一般報文

(平成4年2月28日受理)

シアノエチル基を側鎖に持つ高分子の分子運動と誘電性

静岡大学工学部 金原 茂・田坂 茂・稲垣訓宏

Molecular Motion and Dielectricity in Polymers with Cyanoethyl Group

Shigeru Kinpara, Shigeru Tasaka, and Norihiro Inagaki

Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu, Shizuoka Pref, 432 Japan

Abstract: The molecular motion of side chain with cyanoethyl groups in polymers having rigid and flexible main chains was investigated by dielectric measurement. Cyanoethylated polysaccharides with a rigid main chain showed a large dielectric relaxation (β) at low temperature (-50°C), β relaxation was enhanced by adding tricresylphosphate as a plasticizer. This β relaxation originates from the molecular motion of cyano group in the side chain. The β relaxation in cyanoethylated hydroxypropylcellulose, internal-plasticized cellulose, was very small and the α relaxation due glass transition was clearly observed. In cyanoethylated polyvinylalcohol and polyhydroxymethylene having a flexible main chain, the small β relaxation was observed just below each glass transition temperature (T_g). The relationship between the dielectric relaxation strength of the side chain and main chain structures was evaluated from the ratio of T_g to T_s (β relaxation temperature), corresponding to the magnitude of the chain mobility. It was revealed that cyanoethyl group connected with a rigid main chain was appropriate for a large dielectric relaxation strength in β relaxation.

(Received February 28, 1992)

1. 緒 言

シアノエチル基を側鎖に持つ高分子は、CN基の大きな双極子モーメントによる高い誘電率を示す。例えばシアノエチルセルロース等のシアノエチル化多糖類がその典型であり、有機分散型エレクトロルミネッセンス(EL)用バインダーなどに応用されている。これらは成型性、バインダー性などの高分子本来の特性と同時に、高誘電性も兼ね備えている[1,2]。

シアノエチル化多糖類は非晶性であり、室温ではガラス状態であるが大きな誘電率(1 kHzで約15~19)を示す。誘電率および弾性率の温度変化から、約100℃に主鎖セグメントのミクロブラウン運動による α 緩和、室温以下に側鎖の内部回転に関係した β 緩和が観測される[3]。即ち低温における側鎖緩和時に大きな誘電緩和強度を示すことが、ガラス状態で誘電率の高い材料の条件となる。例えば、これらの高分子の側鎖緩和域で、液体と同様な自由双極子モデルを適用すると、双極子の配向の確率を高めた場合に理論的には30以上の緩和強度が可

能である。従って、低温で側鎖が自由に運動できる環境が実現できれば、さらに誘電率を高めることが可能となる。

そこで本研究では幾つかの方法により側鎖の環境を変化させ、シアノ基の運動性がどのように影響されるか検討した。まず第一にシアノエチル化多糖類に対する可塑剤の添加を行なった。可塑剤により主鎖よりもむしろ側鎖の運動性が向上するならば、側鎖のCN基の配向性が高まると考えられる。第二に内部可塑化によりシアノ基の運動性を高めることを考え、シアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを合成した。これは側鎖長の増大した多糖類のシアノエチル化であり、これによりCN基間の相互作用を緩和させることもできる。第三に前者とは主鎖骨格の異なるシアノエチル化ポリビニルアルコールとシアノエチル化ポリヒドロキシメチレンを用いて、双極子濃度と主鎖骨格が側鎖緩和強度にどう影響するか検討した。

以上のことから高分子中におけるシアノ基の分子運動性を明確にできれば、高誘電材料の分子設計の指針が得

Fig. 1 Chemical structure of cyanoethylated polymers.

