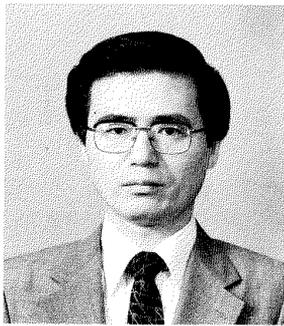
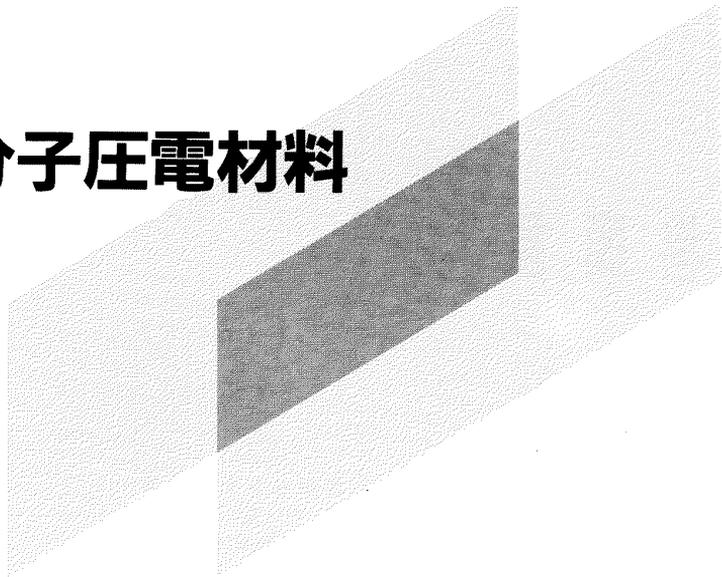


# 非晶性高分子圧電材料



東京工業大学工学部

助教授 井上 義夫

## 1) 研究の背景

高分子材料は絶縁材やコンデンサとして古くから電気・電子工業において利用されてきた。近年になって半導体、レジストなどの高度の機能を持つ高分子材料が創出され、電気・電子工業における材料としての高分子の重要性は年々増大している。圧電・焦電材料も高分子材料の重要な応用分野である。圧電・焦電材料として水晶を初めとする無機結晶が古くから良く知られているが、有機化合物である生体高分子が、規則的立体構造を取る時にかかりの圧電性を示すことが発見されて以来、高分子圧電・焦電材料への関心が高まり約20

年前に合成高分子であるポリフッ化ビニリデン (PVDF: 図1の式1) に非常に高い圧電性(加える単位応力当りの分極量である圧電ひずみ定数  $d_{31}$  が20pC/N)。ちなみに無機結晶の水晶とPZTの  $d_{31}$  はそれぞれ2と110pC/N)が発見され、その後フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体 [P(VDCN/TrFE):  $d_{31}$  は約15pC/N] が開発された。これら無機および有機圧電・焦電材料は結晶性であり、結晶構造に基づいて圧電・焦電性の発現機構が説明されている。PVDF、P(VDCN/TrFE)などの結晶性材料の研究から、高分子が高い圧電性を発現する条件は、大きな双極子モーメントを持つ単量体単位で構成され、しかも高分子全体として双極子モーメントを打ち消しあわない立体配座を取ること、高分子鎖が双極子を同じ方向に揃えて結晶化すること、結晶化度が大きいことなどとされている。

PVDFをはじめとする高分子圧電・焦電材料は今後解決すべき問題点を持ち、従って実用化例はまだ少ない。より優れた高分子圧電・焦電材料を開発するためには、圧電・焦電性発現の機構を解明し、その成果に基づいて最適な材料の化学構造を分子設計し、さらに合成した材料の機能を最大限まで引出す高次形態制御の方法を確立する必要がある。

