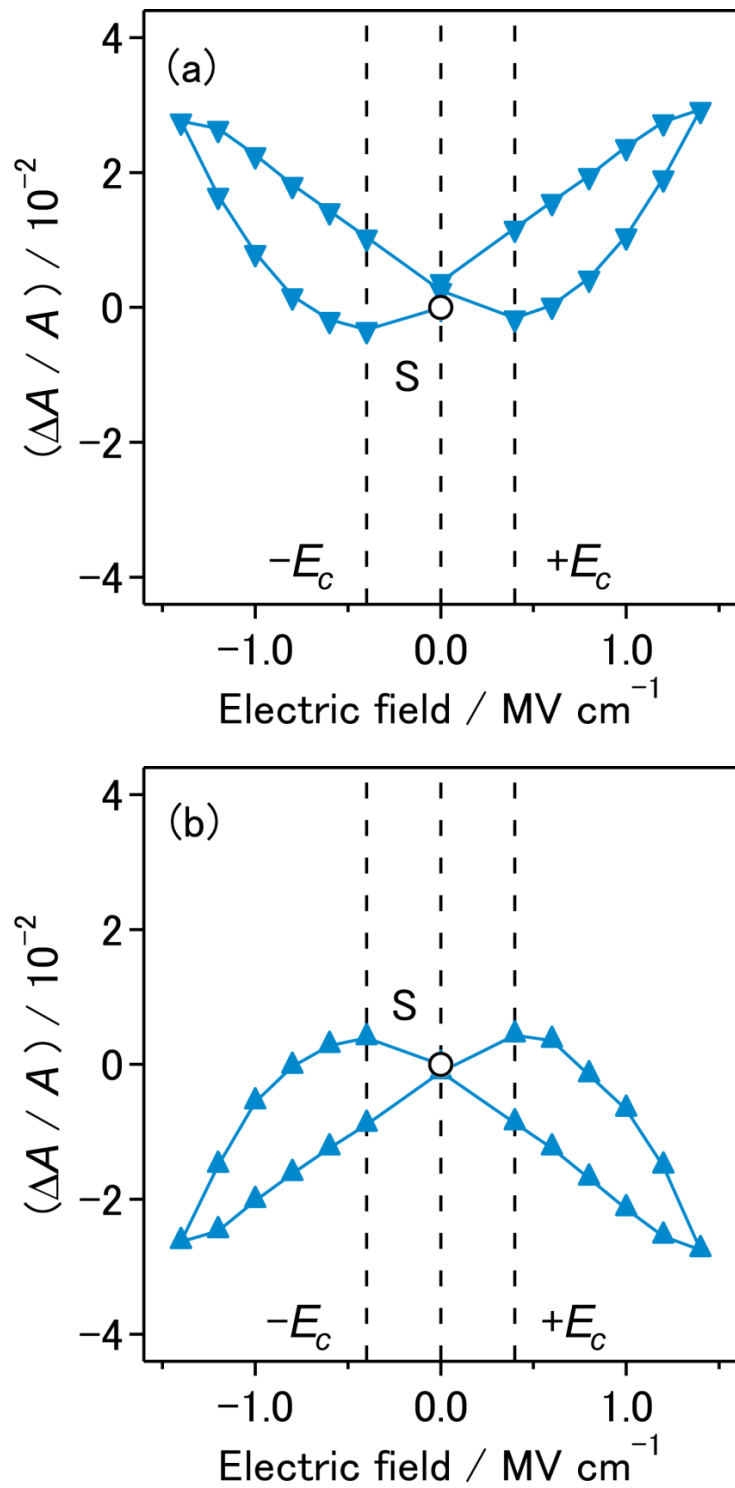


図 3.17 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態),  $E_c$  は抗電場  
 (a) 1571  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド II)  
 (b) 1540  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド II)

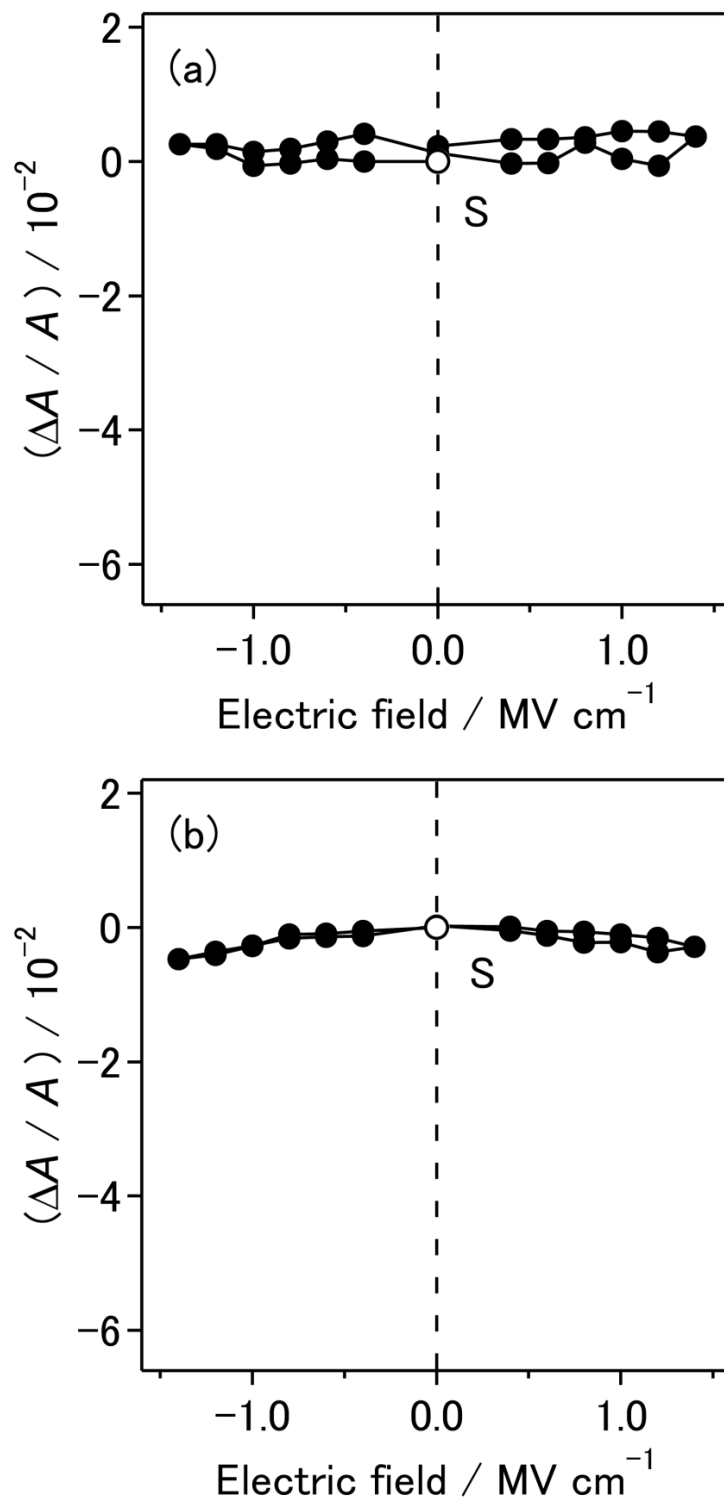


図 3.18 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の CH<sub>2</sub> 逆対称伸縮振動バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  
 (a) 2934 cm<sup>-1</sup> バンド (b) 2916 cm<sup>-1</sup> バンド

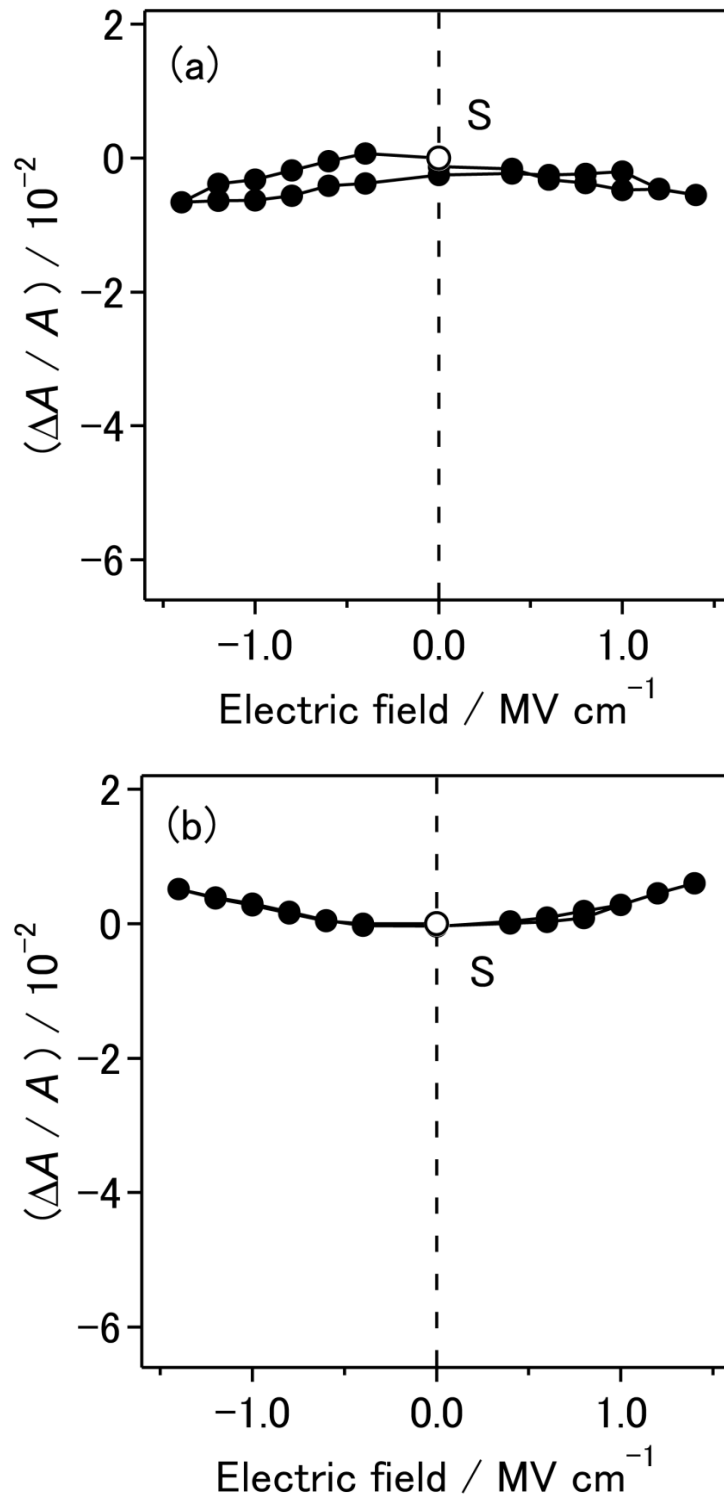


図 3.19 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の CH<sub>2</sub> 対称伸縮振動バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  
 (a) 2853 cm<sup>-1</sup> バンド (b) 2844 cm<sup>-1</sup> バンド

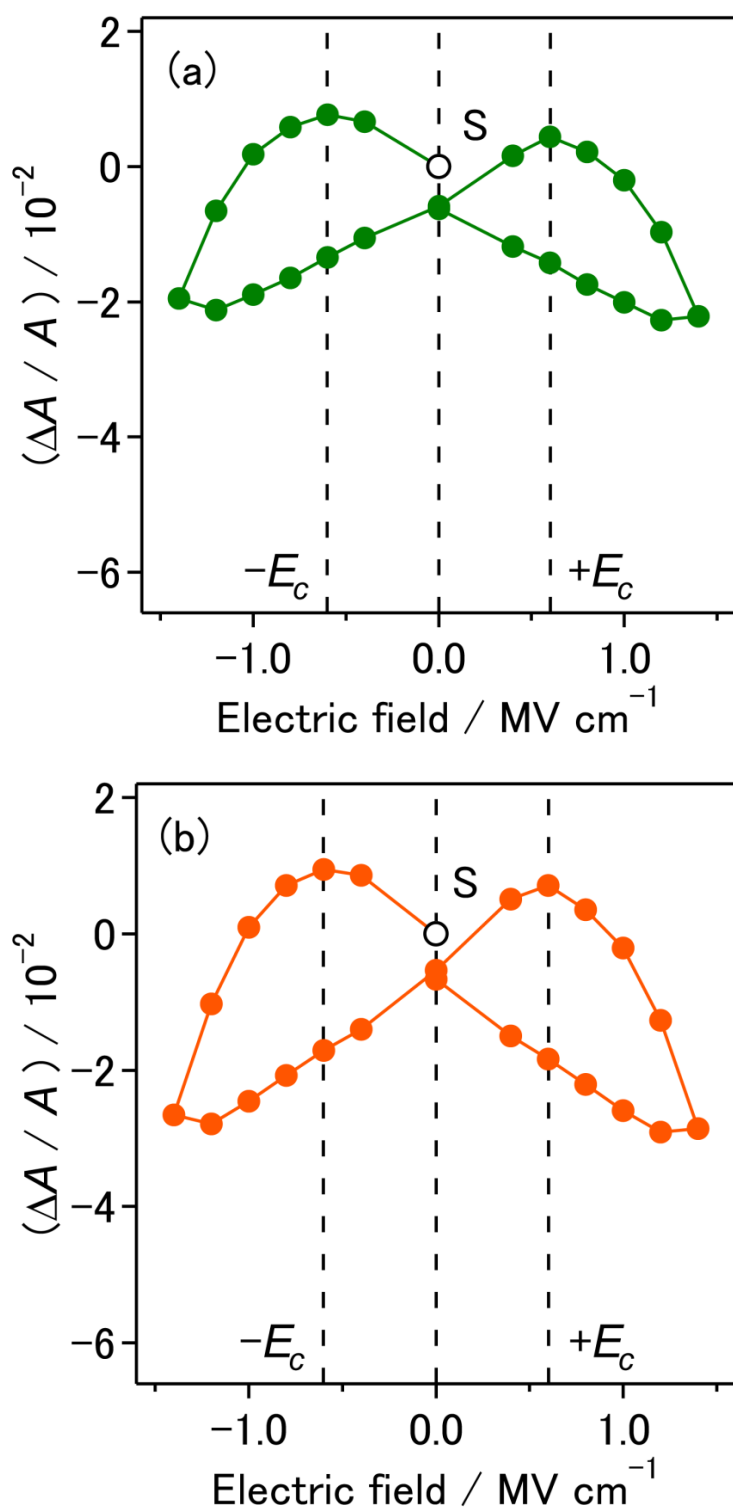
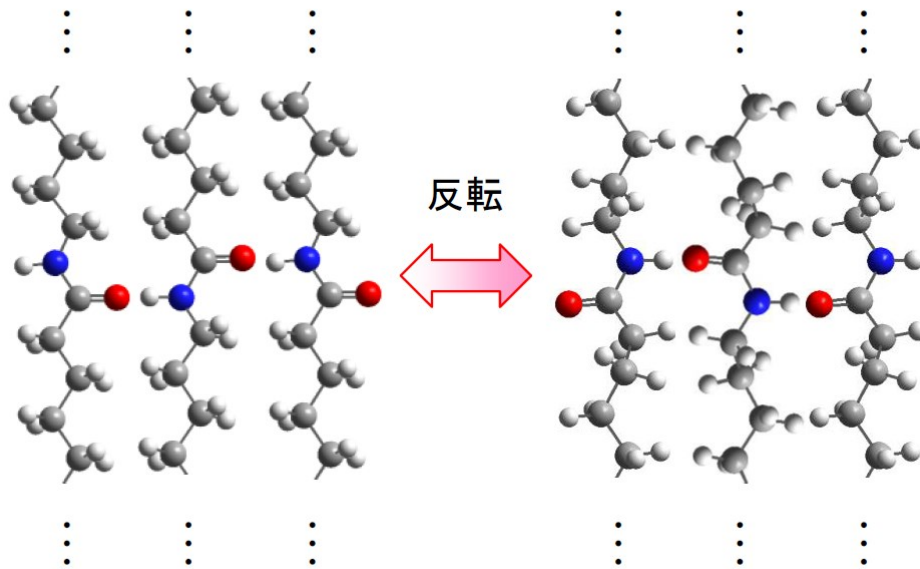


