



研究ノート

情報変換素材—圧電性 エラストマー開発の試み

小高忠男* 足立桂一郎**

1. まえがき

光を照射すると電流が流れる（太陽電池）とか、力を加えると電圧が発生する（圧電性）と言った熱力学的に共役していない刺激—応答の関係を情報（エネルギー）変換機能と言ひ、そのような材料を“情報変換機能材料”と呼ぶ。

力あるいは歪みを加えると電圧を生じ、逆に電圧をかけると力あるいは歪みを発生する圧電材料は、従来、水晶とかチタン酸ジルコン酸鉛 [PZT: Pb(Zr, Ti)O₃] などの無機材料が主流であったが、近年、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) に顕著な圧電性・焦電性が見出されて以来、PVDF あるいはフッ化ビニリデン (VDF) とトリフルオロエチレン (TrFE) の共重合体、シアン化ビニリデン (VDCN) と酢酸ビニル (VAc) の共重合体などの高分子物質の圧電性が活発に研究され、実用的には“いまいち”と言われながら、無機圧電材料を補う材料として高分子物質の特徴を活した種々の応用が提案されている^{1,2)}。

この種の高分子圧電体の性能は、(1)モノマー単位が大きい双極子モーメントを持ち、それらが分子全体で打ち消し合わないコンフォーメーションをとり、かつ、(2)双極子を同じ方向に揃えて高結晶化度の結晶となり、(3)分子鎖は膜面に平行に配向し、極性軸が電場で容易に膜面に垂直に配向する——などによって発揮されるとされている³⁾。しかし、これらは要するに無機結晶の圧電性のメカニズムをそのまま高分子圧電体に当てはめたもので、高分子の特徴は密度が小さいとか、柔軟で薄膜への加工が容易であ

ると言った副次的な面で活かされているに過ぎない。このこと自体実用的には素晴らしいことであるが、高分子の特性が圧電性に直接反映されていない点ではなほだ不満足に思う。

Stockmayer³⁾ は高分子物質を双極子モーメントが(A)主鎖に平行かつ同一方向に配列している場合、(B)主鎖に直角に配列している場合、そして、(C)屈曲性の側鎖についている場合の3種類に分類した。この分類では先の PVDF や PVDCN はB—型ポリマーに相当する。それを延伸分極して双極子の向きを揃えて結晶化させ圧電性を発現させる。

しかし、図1に示すようにA—型ポリマーではモノマーの双極子ベクトルの和が常に末端間ベクトルに比例するので、(モノマー当りのモーメントは小さくても)重合度の高い高分子では、結晶化していないゴム状態でも非常に大きなモーメントを持ち、その誘電緩和では末端間ベクトルの“ゆらぎ”による緩和過程——我々はこれを“誘電的規準モード過程”と命名した⁴⁾——が観察され、誘電緩和強度は“末端間ベクトル”の自乗平均に比例する大きな値を持つ。

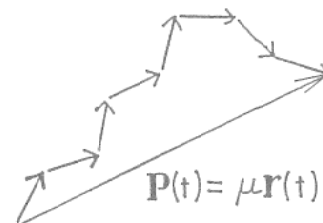


図1 A—型高分子の双極子能率と分極

このようなA—型ポリマーを配向させながら架橋すると（ここが技術的には一番難しい点であるが）、結晶でなくむしろゴム状の大きな圧

*小高忠男 (Tadao KOTAKA), 大阪大学理学部, 高分子学教室, 教授, 工学博士, 高分子物理学

**足立桂一郎 (Keiichiro ADACHI), 大阪大学理学部, 高分子学教室, 助手, 理学博士, 高分子物理学

電性を示す素材が得られる可能性がある。

2. 誘電的規準モード過程

A-型高分子誘電緩和現象の問題は約20年も前に Stockmayer³⁾ によって指摘されたにも拘らず、適当な A-型ポリマーが見出されていなかったために、殆ど研究されなかった。数年前、足立⁵⁾ は cis-ポリイソプレン (PI) が主鎖に直角および平行に双極子モーメントを持ついわゆる AB-複合型のポリマーであることに気付き、この問題の研究を勢力的に開始した。cis-PI はアニオン重合によって分布の狭い試料が合成出来るし、殆ど無極性のポリマーであるので、緩和時間の長い誘電現象を調べる場合しばしば困難の原因となる直流伝導を避けることが出来、濃厚系の“誘電規準モード過程”を研究する最適の物質である。