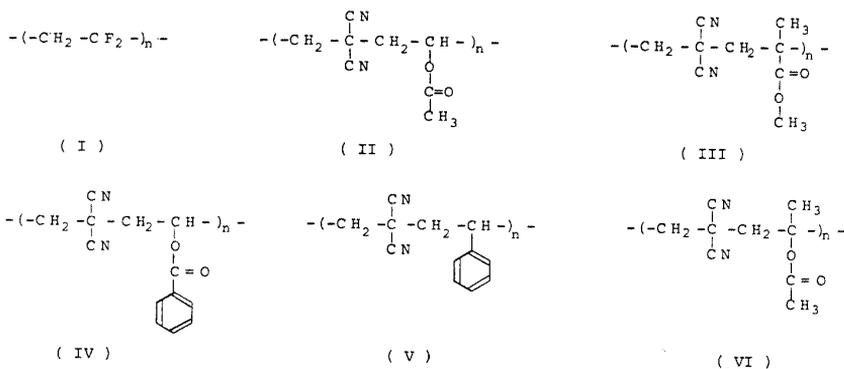


図 1

最近、シアン化ビニリデンと酢酸ビニルの共重合体 [P (VDCN/VAc) : 図1の式II] が非晶性であるにも拘らず高い圧電・焦電性 ( $d_{31}$ は約6 pC/N) を示すことが分った。PVDFの圧電性発現機構の類推からすれば、P(VDCN/VAc)で観測された高い圧電・焦電性はC-CN基の大きな双極子モーメントによることは明らかである (C-CN基の双極子モーメントはC-F基のそれよりも大きい)。しかし、P(VDCN/VAc)はPVDFとは異なり非晶であり、しかもシアン化ビニリデン-メタクリル酸メチル共重合体 [P (VDCN/MMA) : 図1の式III] はシアン化ビニリデン単位を構成単位として含むにも拘らずほとんど圧電性を示さない ( $d_{31}$ は約0.3pC/N)。シアン化ビニリデン系共重合体の圧電性発現機構を明らかにすることは高分子の圧電性発現機構を知るうえで科学的に大変興味があるばかりでなく、今後より優れた高分子圧電・焦電材料を開発するための分子設

計指針を確立するという工学的な観点からも重要である。

## 2) 研究の概要

この研究ではまずシアン化ビニリデン系共重合体の圧電性発現に寄与している諸因子を検討することとし、試料として前述のP (VDCN/VAc) とP (VDCN/MMA) のほかにシアン化ビニリデン-安息香酸ビニル共重合体 [P (VDCN/VBz) : 図1の式IV]、シアン化ビニリデン-スチレン共重合体 [P (VDCN/St) : 図1の式V]、およびシアン化ビニリデン-酢酸イソプロペニル共重合体 [P (VDCN/IP) : 図1の式VI] を用意した。P (VDCN/VBz) はP (VDCN/VAc) と同程度の圧電性を示したが、P (VDCN/St) は殆ど圧電性を示さなかった。またP (VDCN/IP) は安定なフィルムを作製する条件が見付かっておらず、圧電性については未測定である。

## 2-1) 微細構造

超伝導高分解能炭素-13核磁気共鳴スペクトルの解析によれば、検討したいずれのシアノ化ビニリデン系共重合体も構成単量体単位を1:1のモル比で含有し、しかも図1に示したように高分子鎖に沿って交互に単量体単位が並列したいわゆる交互共重合体であることが分った。またいずれの共重合体においてもそのシアノ基の炭素-13核磁気共鳴信号は3本に分裂していた。この分裂は立体配置についての情報を与えている。すなわち共重合体の3単位交互連鎖X-VDCN-X(XはVAc, MMA, VBz, StまたはIP単位を表す)において、例えばP(VDCN/VAc)の場合について図2に示す様に、相隣合う二つのX単位の側鎖の立体的関係には、主鎖に沿って常に同じ立体

配置になる場合(アイソタクト構造)、常に交互になる場合(シンジオタクト構造)、およびこれら以外の場合の3通りが可能である。シアノ基の共鳴信号強度の解析から、X単位の側鎖の立体配置はいずれの共重合体においても統計的にランダム、いわゆるアタクチック構造となっていることが分かった。この結果は、シアノ化ビニリデン系共重合体が規則的な構造すなわち結晶構造を取らず、非晶であるという実験事実を良く説明している。以上の結果から、検討した共重合体の間には微細構造の面で大きな差異は存在せず、従って微細構造からは、シアノ化ビニリデン系共重合体のあるものは高い圧電性を示し、あるものは殆ど示さないということを説明できない。