図 3.20 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の  $\text{CH}_2$  はさみ振動バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態),  $E_c$ は抗電場  
 (a)  $1477 \text{ cm}^{-1}$  バンド (NH 基隣接) (b)  $1419 \text{ cm}^{-1}$  バンド (CO 基隣接)

(a)



(b)

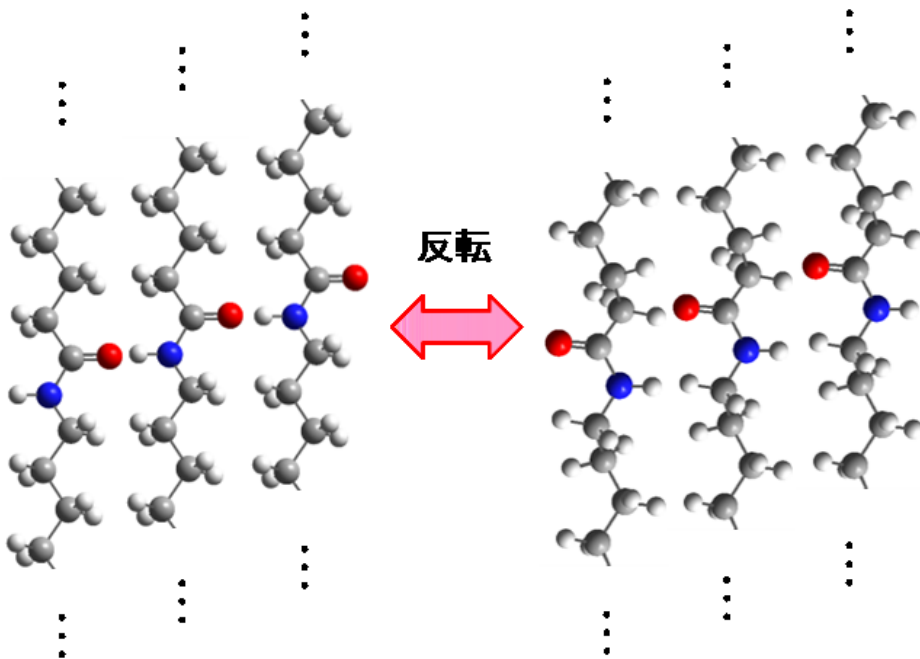


図 3.21  $\beta$ -シート構造におけるアミド結合の反転モデル  
(a) 逆平行 $\beta$ -シート (b) 平行 $\beta$ -シート

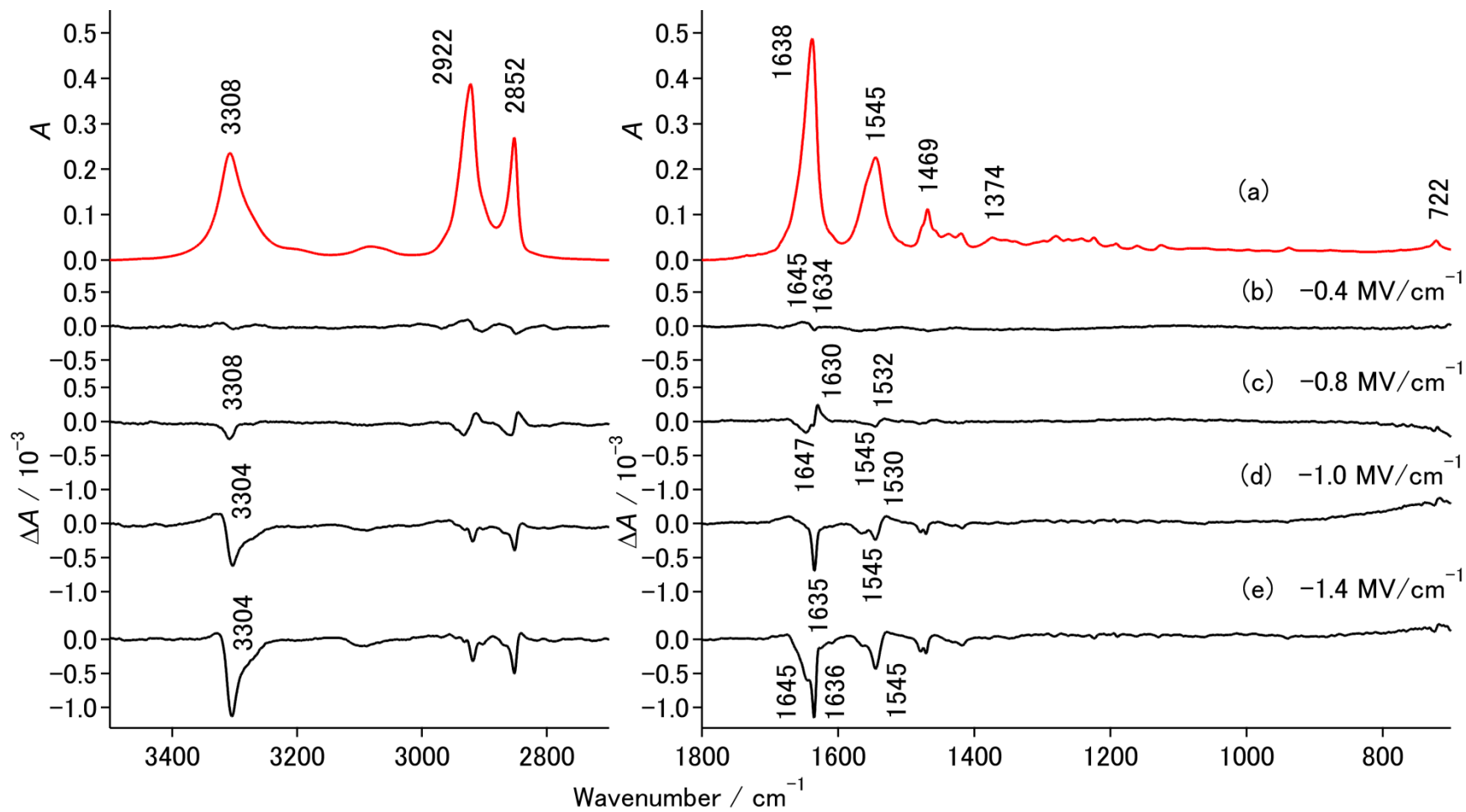


図 3.22 ナイロン 11 加熱フィルムにおける  
 (a) 赤外スペクトル (ポーリング後) と (b)–(e) 電場誘起赤外スペクトル

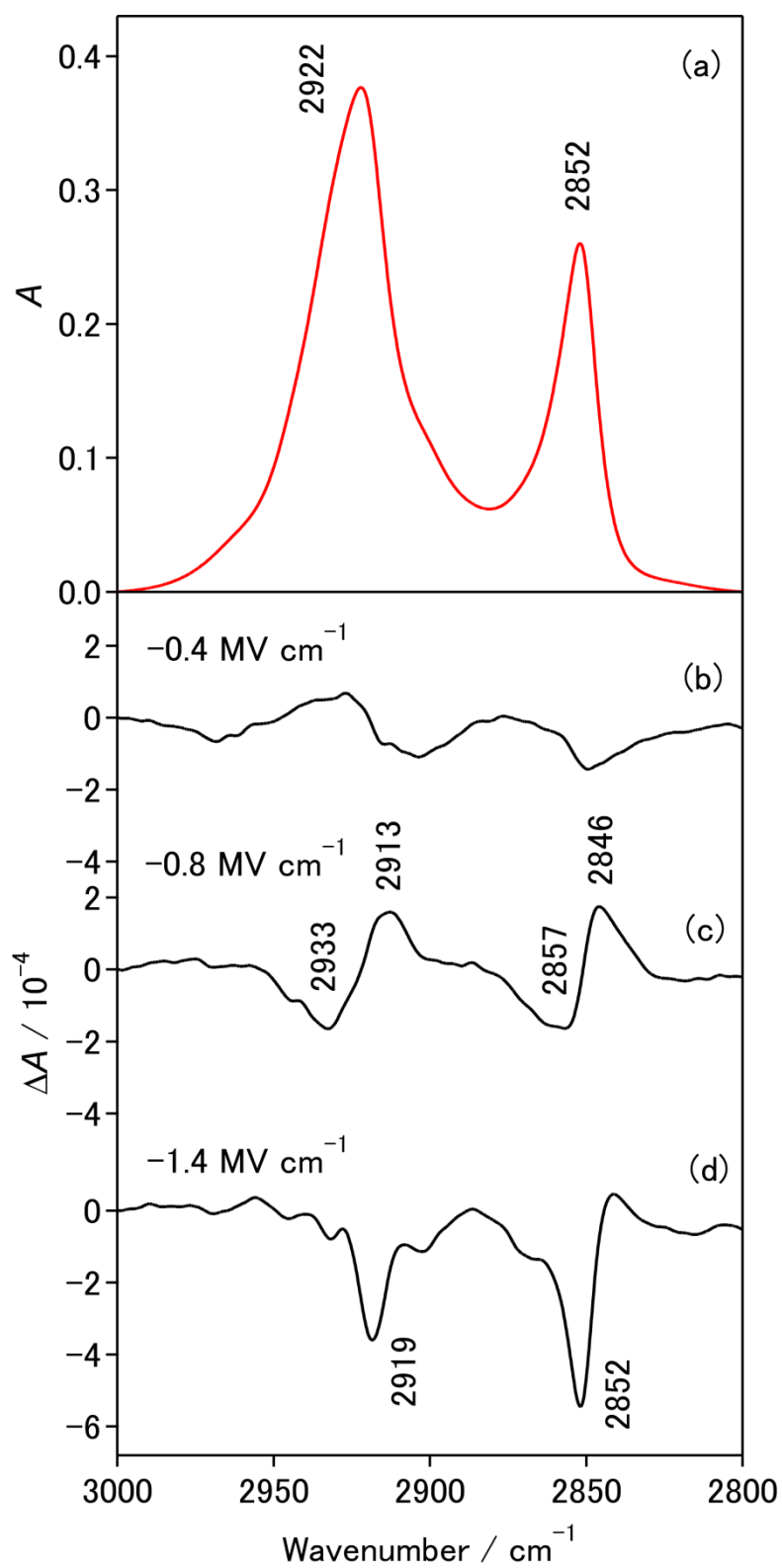


図 3.23 ナイロン 11 加熱フィルムにおける CH 伸縮振動領域の  
 (a) 赤外スペクトルと (b)–(d) 電場誘起スペクトル



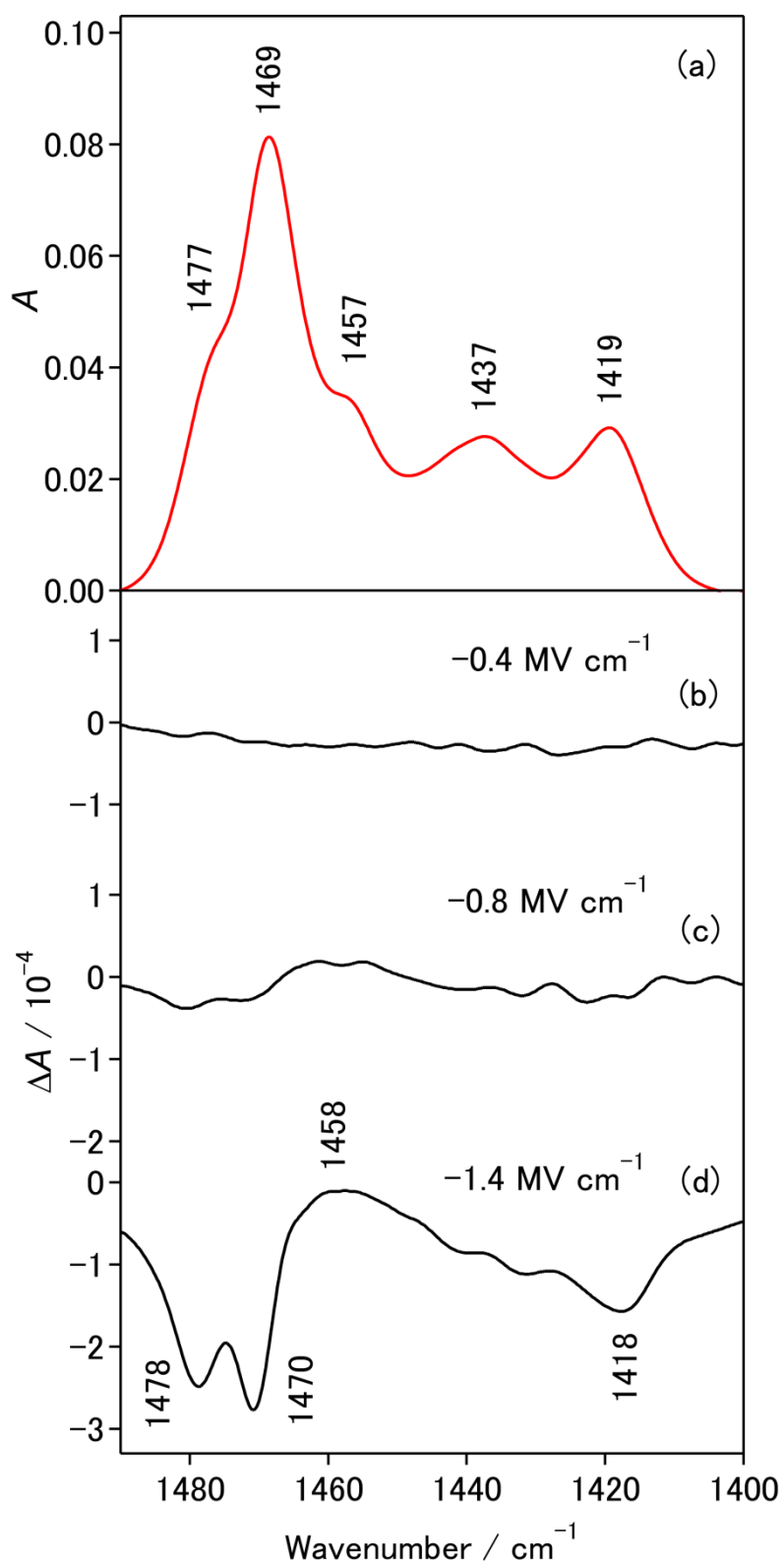


図 3.24 ナイロン 11 加熱フィルムにおける  $\text{CH}_2$  はさみ振動領域の (a) 赤外スペクトルと (b)–(d) 電場誘起スペクトル