いま、A-型ポリマーの分極ベクトル P と末端間ベクトル r の比例係数——これは高分子鎖の単位長さ当りの双極子モーメントに相当する——を μ とすると、規準モード過程による緩和強度 $\Delta\epsilon$ をポリマー濃度 C (溶液でない場合には密度) で割ったものは次のようになる。

$$\Delta\epsilon/C = 4\pi N_A \mu^2 F \langle r^2 \rangle / 3k_B T M$$

ここで N_A は Avogadro 定数、 F は内部電場と外部電場の強度の比、 $\langle r^2 \rangle$ は平均自乗末端間距離、 k_B は Boltzmann 因子、 T は絶対温度、 M は試料の分子量である。一般に液体または固体中の分子双極子に働く内部電場は、媒体が無極性ならば Lorentz 場の近似、また、極性ならば Onsager の近似が用いられる。我々は高分子の基準モード過程では $F = 1$ すなわち真空場の近似を用いれば十分であることを見出した⁶⁾。

このように誘電規準モード過程の緩和強度から“末端間ベクトル自乗平均 $\langle r^2 \rangle$ ”が決定出来る。重要な点はこの関係が高分子の溶液であろうとバルク状態であろうと関係なく成立することである。溶液およびバルク状態の $\langle r^2 \rangle$ と濃度 C の関係は高分子物理学の中心課題の一つであり、多くの研究者によって理論が展開されている。また、中性子小角散乱による慣性半

径 $\langle s^2 \rangle$ の測定や、準弾性光散乱による correlation length ξ などの測定によって実験的検証が試みられている。しかし、中性子線散乱法では $\langle s^2 \rangle$ を与えるに過ぎず、準弾性光散乱法の ξ は何が測定出来たのかすら定かでない。それに対し $\langle r^2 \rangle$ を直接決定出来る誘電規準モードの方法はこの問題を最終的に解決する最も有力な方法の一つであると思う⁷⁾。

また、ここでは詳しくは述べないが、規準モード過程の観察から粘弾性の測定などから求まる力学的緩和現象に対応する情報、とくに基準モード過程の緩和時間を決定することが出来、ポリマーダイナミックスの研究の有力な手段を与える。

図2は重ね合わせによって合成した cis-PI バルク試料の誘電率 ϵ' および損失率 ϵ'' のマスターカーブの一例を示す⁵⁾。100 MHz 付近にセグメントモード過程、可聴周波数域に規準モード過程による損失ピークが見られる。この損失ピークの下面積から緩和強度が求まり、ピーク位置の周波数 f から緩和時間が評価できる。

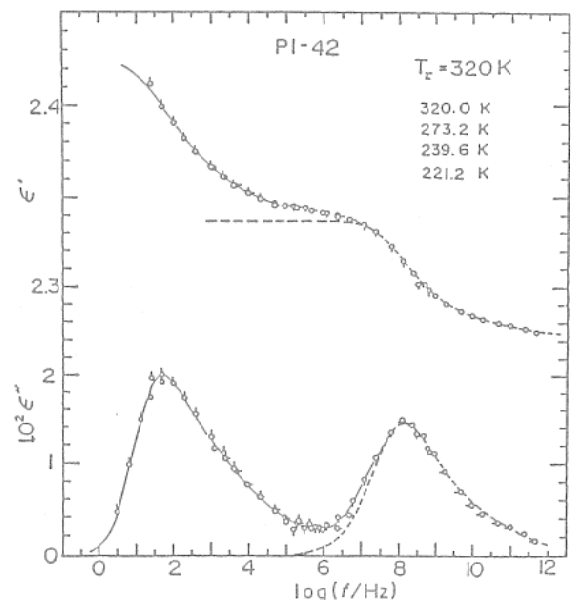


図2 シスポリイソプレン(重量平均分子量42,000)の誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' の周波数依存性を示す換算曲線

ここでは詳しく述べないが、B-型高分子の誘電緩和に見られるセグメントモード過程に由来するピーク位置 f と緩和強度はほとんど分子量 M に依存しないが、後者の規準モード過程の

それらはMに大きく依存する⁵⁾.

4. 規準モード過程による圧電性ゴム

最後にA型ポリマーを利用した圧電性ゴム開発の可能性を検討して見る⁸⁾. 今, 単位体積当りν本のA型ポリマー鎖を電場に対する配向度がfになるようにポーリングして網目を組むことが出来たとする.

