

1P024 ポリフッ化ビニリデンのテラヘルツ誘電スペクトルの結晶構造依存性

○山本晃司¹、安田良平²、河野昭彦³、堀邊英夫^{3,4}、福井一俊²、谷正彦¹

(¹福井大学遠赤外領域開発研究センター、²福井大学電気・電子工学、³金沢工業大学ものづくり研究所、⁴金沢工業大学バイオ・化学部)

【序】 テラヘルツ波は周波数で見ると電波と光の間、すなわちミリ波と赤外線の間領域に位置し、電波と光の両方の性質を兼ね備えている電磁波である。周波数帯では 0.1 THz から 10 THz の電磁波をさすことが多く、1 テラヘルツ (= 1 THz) は 10^{12} Hz であり、1 THz の電磁波の周期は 1 ps (= (1 THz)⁻¹) で、波長は 0.3 mm (真空中) である。

テラヘルツ波は光のようにレンズやミラーを用いて空間を自由に回り回すことが容易で、電波のように紙、プラスチック、ビニール、半導体などの非金属や無極性物質を比較的よく透過する。また、テラヘルツ領域でビタミン・糖・医薬品・農薬・禁止薬物など様々な試薬が固有の吸収を示すため、これらの非破壊検査の応用の可能性が広がりつつある。

ポリフッ化ビニリデン高分子(PVDF, $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$)は、3つの結晶構造をもつ(結晶多形)ことが知られている。I型結晶では、高分子鎖がすべてトランス構造をとる平面ジグザグ構造をとる。II型結晶では、トランス配置とゴーシュ配置からなる TG⁺TG⁻構造をとる。III型結晶では、TTTGT⁺TTTGT⁻構造をとる。本研究では、PVDFのテラヘルツ領域のバンドの結晶構造依存性に関する詳細な情報を得るため、I型結晶とII型結晶をテラヘルツ時間領域分光法を用いて調べた。

【実験】 PVDFのI型結晶の試料は、PVDFペレットとポリメタクリル酸メチル(PMMA) (PVDF:PMMA=70:30 wt%) を 200°C、80rpm で 5 分間混練し、これを 200°C、5 MPa で 5 分間熱プレスした後急冷し、120°C で 1 日間アニールすることによって得た。PVDFのII型結晶の試料は、上記と同様に熱プレス過程まで行った後、これを徐冷し、120°C で 1 日間アニールすることによって得た。また、II型結晶の試料に対しては、PVDFのみを熱プレスし、急冷した後 120°C で 1 日間アニールすることによって得た試料も用意した。

測定は、2つの光伝導スイッチを使用したテラヘルツ時間領域分光装置を用いて行った。ひとつの光伝導スイッチでテラヘルツ波を発生させ、もう一方でテラヘルツ波を検出した。それぞれの光伝導スイッチは、フェムト秒パルス光で励起する。2つのフェムト秒パルス間の遅延時間をスキャンすることによって、テラヘルツ波の時系列信号を得る。この時系列信号のフーリエ変換より得られた電場振幅および位相から、テラヘルツ領域の屈折率および吸収係数を得た。

【結果と考察】 図1に、PVDFのII型結晶(PVDF/PMMA、厚さ: 0.6 mm)のテラヘルツ領域の屈折率および吸収スペクトルを示す。II型結晶では、 53 cm^{-1} 付近に吸収バンドが観測されている。また、このバンドは、ひとつのバンドから成るものではなく、複数の応答から成ることが、屈折率スペクトルの分散曲線の線形および吸収スペクトルの線形からわかる。同じことは、II型結晶(PVDF単体、厚さ: 0.55 mm)でも観測されている(スペクトル省略)。

一方、PVDFのI型結晶(PVDF/PMMA、厚さ:0.55 mm)は、 70 cm^{-1} よりも低周波数領域に吸収のピークを示さないが、屈折率スペクトルで 60 cm^{-1} よりも高周波数領域で負の分散が観測されている。より薄い試料の測定から、I型結晶は 75 cm^{-1} にバンドを持つことが分かった。PMMAのみからなる高分子試料はアモルファス状態であり、実際、テラヘルツ領域のスペクトルにはバンドピークを示さない。よって、上記で観測されたバンドは、PVDFのI型およびII型結晶のバンドであることが結論付けられる。これまでにフーリエ変換型遠赤外分光器を用いて調べられたPVDFのテラヘルツ領域のスペクトル結果[1]との比較および詳細に関しては、当日に報告する。