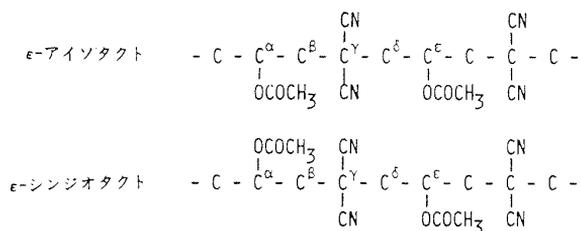


図 2

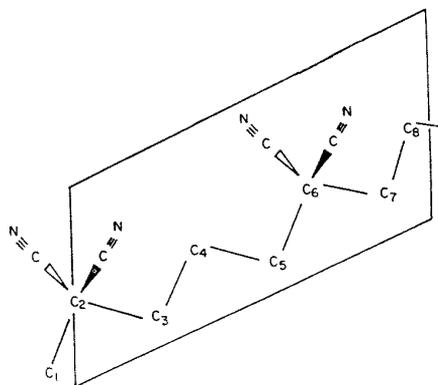


図 3

## 2-2) 立体配座

PVDFについて前述したように、高分子全体として双極子モーメントを打ち消しあわない立体配座(コンフォメーション)を取ることは、高分子が高い圧電性を発現するための必要条件である。PVDFの場合にはX線解析により結晶の立体配座が解明され、全トランス形立体配座の分子鎖よりなる極性結晶から圧電性が発生することはよく知られている。シアン化ビニリデン系交互共重合体の場合にも分子鎖が全トランス形立体配座を取れば、図3に示すようにシアン基の持つ大きな双極子モーメントは空間的に特定の方向に揃うことになるので、大きな圧電性の発生が期待される。シアン化ビニリデン系共重合体の場合は非晶性であり、PVDFの場合のようにX線解析により立体配座を解析することはできないが、水素核磁気共鳴スペクトルでのスピン解析から溶液中の立体配座を決定することは可能であり、また分子力学シミュレーションにより真空中の安定立体配座を推定できる。最近開発された二次元 $^1\text{J}$ 分解法を使用したスピン解析によれば、フィルム作製に使用するキャスト溶媒のジメチルホルムアミド中で、P(VDCN/VAc)の $\text{CH}_2\text{-CH}$ 結合周りの優位立体配座はトランス形であることが分かった。分子力学シミュレーションによれば、圧電活性なP(VDCN/VAc)では主鎖の全結合の周りでトランス形が他の立体配座に比べて圧倒的に優位であるのに対して、圧電低活性なP(VDCN/MMA)ではトランス形が依然優位ではあるものの、ゴーシュ形もかなり安定であることが分かった。即ち、分子鎖の立体配座はシアン化ビニリデン系共重合体の圧電性発現の機構を解明する際に考慮すべき重要な因子である。

## 2-3) 動的性質

さてP(VDCN/VAc)の高い圧電性は、ガラス転移点近傍の高温で、フィルムを一軸延伸後高電界中で分極処理することにより初めて発生する。この高温での処理により強制的に電界方向に向け

られた極性基の配向は、ガラス転移点よりも十分に低い温度に急冷することにより凍結され、結果として高い圧電性を発生すると考えられる。従って、分極処理の際の極性基の配向の難易、即ち分子鎖の屈曲性は圧電性の大小を左右するであろう。分子鎖の屈曲性は動的性質、言い換えれば分子運動性、から評価できる。超伝導固体高分解能炭素-13核磁気共鳴法による核磁気緩和時間、及び示差走査熱量計によるエンタルピー緩和時間の測定から、圧電活性の高いP(VDCN/VAc)のほうが、圧電活性の低いP(VDCN/MMA)よりも分子鎖の運動性は高いことが分かった。シアン化ビニリデン系共重合体の圧電活性は分子鎖の運動性と関係付けられそうである。

## 3) おわりに

一般に高分子圧電・焦電材料は無機材料に比べ軽量で、薄フィルム化、大面積化が容易であることなどの点で優れている。またP(VDCN/VAc)はPVDFに比べてフィルム厚さ方向の圧電性が優れており、比重が小さい、最高使用温度が高い、機械的・電氣的損失が低く生体との音響マッチングが良い、フィルム透明度が高いなどの長所を持っている。

これまでの研究で非晶性シアン化ビニリデン系共重合体の圧電活性発現に寄与するいくつかの因子を推定できた。現在、さらに数種の共重合体について同様の検討を継続中である。非晶性シアン化ビニリデン系高分子圧電材を広く実用化してゆくためには、今後さらに性能の向上を図らなければならないが、非晶状態での圧電性発現機構を解明できれば、より高性能な高分子圧電材の開発が可能となり、平面スピーカ、マイクロホン、超音波診断装置など幅広い用途が開けるものと期待される。最後に、私どもの研究を助成していただきましたサウンド技術振興財団に心より感謝致します。