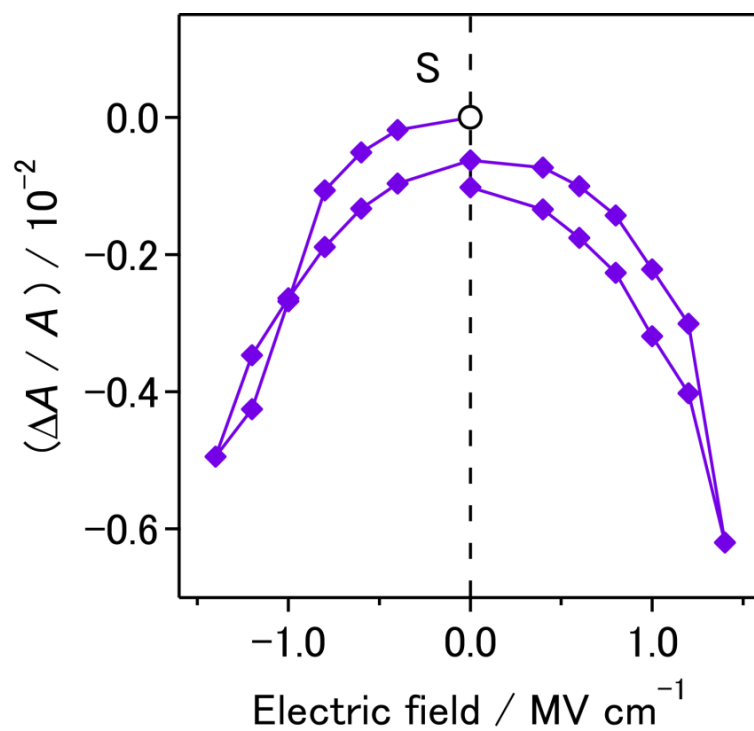


図 3.25 ナイロン 11 加熱フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  $3308 \text{ cm}^{-1}$  バンド (水素結合した NH 伸縮)

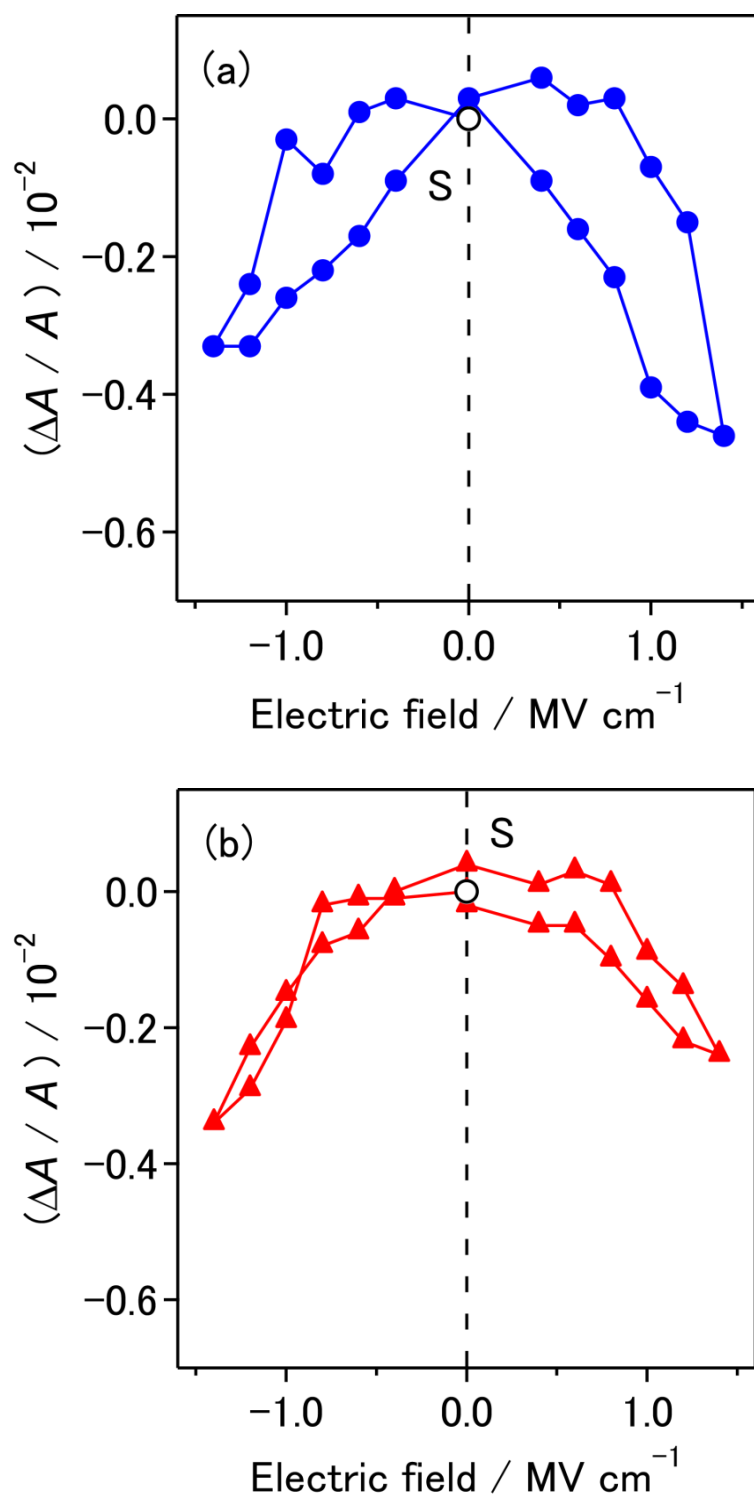


図 3.26 ナイロン 11 加熱フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  
 (a)  $1645 \text{ cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I)  
 (b)  $1636 \text{ cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I)

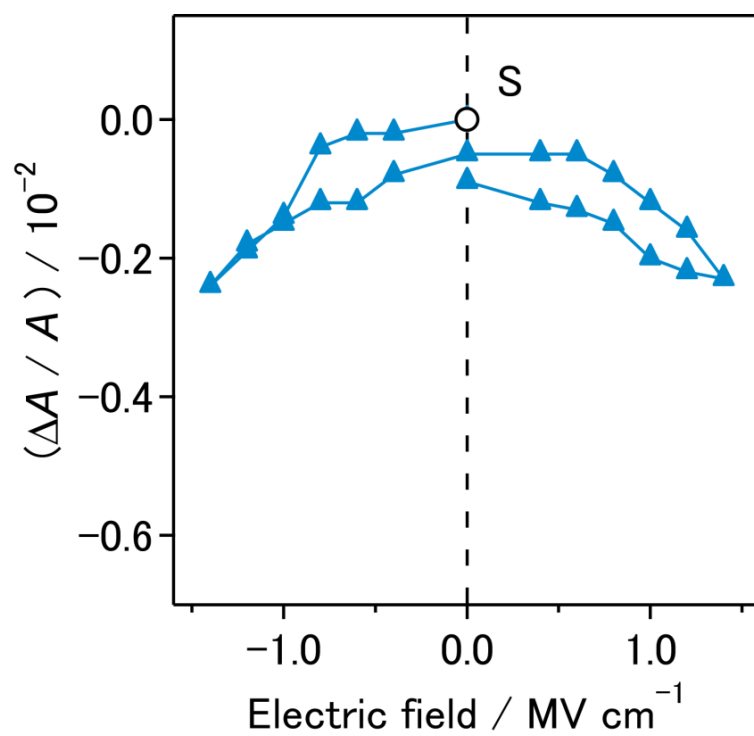


図 3.27 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態), 1545 cm<sup>-1</sup> バンド (水素結合したアミド II)

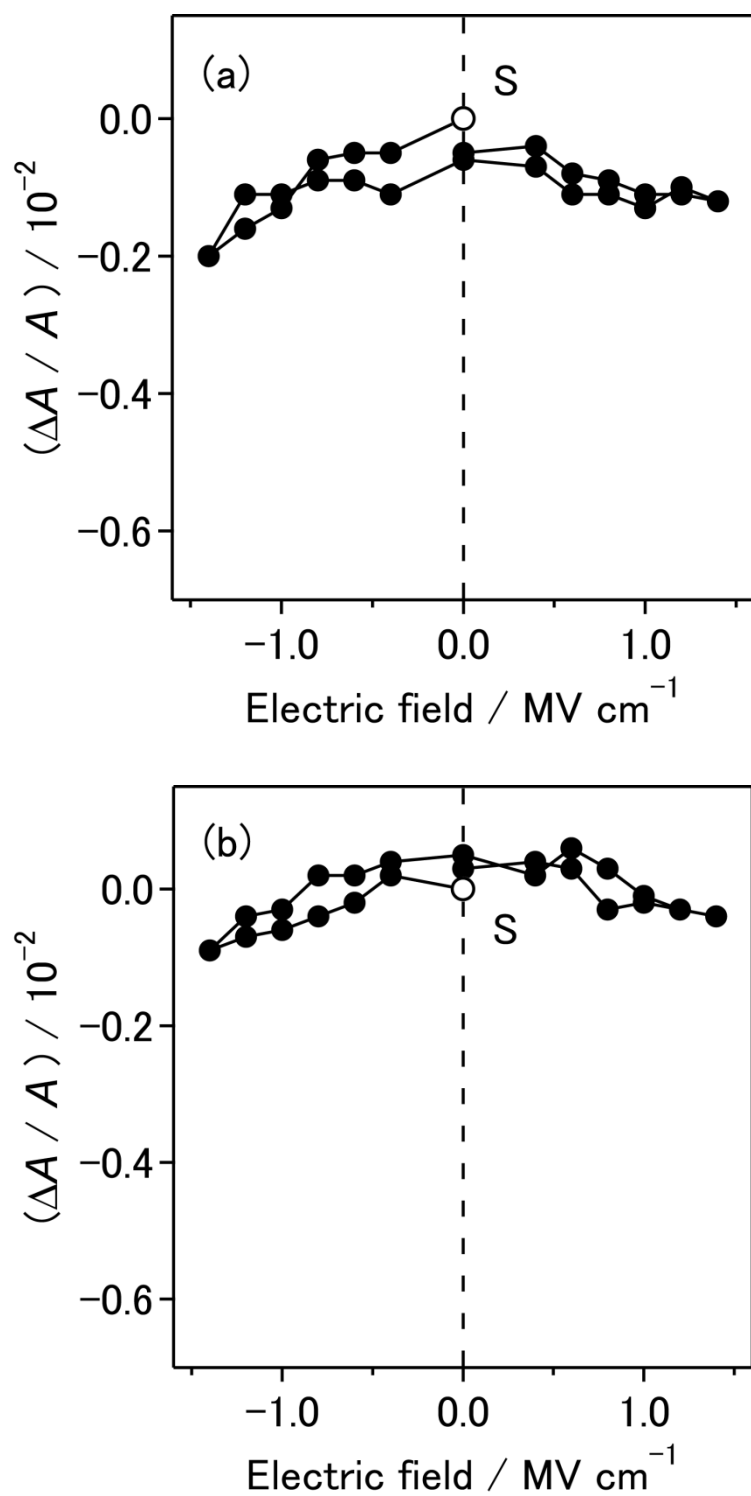


図 3.28 ナイロン 11 加熱フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の  
 CH 伸縮振動バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  
 (a) 2922 cm<sup>-1</sup> バンド (b) 2852 cm<sup>-1</sup> バンド

表 3.1 ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける赤外バンドの帰属と二色比

ピーク波数 / $\text{cm}^{-1}$	帰属	$R$
3309	NH 伸縮 (水素結合)	0.22
3275	アミド I の倍音	0.40
3197	アミド I とアミド II の結合音	0.23
2923	$\text{CH}_2$ 逆対称伸縮	0.51
2852	$\text{CH}_2$ 対称伸縮	0.39
1676	アミド I (フリー)	0.58
1660	アミド I (水素結合)	0.92
1646	アミド I (水素結合)	0.43
1638	アミド I (水素結合)	0.20
1623	未帰属	0.46
1558	アミド II (水素結合)	1.64
1540	アミド II (水素結合)	3.78
1516	アミド II (フリー)	1.23
1477	$\text{CH}_2$ はさみ (NH 基隣接)	0.35
1469	$\text{CH}_2$ はさみ (同位相)	0.30
1457	$\text{CH}_2$ はさみ	0.68
1437	$\text{CH}_2$ はさみ	0.64
1419	$\text{CH}_2$ はさみ (CO 基隣接)	0.16
1374	アミド III	1.92
721	$\text{CH}_2$ 横揺れ	0.33

## 第 4 章 赤外分光法を用いた偶数ナイロンフィルムにおける強誘電性の分子機構に関する研究

### 4.1 序

本章では、赤外分光法を用いた、偶数ナイロンフィルムにおける強誘電性の分子機構に関する研究について述べる。対象として、高分子鎖の繰り返し単位の長さが前章のナイロン 11 と近い、ナイロン 12 (図 4.1) を用いた。

ナイロン 12 において、全トランス配座をなす高分子鎖の繰り返し単位は、互いに反対向きのアミド結合を二つ含み、アミド結合間では 11 個の炭素原子がメチレン鎖を形成する  $((\text{CH}_2)_{11})$ 。したがって、ナイロン 12 の高分子鎖の繰り返し単位では、双極子モーメントが互いに打ち消し合って存在しないため、結晶は双極子モーメントをもち得ず、強誘電性は期待されない。このことは偶数ナイロン全てに対して成り立つ。しかしながら、分子構造からの予想に反して、ナイロン 6 の急冷試料は強誘電性を示す[1-3]。ナイロン 6 の結晶は $\alpha$ 結晶と $\gamma$ 結晶が知られているが、結晶は強誘電性を示さない。ナイロン 6 の急冷フィルムは、ブロードな 1 本の X 線回折を示し、ナイロン 11 の強誘電性を示す急冷フィルムと急冷延伸フィルムの回折線と類似している[2, 4]。

ナイロン 12 は、試料作成条件に依存して $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $\gamma'$ の少なくとも 3 つの相が報告されている[5-7]。熱安定な $\gamma$ 結晶相は、単斜晶系の結晶格子 (格子定数:  $a = 9.58 \text{ \AA}$ ,  $b = 31.9 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.79 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ$ ;  $Z = 2$ ) [5]をとり、空間群は  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) に属する (図 4.2)。 $\gamma$ 結晶相において、ナイロン 12 の高分子鎖は $\beta$ -シート構造を形成している。一方、準安定な $\alpha$ 結晶相は、単斜晶系の結晶格子 (格子定数:  $a = 9.8 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.2 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.5 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 65^\circ$ ;  $Z = 4$ ) [6]をとる。 $\alpha$ 結晶と $\gamma$ 結晶はともに双極子モーメントをもたず、強誘電性を示さない。一方、ナイロン 12 の急冷試料は $\gamma'$ 相と呼ばれ、準安定相であり、1 本のブロードな X 線回折を示す[7]。 $\gamma'$ 相では高分子鎖がスメクチック相を形成している可能性が高いが、ナイロン 12 の急冷フィルムにおける強誘電性は未報告である。ナイロン 6 で報告された強誘電性を担う分子機構も未解明であり、分子構造の視点からの解明は今後の材料開発に重要な課題である。

ポリアミドの様々な試料における、赤外スペクトルは過去に報告されており[1, 8, 9]、ナイロン 12 の $\alpha$ 結晶相と $\gamma$ 結晶相を有する試料の赤外スペクトルについても報告がある[10, 11]。本章では、第 3 章と同様に作成したナイロン 12 の急冷一軸延伸フィルムにおける、強誘電性とその分子機構を検討した。フィルムに段

階的にサイクル電場を印加し、アミド結合とメチレン鎖由来の赤外バンドの強度変化を解析した。前章のナイロン 11 に関する結果との比較を踏まえて、分子構造の視点から、ナイロン 12 の強誘電性を担う双極子反転の新しい分子機構を提案する。