られると考えられる。

2. 実験

2.1 試料

使用したシアノエチル化高分子の化学構造を図1に示した。シアノエチルアミロース (CyEtAm), シアノエチルセルロース (CyEtCe), シアノエチルプルラン (CyEtPl), シアノエチルポリビニルアルコール (CyEtPVA) は、それぞれアミロース, セルロース, プルラン, ポリビニルアルコールについて Michael 反応により得た。ここで触媒として NaOH を使いアクリロニトリルを用いて 40℃, 24時間反応させた。これらのシアノエチル化率は約80%である。またシアノエチル化多糖類については、可塑剤としてリン酸トリクレジル (TCP) を添加した。以上の試料はアセトン溶液からキャストしてフィルムを作成した。

置換度の異なるシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロース (CyEtHPC) は、ヒドロキシプロピルセルロース (DS=2.4, MS=4.1 東京化成製) をアルカリ膨潤させ、アクリロニトリルを添加後、30℃で4時間、40℃で10時間、55℃で24時間程反応させ三つの異なる置換度の試料を合成し、それぞれアセトン溶液からキャストフィルムを作成した。

シアノエチル化ポリヒドロキシメチレン (CyEtPHM) は、ビニレンカーボネート (東京化成製) を開始剤 AIBN を用いて重合したポリビニレンカーボネートを、NaOH 水溶液で加水分解してポリヒドロキシメチレンを合成し[4], 前者と同様な反応によりシアノエチル化し、DMF 溶液からのキャストフィルムを作成した。

2.2 測定

各合成試料に対して IR スペクトルを FT-IR-3型 (日本分光) で測定し、化学構造を確認した。試料のシアノエチル化置換度は、Perkin-Elmer 2400 元素分析計による C, N 含量の分析結果から、C/N 比より置換度を計算した。誘電測定試料はフィルム両面にアルミニウムを真空蒸着した後、LCR メーター HIOKI-3520 型 (日置電機) を使用して、40 Hz-100 kHz の周波数で -100~70℃ の温度範囲を 5℃ 間隔で測定した。

誘電緩和強度は温度をパラメータとした Cole-Cole プロットより決定した。主分散の緩和に関しては、高温での直流電導による ϵ'' の立ち上がりを差し引いた温度分散曲線を用い (1 kHz), また側鎖緩和、特に主鎖緩和に近い側鎖緩和に関しては波形分離した曲線を用いてプロットを行った。ここで求めた側鎖分散の緩和強度は、周波数分散から求めた値とほぼ一致した。しかし主分散の緩和強度については、周波数分散から求めたものの温度依存性が大きく単純に比較出来ないが、ガラス転移温度 + 30℃ の値に対応した。なおシアノエチル化多糖類に関しては主分散域の ϵ'' の立ち上がりが非常に大きく、この試料の主分散の緩和強度のみ ϵ' 曲線から推定した。

ガラス転移温度は、DSC (MAC SCIENCE DSC3100) を用い、昇温速度 10 deg/min で決定した。試料の X 線回折は、X 線回折装置 RAD-B システム (理学電機) を使用した。

3. 結果と考察

3.1 シアノエチル化多糖類への可塑剤の効果

図2は CyEtAm と 30 wt% TCP を添加した CyEtAm の 1 kHz での ϵ' と ϵ'' の温度依存性を示す。両者とも室温よりも低温にひとつの明確な誘電緩和が観測された。このピークは側鎖シアノエチル基の内部回転運動に関係すると考えられている[3]。また高温側に ϵ' と ϵ'' の上昇が見られるが、これはガラス転移による緩和過程において、試料中の不純物による直流伝導が増大したためである。

DSC 測定から、この温度域にガラス転移が存在する。TCP の添加に伴い二つの緩和はより低温で起こる。なお DSC から決定されたガラス転移温度は 86℃ か

Fig. 2 Temperature dependence of dielectric constant ϵ' and dielectric loss ϵ'' for CyEtAm and CyEtAm with 30 wt% TCP at 1KHz.

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of CyEtAm and CyEtAm with TCP.

ら52℃へと低下する。一方、側鎖緩和は可塑剤の添加により約16℃低温側へとシフトする。さらに見かけの側

Fig. 4 Relationship between T_g and the degree of substitution (DS) for CyEtHPC.