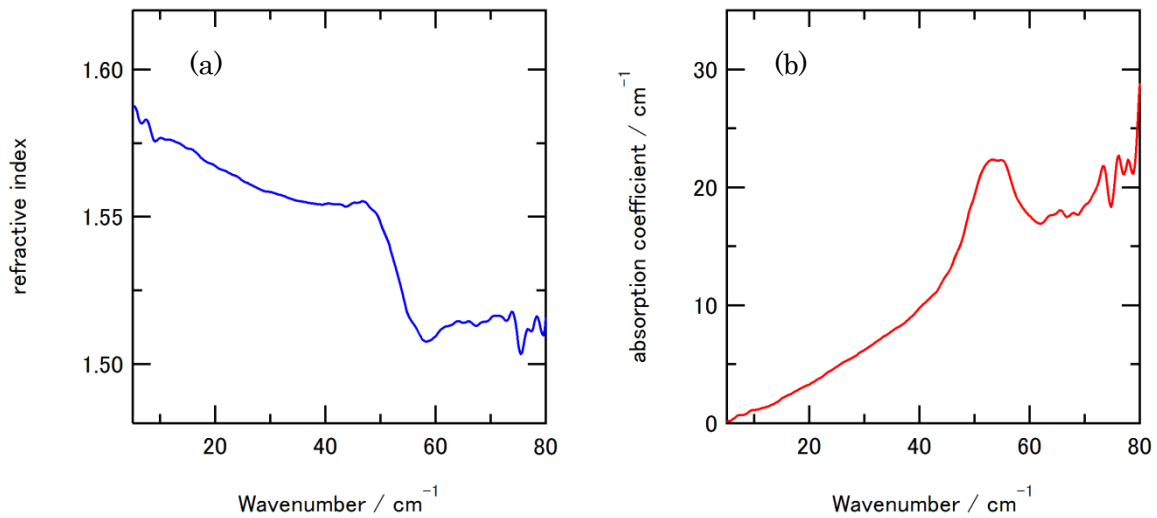


図1 PVDFのII型結晶の屈折率スペクトル(a)と吸光係数スペクトル(b)

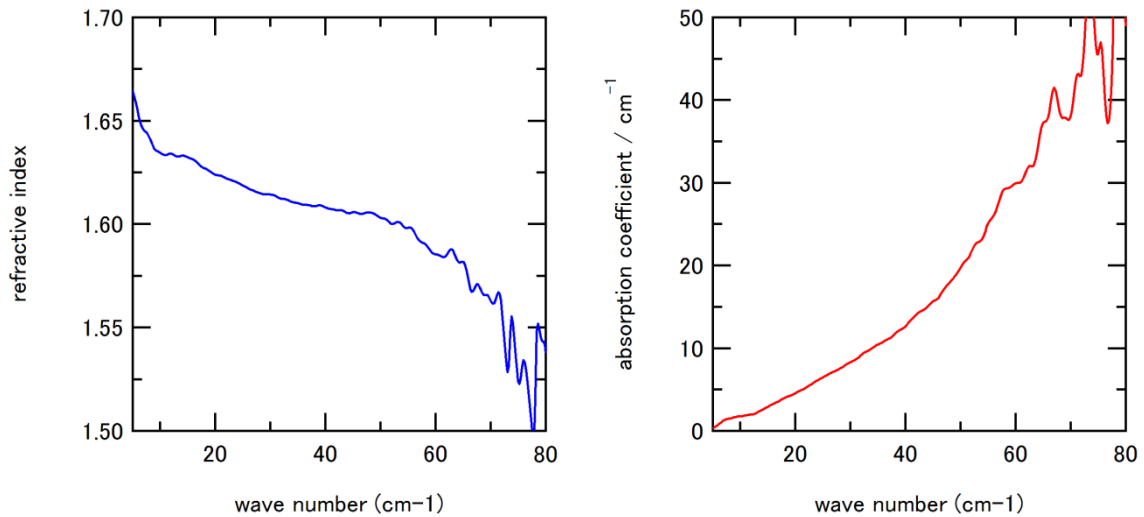


図2 PVDFのI型結晶の屈折率スペクトル(a)と吸光係数スペクトル(b)

参考文献

[1] J. F. Ravolt, "Low-frequency vibrations in long-chain Molecules and polymers by Far-infrared spectroscopy," Chapter 2, *Infrared and Millimeter waves*, vol.12, 43, 1984 (Academic Press, New York).