## 4.2 実験

### 4.2.1 急冷一軸延伸フィルムの作成

ナイロン 12 (シグマ-アルドリッチ) のペレットを購入し、2.2.1 と同様に急冷一軸延伸フィルムを作成した。膜厚はマイクロメーターで測定した。D-E 測定用に膜厚 15  $\mu\text{m}$  のフィルムを作成し、赤外スペクトルの測定用に膜厚 6.5 ~ 7.5  $\mu\text{m}$  のフィルムを作成した。

### 4.2.2 フィルムの D-E 測定

膜厚 15  $\mu\text{m}$  の急冷一軸延伸フィルムの両面に、電極として Au を 15 nm 真空蒸着した。電極面積は約 100  $\text{mm}^2$  とした。強誘電体特性評価システム、東陽テクニカ FCE-1 型を用いて室温で D-E 測定を行った。印加電場として、最大 2.1 MV/cm の三角波 (周波数 100 Hz) を用いた。

### 4.2.3 フィルムの広角 X 線回折の測定

リガク RINT-TTR III を用いて 2.2.2 と同様にフィルムの広角 X 線回折パターンを測定した。測定には、熔融圧延した後にプレス器の電源を切り、プレス器内で徐冷したフィルム、圧延直後に氷水中で急冷したフィルム、急冷一軸延伸フィルムの 3 種類を用いた。

### 4.2.4 急冷一軸延伸フィルムにおける偏光赤外スペクトルの測定

急冷一軸延伸フィルムにおいて、2.2.3 と同様に延伸方向に垂直と平行な偏光を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。

### 4.2.5 急冷一軸延伸フィルムの段階的サイクル電場印加時における赤外スペクトルの測定



急冷一軸延伸フィルム（膜厚: 6.5 ~ 7.5  $\mu\text{m}$ ）（4. 2. 1 で作成）を用いて、2.2.4 と同様に、電場印加用の素子を作製し、段階的サイクル電場印加時における赤外スペクトルを測定した。

### 4. 3 結果と考察

#### 4. 3. 1 広角 X 線回折

急冷一軸延伸フィルムの作成過程における、広角 X 線回折パターンを図 4. 3 に示す。ナイロン 12 ペレットを熔融圧延した後、ホットプレス器の電源を切ってプレス器中で徐冷したフィルムの測定結果を図 4. 3(a)に、熔融圧延直後に氷水中で急冷したフィルムの測定結果を図 4. 3(b)に、その後、一軸延伸したフィルムの測定結果を図 4. 3(c)に示した。熔融圧延後の徐冷処理によって得られた試料の回折パターンはナイロン 12 の $\gamma$ 結晶に由来する。

急冷延伸処理によって得られた試料（ $\gamma'$ 相，図 4. 3(c)）の回折パターンでは、ナイロン 11 の急冷延伸試料（ $\delta'$ 相，図 3. 5(c)）と同様に、1 本の左右対称でブロードな回折線が  $2\theta = 21.4^\circ$  に観測された。式 (3. 1) を用いて算出した面間隔は 0.415 nm となり、第 3 章におけるナイロン 11 急冷延伸フィルムの面間隔 0.416 nm とほぼ同じ値になった。ナイロン 12 の急冷延伸試料でも、ナイロン 11 の急冷延伸試料と同様なスメクチック相が形成されている可能性が高い。

#### 4. 3. 2 急冷一軸延伸フィルムの $D-E$ 測定

急冷一軸延伸フィルム（膜厚: 15  $\mu\text{m}$ ）における、 $D-E$  測定の結果を図 4. 4 に示す。図 4. 4 では、10 回測定した平均を 1 ループとして描画している。強誘電体に特徴的なヒステリシスループを示したことから、ナイロン 12 の急冷延伸フィルムにおいても強誘電性が認められた。

グラフの切片から読み取った残留分極は 15  $\text{mC}/\text{m}^2$  であり、抗電場は 0.49  $\text{MV}/\text{cm}$  であった。既報において、ナイロン 6 の急冷フィルムにおける残留分極は 60  $\text{mC}/\text{m}^2$  と報告されている[3]。ナイロン 12 の無限鎖における極性基アミド結合の割合は、ナイロン 6 と比較して約半分である。したがって、観測された残留分極の差は、無限鎖におけるアミド結合の密度の違いから説明可能である。同様に、奇数ナイロンの急冷延伸フィルムにおいても、ナイロン 11, 9, 7, 5 の順に残留分極は線形的に向上することが報告されている[12]。

既報において、ナイロン 11 の急冷延伸フィルムにおける残留分極は 56  $\text{mC}/\text{m}^2$

と報告されている[13]. 急冷延伸フィルムにおいて, 偶数ナイロンであるナイロン 12 の残留分極は, 奇数ナイロンであるナイロン 11 の残留分極よりも小さいという結果が得られた.

#### 4.3.3 赤外スペクトルの帰属

急冷一軸延伸フィルム(膜厚: 6.5~7.5  $\mu\text{m}$ )の偏光赤外吸収スペクトルを図 4.5 に示す. 延伸方向に対して垂直と平行な偏光で測定したスペクトルを, それぞれ実線(赤)と破線(黒)で示した.

赤外スペクトルの帰属に関する既報[14-16]をもとに観測スペクトルの帰属を行い, 表 4.1 に示した. 式(2.2)を用いて算出した二色比  $R$  についても表 4.1 に示した. 以下, それぞれのバンドの帰属について述べる.

##### ・NH 伸縮バンド

NH 伸縮領域では, 低波数領域に近接するアミド I の倍音と, アミド I と II の結合音のバンドがショルダーとして観測された. ガウス型関数とローレンツ型関数の線形結合をバンド波形として, WiRE 3.1 (レニショー)を用いて 3 つのバンドに分割した.

##### ・アミド I とアミド II バンド

1642  $\text{cm}^{-1}$  バンド(アミド I)と 1550  $\text{cm}^{-1}$  バンド(アミド II)が観測された. これらのバンドは, それぞれ水素結合したアミド I とアミド II に帰属される[9].

##### ・CH 伸縮と $\text{CH}_2$ はさみバンド

CH 伸縮振動領域における, 強度の大きい 2922 と 2852  $\text{cm}^{-1}$  バンドは, それぞれ,  $\text{CH}_2$  基の位相の揃った  $\text{CH}_2$  逆対称伸縮と  $\text{CH}_2$  対称伸縮に帰属される.

$\text{CH}_2$  はさみ振動領域では, 1477 (ショルダー), 1467, 1457 (ショルダー), 1438, 1419  $\text{cm}^{-1}$  にバンドが観測された. このうち, 1477  $\text{cm}^{-1}$  バンドはアミド結合の NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動に, 1419  $\text{cm}^{-1}$  バンドは CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動に帰属される[16]. 強度の大きい 1467  $\text{cm}^{-1}$  バンドはこれら 2 つの  $\text{CH}_2$  基を除いた他の  $\text{CH}_2$  基の位相の揃ったはさみ振動に帰属した.

#### 4.3.4 分子配向

$x$  軸を高分子鎖軸の方向に,  $z$  軸をそれに垂直な, 全トランス配座の炭素骨格がなす平面と同一平面上の軸として  $xyz$  座標を設定した(図 4.1). アミド平面

は  $zx$  平面内に存在する。図 4.1 には、NH 伸縮、アミド I、アミド II の遷移モーメントと CO 結合 (NH 結合) とのなす角度を示した。CO 結合と NH 伸縮、アミド I、アミド II の遷移モーメントがなす角度はそれぞれ、 $8^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $77^\circ$  である [17]。すなわち、NH 伸縮とアミド I の遷移モーメントは高分子鎖軸 ( $x$  軸) にほぼ垂直であり、アミド II の遷移モーメントは高分子鎖軸にほぼ平行である。表 4.1 より、NH 伸縮とアミド I バンドでは、二色比が 0.5 程度の値となった。これらのバンドは水素結合したアミド結合に由来する。すなわち、急冷一軸延伸処理によって、分子鎖間水素結合を形成しているナイロン 12 の分子鎖が延伸軸方向に配向したことがわかる。

前章でナイロン 11 急冷一軸延伸フィルムにおける二色比の値は 0.2 程度であったことから、ナイロン 12 の方がナイロン 11 よりも、急冷一軸延伸処理による配向の度合いが小さいという結果が得られた。

#### 4.3.5 段階的サイクル電場印加時における赤外バンド強度の変化

急冷一軸延伸フィルム (電極を蒸着後の素子) における、 $+1.4 \text{ MV/cm}$  のポーリング後の電場無印加状態における赤外スペクトルを、図 4.6(a) に示す。このフィルムに段階的にサイクル電場を印加して ( $-0.4$ ,  $-0.8$ ,  $-1.2$ ,  $-1.4 \text{ MV/cm}$ ) 測定した電場誘起赤外スペクトルを図 4.6(b)–(e) に示す。これらのスペクトルは外部電場を印加しながら測定した赤外スペクトルとポーリング後の赤外スペクトルとの差である。正のピークは外部電場印加による強度増加を、負のピークは外部電場印加による強度減少を示している。

##### ・NH 伸縮バンド

NH 伸縮領域の電場誘起スペクトル (図 4.6(c)–(e)) においては、ポーリング後、 $-0.4 \text{ MV/cm}$  印加時には大きなバンド強度変化は見られないが、 $-0.8$ ,  $-1.2$ ,  $-1.4 \text{ MV/cm}$  印加時において、 $3304 \text{ cm}^{-1}$  付近に NH 伸縮バンド由来の負のピークが観測された。4.3.2 で測定したナイロン 12 の急冷一軸延伸フィルムの抗電場は  $0.49 \text{ MV/cm}$  であり、抗電場における双極子の反転・再配向が観測されていると考えられる。低波数側にはアミド I の倍音やアミド I と II の結合音のバンド強度変化が重なり合っているため、電場誘起スペクトルの形状は左右非対称であり、低波数側にブロードである。

ナイロン 11 の電場誘起スペクトル (図 3.12(b)–(d)) で観測されたような、振動シュタルク効果由来の波数シフトを示す、高波数側の正のピーク ( $3325 \text{ cm}^{-1}$ ) はナイロン 12 では見られなかった (図 4.6(b)–(e))。ナイロン 12 の NH 伸縮バンドでは、振動シュタルク効果の寄与が相対的に小さいという結果が得られた。

赤外光の電場ベクトルは、延伸フィルムの平面内に向きをもつため、双極子反転後の、外部電場印加による NH 伸縮のバンド強度減少は、NH 結合 ( $z$  軸) が平均してフィルム平面に対して垂直方向に再配向を進めていることを示している。

#### ・アミド I バンド

アミド I 領域の電場誘起スペクトル (図 4. 6(c)–(e)) においては、複数の成分の重なりを示す、複雑な波形変化が見られた。 $-0.4$  MV/cm 印加時には  $1635$   $\text{cm}^{-1}$  に正のピークが観測されたが、 $-0.8$ ,  $-1.2$ ,  $-1.4$  MV/cm 印加時には、 $1638$   $\text{cm}^{-1}$  付近に水素結合したアミド I バンド由来の負のピークが観測された。 $1638$   $\text{cm}^{-1}$  の波数は、アミド I における赤外バンドのピーク波数 ( $1642$   $\text{cm}^{-1}$ ) よりも僅かに低い。電場誘起スペクトルは左右非対称であり、複数の成分のバンド強度変化が重なり合っていると考えられる。

$-0.8$ ,  $-1.2$ ,  $-1.4$  MV/cm 印加時における電場誘起スペクトル (図 4. 6(c)–(e)) では波形変化は見られず、前章のナイロン 11 における  $1646$  と  $1638$   $\text{cm}^{-1}$  バンドのように、成分による電場応答の違いは観測されなかった。電場誘起スペクトルにおけるピーク波数 ( $1638$   $\text{cm}^{-1}$ ) は、段階的な電場印加の過程において殆ど変化が見られなかった。したがって、ナイロン 12 においても、アミド結合は外部電場印加に伴う反転前後で、いずれも隣接分子鎖間の水素結合を形成していると考えられる。また、ナイロン 11 の電場誘起スペクトル (図 3. 12(b)–(d)) で観測されたような、振動シュタルク効果由来の波数シフトを示す、低波数側の正のピーク ( $1632$   $\text{cm}^{-1}$ ) はナイロン 12 では観測されず、アミド I バンドでも、振動シュタルク効果の寄与が小さいという結果が得られた。

赤外光の電場ベクトルは、延伸フィルムの平面内に向きをもつため、双極子反転後の、外部電場印加によるアミド I のバンド強度減少は、CO 結合が平均してフィルム平面に対して垂直方向に再配向を進めていることを示している。強誘電性のナイロン 12 においても、アミド結合 (CO 結合) の電気双極子が抗電場付近での反転後、さらに印加電場に平行な方向、すなわちフィルムに垂直な方向に再配向を進めていく挙動を示している。

#### ・アミド II バンド

アミド II 領域の電場誘起スペクトル (図 4. 6(c)–(e)) においては、 $-0.8$ ,  $-1.2$ ,  $-1.4$  MV/cm 印加時において、 $1577$   $\text{cm}^{-1}$  付近の正のピークと、 $1542$   $\text{cm}^{-1}$  付近の負のピークをもつ一次微分波形が観測された。この一次微分波形は振動シュタルク効果または、アミド結合の反転・再配向に伴う、高分子鎖のアミド結合両端のコンフォメーション変化に起因すると考えられる。

#### ・CH伸縮バンド

CH伸縮領域においては、ポーリング後の電場無印加時の赤外スペクトルと-0.4, -0.8, -1.4 MV/cm印加時における電場誘起スペクトルの拡大図を、図4.7に示した。これらの電場誘起スペクトルにおいては、複数の微分様波形が観測された。-1.4 MV/cm印加時において、 $2935\text{ cm}^{-1}$ に正のピークと $2915\text{ cm}^{-1}$ に負のピークをもつ一次微分波形は、赤外スペクトルにおける $2922\text{ cm}^{-1}$ バンド( $\text{CH}_2$ 逆対称伸縮)に由来する。 $2853\text{ cm}^{-1}$ に負のピークと $2844\text{ cm}^{-1}$ に正のピークをもつ一次微分波形は、赤外スペクトルにおける $2852\text{ cm}^{-1}$ バンド( $\text{CH}_2$ 対称伸縮)に由来する。これらの微分波形は、電場印加に伴う両バンドの波数シフトを示している。電場誘起スペクトルの強度は、上述したNH伸縮、アミドI, アミドIIと比較して小さく、これらの一次微分波形は振動シュタルク効果由来である。

#### ・ $\text{CH}_2$ はさみバンド

$\text{CH}_2$ はさみ振動領域においては、ポーリング後の電場無印加時の赤外スペクトルと-0.4, -0.8, -1.4 MV/cm印加時における電場誘起スペクトルの拡大図を、図4.8に示した。これらの電場誘起スペクトルにおいては、-1.4 MV/cm印加時において、 $1474$ と $1419\text{ cm}^{-1}$ に負のピークが観測された。電場誘起スペクトルの波形は、電場無印加時における赤外スペクトルの波形(図4.6(a))とは大きく異なる。赤外スペクトルにおける $1477$ (ショルダー)と $1419\text{ cm}^{-1}$ バンドは、アミド結合のNH基に隣接する $\text{CH}_2$ 基のはさみ振動と、CO基に隣接する $\text{CH}_2$ 基のはさみ振動に、それぞれ由来する[16]。両バンドはともに、双極子反転後の電場印加に対して強度が減少した。すなわち、NH基とCO基に隣接する $\text{CH}_2$ 基は、双極子反転後にアミド結合に追従して電場印加方向に再配向を進めていくと考えられる。