鎖緩和強度の変化は小さいが、双極子濃度で補正した誘電緩和強度は12から17へとTCPの添加により増大する。従って、可塑剤分子はこの高分子の自由体積分率を増加させ、これが側鎖の運動性を高めると考えられる。

図3にCyEtAmのTCP添加時のX線回折を示す。二つの回折が観測されるが、両回折の線幅は非常に広いことから非晶質であることがわかる。20度付近の回折はTCP添加量の増加にともない低角側へシフトする。一方、低角側の回折は10 wt%のTCP添加時には二つのピークに分裂し、30 wt%TCP添加試料では、高角側へシフトしたひとつのピークのみとなる。10 wt%TCPの添加時には、TCPが試料の一部に分子分散した状態であるが、30 wt%添加時には、均一に分散しているようである。いずれにせよ可塑剤は高分子主鎖と相容化し、新しい凝集構造を作り、これが実質的に双極子の運動に有利な自由体積を与えていると考えられる。以上の傾向はCyEtCe, CyEtPlについても同様に見られた。

3.2 シアノエチル化多糖類の内部可塑化の効果

ここではすでに内部可塑化された多糖類としてヒドロキシプロピルセルロースを用い、これのシアノエチル化物について述べる。

図4はCyEtHPCの置換度とDSCから求めた T_g の関係を示す。置換度の増加による側鎖長増大が内部可塑化を促進し、 T_g が低下する。図5は異なる置換度のCyEtHPCの誘電率の温度依存性を示す。全てのサンプルで0℃付近に誘電緩和が観測されたが、これらが前図

Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant ϵ' and dielectric loss ϵ'' for CyEtHPC at 1 KHz.

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of HPC and CyEtHPC.

に示した T_g に対応する。佐藤ら[5]は、シアノエチル化2,3-ジヒドロキシプロピルセルロースにおいてこの分散よりも多少低い温度でのガラス転移に関係した α 緩和

の存在を報告している。しかし我々の試料にはこれは観測されず、元になるヒドロキシプロピルセルロースの側鎖のかさ高さの相違による内部可塑性化効果の違いによるのであろう。また彼らは α 緩和の起こる温度以上に α' 緩和を報告しているが、この試料では不純物イオンによる直流伝導のために明確にはならなかった。この試料で最も特徴的なことは、CyEtAm で見られたような大きな側鎖緩和はなく、 -50°C 以下に小さな側鎖緩和または局所緩和に相当する分散が観測されることである。

また図6のCyEtHPCに関するX線回折は、シアノエチル置換度の増大すなわち側鎖長の増大にともない、低角側のピークが更に低角へシフトする。シアノエチル側鎖の導入による側鎖長の増大が、分子鎖間の間隔を拡大していると考えられる。ヒドロキシプロピルセルロースは、サーモトロピックのコレステリック液晶を形成することが報告されている[6]。このシアノエチル化物も偏光顕微鏡観察した結果、フィンガープリントパターンが観測されており、コレステリック液晶またはガラスになっていることが明らかになった。従って、低角度側の分子鎖間隔の増大は、コレステリックを形成するネマチック層間の間隔の増大と考えられる。

ガラス転移の低下については、主鎖についた長い側鎖が、有効に剛直性のセルロース骨格の可塑性を行なったことによるものである。しかしながら、液晶を示すことから主鎖そのものは剛直であり、ガラス転移温度の低下は側鎖の構造を反映したものである。従って末端のシアノ基はエトキシ鎖中の自由体積を使って運動することになり、側鎖緩和を生じる運動空間が狭められるであろう。

以上のことから、環状で剛直な主鎖の周辺には比較的大きな自由体積が存在し、その時シアノエチル基程度の側鎖ならば、主分散以下の温度でも運動できる空間が存在する。内部可塑性化することは、側鎖緩和を引き起こす自由体積を失うこととなり、むしろ側鎖のみに溶解性の大きい外部可塑性剤により自由体積を増加させることが有効である。