簡単のため図3のような単純立方格子型の理想網目模型を仮定すると, 初期応力と伸びλの関係は, いわゆる front factor を無視して,

$$\sigma = \nu kT(\lambda - 1/\lambda^2)$$

で与えられる.

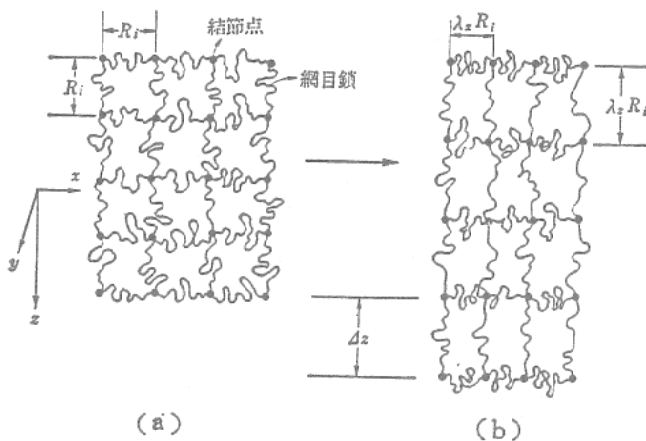


図3 単純立方格子型網目膜型の伸張に伴う変形

伸張λによる伸張方向の分極の変化ΔPは網目鎖の平均末端間距離を $\langle R_i^2 \rangle^{1/2}$ とすると

$$\Delta P_z = (\nu/3) \mu f_z \langle R_i^2 \rangle^{1/2} (\lambda - 1)$$

となり, 直角方向のそれは

$$\Delta P_x = (\nu/3) \mu f_x \langle R_i^2 \rangle^{1/2} (\lambda^{-1/2} - 1)$$

となる. 圧電歪定数 ($d = \Delta P / \sigma$) は $\lambda \rightarrow 1$ のとき

$$d_{11} = (\mu f_z / 9kT) \langle R_0^2 \rangle / \langle R_i^2 \rangle^{1/2}$$

$$d_{31} = -(\mu f_x / 18kT) \langle R_0^2 \rangle / \langle R_i^2 \rangle^{1/2}$$

と書ける. 従って, PIで $\mu \sim 0.5$ debye/nm

程度, $\langle R_i^2 \rangle^{1/2} \sim 9$ nm, $f = 0.1$ とすると, 圧電率はほぼ 1.2×10^{-6} cgs esu となり, PVDF に比べてすでに1桁大きい. 従って, μ の値が約100倍程度大きいゴム状のA型ポリマーを配向係数 $f \sim 0.05 \sim 0.1$ 程度になるようにポーリングして架橋することが出来れば, PVDFなどに比べて約100~1000分の1程度の力で同程度の電圧を得ることの出来る圧電性ゴムを設計することが出来る (筈である). この程度の双極子能率を持ったゴム状のA型ポリマーを得ることは可能であろうが, ポーリングして誘電的に配向した状態で架橋するには相当高度な技術が必要であろう.

また, 圧電材料として実用化するには, 圧電d定数以外にも種々の性質・条件を備えていなければならない. しかし, ここで提案した“規準モード過程”による高分子圧電体は無機結晶には考えられないメカニズムによる圧電性物質であり, 丁度, ゴム弾性が高分子材料特有の力学特性であるように, これこそ高分子圧電体と呼ぶにふさわしい機能材料の可能性を示すものではなからうか?

文 献

- 1) 上田, 大東, 塩崎: “[討論] 圧電材料 無機 vs 高分子” 日経ニューマテリアルNo. 5, 74 (1986年2月3日号)
- 2) 瀬尾, 中島: “シアン系圧電性高分子の開発” 日経ニューマテリアルNo. 6, 50 (1986年2月24日号)
- 3) Stockmayer, W. H.: Pure Appl. Chem., 15, 539 (1964)
- 4) Adachi, K.; Kotaka, T.: Macromolecules, 16, 1963 (1983)
- 5) Adachi, K.; Kotaka, T.: Macromolecules, 17, 120 (1984); idem., ibid., 18, 466 (1985)
- 6) Adachi, K.; Okazaki, Kotaka, T.: Macromolecules, 18, 1486 (1985)
- 7) Adachi, K.; Okazaki, H., Kotaka, T.: Macromolecules, 18, 1687 (1985)
- 8) 小高, 足立: “からみ合った高分子鎖の誘電的応答” 高分子学会 85/1 ミクロシンポジウム “刺激応答機能を持った高分子” (昭和60年6月14日 阪大産研)