#### 4.3.6 段階的サイクル電場に対する赤外バンド強度変化のプロット

観測された赤外バンドに関して、電場誘起赤外スペクトルのピーク波数での吸光度 $\Delta A$ を赤外バンドの吸光度 $A$ で割った $\Delta A/A$ を、印加電場に対してプロットした。この図において、強誘電性分極反転を担う双極子が関与する赤外バンドの強度変化ではバタフライ型ヒステリシスループが観測されるが[18]、振動シュタルク効果由来の強度変化では $\Delta A/A$ が電場の2乗に比例してヒステリシスループは観測されない[19]。したがって、強誘電性に起因する強度変化と振動シュタルク効果由来の強度変化とを区別することができる。

#### ・NH伸縮バンド

3304  $\text{cm}^{-1}$  バンド（水素結合した NH 伸縮）の強度変化プロットを図 4.9 に示した。グラフ中のラベル「S」は、ポーリング後の電場無印加時の状態を示している。強度変化は、強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した[18, 20–23]。ヒステリシスループが観測されたことは、振動シュタルク効果の寄与は小さく、アミド結合の配向変化が主であることを示している。ヒステリシスループでは  $\pm 0.4 \text{ MV/cm}$  に極大が観測された。この電場は、4.3.2 で観測したナイロン 12 急冷延伸フィルム の  $D-E$  ヒステリシスにおける、抗電場 ( $0.49 \text{ MV/cm}$ ) に対応している。

#### ・アミド I バンド

1642  $\text{cm}^{-1}$  バンド（水素結合したアミド I）の強度変化プロットを図 4.10 に示した。強度変化は強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示し、 $\pm 0.4 \text{ MV/cm}$  に極大が観測された。アミド I バンドの波数は、双極子反転前後で殆ど変化が見られなかったため、外部電場印加による反転前後において、アミド結合は分子鎖間水素結合を形成していると考えられる。

#### ・アミド II バンド

電場誘起スペクトルにおける 1572  $\text{cm}^{-1}$  バンド（水素結合したアミド II）と 1542  $\text{cm}^{-1}$  バンド（水素結合したアミド II）の強度変化プロットを図 4.11(a) と (b) に示した。観測された互いに逆向きの強度変化は小さく、明確なバタフライ型ヒステリシスループを示さなかった。ナイロン 12 においても、1571/1540  $\text{cm}^{-1}$  の一次微分波形は、振動シュタルク効果またはアミド結合の反転・再配向に伴う、高分子鎖のアミド結合両端のコンフォメーション変化の寄与が大きいと考えられる。

#### ・CH 伸縮バンド

電場誘起スペクトルにおける 2935 と 2915  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  逆対称伸縮振動) の強度変化を図 4.12(a) と (b) に、電場誘起スペクトルにおける 2847  $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  対称伸縮振動) の強度変化を図 4.13 にプロットした。これらの強度変化は、NH 伸縮とアミド I バンドの強度変化と比較して小さく、いずれもバタフライ型ヒステリシスループを示さなかった。この結果は、2935/2915  $\text{cm}^{-1}$  と 2847/2853  $\text{cm}^{-1}$  の一次微分波形は振動シュタルク効果に起因しており、電場印加によってメチレン鎖は殆ど動いていないことを示している。

ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおけるバタフライ型ヒステリシスループ（図 4.9 と 4.10）は、ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおけるループ（図 3.15 と 3.16）

と比較して、極大が判別しにくい。これらのループにおいて、電場無印加時 (0 MV/cm) では双極子モーメントの電場印加方向への残留が存在し、一方、抗電場 (0.4~0.6 MV/cm) では双極子モーメントの方向がランダム (ゼロ) になる。ここで、ナイロンの高分子鎖における分極は主にアミド結合に由来するため、アミド I バンドの強度変化  $\Delta A/A$  における、電場無印加時 (0 MV/cm) と隣接する抗電場 ( $\pm 0.4 \sim 0.6$  MV/cm) との差を「残留強度」とする。

本章で測定したナイロン 12 急冷延伸フィルムの残留強度は約  $0.2 \times 10^{-2}$  であり、第 3 章で測定したナイロン 11 急冷延伸フィルムの残留強度は約  $1.3 \times 10^{-2}$  であった[23]。一方、*D-E* ヒステリシスループにおいて、ナイロン 11 急冷延伸フィルムの残留分極 ( $P_r = 56$  mC/m<sup>2</sup>) [13]は、本章で測定したナイロン 12 急冷延伸フィルムの残留分極 ( $P_r = 15$  mC/m<sup>2</sup>) よりも大きい。すなわち、赤外バンド強度変化のヒステリシスループにおいて、この残留強度は強誘電性を判断するための一つの尺度となる。

#### 4.3.7 強誘電性の分子機構

ナイロン 12 の急冷一軸延伸フィルムにおける赤外スペクトルの外部電場効果は、前章で述べたナイロン 11 の結果と類似していた。広角 X 線回折パターンも類似した左右対称でブロードな 1 本のピークが得られたことから、急冷処理によって得られたナイロン 12 のスメクチック相において、強誘電性を担う同様の分子機構である可能性が高い。

ナイロン 12 急冷試料の強誘電性は、前章のナイロン 11 と同様に、逆平行 $\beta$ -シート構造のモデル (図 3.21(a)) が適用される。全トランス配座をなすナイロン 12 の高分子鎖は、平行または逆平行 $\beta$ -シート構造をとりうる。 $\beta$ -シート構造においてアミド結合は隣接分子鎖間で水素結合を形成しているが、平行 $\beta$ -シート構造では、アミド結合が反転すると水素結合を再形成できない。一方、逆平行 $\beta$ -シート構造では、アミド結合の反転後も隣接分子鎖間で水素結合の再形成が可能である。すなわち、逆平行 $\beta$ -シート構造における、アミド結合の反転とその後の水素結合再形成を、強誘電性を担う分子機構として考案する。

#### 4.4 結論

本章では、偶数ナイロンにおける強誘電性の分子機構に関する研究として、ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける、赤外スペクトルの外部電場効果を研究した。得られた結果を、第 3 章のナイロン 11 急冷延伸フィルムに関する結果と

比較した。

強誘電性を示したナイロン 12 急冷延伸フィルム ( $\gamma'$ 相) において,  $D-E$  ヒステリシスから得られた残留分極は, ナイロン 11 急冷延伸フィルムにおける残留分極の文献値[13]よりも小さかった. ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおいて, 段階的電場 ( $+1.4 \sim -1.4$  MV/cm) の印加に対して  $3304$   $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合した NH 伸縮) と  $1638$   $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I) の強度変化は, 強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した. ナイロン 12 のヒステリシスループは, 電場無印加時 ( $0$  MV/cm) と抗電場印加時 ( $\pm 0.4 \sim 0.6$  MV/cm) での差がナイロン 11 よりも小さく, これは強誘電性を判断する一つの尺度として利用可能である. 一方,  $2922$   $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  逆対称伸縮) と  $2852$   $\text{cm}^{-1}$  バンド ( $\text{CH}_2$  対称伸縮) の強度変化は小さく, バタフライ型ヒステリシスループを示さないことから, ナイロン 12 においても, メチレン鎖は外部電場印加によって反転しないことが示された.

以上より, 偶数ナイロンであるナイロン 12 の急冷試料 ( $\gamma'$ 相) においても, 前章のナイロン 11 と同様に, 逆平行 $\beta$ -シート構造における水素結合したアミド結合の外部電場印加に伴う反転と隣接分子鎖間での水素結合再形成を伴う二状態モデルを, 強誘電性の分子機構として提案する. 本章のナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける分子機構は, ナイロン 6 をはじめとする, 強誘電性を示す他の偶数ナイロンの急冷試料にも適用される可能性が高い.



## 引用文献

- [1] T. Itoh, T. Tanaka, M. Hashimoto, T. Konishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 6164–6165.
- [2] T. Yanagisawa, T. Itoh, Y. Saruyama, S. Fujiwawra, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73** (2004) 2763–2767.
- [3] T. Yanagisawa, T. Itoh, M. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 1238–1240.
- [4] S. S. Nair, C. Ramesh, *Macromolecules*, **39** (2006) 2841–2848.
- [5] G. Cojazzi, A. Fichera, C. Garbuglio, V. Malta, R. Zannetti, *Macromol. Chem.*, **168** (1973) 289–301.
- [6] N. Hiramatsu, S. Hirakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) 1107.
- [7] N. Hiramatsu, K. Haraguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) 335–339.
- [8] D. J. Skrovanek, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, **19** (1986) 699–705.
- [9] H. H. Yu, L. J. Fina, *Macromolecules*, **27** (1994) 6192–6200.
- [10] K. Inoue, S. Hoshino, *J. Polym. Sci.*, **17** (1973) 1077–1089.
- [11] T. Ishikawa, S. Nagai, *Makromol. Chem.*, **182** (1981) 977–988.
- [12] B. Z. Mei, J. I. Scheinbeim, B. A. Newman, *Ferroelectrics*, **144** (1993) 51–60.
- [13] J. W. Lee, Y. Takase, B. A. Newman, J. I. Scheinbeim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **29** (1991) 273–277.
- [14] C. G. Cannon, *Spectrochim. Acta*, **16** (1960) 302–319.
- [15] J. Jakes, S. Krimm, *Spectrochim. Acta, Part A*, **27** (1971) 19–34.
- [16] V. G. Heidemann, H. Zahn, *Makromol. Chem.*, **62** (1963) 123–133.
- [17] M. Tsuboi, *J. Polym. Sci.*, **59** (1962) 139–153.
- [18] D. Naegele, D. Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 132–134.
- [19] K. Takashima, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.*, **78** (2015) 54–59.
- [20] A. Büchtemann, W. Stark, W. Künstler, *Vib. Spectrosc.*, **4** (1993) 231–237.
- [21] N. M. Reynolds, K. J. Kim, C. Chang, S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22** (1989) 1092–1100.
- [22] H. Isoda, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.*, **78** (2015) 12–16.
- [23] H. Isoda, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B*, **234** (2015) 14309–14314.

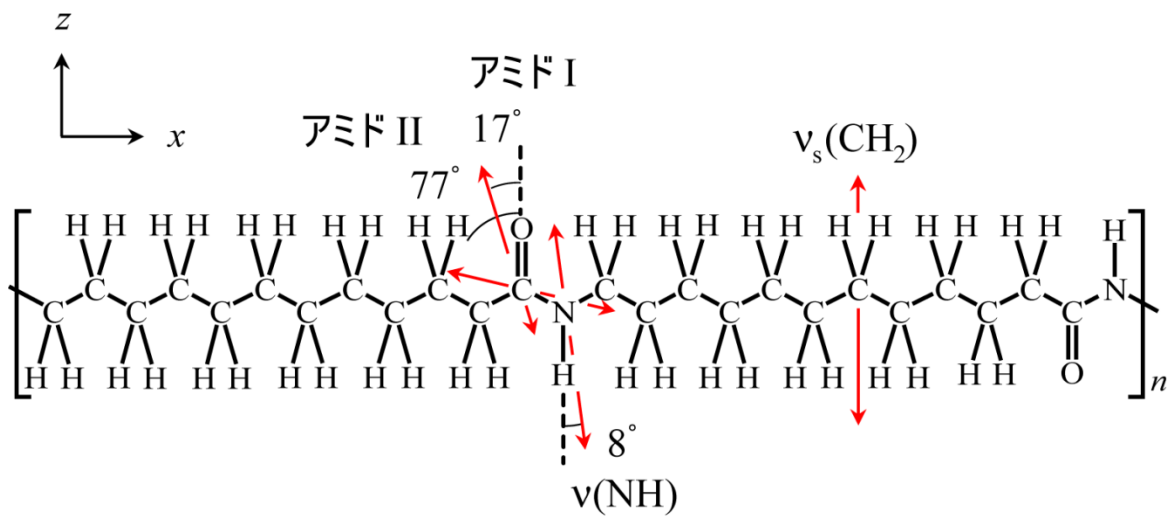


図 4.1 ナイロン 12 の化学構造と座標軸

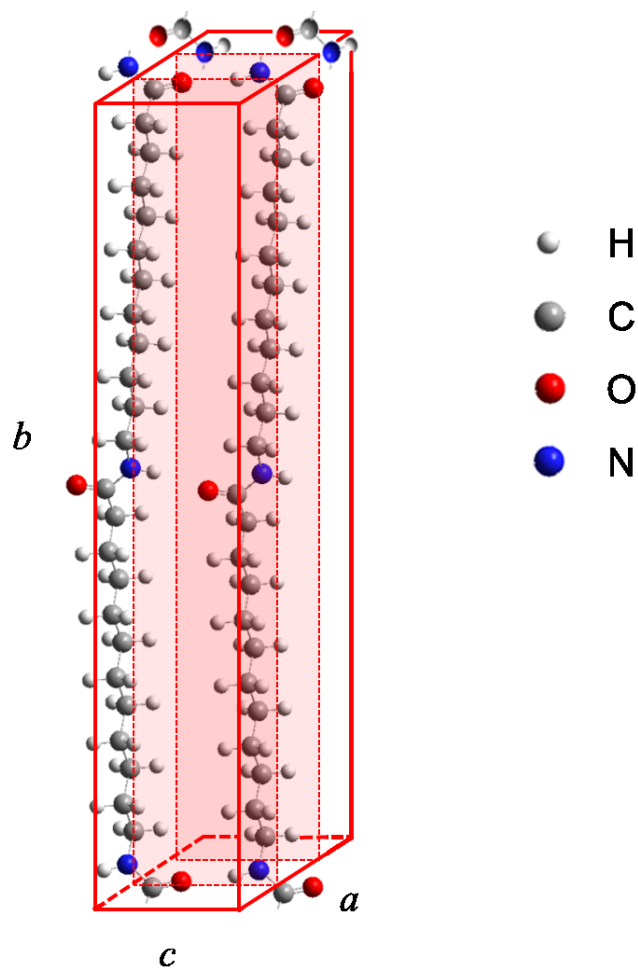


図 4.2 ナイロン 12 の $\gamma$ 相の結晶構造  
 単斜晶系, 空間群  $P2_1/a - C_{2h}^5$ ,  $Z=2$   
 ( $a=9.58 \text{ \AA}$ ,  $b=31.9 \text{ \AA}$ ,  $c=4.79 \text{ \AA}$ ,  $\beta=120^\circ$ )