3.3 ポリアルキルアルコール骨格へのシアノエチル基の導入と誘電緩和

シアノエチル化多糖類の誘電緩和現象は、分子構造の相違によって以下のように分けられる。1)側鎖の運動が T_g 以下の温度で主鎖の運動とは独立して起こる。あるいは2)主鎖の運動と同時に起こる。そしてこの緩和過程の相違が誘電性に大きく影響する。従って主鎖骨格の剛直性と側鎖の大きさが、分子運動性を支配している。そこで剛直な環状セルロース骨格とは対症的な直鎖状でフレキシブルな主鎖骨格を持つPVA, PHMのシアノエチル化

Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant $\log \epsilon'$ and dielectric loss $\log \epsilon''$ for CyEtPVA and CyEtPHM at 1 KHz.

物について検討した。CyEtPHM は完全にシアノエチル化した場合には、すべての主鎖の炭素にエーテル結合したシアノエチル基がつく構造である。即ち CyEtPVA と比較して主鎖の炭素当たりでは約二倍の CN 基を持つことになる。なおここで使用した試料の置換度は CyEtPVA で 80%, CyEtPHM で 77% である。

図 7 に 1 kHz での CyEtPVA と CyEtPHM の ϵ' と ϵ'' の温度依存性の結果を示す。CyEtPVA では、 -50°C 付近に観測される緩和が側鎖の運動に対応すると考えられるが、その緩和強度は CyEtAm と比較して小さい。また室温付近から誘電率の急激な上昇が見られるが、これは主分散の緩和である。DSC 測定からこのポリマーの T_g は 22°C である。

一方、CyEtPHM では CyEtPVA に比べ側鎖緩和が極めて小さく、また室温よりも低い温度に主分散が観測され側鎖緩和の温度域に非常に近い。このように CyEtPHM は大きな側鎖緩和は得られず、 T_g も低い。これらの結果は前述したシアノエチル化多糖類の剛直性主鎖と、CyEtPVA と CyEtPHM のような屈曲性主鎖のまわりの自由体積の違いを反映している。しかし CyEtPVA と CyEtPHM の間にも顕著な相違が見られる。即ち主鎖骨

Fig. 8 Relationship between dipole density of cyanoethyl group and dielectric relaxation strength.

格と側鎖の環境の両者が複雑にその誘電緩和現象に影響してくる。

3.4 主鎖骨格と側鎖双極子の関係

以上のシアノエチル基を側鎖に持つ高分子について、分子運動と誘電性の関係を明らかにするため、まず各ポリマーの双極子濃度と誘電緩和強度の関係を図 8 にプロットした。ここで緩和強度 $\Delta\epsilon$ は側鎖及び主分散の緩和の和 ($\Delta\epsilon_s + \Delta\epsilon_m$) とした。また球形分子の液体(自由双極子)に適用される Onsager の局所場を用いた式 1 による理論値を求め比較した。

$$\Delta\epsilon = \frac{N}{\epsilon_0} \frac{\mu_0^2}{3 k T} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{3 \epsilon}{2 \epsilon + n^2} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空誘電率、 N は双極子の数、 μ_0 は双極子モーメント、 n は屈折率、 k はボルツマン定数、 T は温度である。 N は密度から求め、 n は 1.5 とした。一般に極性高分子の誘電緩和強度は、その双極子の濃度に比例する。これらのシアノエチル化高分子においても同様に、全体の誘電緩和強度は分子構造とは無関係に、双極子濃度のみ関係する。即ち、双極子間の共同性は特に考える必要はないと思われる。また実測値は理論値に比べ小さく、即ち双極子の配向は完全に自由ではなく、ある程度束縛された状態にあると考えられる。

図 8 に示したように側鎖に双極子のある高分子の誘電緩和強度は側鎖緩和による成分 ($\Delta\epsilon_s$) と主分散による成

Fig. 9 Relationship between T_s/T_g and $\Delta\epsilon/N$ for various polymers with cyanoethyl group. $\Delta\epsilon_s$; side chain relaxation strength, $\Delta\epsilon_M$; main chain relaxation strength. (a); CyEtAm, (b); CyEtHPC, (c); CyETPVA, (d); CyEtPHM samples.

