



Title	HIGH TEMPERATURE DIELECTRIC RELAXATION OF POLY (VINYLIDENE FLUORIDE)
Author(s)	Osaki, Shigeyoshi
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2516">https://hdl.handle.net/11094/2516</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【6】

氏 名・(本籍)	大崎茂芳
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3544 号
学位授与の日付	昭和 51 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	ポリフッ化ビニリデンの高温誘電緩和
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 藤 田 博 (副査) 教 授 田 所 宏 行    助教授 石 田 陽 一    助教授 寺 本 明 夫

論 文 内 容 の 要 旨

高分子科学において物性と構造との関係を明らかにすることは、重要な課題である。その中の一つは、誘電性と構造との関係を明らかにすることである。本研究は、このような観点に立って、三つの結晶変態を有するポリフッ化ビニリデンの誘電測定用試料の調製条件を確立し、高温での誘電緩和挙動をしらべることを目的とする。

1) ポリフッ化ビニリデンの結晶変態であるⅡ型およびⅢ型結晶の生成条件を研究した結果、Ⅱ型結晶は、165℃以下の温度での等温結晶化により得られ、Ⅲ型結晶は、165℃と 175℃の間の温度での等温結晶化により得られ、また、希薄溶液から作ったⅡ型結晶化物を 175℃と 185℃の間の温度で熱処理してもⅢ型結晶が得られることを見出した。この結果、誘電測定可能な試料の調製条件を確立することが出来た。その際、Ⅱ型およびⅢ型結晶の平衡融点は、Hoffmanの方法によって、それぞれ188℃および 218℃であることがわかった。

2) ポリフッ化ビニリデンは、高温低周波域で、非常に大きい複素誘電率を示すが、試料に静電場を印加すると、その複素誘電率は低周波域ほど著しく減少し、同時に、電極上にイオンが析出することを確認した。さらに、静電場を印加して試料中にイオンを注入すると、複素誘電率が增大することも見出した。これらの結果より、高温低周波域での大きな複素誘電率は、高分子中の不純物イオンに起因していることを明らかにすることが出来た。この静電場を印加する方法は、高温誘電緩和に重畳する不純物イオンの影響を除去し、高分子固有の高温誘電緩和を明瞭に観測する有力な手段となった。

3) Ⅱ型試料の高温誘電緩和が結晶領域に由来する緩和なのか、あるいは、無定形領域に由来する緩和であるのかは議論の分れるところであった。希薄溶液から結晶化させて作った結晶化度の高いⅡ

型試料における高温誘電緩和の緩和強度は、融解状態から急冷して作ったⅡ型試料の緩和強度よりも大きく、また、融和状態では、Ⅱ型試料の高温誘電緩和が消失するという結果より、Ⅱ型試料の高温誘電緩和が、結晶領域に由来していることを確認することができた。また、等温結晶化により調製したⅢ型試料で観測される高温誘電緩和の緩和強度は、著しく大きく、しかも結晶化度とともに増大する。このことから、この緩和は結晶に由来していることも明らかにした。Ⅲ型試料の高温誘電緩和が、Ⅱ型試料の緩和よりも高温に位置することは、Ⅲ型結晶の融点が、Ⅱ型結晶の融点よりも高温側に存在するという結果とよく対応している。また、Ⅲ型試料における高温誘電緩和の緩和強度がⅡ型試料のそれよりもはるかに大きいという結果は、Ⅲ型が極性結晶であるという観点から説明できる。

### 論文の審査結果の要旨

ポリフッ化ビニリデンは三種の結晶変態を有し、強い圧電性を示す特異な結晶性高分子である。そのⅡ型結晶試料とⅢ型結晶試料（Ⅰ型とⅢ型結晶では構造が類似しているのでⅢ型結晶試料のみを研究対象にした）において、それぞれの融点に近い高温域で観測されるいわゆる高温誘電緩和を調べたのが本研究である。

高温での誘電測定にたえる試料の調製条件がⅢ型結晶試料については明らかにされていなかったのので、まずその調整条件を検討した。その結果、熔融状態から、 $165^{\circ}\sim 175^{\circ}\text{C}$ で等温結晶化すれば、Ⅲ型結晶に富む試料が得られること、希薄溶液から作られるⅡ型結晶化物の熱処理によってもⅢ型結晶試料が得られることを見出した。また *Hoffman-Weeks* の方法に基づき、X線と赤外線吸収スペクトルの測定結果からⅢ型結晶の平衡融点のほうがⅡ型結晶のそれより高いことを明らかにした。

従来、高温における誘電測定では試料中に極く微量（*ppm*）含まれる不純物イオンからの低周波複素誘電率への大きな寄与が測定の障害となっていた。大崎君は $10\text{KV/cm}$ 程度の静電場を印加するという簡単な方法により、この障害を克服し、明瞭に高温誘電緩和を測定できた。

Ⅱ型結晶試料における高温誘電緩和の測定はすでに行われていたが、それが結晶領域、非結晶領域のいずれに由来するかは、未だに議論の分れるところであった。そこで熔融状態における誘電測定を実施して結晶領域が融解する時、高温誘電緩和が消失することを見出し、それが結晶領域に由来することを確認した。これまで測定されていなかったⅢ型結晶試料の高温誘電緩和を観測し、強度がⅢ型結晶の含有率とともに増大することから、この緩和がⅢ型結晶に由来することを明らかにした。その強度がⅡ型結晶の高温誘電緩和に比べて、はるかに大きいことは、Ⅲ型が極性結晶であることから解釈し得ることを示した。

以上の大崎君の論文は結晶性高分子固体の誘電物性研究に種々新しい知見をつけ加えており、理学博士の称号をうけるのに十分価値があるものと判定する。