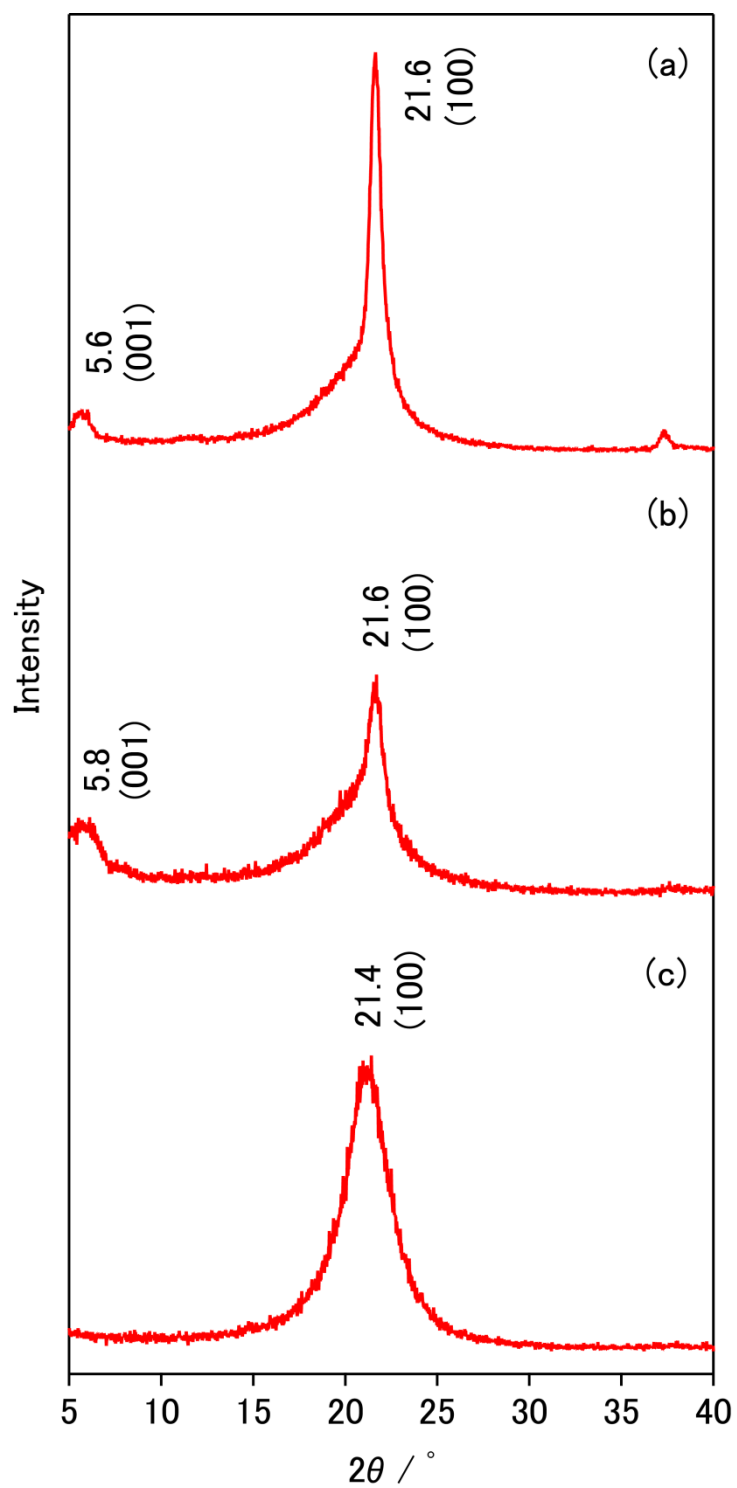


図 4.3 ナイロン12フィルムの広角X線回折  
 (a) 徐冷フィルム (b) 急冷フィルム (c) 急冷延伸フィルム

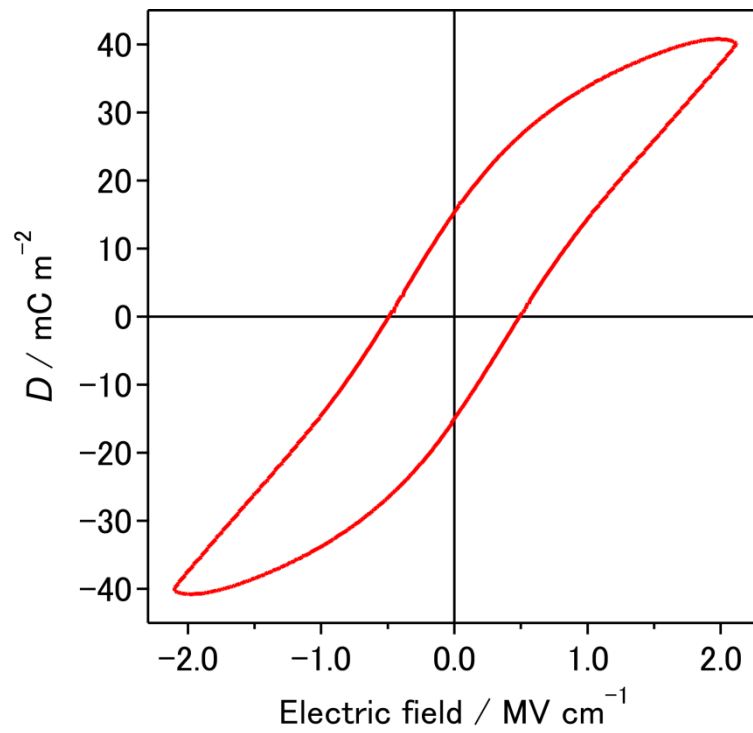


図 4.4 ナイロン 12 急冷延伸フィルムの  $D$ - $E$  ヒステリシス

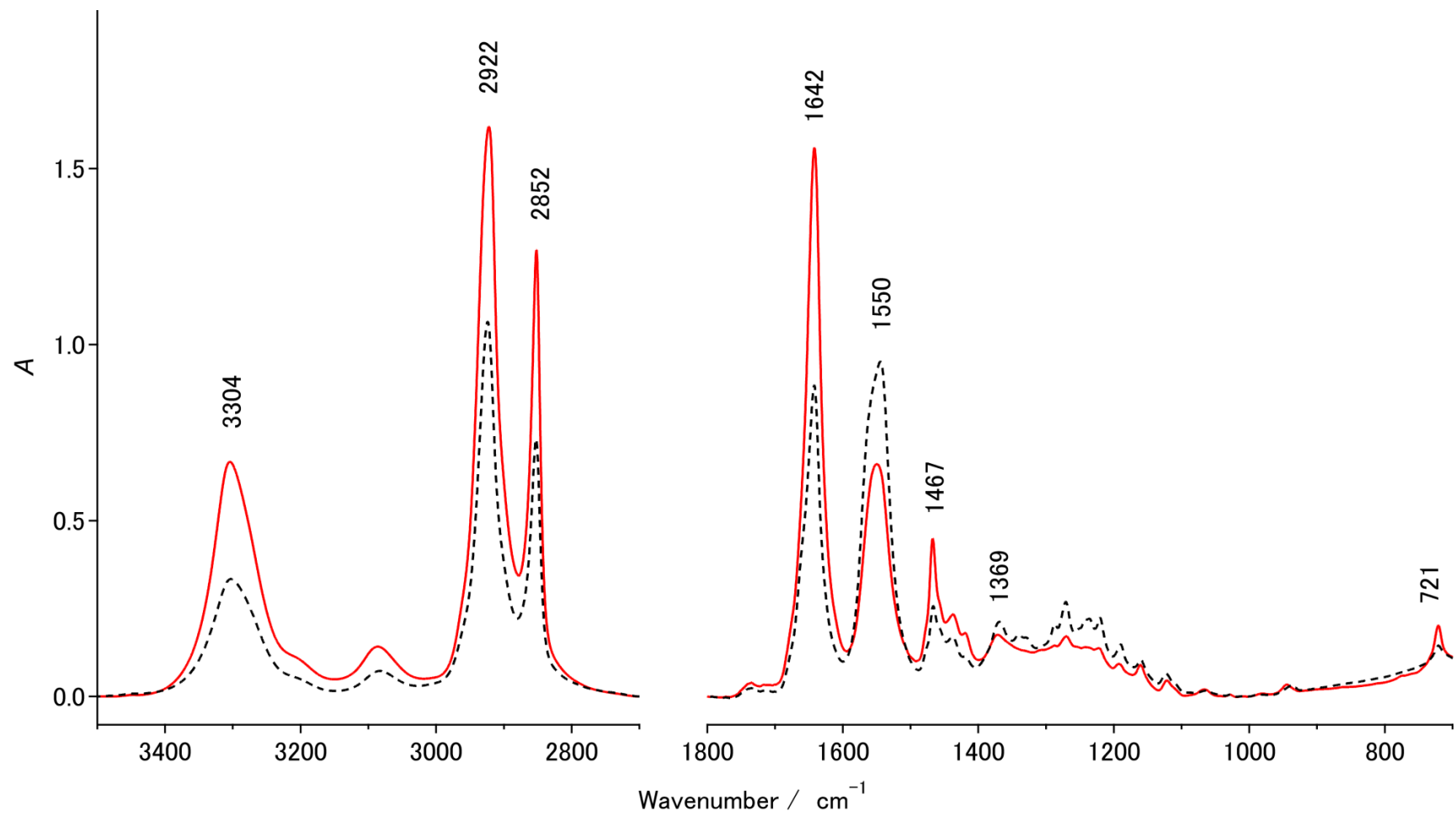


図 4.5 ナイロン 12 急冷延伸フィルムの偏光赤外スペクトル  
 赤色の実線：延伸方向に垂直偏光で測定，黒色の破線：延伸方向に平行偏光で測定

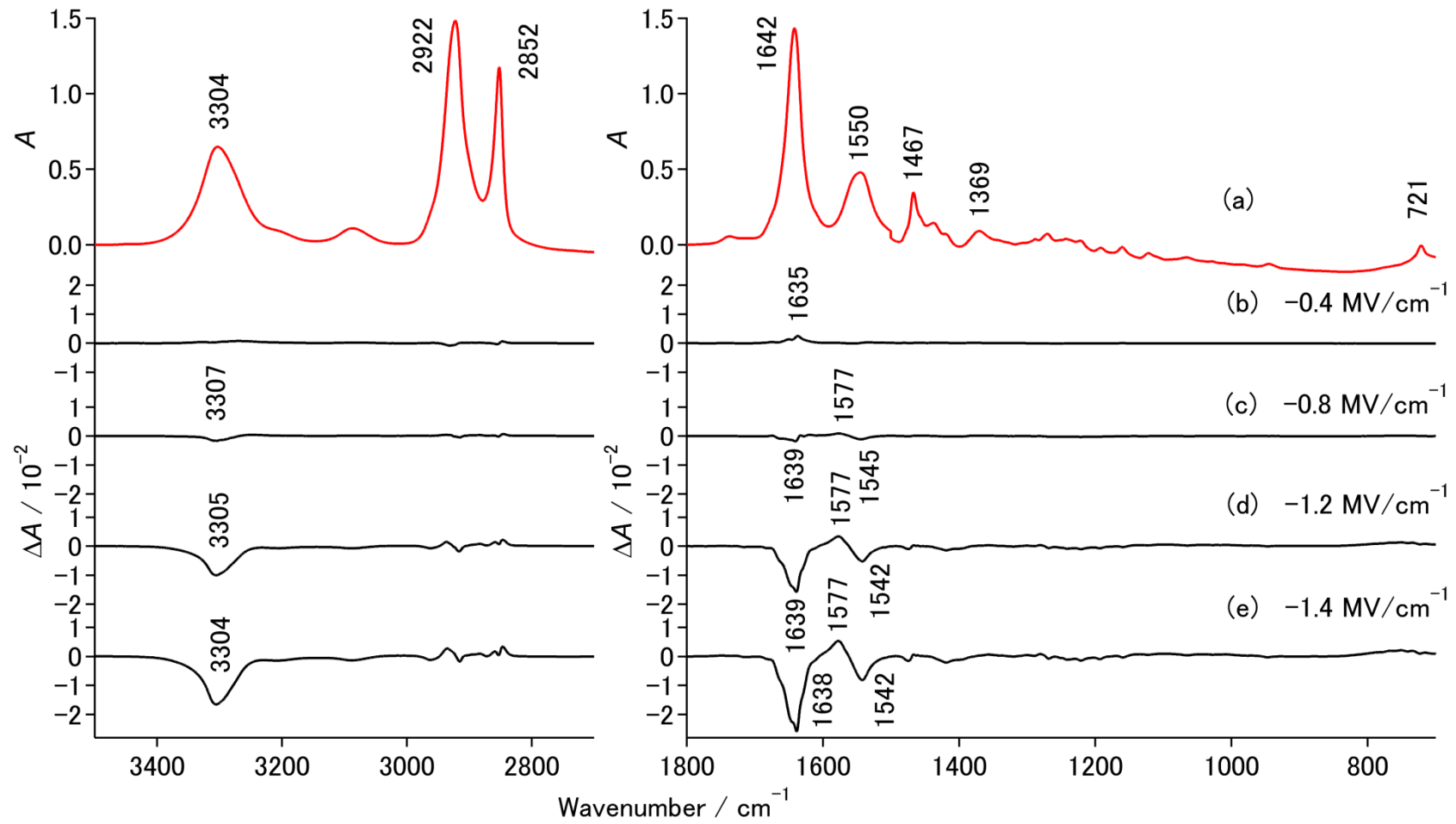


図 4.6 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける  
 (a) 赤外スペクトル (ポーリング後) と (b)–(e) 電場誘起赤外スペクトル

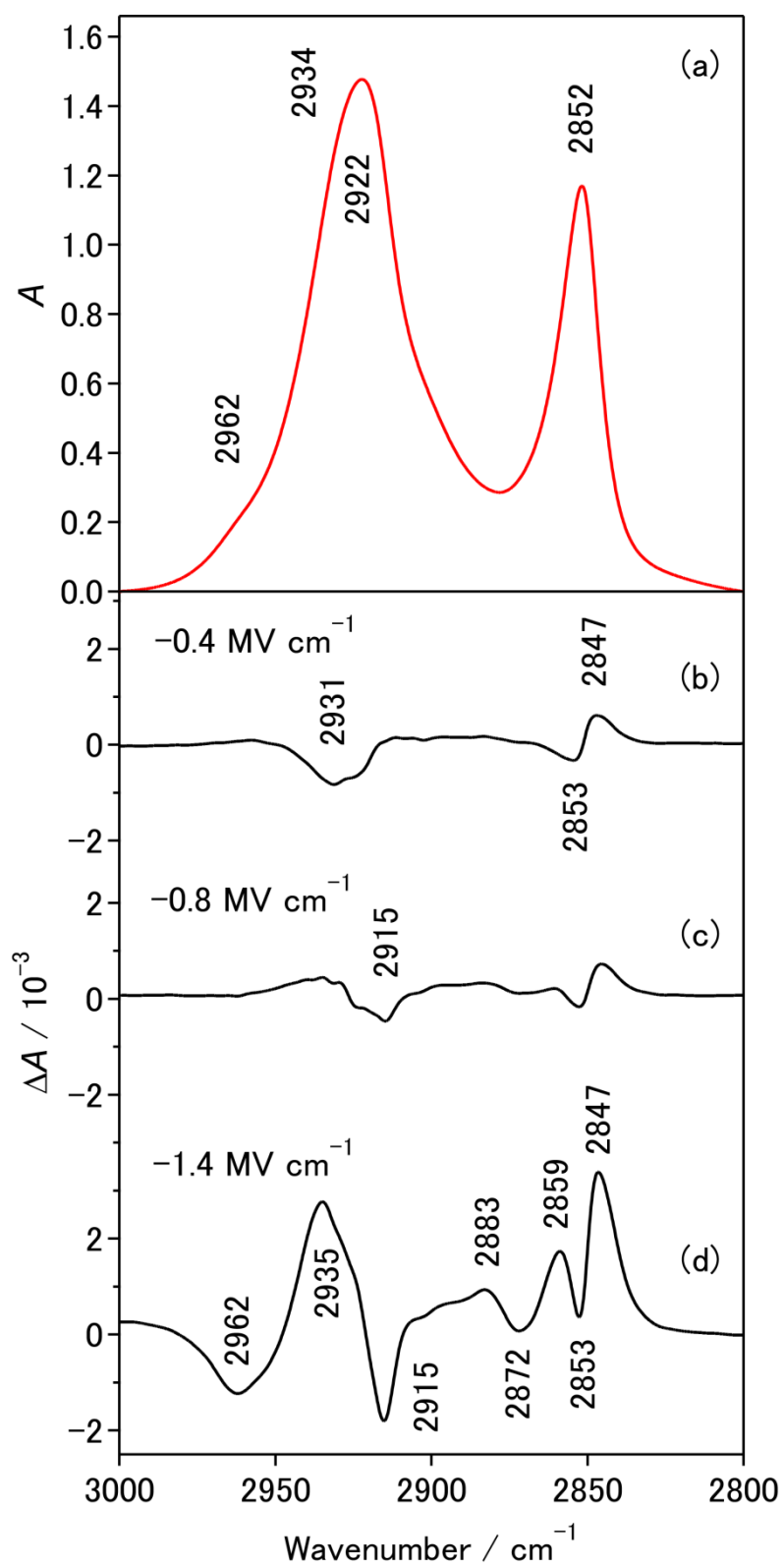


図 4.7 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける CH 伸縮振動領域の (a) 赤外スペクトルと (b)–(d) 電場誘起スペクトル