分($\Delta\epsilon_M$)とから成るが、3-1~3-3の結果は $\Delta\epsilon_s$ が分子構造に大きく影響されることを示した。各ポリマー間の構造の違いは、主鎖構造の相違すなわち主鎖が剛直であるか屈曲であるか、あるいは側鎖の環境の違いによる自由体積の大小などが関係すると考えられる。そこで1 kHzにおける側鎖緩和のピーク温度 T_s を用いて T_s とDSCから求めた T_g から分子運動を評価する。なお側鎖緩和温度はArrheniusタイプであり静的な値は得られないが、活性化エネルギーがほぼ同一(13~15 kcal/mol)であることから1 kHzの値を用いている。 T_s/T_g は主鎖緩和の起こる温度に対して側鎖緩和がどれだけの温度から運動し始めるかを意味する。この値は主鎖の剛直性と主鎖のまわりの自由体積により変化し、それら両者を比較する一つの尺度となる[7]。 T_s/T_g 値は、主鎖が剛直かつ自由体積が大きいほどこの値は小さくなる。

図9から剛直な主鎖骨格を有す(T_s/T_g が小さい)ものほど側鎖緩和の緩和強度($\Delta\epsilon_s/N$)が大きい傾向があることが分かる。しかしここでCyEtAmとCyEtHPCはグルコース単位の主鎖骨格であり、CyETPVAとCyEtPHMは鎖状

高分子であることを考慮すると、同様な主鎖骨格を有しても側鎖の環境により T_s/T_g は大きく異なり、これが $\Delta\epsilon_s$ と大きく関係する。CyEtHPCの T_s/T_g 値がCyEtAmのそれより大きいことは、CyEtHPCが内部可塑性の影響により、側鎖緩和を引き起こす有効な自由体積がCyEtAmよりも小さいためである。またCyEtPHMは主鎖の炭素あたりでCyEtPVAの二倍の側鎖が導入されるため主鎖周辺の自由体積は小さいだろう。

以上の結果と考察から、剛直な主鎖周辺には大きな自由体積が存在し、ここに付いたシアノエチル側鎖は、主鎖が運動を始めるよりも低温で運動し、より大きな側鎖緩和強度が得られる。

4. まとめ

本研究では、シアノエチル基を側鎖に持つ高分子についてその分子運動性と誘電性の関係を側鎖の環境を変えて検討した。その結果以下のことが明らかになった。

- ①側鎖長を大きくする内部可塑性よりも可塑剤を添加する外部可塑性のほうが側鎖緩和強度を大きくするのに有効であった。
- ②剛直な主鎖骨格についたシアノエチル基側鎖は、屈曲な主鎖骨格の場合よりも大きな側鎖緩和強度を示す。
- ③全体の誘電緩和強度は分子構造とは独立に双極子濃度のみ依存するが、側鎖緩和強度は主鎖及び側鎖の環境に大きく依存する。

以上より剛直な主鎖を持ち、シアノエチル基程度の比較的短い側鎖を持って自由体積が大きいとき、より大きな側鎖緩和強度が得られ、室温で安定な高誘電材料が期待できる。

文 献

1. T. Hara, *Kobunshi*, **13**, 186 (1964).
2. Y. Onda, Y. Muto and H. Suzuki, *Jpn. Patent* 59-31521 (1984).
3. S. Tasaka, N. Inagaki, S. Miyata and T. Chiba, *SEN'I GAKKAISHI*, **44**, 70 (1988).
4. N. D. Field and J. R. Schaefgen, *J. Polym. Sci.*, **58**, 533 (1962).
5. T. Sato, Y. Tsujii, Y. Kita, T. Fukuda and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **24**, 4691 (1991).
6. D. G. Gray, *J. Appl. Polym. Sci., Apple. Polym. Symp.*, **37**, 179 (1983).
7. R. F. Boyer, *J. Polym. Sci., Symposium*, **50**, 189 (1975).