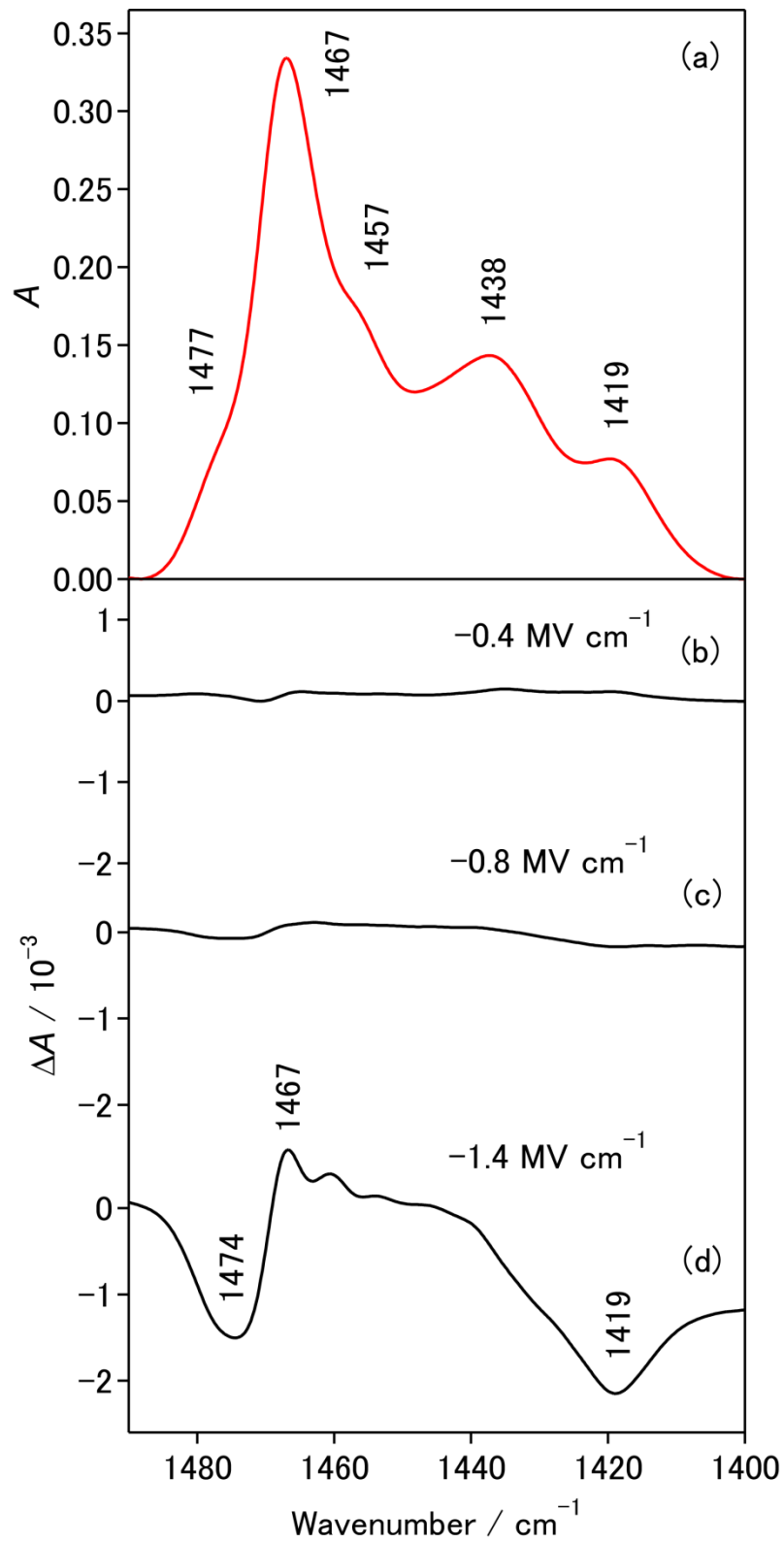


図 4.8 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける  $\text{CH}_2$  はさみ振動領域の (a) 赤外スペクトルと (b)–(d) 電場誘起スペクトル

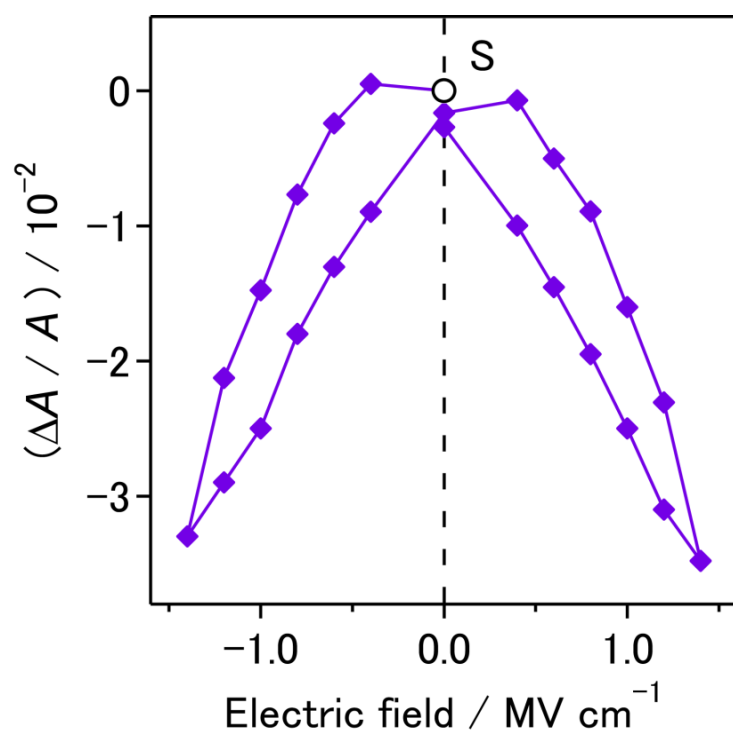


図 4.9 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  $3304 \text{ cm}^{-1}$  バンド (水素結合した NH 伸縮)

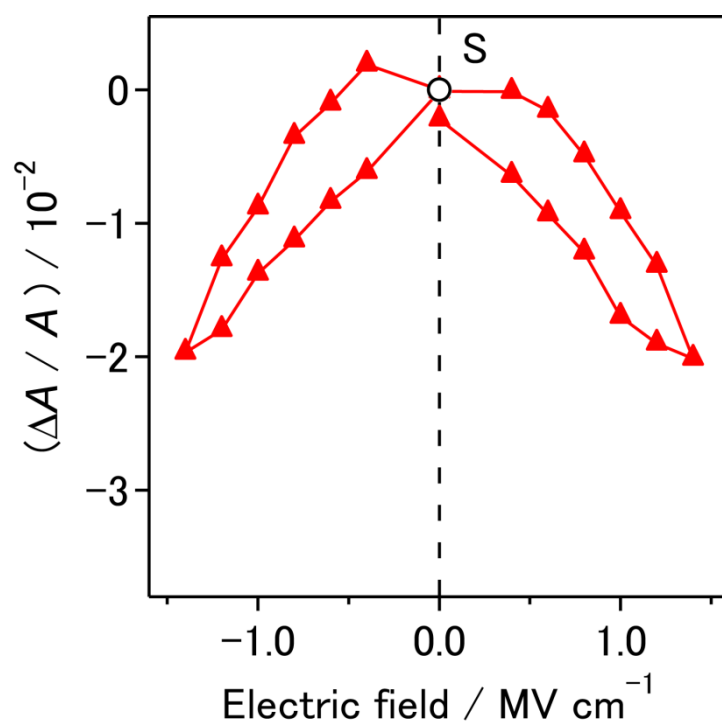


図 4.10 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  
1642  $\text{cm}^{-1}$  バンド (水素結合したアミド I)

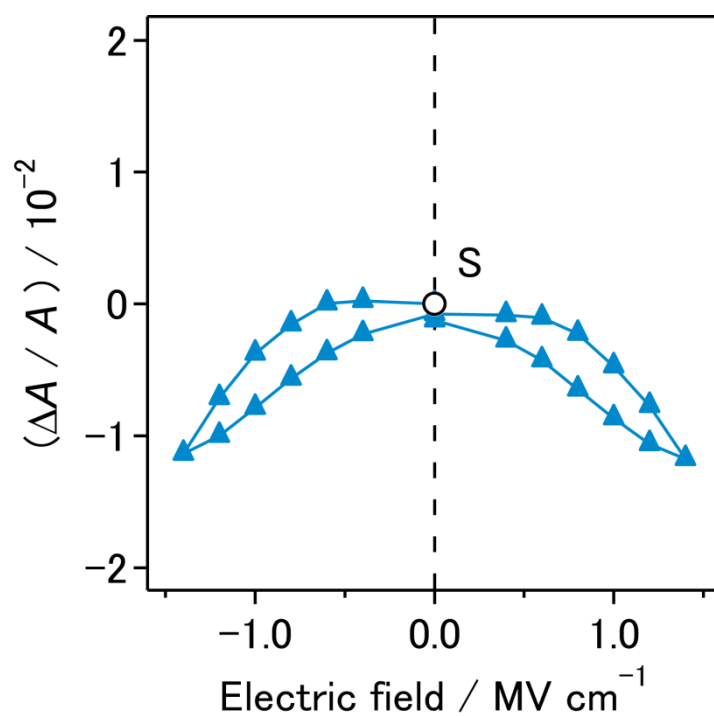
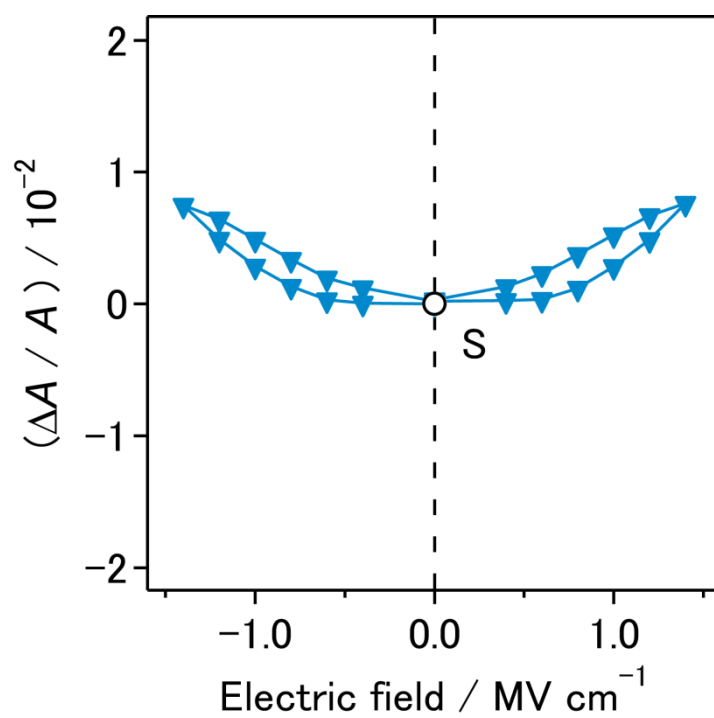


図 4.11 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の赤外バンド強度変化（「S」はポーリング後の状態）  
 (a)  $1572\text{ cm}^{-1}$  バンド（水素結合したアミド II）  
 (b)  $1542\text{ cm}^{-1}$  バンド（水素結合したアミド II）

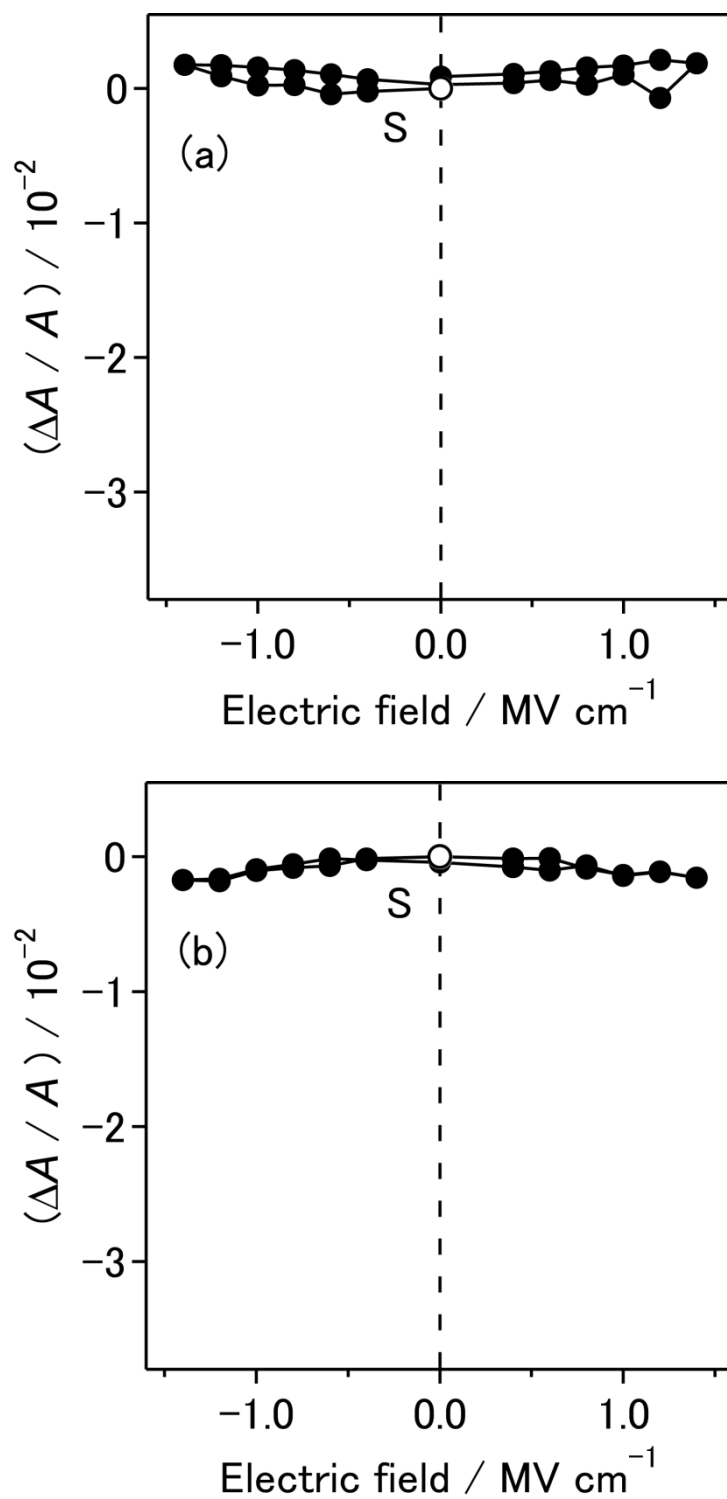


図 4.12 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の CH<sub>2</sub> 逆対称伸縮振動バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  
 (a) 2935 cm<sup>-1</sup> バンド (b) 2915 cm<sup>-1</sup> バンド

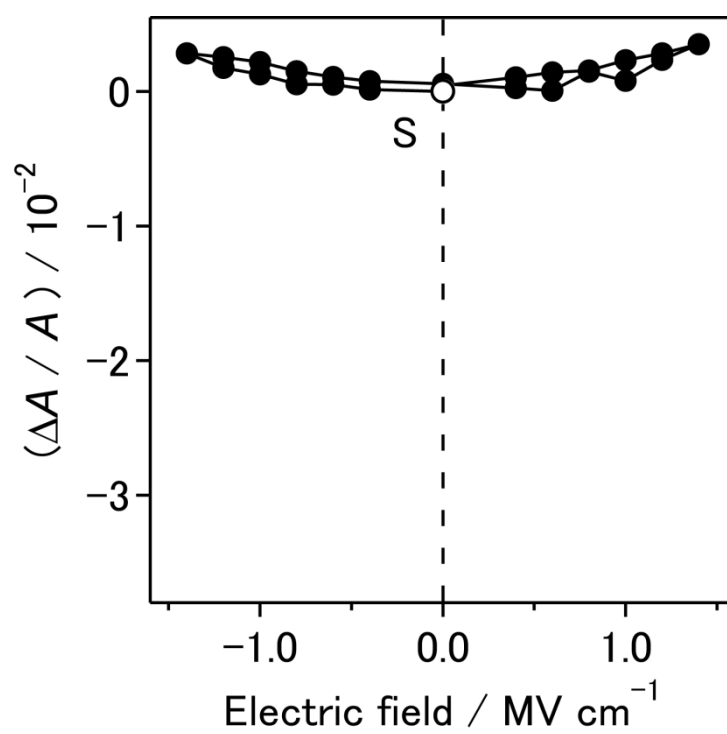


図 4.13 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける段階的サイクル電場印加時の  $\text{CH}_2$  対称伸縮振動バンド強度変化 (「S」はポーリング後の状態)  $2847 \text{ cm}^{-1}$  バンド

表 4.1 ナイロン 12 急冷延伸フィルムにおける赤外バンドの帰属と二色比

ピーク波数 / $\text{cm}^{-1}$	帰属	$R$
3304	NH 伸縮 (水素結合)	0.51
3274	アミド I の倍音	0.47
3205	アミド I とアミド II の結合音	0.46
2922	$\text{CH}_2$ 逆対称伸縮	0.66
2852	$\text{CH}_2$ 対称伸縮	0.58
1642	アミド I (水素結合)	0.57
1550	アミド II (水素結合)	1.44
1477	$\text{CH}_2$ はさみ (NH 基隣接)	0.68
1467	$\text{CH}_2$ はさみ (同位相)	0.52
1457	$\text{CH}_2$ はさみ	0.71
1438	$\text{CH}_2$ はさみ	0.69
1419	$\text{CH}_2$ はさみ (CO 基隣接)	0.43
1369	アミド III	1.70
721	$\text{CH}_2$ 横揺れ	0.43

## 第5章 総括

本論文では、赤外吸収分光法を用いて、高分子強誘電体フィルムにおける分極反転の分子機構を研究した。代表的な PVDF の類似物質である P(VDF-HFP) を研究し、続いて、強誘電性を示す奇数ナイロンの代表としてナイロン 11 を、偶数ナイロンの代表としてナイロン 12 を研究した。報告例のある高分子強誘電体における分極反転の分子機構を解明し、新たな知見を得た。

第2章では、P(VDF-HFP)を用いて、PVDF 共重合体フィルムにおける分極反転の分子機構を研究した。熔融状態からの急冷一軸延伸処理により、強誘電性の $\beta$ 結晶相を含むフィルムを作成した。このフィルムに段階的に電場を印加しながら、延伸方向に垂直な偏光を用いて赤外スペクトルを測定した。 $\beta$ 結晶相由来の赤外バンド ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ) の強度変化は、強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した。遷移モーメントが高分子鎖に垂直な  $a_1$  と  $b_2$  バンドの大きな強度変化は、外部電場印加に伴う高分子鎖の、高分子鎖軸周りの反転・再配向で説明でき、一方、遷移モーメントが高分子鎖に平行な  $b_1$  バンドの小さな強度変化は、外部電場印加に伴うクリスタリットの再配向挙動によって説明可能である。一方、急冷延伸フィルムにおける非晶質バンドからは、バタフライ型ヒステリシスループは観測されず、非晶質は PVDF の強誘電性とは直接の関係をもたないことがわかった。

第3章では、ナイロン 11 を用いて、奇数ナイロンフィルムにおける分極反転の分子機構を研究した。強誘電性を示す急冷一軸延伸フィルム ( $\delta'$ 相)において、段階的に電場を印加しながら、延伸方向に垂直な偏光を用いて赤外スペクトルを測定した。NH 伸縮、アミド I, NH 結合と CO 結合に隣接する  $\text{CH}_2$  基のはさみ振動バンドの強度変化は、強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した。一方、 $\text{CH}_2$  逆対称伸縮と  $\text{CH}_2$  対称伸縮バンドの強度変化は小さく、バタフライ型ヒステリシスループを示さなかった。これらの結果から、外部電場印加に伴い、極性基アミド結合のみが反転して、メチレン鎖は反転しないことがわかった。また、赤外スペクトルの測定波数より、アミド結合は外部電場印加による反転前後で隣接分子鎖と水素結合を形成しており、逆平行 $\beta$ -シート構造中でのみ、このような二状態モデルが可能である。本章では、ナイロン 11 の強誘電性分極反転を担う、新しいモデルを提案した。

第4章では、ナイロン 12 を用いて、偶数ナイロンフィルムにおける分極反転の分子機構を検討した。偶数ナイロンであるナイロン 12 は結晶格子が双極子モーメントをもたないため、結晶由来の強誘電性は期待されない。強誘電性を示したナイロン 12 の急冷一軸延伸フィルム ( $\gamma$ 相)において、段階的に電場を印



加しながら、延伸方向に垂直な偏光を用いて赤外スペクトルを測定した。NH 伸縮、アミド I、NH 結合と CO 結合に隣接する CH<sub>2</sub> 基のはさみ振動バンドの強度変化は、強誘電体に特徴的なバタフライ型ヒステリシスループを示した。一方、CH<sub>2</sub> 逆対称伸縮と CH<sub>2</sub> 対称伸縮バンドの強度変化は小さく、バタフライ型ヒステリシスループを示さなかった。外部電場印加に伴い、極性基アミド結合のみが反転して、メチレン鎖は反転しないという、ナイロン 11 と同様の観測結果を得た。D-E ヒステリシスループから得られた残留分極は、ナイロン 12 急冷延伸フィルムの方が、ナイロン 11 急冷延伸フィルムの文献値よりも小さかった。アミド I バンドの強度変化から得られたバタフライ型ヒステリシスループにおいて、ナイロン 12 は、電場無印加時 (0 MV/cm) と抗電場印加時 ( $\pm 0.4 \sim 0.6$  MV/cm) での差がナイロン 11 よりも小さく、これは強誘電性を判断する一つの尺度となる。本章では、ナイロン 12 の急冷延伸フィルムにおいても、逆平行 $\beta$ -シート構造でアミド結合の反転と、それに伴う分子鎖間水素結合の再形成という、ナイロン 11 と同様の二状態モデルを提案した。

一般に、本研究で赤外分光法によりナイロン 11 とナイロン 12 に関して得られた知見を総合すると、様々な種類のナイロンにおいて、急冷試料 (スメクチック相) における逆平行 $\beta$ -シート構造が強誘電性を示すことが予想される。

以下、高分子強誘電体における分極反転の分子機構を、赤外分光法で測定することについての展望を述べる。本論文のように、高分子試料への外部電場印加時の赤外バンドの強度変化を詳しく解析することで、試料中の強誘電相、および、常誘電相の分子機構に関して、様々な知見を得ることができる。段階的に電場を印加した際に、強誘電性分極反転を担う双極子が関与する赤外バンドの強度変化は、極値をもつバタフライ型ヒステリシスループを示す。一方、常誘電性試料では、いずれの赤外バンドの強度変化もバタフライ型ヒステリシスループを示さない。このヒステリシスループにおいて、電場無印加時と抗電場印加時 (極値) との差は、D-E ヒステリシスループにおける残留分極に対応するため、強誘電性を判断する尺度となる。

赤外分光法は、以上に述べた長所を活用することにより、高分子試料の強誘電性を分子構造の視点から解明することに有効である。外部電場を印加しながら試料中の双極子再配向を追従することにより、強誘電性をはじめとする様々な誘電特性をもつ、新しい材料開発に威力を発揮する。

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、研究室の古川行夫教授には、実験、結果の考察の仕方、学会発表、論文投稿に至る研究のプロセスだけでなく、研究者や教育者としての立ち振る舞いや姿勢に至るまで、日頃から手厚いご指導をいただきました。大学学部時代から大学院修士課程、博士後期課程にかけて、その段階に応じたご指導のもと、課題点を事細かにご提示、ご指摘いただきました。本研究活動を通じて科学を妥協せず探究し、論理的に考察していく姿勢が身に付きました。心より御礼を申し上げます。

博士学位論文をまとめるに当たって、貴重な助言をいただきました、副査の中井浩巳教授と井村考平教授にこの場を借りて感謝の意を申し上げます。化学・生命化学科の先生方には、学生生活だけでなく助手の職務を遂行する上で、多くのお力添えをいただきました。

古川研究室で本研究を進めるに当たり、多くの先輩方や同輩、後輩方にご協力、サポートをいただきました。共同で研究を進め、学会や論文発表にも携わった酒井平祐先生をはじめ、同時期に博士後期課程に在籍した高嶋健二氏、百瀬美穂氏、山本潤氏には様々な面で相談に乗っていただき、研究生活を続けていく上での精神的な支えにもなりました。皆様には、この場を借りて深く感謝の意を申し上げます。

第4章の研究を進めるに当たっては、ナイロン12の強誘電性測定にご協力をいただきました、東陽テクニカ株式会社、技術企画部の松本博信様に御礼を申し上げます。

最後に、長きにわたる大学生活において、経済面、生活面など様々な面で援助をしてくれた両親、家族および親族、友人に感謝の意を申し上げます。

私は現在、中等教育課程における理科教諭として化学教育に携わっています。本研究での経験を存分に活かし、様々な分野で将来活躍する人材の育成および、中等理科教育の更なる発展に尽力したい所存であります。

## 研究業績

種 類 別	題名，発表・発行掲載誌名，発表・発行年月，連名者（申請者含む）
論文	<p>○ <u>H. Isoda</u>, Y. Furukawa, <i>Vib. Spectrosc.</i>, <b>78</b> (2015) 12–16. doi:10.1016/j.vibspec.2015.03.001 “Effect of Electric Field on the Infrared Spectrum of a Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Film”</p> <p>○ <u>H. Isoda</u>, Y. Furukawa, <i>J. Phys. Chem. B</i>, <b>119</b> (2015) 14309–14314. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08104 “Electric-Field-Induced Dynamics of Polymer Chains in a Ferroelectric Melt-Quenched Cold-Drawn Film of Nylon 11 Using Infrared Spectroscopy”</p> <p>○ <u>H. Isoda</u>, Y. Furukawa, <i>Vib. Spectrosc.</i>, <b>84</b> (2016) 30–37. doi:10.1016/j.vibspec.2016.02.009 “Infrared Spectroscopic Study on Electric-Field-Induced Dynamics of Polymer Chains in a Ferroelectric Melt-Quenched Cold-Drawn Film of Nylon-12”</p>
講演	<p><u>H. Isoda</u>, Y. Furukawa, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15–20, 2015. “Electric Field Effect on the Infrared Spectra of Ferroelectric Nylon 11 and 12 Films”</p> <p><u>磯田 隼人</u>，古川 行夫，第3回CSJ化学フェスタ2013，タワーホール船堀，東京都江戸川区，2013年10月21日–23日。 “高分子強誘電体の赤外スペクトルの外部電場効果”</p> <p><u>磯田 隼人</u>，古川 行夫，第7回分子科学討論会2013，京都テルサ，京都府京都市，2013年9月23日–27日。 “密度汎関数理論計算と二次元相関法を用いたナイロン11の電場誘起赤外スペクトルの解析”</p>

種 類 別	題名，発表・発行掲載誌名，発表・発行年月，連名者（申請者含む）
講演	<p><u>H. Isoda</u>, Y. Furukawa, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Kobe Convention Center, Kobe, Hyogo, Japan, August 25–30, 2013.  “Electric Field Effect on the Infrared Spectrum of a Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF/HFP) Film”</p> <p><u>H. Isoda</u>, Y. Furukawa, FACSS SCIX2012, Sheraton Kansas City Hotel at Crown Center, Kansas City, Missouri, USA, September 30–October 5, 2012.  “Electric Field Effect on the Infrared Spectra of Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF/HFP) and Nylon 11 Films”</p> <p><u>磯田 隼人</u>，古川 行夫，平成 23 年度 社団法人 日本分光学会年次講演会，理化学研究所横浜キャンパス，神奈川県横浜市，2011 年 11 月 28 日–12 月 2 日。  “PVDF/HFP フィルムの赤外スペクトルの外部電場効果”</p> <p><u>H. Isoda</u>, Y. Furukawa, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15–20, 2010.  “Electric Field Effect on Infrared Spectra of Oriented Nylon 11”</p> <p><u>磯田 隼人</u>，古川 行夫，平成 22 年度 社団法人 日本分光学会年次講演会，京都大学吉田キャンパス，京都府京都市，2010 年 11 月 18 日–20 日。  “ナイロン 11 と 12 の赤外吸収スペクトルの外部電場効果”</p> <p><u>磯田 隼人</u>，古川 行夫，第 4 回分子科学討論会 2010，大阪大学豊中キャンパス，大阪府豊中市，2010 年 9 月 14 日–17 日。  “ナイロン 11 の電場誘起赤外吸収スペクトル”</p>
受賞	<p>第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013，優秀ポスター発表賞，2013 年 10 月  “高分子強誘電体の赤外スペクトルの外部電場効果”</p>

種 類 別	題名，発表・発行掲載誌名，発表・発行年月，連名者（申請者含む）
受賞	平成 22 年度 日本分光学会年次講演会 若手講演賞，2010 年 11 月 “ナイロン 11 と 12 の赤外吸収スペクトルの外部電場効果”
その他 (論文)	H. Sakai, <u>H. Isoda</u> , Y. Furukawa, <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , <b>51</b> (2012) 040210. doi:10.1143/JJAP.51.040210. “Organic Field-Effect Transistor-Based Memory with Nylon 11 as Gate Dielectric”
(講演)	酒井 平祐， <u>磯田 隼人</u> ，古川 行夫，山形大学，小白川キャンパス， 第 72 回 応用物理学会学術講演会，2011 年 8 月 29－9 月 1 日. “ナイロンを絶縁層に用いた有機電界効果トランジスタ型メモリー”